

TỔNG HỢP VẬT LIỆU $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHẢN ỨNG PHA RẮN (NMC9.5.5-PR) ỨNG DỤNG CHẾ TẠO PIN ION LITI

LÊ THỊ THẢO ⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN BỘ ⁽¹⁾, PHAN VĂN TRƯỜNG ⁽¹⁾, NGÔ THỊ LAN ⁽²⁾,
ĐOÀN TIẾN PHÁT ⁽²⁾, TÔ VĂN NGUYỄN ⁽²⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Những lo ngại về sự nóng lên toàn cầu và lượng khí thải CO_2 đã khiến cho nhu cầu sử dụng xe điện ngày càng tăng. Các loại pin dùng trên xe điện cần phải đạt được một số yêu cầu như: hiệu suất cao, dung lượng lớn, tuổi thọ cao, độ an toàn cao và chi phí thấp hơn [1, 2]. Trong những năm gần đây pin ion litơ nổi lên là những loại pin được sử dụng phổ biến trong xe điện, nhờ những ưu điểm vượt trội của mình so với các loại pin khác chẳng hạn như: mật độ năng lượng cao, vòng đời dài và thân thiện với môi trường. Trong một thập kỷ qua, thị phần của pin ion litơ sử dụng trong xe điện đang tăng dần và cho thấy mức tăng tương đối nhanh ước tính đạt 20% [3]. Điều này đã thúc đẩy các nhà nghiên cứu và các ngành công nghiệp trên toàn thế giới cạnh tranh để phát triển pin ion litơ có mật độ năng lượng cao hơn nhưng chi phí sản xuất thấp hơn. Để đạt được điều này, những nghiên cứu cải thiện vật liệu điện cực là điều vô cùng cần thiết. Các vật liệu cực dương truyền thống như LiCoO_2 , LiMn_2O_4 và LiFePO_4 không thể tiếp tục đáp ứng nhu cầu về mật độ năng lượng của pin ion litơ. Điều này dẫn đến cần phải phát triển các vật liệu điện cực dương thay thế những loại hiện đang được sử dụng với công suất cao hơn, vòng đời dài hơn và chi phí thấp hơn.

Trong những năm gần đây, vật liệu cấu trúc lớp trên cơ sở oxit kim loại chuyển tiếp như $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCA) được coi là những vật liệu tiềm năng ứng dụng làm điện cực trong pin ion litơ [4, 5]. Thực tế, một số vật liệu NMC đã được thương mại hóa như $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC-333), $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC-622) và chúng cho thấy hiệu suất điện hóa vượt trội hơn so với các vật liệu truyền thống như LiCoO_2 , LiFeO_2 . Tuy nhiên, việc sử dụng một hàm lượng coban cao trong một số vật liệu NMC đã thương mại dẫn đến giá thành sản phẩm vẫn cao và đặc biệt là gây ô nhiễm môi trường do nguyên tố coban rất độc hại. Chính vì thế, cần phải giảm hàm lượng coban trong vật liệu NMC bằng cách tăng hàm lượng niken. Vấn đề thực tiễn đặt ra là khi giảm hàm lượng coban dẫn đến tính chu kỳ của vật liệu giảm do liên quan đến độ ổn định cấu trúc hóa học của vật liệu trong quá trình làm việc [6]. Do đó, phát triển của vật liệu điện cực dương NMC giàu niken với dung lượng riêng lớn, điện áp làm việc cao, tính chu kỳ dài và an toàn cháy nổ là xu hướng tất yếu. Hiện nay, một số công ty sản xuất pin ion litơ đã thương mại hóa thành công vật liệu NMC811 ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$), kết quả cho thấy vật liệu NMC811 cung cấp dung lượng riêng đạt 195 mAh/g tại mật độ dòng 1C. Không dừng ở các kết quả đã đạt được, nhiều nghiên cứu đã hướng đến tăng hàm lượng niken trong vật liệu NMC lên đến 90% nguyên tố trong tổng số ba nguyên tố kim loại chuyển tiếp [7]. Một trong số những vật liệu NMC được kỳ vọng trong tương lai là NMC9.5.5 với công thức phân tử $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ bằng phương pháp phản ứng pha rắn (NMC9.5.5-PR). Các tính chất đặc trưng của vật liệu được xác định thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và phương pháp đo diện tích bề mặt BET. Vật liệu NMC9.5.5 được ghép pin ion liti dạng CR2032 để xác định hiệu suất điện hóa thông qua kỹ thuật nạp xả dòng không đổi (GCD) và phổ tổng trở điện hóa (EIS).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Liti cacbonat (Li_2CO_3); Niken hydroxit ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), Mangan cacbonat (MnCO_3); Coban cacbonat (CoCO_3); Liti peclorat (LiClO_4); Carbon siêu dẫn (Supper P); Polyvinylidene fluoride (PVDF); N-metyl-2-pyrrolidon (NMP); Etylen cacbonat (EC); Dietyl cacbonat được cung cấp bởi Công ty Sigma - Aldrich. Tất cả các hóa chất được sử dụng là loại phân tích và không cần tinh chế thêm.

