

Nghiên cứu tính chất hóa lý và điện hóa của dung môi DESs tổng hợp từ 2,2,2-trifluoroacetamide và muối LiTFSI ứng dụng làm chất điện giải trong pin lithi-ion

Huỳnh Thị Kim Tuyên^{1,*}, Đinh Thị A Thái¹, Trần Hoàng Phương², Võ Duy Thanh¹, Trần Văn Mẫn^{1,3}, Lê Mỹ Loan Phụng^{1,3}



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

¹Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng (APCLAB), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

²Bộ môn Hóa hữu cơ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

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

Liên hệ

Huỳnh Thị Kim Tuyên, Phòng thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng (APCLAB), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

Email: htktuyen@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 04-01-2020
- Ngày chấp nhận: 17-04-2020
- Ngày đăng: 16-6-2020

DOI :10.32508/stejns.v4i2.872



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

Chất điện giải đóng vai trò vận chuyển các ion Lithi từ cực dương sang cực âm trong quá trình sạc và ngược lại. Dung môi được tạo thành từ muối Lithi hòa tan trong dung môi hữu cơ đã ứng dụng rộng rãi những năm 1970 khi pin Lithi được phát triển đầu tiên. Hầu hết, các pin thứ cấp Lithi hiện sử dụng điện giải hữu cơ. Chất lỏng gồm các cation hữu cơ và anion vô cơ, do không có mặt dung môi hữu cơ dễ cháy, chúng được sử dụng để sản xuất pin an toàn. Hơn nữa, loại điện giải này có độ phân cực cao cho phép hòa tan các hợp chất kim loại vô cơ, hữu cơ và chúng có thể tồn tại ở trạng thái lỏng trong khoảng nhiệt độ rộng. Một loại dung môi khác có tính chất tương tự như chất lỏng ion là dung môi cộng tinh sâu (DESs) được công bố gần đây vào năm 2001. DESs thường được hình thành bởi một chất nhân liên kết hydro, trong đó sự khử điện tích do tương tác liên kết hydro giúp giảm nhiệt độ hình thành DES ở nhiệt độ thấp thậm chí là ở nhiệt độ phòng. DESs ưa chuộng hơn chất lỏng ion vì rẻ và dễ tổng hợp với độ tinh khiết cao hơn. Trong nghiên cứu này, dung môi cộng tinh sâu "deep eutectic solvents" (DESs) được tổng hợp từ 2,2,2-trifluoroacetamide (TFA) và muối lithi bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) với các tỉ lệ tương ứng là 1:1,5; 1:2; 1:3 và 1:4. Sự hình thành DESs được kiểm chứng bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR) và phương pháp phân tích nhiệt vi sai (TGA). Bên cạnh đó, các tính chất hóa lý và điện hóa được nghiên cứu đánh giá như độ nhớt, độ dẫn ion và độ bền oxy hóa khử. Kết quả nghiên cứu cho thấy DESs được tổng hợp ở tỉ lệ LiTFSI:TFA(1:4) có độ nhớt thấp (42,2 mPa.s) và độ dẫn cao (1,53 mS.cm⁻¹) ở 30°C, có độ bền nhiệt và độ bền oxy hóa khử tương đối tốt (5,2 V so với Li⁺/Li) thích hợp để làm chất điện giải cho pin sạc lithi-ion.

Từ khóa: DESs, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), 2,2,2-trifluoroacetamide (TFA), chất điện giải, pin sạc lithi-ion

GIỚI THIỆU

Phát triển các dung môi mới và an toàn luôn là vấn đề cấp thiết trong Hóa học xanh. Trong những năm gần đây, chất lỏng ion (ILs) và dung môi cộng tinh sâu, "deep eutectic solvents" (DESs) đang rất được quan tâm nghiên cứu để thay thế các dung môi hữu cơ hiện tại cũng như ứng dụng rộng rãi trong các quá trình hóa học. Trong đó, DESs được biết đến như một dung môi có điểm cộng tinh sâu hình thành bằng cách phối trộn muối amoni bậc bốn với chất hỗ trợ tạo liên kết hydro hoặc các muối hữu cơ theo tỷ lệ nhất định. Sự tạo thành DES cho thấy nhiệt độ nóng chảy thấp hơn đáng kể so với các tiền chất ban đầu nhờ quá trình tạo liên kết hydro liên phân tử. Các DESs có tính chất vật lý và điện hóa tương tự như các chất lỏng ion truyền thống. Tuy nhiên, DESs có ưu điểm hơn so với ILs vì chi phí tổng hợp thấp, có khả năng phân hủy sinh học và thân thiện với môi trường^{1,2}. Dung môi DES được

