

Tổng hợp vật liệu composit MnO/SiO₂/C bằng phương pháp sol-gel và đánh giá tính chất điện hóa vật liệu ứng dụng làm điện cực âm cho pin sạc Li-ion

Vũ Tấn Phát^{1,2,*}, Nguyễn Huỳnh Anh Khoa^{1,2}, Phùng Gia Thịnh^{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

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

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

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

Liên hệ

Vũ Tấn Phát, Phòng thí nghiệm Hóa Lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

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

Email: vtphat@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 10-3-2021
- Ngày chấp nhận: 14-6-2021
- Ngày đăng: 27-8-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i3.1038



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 nghiên cứu này, vật liệu MnO/SiO₂/C được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel ứng dụng làm điện cực âm cho pin sạc Li-ion. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy mũi nhiễu xạ quan sát được ở vị trí khoảng 18°, 19,5°, 36°, 45° và 67,5° đặc trưng của vật liệu SiO₂ thương mại. Mũi nhiễu xạ khoảng 22 - 23° và 43 - 44° tương ứng với vật liệu cacbon vô định hình từ quá trình phân hủy các thành phần hữu cơ trong môi trường khí argon. Tại các vị trí đỉnh nhiễu xạ tại 35°, 41°, 59° đặc trưng cho vật liệu MnO. Phổ Raman của vật liệu composit cho hai dải dao động D và G tại các số sóng tương ứng là 1363 cm⁻¹ và 1595 cm⁻¹ ứng với cấu trúc mất trật tự và trật tự của cacbon. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) quan sát được các hạt hình cầu, kích thước khoảng 15-50 nm bao phủ đều trên bề mặt. Hỗn hợp cacbon vô định hình và MnO được trộn với nhau tạo thành các khối có đường kính khác nhau từ 1-8 μm. Kết quả điện hóa bước đầu cho thấy bán pin Li-ion sử dụng vật liệu cực âm MnO/SiO₂/C khảo sát trong vùng thế từ 0,01 - 2 V có dung lượng riêng đạt khoảng 800 mAh/g tại tốc độ 1,0 A/g và ổn định sau 100 chu kì, hiệu suất phóng sạc > 98%, dung lượng riêng có xu hướng tăng trong 10 chu kì đầu tiên, phù hợp để lắp ráp pin Li-ion hoàn chỉnh.

Từ khoá: composit MnO/SiO₂/C, pin sạc Li-ion, Silica, vật liệu điện cực âm

GIỚI THIỆU

Pin sạc Li-ion là thiết bị lưu trữ hiệu quả nhất trong số các thiết bị lưu trữ năng lượng hiện có trên thị trường do các ưu điểm như: mật độ năng lượng lớn (100 - 200 Wh/kg), dải thế hoạt động rộng (3 - 4 V), độ tự phóng thấp (< 1%/năm) và độ bền phóng-sạc cao (~1000 chu kì)^{1,2}. Cải tiến vật liệu là yếu tố cốt lõi để nâng cao tính năng và công suất đáp ứng nhu cầu ngày càng đa dạng như trong thiết bị di động, xe điện, trạm lưu trữ... Hiện nay, pin sạc Li-ion thương mại thường sử dụng vật liệu điện cực âm là graphit và các vật liệu điện cực dương là LiCoO₂, LiNiO₂, LiCo_{1/2}Mn_{1/2}O₂ tạo ra pin sạc hoàn chỉnh (full-cell) có hiệu điện thế vào khoảng 3,5 - 3,8 V. Tuy nhiên, vật liệu điện cực của pin Li-ion không chỉ đáp ứng yêu cầu về dung lượng và công suất, các yếu tố về môi trường, giá thành... cũng đang được quan tâm hàng đầu. Các vật liệu có tiền chất từ silic (Si), silic oxide (SiO₂), oxide mangan (MnO_x) được biết đến là các vật liệu điện cực âm tiềm năng có dung lượng riêng cao, thân thiện với môi trường có thể thay thế graphit sử dụng làm vật liệu điện cực âm trong tương lai.

Các mangan oxide có vùng thế hoạt động khoảng ~ 0,5 V, tùy vào từng loại mangan oxide mà sẽ cho dung lượng khác nhau, điển hình trong nghiên cứu của nhóm tác giả Xin Gu³ hay nhóm tác giả Jie Yue⁴, các oxide của mangan MnO_x như MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ đều có khoảng thế hoạt động khoảng ~ 0,5 V, và đạt dung lượng riêng lần lượt là 240, 396, 271, 810 mAh/g sau 100 chu kì tại tốc độ 0,5C, riêng MnO có dung lượng riêng cao hơn các oxide khác, khoảng 406 mAh/g sau 100 chu kì tại tốc độ dòng cao 2C³. Các nghiên cứu sâu hơn về vật liệu MnO cho thấy, tổng hợp vật liệu composit MnO/C dạng ống sử dụng làm cực âm pin Li-ion sẽ cho tuổi thọ dài và khả năng hoạt động ở tốc độ dòng cao⁵. Tổng hợp các vật liệu mangan oxide kích thước nano giúp cải thiện dung lượng đáng kể. Nhóm tác giả Jie Yue tổng hợp vật liệu nano MnO cho dung lượng riêng đạt 1515 mAh.g⁻¹ sau 60 chu kỳ tại tốc độ 100 mA.g⁻¹ và 1050 mAh.g⁻¹ sau 150 chu kỳ tại tốc độ 500 mA.g⁻¹⁴. Tuy nhiên, các vật liệu nano thường có những khuyết điểm như hiện tượng kết đám do năng lượng bề mặt cao, làm giảm sự tiếp xúc hiệu quả giữa vật liệu điện cực, chất dẫn điện và dung dịch điện ly³. Đáng kể hơn là xảy ra các

Trích dẫn bài báo này: Phát V T, Khoa N H A, Thịnh P G, Hoàng N V, Mẫn T V, Phụng L M L. Tổng hợp vật liệu composit MnO/SiO₂/C bằng phương pháp sol-gel và đánh giá tính chất điện hóa vật liệu ứng dụng làm điện cực âm cho pin sạc Li-ion. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1521-1530.

phản ứng giữa các chất điện ly và vật liệu nano bị kết đám, gây nguy cơ kém an toàn và giảm tuổi thọ của pin LIB³