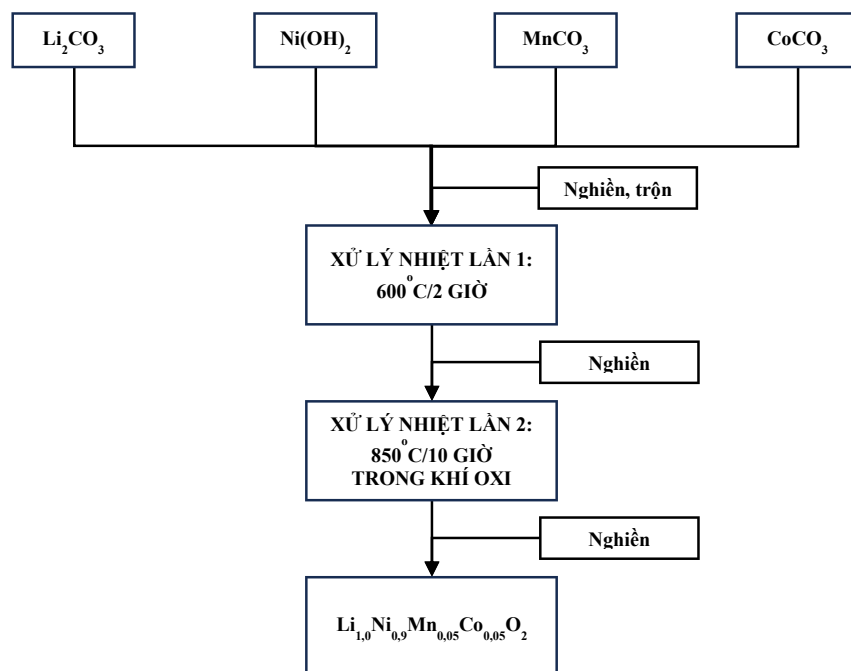
2.2. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu $\text{Li}_{1,0}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ được điều chế theo phương pháp phản ứng pha rắn (sau đây được ký hiệu là NMC9.5.5-PR). Các tiền chất sử dụng là muối liti cacbonat, niken hydroxit, mangan cacbonat, coban cacbonat. Khối lượng các chất được sử dụng sao cho tỉ lệ mol giữa các nguyên tử $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co} = 1:0,9:0,05:0,05$ để tạo thành vật liệu cấu trúc lớp với công thức phân tử $\text{Li}_{1,0}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$. Khối lượng muối Li_2CO_3 được lấy dư 5% so với lượng cần thiết để bù cho lượng ion liti bị bay hơi trong quá trình phân hủy nhiệt. Sơ đồ tiến hành thí nghiệm được trình bày trong Hình 1, cụ thể như sau:

Bước 1: Cân 0,776 gam Li_2CO_3 (10,5 mmol); 1,669 gam $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (18 mmol); 0,115 gam MnCO_3 (1 mmol) và 0,119 gam CoCO_3 (1 mmol). Các muối này được nghiền trộn trong cối mã não trong khoảng thời gian 3 giờ sao cho tạo thành hỗn hợp rắn có thành phần phân bố đều.

Bước 2: Hỗn hợp rắn ở bước 1 được chuyển vào thuyền nhôm oxit và đặt vào lò nung để xử lý nhiệt lần 1 ở nhiệt độ 600°C trong không khí, trong 2 giờ. Sau khi kết thúc thời gian nung, hỗn hợp được lấy ra và nghiền, thu được hỗn hợp rắn có màu đen.

Bước 3: Hỗn hợp rắn ở bước hai được chuyển vào thuyền nhôm oxit và đặt vào lò nung để xử lý nhiệt lần 2 ở nhiệt độ 850°C trong không khí trong 10 giờ. Khí oxi được thổi liên tục trong suốt quá trình nung. Sau khi kết thúc thời gian nung, hỗn hợp được làm nguội từ từ trong lò nung đến nhiệt độ 200°C để tránh cho mẫu bị hút ẩm và lấy ra nghiền ở nhiệt độ thường trong phòng có độ ẩm dưới 20%. Cuối cùng thu được vật liệu điện cực dương $\text{Li}_{1,0}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ có màu đen và được bảo quản trong buồng khí trơ.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp vật liệu NMC9.5.5-PR

2.3. Các phép đo đặc và phân tích

Tính chất đặc trưng:

Cấu trúc tinh thể, hình thái học và thành phần của vật liệu được xác nhận thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và phương pháp đo diện tích bề mặt (BET). Trong đó, XRD được sử dụng trên thiết bị X Bruker D8, chùm tia X sử dụng bước sóng K- α của điện cực đồng; SEM và EDX được thực hiện trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét phân giải cao Hitachi S-48000; BET được thực hiện trên thiết bị Tristar 3000 Micromeritics.

