

Nghiên cứu cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$

Nguyễn Thị Kiều Duyên^{1,2}, Huỳnh Lê Thanh Nguyên^{2,3,*}, Nguyễn Thị Thu Trang¹, Lê Mỹ Loan Phụng^{2,3}, Trần Văn Mẫn^{2,3}



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

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm TP.HCM, Việt Nam

²Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

³Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Liên hệ

Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: hltnguyen@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 03-12-2018
- Ngày chấp nhận: 05-8-2019
- Ngày đăng: 31-12-2019

DOI: 10.32508/stdjns.v3i4.573



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Vật liệu oxide cấu trúc lớp là một trong các vật liệu điện cực tiềm năng ứng dụng cho pin sạc Na-ion thế hệ mới. Trong đó, oxide kim loại dạng lớp từ kim loại chuyển tiếp mangan và sắt gây được nhiều sự chú ý do giá thành rẻ, không độc hại và dễ tổng hợp. Trong nghiên cứu này, vật liệu cấu trúc lớp $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 1/3, 1/2$ và $2/3$) được tổng hợp bằng phương pháp nung pha rắn ở nhiệt độ 900 °C trong thời gian 12–36 giờ. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy tất cả các vật liệu $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ tổng hợp được đều đơn pha và có cấu trúc lớp. Với hai tỷ lệ Fe:Mn = $1/3:2/3$ và $1/2:1/2$, các vật liệu tạo thành có cấu trúc lớp dạng P3; trong khi đó, tại tỷ lệ Fe:Mn = $2/3:1/3$, vật liệu tạo thành có cấu trúc lớp dạng O3. Kích thước ô mạng cũng như thể tích ô mạng phụ thuộc vào bán kính ion Mn^{3+} và bán kính ion Fe^{3+} . Khả năng đan cài ion Na^+ thuận nghịch vào các vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phóng-sạc dòng cố định. Tùy thuộc vào tỉ lệ Fe:Mn, đường cong phóng-sạc có sự khác nhau về hình dạng và dung lượng riêng. Dung lượng riêng đạt được tương ứng với các tỉ lệ Fe:Mn là 120 mAh/g ($1/2:1/2$), 118 mAh/g ($2/3:1/3$) và 120 mAh/g ($1/3:2/3$). Sau 20 chu kỳ, dung lượng riêng có sự suy giảm còn 77 mAh/g ($1/2:1/2$), 88 mAh/g ($2/3:1/3$) và 80 mAh/g ($1/3:2/3$).

Từ khóa: đan cài ion Na^+ , pin sạc Na-ion, vật liệu cấu trúc lớp, $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, với sự chú trọng phát triển công nghệ “xanh”, pin sạc Li-ion (Lithium ion batteries, LIBs) đã được ứng dụng nhiều trong các thiết bị có kích thước lớn như xe điện (EV), xe lai điện hay lưới điện thông minh^{1,2}. Điều này làm tăng mối quan ngại về nguy cơ thiếu hụt nguồn nhiên liệu để đáp ứng được cho nhu cầu sử dụng trong vài chục năm tới vì trữ lượng Li trong vỏ trái đất khá thấp, chỉ tập trung chủ yếu ở Nam Mỹ³. Hơn nữa, chi phí sản xuất cao đã làm hạn chế khả năng ứng dụng của LIB. Ngược lại với sự khan hiếm của Li thì Na là nguyên tố khá phổ biến trên trái đất, nguồn trữ lượng lớn, khai thác dễ dàng từ nước biển, các mỏ muối và sản lượng khai thác cho thể đáp ứng cho nhu cầu sử dụng trong pin, sản lượng khai thác hàng năm đã lên đến hàng chục triệu tấn. Hơn nữa, giá thành của nguyên liệu Na_2CO_3 (khoảng 135–165 \$/tấn) thấp hơn nhiều so với Li_2CO_3 (khoảng 5000 \$/tấn) vào năm 2010. Về tính chất hóa học, Na và Li lại có nhiều điểm tương đồng với nhau, do đó, pin sạc Na-ion (Sodium ion batteries, SIBs) đã bắt đầu được đẩy mạnh nghiên cứu với hy vọng loại pin sạc này có thể thay thế một phần pin sạc Li-ion để ứng dụng vào các thiết bị dự trữ năng lượng cỡ lớn⁴.