Vật liệu nano-SiO₂ gần đây đã được nghiên cứu ứng dụng trong cực âm của pin sạc Li-ion với dung lượng riêng lý thuyết đạt 1961 mAh.g⁻¹⁶ hoạt động ở vùng thế khoảng 0,27 V, rất triển vọng so với vật liệu Si tuy có dung lượng lý thuyết cao (khoảng 4200 mAh.g⁻¹⁷) tuy nhiên quá trình tổng hợp rất khó và tốn kém chi phí. Tuy nhiên, vật liệu SiO₂ thương mại hiện nay rất khó có thể ứng dụng trong pin do độ dẫn điện kém và sự giãn nở thể tích trong quá trình phóng sạc (> 300% thể tích ban đầu)^{8,9}. Các nhóm nghiên cứu trên thế giới bắt đầu quan tâm đến các phương pháp tổng hợp vật liệu SiO₂ có độ dẫn tốt, điển hình như các nghiên cứu của nhóm tác giả J. Cui⁸, đã tổng hợp vật liệu compozit C/SiO₂ từ vỏ trấu có vùng thể hoạt động khoảng 0,3V, thành phần SiO₂ trong compozit SiO₂/C khoảng 57% sẽ có cho dung lượng và độ bền tốt nhất khoảng 2400 mAh/g ở chu kì phóng đầu tiên và 1200 mAh.g⁻¹ ở chu kì thứ 2 tại tốc độ dòng 0,1 A/g, dung lượng riêng đạt khoảng 800 mAh.g⁻¹ sau 100 chu kì. Nhóm nghiên cứu của Zhiqiang Gu tiến hành tổng hợp C/SiO₂/C có cấu trúc lõi với phương pháp chỉ một bước đơn giản, nhưng tạo được vật liệu có kết nối tốt, diện tích bề mặt riêng lớn, giúp vận chuyển ion hiệu quả, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán Li⁺ với dung lượng riêng đạt 1135 mAh.g⁻¹¹⁰. Tổng hợp vật liệu SiO₂ tạo compozit với cacbon là sẽ giúp giảm thiểu được sự giãn nở thể tích trong quá trình phóng sạc, đồng thời cũng tăng độ dẫn điện cho vật liệu¹¹. Hiện nay các nghiên cứu sử dụng vật liệu SiO₂ làm cực âm cho pin sạc Li-ion phần lớn chỉ đánh giá các tính năng của vật liệu này trên bán pin (điện cực còn lại là Li kim loại), do đó, các vấn đề về tỷ lệ sụt giảm về dung lượng sau chu kì đầu tiên vẫn chưa được quan tâm để ứng dụng lắp ráp cho pin hoàn chỉnh. Vật liệu graphit thương mại có độ sụt giảm năng lượng chỉ khoảng 20%, trong khi các vật liệu SiO₂ hiện nay có độ sụt giảm dung lượng lên đến 50%^{8,11,12} nên phối trộn một lượng nhỏ vật liệu SiO₂ với các vật liệu điện cực âm phổ biến như MnO_x, TiO₂, graphit có thể cho triển vọng trong tương lai. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano SiO₂ thương mại sẽ được phối trộn với MnO/C nhờ phản ứng sol-gel của Mn(NO₃).4H₂O với axit citric. Nhờ đặc điểm của phản ứng sol-gel, các thành phần trong hệ sẽ được trộn đều với nhau, sau quá trình nung khí trở hỗn hợp trên, ta sẽ tổng hợp được vật liệu compozit MnO/SiO₂/C. Vật liệu ứng dụng làm cực âm cho pin sạc Li-ion, sẽ có khả năng hoạt động trong khoảng điện thế rộng (~0,3 V với SiO₂ và ~0,5 V với MnO).

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Tổng hợp vật liệu compozit MnO/SiO₂/C

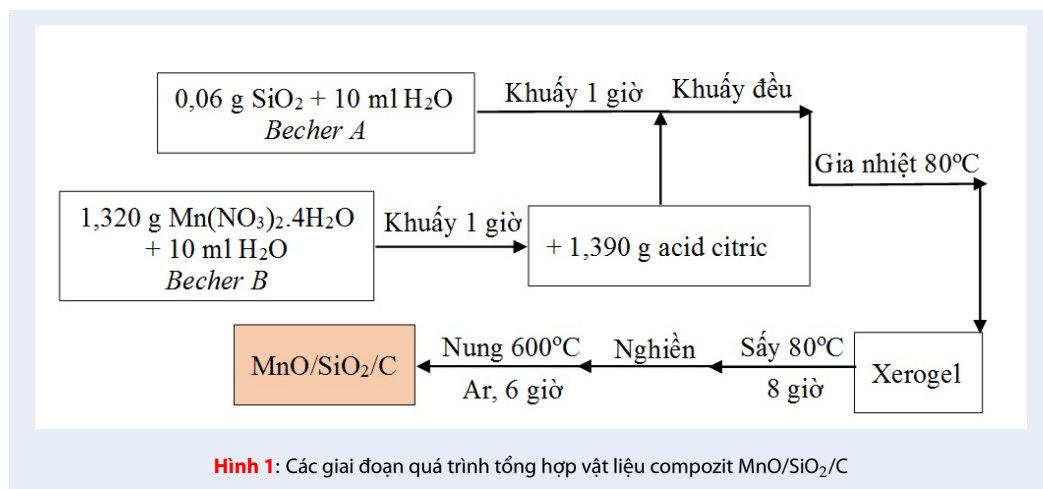
Quy trình tổng hợp vật liệu compozit được cho trong Hình 1. Đầu tiên cân 0,060 g tiền chất nano SiO₂ (1,0 mmol) (15 nm 99,8% - UR Chemical) và 1,320 g Mn(NO₃)₂.4H₂O (6,5 mmol) (Sigma Aldrich) được khuấy trộn trong khoảng 10 ml nước cất trong hai cốc thủy tinh becher tương ứng A và B trong 1 giờ. Sau đó, thêm 1,390 g axit citric (6,3 mmol) (Sigma Aldrich) vào cốc thủy tinh becher B và khuấy đến khi tan hoàn toàn. Tiếp theo, đổ toàn bộ dung dịch trong cốc thủy tinh becher B vào cốc thủy tinh becher A, khuấy đều trong 30 phút ở tốc độ 500 rpm đến khi thu được hỗn hợp có màu trắng đục. Tiến hành gia nhiệt cho becher đến 80°C để hơi nước bay hơi từ từ, giữ nguyên tốc độ khuấy đến khi gần cạn thì ngừng khuấy và lấy ra khỏi bếp, thu được hỗn hợp gel xốp (xerogel). Tiếp tục cho cốc thủy tinh becher vào tủ sấy ở 80°C và giữ trong 8 giờ để xerogel mất nước hoàn toàn. Sau cùng, chuyển toàn bộ hỗn hợp xerogel đã được nghiền mịn vào thuyền nung để cho vào lò nung ống và gia nhiệt đến 600°C, giữ trong 6 giờ trong môi trường khí trơ Ar. Sản phẩm thu được sau khi nung là compozit MnO/SiO₂/C.

