

# Ảnh hưởng của phụ gia và muối lithi đến tính năng của vật liệu điện cực dương spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Nguyễn Thị Bảo Ngọc<sup>1</sup>, Trương Thị Thanh Tuyền<sup>1</sup>, Nguyễn Trương Nhật Ni<sup>1,2</sup>, Nguyễn Văn Hoàng<sup>1,3</sup>, Trần Văn Mẫn<sup>1,2,3</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 Hoá Lý Ứng dụng (APCLAB), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>2</sup>Bộ môn Hoá lý, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – VNUHCM, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>3</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (VNUHCM), Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

## Liên hệ

**Lê Mỹ Loan Phụng**, Phòng thí nghiệm Hoá Lý Ứng dụng (APCLAB), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Bộ môn Hoá lý, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – VNUHCM, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

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

Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 21-3-2021
- Ngày chấp nhận: 30-9-2021
- Ngày đăng: 06-11-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i4.1043



## 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 cực dương cấu trúc spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  được xem là có thể thay thế cho  $\text{LiCoO}_2$  do vùng thế hoạt động cao và dung lượng lớn nhưng đã có nhược điểm là độ bền phóng sạc kém do sự hòa tan của kim loại mangan và tính bất ổn định của cấu trúc. Một trong các giải pháp được đề xuất là tìm kiếm các thành phần dung dịch điện giải, phụ gia hiệu quả để làm giảm sự hòa tan  $\text{Mn}^{3+}$  cũng như các phản ứng phụ giữa điện cực và chất điện giải. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của việc sử dụng các phụ gia như fluoroethylen carbonat (FEC), vinyl carbonat (VC), lithi bis(oxalato)borat (LiBOB) cho hệ điện giải 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$  (1:1) và sự thay đổi các muối lithi như  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  và  $\text{LiTFSI}$  trong hệ dung môi  $\text{EC}:\text{DMC}$  (1:1) được nghiên cứu để cải thiện tính năng phóng sạc và độ bền chu kỳ của điện cực dương  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  trong pin sạc Li-ion. Kết quả cho thấy phụ gia FEC với tỷ lệ 2% khối lượng thêm vào đã không ảnh hưởng đến dung lượng ban đầu nhưng cải thiện đáng kể độ bền phóng sạc của vật liệu, dung lượng phóng giữ được 89,2% sau 50 chu kỳ. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng FEC lại dẫn đến tăng sự phân cực của đường cong phóng sạc, tăng điện trở tiếp xúc điện cực/dung dịch làm giảm độ bền phóng sạc của vật liệu. Trong khi đó, hệ điện giải  $\text{EC}:\text{DMC}$  (1:1) với 1 M  $\text{LiClO}_4$  và không có phụ gia giúp cho dung lượng pin tăng thêm ~20 mAh/g. Hơn nữa, kết quả bước đầu của pin hoàn chỉnh LMO||graphit đạt dung lượng là 87,09 mAh/g (ở C/5) và 73,52 mAh/g (ở C/2) (đạt 66,99% so với dung lượng phóng đầu của bán pin LMO||Li ở tốc độ C/5).

**Từ khoá:** chất điện giải, FEC,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , muối lithi, phụ gia, pin sạc Li-ion

## GIỚI THIỆU

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) là vật liệu điện cực dương tiềm năng cho pin sạc Li-ion (LIB) với cấu trúc spinel, dung lượng lý thuyết đạt 148 mAh/g (giá trị thực tế đo được khoảng 120 mAh/g) và vùng thế hoạt động mở rộng đến 4,5 V<sup>1</sup>.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  có nhiều ưu điểm như: bền về mặt nhiệt độ, thân thiện môi trường và giá thành thấp... Tuy nhiên, dung lượng LMO có xu hướng giảm nhanh qua các chu kỳ phóng sạc là do sự hòa tan  $\text{Mn}^{3+}$  mà nguyên nhân chính do tính acid của hệ điện giải cùng với hiệu ứng Jahn-Teller dẫn đến sự biến dạng của cấu trúc spinel<sup>2</sup>. Để giải quyết vấn đề này, có một số nghiên cứu đã đề xuất các phương pháp bảo vệ bề mặt điện cực với lớp phủ mỏng nhằm giảm sự tiếp xúc trực tiếp giữa bề mặt điện cực và hệ điện giải nhưng không hiệu quả vì lớp phủ vẫn bị ăn mòn trong quá trình đo và không khắc phục được hiệu ứng Jahn-Teller ở cấu trúc<sup>3</sup>. Vì vậy, các nghiên cứu khác thực hiện pha tạp Al, Co, Ni..., để làm bền cấu trúc bát diện  $[\text{MnO}_6]$  và cho kết quả khá triển vọng. Wen và các cộng sự<sup>4</sup> đã pha tạp thành công hệ Mg-F tạo vật liệu  $\text{LiMg}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_{3,8}\text{F}_{0,2}$  với dung lượng phóng đầu đạt

121,1 mAh/g, lưu giữ 89,2% sau 400 chu kỳ (tốc độ dòng 1 C) ở 55°C, dung lượng phóng đạt 76,1 mAh/g với tốc độ dòng 20 C. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của điện giải và phụ gia lên cả bán pin lẫn pin hoàn chỉnh với điện cực LMO cũng được khảo sát<sup>5,6</sup>. B. Li và các cộng sự<sup>7</sup> đã khảo sát pin hoàn chỉnh LMO/graphit với phụ gia vinyl carbonat (VC) và prop-1-en-1,3-sulton (PES) cho hệ điện giải EC-EMC (1:2) và 1 M  $\text{LiPF}_6$  với dung lượng lưu giữ lần lượt là 91% và 82% sau 150 chu kỳ ở nhiệt độ 60°C trong khi đó nếu không sử dụng phụ gia, dung lượng chỉ còn 68% với cùng điều kiện khảo sát. Nhóm nghiên cứu X. Li và các cộng sự<sup>8</sup> cũng nghiên cứu hệ điện giải EC: EMC (1:2), 1 M  $\text{LiPF}_6$  với phụ gia 5% 1,3-propane sultone (PS) ứng dụng cho pin túi LMO/graphit cho thấy phụ gia phối trộn giúp khả năng lưu trữ dung lượng tăng từ 52% đến 71% sau 180 chu kỳ ở điều kiện đo 60°C. Các kết quả này đều cho thấy rằng việc thêm phụ gia là phương pháp đơn giản và chi phí thấp để cải thiện độ bền chu kỳ của vật liệu LMO.