ứng dụng chủ yếu trong: quá trình ly trích, tổng hợp hữu cơ (làm dung môi, làm chất xúc tác), tổng hợp polymer, vật liệu nano, hóa sinh, phân tích...¹. Dung dịch điện giải đóng vai trò vận chuyển ion Li⁺ giữa các điện cực trong quá trình phóng và sạc pin. Yếu tố quan trọng để ứng dụng như một chất điện giải trong pin là cần phải có độ dẫn ion tốt, độ nhớt thấp và độ bền oxy hóa khử cao. DESs ứng dụng trong pin Li-ion thường sử dụng tiền chất có chứa muối Li như LiTFSI, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄ kết hợp với dung môi hữu cơ có khả năng tạo liên kết hydro^{3,4}. Năm 2013, Boiset và cộng sự² đã nghiên cứu các dung môi DESs mới bao gồm LiTFSI, LiNO₃ hoặc LiPF₆ kết hợp với N-methylacetamide (MAc), làm chất điện giải ứng dụng cho pin sạc Li-ion. Các DESs tổng hợp có cửa sổ điện hóa mở rộng đến 5 V so với Li⁺/Li và khả năng tương thích tốt với vật liệu điện cực dương⁵. Tính đến nay, các nghiên cứu về ứng dụng DESs làm chất điện giải có tiềm năng cho nguồn điện hóa học còn rất ít

Trích dẫn bài báo này: Tuyên H T K, Thái D T A, Phương T H, Thanh V D, Mẫn T V, Phụng L M L. Nghiên cứu tính chất hóa lý và điện hóa của dung môi DESs tổng hợp từ 2,2,2-trifluoroacetamide và muối LiTFSI ứng dụng làm chất điện giải trong pin lithi-ion. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(2):512-518.

và đặc biệt chưa thực sự được quan tâm nhiều trong lĩnh vực pin sạc Li-ion.

Mục tiêu của nghiên cứu này là tổng hợp DESs mới trên cơ sở phối trộn muối lithi bis(trifluoromethane sulfonylimide (LiTFSI) và 2,2,2-trifluoroacetamide (TFA) theo các tỉ lệ khác nhau với mục tiêu mở rộng của số điện hóa so với DESs tổng hợp từ LiTFSI kết hợp với *N*-methylacetamide (MAc)³. DES tổng hợp ở các tỷ lệ khác nhau được khảo sát các tính chất hóa lý và điện hóa để xem xét khả năng ứng dụng làm chất điện giải thay thế cho cả hệ truyền thống trên cơ sở dung môi hữu cơ độc hại, dễ bay hơi sử dụng trong pin sạc Li-ion.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Hóa chất được sử dụng gồm muối lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI, Sigma Aldrich, > 99,9%), 2,2,2-trifluoroacetamide (TFA, Sigma Aldrich > 99,9%), được sử dụng và bảo quản trong buồng chân không đối lưu Argon (glovebox, MBraun, Mỹ) với hàm lượng nước và oxy kiểm soát (< 10 ppm).

Tổng hợp DESs

Dung môi DESs được tổng hợp từ TFA và muối LiTFSI ở các tỷ lệ số mol khác nhau, cụ thể là: 1:1,5; 1:2; 1:3; 1:4. Quá trình tổng hợp DESs luôn được thực hiện trong buồng chân không. Tiền chất được cân theo tỷ lệ mô tả như Bảng 1. Hỗn hợp gồm muối LiTFSI và TFA khuấy trên bếp điều khiển nhiệt ổn định ở 70°C trong 8 giờ thu được chất lỏng nhớt trong suốt.

