

BƯỚC ĐẦU ĐIỀU CHẾ VÀ KHẢO SÁT VẬT LIỆU SPINEL LITI-MANGAN- OXIT LÀM CỰC DƯƠNG CHO PIN SẠC LITI-ION

Lâm Thị Xuân Bình, Lê Mỹ Loan Phụng, Nguyễn Thị Phương Thoa
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 08 tháng 01 năm 2009, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 24 tháng 08 năm 2009)

TÓM TẮT: Trong công trình này đã sử dụng phương pháp “melting impregnation” để điều chế spinel liti mangan oxit (LiMn_2O_4) làm vật liệu cực dương thay thế cho pin sạc ion liti từ bốn nguồn nguyên liệu dioxit mangan (MnO_2): 1) MnO_2 điện hóa (EMD) thương phẩm (do xí nghiệp Pin Con Ó cung cấp), 2) MnO_2 điện hóa này đã xử lý nhiệt, 3) MnO_2 điều chế bằng phương pháp hóa học (CMD) và 4) MnO_2 điều chế bằng phương pháp điện hóa tại phòng thí nghiệm. Cấu trúc tinh thể, sự hiện diện tạp chất, hình thái và kích thước hạt ... của nguyên liệu MnO_2 ban đầu và các spinel tổng hợp được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Tính năng điện hóa của vật liệu spinel liti mangan oxit được đánh giá bằng phương pháp đo đường cong phóng nạp. Kết quả cho thấy spinel được điều chế từ EMD-xử lý nhiệt có dung lượng phóng lớn nhất nhưng mất mát dung lượng từ chu kỳ thứ hai, trong khi spinel được điều chế từ CMD cho mất mát dung lượng phóng thấp nhất.

Từ khóa: Liti-mangan oxit, mangan dioxit, pin liti ion, catod, spinel.

1. GIỚI THIỆU

Do những tính chất vượt trội như mật độ năng lượng cao, điện dung và dung lượng lớn, thời gian sử dụng lâu dài, khả năng sạc điện lại tốt, gọn nhẹ và dễ sử dụng, pin sạc ion liti ngày càng được sử dụng rộng rãi. Tuy nhiên, nhược điểm của pin là dùng nguyên liệu cực dương LiCoO_2 , hợp chất có giá thành sản xuất lớn, gây độc hại với môi trường và con người [1-4]. Một trong những vật liệu thay thế có khả năng thỏa mãn các yêu cầu trên là các hợp chất của mangan dioxit và liti mangan oxit (LiMn_2O_4) [5-10]. LiMn_2O_4 có các ưu điểm sau: (i) pin sử dụng vật liệu cực dương LiMn_2O_4 có hiệu điện thế lớn (khoảng 4 V); (ii) dung lượng thuận nghịch lớn, giá nguyên liệu thấp, ít độc hại, và chu kỳ sống dài.; (iii) cấu trúc spinel LiMn_2O_4 có các lỗ trống phù hợp cho sự đan xen Li^+ mà không bị phá vỡ [11-12].

Hiện nay Việt Nam chưa có cơ sở nào sản xuất pin sạc, các loại pin sạc sử dụng ở nước ta hiện đều nhập từ nước ngoài về với giá cả khá cao. Với hy vọng bước đầu nghiên cứu về loại vật liệu liti mangan oxit để có thể đưa vào sản xuất pin sạc tại Việt Nam, chúng tôi đã chọn phương pháp melting impregnation [13-16] (tạm dịch là phương pháp thấm nóng chảy) để tổng hợp liti mangan oxit. Ngoài ra chúng tôi cũng khảo sát các tính năng điện hóa vật liệu của liti mangan oxit tổng hợp được từ những nguồn nguyên liệu đầu MnO_2 để kiểm tra trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

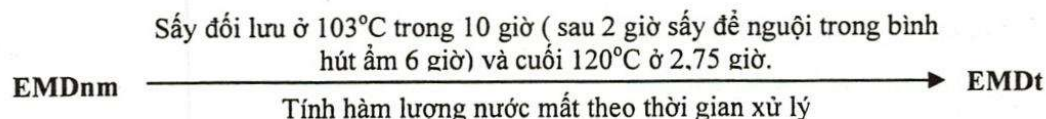
2.1 Các nguồn nguyên liệu thô mangan dioxit (MnO_2)

a) MnO_2 điện hóa công nghiệp do xí nghiệp Pin Con Ó cung cấp (ký hiệu EMDnm)

Theo kết quả phân tích MnO_2 điện hóa do Xí nghiệp cung cấp, hàm lượng MnO_2 trong EMDnm là 91%.