Phương pháp phân tích cấu trúc, hình thái vật liệu

Thành phần pha và cấu trúc vật liệu được xác định trên thiết bị nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advanced sử dụng bước sóng CuK_α λ = 0,154046 nm hoạt động ở 40 kV/25 mA, tốc độ quét 0,015°/giây và trong khoảng 2θ = 10-70°. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp trên máy Hitachi UHR FE-SEM SU8000, ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) và phép đo phân tích thành phần nguyên tố (EDX) được đo trên máy Jeol JEM-2010 Electron Microscope cho phép đánh giá hình thái bề mặt, kích thước hạt và sự phân bố của các thành phần. Các phép đo trên được thực hiện tại Viện Hi-GEM, Đại học Quốc gia Thành Công, Đà Loan.

Phương pháp đánh giá tính chất điện hóa

Màng điện cực dương được chế tạo như sau: phối trộn vật liệu compozit MnO/SiO₂/C với cacbon Super P (Sigma Aldrich) và polyvinylidene fluoride (PVDF) (Sigma Aldrich) theo tỉ lệ khối lượng lần lượt là 70:15:15 và nghiền trộn đều trong cối mã nã trong 30 phút, thêm dung môi N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Sigma Aldrich) và tiếp tục nghiền trộn đều để thu được hỗn hợp đồng nhất dùng để thấm lên bề mặt của đế cacbon MGL280 (Fuel Cell Earth, độ dày 0,28 mm, độ xốp 78%) với khối lượng nằm trong



khoảng 0,6 – 1,0 mg. Để cacbon sau khi thấm được sấy khô trong chân không ở 80°C trong 12 giờ. Điện cực MnO/SiO₂/C được sử dụng làm điện cực làm việc trong pin cúc áo CR-2032 để đánh giá đặc tính điện hoá. Liti kim loại (Sigma Aldrich) được sử dụng để làm điện cực đối kết hợp với điện cực so sánh. Hai điện cực được ngăn cách bởi 2 tấm giấy lọc sợi thủy tinh (Whatman) có tấm chất điện giải thương mại LiPF₆ 1,0 M/ethylene cacbonate (EC)-dimethyl cacbonate (DMC) (1:1) (Sigma Aldrich).

Các phương pháp đo đặc điện hoá trên pin mô hình được thực nghiệm trên thiết bị MPG-2 (Biologic) sử dụng phần mềm EC-Lab. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic Voltammetry, CV) được thực hiện ở tốc độ quét 0,1 mV/s trong vùng thế 0,01 – 2,0 V (so với Li⁺/Li). Phương pháp phóng-sạc dòng cố định được thực hiện trong cùng vùng thế với các tốc độ dòng 0,1 A/g và 1,0 A/g.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

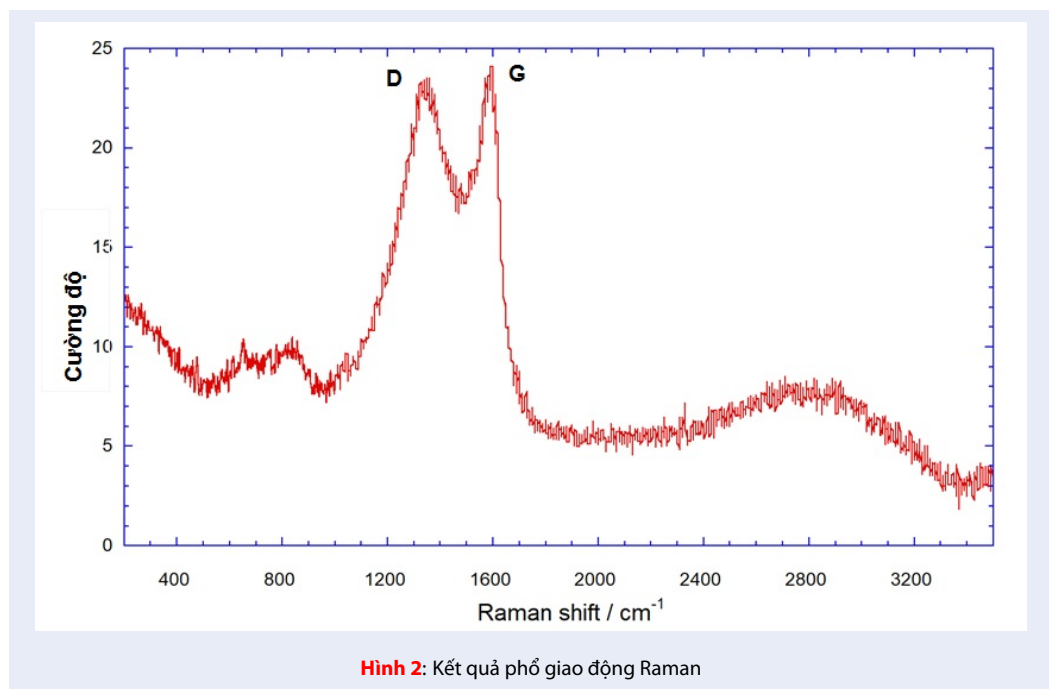
Phổ Raman của vật liệu (Hình 2) thể hiện hai dải dao động D và G của cacbon tại các số sóng tương ứng là 1363 cm⁻¹ và 1595 cm⁻¹, tương ứng với cấu trúc mất trật tự và trật tự của cacbon⁵.

Kết quả XRD của vật liệu compozit MnO/SiO₂/C thể hiện trên Hình 3 cho thấy các mũi nhiễu xạ đặc trưng của các thành phần của vật liệu. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu SiO₂ thương mại (Hình 3a) cũng thể hiện trong mẫu vật liệu compozit MnO/SiO₂/C (Hình 3b) tại các vị trí quan sát được như 18°, 19,5°, 36°, 45° và 67,5°. Mũi nhiễu xạ khoảng 22-23° và 43-44° tương ứng với vật liệu cacbon vô định hình⁸ từ quá trình phân hủy các

thành phần hữu cơ trong môi trường khí trơ của mẫu vật liệu compozit MnO/SiO₂/C. Tại các vị trí đỉnh khoảng 35°, 41°, 59° đặc trưng cho vật liệu MnO tương tự như nhóm tác giả Xin Gu³ đã tổng hợp từ quá trình khử MnO₂ bằng khí H₂ ở 500°C. Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ tương đối thấp, do sự tồn tại của cacbon vô định hình (thường có cường độ thấp và độ bán rộng lớn) chiếm tỷ trọng nhiều cấu trúc vật liệu làm ảnh hưởng đến kết quả ghi nhận tín hiệu nhiễu xạ của các thành phần khác.