Bảng 1: Tỷ lệ các tiền chất LiTFSI và TFA phối trộn

DESs tổng hợp	1:1,5	1:2	1:3	1:4
%mol. LiTFSI	40	33	25	20
%mol.TFA	60	67	75	80

Phương pháp phân tích

Phổ hồng ngoại (IR) được sử dụng để kiểm tra sự tạo thành của DESs thông qua sự dịch chuyển của dao động liên kết C=O và N-H trong phân tử 2,2,2-trifluoroacetamide. DESs được khảo sát trong vùng bước sóng 500 - 4000 cm⁻¹ trên máy FT/IR-6600 A012761790 với độ phân giải là 8 cm⁻¹ và tốc độ quét là 2 mm.s⁻¹.

Sự tạo thành của DES sau khi tổng hợp cũng có thể được kiểm chứng dựa trên nhiệt độ phân hủy và độ giảm khối lượng của nó bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) từ nhiệt độ phòng 25°C

đến 600°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường khí N₂ trên thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng TGAQ500 V20.13 39 Assembler.

Độ nhớt của các DESs được đo trong buồng chân không để tránh sai lệch do sự ảnh hưởng của hơi ẩm và oxy vào độ tinh khiết chất điện giải. Thể tích tối thiểu để thực hiện một phép đo độ nhớt với nhớt kế Ostwald CANON 150 ở nhiệt độ phòng (~ 30°C) là 4 mL. Hằng số của nhớt kế 0,035 mm².s⁻² (0,035 cSt/s). Độ nhớt được xác định dựa trên thời gian chảy giữa hai vạch định mức trên nhớt kế theo đơn vị giây (s). Phương pháp đo tổng trở điện hóa sử dụng để xác định độ dẫn của hệ điện giải DESs với vùng tần số từ 10 Hz-1 MHz trên máy đo điện hóa đa năng (VSP-3, Biologic, Pháp). Dung dịch điện giải được đặt trong hệ điện cực đo thủy tinh với 2 điện cực Pt có khoảng cách cố định. Hệ đo được chuẩn bị trong buồng làm việc chứa khí Argon và khảo sát độ dẫn từ nhiệt độ 30°C đến 60°C. Hằng số điện cực của hệ đo được xác định bằng dung dịch KCl 0,1 M ở nhiệt độ 25°C.

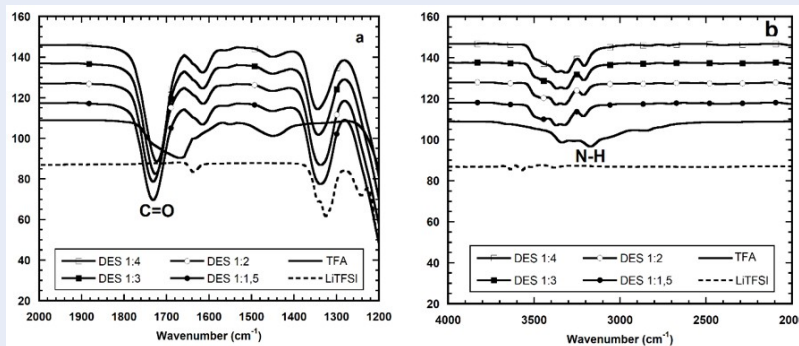
Độ bền oxy hóa-khử của chất điện giải được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) trên máy đo điện hóa đa năng (Biologic MGP2, Biologic, Pháp) trong hệ đo ba điện cực với thể tích 2 mL bao gồm: điện cực đối Ni, điện cực so sánh Ag/AgNO₃ 0,01 M hòa tan trong acetonitril chứa muối TBAP (Tetrabutylammonium perchlorate) 0,10 M, điện cực làm việc bằng Pt có đường kính 3 mm. Thế của điện cực so sánh có giá trị là 0,548 V so với NHE (điện cực hydro tiêu chuẩn), với tốc độ quét thế $v = 1$ mV/s.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ hồng ngoại IR

Dung môi DESs được tổng hợp từ tiền chất muối LiTFSI với TFA ở các tỷ lệ khác nhau như **Bảng 1** và sự hình thành DESs được xác định bằng phổ hồng ngoại IR trong vùng 500 - 4000 cm⁻¹ thông qua sự dịch chuyển của dao động liên kết C=O và N-H của tiền chất TFA.

