

# Khảo sát ảnh hưởng pha tạp Ni của vật liệu $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ứng dụng trong pin sạc Lithium hiệu điện thế cao

- Trần Văn Giang
- Trần Thị Thùy Dung
- Trần Văn Mẫn
- Lê Mỹ Loan Phụng

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 12 năm 2012, nhận đăng ngày 11 tháng 10 năm 2013)

## TÓM TẮT

Pin sạc Lithium-ion được sử dụng chủ yếu hiện nay làm nguồn điện cho các thiết bị điện tử di động. Để có thể ứng dụng được trong lĩnh vực mới như động cơ điện (EV), động cơ điện lai xăng (HEV), pin sạc lithium đòi hỏi phải có những cải tiến mới về mặt công nghệ. Việc thay đổi bản chất của vật liệu là một thử thách lớn nhất cũng như là khía cạnh có triển vọng nhất. Trong các loại oxit pha tạp  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (M kim loại chuyển tiếp), vật liệu pha tạp Ni,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0,7$ ) là loại oxit có điện thế cao với vùng thế hoạt động là 4,7 V so với  $\text{Li}^+/\text{Li}$  và có khả năng ứng dụng làm điện cực dương trong

pin sạc hiệu năng cao. Vật liệu có cấu trúc spinel được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn hai giai đoạn là  $600^\circ\text{C}$  và  $900^\circ\text{C}$ . Cấu trúc, hình thái học và tính chất điện hóa của vật liệu được đánh giá bằng các phương pháp như: nhiễu xạ tia X (XRD), phổ dao động Raman, kính hiển vi điện tử quét (SEM), phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic Voltammetry – CV) và phương pháp đánh giá tính năng phóng sạc sử dụng pin mô hình Swagelok. Vật liệu điện cực  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  và  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$  được xem là vật liệu triển vọng để phát triển dòng pin sạc cao thế.

**Từ khóa:** vật liệu pha tạp Ni, spinel,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , pin sạc lithium.

## MỞ ĐẦU

Pin sạc lithium là nguồn điện có tính năng tốt nhất về dung lượng riêng, tuổi thọ và tốc độ phóng sạc của pin so với các dòng pin sạc khác. Do đó, pin sạc lithium được xem là đối tượng hứa hẹn cho ứng dụng làm nguồn trong các động cơ điện (EV) và động cơ điện lai xăng (HEV) trong tương lai. Tuy nhiên, trở ngại lớn nhất của pin sạc lithium trong lĩnh vực này là về giá thành sản xuất, độ tin cậy và độ an toàn còn thấp. Để cải tiến về mặt công nghệ, nhiều nghiên cứu đã

tập trung vào phát triển vật liệu điện cực dương để làm tăng dung lượng riêng của pin, độ an toàn, độ ổn định của pin so với khi sử dụng vật liệu  $\text{LiCoO}_2$ .

Hầu hết các vật liệu điện cực cho pin sạc lithium đều là vật liệu đan cài có cấu trúc dạng lớp, cấu trúc spinel hay cấu trúc olivin của các oxit kim loại chuyển tiếp. Trong đó, dạng oxit của mangan rất được quan tâm do tính không độc hại với con người, môi trường và giá thành thấp.

Cụ thể như vật liệu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  và các dẫn xuất của nó là vật liệu rất hứa hẹn và được nghiên cứu rộng rãi để ứng dụng làm vật liệu điện cực dương. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của nó là sự sụt giảm dung lượng rất nhanh sau mỗi chu kỳ phóng nạp. Điều này được giải thích là do hiệu ứng Jahn – Teller gây nên sự biến đổi cấu trúc của vật liệu khi thực hiện phóng sạc [1]. Để khắc phục sự giảm dung lượng nhanh theo chu kỳ, các nghiên cứu cho thấy vật liệu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pha tạp kim loại chuyển tiếp,  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \dots$ ) sẽ giúp ổn định độ bền phóng sạc của pin và dung lượng phóng sạc của pin có giá trị không thay đổi [2, 3]. Bên cạnh đó, Jahn và các đồng nghiệp [4] cũng cho thấy các vật liệu pha tạp  $\text{LiM}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  có khả năng tạo ra dung lượng ở vùng điện thế cao, khoảng 4,7 – 4,9 V so với cặp oxy hóa khử  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Đây cũng chính là điểm hứa hẹn để phát triển dòng pin sạc có hiệu điện thế cao so với dòng pin sạc truyền thống hiện nay sử dụng vật liệu  $\text{LiCoO}_2$  với điện thế đạt được là 3,7 V. Trong số các kim loại pha tạp, vật liệu pha tạp Ni là đối tượng được quan tâm nghiên cứu nhất do tính ổn định dung lượng phóng sạc rất tốt, số chu kỳ phóng sạc có thể đạt được trên 500 chu kỳ ở tốc độ phóng sạc nhanh là C/5 [5]. Bên cạnh đó, rất nhiều vấn đề của vật liệu pha tạp Ni chưa được làm sáng tỏ liên quan đến cấu trúc và nhóm đối xứng, ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp, hàm lượng pha tạp tối ưu, ... hiện vẫn đang được tiếp tục tìm hiểu và nghiên cứu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của vật liệu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pha tạp Ni, có công thức tổng quát là  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0,7$ ). Sự ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp Ni đến cấu trúc, hình thái, tính chất điện hóa và tính năng phóng sạc của pin sử dụng vật liệu pha tạp Ni làm điện cực dương được đánh giá qua các phương pháp khác nhau: nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ dao động Raman, phương pháp quét thể công tuần hoàn