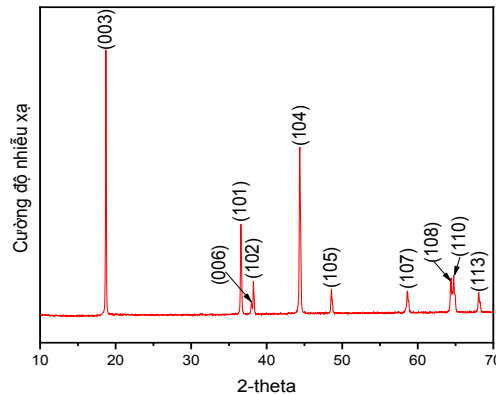
Tính chất điện hóa:

Hiệu suất điện hóa của vật liệu NMC 9.5.5-PR được đánh giá trên pin ion liti dạng cúc áo (CR2032) thông qua phương pháp nạp xả dòng không đổi (GCD), phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS). Trong đó, EIS được thực hiện trên Metrohm Autolab PGSTAT 302N, GCD được thực hiện trên thiết bị phóng điện tự động NEWARE. Pin ion liti CR2032 được chế tạo trong Glove box khí Ar với nồng độ O₂ và H₂O nhỏ hơn 0,1 ppm; pin gồm một điện cực được chế tạo từ vật liệu NMC9.5.5 đóng vai trò là cực dương, một điện cực là liti kim loại dạng tấm đóng vai trò là cực âm, màng polypropylen (PP) đóng vai trò là lớp phân cách hai điện cực, dung dịch LiClO₄ 1M trong hỗn hợp etylen cacbonat/dietylen cacbonat (EC/DEC, 1:1 theo thể tích) làm chất điện ly.

Để chuẩn bị điện cực dương, vữa đồng nhất được tạo ra bằng cách trộn vật liệu NMC9.5.5-PR, carbon siêu dẫn (Supper P) và PVDF (tỷ lệ % khối lượng 80:10:10) trong một lượng nhỏ dung môi NMP. Vữa đồng nhất được phủ đều trên một lá nhôm dày 15 μm , sấy khô ở 100°C trong tủ sấy chân không trong 12 giờ và sau đó tiến hành cắt theo kích thước tiêu chuẩn của pin CR2032. Khối lượng vật liệu NMC9.5.5 trên mỗi tấm điện cực khoảng 6 đến 8 mg.

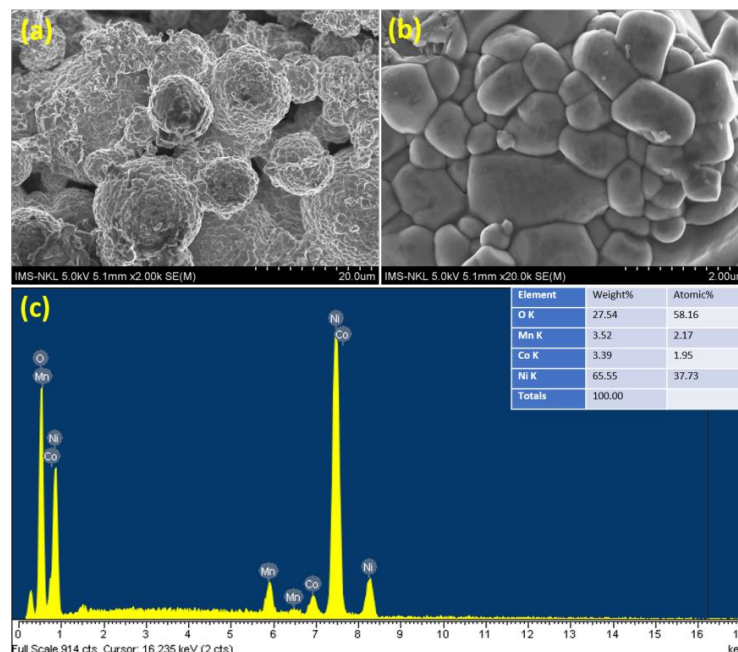
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể của vật liệu NMC9.5.5 được thể hiện trong Hình 2. Các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu xuất hiện tại góc 2θ lần lượt 18,7; 36,6; 38; 38,3; 44,4; 48,6; 58,6; 64,4; 64,7 và 68,0° tương ứng với các mặt mạng (003), (101), (006), (102), (104), (105), (107), (108), (110) và (113). Các peak nhiễu xạ này đều hoàn toàn trùng khớp với thẻ phổ PDF 04-013-4379 với cấu trúc mặt thoi - ba phương, tương ứng với nhóm không gian $R\bar{3}m$, cũng như phổ XRD của vật liệu NMC khác trong các báo cáo trước đây [7]. Các đỉnh nhiễu xạ trong phổ XRD đều rõ ràng và sắc nét, sự phân tách rõ giữa 2 đỉnh peak của mặt tinh thể (108) và (110) và không xuất hiện các pic lạ chứng tỏ vật liệu tổng hợp được có độ kết tinh cao.