Dựa vào kết quả phổ hồng ngoại (**Hình 1**) của các DESs so với TFA tinh khiết, chứng tỏ có sự dịch chuyển mạnh của liên kết N-H, đặc biệt ở mẫu DESs 1:4 trong vùng số sóng 3209 cm⁻¹ so với TFA tinh khiết là 3174 cm⁻¹ và số sóng của liên kết C=O là 1724 cm⁻¹ sai lệch đối với TFA tinh khiết xuất hiện ở 1670 cm⁻¹. Điều đó chứng minh trong DESs có sự tương tác mạnh mẽ giữa nhóm -CO - NH - CH₃ của TFA với các ion Li⁺ và TFSI⁻ của LiTFSI như mô phỏng trong **Hình 2**. Trong đó, nguyên tử oxy giàu điện tích âm trong nhóm C=O của TFA có khuynh hướng tương tác với các ion Li⁺, khiến liên kết hydro (N - H...O) trong TFA bị suy yếu². Bên cạnh đó,



Hình 1: Phổ hồng ngoại IR của DESs LiTFSI:TFA (x:y) hình thành; (a) Sự dịch chuyển của nối C=O và (b) của nối N-H.

sự tương tác của nguyên tử Nơơ giàu điện tích trong TFSI âm với nguyên tử H của TFA cũng làm suy yếu liên kết nội N-H trong phân tử này. Do đó, TFA bị hóa lỏng ngay ở nhiệt độ thấp khi thêm muối LiTFSI. Ngược lại, tương tác của nhóm acetamide và các ion của muối cũng cạnh tranh làm suy yếu lực liên kết ion giữa Li^+ và $TFSI^-$, khiến điểm nóng chảy của muối LiTFSI bị giảm đáng kể. Ngoài ra, liên kết N-H trong phân tử TFA khi có thêm LiTFSI có nhiều mức dao động trong vùng $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, chứng tỏ có sự hình thành tương tác mạnh của N-H với anion TFSI- trong sản phẩm DESs tổng hợp.

Độ nhớt

Dựa vào kết quả **Bảng 2** cho thấy độ nhớt của DESs 1:4 thấp hơn DESs 1:3 khoảng 1,6 lần được đo ở 30°C . DESs 1:1,5 và DESs 1:2 vì thành phần rắn và lỏng trong dung dịch không đồng nhất nên không đo được độ nhớt. Điều này được giải thích nguyên nhân do khi hàm lượng muối LiTFSI nhiều, ngoài tương tác giữa anion TFSI với liên kết N-H và giữa ion Li^+ và C=O làm suy yếu các liên kết hóa trị của TFA để hóa lỏng tạo DES đồng nhất thì còn một lượng lớn muối LiTFSI dư không được hòa tan nên tạo dạng rắn cục bộ trong dung dịch, ngay cả khi tăng nhiệt độ lên thì LiTFSI cũng không hòa tan được hoàn toàn. Ngược lại khi tăng tỷ lệ mol của TFA lên thì hàm lượng LiTFSI thấp dần nên khả năng hòa tan hết của muối lithi và TFA là đồng nhất nên DESs hình thành có tính nhớt càng giảm⁶. Tuy vậy, các DES được tổng hợp trong nghiên cứu này vẫn có kết quả độ nhớt thấp hơn so với các DES được tổng hợp từ LiTFSI- MAC (80 mPa.s) và $LiNO_3$ -MAC (110 mPa.s) ở cùng nhiệt độ³.