Trong số các loại vật liệu điện cực cho pin sạc Na-ion (Sodium-ion batteries, SIBs), vật liệu cấu trúc lớp là một trong những họ vật liệu được nhiều sự chú ý do có nhiều điểm tương đồng với các vật liệu thương mại sử dụng trong pin sạc Li-ion. Các vật liệu oxide kim loại cấu trúc lớp của mangan và sắt được các nhà nghiên cứu tập trung phát triển do ưu điểm về giá thành và thân thiện môi trường^{5,6}. Tác giả Naoaki Yabuuchi cùng các cộng sự⁷ đã nghiên cứu và tổng hợp thành công vật liệu điện cực dương là $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ bằng phản ứng nung pha rắn trong môi trường không khí, kết quả đánh giá điện hóa cho thấy quá trình đan cài thuận nghịch tốt và dung lượng đạt được là 190 mAh/g trong vùng thế 1,5–4,2 V (vs. Na^+/Na). Tác giả Thorne cùng các cộng sự⁸ đã tổng hợp và khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ với rất nhiều tỉ lệ x khác nhau ($0,5 \leq x \leq 1,0$) và xét trong các vùng thế khác nhau gồm có 1,5–4,0 V (vs. Na^+/Na) và 1,5–4,25 V (vs. Na^+/Na), kết quả cho thấy trong vùng thế 1,5–4,25 V (vs. Na^+/Na) cho dung lượng cao hơn vùng thế 1,5–4,0 V (vs. Na^+/Na) nhưng hiệu suất dòng lại thấp hơn. Nhóm nghiên cứu của Xu⁶ đã tổng hợp vật liệu $\text{P2-Na}_{0,66}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ và đo dung lượng trong hai vùng thế là 1,5–4,0 V (vs. Na^+/Na) và 1,5–4,3 V (vs. Na^+/Na), kết quả đạt được là trong vùng thế 1,5–4,0

Trích dẫn bài báo này: Kiều Duyên N T, Thanh Nguyên H L, Thu Trang N T, Loan Phụng L M, Mẫn T V. Nghiên cứu cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 3(4):317-325.

V (vs. Na^+/Na) thì dung lượng là 110 mAh/g, thấp hơn khi đo trong vùng thế 1,5–4,3 V (vs. Na^+/Na) là 158,1 mAg/h. Tuy nhiên, hiệu suất dòng trong vùng thế 1,5–4,0 V (vs. Na^+/Na) lại ổn định hơn, sau 50 chu kỳ, hiệu suất dòng là 98,2%, trong khi ở vùng thế 1,5–4,3 V (vs. Na^+/Na) thì đạt 77,2%. Tác giả Wesley M. Dose cùng các cộng sự⁹ đã nghiên cứu vật liệu điện cực dương $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$ với dung lượng đạt 190 mAh/g trong vùng thế 1,5–4,2 V (vs. Na^+/Na), và sau 50 chu kỳ thì hiệu suất dòng là 71,7%.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu cấu trúc lớp $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 1/3, 1/2$ và $2/3$). Các vật liệu được tổng hợp ở các tỷ lệ của Fe:Mn khác nhau với nhiệt độ nung 900 °C và trong thời gian khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy ảnh hưởng của thời gian nung đến cấu trúc vật liệu cũng như khả năng đan cài thuận nghịch ion Na^+ .

THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tổng hợp vật liệu

Để tổng hợp vật liệu $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$, các tiền chất hydroxide $\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{OH})_2$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa của $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong môi trường khí N_2 . Phản ứng đồng kết tủa hydroxide được thực hiện trong môi trường khí N_2 để đảm bảo kết tủa $\text{Mn}(\text{OH})_2$ không bị oxi hóa tạo thành MnO_2 hoặc MnOOH . Muối của Mn và Fe được cân theo tỷ lệ và hòa tan trong nước cất. Hỗn hợp dung dịch muối được sục khí N_2 mạnh trong 30 phút. Dung dịch NaOH 1 M (lượng dư 10%) được cho vào từ từ và dung dịch được giữ ổn định tại pH = 11 ở nhiệt độ 50 °C. Hệ phản ứng được giữ trong vòng 12 giờ kể từ lúc kết thúc giai đoạn cho NaOH và nhiệt độ của hệ phản ứng được duy trì ổn định ở 50 °C. Sau khi phản ứng kết thúc, kết tủa được lọc, rửa với nước cất đến pH trung tính và sấy khô trong chân không ở 80 °C trong vòng 12 giờ.

Vật liệu có cấu trúc lớp $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ được tổng hợp từ tiền chất $\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{OH})_2$ và Na_2CO_3 . Tiền chất $\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{OH})_2$ được nghiền với Na_2CO_3 với tỉ lệ tổng mol ion kim loại và Na là 1:1, lượng Na_2CO_3 được thêm dư 10% và được nung ở 900 °C trong các khoảng thời gian là 12 giờ, 15 giờ, 24 giờ và 36 giờ. Kí hiệu mẫu cho mỗi tỉ lệ khác nhau của Fe:Mn như trong Bảng 1.

Vật liệu điện cực sau khi nung được tiếp tục trộn đều với bột C_{65} và chất kết dính polytetrafluoroethylene (PTFE) với tỉ lệ lần lượt là 80:15:5 theo khối lượng, quá trình cán màng điện cực được thực hiện trong tủ thao tác khí argon để hạn chế ảnh hưởng của khí

oxygen và hơi nước. Màng sau khi cán được sấy chân không ở 80 °C trong 12 giờ.