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của các muối Li ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$ ) và của các phụ gia (VC, FEC, LiBOB) trong hệ điện giải nền 1 M

**Trích dẫn bài báo này:** Ngọc N T B, Tuyền T T T, Ni N T N, Hoàng N V, Mẫn T V, Phụng L M L. Ảnh hưởng của phụ gia và muối lithi đến tính năng của vật liệu điện cực dương spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1618-1626.

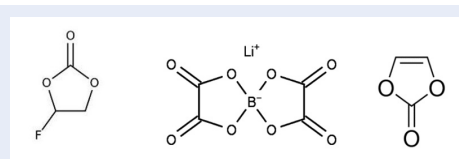
LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC (1:1) đối với vật liệu LMO đã được khảo sát. Bên cạnh đó, pin hoàn chỉnh sử dụng LMO làm cathode và graphite làm anode bước đầu cũng được nghiên cứu với hệ điện giải LiClO<sub>4</sub>/EC:DMC (1:1) với các tốc độ phóng sạc C/5 và C/2.

## PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Màng điện cực dương có thành phần LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MTI Corp., Mỹ), carbon C65 (Imerys, Thụy Sĩ), chất kết dính là PVDF (Sigma Aldrich, Mỹ, M<sub>w</sub> = 43000) được pha với nồng độ là 10% trong dung môi N-methylpyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich). Tỷ lệ khối lượng của các thành phần là 90:5:5. Hỗn hợp keo điện cực được phối trộn kỹ để đạt đồng nhất và sau đó phủ lên lá nhôm (MTI Corp., Mỹ) bằng kỹ thuật Doctor Blade trên thiết bị MSK-AFA-III. Màng điện cực được sấy ở 80°C trong 10 giờ và cắt thành đĩa tròn có đường kính 12 mm. Khối lượng vật liệu hoạt điện phủ trên mỗi đĩa tròn trong khoảng 5,30-6,20 mg/cm<sup>2</sup>. Quy trình tạo màng điện cực âm (anode) được thực hiện tương tự. Graphit (MTI Corp, Mỹ), carbon C65, CMC-SBR được pha trong nước với nồng độ lần lượt là 1 %wt và 2 %wt (CMC: carboxymethyl cellulose, SBR: styrene-butadiene rubber, MTI Corp., Mỹ) theo tỷ lệ khối lượng 90:5:3:2 được phủ lên lá đồng để làm điện cực âm anode cho pin hoàn chỉnh, khối lượng vật liệu hoạt điện được kiểm soát trong khoảng 2,6-3,6 mg/cm<sup>2</sup>.

Dung dịch điện giải được sử dụng để khảo sát vật liệu LMO bao gồm các loại muối lithi như: LiPF<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich, 99,9%), LiBF<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 99,9%), LiTFSI (lithi bis(trifluoromethansulfonyl imid) (Sigma-Aldrich, 99,9%), LiClO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 99,9%) và một số phụ gia FEC (fluoroethylen carbonat), LiBOB (lithi bis(oxalato)borat, Solvoionic, 99,9%), VC (vinyl carbonat) (Sigma-Aldrich, 99,9%) (Hình 1) cho hệ dung môi ethylen carbonat (EC):dimethyl carbonat (DMC) với tỷ lệ 1:1 theo tỷ lệ thể tích (Sigma-Aldrich, 99%). Tất cả các hợp chất điện giải được chuẩn bị bằng cách phối trộn lần các thành phần theo khối lượng và khuấy từ trong 12 giờ cho đảm bảo tính đồng nhất. Thành phần của các chất điện giải và ký hiệu được thể hiện trong Bảng 1. Pin mô hình Swagelok dùng để đánh giá tính chất điện hoá của vật liệu LMO. Pin được lắp ráp gồm điện cực dương là LMO, điện cực âm là lithi kim loại được ngăn cách bởi 2 màng ngăn sợi thủy tinh Whatman (GF/C) tẩm bởi dung dịch điện giải. Pin hoàn chỉnh LMO||graphit được lắp với tỷ lệ dung lượng anode/dung lượng cathode (tỷ lệ N/P) trong khoảng 1,1-1,2. Tất cả quy trình lắp pin đều được thực hiện trong glovebox đối lưu khí Ar (hàm lượng H<sub>2</sub>O và O<sub>2</sub> dưới 1 ppm).

Tính năng phóng sạc của bán pin LMO||Li được khảo sát bằng phương pháp phóng sạc dòng cố định với tốc độ dòng C/10 trong 50 chu kì ở 25°C trong vùng thế từ 3,5-4,5 V. Đối với pin hoàn chỉnh, pin được hoạt hóa 2 chu kì đầu với dòng C/10 sau đó phóng sạc với dòng C/5 và C/2 trong 100 chu kì tiếp theo trong vùng thế khảo sát từ 3,00-4,29 V. Độ bền oxy hóa-khử của hệ điện giải và các phụ gia được khảo sát bằng phương pháp quét thế tuyến tính (LSV-Linear sweep voltammetry) với điện cực làm việc là Al và điện cực đối là Li kim loại trong pin mô hình Swagelok, tốc độ quét 0,1 mV/s trong vùng thế từ 2,5-6,5 V, cố định lượng điện giải sử dụng là 150 μL. Sự thay đổi của điện trở chuyển điện tích ở liên diện pha rắn lỏng của bán pin được khảo sát bằng phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS-electrochemical impedance spectroscopy) sử dụng thế kích thích xoay chiều với biên độ 10 mV trong tần số 1 kHz-10 mHz trước và sau khi phóng sạc.



Hình 1: Công thức hóa học của các loại phụ gia: FEC, LiBOB, VC.

## KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

### Ảnh hưởng của phụ gia trên hệ điện giải 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC (1:1)

Kết quả quét thế tuyến tính LSV khảo sát độ bền oxy hóa của các hệ điện giải (Hình 2) cho thấy hệ điện giải nền 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC (1:1) bền đến thế 6,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Hệ điện giải LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC trong các nghiên cứu khác có độ bền đạt đến 7 V, tuy nhiên độ bền oxy hóa của hệ điện giải trong pin có thể giảm khi có sự tiếp xúc trực tiếp giữa điện cực và chất điện giải<sup>1</sup>. Đối với các hệ điện giải có phụ gia, xuất hiện các peak oxy hóa của VC, LiBOB, FEC ở vùng thế từ 4,0-4,5 V (VC - 4,3 V, LiBOB - 4,2 V, FEC - 4,0 V) (Hình 2). Điều này chứng tỏ khi phụ gia được thêm vào, nó sẽ bị oxy hóa trước hệ dung môi chính để tạo ra lớp màng thụ động ở liên diện tiếp xúc điện cực - điện giải và ngăn cản sự oxy hóa liên tiếp của phụ gia cũng như dung môi ở vùng thế cao hơn.

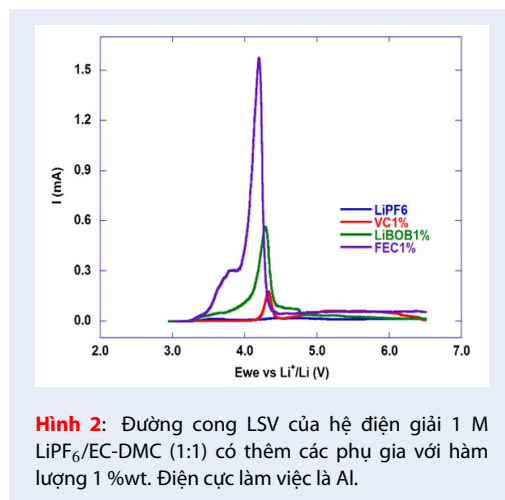
Kết quả đo trong nghiên cứu này cho thấy VC cho hiệu suất duy trì dung lượng sau các chu kì tốt hơn FEC cùng hàm lượng (1% theo khối lượng). Bảng 2 cho thấy, hiệu suất duy trì dung lượng của VC là 84,7%,

**Bảng 1:** Ký hiệu và thành phần của các hệ điện giải được khảo sát.

Hệ điện giải nền	Phụ gia	Kí hiệu
1 M LiPF <sub>6</sub> /EC-DMC (1:1)	-	LiPF <sub>6</sub>
	1 %wt VC	VC1%
	1 %wt LiBOB	LiBOB1%
	1 %wt FEC	FEC1%
	2 %wt FEC	FEC2%
	3 %wt FEC	FEC3%
	4 %wt FEC	FEC4%
1 M LiTFSI/EC-DMC (1:1)	-	LiTFSI
1 M LiClO <sub>4</sub> /EC-DMC (1:1)	-	LiClO <sub>4</sub>
1 M LiBF <sub>4</sub> /EC-DMC (1:1)	-	LiBF <sub>4</sub>

**Bảng 2:** Hiệu năng của bán pin LMO||Li trong hệ điện giải nền 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC (1:1) với 1 %wt phụ gia khác nhau.

Hệ điện giải	Dung lượng phóng chu kỳ 1 (mAh/g)	Hiệu suất Coulomb chu kì 1 (%)	Hiệu suất duy trì dung lượng (%)
LiPF <sub>6</sub>	113,5	96,7	86,3
VC1%	94,2	79,8	84,7
LiBOB1%	116,4	92,4	74,4
FEC1%	116,7	92,3	76,9



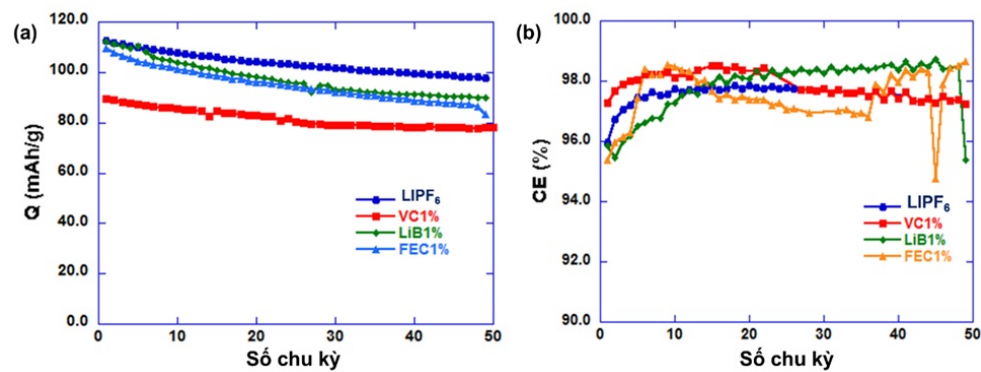
**Hình 2:** Đường cong LSV của hệ điện giải 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC (1:1) có thêm các phụ gia với hàm lượng 1 %wt. Điện cực làm việc là Al.

trong khi FEC và LiBOB lần lượt là 74,4% và 76,9%. Khả năng cải thiện dung lượng phóng đầu của LiBOB và FEC cao nhất, đạt giá trị 116 mAh/g (Hình 3a). Tuy nhiên, khi sử dụng phụ gia, hiệu suất Coulomb thấp hơn so với hệ điện giải nền (Hình 3b). Điều này được giải thích là do trong quá trình sạc, có xuất hiện phản ứng giữa phụ gia và bề mặt điện cực để hình thành lớp

màng thụ động tại liên diện làm tăng điện trở của quá trình chuyển điện tích cũng như khuếch tán và gây nên sự chênh lệch lớn giữa dung lượng sạc đầu tiên và các chu kì sau.