Độ dẫn

Độ dẫn ion là một trong những tính chất quan trọng được ưu tiên xét đến khi ứng dụng của các DESs làm

Bảng 2: Độ nhớt của các dung dịch điện giải DESs ở nhiệt độ 30°C

DESs tổng hợp	1:1,5	1:2	1:3	1:4
Độ nhớt, η (mPa.s)	-	-	66,76	42,20

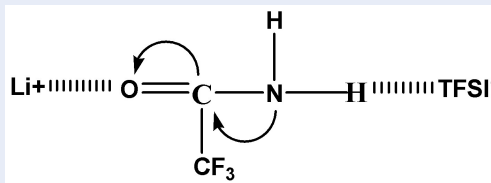
chất điện giải trong pin Li-ion. Độ dẫn dung dịch DESs phụ thuộc vào khối lượng phân tử, nồng độ của các ion mang điện tích, số tải ion, độ nhớt môi trường, hằng số điện môi, khả năng khuếch tán của ion và nhiệt độ⁷.

Khi nhiệt độ tăng, độ dẫn điện riêng tăng lên do các ion trong dung dịch chuyển động nhanh và hỗn loạn hơn vì tốc độ trượt của các lớp chất lỏng giảm (độ nhớt dung dịch giảm) và do vậy tương tác giữa ion-ion yếu hơn. L.M.L.Phung và cộng sự đã chứng tỏ khi phối trộn thêm một lượng nhỏ dung môi hữu cơ vào các hệ điện giải chất lỏng ion sẽ làm giảm lực tương tác ion-ion, tăng tương tác ion-lưỡng cực, kết quả là làm tăng độ dẫn của các chất lỏng ion⁸.

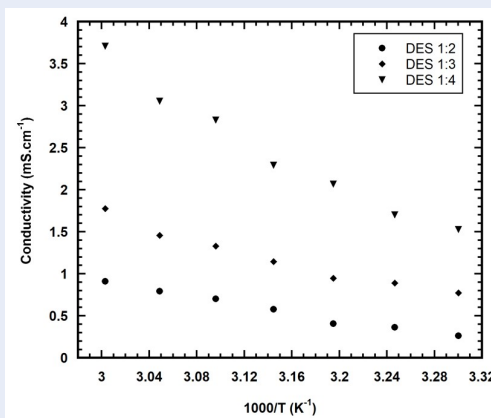
Kết quả ở **Hình 3** cho thấy các chất điện giải DESs (1:2); DESs (1:3); DESs (1:4) có độ dẫn ion lần lượt là $0,26\text{ mS.cm}^{-1}$; $0,77\text{ mS.cm}^{-1}$; $1,53\text{ mS.cm}^{-1}$ ở 30°C . Chứng tỏ khi hàm lượng TFA trong DESs tăng thì độ dẫn càng tăng nghĩa là độ nhớt của chúng giảm dần vì thế cải thiện được tính linh động của ion. Như vậy, DESs (1:4) có độ dẫn cao nhất phù hợp với các giả thiết nêu trên.

Tính chất nhiệt của các hệ điện giải

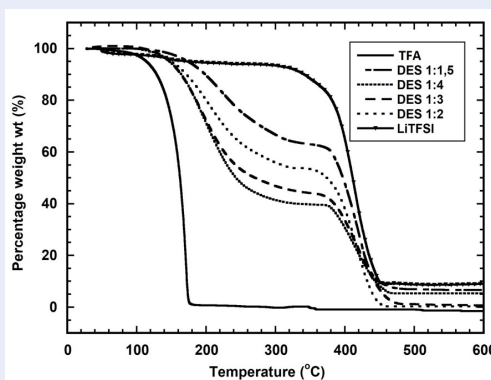
Dựa vào giản đồ TGA (**Hình 4**) của DES tổng hợp, cho thấy kết quả ở **Bảng 3**, khi tăng tỷ lệ mol của TFA thì nhiệt độ bắt đầu mất khối lượng giảm dần DESs (1:1,5 – 1:3) và giản đồ TGA thể hiện hai giai đoạn mất khối lượng tách biệt nhau. Trong đó, ở giai đoạn đầu được xác định là do sự phân hủy của TFA và giai đoạn 2 là của muối LiTFSI. Độ mất khối lượng trong



Hình 2: Mô phỏng liên kết giữa LiTFSI và 2,2,2-trifluoroacetamide.



Hình 3: Độ dẫn của dung dịch điện giải các DESs tổng hợp đo trong vùng nhiệt độ 30 - 60°C.