(CV) và đánh giá tính năng phóng sạc dùng pin mô hình Swagelok.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Tổng hợp vật liệu $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Vật liệu  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  được tổng hợp bằng phương pháp nung trộn pha rắn. Các tiền chất bao gồm  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (hãng Sigma, Mỹ) có độ tinh khiết 99%,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (hãng Merck, Đức) có độ tinh khiết 99% và  $\text{MnCO}_3$  hãng Sigma, độ tinh khiết 99,9% ( $\text{MnO}_2$  công nghiệp độ tinh khiết > 85% do nhà máy pin Con Ó - công ty Cổ phần pin - Ấc quy Miền nam (PINACO) cung cấp) được phối trộn theo tỉ lệ thành phần mol và trải qua các quá trình trộn, nghiền và nung qua ba giai đoạn khác nhau. Ở giai đoạn đầu, hỗn hợp được nung để phân hủy các gốc carbonat và nitrat ở nhiệt độ  $600^\circ\text{C}$  trong vòng 24 giờ. Ở giai đoạn hai, hỗn hợp được nghiền mịn, tiến hành ép viên và nung phản ứng ở  $900^\circ\text{C}$  trong vòng 48 giờ. Giai đoạn 3 là thực hiện nung ủ nhiệt sản phẩm ở nhiệt độ  $700^\circ\text{C}$  trong vòng 24 giờ. Kết thúc phản ứng là giai đoạn làm lạnh nhanh ngoài không khí.

### Đánh giá hình thái học, cấu trúc tinh thể của vật liệu tổng hợp (SEM, XRD, Raman)

Vật liệu sau khi tổng hợp được tiến hành xác định cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị nhiễu xạ PANalytical X'Pert MPD sử dụng điện cực đối là đồng, tốc độ quét là  $0,05^\circ$  trên một bước đếm là 8 giây và phổ dao động Raman trên thiết bị Renishaw Invia Raman Spectrometer sử dụng laser xanh có bước sóng là 514 nm, nguồn laser có công suất 2 mW, thời gian ghi phổ là 300 giây. Hình thái học và kích thước hạt của vật liệu được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (thiết bị ZEISS ULTRA 55 Field emission Scanning electron microscopy – FE SEM).

### Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu tổng hợp

Thực hiện đánh giá tính chất điện hóa của vật liệu bằng phương pháp quét thể tuần hoàn (CV)

bằng thiết bị Autolab PGSTAT302N potentiostat/galvanostat của hãng Metrohm tại Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng APCLab thuộc Bộ môn Hóa lý – Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên – Tp. HCM. Hệ điện hóa dùng trong phép đo CV gồm điện cực làm việc (WE) là màng mỏng bao gồm hỗn hợp chứa hợp chất spinel (chất hoạt điện), chất dẫn (carbon vulcan) và chất kết dính (PVDF) với thành phần khối lượng 80:10:10% được phủ trực tiếp lên điện cực Pt có đường kính mặt cắt lõi dây là 1,5 mm; điện cực đối (CE) là thanh Pt nhúng trong TBAP nồng độ 0,1M hòa tan trong dung môi ACN; điện cực so sánh (RE) là thanh bạc nhúng trong dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,1M hòa tan trong dung môi acetonitrile (ACN) với cầu muối là tetrabutyl ammonium perchlorate (TBAP) nồng độ 0,1M hòa tan trong dung môi acetonitrile (ACN). Thế của điện cực so sánh là 0,542 V so với điện cực hydrogen tiêu chuẩn (NHE).

#### Đánh giá khả năng phóng xạ bằng pin mô hình Swagelok

Vật liệu màng mỏng điện cực bao gồm chất hoạt điện, chất dẫn (carbon super P), chất kết dính (PTFE) phối trộn với thành phần 70:20:10% được chế tạo bằng phương pháp trộn và cán cơ học với độ dày xác định là 100  $\mu\text{m}$  và cắt với đường kính xác định là 10 mm. Vật liệu màng sử dụng làm điện cực dương để đánh giá tính năng phóng xạ và độ bền phóng xạ trong pin mô hình Swagelok hình trụ bằng nhựa Teflon có đường kính trong là 12 mm. Điện cực âm là kim loại lithium. Chất điện giải là muối  $\text{LiPF}_6$  (độ tinh khiết 99,99 % của hãng Sigma Aldrich) pha trong hỗn hợp dung môi khan nước tuyệt đối là ethylen carbonate (EC) và dimethyl carbonate (DMC) với tỉ lệ là 1:1. Pin Swagelok được thực hiện lắp ráp trong buồng chân không (hàm lượng nước nhỏ hơn 10ppm) và thực hiện phép đo phóng xạ theo chế độ Galvanostatic không chế dòng là

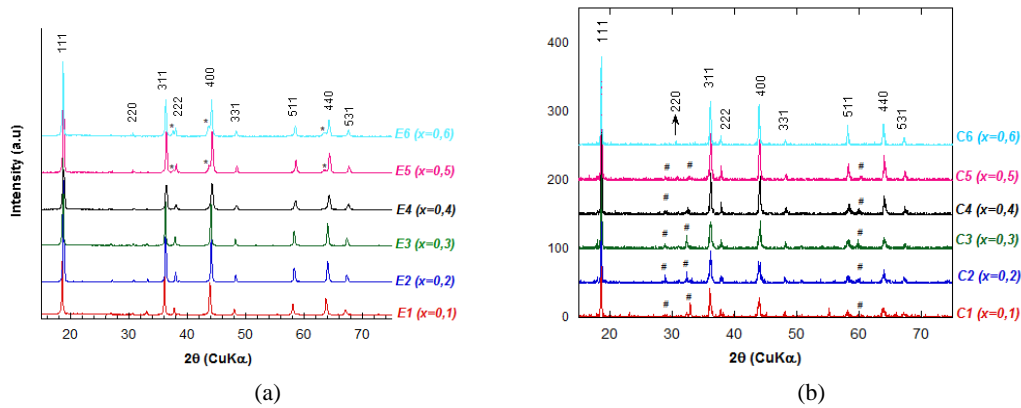
C/25 và trong khoảng thế khảo sát là 3,7-5 V trên thiết bị Macpile – Biologic (Pháp).

#### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

##### Cấu trúc tinh thể, hình thái học của vật liệu tổng hợp

Hình 1a cho ta thấy các mẫu  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ ) tổng hợp từ  $\text{MnCO}_3$  và  $\text{MnO}_2$  đều xuất hiện các mũi nhiễu xạ tương ứng với các mặt mạng (111), (220), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531) đặc trưng cho cấu trúc spinel là dạng ô mạng lập phương tâm mặt fcc [6]. Khi hàm lượng Ni pha tạp có giá trị  $x(\text{Ni}) \geq 0,3$ ; một mũi nhiễu xạ mới tại  $2\theta \approx 30,9^\circ$  tương ứng với mặt nhiễu xạ (220) của hợp chất spinel có nguồn gốc từ sự nhiễu xạ của các cation ở nút mạng 8a của vật liệu spinel [7].

Cường độ của mũi nhiễu xạ (220) tăng khi hàm lượng Ni pha tạp tăng từ  $x = 0,1$  đến 0,3. Điều này cho thấy một số cation Ni có xu hướng di chuyển đến các nút mạng 8a trong tinh thể spinel  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . Sự chiếm đóng một phần của  $\text{Ni}^{2+}$  trên ô mạng 8a có thể xảy ra được với các cation hóa trị thấp, khả năng tương tác của chúng với anion oxi kém hơn so với  $\text{Mn}^{4+}$  trong ô mạng bát diện và từ đó có thể dễ dàng di chuyển đến vị trí 8a của các tứ diện trong các hợp chất spinel [8]. Bên cạnh các mũi đặc trưng của cấu trúc spinel, khi  $x(\text{Ni}) = 0,1-0,6$ , trên giản đồ XRD của các mẫu đều xuất hiện các mũi có  $2\theta = 28,89; 33,31; 60,06$  độ tương ứng với hàm lượng vết của pha phụ là  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (thể hiện bằng kí hiệu # trên giản đồ). Tuy nhiên, cường độ nhiễu xạ các mũi này thấp và giảm dần khi nồng độ Ni pha tạp tăng. Trái lại, các mũi đặc trưng của cấu trúc spinel thì thu hẹp dần và có cường độ tăng dần. Điều này cho thấy hiệu suất phản ứng tạo spinel trong điều kiện tổng hợp này tăng khi tăng nồng độ Ni. Mẫu với hàm lượng pha tạp  $x(\text{Ni}) = 0,6$  là sạch hoàn toàn và không còn lượng vết của  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

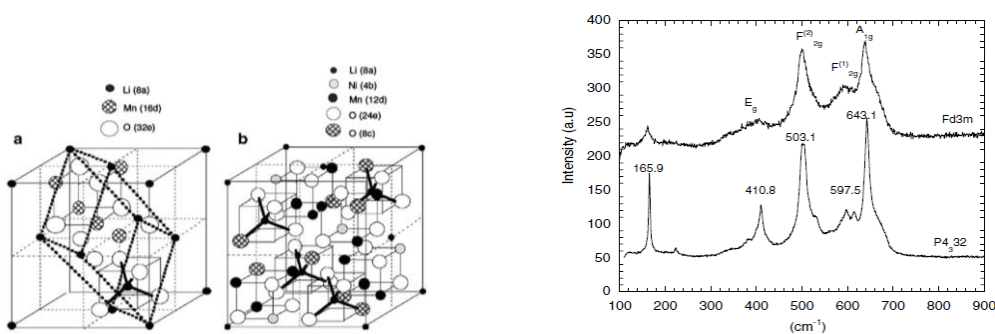


**Hình 1.** Giản đồ XRD các mẫu  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  tổng hợp từ  $\text{MnCO}_3$  (trái) và  $\text{MnO}_2$  (phải)

Khi sử dụng  $\text{MnO}_2$  (Hình 2b) làm nguồn cung cấp Mn, mũi nhiều xạ ứng với mặt mạng (220) ở vị trí  $2\theta \approx 30,9^\circ$  cũng được quan sát rõ hơn khi hàm lượng pha tạp Ni tăng. Bên cạnh đó, ở hàm lượng pha tạp Ni,  $x(\text{Ni}) = 0,1-0,4$ , không có xuất hiện mũi nhiều xạ lạ, điều này chứng tỏ các mẫu này hoàn toàn sạch. Khi hàm lượng Ni pha tạp là 0,5 và 0,6, các mẫu E5 và E6 có xuất hiện các mũi nhiều xạ khác (thể hiện bằng kí hiệu \* trên giản đồ) tương ứng với pha tạp là  $\text{Li}_2\text{Ni}_1-x\text{O}$ , pha này có cấu trúc của hợp chất NaCl, gọi là kiểu rock-salt [9]. Pha này thường được tạo ra khi hàm lượng Ni pha tạp lớn và trong điều kiện nung ở nhiệt độ cao, thiếu hụt oxy. Điều này cho

thấy, để tổng hợp pha  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x > 0,4$ ) cần phải thực hiện trong điều kiện đủ khí oxy, dùng dòng oxy thổi liên tục khi nung thiêu kết ở nhiệt độ cao hoặc cần có bước ủ nhiệt ở nhiệt độ thấp sau giai đoạn nung ở nhiệt độ cao.

Cấu trúc spinel của vật liệu có thể được phân chia thành hai nhóm đối xứng trong không gian khác nhau: nhóm  $P4_332$  (Hình 2b) có tính đối xứng thấp do có sự sắp xếp 1:3 cation vào vị trí bát diện (16d) thường gọi là cấu trúc trật tự (ordered spinel) và  $Fd\bar{3}m$ , trong đó cation kim loại phân bố ngẫu nhiên vào vị trí bát diện (disorderd spinel) như trong Hình 2.