Hình 4a thể hiện đường cong phóng sạc của bán pin LMO||Li trong hệ điện giải không phụ gia và hệ điện giải VC1%. Kết quả cho thấy cho thấy đường cong phóng sạc không có sự phân cực chứng tỏ sự hình thành lớp thụ động không tăng điện trở gây quá thế cho pin.

Phổ tổng trở điện hóa của bán pin LMO||Li trước và sau khi phóng sạc ở dòng C/5 được biểu diễn với dạng đồ thị Nyquist (Hình 4b,c), trong đó bán cung ở vùng tần số trung bình bao gồm quá trình chuyển điện tích trên liên diện pha giữa điện cực và điện giải. Có thể thấy sau khi phóng sạc 1 chu kì, kích thước của bán cung tăng lên là do sự hình thành của lớp thụ động CEI trên bề mặt điện cực. Tuy nhiên, lớp thụ động không quá dày và ít cản trở sự khuếch tán của ion Li<sup>+</sup>, thể hiện qua dung lượng bất thuận nghịch nhỏ ở hệ điện giải nền 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC (1:1). Hơn nữa, lớp thụ động này không ổn định trong suốt quá trình phóng sạc dẫn đến có hiện tượng Mn<sup>3+</sup> bị hòa tan, khiến dung lượng pin qua các chu kì giảm nhanh. Khi



**Hình 3:** (a) Dung lượng phóng của bán pin LMO||Li với hệ điện giải 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$  (1:1) bổ sung phụ gia VC, FEC và LiBOB ở hàm lượng 1% khối lượng. (b) Hiệu suất Coulomb của bán pin LMO||Li.

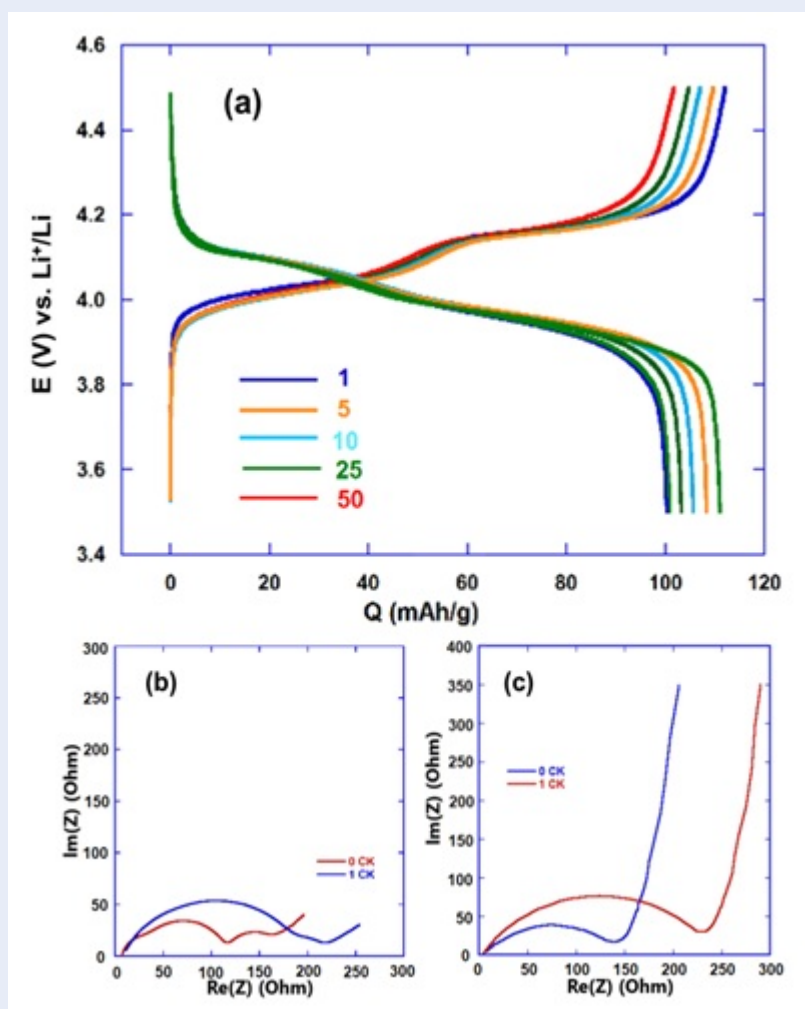
phụ gia thêm vào với hàm lượng thích hợp, lớp thụ động sau khi hình thành được bền hóa ở các chu kỳ tiếp theo nên hạn chế sự hòa tan  $\text{Mn}^{3+}$  và dung lượng phóng đã được duy trì ổn định. Cụ thể, việc bổ sung phụ gia VC đã làm bền được lớp thụ động, giảm hiện tượng hòa tan kim loại chuyển tiếp của LMO và giúp hiệu suất duy trì dung lượng được cải thiện hơn so với các phụ gia khác (Bảng 3).

Bên cạnh đó, ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia FEC đến hiệu suất pin cũng thể hiện rõ ở Bảng 3. Nồng độ phụ gia FEC với hàm lượng 2 %wt cho kết quả tốt nhất. FEC được biết đến là phụ gia có hiệu quả cao giúp làm giảm dung lượng bất thuận nghịch và tăng khả năng duy trì dung lượng qua các chu kỳ của anode graphite nhưng với LMO không có ảnh hưởng rõ rệt như đã thấy trong một số nghiên cứu<sup>9</sup>. Trong nghiên cứu này, với sự thay đổi từ 1 đến 5 %wt FEC, dung lượng phóng đầu có chênh lệch không đáng kể, pin sử dụng điện giải chứa FEC 2 %wt giữ dung lượng tốt nhất (89,2%) (Bảng 3). Sự có mặt của FEC ảnh hưởng trực tiếp tới lượng LiF trong CEI. LiF tạo độ xốp cho lớp thụ động nhưng có tính dẫn điện kém, làm tăng điện trở màng; điều này cản trở quá trình khuếch tán của ion  $\text{Li}^+$ <sup>9</sup>. Vì vậy, khi tăng hàm lượng FEC lại làm giảm khả năng duy trì dung lượng, thấp hơn ở FEC3% và FEC4%. (80,9-85,5%).