Hình 4: Giải đồ TGA của DESs tổng hợp với các tỉ lệ LiTFSI: TFA khác nhau.

các dung dịch phù hợp với thành phần của các tiền chất trong DESs hình thành.

Tuy nhiên, kết quả phân tích nhiệt ở các tỉ lệ mol khác nhau cho thấy ở tỷ lệ 1:4 có sự khác biệt ở nhiệt độ bắt đầu mất khối lượng không theo quy luật mà lại tăng lớn hơn so với tỷ lệ 1:3 vì ở tỷ lệ 1:4 là tỷ lệ tối ưu nhất khi 2 tiền chất rắn ban đầu đã tương tác với nhau để tạo liên kết hydro bền vững nhất. Các DESs được tổng hợp từ TFA có độ bền nhiệt tương đối cao (~ 150°C) so với các dung môi hữu cơ thông thường (carbonate, acetonitrile, etc.) chỉ bền ở nhiệt độ dưới 100°C^{9,10}.

Độ bền oxy hóa khử

Quá trình oxy hóa dung dịch xảy ra trong vùng phân cực dương, trong khi quá trình khử lại xảy ra ở vùng phân cực âm. Cửa sổ điện hóa là yếu tố quan trọng để xét tính khả thi về tính năng phóng sạc tương thích của các vật liệu điện cực âm và dương cho một hệ điện giải. Để có thể sử dụng làm điện giải cho pin sạc Li-ion đòi hỏi chất điện giải phải bền hóa học và điện hóa trong vùng thế hoạt động của vật liệu điện cực. Cửa sổ điện hóa được xác định là vùng thế bền giữa

Bảng 3: Kết quả TGA của các DESs tổng hợp với tỷ lệ LiTFSI : TFA (x:y) khác nhau

Chất điện giải	Nhiệt độ bắt đầu giảm khối lượng (°C)		Phần trăm giảm khối lượng (%)	
	Giai đoạn 1	Giai đoạn 2	Giai đoạn 1	Giai đoạn 2
DESs 1:1,5	159	390	37,1	55,8
DESs 1:2	152	386	46,2	53,3
DESs 1:3	148	379	56,7	42,8
DESs 1:4	150	384	60,1	34,1
LiTFSI	-	445	-	86,9
TFA tinh khiết	82	-	100	-

thể giới hạn oxy hóa (E_a) và thể giới hạn khử (E_c). Độ bền oxy hóa khử của các chất điện giải được xác định phương pháp quét thế vòng tuần hoàn, dựa trên việc xác định vùng bền oxy hóa và khử giúp giải thích được tính tương thích điện hóa của vật liệu điện cực và chất điện giải.

Hình 5 cho thấy hệ điện giải bắt đầu xuất hiện dòng oxy hóa ở thế 5,0 V so với Li^+/Li . Khi so sánh giữa 3 hệ điện giải, DESs 1:4 có mật độ dòng khá cao tương ứng là 75 mA cao hơn nhiều so với DESs 1:3 và DESs 1:2 tương ứng là 28 mA và 15 mA. Mặt khác, ta xét về thế bắt đầu oxy hóa của 3 dung dịch trên tại cùng mật độ dòng $I = 10$ mA, ta thấy DESs 1:2 có khoảng thế oxy hóa lớn nhất và nhỏ nhất là DESs 1:4 thì dung dịch điện giải DESs 1:2 có độ bền oxy hóa tốt nhất vì trong DES 1:2 chỉ còn LiTFSI tự do dư, tất cả tiền chất TFA đã tương tác để tạo DES. Điều này chứng tỏ rằng, hàm lượng TFA càng tăng, khả năng oxy hóa của dung môi càng tăng do tiền chất TFA với liên kết hóa trị $C=O$ sẽ bị oxy hóa dễ dàng hơn so với các liên kết khác trong gốc anion TFSI⁻. Nhìn chung, độ bền oxy hóa ~ 5,0 V so với Li^+/Li là một thế mạnh của các chất điện giải trên cơ sở DES so với hệ DESs LiX-MAC đã công bố^{2,3,11} (Bảng 4).