Hình 2. Phổ XRD của vật liệu NMC9.5.5-PR

Hình thái học của vật liệu được xác định thông qua phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), được thể hiện trong Hình 3a, 3b. Kết quả cho thấy, vật liệu NMC9.5.5-PR có dạng gần giống các vi cầu với kích thước dao động trong khoảng rộng từ 5 đến 10 μm và có xu hướng kết dính lại với nhau. Kích thước hạt của vật liệu lớn, không đồng đều và có sự kết dính nhau là do bản chất của phương pháp tổng hợp vật liệu phản ứng trong pha rắn, ở đây quá trình hình thành tinh thể ở trạng thái rắn và không có mặt chất hoạt động bề mặt [8]. Quan sát ảnh SEM ở độ phân giải cao (Hình 3b) cho thấy, các vi cầu (*hạt thứ cấp*) được cấu tạo từ các hạt có kích thước nhỏ hơn (*hạt sơ cấp*) với kích thước dao động khoảng 400 - 600 nm. Giữa các hạt sơ cấp này có liên kết chặt chẽ nhau, điều này được xác định là do tại nhiệt độ phản ứng 850°C bắt đầu xảy ra hiện tượng nóng chảy bên ngoài bề mặt các hạt sơ cấp.

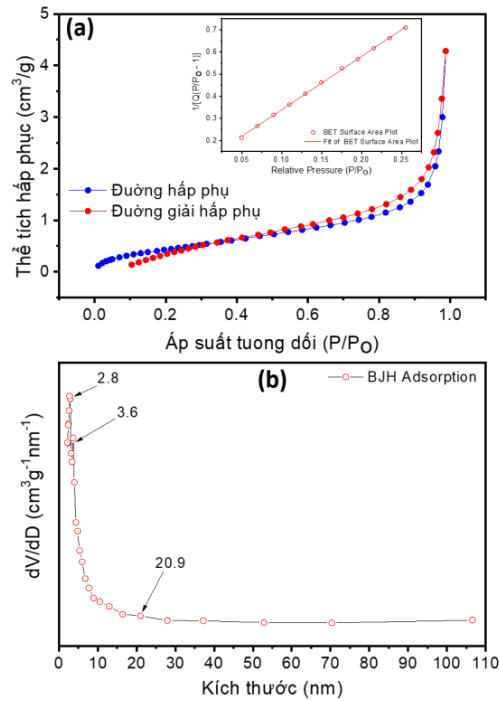


Hình 3. Ảnh SEM và kết quả phân tích EDX của vật liệu NMC9.5.5-PR

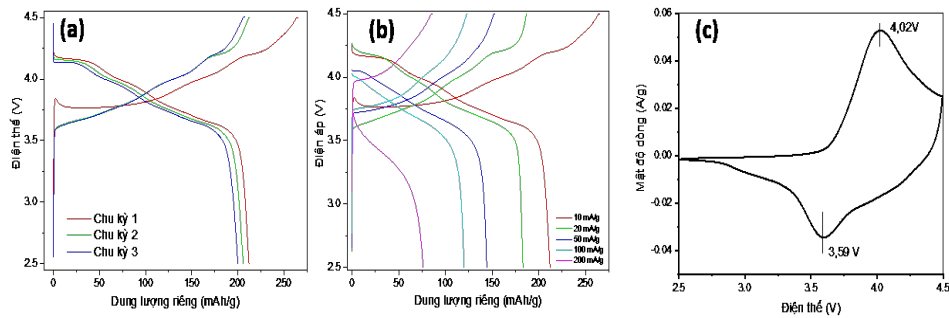
Thành phần nguyên tử trong vật liệu NMC được xác nhận thông qua phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và kết quả được thể hiện trong Hình 3c. Hình 3c cho thấy, sự xuất hiện các nguyên tố Ni, Mn, Co và O trong vật liệu NMC9.5.5-PR; nguyên tố Li không xuất hiện là do bản chất phép đo EDX không xác định được nguyên tố có khối lượng phân tử nhỏ như Li. Tỷ lệ Ni/Mn/Co của vật liệu NMC tương ứng là 9,67/0,56/0,50; kết quả này tương đối phù hợp với tỷ lệ nguyên tử của $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ trong hỗn hợp muối ban đầu. Tỷ lệ này không hoàn toàn trùng với tỷ lệ ban đầu là 9,0/0,5/0,5 xuất phát chủ yếu từ sai số của phép đo EDX.