Vật liệu composite MnO/SiO₂/C được quan sát hình thái bằng ảnh SEM. Kết quả cho thấy, ở kích thước micro (Hình 4a, Hình 4b), các khối vật liệu có hình dạng và kích thước không đồng đều trong khoảng từ 1 - 8 μm, được tạo thành do sự trộn lẫn đều của MnO và cacbon. Ảnh SEM ở độ phóng đại lớn (Hình 4c) quan sát thấy các hạt hình cầu có kích thước khoảng 15 - 50 nm bao phủ đều trên bề mặt vật liệu, có thể đó là các hạt nano SiO₂ thương mại đã được sử dụng để tổng hợp vật liệu MnO/SiO₂/C. Hình 4d là ảnh TEM của vật liệu MnO/SiO₂/C, vật liệu tồn tại thành những khối có cấu trúc và hình dạng khác nhau, có những hạt kích thước nano nằm bao phủ xung quanh, phù hợp với kết quả quan sát từ ảnh SEM. Từ những kết quả trên, nhận thấy rằng mặc dù vật liệu có nhiều hợp phần nhưng kích thước hạt nhỏ và khá đồng nhất trên bề mặt vật liệu, giúp cho các phản ứng trên bề mặt diễn ra thuận lợi.

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố EDX (Hình 5) được đo kết hợp với phép đo TEM (Hình 4d), tính toán từ kết quả này cho thấy nguyên tố SiO₂ chiếm 3,2%, MnO chiếm 24,8% về khối lượng. Thành phần oxi còn lại chiếm 43,6% và C chiếm 28,4% về khối lượng trong mẫu vật liệu MnO/SiO₂/C. Trong quá trình nung trong điều kiện khí trơ, acid citric sẽ trải qua quá trình carbon hóa, trong đó sự hình thành



Hình 2: Kết quả phổ giao động Raman

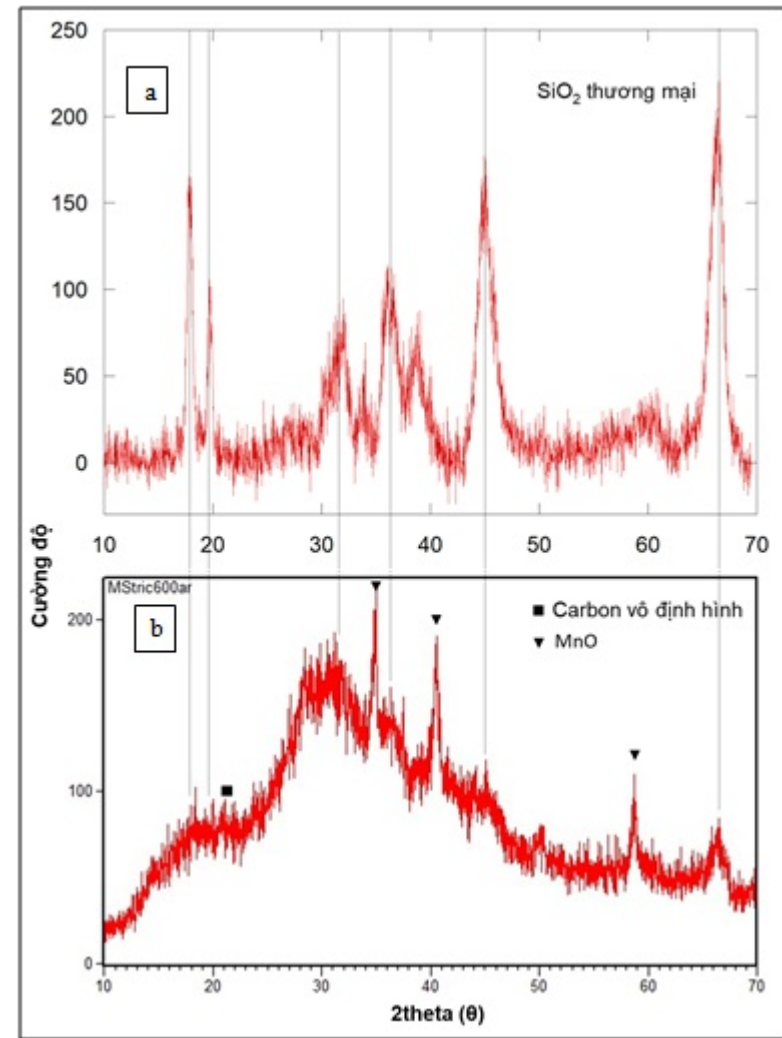
các sản phẩm phụ như CO, CO₂, NO_x... cũng sẽ còn tồn tại một phần trong mẫu vật liệu. Do đó, phương pháp phân tích thành phần nguyên tố EDX sẽ cho thấy được sự tương quan của các thành phần chính Mn, Si, C ở trong mẫu vật liệu MnO/SiO₂/C. Dựa trên kết quả phân bố đồng đều các nguyên tố trong biểu đồ, các vật liệu được trộn lẫn tốt với nhau trong phản ứng tổng hợp từ phương pháp sol-gel.

Kết quả phân tích điện hóa

Vật liệu SiO₂ được phối trộn đều với MnO và cacbon sẽ giúp giảm sự giãn nở thể tích của SiO₂ và giảm sự kết đám của các thành phần có trong cấu trúc của vật liệu điện cực trong quá trình phóng sạc. Do đó, vật liệu MnO/SiO₂/C sử dụng làm cực âm cho pin Li-ion sẽ cho dung lượng riêng cao do tồn tại SiO₂ và MnO, đồng thời, độ bền và độ sụt giảm dung lượng riêng sau chu kỳ đầu tiên cũng được cải thiện nhờ giảm tỷ lệ SiO₂ xuống dưới 5% về khối lượng và các thành phần được phối trộn đều trong cấu trúc vật liệu.

Kết quả quét thế vòng tuần hoàn (CV) khảo sát cho vật liệu MnO/SiO₂/C trong vùng thế từ 0,01 - 2,0 V (so với Li/Li⁺) tại tốc độ 0,1 mV/s (Hình 6a) cho thấy vật liệu có khả năng đan cài ion Li⁺ trong khoảng từ 0,01 - 0,9 V. Ở chu kỳ đầu tiên, cường độ pic khử cao hơn rất nhiều so với pic oxy hóa (0,6 mA so với 0,4 mA) chứng tỏ ở quá trình này ion Li⁺ oxy hóa từ điện cực Li kim loại khuếch tán vào dung dịch điện giải qua màng ngăn đan cài thuận lợi vào điện cực vật