**Hình 2.** Nhóm không gian  $Fd\bar{3}m$  (a) và  $P4_332$  (b) và phổ Raman tương ứng của hai nhóm không gian theo nghiên cứu của My Loan Phung Le và các cộng sự [10].

Sự khác biệt của hai nhóm đối xứng này chủ yếu ở cấp độ liên kết phân tử và môi trường lân cận bao quanh giữa các cation và anion trong ô mạng lập phương. Yếu tố khác biệt này không thể nhận diện được bằng phương pháp nhiễu xạ tia X mà chỉ có thể nhận biết được trên phổ Raman (dùng photon ánh sáng để kích thích dao động của các liên kết phân tử).

Theo nghiên cứu của Ammundsen và các cộng sự [7], các kiểu dao động của vật liệu spinel  $AB_2O_4$  được mô tả như sau:

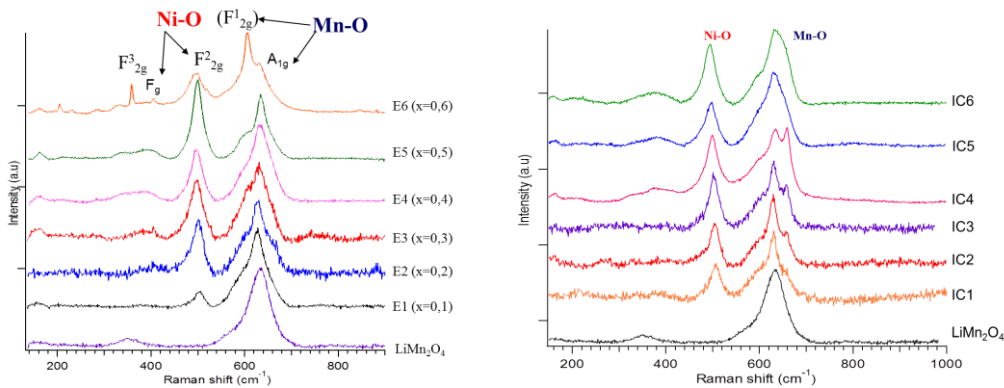
$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u}$$

Trong đó, các kiểu dao động bao gồm kiểu kéo căng đối xứng ( $A_{1g}$ ), biến dạng đối xứng ( $E_g$ ), ba kiểu uốn cong đối xứng ( $T_{2g}$ ) là các kiểu dao động thuộc tán xạ Raman và có thể quan sát được trên phổ Raman; còn bốn kiểu dao động kéo căng hay uốn cong bất đối xứng ( $T_{1u}$ ) là chỉ quan sát được trên phổ hồng ngoại (IR).

Mặc dù có năm kiểu dao động Raman được dự đoán cho spinel  $AB_2O_4$ , nhưng phổ Raman thể hiện cho các vật liệu khác nhau là khác nhau do các nhóm đối xứng không gian khác nhau. Spinel  $LiMn_2O_4$  thường có cấu trúc không trật tự  $Fd\bar{3}m$  do độ dẫn điện tương đối cao của vật liệu. Trên Hình 3, phổ Raman của spinel  $LiMn_2O_4$  là một vùng rộng và mạnh (dao động kéo căng Mn-O) ở

$\sim 620\text{ cm}^{-1}$  đi kèm theo mũi dao động nhỏ ở  $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ . Dao động này có liên quan đến bát diện  $[MnO_6]$  và trạng thái oxi hóa của Mn và được gọi lần lượt là các kiểu dao động  $A_{1g}$  và  $F_{2g}^1$ . Sự mở rộng của vùng  $A_{1g}$  là do sự khác biệt nhỏ về cấu trúc của bát diện  $[Mn^{4+}O_6]$  đẳng hướng và bát diện  $[Mn^{3+}O_6]$  bị bóp méo cục bộ trong  $LiMn_2O_4$ . Mũi  $F_{2g}^1$  xuất phát chủ yếu từ dao động của liên kết  $Mn^{4+}-O$ . Cường độ của nó phụ thuộc vào nồng độ  $Mn^{4+}$  trong vật liệu cũng như phản ánh trạng thái oxi hóa trung bình của Mn. Như trong hình, vùng  $A_{1g}$  và  $F_{2g}^1$  không tách rời hẳn nhau trong mẫu không pha tạp  $LiMn_2O_4$  do nồng độ  $Mn^{3+}$  và  $Mn^{4+}$  trong vật liệu bằng nhau (tỉ lệ  $Mn^{3+} : Mn^{4+} = 1:1$ ).

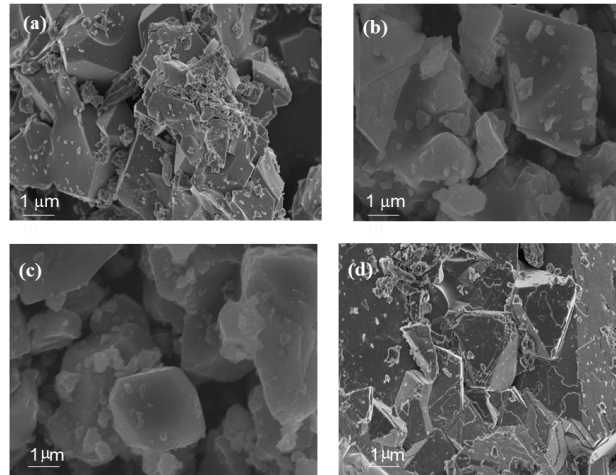
Khi pha tạp Ni vào  $LiMn_2O_4$ , vùng  $F_{2g}^1$  trở nên mạnh hơn và rõ rệt hơn theo hàm lượng Ni pha tạp, điều này phù hợp theo sự tăng số oxi hóa trung bình của Mn trong  $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ . Trên phổ Raman của các mẫu tổng hợp từ  $MnO_2$ , khi hàm lượng Ni pha tạp đạt giá trị  $x = 0,5$ , vùng ( $F_{2g}^1$ ) bắt đầu tách ra khỏi vùng  $A_{1g}$  tạo thành một mũi, cho thấy giá trị oxi hóa trung bình Mn gần +4 hơn trong  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ . Vùng ở  $496\text{ cm}^{-1}$  ( $F_{2g}^2$ ) và  $399\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) được gán cho dao động kéo căng  $Ni^{2+}-O$  trong cấu trúc, hai vùng này xuất hiện rõ nét khi tăng dần hàm lượng Ni pha tạp