Diện tích bề mặt và phân bố kích thước lỗ rỗng của các vật liệu tổng hợp được xác định bằng BET. Như mô tả trong Hình 4a, đường hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu NMC9.5.5-PR có dạng loại IV, cho thấy vật liệu NMC9.5.5-PR có cấu trúc lỗ xốp. Phân bố kích thước lỗ xốp của vật liệu ở Hình 4b cho thấy, vật liệu NMC9.5.5-PR bao gồm cả cấu trúc lỗ xốp nhỏ (2,8 đến 3,6 nm) và cấu trúc lỗ xốp trung bình (29,9 nm). Trong đó, cấu trúc lỗ xốp nhỏ được xác định là do quá trình phân hủy gốc cacbonat giải phóng CO_x , cấu trúc lỗ xốp trung bình được xác định là biên hạt giữa các hạt sơ cấp. Diện tích bề mặt riêng được xác định theo mô hình BET là $1,57 \text{ m}^2/\text{g}$ với tổng thể tích lỗ xốp là $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu NMC9.5.5-PR là nhỏ nhưng hoàn toàn phù hợp với một số công bố trước đó về diện tích bề mặt của các vật liệu tổng hợp theo phương pháp phản ứng pha rắn như $\text{Na}_{1,0}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,7}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ [9]. Đặc trưng về diện tích bề mặt của vật liệu NMC9.5.5-PR hoàn toàn phù hợp với những quan sát trên ảnh SEM. Kết quả phân tích XRD, SEM, EDX, BET xác nhận rằng vật liệu cấu trúc lớp trên cơ sở oxit kim loại chuyển tiếp giàu niken (NMC9.5.5-PR) được tổng hợp thành công với độ tinh khiết cao. Mặc dù

diện tích bề mặt của vật liệu NMC9.5.5-PR còn hạn chế, nhưng với sự có mặt của cấu trúc lỗ xốp trong vật liệu (*đặc biệt là lỗ xốp trung bình*) sẽ cho phép quá trình trao đổi ion lithi trong khi pin làm việc được hiệu quả hơn.



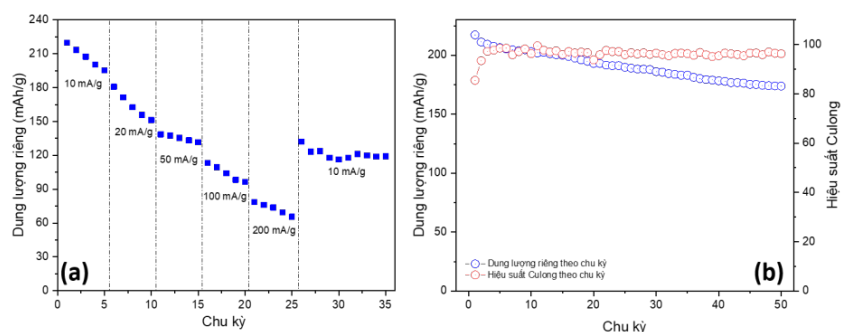
Hình 4. (a) Đường hấp phụ đẳng nhiệt; (b) Phân bố kích thước lỗ xốp của vật liệu NMC9.5.5-PR



Hình 5. Đường GCD của vật liệu NMC9.5.5-PR: (a) 3 chu kỳ đầu tại mật độ dòng 10 mA/g, (b) tại các mật độ dòng khác nhau; Đường CV của vật liệu NMC9.5.5-PR tại tốc độ quét 0,05mV/s

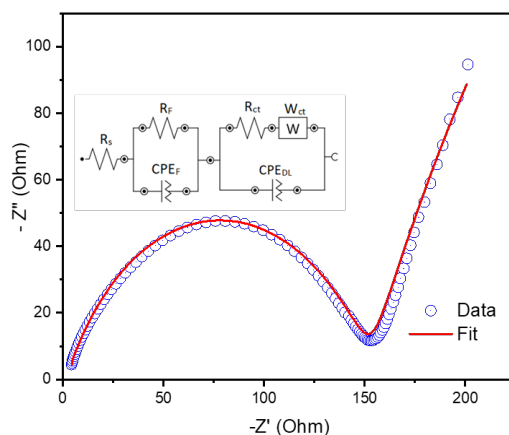
Phương pháp nạp xả dòng không đổi (GCD) và phổ tổng trở điện hóa (EIS) được sử dụng để đánh giá hiệu suất điện hóa của vật liệu chế tạo được. Hình 5a là đường nạp xả trong 3 chu kỳ đầu tiên tại mật độ dòng 10 mA/g. Dung lượng riêng nạp/xả của 3 chu kỳ đầu tiên lần lượt là 265,5/212,4; 212,7/206,1; 207,3/200,4