Pin mô hình được lắp ráp trong tủ thao tác khí argon với anode là sodium kim loại, màng ngăn sợi thủy tinh GF/E, cathode là màng điện cực được chế tạo. Pin mô hình sử dụng hệ điện giải NaClO_4 1 M trong dung môi propylene carbonate (PC) chứa 2% về thể tích fluoroethylene carbonate (FEC).

Đánh giá cấu trúc và tính chất điện hóa

Các mẫu vật liệu ứng với ba tỉ lệ khác nhau và cùng điều kiện khảo sát về nhiệt độ là 900 °C trong lần lượt 12 giờ, 15 giờ, 24 giờ, và 36 giờ được phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị Advance D8 (Bruker) bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,56 \text{ \AA}$), với tốc độ quét 0,02 °/s, góc quét 2θ từ 10°–70°. Tính chất điện hóa được nghiên cứu bằng phương pháp phóng-sạc dòng cố định với mật độ dòng C/10 trong vùng thế 1,5–4,0 V (vs. Na^+/Na) trong 20 chu kỳ.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đánh giá cấu trúc vật liệu

Các vật liệu $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ sau được phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) với tốc độ quét 0,02°/s với góc quét $2\theta = 10\text{--}70^\circ$. Kết quả giản đồ XRD được xử lý bằng phần mềm Xpert High-Score Plus (PW) Release Notes; thông số mạng được tính toán từ giản đồ XRD bằng phần mềm Celref. Các giản đồ nhiễu xạ tia X được biến đổi trong Hình 1 và thông số mạng được chi tiết trong Bảng 2. Trong kết quả XRD của các mẫu vật liệu không quan sát thấy tín hiệu của các oxide Mn_2O_3 hay Fe_2O_3 ; chứng tỏ các vật liệu tổng hợp sạch.

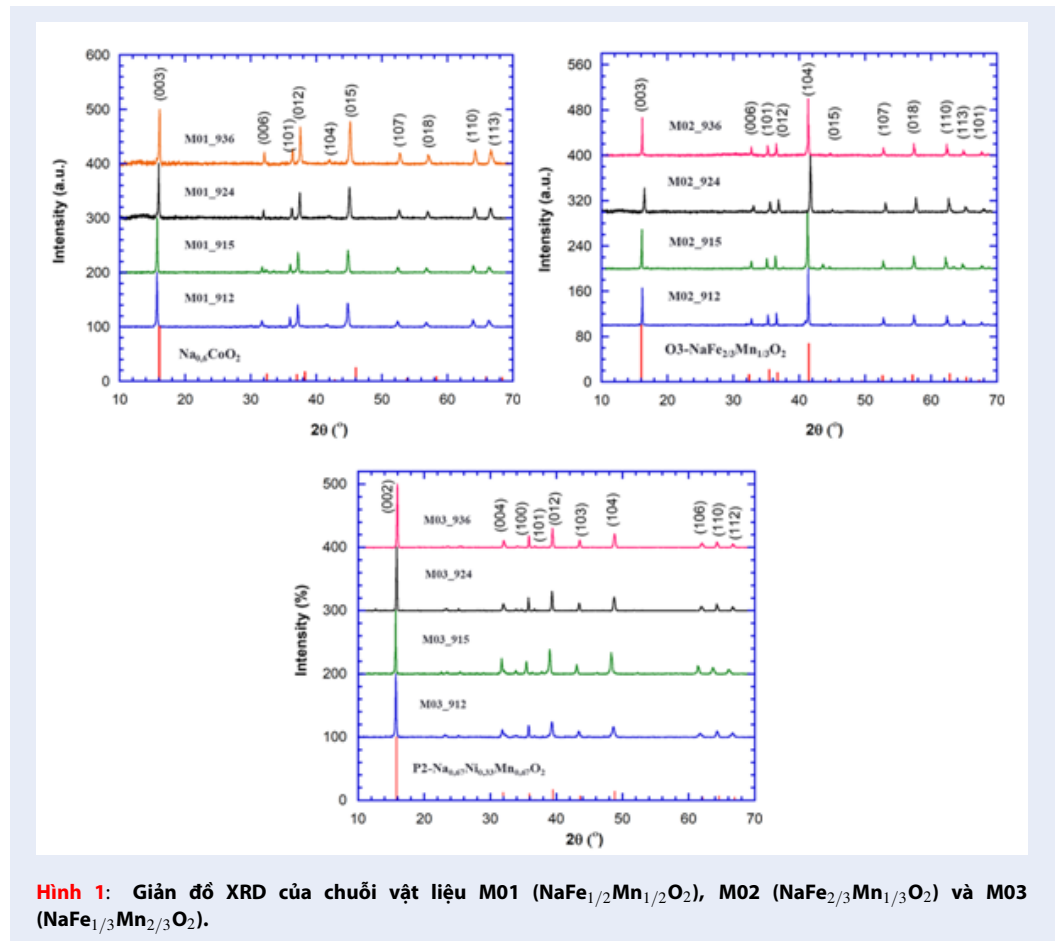
Giản đồ XRD của chuỗi vật liệu M01 ở các thời gian nung khác nhau đều cho các mũi nhiễu xạ tương ứng với giản đồ nhiễu xạ XRD chuẩn của vật liệu $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ (JCPDS: 01-071-1281)¹⁰, các mũi nhiễu xạ lệch về phía góc 2θ nhỏ so với giản đồ chuẩn $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$, điều này cho thấy sự mở rộng khoảng cách giữa các lớp trong cấu trúc $\text{P3-Na}_{0,6}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ và có thể tăng khả năng di chuyển của ion Na^+ .