Hình 3. Phổ Raman của vật liệu  $LiNi_xMn_{2-x}O_4$  tổng hợp từ nguồn  $MnO_2$  (trái) và  $MnCO_3$  (phải).

Lê Mỹ Loan Phụng và các cộng sự [10] đã nghiên cứu tán xạ Raman của các hợp chất  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nhận thấy rằng vùng  $F_{2g}^2$  có thể tách hẳn ra khỏi vùng  $A_{1g}$  và chia thành nhiều vùng nhỏ khi có sự sắp xếp thứ tự của ion  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  ở vị trí 16d trong ô mạng lập phương (tỉ lệ là 1:3). Trong trường hợp này, nhóm đối xứng

trong không gian tạo thành là nhóm  $P4_332$  và phổ Raman có dạng như Hình 3. Ngược lại, nhóm đối xứng tạo thành là  $Fd\bar{3}m$ . Nhìn chung các vật liệu  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  tổng hợp từ nguồn  $\text{MnO}_2$  hay  $\text{MnCO}_3$  đều có nhóm đối xứng trong không gian là  $Fd\bar{3}m$ .



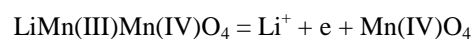
Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ : (a) E2 ( $x = 0,2$ ); (b) E3 ( $x = 0,3$ ); (c) E5 ( $x = 0,5$ ); (d) E6 ( $x = 0,6$ ).

Khảo sát hình thái bề mặt các mẫu E2, E3, E5, E6 khi sử dụng  $\text{MnO}_2$  làm nguồn cung cấp Mn bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) như trong (Hình 4). Kết quả cho thấy các mẫu có kích thước đa phân tán do nhiệt độ thiêu kết cao. Kích thước của các hạt tinh thể này trong khoảng 1–3  $\mu\text{m}$ . Khi tăng hàm lượng Ni pha tạp, hạt có khuynh hướng phát triển thành các khối đa diện với các mặt phẳng tinh thể dần thể hiện rõ.

#### Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu điện cực bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn

Khi quét thế theo chiều tăng dần đi từ 0 – 1,5 V, đường cong CV của màng điện cực spinel

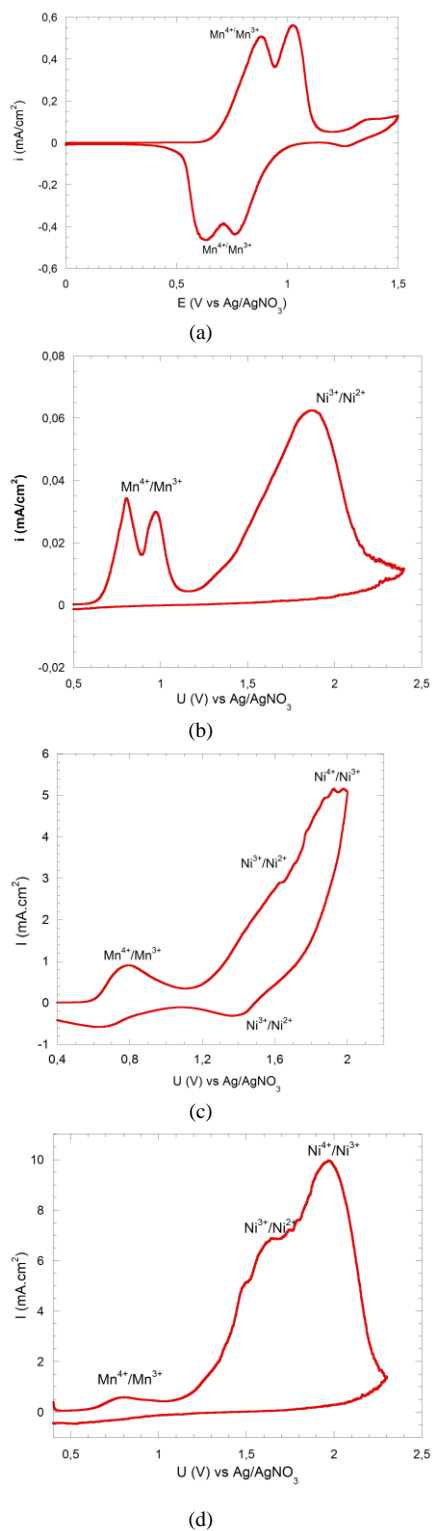
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  xuất hiện một mũi đôi ở thế 0,87 V và 1,04 V so với  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (trong ACN) ứng với phản ứng oxi hóa  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  và tương ứng là sự giải phóng Li ra khỏi vật liệu theo phương trình sau:



Trên đường quét thế về từ 1,5 – 0V ta cũng nhận thấy một mũi đôi ở 0,61V và 0,79V ứng với phản ứng khử  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ . Đường CV cho thấy cặp mũi đôi này khá đối xứng, điều này chứng tỏ quá trình xen cài liti vào cấu trúc spinel này là thuận nghịch. Kết quả này hoàn toàn tương hợp với công bố của Wei và các cộng sự [9].