### Ảnh hưởng của muối lithi trong hệ dung môi EC:DMC (1:1)

Kết quả phóng sạc dòng cố định C/10 trong 50 chu kỳ của LMO||Li với các loại điện giải được trình bày trong Hình 5. Dung lượng phóng đầu đạt từ 94,2 đến gần 140,0 mAh/g ở các hệ điện giải khảo sát so với dung lượng thực tế thông thường là 120 mAh/g. Kết quả phóng sạc dòng cố định C/10 trong 50 chu kỳ của LMO||Li với các loại điện giải cho thấy hệ điện giải

tương thích tốt nhất là  $\text{LiClO}_4$  với dung lượng phóng đầu đạt 130,0 mAh/g (đạt 87,8% so với dung lượng lý thuyết). Muối  $\text{LiClO}_4$  có ưu điểm không đắt (so với muối  $\text{LiPF}_6$ ), dễ tổng hợp với độ tinh khiết cao, tạo hệ điện giải có độ dẫn cao và tương thích tốt với graphite đơn cùi Li<sup>10</sup>. Trong các hệ điện giải được khảo sát với muối, có thể thấy tính acid của muối ảnh hưởng lớn đến khả năng duy trì dung lượng qua các chu kỳ. Hệ điện giải với muối  $\text{LiClO}_4$  (87,3%) giữ dung lượng tốt nhất, tương quan đến tính acid của các loại muối sử dụng. Lượng acid tự do giữa các muối Li trong nghiên cứu này đã được sắp xếp theo thứ tự như sau:  $\text{LiClO}_4 > \text{LiTFSI} > \text{LiBF}_4 > \text{LiPF}_6$ <sup>11</sup>. LiTFSI có hiện tượng ăn mòn đế Al của điện cực dương ở vùng thế cao (~3,80 V)<sup>12</sup> khiến dung lượng pin giảm nhanh. Kamanura và cộng sự đã nghiên cứu lớp thụ động, sản phẩm của quá trình ăn mòn nhôm trong điện giải, có một lượng nhỏ HF và LiTFSI là AlOF và  $\text{AlF}_3$  cho thấy lớp thụ động này không ổn định, đã tan sau nhiều chu kỳ phóng sạc, dẫn đến đế nhôm tiếp tục bị ăn mòn. Đối với hệ  $\text{LiBF}_4$ , hệ điện giải có độ dẫn kém do hiện tượng dòng thứ cấp (second-rate) khiến cho điện giải tiếp tục bị oxy hóa ở các chu kỳ phóng sạc sau<sup>8,13</sup>. Như vậy, vấn đề chính của cả hệ điện giải chứa muối LiTFSI và  $\text{LiBF}_4$  là các phản ứng phụ trực tiếp với hệ điện giải xảy ra liên tục trong quá trình hoạt động của pin dẫn đến dung lượng của pin giảm rất nhanh (Hình 5). Trong nghiên cứu này, hiệu suất duy trì dung lượng của hai muối trên thấp và dung lượng giảm rất nhanh trong 10 chu kỳ ở tốc độ C/10. Để sử dụng được muối LiTFSI và  $\text{LiBF}_4$  làm hệ điện giải cần có phụ gia để ngăn chặn các phản ứng phụ trong pin. Vì những lý giải trên đều có thể xảy ra trong các kết quả nhận được, nên  $\text{LiClO}_4$  là muối thích hợp nhất trong nghiên cứu này.

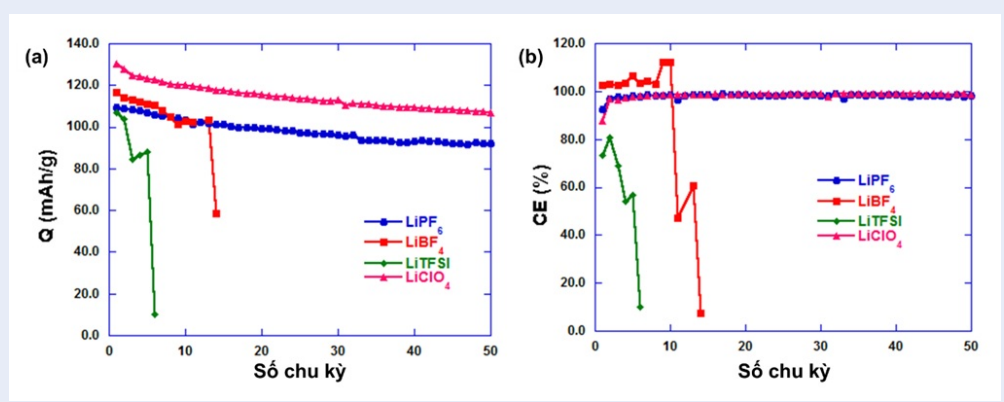


**Hình 4:** (a) Đường cong phóng sạc của bán pin LMO||Li; (b) Phổ tổng trở điện hóa của bán pin LMO||Li trước và sau 1 chu kì phóng sạc với hệ điện giải nền LiPF<sub>6</sub> và hệ điện giải VC1% (c).

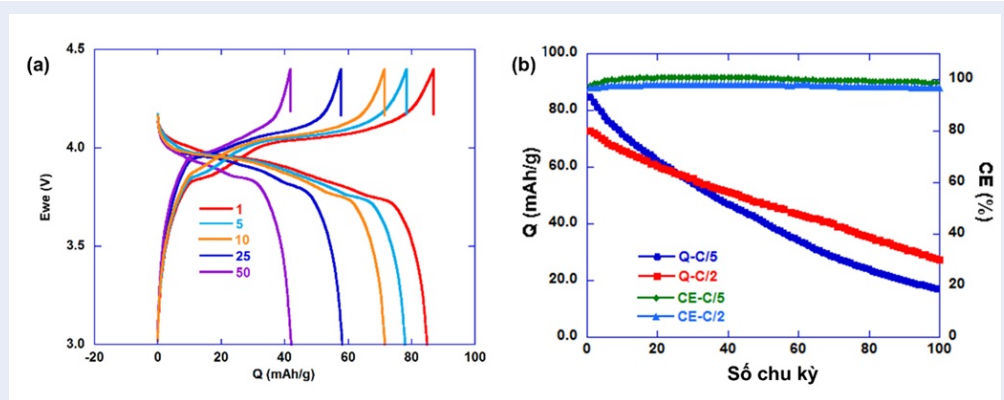
**Bảng 3:** Dung lượng của bán pin LMO||Li trong hệ điện giải với các hàm lượng phụ gia FEC khác nhau.