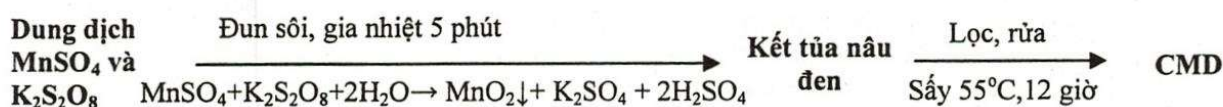
b) MnO_2 điện hóa đã xử lý nhiệt (EMDt)

Quy trình xử lý nhiệt EMDnm như sau:



c) MnO_2 điều chế bằng phương pháp hóa học (CMD)

Quy trình điều chế CMD:



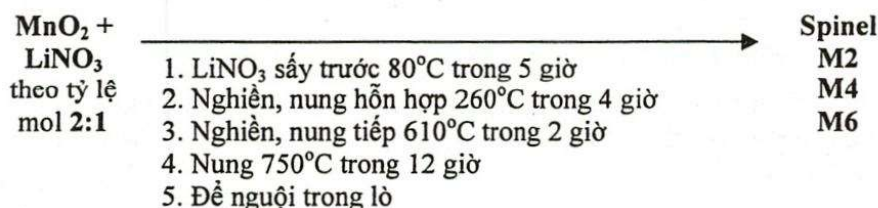
d) MnO_2 điều chế bằng phương pháp điện phân của phòng thí nghiệm

Thực hiện điện phân hỗn hợp dung dịch $MnSO_4$ 1M + H_2SO_4 0,5M ở mật độ dòng 10 mA/cm² với 2 điện cực catod graphite (7,5cm x 4,0cm x 0,7cm) và 1 điện cực anod chì (6,5cm x 3,0cm x 0,2cm); khoảng cách giữa catod và anod là 2 cm; thời gian điện phân 2 giờ; nhiệt độ $80^\circ C$.

Sau khi điện phân, rửa anod nhiều lần bằng nước cất, cạo lấy sản phẩm MnO_2 , sấy khô và cân.

2.2 Điều chế Liti mangan đioxit ($LiMn_2O_4$) từ các nguồn MnO_2

Quy trình điều chế $LiMn_2O_4$ từ các nguồn MnO_2 theo sơ đồ sau:



Ký hiệu: M2 - $LiMn_2O_4$ điều chế từ CMD; M4 - $LiMn_2O_4$ điều chế từ EMDnm; M6 - $LiMn_2O_4$ điều chế từ EMDt.

2.3 Khảo sát tính năng không điện hóa của nguyên liệu MnO_2 và sản phẩm $LiMn_2O_4$

a) Phương pháp XRD [17-20]

Cấu trúc pha tinh thể của các mẫu MnO_2 và spinel $LiMn_2O_4$ được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (Bảng 1).

Bảng 1. Các thông số chụp XRD

Máy chụp XRD, Cực đối	MnO_2		$LiMn_2O_4$ điều chế	
	Góc quét (2θ)	Tốc độ quét	Góc quét (2θ)	Tốc độ quét
D8 ADVANCE BRUCKER, Cu K_α	$6^\circ - 70^\circ$	0,030°/1s	$6^\circ - 70^\circ$	0,030°/1s
SIEMEN D8000, Co K_α	$10^\circ - 90^\circ$	0,025°/1s	$10^\circ - 130^\circ$	0,025°/1s

b) Phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)