Các mũi nhiễu xạ thu được từ các mẫu trong chuỗi vật liệu M02 cho thấy mẫu tinh thể kết tinh tốt, cường độ mũi nhiễu xạ cao, chân mũi hẹp, vị trí tương đối của các mũi nhiễu xạ cũng phù hợp với giản đồ chuẩn $\text{O3-NaFe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (JCPDS: 00-053-0349).

Đối với các mẫu trong chuỗi vật liệu M03 cho các mũi nhiễu xạ cũng phù hợp với giản đồ chuẩn XRD của vật liệu có cấu trúc lớp $\text{P2-Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$ (JCPDS: 00-054-0894). Trong bốn mẫu của chuỗi vật liệu M03, mẫu M03-915 cho các mũi nhiễu xạ rõ và

Bảng 1: Khảo sát các tỉ lệ của Fe:Mn và kí hiệu mẫu

| Tỉ lệ y | Vật liệu | Thời gian nung | | | |
|---------|--|----------------|---------|---------|---------|
| | | 12 giờ | 15 giờ | 24 giờ | 36 giờ |
| 1/2 | $\text{NaFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ | M01_912 | M01_915 | M01_924 | M01_936 |
| 2/3 | $\text{NaFe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ | M02_912 | M02_915 | M02_924 | M02_936 |
| 1/3 | $\text{NaFe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ | M03_912 | M03_915 | M03_924 | M03_936 |



Hình 1: Giảm đồ XRD của chuỗi vật liệu M01 ($\text{NaFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$), M02 ($\text{NaFe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) và M03 ($\text{NaFe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$).

sắc nét hơn các mẫu còn lại. Ngoài ra, các mũi nhiễu xạ của mẫu M03-915 đều có khuynh hướng dịch về phía góc 2θ nhỏ, điều này cho thấy sự tăng khoảng cách d giữa các lớp (thông số mạng c).

Từ kết quả của thông số mạng cho thấy, đối với mẫu M01, các giá trị về thông số mạng a, b, c và thể tích ô mạng đều lớn hơn các giá trị của vật liệu $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ vì bán kính của ion sắt ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$) và mangan ($r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,8 \text{ \AA}$) đều lớn hơn bán kính của ion coban ($r_{\text{Co}^{3+}} = 0,63 \text{ \AA}$). Các giá trị của thông số mạng giảm theo thời gian nung. Mẫu M02-912 có giá trị thông số mạng và thể tích lớn hơn mẫu M02-915 và M02-924, điều đó chứng tỏ mẫu M02-912 có các cạnh lớn hơn,

tạo không gian rộng hơn, thuận lợi cho các ion Na đan cài vào cấu trúc. Các mẫu M03 ở những thời gian nung khác nhau đều có giá trị thông số lớn hơn giá trị của chất chuẩn $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$, điều này có thể được giải thích là do bán kính của ion sắt Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) lớn hơn bán kính ion niken Ni^{2+} ($0,62 \text{ \AA}$), và khi xét các mẫu với nhau, thì mẫu M03-915 có giá trị thông số mạng a, b, c và thể tích ô mạng V lớn hơn 3 mẫu còn lại. Kết quả trên cho thấy hàm lượng Mn càng tăng thì giá trị của thông số mạng và thể tích càng giảm.

Bảng 2: Các giá trị thông số mạng của vật liệu

| Mẫu | Thời gian nung (giờ) | a = b (Å) | c (Å) | V (Å) ³ |
|---|----------------------|-----------|---------|--------------------|
| M01 NaFe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂ | 12 | 2,9036 | 16,9330 | 124,40 |
| | 15 | 2,9101 | 16,9132 | 124,04 |
| | 24 | 2,8981 | 16,8377 | 122,47 |
| | 36 | 2,8936 | 16,8209 | 121,97 |
| P3-Na _{0,6} CoO ₂ | | 2,8310 | 16,5300 | 114,73 |
| M02 NaFe _{2/3} Mn _{1/3} O ₂ | 12 | 2,9738 | 16,3815 | 125,46 |
| | 15 | 2,9688 | 16,3335 | 124,67 |
| | 24 | 2,9589 | 16,2909 | 123,52 |
| | 36 | 2,9747 | 16,4011 | 125,98 |
| NaFe _{2/3} Mn _{1/3} O ₂ | | 2,9551 | 16,5630 | 125,26 |
| M03 NaFe _{1/3} Mn _{2/3} O ₂ | 12 | 2,8956 | 11,2337 | 81,57 |
| | 15 | 2,9226 | 11,3079 | 83,65 |
| | 24 | 2,8987 | 11,2162 | 81,62 |
| | 36 | 2,8967 | 11,2002 | 81,39 |
| Na _{0,67} Ni _{0,33} Mn _{0,67} O ₂ | | 2,8846 | 11,1829 | 80,59 |