Hệ điện giải	Dung lượng phóng chu kỳ 1 (mAh/g)	Hiệu suất Coulomb chu kỳ 1 (%)	Hiệu suất duy trì dung lượng sau 50 chu kỳ (%)
LiPF <sub>6</sub>	113,5	96,7	86,3
FEC1%	116,7	92,3	76,9
FEC2%	110,2	99,1	89,2
FEC3%	112,7	90,0	80,9
FEC4%	114,6	90,4	85,5





**Hình 5:** Dung lượng phóng qua các chu kỳ (a) và hiệu suất Coulomb qua các chu kỳ (b) của bán pin LMO||Li ở tốc độ phóng sạc C/10 trong hệ điện giải chứa các loại muối lithi



**Hình 6:** (a) Đường cong phóng sạc pin hoàn chỉnh LMO||graphit. (b) Dung lượng phóng và hiệu suất Coulomb của pin hoàn chỉnh LMO||graphit qua các chu kỳ ở tốc độ dòng C/5 và C/2.

### Hiệu năng của pin hoàn chỉnh

Hệ điện giải nền 1 M LiClO<sub>4</sub>/EC:DMC (1:1) cho kết quả tốt nhất trong bán pin LMO||Li nên tiếp tục khảo sát tính năng trong pin hoàn chỉnh với cực âm là graphite thương mại (Hình 6). Pin hoàn chỉnh LMO||graphit với hệ điện giải này cho dung lượng phóng đầu với dòng đạt 87,1 mAh/g (C/5)-73,52 (C/2) (chỉ đạt 66,99-56,55% so với dung lượng phóng đầu của bán pin) (Hình 6a). Sau 100 chu kỳ phóng sạc, với dòng C/5, dung lượng còn lại 17,24 mAh/g, giữ được 19,79% dung lượng phóng sạc đầu. Trong khi đó, đối với dòng sạc C/2, dung lượng giữ được sau 100 chu kỳ đạt 37,33% (27,37%) so với chu kỳ đầu (Hình 6b). Khi tăng dòng sạc, thời gian ở mỗi chu kỳ giảm đồng thời làm giảm thời gian xảy ra các phản ứng phụ trong pin. Tuy nhiên, vấn đề khác gặp phải là giới hạn khuếch tán do quá trình chuyển chất chậm hơn quá trình chuyển điện tích. Ảnh hưởng của quá thể thể hiện rõ rệt qua sự thay đổi của đường cong phóng sạc (vùng

thể phẳng của phần sạc tăng) khi tăng dòng trong quá trình đo. Đây là hai xu hướng tác động ngược nhau đến dung lượng và khả năng giữ dung lượng pin qua các chu kỳ do cần được xem xét. Ngoài ra, LiClO<sub>4</sub> không bền ở khi sử dụng ở nhiệt độ cao và dòng cao<sup>5</sup> cũng có thể là nguyên nhân gây ra sự giảm dung lượng đáng kể ở pin hoàn chỉnh qua các chu kỳ. Khả năng giữ dung lượng của pin hoàn chỉnh rất thấp so với bán pin (bán pin giữ được 77,53%, trong khi pin hoàn chỉnh chỉ 58,85% dung lượng sau 100 chu kỳ, với cùng hệ điện giải). Nguyên nhân, đối với pin hoàn chỉnh LMO||graphit, sự hòa tan Mn<sup>3+</sup> xảy ra mạnh với cơ chế hòa tan - dịch chuyển - lắng đọng (DMD, dissolve-migrate-deposit), Mn<sup>3+</sup> sau khi hòa tan tạo sản phẩm Mn<sup>2+</sup> và MnO<sub>2</sub> dạng rắn, Mn<sup>2+</sup> tiếp tục khuếch tán đến cực âm và có thể bị khử thành Mn<sup>14</sup>. Tuy nhiên với kết quả từ nhóm nghiên cứu Jun cho thấy có sự trao đổi ion giữa LiF và Mn<sup>2+</sup> làm giảm tính ổn định của lớp SEI ở anode dựa trên kết quả phân tích XAS

và XPS<sup>15,16</sup>.

## THẢO LUẬN

Phụ gia trong hệ điện giải thường có vai trò: (i) Cải thiện các tính chất của hệ điện giải (độ dẫn ion, độ bền oxy hóa-khử, độ nhớt...); (ii) Tăng tính an toàn; (iii) Hình thành lớp thụ động trên bề mặt điện cực<sup>17</sup>. Đối với vật liệu LMO, việc sử dụng phụ gia cần thiết cho cả bán pin lẫn pin hoàn chỉnh với anode graphit, lớp thụ động ổn định (cả SEI và CEI) giúp hạn chế sự hòa tan của kim loại chuyển tiếp và bảo vệ bề mặt điện cực không bị ăn mòn, ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng duy trì dung lượng của pin. LiPF<sub>6</sub> là muối được sử dụng trong hầu hết hệ điện giải cho LIB, với ưu điểm bền, hòa tan và có độ dẫn ion tốt trong các hệ dung môi alkyl carbonat, tuy nhiên, nó có nhược điểm là giá thành cao và khá nhạy cảm với các thành tạp chất trong hệ điện giải<sup>10</sup>. VC là phụ gia tốt cho sự hình thành CEI ở cathode lẫn SEI anode trong nhiều nghiên cứu<sup>2,7</sup>. Khi sử dụng phụ gia LiBOB, thường tạo thành lớp thụ động dày trên bề mặt điện cực, làm chậm động học khuếch tán của ion Li<sup>+</sup>, hàm lượng LiBOB thường từ 1-10% theo khối lượng<sup>18</sup>.

