

Tính năng phóng sạc của vật liệu cathode $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ trong pin sạc Na-ion hoàn chỉnh với các hệ điện giải chứa chất điện giải carbonate

Nguyễn Văn Hoàng^{1,2,3}, Nguyễn Lê Minh¹, Trần Văn Mẫn^{1,2}, Trần Thanh Nhân², Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2,*}



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

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

²Phòng Thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

³Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh

Liên hệ

Lê Mỹ Loan Phụng, Bộ môn Hóa Lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

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

Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 12-3-2020
- Ngày chấp nhận: 19-8-2020
- Ngày đăng: 17-10-2020

DOI: 10.32508/stdjns.v4i4.893



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

Tính năng điện hóa của pin sạc không chỉ quyết định bởi vật liệu điện cực mà còn phụ thuộc rất nhiều vào hệ điện giải sử dụng (gồm cả muối và dung môi). Việc tìm ra hệ điện giải có thể tương thích được với cả vật liệu điện cực dương và âm là một trong các vấn đề cần giải quyết để tăng hiệu năng của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh. Trong các vật liệu với tỷ lệ khác nhau của Ni/Mn/Co, $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) thể hiện mức độ ổn định dung lượng tốt nhất. Bên cạnh đó, các vật liệu anot carbon như cacbon cứng (HC) có triển vọng vì giá thành thấp và dung lượng riêng theo khối lượng hoặc thể tích cao. Trong nghiên cứu này, tính năng điện hóa của pin hoàn chỉnh với cực âm là cacbon cứng (HC) và $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) là cực dương được khảo sát khi sử dụng các hệ điện giải carbonate với 2wt%FEC làm phụ gia. Vật liệu điện cực dương NMC được tổng hợp bằng quy trình sol-gel kết hợp nung pha rắn ở 900°C trong 12 giờ. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy trong vật liệu tồn tại hai cấu trúc lớp đồng phát triển là O3 và P2; trong đó pha O3 có hàm lượng cao. Pha tạp NiO cũng hiện diện trong mẫu với hàm lượng không đáng kể. Trong bán pin sử dụng natri kim loại làm anot, vật liệu đều thể hiện đường cong phóng sạc bậc thang đặc trưng trong tất cả các hệ điện giải. Dung lượng riêng tốt nhất đạt được khoảng 106 mAh/g và duy trì dung lượng ổn định sau 50 chu kỳ phóng sạc đối với hệ điện giải NaClO_4 1 M/PC+2wt%FEC. Tuy nhiên, trong mô hình pin hoàn chỉnh, hệ điện giải này thể hiện tính không tương thích với vật liệu điện cực âm HC nên pin hoàn chỉnh chỉ đạt dung lượng riêng thấp, khoảng 30 mAh/g và giảm nhanh sau một số chu kỳ. Nhận thấy rằng các hệ điện giải không sử dụng PC hoặc hàm lượng PC thấp giúp cải thiện dung lượng và tuổi thọ của pin. Kết quả là với hệ điện giải NaClO_4 1M/EC-DMC (1:1) + 2wt%FEC, pin hoàn chỉnh HC||NaNMC đạt dung lượng riêng 90 mAh/g và duy trì hơn 90% dung lượng sau 50 chu kỳ. Full-cell cũng thể hiện tốc độ phóng sạc cao lên đến 2C với dung lượng đạt được 55 mAh/g.

Từ khóa: tính năng phóng sạc, $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, pin hoàn chỉnh, pin sạc Na-ion, propylene carbonate

GIỚI THIỆU

Xã hội hiện đại với các thiết bị điện tử và xe điện có nhu cầu rất lớn về nguồn điện hóa học để đảm bảo nguồn cung năng lượng. Vì vậy pin sạc đã trở thành một bộ phận chính yếu trong các thiết bị điện thoại, máy tính xách tay... Pin sạc Li-ion (LIB) từ khi ra đời đã thể hiện các ưu điểm vượt trội hơn so với các dòng pin sạc khác là kích thước nhỏ gọn, dung lượng lưu trữ rất lớn, tuổi thọ phóng sạc dài do vậy có thị trường ngày càng lớn. Trong tương lai, các nguồn năng lượng hóa học có mật độ năng lượng lớn như LIB nhờ ưu thế sức điện động và dung lượng riêng cao sẽ được sử dụng cho các thiết bị cần công suất lớn hơn như xe điện hay hệ thống lưu trữ và hòa điện lưới. Tuy nhiên, sự phát triển của LIB hiện nay dù vẫn đang tiếp tục cải tiến nhưng gần như đã chạm giới hạn về vật liệu đồng thời đã có những thách thức về việc thiếu hụt kim loại

lithium nếu tiếp tục phát triển trên quy mô lớn các sản phẩm LIB cho xe điện, trạm lưu trữ^{1,2}. Trong bối cảnh đó, việc tiếp tục tìm kiếm các nguồn năng lượng hóa học mới thay thế là quan trọng và pin sạc trên cơ sở sodium được xem là ứng viên có triển vọng lớn.

Pin sạc Na-ion (NIB) có thành phần hóa học tương tự với LIB nhưng sử dụng ion Na^+ để mang điện tích cho phép giải quyết được vấn đề nguồn nguyên liệu, giảm giá thành của pin đến mức dễ chấp nhận hơn vì sự sẵn có của kim loại và hợp chất sodium³⁻⁶. Vật liệu điện cực dương sử dụng cho NIB vẫn kế thừa các nghiên cứu của LIB trước đây với các cấu trúc lớp, spinel, olivine... Các vật liệu cấu trúc lớp có khả năng ứng dụng rộng rãi hơn vì có dung lượng riêng lớn, điện thế cao và tính linh hoạt trong việc điều chỉnh tính chất điện hóa thông qua điều chỉnh thành phần điện cực^{5,7-10}.