Tính chất điện hóa

Tính chất điện hóa của các mẫu M01 (NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂), M02 (NaFe_{2/3}Mn_{1/3}O₂) và M03 (NaFe_{1/3}Mn_{2/3}O₂) được nghiên cứu bằng phương pháp phóng xạ dòng cố định trong pin mô hình Swagelok hai điện cực ở vùng thế 1,5–4 V (vs. Na⁺/Na) và tốc độ phóng xạ C/10. Pin mô hình Swagelok sau khi lắp ráp được bắt đầu với quá trình sạc điện (quá trình oxy hóa) từ thế mạch hở (OCV) đến thế 4 V, sau đó pin được thực hiện quá trình phóng điện (quá trình khử) đến 1,5 V, quá trình phóng xạ được nghiên cứu trong 20 chu kỳ.

Vật liệu M01: NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂

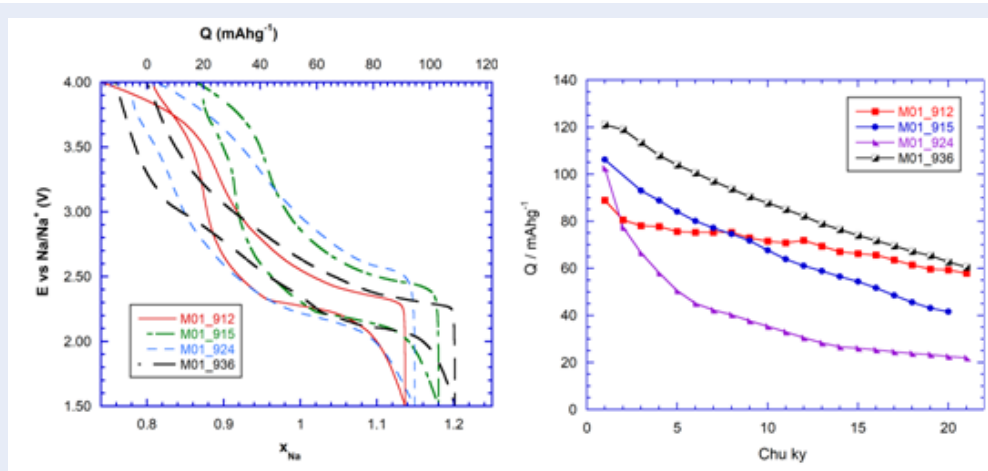
Đường cong phóng xạ chu kỳ đầu tiên của mẫu M01 được biểu diễn trong Hình 2a. Các mẫu M01–912, M01–915, M01–924 và M01–936 có khả năng đan cài thuận nghịch ion Na⁺ với số ion đan cài lần lượt là 0,34 (90 mAh/g), 0,33 (105 mAh/g), 0,38 (102 mAh/g) và 0,43 (120 mAh/g). Các đường cong phóng xạ đều xuất hiện vùng thế phẳng ở 2,3 V tương ứng với phản ứng oxy hóa khử của cặp Mn⁴⁺/Mn³⁺. Ngoài ra, đường cong phóng xạ của ba mẫu M01–912, M01–915 và M01–924 đều xuất hiện điểm uốn tại 3,5 V chứng tỏ sự đóng góp dung lượng của cặp oxy hóa khử Fe⁴⁺/Fe³⁺. Mẫu M01–936 đạt dung lượng riêng 120 mAh/g, kết quả này khá tương đồng với các báo cáo về vật liệu cấu trúc lớp dạng P3⁵.

Hình 3 biểu diễn sự thay đổi của các đường cong phóng xạ của các mẫu M01 trong 20 chu kỳ. Mẫu M01–912 có sự duy trì dung lượng ở cùng thế trên 2,5 V nhưng giảm do sự mất dung lượng tại vùng thế phẳng tương tự như mẫu M01–936. Điều này có thể giải thích do hiệu ứng Jahn–Teller với sự hòa tan ion Mn³⁺ sau mỗi chu kỳ phóng xạ. Sự giảm dung lượng của mẫu M01–915 và M01–924 xảy ra do tăng sự phân cực trong các chu kỳ phóng xạ tiếp theo, điều này được giải thích là do có sự cạnh tranh vị trí ion Na⁺ trong cấu trúc.