Bảng 4: Thế bền oxy hóa của các hệ DESs tổng hợp

Chất điện giải	Eanode vs Li^+/Li (V)
DESs 1:2	5,75
DESs 1:3	5,55
DESs 1:4	5,20

KẾT LUẬN

Các kết quả thực nghiệm đã cho thấy tổng hợp thành công được các hệ DESs từ hai tiền chất rắn là LiTFSI và TFA. DESs (1:4) có độ nhớt thấp nhất (42,20 $g.cm^{-1}.s^{-1}$), độ dẫn ion cao nhất (1,5 $mS.cm^{-1}$ ở 30 °C), có độ bền nhiệt tốt và có khoảng thế oxy hóa rộng

($E > 5$ V) chứng tỏ được độ bền oxy hóa tốt. Vì vậy, chất điện giải DES LiTFSI-TFA (1:4) được chọn là tỷ lệ tối ưu để tiếp tục nghiên cứu và khảo sát các tính chất điện hóa khác hứa hẹn sẽ mang nhiều ứng dụng cho pin sạc Li-ion và đặc biệt là tính thân thiện với môi trường.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

DESs : Dung môi cộng tinh sâu

ILs: Chất lỏng ion

IR : Phương pháp phổ hồng ngoại

TGA : Phương pháp phân tích nhiệt

CV : Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả tuyên bố rằng họ không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

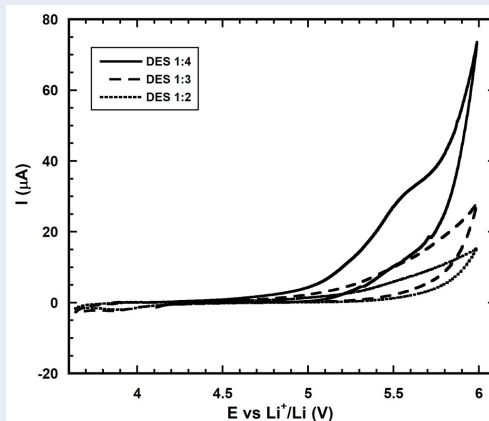
Huỳnh Thị Kim Tuyên và Đinh Thị A Thái đóng góp thu thập số liệu và viết bản thảo. Võ Duy Thanh đóng góp dữ liệu độ bền nhiệt. Trần Hoàng Phương, Lê Mỹ Loan Phụng và Trần Văn Mẫn đóng góp trong việc hỗ trợ khảo sát và góp ý bản thảo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM qua Đề tài Nghiên cứu Khoa học cấp Trường mã số: **T2019-40**.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tang B, Row KH. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences. Monatshefte fur Chemie. 2013;144(10):1427–1454. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00706-013-1050-3>.
2. Boisset A, Menne S, Jacquemin J, Balducci A, Anouti M. Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as suitable electrolytes for lithium-ion batteries. Phys Chem Chem Phys. 2013;15(46):20054–20063. Available from: <https://doi.org/10.1039/c3cp53406e>PMid:24153449.



Hình 5: Đường cong CV của các hệ điện giải DESs tổng hợp.

3. Zaidi W, Boisset A, Jacquemin J, Timperman L, Anouti M. Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as electrolytes at elevated temperature for activated carbon-based supercapacitors. *J Phys Chem C*. 2014;118(8):4033–4042. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp412552v>.
4. Pauric AD, Halalay IC, Goward GR. Combined NMR and molecular dynamics modeling study of transport properties in sulfonamide based deep eutectic lithium electrolytes: LiTFSI based binary systems. *Phys Chem Chem Phys*. 2016;18(9):6657–6667. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5CP05811BP> PMID:26871506.
5. Boisset A, Jacquemin J, Anouti M. Physical properties of a new Deep Eutectic Solvent based on lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide and N-methylacetamide as superionic suitable electrolyte for lithium ion batteries and electric double layer capacitors. *Electrochim Acta*. 2013;102:120–126. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.150>.
6. Tong J. The Effect of Concentration of Lithium Salt on the Structural and Transport Properties of Ionic Liquid-Based Electrolytes. *Front Chem*. 2020;7. PMID: 32117860. Available from: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00945>.
7. Shannon RD. Electrical conductivity Introduction Transport in an electrical potential gradient. *Acta Cryst*. 1976;A32:751–762. Available from: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
8. Le MLP, Alloin F, Strobel P, Leprêtre JC, Cointeaux L, del Valle CP. Electrolyte based on fluorinated cyclic quaternary ammonium ionic liquids. *Ionics (Kiel)*. 2012;18(9):817–827. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0688-x>.
9. Zhang Q, Vigier KDO, Royer S, Jérôme F. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chem Soc Rev*. 2012;41(21):7108–7146. PMID: 22806597. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>.
10. Kawamura T, Kimura A, Egashira M, Okada S, Yamaki JI. Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells. *J Power Sources*. 2002;104(2):260–264. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00960-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00960-0).
11. Baokou X, Anouti M. Physical properties of a new deep eutectic solvent based on a sulfonium ionic liquid as a suitable electrolyte for electric double-layer capacitors. *J Phys Chem C*. 2015;119(2):970–979. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp5110455>.