Trích dẫn bài báo này: Hoàng N V, Minh N L, Mẫn T V, Nhân T T, Phụng L M L. Tính năng phóng sạc của vật liệu cathode $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ trong pin sạc Na-ion hoàn chỉnh với các hệ điện giải chứa chất điện giải carbonate. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):744-752.

Vật liệu $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) là vật liệu được phát triển từ vật liệu của LIB thương mại $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Vật liệu này có dung lượng riêng cao, 110–140 mAh/g tùy theo vùng thế hoạt động và tính ổn định cấu trúc cao hơn so với các thành phần khác^{11,12}. Tuy nhiên, vật liệu này có đặc tính chuyển pha phức tạp và độ nhạy âm cao đòi hỏi nghiêm ngặt trong bảo quản và chế tạo điện cực^{12–14}. Mặc dù vậy, sự đa dạng trong thành phần pha của vật liệu gần như không làm thay đổi tính chất điện hóa của nó. Sử dụng phương pháp tổng hợp sol-gel có khả năng chế tạo vật liệu điện cực với kích thước đồng đều, kích thước nano và có khả năng áp dụng được cho vật liệu NMC^{15,16}.

Ngoài việc chú trọng tổng hợp được vật liệu điện cực dương có cấu trúc mong muốn, nghiên cứu tính chất điện hóa trong pin hoàn chỉnh là bước quan trọng để đánh giá đúng khả năng sử dụng thực tế của vật liệu và hiệu năng của chúng^{17–19}. Hiệu năng của pin hoàn chỉnh có thể bị ảnh hưởng từ việc lựa chọn chất điện giải vì một số chất điện giải có thể thích hợp cho điện cực dương trong khi một số khác thích hợp cho điện cực âm. Do vậy, nghiên cứu này tập trung vào tổng hợp và đánh giá vật liệu NMC trong NIB dạng bán pin và pin hoàn chỉnh với điện cực âm là cacbon cứng (hard carbon, HC); bên cạnh đó, bước đầu đánh giá ảnh hưởng của dung môi propylene carbonate (PC) đến tính chất điện hóa của pin hoàn chỉnh.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Tổng hợp vật liệu điện cực NMC

Quy trình sol-gel để tổng hợp tiền chất gồm các bước được trình bày sau đây. NaOH (Merck, >99%) cùng với các muối kim loại chuyển tiếp $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >99%) và tác nhân tạo phức là citric acid (Merck, >99%) được cân theo tỷ lệ hợp thức được hòa tan vào một lượng vừa đủ nước cất sau đó đun nóng đến 80°C trên bếp từ có khuấy ở tốc độ 300 rpm. Khi dung dịch gần bão hòa, thêm hóa dung dịch bằng dung dịch NH_3 25% đến khi pH trong khoảng 6–7 thì dừng và tiếp tục khuấy đến khi xuất hiện gel trong suốt màu tím nhạt. Gel sau đó được nung ở 400°C trong 24 giờ để phân hủy thành hỗn hợp tiền chất gồm các pha trung gian và oxide kim loại. Hỗn hợp tiền chất được nghiền mịn và bảo quản trong bình hút ẩm.

Trong giai đoạn phản ứng pha rắn, bột tiền chất được cho vào chén nung nhôm oxide và gia nhiệt ở tốc độ $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ đến 900°C và giữ trong 12 giờ. Sau đó, chén nung được lấy ra khỏi lò và đem vào buồng chuyển tiếp của buồng thao tác chân không (glovebox, GP Campus - Jacomex) để làm nguội về nhiệt độ

phòng bằng khí argon. Sản phẩm được nghiền mịn và bảo quản trong môi trường khí argon của glovebox.

Phân tích cấu trúc và hình thái của vật liệu

Vật liệu tổng hợp được phân tích bằng Nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định thành phần pha trên thiết bị D8 Advanced – Bruker tại Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh. Mẫu được phân tích bởi bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) và được quét với tốc độ $0,02^\circ/0,25\text{s}$ trong khoảng $2\theta = 10–70^\circ$. Giản đồ nhiễu xạ được xử lý trừ nền, loại bỏ ảnh hưởng của K_β và so sánh với giản đồ chuẩn trên phần mềm X'pert Highscore Plus phiên bản 3.0. Thông số mạng được tính bằng phần mềm Celref phiên bản 3.0.

Vật liệu được đánh giá hình thái, cấu trúc hạt, và bề mặt thu được bằng phương pháp Hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy S4800 – Hitachi, Nhật Bản. Sự phân bố của các nguyên tố và thành phần của vật liệu được phân tích từ kết quả Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) (H-7593 – Horiba). SEM và EDX được thực hiện tại Trung tâm Nghiên cứu triển khai, Khu công nghệ cao TP. Hồ Chí Minh.

Đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu NMC

Màng điện cực dương phủ trên lá Al được chế tạo bằng kỹ thuật Doctor Blade. Hỗn hợp điện cực được chuẩn bị gồm vật liệu điện cực NMC, carbon dẫn C65 và chất kết dính poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene (PVdF-HFP) theo tỷ lệ 80:15:5 được phối trộn bằng kỹ thuật lắc với bi sắt trong một lượng vừa đủ dung môi N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) đến khi tạo hỗn hợp đồng nhất có độ nhớt phù hợp. Màng Al được sấy ở 100°C trong 12 giờ, sau đó đục thành màng điện cực tròn đường kính 12 mm, mật độ $4\text{--}5 \text{ mg/cm}^2$.