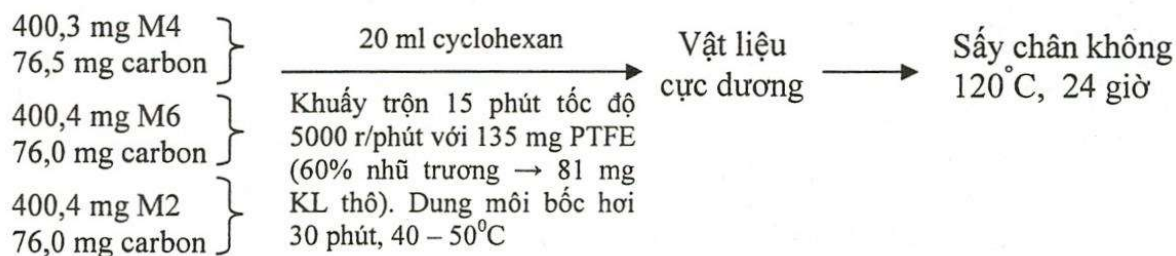
Kích thước hạt, sự phân bố và hình thái học các mẫu MnO₂ và spinel LiMn₂O₄ được khảo sát bằng chụp ảnh hiển vi điện tử quét với độ phóng đại X2000, X5000, X10000, và X20000.

2.4 Khảo sát tính năng điện hóa của các sản phẩm LiMn₂O₄

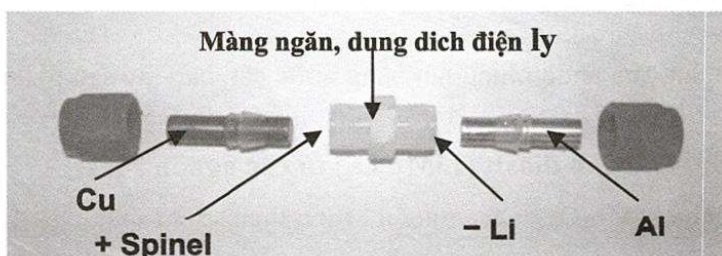
Phương pháp đường cong phóng nạp (charge – discharge)

Chế tạo điện cực dương từ vật liệu LiMn₂O₄

Toàn bộ quy trình chế tạo vật liệu cực dương được trình bày trong sơ đồ



Hệ pin mẫu Swagelok: Mô hình pin mẫu được mô tả như trong Hình 1.



Hình 1. Mô hình pin mẫu đo đường cong phóng nạp

Điện cực dương: spinel LiMn₂O₄ được xử lý như trên; Điện cực âm: Li kim loại; Điện cực dẫn: Al và Cu; Màng ngăn: sợi thủy tinh Whatman; Dung dịch điện ly: 1M LiPF₆ trong hỗn hợp dung môi EC:DC (1:1)

Chế độ đo đường cong phóng nạp

Thực hiện các chu kỳ phóng nạp với quá trình quét thế từ 3,0 V đến 4,3 V theo hai chế độ galvanostatic và potentiostatic. Sử dụng phần mềm MacPile để xử lý và tính toán thông số.

Công thức tính dung lượng phóng cho pin sau mỗi chu kỳ phóng-nạp như sau:

$$Q_s(d) = 26802 * \Delta x(d) / M$$

trong đó: $Q_s(d)$ dung lượng phóng (mAh/g); $\Delta x(d)$ số điện tử tham gia quá trình phóng cho 1 chu kỳ; M khối lượng mol của LiMn₂O₄ (g/mol).

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1 Mangan đioxit

Kết quả phân tích XRD

Các peak đặc trưng của tất cả các mẫu MnO₂ đều tương đối rộng, với cường độ thấp chứng tỏ cả ba mẫu EMDnm, EMDt và CMD đều có tính vô định hình cao.

Trong tất cả các mẫu nguyên liệu EMDnm, EMDt, và CMD đều không tồn tại tạp chất Mn_2O_3 lập phương trục thoi.

Sau một công đoạn xử lý nhiệt khá đơn giản hàm lượng pyrolusite trong EMDnm tăng lên.

CMD có hàm lượng thù hình $\alpha-MnO_2$ và MnO_2 tứ diện tâm thể chiếm tỷ lệ lớn.

MnO_2 điều chế bằng phương pháp điện hóa trong phòng thí nghiệm có cấu trúc γ , nhưng quan sát bằng mắt thường, nhận thấy các hạt MnO_2 này kích thước hạt lớn, không đồng đều, nên chúng tôi đã không dùng nguồn MnO_2 này cho điều chế spinel.