Khi pha tạp Ni vào  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ở hàm lượng pha tạp thấp ( $x < 0,3$ ), đường cong CV của vật liệu xuất hiện hai vùng thế oxy hóa là 0,6–1,1 V và 1,3–1,7 V so với  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (trong ACN) khi quét thế theo chiều tăng dần. Vùng thế thứ nhất được chia làm 2 mũi nhỏ ứng với sự oxi hóa  $\text{Mn}^{3+}$  thành  $\text{Mn}^{4+}$  và vùng thế thứ hai ứng với sự oxi hóa của  $\text{Ni}^{2+}$  thành  $\text{Ni}^{4+}$ . Như vậy, khi có quá trình oxi hóa  $\text{Mn}^{3+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  thành  $\text{Mn}^{4+}$  và  $\text{Ni}^{3+}$  sẽ diễn ra đồng thời quá trình phóng thích ion  $\text{Li}^+$  ra khỏi vật liệu.

Ở hàm lượng Ni pha tạp tăng ( $x > 0,3$ ), đường cong CV của điện cực spinel  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$  (b) cho thấy xuất hiện các mũi oxy hóa tại hai vùng thế là 0,6 – 1,0V và 1,2 – 2,0V so với  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (trong ACN) khi quét thế theo chiều tăng dần. Vùng thế thứ nhất chỉ gồm 1 mũi nhỏ ứng với cặp oxi hóa khử  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  và vùng thế thứ hai có hai mũi ứng với cặp oxi hóa khử của  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ . So với mẫu C1 có hàm lượng pha tạp thấp, mũi oxy hóa khử của cặp oxy hóa khử  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  có mật độ dòng giảm hẳn; mũi oxy hóa khử của các cặp oxy hóa khử  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$  có mật độ dòng tăng rất nhanh và dịch về vùng thế lớn hơn. Điều này hoàn toàn phù hợp với số oxy hóa của Mn trong vật liệu có giá trị lý thuyết tính dựa vào công thức hóa học của nó ( $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ ) là 4,1. Như vậy, trong mẫu C6 chủ yếu là ion  $\text{Mn}^{4+}$ , ion  $\text{Mn}^{3+}$  tồn tại với hàm lượng rất thấp không đáng kể. Khi quét thế theo chiều ngược, các pic khử ứng với quá trình khử của  $\text{Ni}^{3+}$  hay  $\text{Mn}^{4+}$  thành  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Mn}^{3+}$  không được thể hiện rõ nét như pic oxy hóa. Hiện tượng này có thể được giải thích là do ở tốc độ quét 0,2 mV/s còn khá nhanh để khuếch tán ion Li từ dung dịch vào trong cấu trúc và xảy ra quá trình khử của ion kim loại. Do vậy, để quá trình xen cài ion Li xảy ra ta cần phải giảm tốc độ quét thế.



**Hình 5.** Đường cong CV của màng vật liệu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a), C1 (b), C6 (c) và E6 (d) với tốc độ quét 0,2 mV/s.

**Bảng 1.** Tóm tắt giá trị thế oxy hóa  $E_{pa}$  và giá trị mật độ dòng oxy hóa  $i_{pa}$  của vật liệu điện cực  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , IC1, IC6 và IE6

Vật liệu	$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$		$\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$		$\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$	
	$E_{pa}$ (mV)	$i_{pa}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{pa}$ (mV)	$i_{pa}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{pa}$ (mV)	$i_{pa}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	3,98 4,12	0,51 0,55				
$\text{LiNi}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (C1)	3,91 4,08	0,03 0,03	4,96	1,76	-	-
$\text{LiNi}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (C6)	4,04	0,91	4,89	2,91	5,19	5,10
$\text{LiNi}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (E6)	4,05	0,58	4,89	6,85	5,19	9,88

Bảng 1 tóm tắt giá trị thế oxy hóa ( $E_{pa}$  theo chiều quét tới) so với  $\text{Li}^+/\text{Li}$  và giá trị mật độ dòng oxy hóa  $i_{pa}$  cho các cặp oxy hóa khử  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  và  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$  cho các vật liệu điện cực  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , IC1, IC6 và IE6.

**Đánh giá tính năng phóng sạc của vật liệu bằng pin mô hình Swagelok**

Hình 6 biểu diễn đường cong phóng sạc của vật liệu  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) ở chu kỳ thứ 2 của quá trình phóng và sạc. Mẫu không pha tạp  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cho hai vùng thế khác nhau: 3,9 – 4,0 V và 4,0 – 4,2 V ứng với quá trình oxy hóa  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ . Kết quả này hoàn toàn tương hợp với sự xuất hiện của hai pic oxy hóa và khử của Mn trên đường cong quét thế vòng tuần hoàn (Hình 5, Bảng 1). Giá trị dung lượng phóng đạt được là 90 Ah/kg và dung lượng nạp là 110 Ah/kg so với giá trị lý thuyết của vật liệu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  là khoảng 148 Ah/kg. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chưa tối ưu hóa hoàn toàn việc chế tạo màng điện cực dương, tỉ lệ phối trộn giữa chất hoạt điện,

carbon và chất kết dính nên giá trị dung lượng đạt được còn thấp hơn so với lý thuyết.