Pin mô hình cúc áo CR2032 được sử dụng để đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu trong bán pin và pin hoàn chỉnh. Trong bán pin, điện cực dương là màng điện cực được chế tạo như trên, điện cực âm là sodium kim loại (Sigma Aldrich, 99,9%, dạng viên ngâm trong dầu hỏa) và hai điện cực được ngăn cách bởi hai màng lọc thủy tinh Whatman tẩm chất điện giải. Pin hoàn chỉnh cũng được lắp ráp tương tự nhưng sử dụng màng điện cực âm là HC (Kuranode, $9 \mu\text{m}$, Seino, Nhật Bản) thay cho anot sodium. Màng điện cực âm HC đường kính 12 mm cũng được chế tạo trên lá Al bằng kỹ thuật Doctor Blade sử dụng chất kết dính PVdF theo quy trình tương tự màng điện cực dương với tỷ lệ HC: carbon dẫn C65: chất kết dính = 90:5:5. Mật độ vật liệu hoạt điện trên lá Al là $2,5\text{--}2,7 \text{ mg/cm}^2$. Tỷ lệ khối lượng vật liệu hoạt điện trên điện

cực dương và điện cực âm là khoảng 1,6. Quá trình lắp pin được thực hiện trong glovebox để tránh ảnh hưởng của oxy và hơi ẩm.

Chất điện giải để sử dụng cho bán pin và pin hoàn chỉnh là dung dịch NaClO_4 1 M hòa tan trong các dung môi carbonate như thể hiện trong Bảng 1.

Tính chất điện hóa của các pin được đánh giá bằng kỹ thuật phóng xạ dòng cố định trên thiết bị đo điện hóa đa năng 16 kênh MPG-2 – Biologics, Pháp. Tốc độ phóng/xạ là C/10 và thay đổi từ C/10 đến 2C để đánh giá tốc độ phóng xạ. 1C = 238 mA/g, tương ứng với tốc độ nạp là 1 mol ion Na^+ vào một mol vật liệu hoạt điện trong một giờ. Vùng thế phóng xạ của bán pin là 2-4 V (so với Na^+/Na) và của pin hoàn chỉnh là 1,5-3,85 V.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc lớp được hình thành từ phản ứng giữa các tiền chất sodium và kim loại chuyển tiếp trong đó các nguyên tử oxy sắp xếp lục phương xếp chặt và các ion sodium và kim loại chuyển tiếp luân phiên lấp đầy vào các lỗ trống bát diện giữa các lớp liên kế. Sự hình thành cấu trúc lớp có thể được đánh giá bằng phương pháp XRD.

Hình 1 trình bày kết quả phân tích XRD của vật liệu tổng hợp. Các mũi nhiễu xạ được đánh dấu phù hợp với giản đồ chuẩn của pha O3 (PDF No. 00-054-0887) và P2 (PDF No. 01-071-1281). Pha O3 và P2 là các dạng khác nhau của cấu trúc lớp trong đó ion Na^+ có số phối trí 6 với các nguyên tử oxygen giữa hai lớp liên kế có thể có cấu hình bát diện trong pha O3 hoặc lăng trụ trong pha P2 do sự trượt lên nhau giữa các lớp²⁰. Dựa vào cường độ peak có thể nhận thấy pha O3 chiếm hàm lượng lớn hơn nhiều so với pha P2. Ngoài ra, mũi nhiễu xạ được kí hiệu * xuất hiện tại vị trí 2θ 37° , 43° và 63° cho thấy sự hiện diện của NiO. Hàm lượng các pha tạp P2 và NiO có thể đánh giá là khá thấp, khoảng 5% dựa vào cường độ tương đối của các peak chính của các pha. Như vậy, mẫu được tổng hợp có thành phần pha hoạt tính O3 chiếm hàm lượng lớn và hàm lượng pha tạp là không đáng kể. Pha O3 có kiểu ô mạng lục phương, nhóm không gian R-3m, thông số mạng được tính từ kết quả XRD là: $a = b = 2,9240 \text{ \AA}$; $c = 15,9649 \text{ \AA}$; $V = 118,21 \text{ \AA}^3$.