Ảnh chụp SEM của các nguồn MnO_2

Các kết quả về kích thước và hình thái hạt được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. So sánh ảnh chụp SEM của các mẫu MnO_2

	Hình thái	Kích thước hạt	Tính đồng đều
CMD	Hạt hình cầu	0,5 μm - 3 μm	Đồng đều hơn EMDnm và EMDt
EMDnm	Đa dạng	0,2 μm - 5 μm	Không đồng đều
EMDt	Đa dạng, giống EMDnm	0,2 μm - 5 μm	Không đồng đều
EMD phòng thí nghiệm	Đa dạng	Lớn	Không đồng đều

3.2 Spinel $LiMn_2O_4$ tổng hợp

a) Phân tích XRD

Phổ đồ XRD của mẫu M2 (SP-CMD), M4 (Sp-EMDnm) và M6 (SP-EMDt), đo trên máy XRD điện cực đối Cu K_α cho thấy các mẫu M2, M4 và M6 có cấu trúc lập phương tâm mặt $LiMn_2O_4$ và hầu như không chứa $Li_2Mn_2O_4$ tứ diện tâm thể.

Cường độ các peak của M4, M6, và M2 hơi thay đổi so với các peak của $LiMn_2O_4$ chuẩn cho thấy có thể có sự hình thành của một pha khác bên cạnh pha spinel. Trong đó, cường độ các peak của M2 gần trùng với phổ chuẩn hơn so với các spinel còn lại, cho thấy tỷ lệ pha tinh thể lạ trong M2 thấp hơn so với các spinel M4 và M6.

Phân tích XRD trên máy đo sử dụng điện cực đối CoK_α cho thấy bên cạnh pha spinel $LiMn_2O_4$ (công thức hợp thức), trong các mẫu الليتي mangan oxit điều chế còn có thể tồn tại một số spinel không hợp thức như $(Li_{0,982}Mn_{0,018})Mn_2O_4$ và $(Li_{0,971}Mn_{0,029})Mn_{1,916}O_4$.

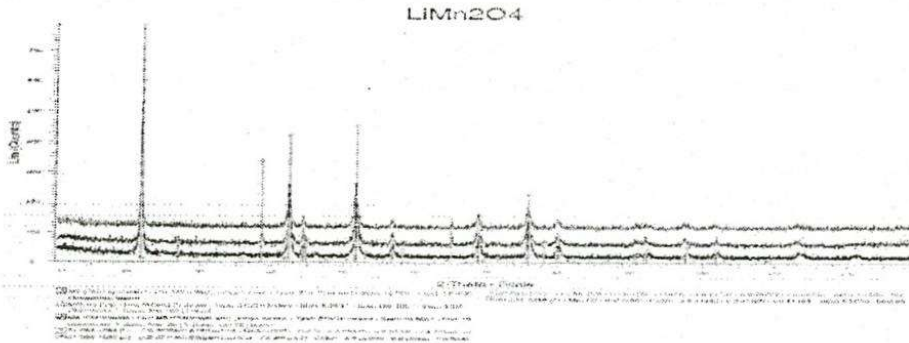
Bảng 3 trình bày các thông số mạng được tính bằng phần mềm CELREF, cho thấy mẫu $LiMn_2O_4$ điều chế từ EMDt có thông số mạng lập phương gần với tiêu chuẩn nhất.

Bảng 3. Thông số mạng lập phương a_0 (Å) tính từ dữ liệu XRD

$LiMn_2O_4$ tiêu chuẩn	M2 (Sp-CMD)	M4 (Sp-EMDnm)	M6 (Sp-EMDt)
8,2476	8,2185	8,2351	8,2448

Một trong số các tạp chất tồn tại trong spinel gây ra mất mát điện dung lớn khi sử dụng spinel làm vật liệu cực dương cho pin sạc là Mn_2O_3 . So sánh phổ XRD của các spinel điều chế với Mn_2O_3 lập phương [01-071-0636] nhận thấy phổ XRD của M4 (Sp-EMDnm) và M6 (Sp-EMDt) có các peak tại $2\theta = 45^\circ, 65^\circ, \text{ và } 78,2^\circ$ trùng với các peak của Mn_2O_3 lập phương, trong khi M2 (Sp-CMD) không có các peak này. Như vậy, M4 và M6 có chứa tạp chất Mn_2O_3