LiPF<sub>6</sub> nhạy ẩm, tương tác với H<sub>2</sub>O (trong hệ dung môi) tạo thành HF qua các phương trình: (i) LiPF<sub>6</sub> → LiF + PF<sub>5</sub>, (ii) PF<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O → PF<sub>3</sub>O + 2HF, nhóm PF<sub>5</sub> là acid Lewis mạnh, có thể phản ứng tạo HF theo nhiều cách gây nên tính acid của điện giải, ảnh hưởng lớn đến quá trình hòa tan của kim loại chuyển tiếp trong cấu trúc của LMO. Ngoài ra, nhóm PF<sub>5</sub> còn xúc tác cho quá trình mở vòng của EC, tạo thành poly(ethylen carbonat) (PEC) hoặc poly(ethylen oxide) (PEO)<sup>3,7</sup>. LiTFSI được quan tâm nghiên cứu để ứng dụng trong LIB vì không nhạy ẩm, nhờ đó cải thiện được độ bền và duy trì tính chất hóa học của hệ điện giải. Nghiên cứu của Dahbi và cộng sự<sup>19</sup> cho thấy với cùng hệ dung môi EC-DMC, theo định luật Walden, khi sử dụng muối LiTFSI đã cho độ dẫn ion tốt hơn so với muối LiPF<sub>6</sub>.

Pin hoàn chỉnh cho kết quả bước đầu tốt khi dung lượng phóng đầu tiên gần bằng bán pin tuy nhiên vẫn để dung lượng giảm nhanh qua các chu kỳ do chưa được khắc phục. Ổn định lớp thụ động SEI có thể là chìa khóa tăng độ bền của pin, khi SEI có liên hệ trực tiếp đến hai nguyên nhân nhân chính gây giảm dung lượng pin: sự thất thoát Li và sự hòa tan kim loại chuyển tiếp.

## KẾT LUẬN

Việc thay đổi phụ gia đối với hệ điện giải 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC (1:1) cho thấy FEC với hàm lượng 2 %wt giúp bán pin LMO||Li duy trì dung lượng theo

chu kỳ tốt nhất (89,2%) so với các phụ gia được khảo sát. Với các loại muối lithi khác nhau, hệ điện giải sử dụng muối LiClO<sub>4</sub> tương thích nhất với vật liệu LMO trong nghiên cứu này với dung lượng phóng đầu đạt 130 mAh/g và sau 50 chu kỳ, dung lượng giữ được 85,7%. Bước đầu khảo sát pin hoàn chỉnh LMO||graphit trong hệ điện giải 1 M LiClO<sub>4</sub>/EC-DMC (1:1) với các tốc độ dòng C/5 và C/2 cho thấy dung lượng giảm nhanh qua các chu kỳ, do đó cần thiết phải sử dụng thêm một số phụ gia như FEC và VC để làm bền lớp CEI ở liên diện điện cực dương - điện giải để tránh sự oxy hóa hay phân hủy liên tiếp chất điện giải. Nghiên cứu hướng đến là sử dụng phụ gia FEC với hàm lượng 2wt% cho hệ điện giải với muối LiPF<sub>6</sub> hay LiClO<sub>4</sub> nồng độ 1 M trong hệ dung môi EC-DMC (1:1) cho pin hoàn chỉnh LMO||graphit.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Đổi mới Sáng tạo VINIF qua Đề tài nghiên cứu mã số VINIF.2020.NCUD.DA039.

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

CV Cyclic voltammetry  
 CEI Cathode electrolyte interphase  
 DMC Dimethyl carbonat  
 EC Ethylen carbonat  
 EIS Phổ tổng trở điện hóa (Electrochemical impedance spectroscopy)  
 FEC Fluoroethylen carbonat  
 LIB Pin sạc Li-ion (Lithium ion battery)  
 LiBoB Lithium bis(oxalato) borat  
 LiTFSI Lithium bis(trifluoromethansulfonyl) imid  
 LSV Quét thế tuyến tính (Linear sweep voltammetry)  
 NMP N-methylpyrrolidon  
 PVdF-HFP Poly(vinyliden fluoride)-co-hexafluoropropylene  
 VC Vinyl carbonat

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

## ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Thị Bảo Ngọc: thực hiện thí nghiệm, thu thập kết quả, chuẩn bị bản thảo  
 Trương Thị Thanh Tuyền: thực hiện thí nghiệm, thu thập kết quả  
 Nguyễn Trương Nhật Ni: thực hiện thí nghiệm  
 Nguyễn Văn Hoàng, Trần Văn Mẫn, Lê Mỹ Loan Phụng: đóng góp chuyên môn, chỉnh sửa và hoàn thiện bản thảo