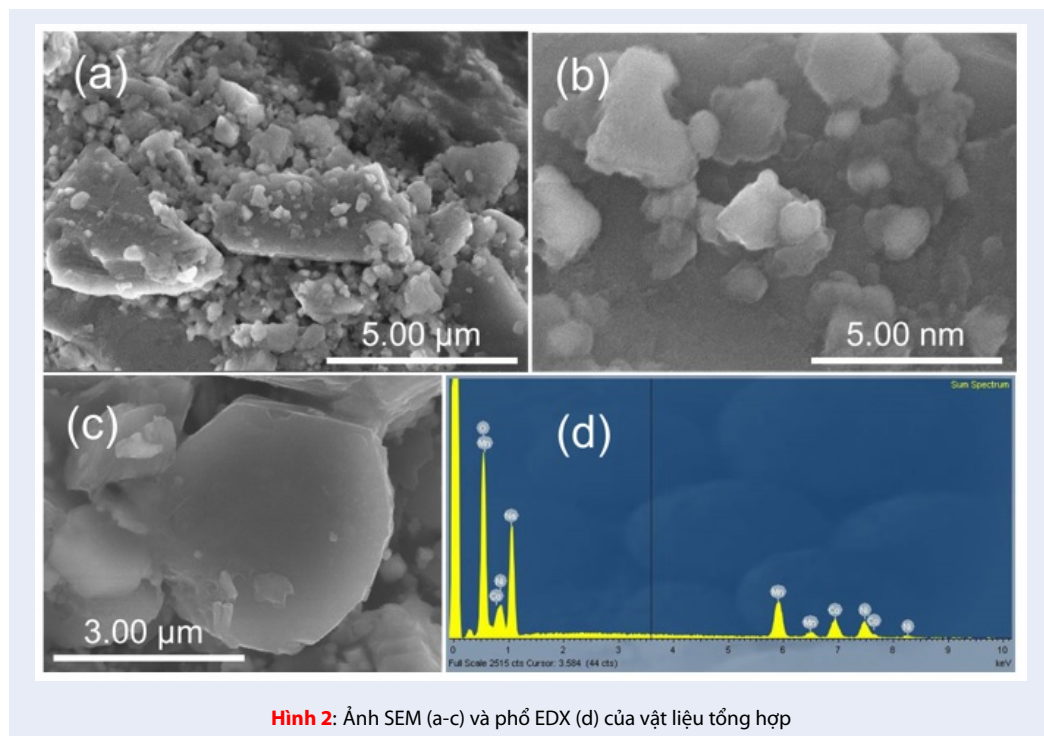
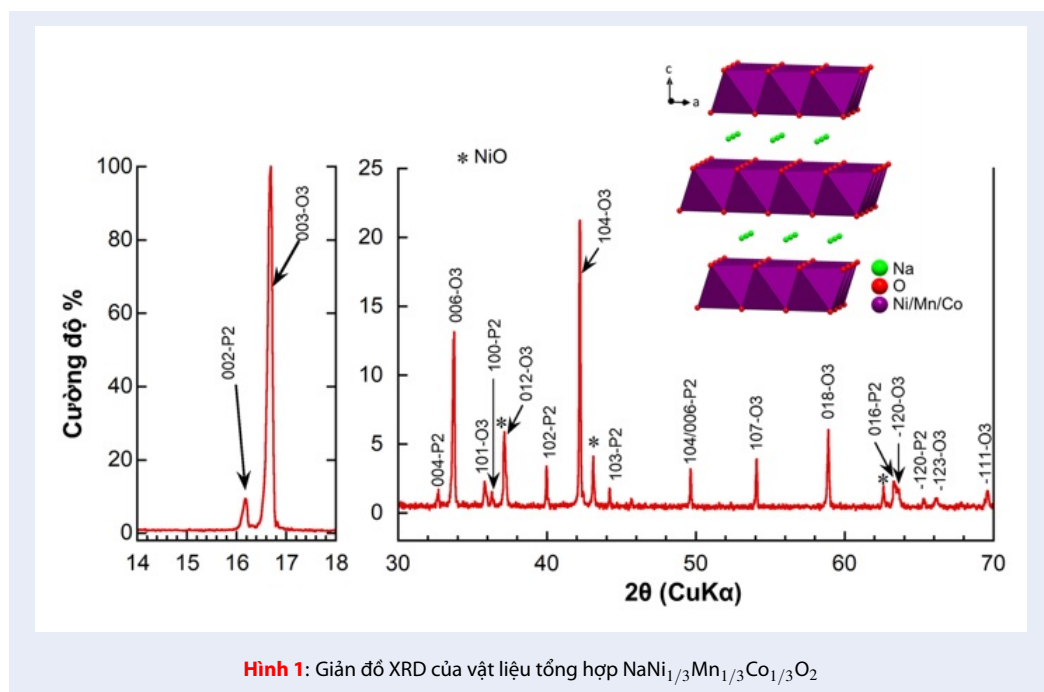
Hình thái bề mặt của vật liệu được xem xét trên ảnh SEM (Hình 2 a-c). Ảnh SEM cho thấy các hạt hình đa diện không đồng đều với kích thước vài micromet và được tạo thành từ sự kết lại của các hạt sơ cấp với kích thước nhỏ hơn. Do giai đoạn thực hiện nung pha rắn ở nhiệt độ cao nên sự phân bố kích thước hạt khá rộng, các hạt lớn kích thước vài micromet nằm xen kẽ với các hạt kích thước dưới 1 micromet.

Phân tích EDX (Hình 2 d) cho thấy sự có mặt đầy đủ của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp trong mẫu, gồm Ni, Mn và Co. Kết quả phân tích EDX cũng giúp xác định công thức của mẫu: $\text{Na}_{1.03}\text{Mn}_{0.35}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.30}\text{O}_{2.05}$, phù hợp với công thức mong muốn và tỉ lệ của các tiền chất.

Ở dạng bán pin, đường cong phóng xạ thu được trong các dung môi đều giống nhau với sự xuất hiện của các vùng thế phẳng cho thấy nhiều sự chuyển pha phức tạp trong quá trình hoạt động điện hóa của vật liệu^{12,21} (Hình 4 a). Dạng của đường cong phóng xạ không thay đổi sau nhiều chu kỳ phóng xạ liên tục, cho thấy cấu trúc ổn định không bị thay đổi trong suốt quá trình nạp/cải/giải phóng ion Na^+ (Hình 3). Dung lượng riêng của vật liệu trong các dung môi được thể hiện trong Hình 4 b. Dung lượng riêng ban đầu đạt được trong dung môi PC là 106 mAh/g. Dung lượng riêng của vật liệu gần như giảm khi giảm hàm lượng PC. Dung lượng riêng ổn định đạt được của các chất điện giải chứa dung môi EC-PC-DMC và EC-DMC lần lượt là 99 và 80 mAh/g. Khả năng duy trì dung lượng riêng của điện cực gần như không phụ thuộc vào dung môi điện giải. Dung lượng riêng của vật liệu NMC đều duy trì trên 90% giá trị ổn định sau 50 chu kỳ phóng xạ liên tục (Hình 4 b). Khả năng duy trì dung lượng riêng cao của vật liệu NMC do vùng thế phóng xạ thích hợp, phù hợp với các nghiên cứu trước^{11,12}.