Trong nguyên liệu EMDnm và EMDt ban đầu không tồn tại Mn_2O_3 , như vậy Mn_2O_3 hiện diện trong thành phần pha của các mẫu spinel M4 và M6 có thể được hình thành trong quá trình điều chế spinel khi nung ở nhiệt độ cao.



Hình 2. XRD của các mẫu spinel điều chế, sử dụng điện cực đối Co.

b) Ảnh chụp SEM

Kết quả so sánh kích thước và hình thái hạt của các mẫu spinel được trình bày ở Bảng 3. Sự khác nhau về kích thước hạt là do các hạt nguyên liệu ban đầu kích thước khác nhau và do tác động của quá trình nghiền.

Bảng 4. So sánh ảnh chụp SEM của các mẫu spinel

Spinel	Hình thái	Kích thước	Tính đồng đều
M2	Phần lớn hạt hình cầu	0,5 μm đến 3 μm ; không chênh lệch kích thước nhiều	Đồng đều
M4	Đa dạng, kết thành khối lớn	0,1 μm đến 10 μm	Không đồng đều
M6	Đa dạng	0,1 μm đến 7 μm , nhiều hạt lớn	Không đồng đều

3.4 Kết quả đo đường cong phóng nạp

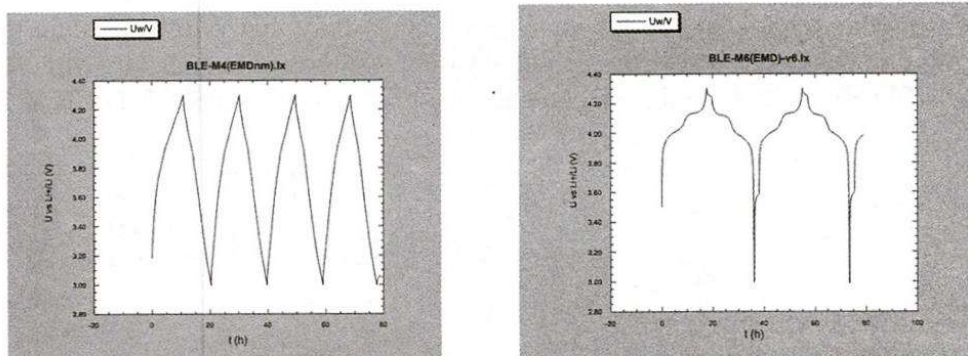
Đường cong phóng nạp của các cell đo cho biết vùng thế xảy ra phản ứng, dung lượng pin và sự duy trì dung lượng sau các chu kỳ.

3.4.1 Dạng đường cong phóng - nạp

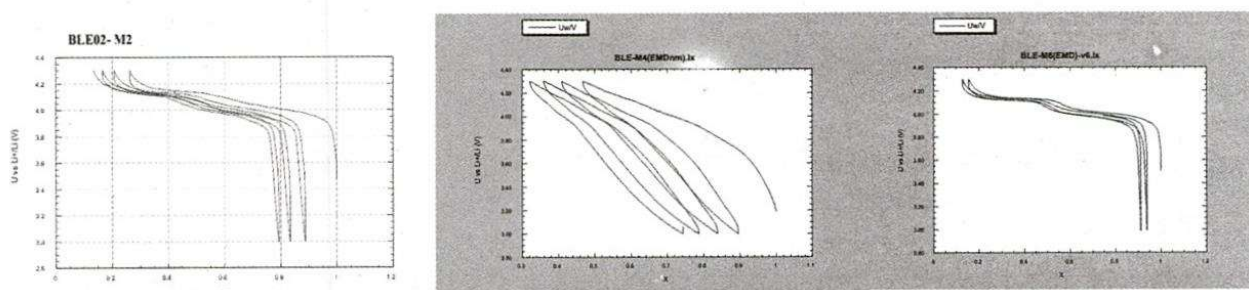
Quét thế từ 3,0 V đến 4,3 V so với thế điện cực Li^+/Li và ngược lại cho các pin mẫu chứa cực dương điều chế từ spinel $LiMn_2O_4$ với tốc độ 10 mV/giờ và dòng áp vào được tính bằng cách dùng dung lượng lý thuyết chia cho thời gian của 1 chu kỳ.