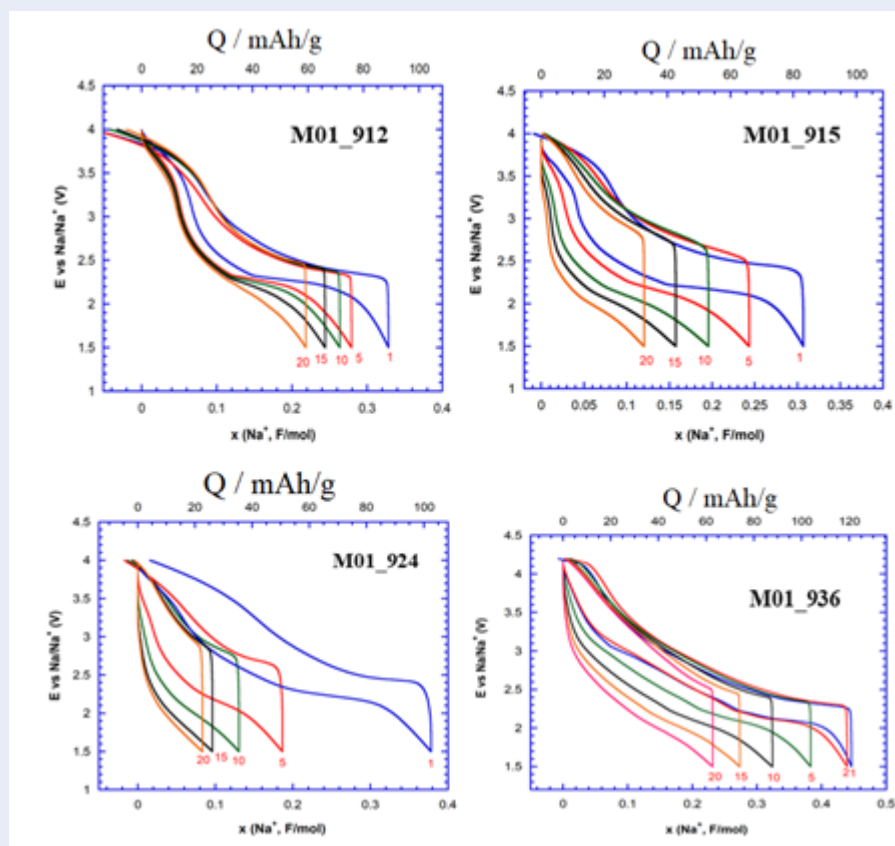
Biến thiên dung lượng riêng sau 20 chu kỳ phóng xạ của các mẫu M01–912, M01–915, M01–924 và M01–936 được biểu diễn trong Hình 2b. Dung lượng riêng của các mẫu sau 20 chu kỳ lần lượt là 59 mAh/g, 42 mAh/g, 20 mAh/g và 60 mAh/g. Mặc dù dung lượng riêng có sự suy giảm khá đáng kể, nhưng mẫu M01–936 có cấu trúc ổn định, độ kết tinh tốt nên độ suy giảm dung lượng thấp nhất, cho thấy với tỉ lệ Fe: Mn = 1/2 : 1/2, thời gian nung mẫu là 36 giờ cho kết quả tốt nhất.

Vật liệu M02: NaFe_{2/3}Mn_{1/3}O₂

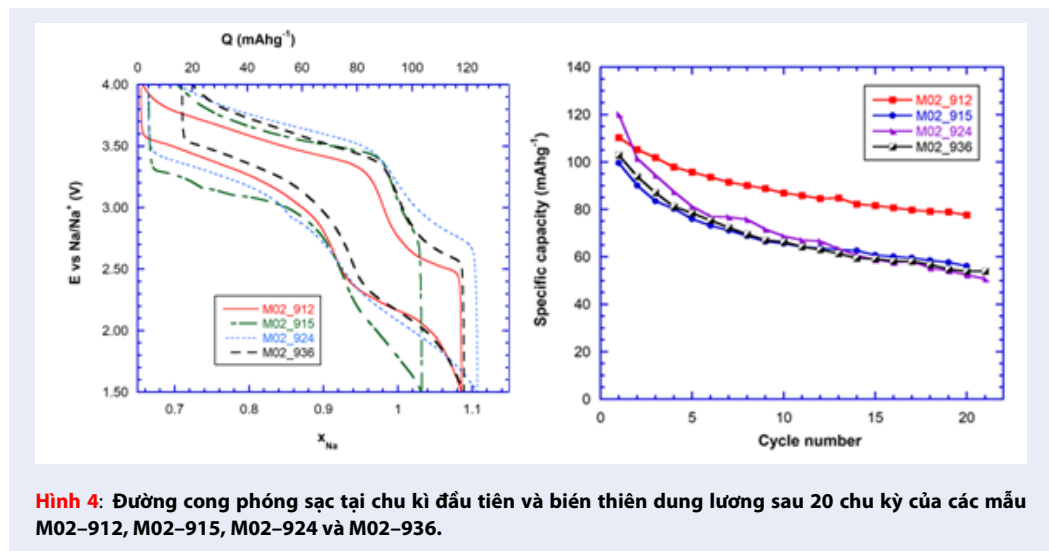
Đường cong phóng xạ trong chu kỳ đầu tiên của các mẫu M02–912, M02–915, M02–924 và M02–936 được biểu diễn trong Hình 4. Các đường cong phóng xạ đều xuất hiện điểm uốn tại thế ~3,5 V tương ứng với cặp oxy hóa khử Fe⁴⁺/Fe³⁺ và một điểm uốn



Hình 2: Đường cong phóng sạc đầu tiên và biến thiên dung lượng riêng sau 20 chu kỳ của các mẫu M01-912, M01-915, M01-924 và M01-936.