liệu MnO/SiO₂/C. Tuy nhiên, ở quá trình oxy hóa ion Li⁺ khó phóng thích ra khỏi cấu trúc vật liệu, nguyên nhân do có sự hình thành các lớp điện ly rắn giao pha (olid electrolyte interface, SEI) từ sự khử của phân tử dung môi làm ngăn cản quá trình phóng thích ion Li⁺ ⁸; quan sát trong chu kỳ khử đầu tiên, xuất hiện pic đầu tiên khoảng 0,6 V, đây là pic do quá trình đan cài ion Li⁺ vào vật liệu MnO ⁴, tại vị trí từ 0,2 V đến 0,01 V xuất hiện pic có cường độ cao đặc trưng cho quá trình đan cài ion Li⁺ vào SiO₂ ^{8,11}. Do ảnh hưởng của lớp SEI, tại quá trình oxy hóa xuất hiện pic từ vị trí 0,5 V với cường độ thấp hơn pic khử, ion Li⁺ khi đan cài vào vật liệu MnO/SiO₂/C không thể phóng thích hết dẫn đến cường độ pic bị suy giảm. Từ chu kỳ thứ 2 trở đi cường độ pic của quá trình khử và quá trình oxy hóa có xu hướng tăng dần, càng về các chu kỳ sau, cường độ các pic oxy hóa khử là tương đương (chu kỳ thứ 6). Nguyên nhân có thể sự hình thành lớp SEI ổn định hơn qua các chu kỳ đầu tiên ^{13,14}. Bên cạnh quá trình oxy hóa/khử Mn²⁺ thành Mn⁰, sự thay đổi cấu trúc và kết cấu vật liệu do sự hình thành Li₂O cũng ảnh hưởng đến các quá trình đan cài và phóng thích ion Li⁺ (5). Ngoài MnO, quá trình oxy hóa khử của SiO₂ thành dạng Li_xSi diễn ra cũng khá phức tạp do sự hình thành các sản phẩm trung gian như: Li₂O, Li₄SiO₄, Li₂Si₂O₅ ⁸. Các sản phẩm trung gian như Li₂O và Li₄SiO₄ tồn tại trong cấu trúc của vật liệu điện cực đóng vai trò là thành phần đệm làm hạn chế quá trình kết đám các hạt SiO₂ gây giãn nở thể tích vật

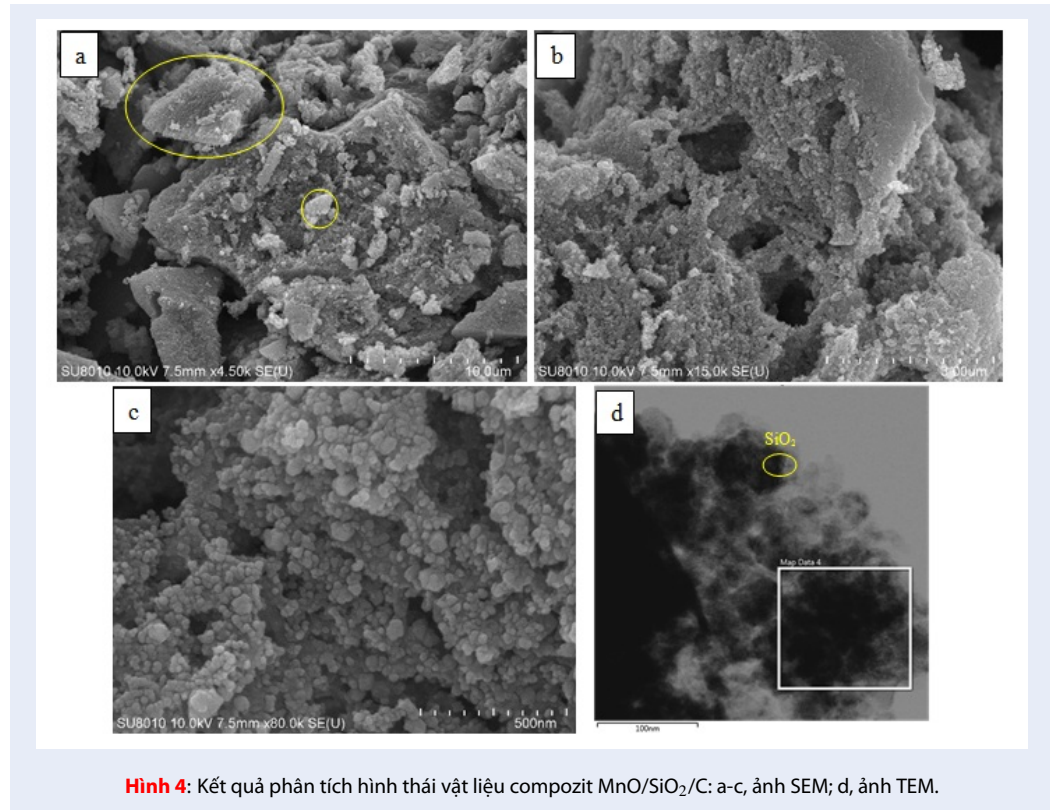


Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của SiO₂ thương mại(a), Composit MnO/SiO₂/C(b)

liệu điện cực, đồng thời giúp động học quá trình càng diễn ra thuận lợi hơn ⁸.

Quan sát kết quả phóng sạc dòng cố định tại tốc độ dòng 0,1 A/g (Hình 6b) cho thấy dung lượng riêng phóng của pin đạt khoảng 300 mAh/g tại chu kỳ phóng đầu tiên, tuy nhiên, trong quá trình sạc dung lượng riêng sạc chỉ còn khoảng 100 mAh/g, quan sát đường cong quá trình sạc chỉ có vùng thể phẳng tại khoảng thế 0,5 V của MnO, không xuất hiện vùng thể phẳng của SiO₂, phù hợp với kết quả CV khi cường độ của pic oxi hóa của quá trình sạc đầu tiên có cường độ thấp và vị trí của đỉnh pic đặc trưng của vật liệu MnO. Nguyên nhân do ion Li⁺ đan cài vào trong cấu trúc MnO dẫn đến dung lượng chu kỳ phóng đầu tiên sẽ cao, tuy nhiên ở quá trình sạc MnO phóng thích một lượng ít ion Li⁺, dẫn đến dung lượng ở quá trình

này sẽ thấp. Đến chu kỳ phóng tiếp theo, dung lượng riêng tăng đến khoảng 980 mAh/g; nguyên nhân dung lượng riêng tăng sau chu kỳ đầu tiên do sự ổn định của cấu trúc vật liệu sau chu kỳ phóng sạc đầu tiên, quá trình này xảy ra tương tự đối với vật liệu MnO mà nhóm tác giả Jie Xue ⁴ đã thực hiện. Ở tốc độ 0,1 A/g này, dung lượng riêng thu được cao hơn so với vật liệu SiO₂/C xốp tổng hợp từ vỏ trái đất dung lượng riêng ổn định là 800 mAh/g ⁸ hay dạng SiO_x/Graphit (1:1) cũng chỉ đạt dung lượng riêng khoảng 800 mAh/g ⁹. Tại tốc độ cao hơn là 1,0 A/g (Hình 6c), dung lượng riêng phóng tại chu kỳ đầu tiên đạt 400 mAh/g, sang chu kỳ thứ 2 giảm còn 300 mAh/g rồi ổn định tại 800 mAh/g sau 100 chu kỳ; dung lượng riêng chu kỳ đầu cao hơn so với ở tốc độ chậm 0,1 A/g và vùng thể phẳng tại vị trí 0,5V của MnO xuất hiện không rõ ràng,