Hình 3 cho thấy trong toàn bộ chu kỳ phóng nạp của pin mẫu chứa M4 không có một khoảng nghỉ thế (vùng bằng phẳng) nào chứng tỏ không có phản ứng điện cực xảy ra, như vậy dung lượng của cell M4 sẽ thấp. Trong khi đó, pin M6 và pin M2 có khoảng nghỉ thế (vùng bằng phẳng) ở cả hai quá trình phóng và nạp, tức là có phản ứng điện hóa xảy ra. Dự đoán dung lượng của pin M6 sẽ có giá trị lớn hơn đáng kể so với pin M4.

Đối với pin M2 và M6, có 2 vùng bằng phẳng tại 4,1 V và 3,9 V (Hình 3 và 4) - các vùng thế này có thể xem là vùng tương ứng với phản ứng điện hóa của các cặp Mn^{3+}/Mn^{4+} và Mn^{2+}/Mn^{3+} . Giá trị dung lượng của pin M2 và M6 cao hơn pin M4. Nhưng với sự hiện diện của vùng bằng phẳng ở 3,9 V, thì pin M2 và M6 có khả năng tồn tại chất gây biến dạng Jahn – Teller khi pin phóng và nạp điện, và sẽ mất mát điện dung theo chu kỳ phóng nạp.



Hình 3. Đường biểu diễn quét thế theo thời gian phóng nạp của M4 (trái) và M6 (phải).

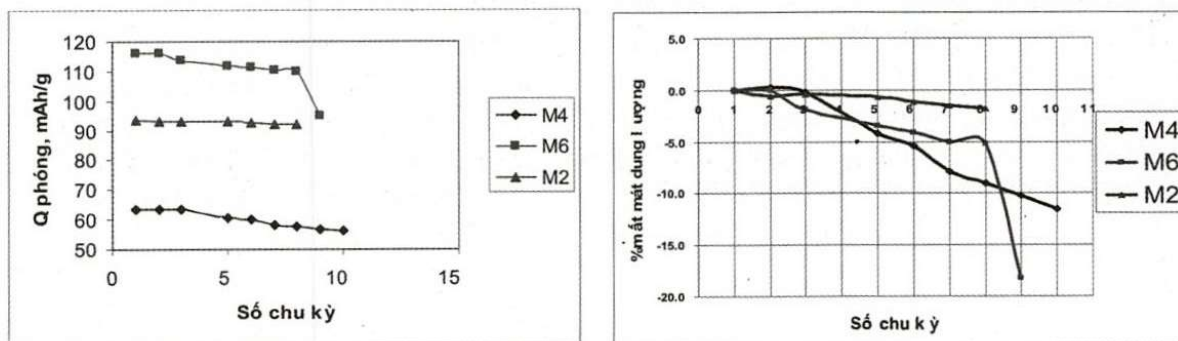


Hình 4. Đường cong biểu diễn thế theo số \bar{e} hoạt điện (x), từ trái qua phải: M2, M4 và M6