mAh/g. Tại chu kỳ đầu tiên, hiệu suất culong của vật liệu chỉ đạt 80%; chỉ ra rằng, quá trình trao đổi ion li-ti ở chu kỳ đầu tiên không thuận nghịch. Cụ thể, một lượng lớn ion li-ti từ cực dương sang cực âm trong quá trình nạp nhưng không trở về được hoàn toàn trong quá trình xả. Tuy nhiên, hiệu suất culong đã tăng nhanh chóng lên 96,89% ở chu kỳ thứ 2; 98,60% ở chu kỳ thứ 3. Kết quả này gợi ý rằng, vật liệu NMC9.5.5-PR nhanh chóng đạt cấu trúc ổn định sau chu kỳ đầu tiên. Dung lượng riêng của vật liệu NMC9.5.5-PR là vượt trội hơn hoặc tương đương so với các nghiên cứu trước đây về vật liệu NMC như vật liệu NMC9.5.5 đạt dung lượng riêng 225 mAh/g tại 0,1C [10], vật liệu NMC811 đạt dung lượng 200 mAh/g [11] tại mật độ dòng 0,25 C, NMC622 đạt dung lượng 198 mAh/g [12].



Hình 6. Hiệu suất chu kỳ của vật liệu NMC9.5.5-PR: (a) tại mật độ dòng khác nhau, (b) tại mật độ dòng 10 mA/g.

Tốc độ nạp xả của vật liệu cũng đánh giá bằng cách thực hiện phép phân tích GCD tại các mật độ dòng khác nhau (10 mA/g, 20 mA/g, 50 mA/g, 100 mA/g và 200 mA/g), kết quả được thể hiện trong Hình 5b. Kết quả cho thấy dung lượng riêng phóng điện của vật liệu giảm đáng kể khi mật độ dòng tăng, cụ thể: dung lượng riêng phóng điện của vật liệu NMC9.5.5 tại mật độ dòng 10 mA/g, 20 mA/g, 50 mA/g, 100 mA/g và 200 mA/g lần lượt là 212, 180, 138, 113 và 78 mAh/g. Hiện tượng giảm dung lượng riêng khi mật độ dòng tăng liên quan đến động học của phản ứng điện hóa xảy ra trong pin, cụ thể hiệu suất của phản ứng điện hóa trong pin sẽ cao hơn khi phản ứng xảy ra chậm [10]. Hình 5c là đường quét thể vòng tuần hoàn (CV) tại tốc độ quét 0,05 mV/s trong khoảng điện thế từ 2,5 đến 4,5 V. Trên đồ thị cho thấy một peak khử mạnh ở 4,02 V và một peak oxy hóa mạnh ở 3,89 V, được quy cho phản ứng oxi hóa khử của $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ và $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ trong quá trình di chuyển ra và vào điện cực của ion Li^+ . Định oxy hóa khử quan sát được trên đường CV tại điện áp hoàn toàn phù hợp với các cao nguyên điện áp trên đường GCD. Các đặc điểm này phù hợp với các đặc điểm của đường CV của một số vật liệu NMC khác được báo cáo trước đó [11, 12].



Hình 7. Phổ tổng trở điện hóa và thành phần mạch điện của vật liệu NMC9.5.5-PR.

Tính chu kỳ của vật liệu NMC9.5.5 được đánh giá bằng cách lặp lại phép đo nạp/ xả 50 chu kỳ liên tiếp tại các mật độ dòng khác nhau hoặc tại một mật độ dòng xác định, kết quả được thể hiện trong Hình 6. Hình 6a cho thấy, dung lượng riêng của vật liệu NMC9.5.5-PR không chỉ giảm khi chuyển từ mật độ dòng thấp sang mật độ dòng cao mà tại một mật độ dòng cũng giảm tương đối nhanh. Sau 35 chu kỳ liên tục tại các mật độ dòng khác nhau, dung lượng riêng của vật liệu NMC9.5.5 còn lại là 120,5 mAh/g (tương đương với 55,5% dung lượng của chu kỳ đầu tiên). Hình 6b là kết quả đánh giá hiệu suất điện hóa của vật liệu sau 50 chu kỳ tại mật độ dòng cố định 10 mAh/g. Kết quả cho thấy, sau 50 chu kỳ phóng nạp, dung lượng riêng phóng điện của vật liệu vẫn duy trì lên đến 173,9 mAh/g (tương ứng với 81,6% dung lượng riêng phóng điện của chu kỳ đầu tiên) và hiệu suất culong luôn duy trì tại giá trị khoảng 98%. Tuy nhiên, hiệu suất chu kỳ của vật liệu NMC9.5.5-PR vẫn kém hơn so với một số vật liệu tương tự được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa như $\text{Li}[\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Co}_{0,05}]\text{O}_2$ [7, 8], W-doped NMC9.5.5 [13], B-doped NMC9.5.5 [7]. Các đặc trưng điện hóa nêu trên cho thấy, cần phải cải thiện thêm độ ổn định cấu trúc, tính thuận nghịch trong quá trình trao đổi ion li-ti của vật liệu NMC9.5.5-PR.