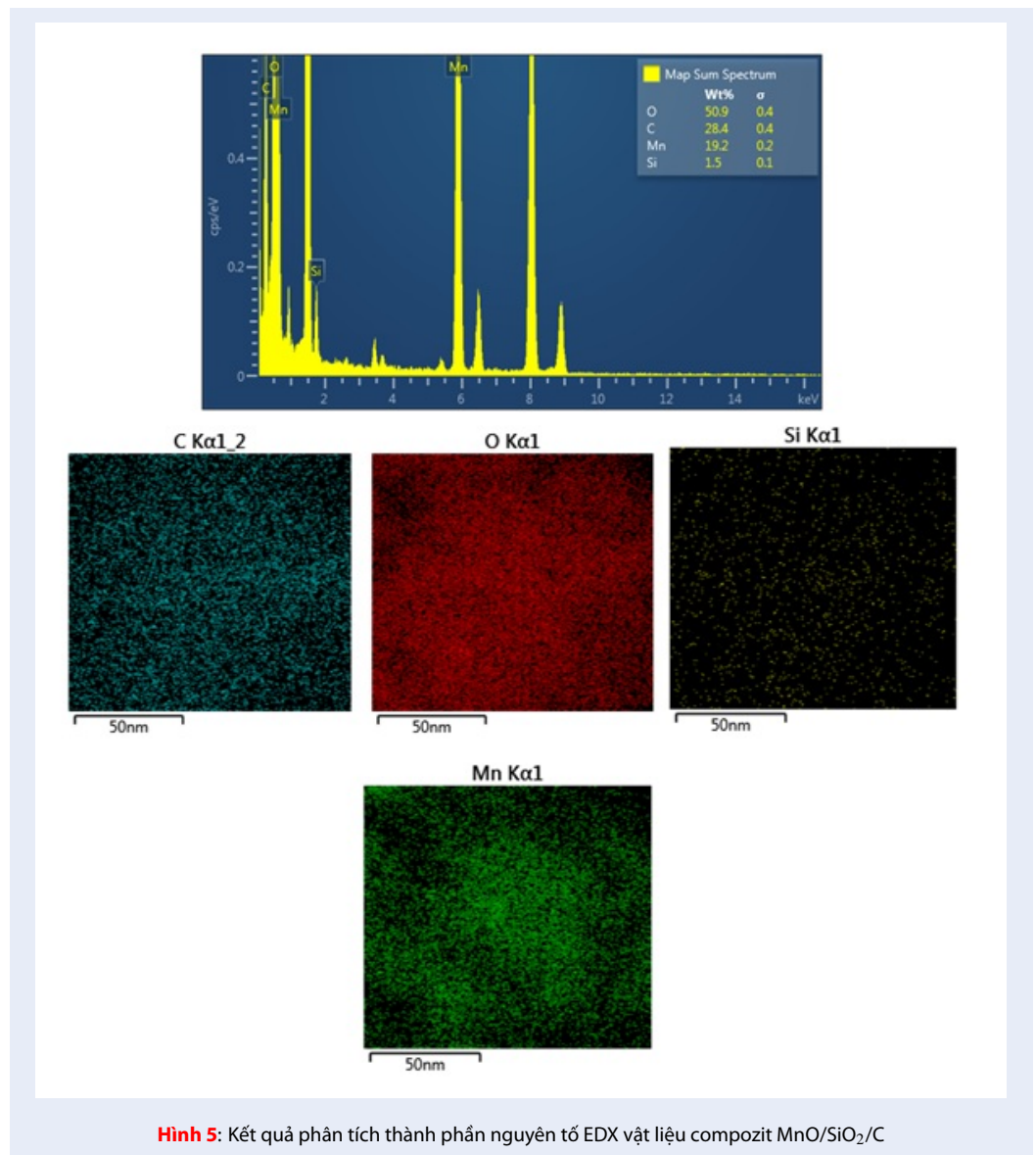
Hình 4: Kết quả phân tích hình thái vật liệu composit MnO/SiO₂/C: a-c, ảnh SEM; d, ảnh TEM.

cho thấy, tại tốc độ dòng nhanh, ion Li⁺ sẽ khó đan cài vào cấu trúc MnO thay vào đó là quá trình đan cài vào SiO₂. Có thể thấy, do ảnh hưởng của tốc độ dòng nhanh hay chậm lên sự hình thành lớp SEI sẽ ảnh hưởng đến quá trình đan cài ion Li⁺ vào trong cấu trúc vật liệu.

Vật liệu composit MnO/SiO₂/C thích hợp để phóng sạc ở tốc độ dòng cao, kết quả khảo sát phóng sạc thay đổi tốc độ dòng cho thấy (Hình 7a), tại tốc độ 50 mA/g, dung lượng riêng đạt khoảng 900 mAh/g; các tốc độ dòng được tăng dần tương ứng với dung lượng riêng đạt được như sau: tại tốc độ 200 mA/g đạt 900 mAh/g, 500 mA/g là 750 mAh/g, dung lượng có xu hướng giảm nhanh khi tăng đến tốc độ 1000 A/g từ 400mAh/g giảm còn 190 mAh/g sau 6 chu kì; và khi tăng tốc độ đến 3000 mA/g và 7000 mA/g dung lượng đạt mức tối hạn. Dung lượng được phục hồi bằng giá trị ban đầu sau khi giảm tốc độ dòng tại 200 mA/g và 50 mA/g. Hiệu suất phóng sạc không ổn định ở giai đoạn tăng từ 200 mA/g lên 1000 mA/g, do ở các chu kì đầu tiên, cấu trúc vật liệu còn chưa ổn định, tăng tốc độ dòng đột ngột khiến quá trình đan cài và phóng thích ion Li⁺ diễn ra không thuận nghịch dẫn đến hiệu suất phóng sạc cũng không ổn định, tuy nhiên hiệu suất phóng sạc sau khi qua lại tốc độ chậm là ~100%. Từ đó cho thấy, nhờ cấu trúc bền và ổn định,

vật liệu có khả năng hoạt động tại các tốc độ dòng cao và thay đổi đột ngột, phù hợp để ứng dụng trong thực tiễn.