Tuy nhiên, với hệ pin hoàn chỉnh HC || NMC sử dụng chất điện giải chứa dung môi PC và hệ ba dung môi EC-PC-DMC có tính năng thấp hơn hẳn so với hệ bán pin (Hình 5 a-b). Đường cong phóng xạ bị biến dạng, quá thế tăng cao và dung lượng giảm mạnh sau 20 chu kỳ. Dung lượng riêng của pin đạt được khoảng 25 mAh/g (tính cho vật liệu NMC) ở chu kỳ 1 và giảm đến 15 mAh/g sau 20 chu kỳ trong dung môi PC. Tuy nhiên, để đạt được dung lượng này, pin hoàn chỉnh phải phóng điện đến thế thấp dưới đến 0,5 V. Trong dung môi EC-PC-DMC, pin hoàn chỉnh chỉ cung cấp dung lượng riêng khoảng 10 mAh/g. Kết quả này cho thấy chất điện giải chứa nhiều PC có khả năng không hỗ trợ tốt cho hoạt động của pin hoàn chỉnh. Điều này có thể do độ nhớt cao của PC làm tăng quá thế của anode HC và sự hình thành lớp bề mặt liên diện điện giải – điện cực (SEI, Solid Electrolyte Interface) trên HC không bền.

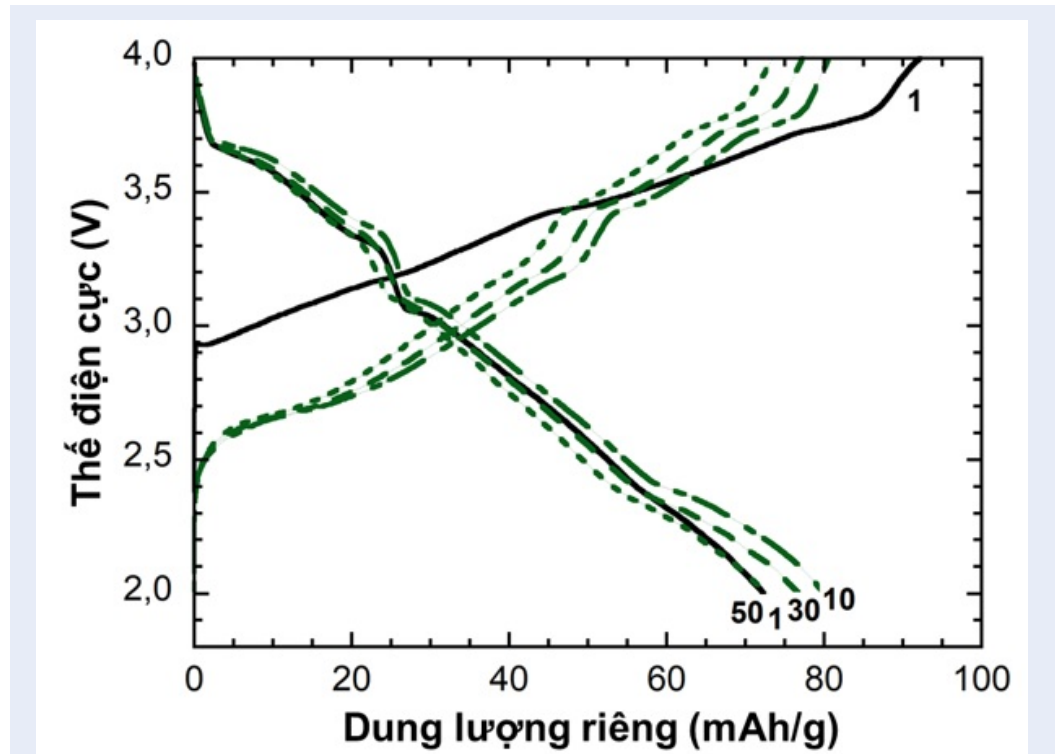
Khi thay đổi chất điện giải chứa dung môi EC-DMC (1:1) + 2 wt%FEC, có thể nhận thấy pin hoàn chỉnh HC||NMC hoạt động tốt, gần như đạt được giá trị như trong dung môi PC (Hình 5 b). Điều này có thể là do EC-DMC có độ dẫn cao và tương thích hơn với vật liệu anot HC^{22,23}. Dung lượng riêng đạt được gần 100 mAh/g và 95 mAh/g tương ứng ở tốc độ C/25



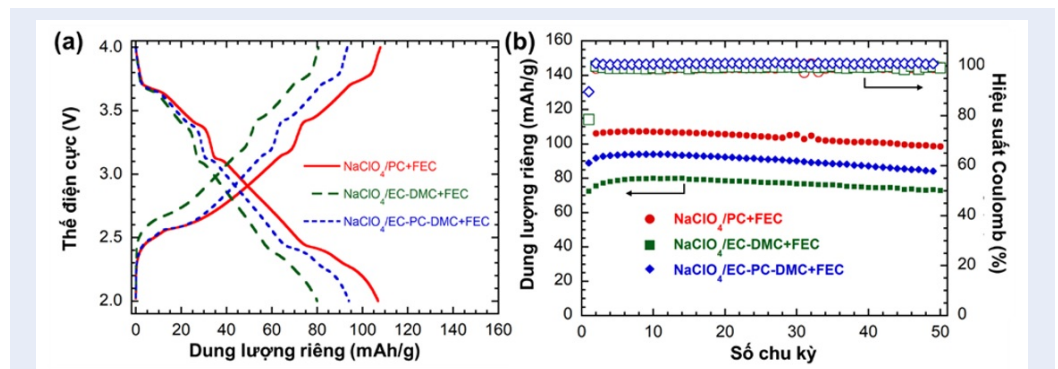
Bảng 1: Thành phần chất điện giải được sử dụng