Hình 3: Đường cong phóng sạc của các mẫu M01-912, M01-915, M01-924 và M01-936.



Hình 4: Đường cong phóng sạc tại chu kì đầu tiên và biến thiên dung lượng sau 20 chu kỳ của các mẫu M02-912, M02-915, M02-924 và M02-936.

ngắn tại vùng thế 2,3 V tương ứng cặp oxy hóa khử Mn^{4+}/Mn^{3+} . Dung lượng riêng của mẫu M02 có được do sự đóng góp của cả hai cặp oxy hóa khử trên. Ngoài ra, các đường cong phóng sạc có độ sụt thế lớn ~500 mV, điều này cho thấy nội trở lớn của màng vật liệu khi tiến hành phóng sạc.

Sự thay đổi của đường cong phóng sạc của các mẫu M02-912, M02-915, M02-924 và M02-936 được biểu diễn trong **Hình 5**. Khả năng đan cài ion Na của mẫu M02-912 là khoảng 0,42 F/mol, tương ứng với dung lượng là 120 mAh/g. Mẫu M01-912 có dung lượng ổn định hơn so với các mẫu có thời gian nung dài, dung lượng đạt được 80 mAh/g sau 20 chu kỳ. Các mẫu có thời gian nung dài M02-915, M02-924 và M02-936 có dung lượng giảm nhanh qua từng chu kỳ, dung lượng duy trì ở 60 mAh/g sau 20 chu kỳ.

Vật liệu M03: $NaFe_{1/3}Mn_{2/3}O_2$

Đường cong phóng sạc của chu kì đầu tiên của các mẫu M03-912, M03-915, M03-924 và M03-936 với tốc độ dòng C/10 (**Hình 6**). Các đường cong phóng-sạc chu kỳ 1 có hình dạng tương đồng với nhau với số ion Na^+ đan cài khoảng 0,4 ion (tương đương 120 mAh/g).

Kết quả đường cong phóng sạc của mẫu M03 trong các khoảng thời gian khác nhau với tốc độ dòng C/10 trong 20 chu kỳ, cho thấy khả năng đan cài ion Na của mẫu M01-915 là tốt nhất, khoảng 0,42 F/mol, tương ứng với dung lượng là 120 mAh/g (**Hình 7**).

Sau 20 chu kỳ thì dung lượng của mẫu M03_915 có giảm nhưng giảm chậm và đều hơn so với ba mẫu còn lại. Đối với mẫu vật liệu M03 thì càng thời gian nung càng lâu sẽ có thể làm mất cặp oxy hóa khử Mn^{3+}/Mn^{4+} (vùng thế 2–2,5 V) nghĩa là chúng

không tham gia vào phản ứng oxy hóa khử, do vậy hoạt tính điện hóa sẽ phụ thuộc hoàn toàn vào sắt.

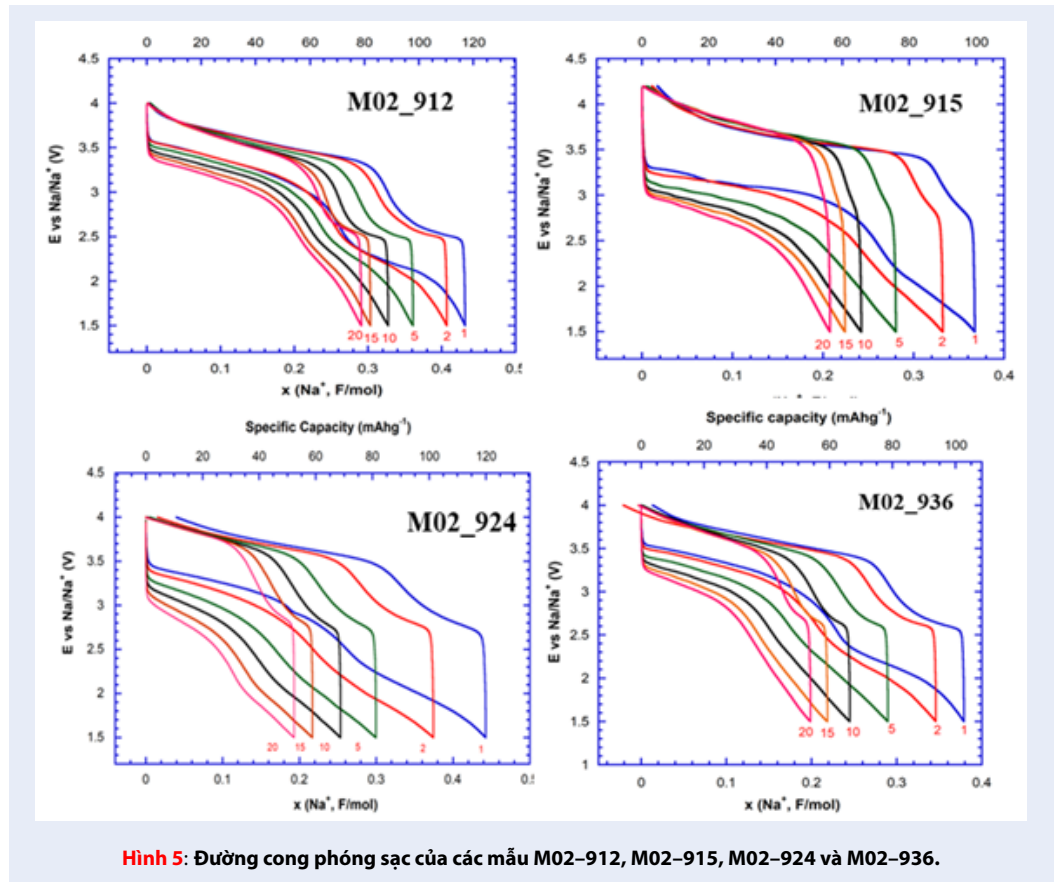
Như vậy, các mẫu vật liệu cấu trúc lớp của Mn và Fe đều có khả năng đan cài thuận nghịch ion Na^+ với dung lượng riêng xấp xỉ 120 mAh/g. Kết quả này còn thấp so với vật liệu thương mại sử dụng trong pin sạc Li-ion $LiCoO_2$ (140 mAh/g). Điều này có thể giải thích do quá trình đan cài ion Na^+ gặp khó khăn do kích thước ion đan cài lớn và quá trình chuyển qua giữa các quá trình đan cài. Ngoài ra, phương pháp chế tạo mạng bằng polytetrafluoroethylene (PTFE) cho điện trở màng cao, dẫn đến sự suy giảm dung lượng theo thời gian.