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Lee MJ, Lee S, Oh P, Kim Y, Cho J. High performance LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials grown with epitaxial layered nanostructure for Li-ion batteries. *Nano Lett.* 2014;14(2):993-999;PMID: 24392731. Available from: <https://doi.org/10.1021/nl404430e>.
- Zuo X., Wu J., Fan C., Lai K., Liu J., Nan J. Improvement of the thermal stability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphite cells with methylene methanedisulfonate as electrolyte additive. *Electrochimica Acta.* 2014;130:778-784; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.106>.
- Wang X-T, Gu Z-Y, Li W-H, Zhao X-X, Guo J-Z, Du K-D, Luo X-X, Wu X-L. Regulation of cathode-electrolyte interphase via electrolyte additives in lithium ion batteries. *Chem - An Asian J.* 2020;15(18):2803-2814;PMID: 32543733. Available from: <https://doi.org/10.1002/asia.202000522>.
- Wen W, Ju B, Wang X, Wu C, Shu H, Yang X. Effects of magnesium and fluorine co-doping on the structural and electrochemical performance of the spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials. *Electrochimica Acta.* 2021;147:271-278; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.115>.
- Aurbach D, Markovsky B, Salitra G, Markevich E, Talyosoff Y, Koltypin M, Nazar L, Ellis B, Kovacheva D. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2007;165(2):491-499; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.025>.
- Zhang SS. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2006;162(2):1379-1394; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>.
- Li B, Wang Y, Rong H, Wang Y, Liu J, Xing L, Xu M, Li W. A novel electrolyte with the ability to form a solid electrolyte interface on the anode and cathode of a LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphite battery. *J Mater Chem A.* 2013;1:12954-12961; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ta13067c>.
- Li X, Liu L, Li S, Guo L, Li B, Zhang G. Improving cyclic stability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphite battery under elevated temperature by using 1, 3-propane sultone as electrolyte additive. *Front Mater.* 2020;7:263; Available from: <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00263>.
- Ryou M-H, Han G-B, Lee YM, Lee J-N, Lee DJ, Yoon YO, Park J-K. Effect of fluoroethylene carbonate on high temperature capacity retention of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphite Li-ion cells. *Electrochimica Acta.* 2010;55(6):2073-2077; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.036>.
- Marom R, Haik O, Aurbach D, Halalay IC. Revisiting LiClO<sub>4</sub> as an electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2010;157(8):A972; Available from: <https://doi.org/10.1149/1.3447750>.
- Lu Z, Yang L, Guo Y. Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis. *J Power Sources.* 2006;156(2):555-559; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.085>.
- Matsumoto K, Inoue K, Nakahara K, Yuge R, Noguchi T, Utsumi K. Suppression of aluminum corrosion by using high concentration LiTFSI electrolyte. *J. Power Sources.* 2013;231:234-238; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.028>.
- Nazri M. Liquid electrolytes: some theoretical and practical aspects, in: Nazri GA, Pistoia G, Lithium batteries, Springer, USA, 2009, pp. 509-529; Available from: [https://doi.org/10.1007/978-0-387-92675-9\\_17](https://doi.org/10.1007/978-0-387-92675-9_17).
- Appiah WA, Ryou M-H, Lee YM. A physics-based model capacity fade analysis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphite cell at different temperatures. *J Electrochem. Soc.* 2019;166:A5109-A5116; Available from: <https://doi.org/10.1149/2.0161903jes>.
- Zhan C, Lu J, Kropf AJ, Wu T, Jansen AN, Sun Y-K, Qiu X, Amine K. Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganese-carbon systems. *Nat Commun.* 2013;4:2437;PMID: 24077265. Available from: <https://doi.org/10.1038/ncomms3437>.
- Choa J, Thackeray MM. Structural changes of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel electrodes during electrochemical cycling. *J Electrochem Soc.* 1999;146:3577-3581; Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1392517>.
- Xu J, Hu E, Nordlund D, Mehta A, Ehrlich SN, Yang X-Q, Tong W. Understanding the degradation mechanism of lithium nickel oxide cathodes for Li-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016;8(46):31677-31683;PMID: 27802012. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11111>.
- Xiong S, Kai X, Hong X, Diao Y. Effect of LiBOB as additive on electrochemical properties of lithium-sulfur batteries. *Ionics.* 2012;18(3):249-254; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11581-011-0628-1>.
- Dahbi M, Ghamouss F, Tran-Van F, Lemordant D, Anouti M. Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF<sub>6</sub> electrolytes for electrochemical storage. *J. Power Sources.* 2011;196(22):9743-9750; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.071>.



# Evaluating the impact of additives and lithium salts on the performance of spinel cathode material $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Nguyen Thi Bao Ngoc<sup>1</sup>, Truong Thi Thanh Tuyen<sup>1</sup>, Nguyen Truong Nhat Ni<sup>1,2</sup>, Nguyen Van Hoang<sup>1,3</sup>, Tran Van Man<sup>1,2,3</sup>, Le My Loan Phung<sup>1,2,3,\*</sup>



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

<sup>1</sup>Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam

<sup>2</sup>Department of Physical Chemistry, VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam

<sup>3</sup>Viet Nam National University Ho Chi Minh City (VNUHCM), Ho Chi Minh City, Viet Nam

## Correspondence

**Le My Loan Phung**, Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam

Department of Physical Chemistry, VNUHCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Viet Nam

Viet Nam National University Ho Chi Minh City (VNUHCM), Ho Chi Minh City, Viet Nam

Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 21-3-2021
- Accepted: 30-9-2021
- Published: 06-11-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i4.1043



## Copyright

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



## ABSTRACT

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel structure was considered as the cathode material to replace  $\text{LiCoO}_2$  for high voltage lithium-ion batteries, however, its main drawback was poor cycling due to dissolution of manganese and structural instability. One of the effective solutions is to find out a suitable electrolyte composition and additive to reduce the manganese dissolution and to prevent the side reaction between the electrode material and the electrolyte. In this study, we investigated the impact of using fluoroethylene carbonate (FEC), vinyl carbonate (VC), lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) as additives for the electrolyte of 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$  (1:1) and different salts such as:  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{LiTFSI}$  for commercial carbonate solvent of  $\text{EC}:\text{DMC}$  (1:1) on the improvement of the cyclic stability and electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes. The results showed that the addition of FEC did not affect the initial capacity but increased significantly the cycle stability of the material. In particular, the discharge capacity maintained 91% of initial value after 20 cycles in the electrolytes containing 2 %wt and 3 %wt FEC, respectively. However, further increase of FEC content induced the polarization of the charge discharge curves as well as the increase of the electrode - electrolyte interface resistance which were responsible for the cycling performance decline. Among tested salts,  $\text{LiClO}_4$  was the best electrolytic one for  $\text{EC}:\text{DMC}$  (1:1) based-electrolyte that enhanced the initial discharge capacity roughly 20 mAh/g. In addition, preliminary results on the full-cell of graphite||LMO achieved the discharge capacity of 87.09 mAh/g (at C/5) and 73.52 mAh/g (at C/2) which is about 66.99 % the initial discharge capacity obtained at C/5 of the half-cell LMO|Li).

**Key words:** additives, electrolytes, FEC,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Li-ion batteries, lithium salts

**Cite this article :** Ngoc N T B, Tuyen T T T, Ni N T N, Hoang N V, Man T V, Phung L M L. Evaluating the impact of additives and lithium salts on the performance of spinel cathode material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1618-1626.