Physical and electrochemical properties of DES solvents based on 2,2,2-trifluoroacetamide and LiTFSI salt for Li-ion batteries

Huynh Thi Kim Tuyen^{1,*}, Đinh Thi A Thai¹, Tran Hoang Phuong², Vo Duy Thanh¹, Tran Van Man^{1,3},
Le My Loan Phung^{1,3}



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

¹Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNU HCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Department of Organic Chemistry, VNU HCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Department of Physical Chemistry, VNU HCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Huynh Thi Kim Tuyen, Applied Physical Chemistry Laboratory (APCLAB), VNU HCM-University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: htktuyen@hcmus.edu.vn

History

- Received: 04-01-2020
- Accepted: 17-04-2020
- Published: 15-6-2020

DOI : 10.32508/stdjns.v4i2.872



Copyright

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



ABSTRACT

The liquid electrolyte transports lithium ions from anode to cathode during charging, and vice versa. The choice of electrolyte is also important since high ionic conductivity between electrodes is essential for high-performance batteries. Liquid electrolytes with lithium salt dissolved in an organic solvent have been widely used since the 1970s when lithium primary batteries were first developed. Most lithium secondary batteries available today use organic electrolytes. Ionic liquids consist of organic cations and inorganic anions, due to the absence of a combustible and flammable organic solvent, they are known to produce safer batteries. Furthermore, they have a high polarity that allows dissolution of inorganic and organic metal compounds, and they can exist in a liquid state over a wide temperature range. Another type of solvent with similar physical properties and phase behavior to ILs is deep eutectic solvents (DESs) about which the first paper was recently published in 2001. These solvents are mixtures that have a much lower melting point than that of any of their individual components, mainly due to the charge delocalization occurring through hydrogen bonds between them. DESs are generally favored over ILs because they are cheaper and easier to prepare with high purity. In this work, Deep Eutectic Solvents (DESs) were prepared by simple mixing Lithium bis[(trifluoromethane)sulfonyl] imide (LiTFSI) salt and 2,2,2-trifluoroacetamide TFA at various ratios ranging from 1:1.5 to 1:4, respectively. The formation of DESs was characterized by Infrared Spectroscopy (IR) and Thermogravimetric analysis (TGA). Their physical and electrochemical properties were also evaluated based on their viscosity, conductivity, and oxidation stability window. Amongst our systems of interest, DES with LiTFSI: TFA ratio of 1:4 is the most promising as the electrolyte for Li-ion batteries, because it exhibited the lowest viscosity (42.2 mPa.s), the highest ionic conductivity (1.53 mS.cm^{-1} at 30°C) and relatively good anodic stability (5.2 V vs. Li^+/Li).

Key words: 2, 2-trifluoroacetamide (TFA), DESs, electrolyte, LiTFSI, Li-ion batteries

Cite this article : Tuyen H T K, Thai D T A, Phuong T H, Thanh V D, Man T V, Phung L M L. **Physical and electrochemical properties of DES solvents based on 2,2,2-trifluoroacetamide and LiTFSI salt for Li-ion batteries.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(2):512-518.