KẾT LUẬN

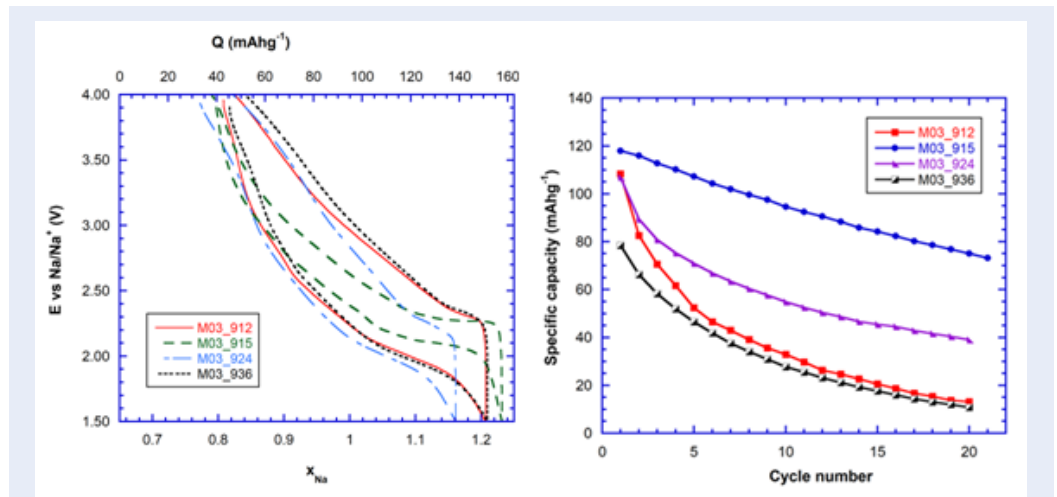
Vật liệu $NaFe_xMn_{1-x}O_2$ với các tỉ lệ Fe:Mn là ($1/3$, $1/2$ và $2/3$) đã được tổng hợp thành công, vật liệu kết tinh tốt, sạch, Từ kết quả phân tích đã chọn ra được thời gian nung tối ưu cho vật liệu $NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ (M01) là 36 giờ, $NaFe_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ (M02) là 12 giờ và $NaFe_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ (M03) là 15 giờ. Các vật liệu tổng hợp đều có khả năng đan cài thuận nghịch ion Na^+ trong vùng thế là 1,5–4 V (vs. Na^+/Na). Các vật liệu đã đạt được dung lượng tương ứng là 120 mAh/g, 118 mAh/g và 120 mAh/g trong 20 chu kỳ với tốc độ dòng là C/10. Hơn nữa, tùy thuộc vào tỉ lệ Fe:Mn, đường cong phóng-sạc có sự khác nhau về hình dạng và dung lượng riêng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong khuôn khổ đề tài mã số 104.06-2018.359.



Hình 5: Đường cong phóng sạc của các mẫu M02-912, M02-915, M02-924 và M02-936.



Hình 6: Đường cong phóng sạc tại chu kì đầu tiên và biến thiên dung lượng sau 20 chu kỳ của các mẫu M03-912, M03-915, M03-924 và M03-936