Bảng 1. Giá trị các thành phần trong mạch điện tương đương

Thành phần đóng góp vào mạch tổng trở	Vật liệu điện cực	Điện dung			Bề mặt phân chia pha					
		R _s (Ω)	R _F (Ω)	CPE _F -T (F)	CPE _F -P	R _{ct} (Ω)	W _{ct} -R (Ω)	W _{ct} -T (F)	W _{ct} -P	CPE _{DL} -T (F)
Giá trị	2,27	148,1	0,04	0,75	14,7	136,1	5,9x10 ⁻⁶	0,82	1,23x10 ⁻⁵	0,72

Phép đo quang phổ trở kháng điện hóa (EIS) được tiến hành trong dải tần từ $0,1 - 10^5$ Hz để đánh giá động học phản ứng điện hóa, kết quả được trình bày trong Hình 7 và Bảng 1. Biểu đồ Nyquist của vật liệu NMC9.5.5-PR bao gồm một hình bán nguyệt ở tần số cao, và một đường nghiêng ở tần số thấp. Quan sát hoàn toàn phù hợp với các phần tử mạch tương đương được tính toán (Bảng 1). Dạng đường phổ Nyquist của vật liệu NMC9.5.5-PR tương đối giống với một số vật liệu cùng loại như $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,167}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Al}_x\text{Co}_{0,167}\text{O}_2$ [14], $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,51}\text{Ni}_{0,2175}\text{Co}_{0,0725}\text{O}_2$ [15], NMC622 [16]. Trong mạch điện tương đương, phần tử R_s tương ứng với điện trở thuần của vật liệu; phần tử $R_F//\text{CPE}_F$ tương ứng với phần đóng góp điện dung (hình bán nguyệt ở tần số cao); phần tử $(R_{ct}-W_{ct})//\text{CPE}_{DL}$ tương ứng với điện trở chuyển điện tích và tính không đồng nhất của bề mặt điện cực (đường nghiêng ở vùng tần số thấp) [17, 18]. Các giá trị R_s , R_F và R_{ct} của vật liệu NMC9.5.5-PR lần lượt là 2,27, 148,1 và 14,7 Ω (Bảng 2). Kết quả này cho thấy, giá trị R_s của vật liệu NMC9.5.5-PR là tương đương với vật liệu $\text{Li}_{1,16}\text{Ni}_{0,167}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Al}_x\text{Co}_{0,167}\text{O}_2$ (2.1 Ω) [14] nhưng cao hơn so với NMC622 (1 Ω) [16]. Trong khi đó, giá trị R_F tính toán được là cao cho thấy phản ứng phụ xảy ra giữa vật liệu điện cực và chất điện ly dẫn đến sự gia tăng đáng kể điện trở bề mặt [15, 19]. Đây chính là lý do chính dẫn đến hiệu suất chu kỳ của vật liệu NMC9.5.5-PR còn nhiều hạn chế.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu cấu trúc lớp trên cơ sở oxit kim loại chuyển tiếp giàu niken $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn (NMC9.5.5-PR). Vật liệu tổng hợp được có dung lượng riêng phóng điện tại mật độ dòng 10 mA/g là 212,4 mAh, sau 50 chu kỳ nạp xả liên tục dung lượng riêng phóng điện của vật liệu duy trì ở 81,6% so với chu kỳ đầu tiên. Phân tích điện hóa của vật liệu chỉ ra rằng, mặc dù vật liệu NMC9.5.5-PR có dung lượng riêng vượt trội hơn so với các vật liệu cùng loại nhưng hiệu suất chu kỳ còn nhiều hạn chế. Kết quả đạt được trong nghiên cứu này là bước đầu để hướng đến mục tiêu cải thiện hiệu suất chu kỳ của vật liệu NMC giàu niken nói chung và NMC9.5.5 nói riêng nhưng vẫn giữ được ưu điểm dung lượng riêng cao của chúng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Myung S. T., et al., *Nickel-Rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: Achievements and perspectives*, ACS Energy letters, 2017, **2**(1):196-223.
2. Andre D., et al., *Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective*, Journal of Materials Chemistry A, 2015, **3**(13):6709-6732.
3. Lu Y., et al., *Recent advances in Ni-rich layered oxide particle materials for lithium-ion batteries*, Particuology, 2020, **53**:1-11.
4. Kleiner K., et al., *Unraveling the degradation process of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ electrodes in commercial lithium ion batteries by electronic structure investigations*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, **7**(35):19589-19600.