Khảo sát độ bền của vật liệu trong 100 chu kì tại tốc độ dòng 1,0 A/g cho thấy (Hình 7b), dung lượng tăng dần trong 10 chu kì đầu tiên và ổn định trong khoảng dung lượng riêng khoảng 800 mAh/g, hiệu suất phóng sạc duy trì ~100%. Nhờ vậy hạn chế được sự sụt giảm năng lượng của các vật liệu SiO₂/C của các nghiên cứu trước đây khoảng 50% so với dung lượng phóng của chu kì đầu tiên^{6,8,11,12}. Vật liệu MnO/SiO₂/C có dung lượng tăng đều trong các chu kì đầu, nhờ sự ổn định dần cấu trúc của vật liệu điện cực. Ngoài quá trình oxi hóa/khử Mn²⁺ thành Mn⁰ (có cửa số điện hóa <1,2 V)⁴, quá trình oxi hóa/khử Mn⁴⁺ thành Mn²⁺ (có cửa số điện hóa > 2,5 V)⁴ cũng có thể xảy ra tại khoảng thế khoảng 2 V do thành phần SiO₂ có cửa số điện hóa thấp (~0,37 V), tương tự như kết quả nghiên cứu của nhóm Dongyun Zhang khi nghiên cứu về vật liệu LiCo_{1-x}Fe_xPO₄/C¹⁵. Sự thay đổi cấu trúc và kết cấu vật liệu do sự hình thành Li₂O cũng ảnh hưởng đến các quá trình đan cài và phóng thích ion Li⁺⁴. Ngoài MnO, quá trình phóng sạc của SiO₂ diễn ra cũng khá phức tạp do sự hình thành các sản phẩm trung gian như: Li₂O, Li₄SiO₄, Li₂Si₂O₅, Li_xSi⁸. Các sản phẩm trung gian như Li₂O và Li₄SiO₄ tồn

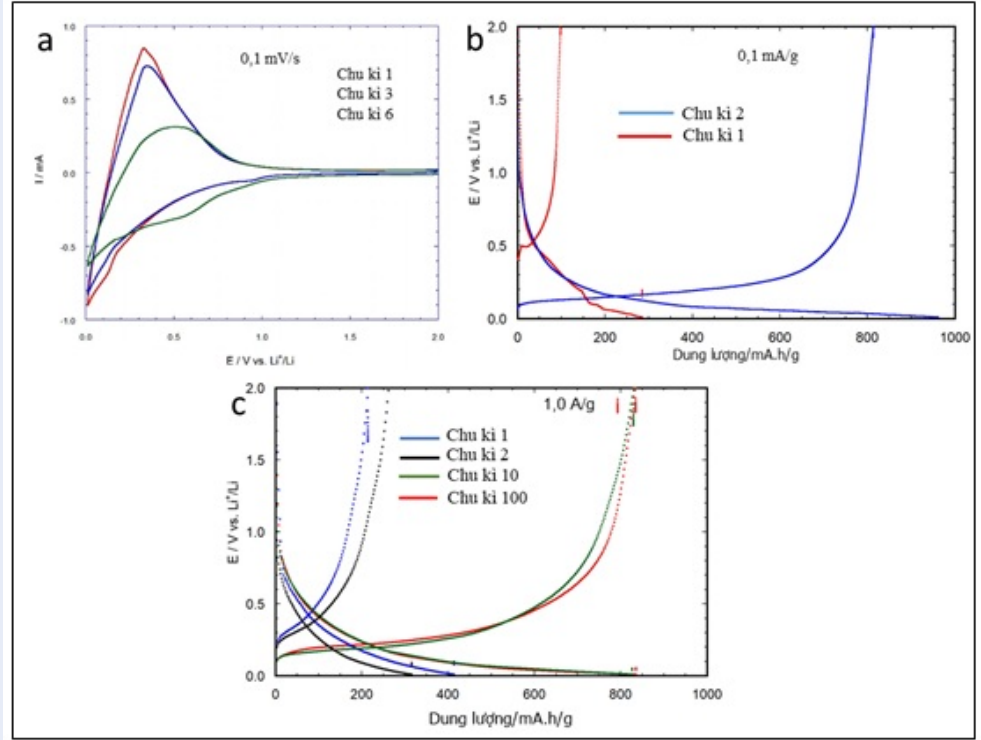


tại trong cấu trúc của vật liệu điện cực đóng vai trò là thành phần đệm làm hạn chế quá trình kết đám các hạt SiO₂ gây giãn nở thể tích vật liệu điện cực, đồng thời giúp động học quá trình càng diễn ra thuận lợi hơn qua từng chu kì.

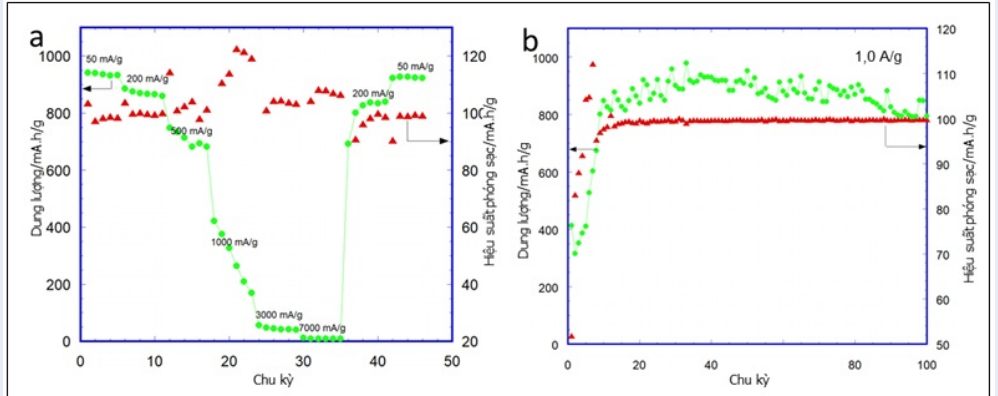
KẾT LUẬN

Vật liệu composit MnO/SiO₂/C được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel có thành phần trong vật liệu được phối trộn đều với nhau, cấu trúc MnO và cacbon vô định hình phối trộn đều với nhau thành những khối có kích thước từ 1-8 μm, các hạt nano SiO₂ nằm phân bố trên bề mặt của những khối lớn này. Kết quả đánh giá tính chất điện hóa cho thấy ở tốc độ dòng chậm 0,1 A/g sẽ xuất hiện vùng thế phẳng ở ~ 0,5 V

của MnO trong chu kì đầu tiên, từ chu kì thứ 2, chỉ quan sát rõ được vùng thế phẳng của SiO₂ tại ~ 0,3 V; tuy nhiên, pin vẫn có dung lượng ở vùng thế > 0,3 V, cho thấy MnO vẫn đóng góp dung lượng cho vật liệu. Kết quả khảo sát dung lượng cho thấy, dung lượng tăng trong 10 chu kì đầu tiên và ổn định trong khoảng 800 mAh/g sau 100 chu kì tại tốc độ dòng 1,0 A/g. Vật liệu MnO/SiO₂/C có cấu trúc ổn định trong quá trình phóng sạc với tốc độ dòng thay đổi; vật liệu MnO/SiO₂/C cải thiện được điểm yếu của vật liệu SiO₂ là sự sụt giảm dung lượng riêng sau chu kì đầu tiên, giảm thiểu sự giãn nở thể tích điện cực trong quá trình phóng sạc do được phối trộn thêm các thành phần MnO và cacbon.