STT	Muối	Dung môi	Phụ gia
1	NaClO ₄ 1M	PC	2wt%FEC
2	NaClO ₄ 1M	PC-EC-DMC (1:1:1) (v/v)	2wt%FEC
3	NaClO ₄ 1M	EC-DMC (1:1) (v/v)	2wt%FEC

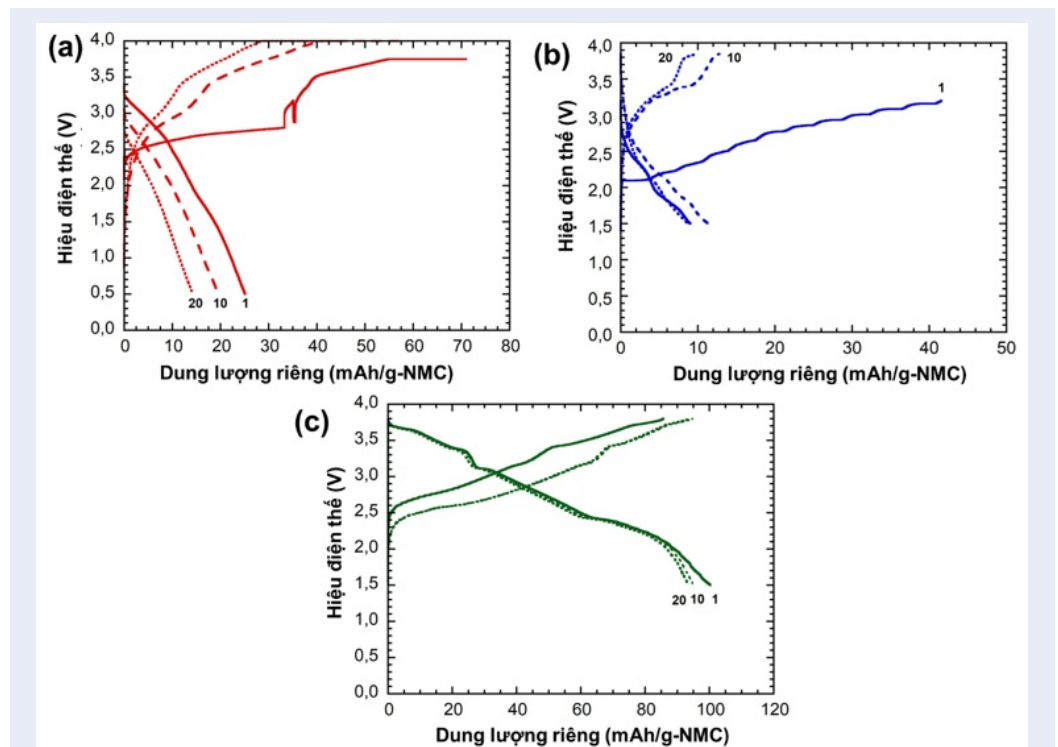
*Chú thích: PC: propylene carbonate, EC: etylen carbonat, DMC: dimetyl carbonat, FEC: fluoroetylen carbonate



Hình 3: Đường cong phóng sạc của vật liệu trong các chu kỳ ở tốc độ C/10 sử dụng chất điện giải NaClO₄1M/EC-DMC (1:1)+2wt%FEC ở dạng bán pin Na||NMC



Hình 4: Đường cong phóng sạc ở tốc độ C/10 trong chu kì 1 (a) và dung lượng riêng theo số chu kỳ (b) đối với bán pin Na||NMC sử dụng các hệ điện giải khác nhau



Hình 5: Tính năng điện hóa của pin hoàn chỉnh HC||NMC trong chất điện giải chứa dung môi PC (a), EC-PC-DMC (1:1:1) (b) và EC-DMC (1:1) (c)

và C/10 (tính cho vật liệu NMC). Dung lượng riêng của pin hoàn chỉnh vẫn duy trì ở 55 mAh/g khi tăng tốc độ dòng lên 2C. Ngoài ra, khi tốc độ dòng trở lại C/10, dung lượng riêng của pin hoàn chỉnh tăng trở lại giá trị ban đầu và tiếp tục duy trì tốt sau 50 chu kỳ (Hình 6).

KẾT LUẬN

Vật liệu NaNMC được tổng hợp thành công với cấu trúc pha chính là O3 và một lượng nhỏ pha P2 đồng kết tinh nhưng sự hiện diện của pha P2 gần như không ảnh hưởng đến dạng đường cong phóng sạc. Đối với hệ bán pin Na||NMC, dung lượng riêng đạt được tương ứng 106 mAh/g, 99 mAh/g và 80 mAh/g trong các chất điện giải chứa NaClO₄ nồng độ 1 M trong các dung môi EC-PC+ 2wt%FEC, EC-PC-DMC (1:1:1) + 2wt%FEC và EC-DMC (1:1) + 2wt%FEC. Tuy nhiên, pin hoàn chỉnh HC||NaNMC chỉ thể hiện hoạt động tốt trong dung môi EC-DMC (1:1) + 2wt%FEC với dung lượng riêng cao nhất 106 mAh/g và duy trì tốt trong 50 chu kỳ. Bước đầu cho thấy đây là dung môi thích hợp để nghiên cứu pin hoàn chỉnh với điện cực dương NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ và carbon cứng làm điện cực âm.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