3.4.2 Dung lượng điện của pin M2, M4 và M6

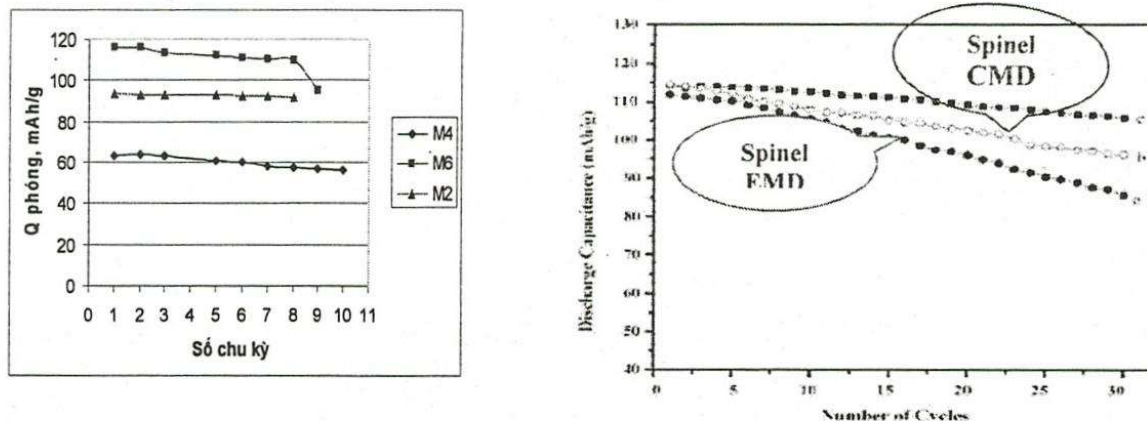
Từ các đường cong phóng nạp có thể tính toán các thông số về tính năng điện hóa của pin như dung lượng phóng và nạp, thế ghi nhận trước mỗi quá trình phóng nạp, số điện tử tham gia quá trình phóng và tham gia quá trình nạp.

Hình 5 cho thấy sự thay đổi dung lượng pin theo số chu kỳ phóng - nạp. Dung lượng của các pin tăng dần theo dãy $M4 < M2 < M6$. Giá trị dung lượng pin M6 khoảng 110 mAh/g là lớn nhất trong các pin mẫu được điều chế, phù hợp với dự đoán theo thông số mạng ở phần trên. Dung lượng của pin M2 lớn hơn pin M4, một phần do M4 chứa tạp chất Mn_2O_3 còn M2 thì không chứa tạp chất này, phần khác là do các hạt của M2 đồng đều hơn các hạt M4. Dung lượng của pin M2 không thay đổi đáng kể sau 8 chu kỳ. Dung lượng của pin M6 và M4 giảm từ chu kỳ 2 do sự tồn tại tạp chất Mn_2O_3 trong vật liệu spinel.



Hình 5. Biến thiên dung lượng phóng và sự mất mát dung lượng phóng theo chu kỳ phóng nạp

Hiệu quả phóng nạp ở pin M6 là lớn nhất. Hình 6 so sánh dung lượng phóng của các mẫu spinel điều chế với công trình [15] của tác giả S. Bao. Nhận thấy mẫu M6 của chúng tôi có dung lượng tương đương với các spinel do tác giả này điều chế theo cùng một quy trình; trong khi mẫu Sp-CMD M2 bảo toàn dung lượng theo chu kỳ tốt hơn so với spinel CMD của S. Bao.



Hình 6. So sánh kết quả công trình này (trái) và công trình [15] (phải)

4. KẾT LUẬN

1. Mangan đioxit điều chế bằng phương pháp hóa học (CMD) có cấu trúc vô định hình cao, là hỗn hợp của nhiều loại thù hình, trong đó thù hình MnO_2 tứ diện tâm thể và $\alpha-MnO_2$ chiếm tỷ lệ lớn. MnO_2 điều chế bằng phương pháp điện hóa (EMD) và hóa học đều không chứa tạp chất Mn_2O_3 . Kích thước hạt CMD đồng đều hơn so với EMD.

2. Bằng phương pháp thấm - nóng chảy, liti mangan oxit $LiMn_2O_4$ tổng hợp từ MnO_2 và $LiNO_3$ có cấu trúc spinel lập phương tâm diện. Có sự hiện diện của tạp chất Mn_2O_3 trong Sp-EMDnm và Sp-EMDt, trong khi Sp-CMD không chứa tạp chất này. Thông số mạng tinh thể tăng dần từ Sp-CMD < Sp-EMDnm < Sp-EMDt.

3. Trên điện cực Sp-CMD và Sp-EMDt trong pin mô hình có phản ứng trao đổi điện tử xảy ra tại các vùng thế 3,9 V và 4,3 V.

Dung lượng của pin tăng theo dãy: Sp-EMDnm < Sp-CMD < Sp-EMDxlt, với trị số lớn nhất khoảng 120 mAh/g.