Hình 6: Kết quả đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu MnO/SiO₂/C khảo sát trong vùng thế từ 0,01-2V (Li/Li⁺): a, Quét thế vòng tuần hoàn CV tại tốc độ quét 0,1 mV/s; b, Phóng sạc dòng cố định tại tốc độ 0,1mA/g Phóng sạc dòng cố định tại tốc độ c, 1,0 A/g.



Hình 7: Kết quả đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu MnO/SiO₂/C khảo sát trong vùng thế từ 0,01-2V (Li/Li⁺): a, Phóng sạc thay đổi tốc độ dòng; b, Biểu diễn dung lượng theo số chu kì phóng sạc tại tốc độ 1,0 A/g.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số T2020-28

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

CV: Cyclic voltammetry - Quét thế vòng tuần hoàn

EDX: Energy-dispersive X-ray spectroscopy - Phân tích thành phần nguyên tố dựa trên tán xạ năng lượng tia X

FWHM: Full Width at Half Maximum - Chiều rộng mũi tại 1/2 chiều cao mũi

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

NMP: N-methyl-2-pyrrolidone

PVdF: Polyvinylidene fluoride

SEM: Scanning Electron Microscope - Hiển vi điện tử quét

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

TEM: Transmission electron microscopy - Hiển vi điện tử truyền qua

XRD: X-ray diffraction - Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

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

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

Nguyễn Văn Hoàng: Xử lý kết quả, chuẩn bị bản thảo.

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Whittingham MS. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev.* 2004;104(10):4271-301; Available from: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>.
- Goodenough JB, Park K. The Li-ion Rechargeable Battery: Aperspective. *J Am Chem Soc.* 2013;1167-76; Available from: <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- Gu X, Yue J, Li L, Xue H, Yang J, Zhao X. *Electrochimica Acta* General Synthesis of MnO_x (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO) Hierarchical Microspheres as Lithium-ion Battery Anodes. 2015;184:250-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.037>.
- Yue J, Gu X, Chen L, Wang N, Jiang X, Xu H, et al. General synthesis of hollow MnO₂, Mn₃O₄ and MnO nanospheres as superior anode materials for lithium ion batteries. *J Mater Chem A.* 2014;2(41):17421-6; Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA03924F>.
- Jiang H, Hu Y, Guo S, Yan C, Lee PS, Li C. Rational design of MnO/carbon nanopeapods with internal void space for high-rate and long-life li-ion batteries. *ACS Nano.* 2014;8(6):6038-46; Available from: <https://doi.org/10.1021/nn501310n>.
- Kurmanbayeva I, Mentbayeva A, Sadykova A, Adi A, Mansurov Z, Bakenov Z. Silica from Kazakhstan Rice Husk as an Anode Material for LIBs. 2019;21:75-81; Available from: <https://doi.org/10.18321/ectj794>.
- Zuo X, Zhu J, Müller-Buschbaum P, Cheng YJ. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy.* 2017;31(October 2016):113-43; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.013>.
- Cui J, Cheng F, Lin J, Yang J, Jiang K, Wen Z, et al. High surface area C/SiO₂ composites from rice husks as a high-performance anode for lithium ion batteries. *Powder Technol.* 2017;311:1-8; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.083>.
- Guerfi A, Charest P, Dontigny M, Trottier J, Lagacé M, Hovington P, et al. SiO_x - graphite as negative for high energy Li-ion batteries. *J Power Sources.* 2011;196(13):5667-73; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.018>.
- Gu Z, Xia X, Liu C, Hu X, Chen Y, Wang Z, et al. Yolk structure of porous C/SiO₂/C composites as anode for lithium-ion batteries with quickly activated SiO₂. *J Alloys Compd.* 2018;757:265-72; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.076>.
- Phát VT, Thị N, Ngọc B, Thịnh PG, Thị H, Tuyên K, et al. Điều chế vật liệu composite silica / carbon từ vỏ trấu và bước đầu nghiên cứu khả năng làm vật liệu điện cực âm cho pin sạc Li-ion. 2020;4(4):767-75;.
- Chaikawang C, Hongthong R, Kaewmala S, Pongha S, Kapanan Y, Meethong N. Surface modification of rice husk ash as anodes for lithium ion batteries. *Mater Today Proc.* 2018;5(6):13989-94; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.050>.
- Yao Y, Zhang J, Xue L, Huang T, Yu A. Carbon-coated SiO₂ nanoparticles as anode material for lithium ion batteries. *J Power Sources [Internet].* 2011;196(23):10240-3; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.009>.
- Wang L, Xue J, Gao B, Gao P, Mou C, Li J. Rice husk derived carbon-silica composites as anodes for lithium ion batteries. *RSC Adv.* 2014;4(110):64744-6; Available from: <https://doi.org/10.1039/C4RA09627D>.
- 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):2544-55; Available from: <https://doi.org/10.20964/2018.03.61>.

Synthesis of MnO/SiO₂/C composite being used as anode material for Li-ion batteries by sol-gel method

Vu Tan Phat^{1,2,*}, Nguyen Huynh Anh Khoa^{1,2}, Phung Gia Thinh^{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

ABSTRACT

In this study, MnO/SiO₂/C material was synthesized by sol-gel method used as anode electrode for Li-ion battery. X-ray diffraction results (XRD) showed that the diffraction peak position about 18°, 19,5°, 36°, 45° và 67,5° (2θ) characteristic of commercial SiO₂. The peak about 22 - 23° and 43 - 44° were indicating amorphous carbon which was decomposed organic components in argon environment. The positions at 35°, 41° and 59° were characteristic of MnO. Two obvious peaks at 1363 and 1595 cm⁻¹ are specified as the D-band and the G-band of carbon, respectively. Scanning electron microscopy image (SEM) and transmission electron microscope (TEM) image showed spherical particles, about 15 - 50 nm, covered evenly on the surface. Amorphous carbon and MnO were mixed together to form blocks with different diameters from 1 - 8 μm. The Li-ion coin cell were using MnO/SiO₂/C anode material exhibited a high capacity of 800 mAh/g at current density of 1.0 A/g and stabilized after 100 cycles with the coulombic efficiency > 98%. The capacity tends to increase in first 10 cycles, suitable for full – cell Li-ion assembly.

Key words: anode material, Li-ion battery, MnO/SiO₂/C composite, silica

¹Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

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

Correspondence

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

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: vtphat@hcmus.edu.vn

History

- Received: 10-3-2021
- Accepted: 14-6-2021
- Published: 27-8-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i3.1038



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 : Phat V T, Khoa N H A, Thinh P G, Hoang N V, Man T V, Phung L M L. **Synthesis of MnO/SiO₂/C composite being used as anode material for Li-ion batteries by sol-gel method.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1521-1530.