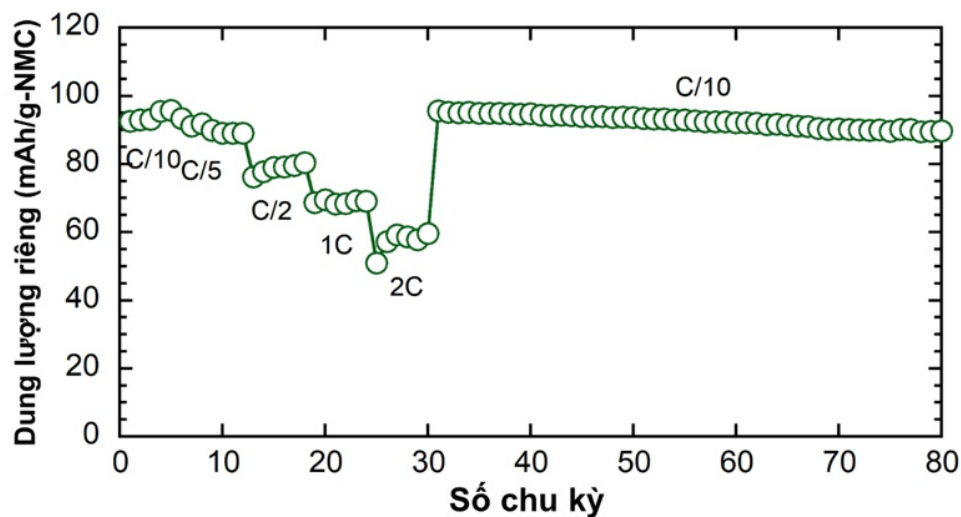
- DMC Dimetyl cacbonat
- EC Etylen cacbonat
- EDX Phổ tán xạ năng lượng tia X
- FEC Fluoroetylen cacbonat
- HC Carbon cứng
- LIB Pin sạc Li-ion
- NIB Pin sạc Na-ion
- NMC NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂
- NMP -metyl-2-pyrrolidon
- PC Propylen cacbonat
- PVdF-HFP Poly(vinyliden fluorua)-co-hexafluoropropylen
- SEM Hiển vi điện tử quét
- SEI Solid Electrolyte Interface
- XRD Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Lê Minh: thực hiện thí nghiệm, thu thập kết quả, xử lý kết quả;



Hình 6: Dung lượng riêng của pin hoàn chỉnh HC||NMC ở các tốc độ khác nhau. Chất điện giải NaClO₄ 1M/EC-DMC (1:1) + 2 wt% FEC

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

Nguyễn Thanh Nhân, Trần Văn Mẫn, Lê Mỹ Loan Phụng: đóng góp chuyên môn, chỉnh sửa bản thảo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh thông qua đề tài mã số NV2019-18-10.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy Environ Sci.* 2011;4(9):3243. Available from: <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>.
- Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J Power Sources.* 2010;195(9):2419–2430. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
- Ellis BL, Nazar LF. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 2012;16(4):168–177. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.04.002>.
- Zhou H. New energy storage devices for post lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci.* 2013;6(8):2256. Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ee90024j>.
- Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S. Research development on sodium-ion batteries. *Chem Rev.* 2014;14(23):11636–11682. PMID: 25390643. Available from: <https://doi.org/10.1021/cr500192f>.
- Nithya C, Gopukumar S. Sodium ion batteries: a newer electrochemical storage. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ.* 2015;4(3):253–278. Available from: <https://doi.org/10.1002/wene.136>.
- Liu Y, Liu X, Wang T, Fan LZ, Jiao L. Research and application progress on key materials for sodium-ion batteries. *Sustain Energy Fuels.* 2017;1(5):986–1006. Available from: <https://doi.org/10.1039/C7SE00120G>.
- Han MH, Gonzalo E, Singh G, Rojo T. A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries. *Energy Environ Sci.* 2015;8(1):81–102. Available from: <https://doi.org/10.1039/C4EE03192J>.
- Zhu Q, Nan BH, Shi Y, Zhu Y, Wu S, He L, Deng Y, Wang L, Chen Q, Lu Z. Na₃V₂(PO₄)₃/C nanofiber bifunction as anode and cathode materials for sodium-ion batteries. *J Solid State Electrochem.* 2017;21(10):2985–2995. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3627-y>.
- Ali G, Lee JH, Susanto D, Choi SW, Cho BW, Nam KW, Chung KY. Polythiophene-wrapped olivine NaFePO₄ as a cathode for Na-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016;8(24):15422–15429. PMID: 27248477. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04014>.
- Hwang JY, Yoon CS, Belharouak I, Sun YK. A comprehensive study of the role of transition metals in O3-type layered Na[Ni_xCo_yMn_z]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, and 0.8) cathodes for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A.* 2016;4(46):17952–17959. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6TA07392A>.
- Sathya M, Hemalatha K, Ramesha K, Tarascon JM, Prakash AS. Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂. *Chem Mater.* 2012;24(10):1846–1853. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm300466b>.
- Hoang NV, Hanh NTN, Nguyen HLT, Man TV, Phung LML. Sol-gel NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as potential cathode material for Na-ion batteries: Effect of cooling process on structure and electrochemical properties. *Vietnam J Chem.* 2018;7:484–490.
- Rangasamy VS, Thayumanasundaram S, Locquet JP, Seo JW. Influence of sol-gel precursors on the electrochemical performance of NaMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}O₂ positive electrode for sodium-ion battery. *Ionics.* 2017;23(3):645–653. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1824-9>.
- Hashem AM, Abdel-Ghany AE, Abuzeid HM, Ehrenberg H, Mauger A, Groult H, Julien CM. LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ synthesized by sol-gel method: Structure and electrochemical properties. *ECS Trans.* 2013;50(24):91–96. Available from: <https://doi.org/10.1149/05024.0091ecst>.
- Cao X, Zhao Y, Zhu L, Xie L, Cao X, Xiong S, Wang C. Synthesis and characterization of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ as cathode materials for Li-ion batteries via an efficacious sol-gel method. *Int J Electrochem Sci.* 2016;11:5267–5278. Available from:

- <https://doi.org/10.20964/2016.06.93>.
17. Wang H, Xiao Y, Sun C, Lai C, Ai X. A type of sodium-ion full-cell with layered $\text{NaNi}_0.5\text{Ti}_0.5\text{O}_2$ cathode and pre-sodiated hard carbon anode. *RSC Adv.* 2015;5:106519–106522. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5RA21235A>.
 18. Mu L, Xu S, Li Y, Hu YS, Li H, Chen L, Huang X. Prototype Sodium-ion batteries using an air-stable and Co/Ni-free O₃-layered metal oxide cathode. *Adv Mater.* 2015;27(43):6928–6933. PMID: 26436288. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201502449>.
 19. Pang G, Nie P, Yuan C, Shen L, Zhang X, Zhu J, Ding B. Enhanced performance of aqueous sodium-ion batteries using electrodes based on the $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{MWNTs}-\text{Na}_0.44\text{MnO}_2$ system. *Energy Technol.* 2014;2(8):705–712. Available from: <https://doi.org/10.1002/ente.201402045>.
 20. Delmas C, Fouassier C, Hagemmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B+C.* 1980;99:81–85. Available from: [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90214-4).
 21. Nguyen HV, Nguyen HTN, Huynh NLT, Phan ALB, Van Tran M, Le PML. A study of the electrochemical kinetics of sodium intercalation in $\text{P}_2/\text{O}_1/\text{O}_3-\text{NaNi}_1/3\text{Mn}_1/3\text{Co}_1/3\text{O}_2$. *J Solid State Electrochem.* 2019;24:57–67. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04419-x>.
 22. Komaba S, Murata W, Ishikawa T, Yabuuchi N, Ozeki T, Nakayama T, Ogata A, Gotoh K, Fujiwara K. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries. *Adv Funct Mater.* 2011;21(20):3859–3867. Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.201100854>.
 23. Ponrouch A, Marchante E, Courty M, Tarascon JM, Palacin MR. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy Environ Sci.* 2012;5(9):8572–8583. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2ee22258b>.

Performance of full-cell Na-ion with $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material and different carbonate-based electrolytes

Nguyen Van Hoang^{1,2,3}, Nguyen Le Minh¹, Tran Van Man^{1,2}, Tran Thanh Nhan², Le My Loan Phung^{1,2,*}



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

¹Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City

²Applied Physical Chemistry Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City

³Vietnam National University Ho Chi Minh City

Correspondence

Le My Loan Phung, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City

Applied Physical Chemistry Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City

Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

History

- Received: 12-3-2020
- Accepted: 19-8-2020
- Published: 17-10-2020

DOI :10.32508/stdjns.v4i4.893



Copyright

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



ABSTRACT

The battery performance not only depend on the electrodes nature but also depend on the choice of electrolyte consisting of salts and organic solvents. The development of electrolytes compatible with both cathode and anode materials is essential for enhancing the performance of practical full-cell Na-ion batteries. Among electrode with difference Ni/Mn/Co ratio, $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) showed the best stable cycling. Besides, carbonaceous anode materials such as hard carbon (HC) are attracting due to it low cost, high gravity/volumetric capacity. In this work, the electrochemical performance of full-cell Na-ion including NMC as cathode and HC as anode was studied in difference carbonate-based electrolytes with 2wt%FEC as additive. The cathode material was synthesized by sol-gel reaction following a calcination at 900°C for 12 hours. X-ray diffraction result of the synthesized sample indicates a layered structure with mutual O3 and P2 phase intergrowth and the dominant phase is O3. The impurity phase NiO also presents with negligible content. In half-cell configuration with sodium metal anode, the material exhibited a typical staircase charge-discharge profile in various electrolytes. The highest capacity of 106 mAh/g with stable clycing up to 50 cycles was obtained in the electrolyte NaClO_4 1 M/PC+2wt%FEC. However, this electrolyte couldn't enable the cycling the full-cell HC||NMC due to the incompatibility with HC anode. In consequence, the initial capacity of full-cell in this electrolyte was only 30 mAh/g and significantly decreased in consecutive cycles. Meanwhile, the electrolytes without PC or with low PC content tend to improve the charge/discharge capacity and the cycle life as well. Indeed, full-cell HC||NMC using NaClO_4 1M/EC-DMC (1:1) + 2wt%FEC electrolyte exhibited the highest capacity of 90 mAh/g and excellent capacity retention (90% of the initial capacity) after 50 cycles. Additionally, the full-cell could deliver capacity of 55 mAh/g at high rate up to 2C.

Key words: cycling performance, full-cell, $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, Na-ion batteries, propylene carbonate

Cite this article : Hoang N V, Minh N L, Man T V, Nhan T T, Phung L M L. Performance of full-cell Na-ion with $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material and different carbonate-based electrolytes . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):744-752.