Hiệu quả phóng nạp của Sp-EMDxlt là lớn nhất. Sự mất mát dung lượng của Sp-EMDxlt và Sp-EMDnm qua các chu kỳ phóng - nạp tương đối sớm được giả thiết là do ảnh hưởng của tạp chất Mn_2O_3 . Trong khi đó dung lượng của Sp-CMD trong những chu kỳ đầu không những không giảm mà còn tăng nhẹ, có thể là do Sp-CMD không chứa tạp chất Mn_2O_3 .

Phương pháp thấm - nóng chảy khá đơn giản và dễ dàng thực hiện trong điều kiện phòng thí nghiệm để tổng hợp spinel $LiMn_2O_4$, tuy nhiên kích thước hạt spinel điều chế còn lớn và chưa đồng đều. Ngoài ra chúng tôi cũng chưa tìm ra được nguyên nhân hình thành tạp chất Mn_2O_3 trong quá trình tổng hợp spinel $LiMn_2O_4$ từ EMD do Xí nghiệp Pin Con Ó cung cấp.

STUDY ON LITHIUM MANGANESE OXIDE SPINEL SYSTEM AS CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERY: SYNTHESIS, MORPHOLOGICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS

Lam Thi Xuan Binh, Le My Loan Phung, Nguyen Thi Phuong Thoa
University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT: Lithium manganese oxide (LiMn_2O_4) spinel compounds were synthesized by melting impregnation method using manganese dioxide (MnO_2) and lithium nitrate (LiNO_3). Four sources of MnO_2 raw materials were used: a commercial electrochemical manganese dioxide (EMD) supplied by Pin Con O factory; EMD thermal pretreated (EMDt); and MnO_2 synthesized chemically (CMD) by oxidation of MnSO_4 solution with $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and EMD synthesized in our laboratory. The effect of the MnO_2 materials on the microstructure and electrochemical properties of LiMn_2O_4 is investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and electrochemical measurements. The charge-discharge cycling behavior in Swagelok model of lithium-ion cells, using synthesized LiMn_2O_4 as cathode, lithium metal as anode and LiPF_6 as electrolyte with Whatman glass separator, showed that the spinels from thermal treated EMDt and CMD gave higher ($\geq 100 \text{ mA.h/g}$) and more stable values of specific capacity than the spinels from non-treated EMD.

Keywords: Lithium manganese oxide, manganese dioxide, lithium ion battery, cathode, spinel.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Walter A. van Schalkwijk and Bruno Scrosati, *Advances in Lithium – ion Batteries*, Kluwer Academic Publishers New York (2002).
- [2]. M. Stanley Whittingham, *et al.*, *Batteries and Fuel cell*, Chemical Reviews 104, No.10 (2004).
- [3]. G. Pistoia, *et al.*, *J. of Power Sources* 56, 37-42 (1995).
- [4]. Michael M. Thackeray, *Prog. Solid. St. Chem* 25, 1-71 (1997).
- [5]. Laurie I. Hill, Alian Verbaere, *et al.*, *J. of Power Sources* 119 -121, 226 – 231 (2003).
- [6]. R. Patrice, *et al.*, *Chem. Mater.* 16, 2772-2782 (2004).
- [7]. UK Patent Application GB 2 245 264 A, 1992.
- [8]. C.M. Julien, *Solid State Ionics* 177, 11-19 (2006).
- [9]. Amed M.A. Hashem, *Ionics* 10 (2004)
- [10]. B.F.Hwang, *et al.*, *J. of Power Sources* 101, 274 – 277 (2000).
- [11]. Yun-Sung Lee, *et al.*, *Solid State Ionics* 109, 285 – 294 (1998).
- [12]. H.M. Wu. *et al.*, *Materials Science and Engineering B* 119, 75-79 (2005).
- [13]. M. Mohan Rao, *et al.*, *J. of Solid State Electrochemistry* 5, 50-56 (2001).
- [14]. H. Gadjov, *et al.*, *J. of Power Sources* 134, 110 – 117 (2004).
- [15]. Shu-Juan Bao, *et al.*, *J. of Power Sources* 164, 885-889 (2007).