5. Kleiner K., et al., *Fatigue of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ in commercial Li ion batteries*, Journal of Power Sources, 2015, **273**:70-82.
6. Noh H. J., et al., *Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries.*, Journal of Power Sources, 2013, **233**:121-130.
7. Park K. J., et al., *Improved cycling stability of Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O₂ through microstructure modification by boron doping for Li-Ion batteries*, Advanced Energy Materials, 2018, **8**(25):1801202.
8. Sun H. H. and Manthiram A., *Impact of microcrack generation and surface degradation on a nickel-rich layered Li[Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O₂ cathode for lithium-ion batteries*, Chemistry of Materials, 2017, **29**(19):8486-8493.
9. To N. V., et al., *P2-type layered structure Na_{1.0}Li_{0.2}Mn_{0.7}Ti_{0.1}O₂ as a superb electrochemical performance cathode material for sodium-ion batteries*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, **880**:114834.
10. Ryu H. H., et al., *Capacity fading of ni-rich Li[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O₂ (0.6 ≤ x ≤ 0.95) cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: Bulk or surface degradation?* Chemistry of Materials, 2018, **30**(3):1155-1163.
11. Fan X., et al., *Non-flammable electrolyte enables Li-metal batteries with aggressive cathode chemistries*, Nature Nanotechnology, 2018, **13**(8):715-722.
12. Xu L., et al., *Progress in preparation and modification of LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ cathode material for high energy density li-ion batteries*, International Journal of Electrochemistry, 2018, **2018**:6930386.
13. Park G. T., et al., *Tungsten doping for stabilization of Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O₂ cathode for Li-ion battery at high voltage*, Journal of Power Sources, 2019, **442**:227242.
14. Iftekhhar M., et al., *Characterization of aluminum doped lithium-manganese rich composites for higher rate lithium-ion cathodes*, Journal of The Electrochemical Society, 2014, **161**(14):A2109.
15. Hamad K. I. and Y. Xing, *Stabilizing Li-rich NMC materials by using precursor salts with acetate and nitrate anions for li-ion batteries*, Batteries, 2019, **5**, DOI: 10.3390/batteries5040069.
16. Nurpeissova A., et al., *Epicyanohydrin as an Interface Stabilizer Agent for cathodes of Li-Ion batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 2016, **163**(2):A171.
17. Sun Y., S. Guo, and H. Zhou, *Adverse effects of interlayer-gliding in layered transition-metal oxides on electrochemical sodium-ion storage*, Energy & Environmental Science, 2019, **12**(3):825-840.
18. Quyen N. Q., et al., *Carbon coated NaLi_{0.2}Mn_{0.8}O₂ as a superb cathode material for sodium ion batteries*, Journal of Alloys and Compounds, 2021, **866**:158950.
19. Zheng J. M., X. B. Wu, Y. Yang, *A comparison of preparation method on the electrochemical performance of cathode material Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ for lithium ion battery*, Electrochimica Acta, 2011, **56**(8):3071-3078.

SUMMARY

SYNTHESIS OF $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ BY SOLID-STATE REACTION METHOD (NMC9.5.5-PR) APPLICATION IN MANUFACTURING LITHIUM-ION BATTERIES

Nickel-manganese-cobalt (NMC) transition metal oxide-based layered structural materials are evaluated a promising material for applications as cathode in lithium-ion batteries. In this study, we have successfully synthesized nickel-rich NMC material $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ by solid-state reaction method (NMC9.5.5-PR). The CR2032-type lithium-ion battery is also successfully fabricated from NMC material to serve the study of electrochemical properties. The NMC9.5.5-PR material exhibits outstanding discharge specific capacity when providing a maximum specific capacity of up to 212.4 mAh/g at a current density of 10 mA/g. However, the cycle efficiency survey results show that the NMC9.5.5-PR material has some disadvantages (*only maintaining 81.6% of the discharge specific capacity after 50 continuous charge-discharge cycles at current density of 10 mA/g*). These electrochemical properties indicate that it is necessary to further improve the cyclic efficiency of NMC9.5.5-PR material but preserving its outstanding electrical energy storage capacity. Successfully accomplishing this goal, we believe that NMC-9.5.5-PR or a material based on NMC9.5.5-PR will be one of the suitable materials to fabricate positive electrodes used in lithium-ion batteries.

Keywords: Solid-state reaction, NMC, nickel-rich NMC, lithium-ion batteries, phản ứng pha rắn, NMC giàu niken, pin ion liti.

Nhận bài ngày 22 tháng 3 năm 2023

Phản biện xong ngày 13 tháng 4 năm 2023

Hoàn thiện ngày 19 tháng 4 năm 2023

⁽¹⁾ Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

⁽²⁾ Khoa Hóa - Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự

Liên hệ: **Tô Văn Nguyễn**

Khoa Hóa - Lý kỹ thuật/ Học viện Kỹ thuật Quân sự

Điện thoại: 0397559494; Email: tptnhv@gmail.com