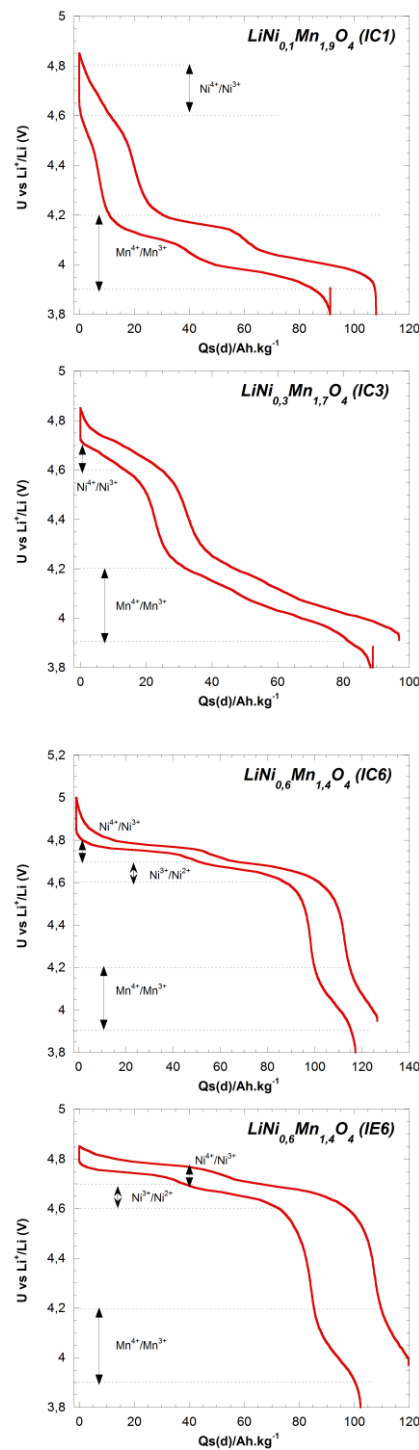
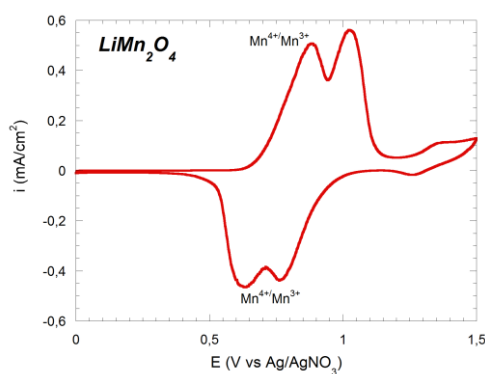
Khi pha tạp Ni vào  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ngoài vùng thế đặc trưng cho quá trình oxy hóa khử  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  ở vị trí 3,9 – 4,2 V bắt đầu xuất hiện vùng thế đặc trưng cho quá trình oxy hóa khử  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  ở vị trí 4,6 – 4,8 V. Khi hàm lượng Ni pha tạp tăng, độ dài của hai vùng thế cũng như dung lượng phóng sạc cho mỗi vùng thế có sự thay đổi đáng kể. Các kết quả này hoàn toàn tương hợp với sự giảm cường độ của mũi oxy hóa  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  và sự tăng cường độ của mũi oxy hóa khử  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  khi tăng dần hàm lượng Ni.

Trong vật liệu C1 ( $\text{LiNi}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ ), hàm lượng pha tạp Ni rất thấp ( $x = 0,1$ ) nên vùng thế tương ứng của Ni hẹp. Ngược lại, số oxy hóa của Mn là 3,58 nghĩa là hàm lượng  $\text{Mn}^{3+}$  cao nên vùng thế của  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  rộng hơn và dung lượng tương ứng của pin chủ yếu là do cặp oxy hóa khử của Mn đóng góp. Dung lượng phóng và sạc tương ứng trong một chu kỳ là 90 Ah/kg và 110 Ah/kg.



Ở hàm lượng Ni là 0,3; so với vật liệu pha tạp 0,1 Ni, đường cong phóng sạc của pin thể hiện vùng điện thế cao của Ni mở rộng hơn, đồng thời vùng thế tương ứng của Mn thu hẹp lại là do số oxy hóa của Mn trong mẫu pha tạp 0,3 Ni là 3,76 (nghĩa là hàm lượng  $Mn^{3+}$  giảm đi và hàm lượng  $Mn^{4+}$  tăng lên). Dung lượng phóng sạc của pin tương ứng là  $\sim 90$  Ah/kg và  $\sim 110$  Ah/kg tương đối ổn định. Ở hàm lượng Ni là 0,6; vùng thế thấp ứng (3,9-4,2 V) với oxy hóa khử  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  hoàn toàn bị thu hẹp trong khi đó vùng thế cao (4,6-4,85 V) ứng với oxy hóa khử  $Ni^{4+}/Ni^{2+}$  được mở rộng. Điều này chứng tỏ trong vật liệu điện cực E6 hay C6 có hàm lượng  $Mn^{3+}$  rất thấp. Dung lượng phóng sạc của pin sử dụng vật liệu phần lớn do sự đóng góp của cặp oxy hóa khử  $Ni^{4+}/Ni^{2+}$ . Giá trị dung lượng phóng đạt được của vật liệu IC6 cao hơn so với IE6: 115 Ah/kg so với 105 Ah/kg.

Bảng 1 tóm tắt giá trị dung lượng của mỗi vùng thế ứng với cặp oxy hóa khử  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  và  $Ni^{4+}/Ni^{2+}$ , dung lượng tổng cộng và độ ổn định dung lượng ở các chu kỳ phóng sạc của các vật liệu pha tạp Ni. Từ kết quả ở Bảng 1 cho thấy sự pha tạp Ni vào vật liệu  $LiMn_2O_4$  giúp cải thiện đáng kể độ ổn định dung lượng của pin và giá trị dung lượng đạt được. Như đã biết, vật liệu  $LiMn_2O_4$  không bền theo chu kỳ phóng sạc do hiệu ứng Jahn – Teller gây ra bởi ion  $Mn^{3+}$  [11, 12]. Do vậy, khi pha tạp Ni làm tăng dần số oxy hóa của Mn và giảm được hàm lượng  $Mn^{3+}$ . Chính vì thế, dung lượng của pin ở các chu kỳ phóng sạc cũng như tuổi thọ của pin có sự cải thiện đáng kể.



**Hình 6.** Đường biểu diễn thế của pin theo dung lượng trong một chu kỳ phóng/sạc của vật liệu  $LiMn_2O_4$  và vật liệu pha tạp  $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ .

**Bảng 2.** Tóm tắt tính chất của các pin sử dụng vật liệu spinel  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 

Kí hiệu mẫu	x(Ni) pha tạp	Qs(d) (Ah/kg) 4 V $\leftrightarrow$ Mn <sup>4+</sup> /Mn <sup>3+</sup>	Qs(d) (Ah/kg) 5 V $\leftrightarrow$ Ni <sup>4+</sup> /Ni <sup>2+</sup>	Tổng Qs(d) (Ah.kg)	Độ giảm dung lượng sau mỗi chu kì & số chu kì
C1	0,1 Ni	86	7	93	0,42% (30 chu kì)
C3	0,3 Ni	25	66	91	ổn định (16 chu kì)
C6	0,6 Ni	88	17	105	0,01% (20 chu kì)
E6	0,6 Ni	90	20	110	0,02% (40 chu kì)

## KẾT LUẬN

Vật liệu điện cực dương  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1 - 0,6$ ) được tổng hợp thành công từ hai nguồn Mn khác nhau là  $\text{MnO}_2$  công nghiệp và  $\text{MnCO}_3$  thương mại bằng phương pháp nung trộn pha rắn qua hai giai đoạn nung khác nhau với hàm lượng tạp rất thấp không đáng kể. Kết quả đánh giá động học phản ứng xen cài/thoát ion  $\text{Li}^+$  bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) của vật liệu điện cực trong dung dịch điện giải 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{EC-PC}$  cho thấy xuất hiện các mũi oxy hóa khử đặc trưng cho ion kim loại chuyển tiếp trong mẫu: tại vùng thế 3,9 -4,1 V tương ứng với cặp oxy hóa khử  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ , tại vùng thế 4,9 - 5,2 V tương ứng với cặp oxy hóa khử  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ . Khi tăng nồng độ Ni pha tạp, mật độ dòng của mũi oxy khử hóa của  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  thu hẹp dần, bên cạnh đó, mật độ dòng của mũi oxy khử hóa của  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  tăng lên.

Đánh giá tính năng phóng sạc của vật liệu cho kết quả hoàn toàn tương hợp với kết quả khảo sát động học của vật liệu: xuất hiện vùng thế 4 V ứng với ion Mn và vùng thế 5 V ứng với ion Ni. Với hàm lượng Ni pha tạp lớn, giá trị dung lượng của pin chủ yếu là do cặp oxy hóa khử của Ni, được gọi là “dung lượng 5 V”. Bên cạnh đó, độ ổn định dung lượng của pin được cải thiện đáng kể khi có sự pha tạp của Ni vào  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Kết quả tốt nhất đạt được với hàm lượng pha tạp là 0,6 Ni, số chu kì phóng sạc đạt được là 40 chu kì với dung lượng là 115 Ah/kg. Vật liệu pha tạp Ni là vật liệu tiềm năng để phát triển dòng pin sạc lithium hiệu điện thế cao.

*LỜI CẢM ƠN:* Nghiên cứu được sự hỗ trợ tài chính từ Đề tài Trọng điểm Đại học Quốc gia, mã số B2011- 18 - 01TD

# Investigation of Ni doped $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ used as cathode materials for high voltage Lithium batteries

- Tran Van Giang
- Tran Thi Thuy Dung
- Tran Van Man
- Le My Loan Phung

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*Li-ion batteries are already used in many nomad applications, but improvement of this technology is still necessary to be durably introduced on new markets such as electric vehicle (EVs), hybrid electric vehicles (HEVs). Modification of the nature of the active electrode material is the most challenging and innovative aspect. Among high voltage spinel-oxides with general composition  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (M transition metals), Ni doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.7$ ) possessing a potential voltage of ca. 4.7 V versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , is promising candidate for*

*high power and high voltage lithium batteries. The materials were synthesized by solid state reaction of two annealing steps at 600°C and 900°C. The structure and electrochemical properties of these materials were characterized by XRD diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM), Cyclic Voltammetry (CV) and charge – discharge cycling test using Swagelok cell. It is demonstrated that  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  have remarkable properties such as high potential, high energy density, and good cycle life.*

**Từ khóa:** high voltage spinel oxide, Ni doped,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , lithium batteries.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B.R. Lee, H.J. Noh, S.T. Myung, K. Amine, Y.K. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, 158, A180-A186 (2011).
- [2]. Y. Ein-Eli, W. Wen, S. Mukerjee, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, A141 – A144 (2005).
- [3]. Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 205 (1997).
- [4]. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 608 (1996).
- [5]. S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet, *J. Power Sources*, 189, 344 – 352 (2009).
- [6]. R. Singhal, J.J. Saavedra-Aries, R. Katiyar, Y. Ishikawa, M.J. Vilkas, S.R. Das, M.S. Tomar, R.S. Katiyar, *J. Renewable and Sustainable Energy*, 1, 23-102 (2009).

- [7]. B. Ammundsen, G.R. Burns, M.S. Islam, H. Kanoh, J. Roziere, *J. Phys. Chem. B*, 103, 5175-5180 (1999).
- [8]. Y.S. Lee, Y.K. Sun, K.S. Nahm, *Solid State Ionics*, 109, 285-294 (1998).
- [9]. Y. Wei, K.B. Kim, G. Chen, *Electrochim. Acta*, 51, 3365-3373 (2006).
- [10]. M.L.P. Le, P. Strobel, C.V. Colin, T. Pagnier, F. Alloin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72, 124-135 (2011).
- [11]. G.G. Amatucci, C.N. Schmutz, A. Blyr, *J. Power Sources*, 69, 11-25 (1997).
- [12]. G.Q. Liu, Wen L., Y.M. Liu, *J. Solid State Electrochem.*, 14, 2191-2202 (2010).