

Khảo sát tính chất hoá lý và điện hoá của các hệ điện giải nồng độ cao với muối LiBF_4 ứng dụng cho pin sạc Li-ion điện thế cao 5 V

Phạm Kim Ngân, Lê Minh Kha, Trương Thị Thanh Tuyền, Huỳnh Thị Kim Tuyền,
Nguyễn Văn Hoàng, Trần Văn Mẫn, Lê Mỹ Loan Phụng*

Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 12/7/2021; ngày chuyển phản biện 18/7/2021; ngày nhận phản biện 19/8/2021; ngày chấp nhận đăng 27/8/2021

Tóm tắt:

Nghiên cứu này khảo sát tính chất hoá lý và điện hoá của các dung dịch điện giải có nồng độ cao sử dụng muối lithium tetrafluoroborate (LiBF_4) hoà tan trong các dung môi như tetramethylene sulfone (TMS) hoặc trimethyl phosphate (TMP) theo các tỷ lệ mol khác nhau. Kết quả cho thấy hệ điện giải LiBF_4/TMS tỷ lệ 1:3 (nồng độ ~3,4 M) có độ bền oxy cao nhất (6,2 V vs. Li^+/Li) và độ dẫn ion cao 1,0 mS/cm, phù hợp để sử dụng làm hệ điện giải cho pin sạc Li-ion có vùng thế hoạt động từ 3,5 đến 4,9 V. Tính tương thích của hệ điện giải LiBF_4/TMS (1:3) với vật liệu điện cực dương $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) hoạt động ở vùng thế cao được đánh giá trên bán pin mô hình cúc áo sử dụng kim loại Li là điện cực âm. Kết quả cho thấy pin có hiệu suất phóng sạc cao >91% với dung lượng phóng đầu tiên đạt 113,0 mAh/g và duy trì khá ổn định trong 100 chu kỳ ở tốc độ C/10. Ngoài ra, hệ số khuếch tán của ion Li^+ cũng được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn, có giá trị là $4,51 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Từ khóa: chất điện giải nồng độ cao, LiBF_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, pin sạc Li-ion, tetramethylene sulfone.

Chỉ số phân loại: 1.4

Giới thiệu

Hiện nay, pin sạc Li-ion (LIB) được xem là một trong những thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu quả nhất, với nhiều ưu điểm vượt trội như: mật độ năng lượng lớn (100-200 Wh/kg), dải thế hoạt động rộng (3-4 V), độ tự phóng thấp (<1%/năm) và độ bền phóng sạc cao (~1000 chu kỳ) [1, 2]. Do đó, LIB ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học và đời sống, từ các thiết bị điện tử như điện thoại, máy ảnh, laptop, máy tính bảng đến các thiết bị y tế nhỏ gọn như máy trợ thính, máy đo đường huyết cầm tay [3, 4]. Đặc biệt, LIB còn được hướng đến là nguồn điện chủ yếu cho các loại xe điện (Electric Vehicles - EV) hay các loại xe sử dụng động cơ xăng lai điện (Hybrid Electric Vehicle - HEV). Trên xe điện, LIB thể hiện nhiều ưu điểm như mật độ năng lượng cao cho phép pin kích thước nhỏ và nhẹ mà xe vẫn đi được quãng đường lớn, điện áp ổn định giúp bảo vệ động cơ tốt và thân thiện với môi trường [5-7].

Mật độ năng lượng là một trong những thông số quan trọng để đánh giá chất lượng của pin. Để nâng cao mật độ năng lượng (E) của LIB, việc thiết kế hệ điện cực - chất điện giải có độ tương thích và hiệu suất cao có vai trò đặc biệt quan trọng. Do mật độ năng lượng tỷ lệ với dung lượng và điện thế theo công thức $E = Q \times V$ [8] nên để cải thiện mật độ năng lượng của pin cần phải phát triển các vật liệu điện cực có dung lượng cao (tăng Q) hoặc điện thế hoạt động cao (tăng V). Hiện nay, việc phát triển vật liệu điện cực dương (cathode) hoạt động ở vùng thế cao (>5 V so với Li^+/Li) nhận được nhiều sự chú ý hơn vì giúp tăng hiệu quả mật độ năng

lượng của pin [9, 10]. Đồng thời, để pin hoạt động tốt ở vùng thế cao, yêu cầu cấp thiết là phải tìm ra các hệ điện giải mới phù hợp để hạn chế các phản ứng không mong muốn của vật liệu cathode với chất điện giải, do hiện tại các chất điện giải thương mại dùng các dung môi carbonate hữu cơ trong LIB trên thị trường chỉ có độ bền oxy hóa ở thế <4,5 V (so với Li^+/Li). Khi sạc lên vùng thế cao hơn 4,5 V, chất điện giải truyền thống sẽ bị phân hủy tạo ra lớp thụ động trên bề mặt điện cực, làm cho dung lượng sụt giảm nhanh chóng và ảnh hưởng đáng kể đến tuổi thọ của pin.

Đến nay đã có nhiều công bố khoa học về chất điện giải dùng chất lỏng ion, chất điện giải rắn vô cơ và chất điện giải polymer [11] được dùng như các hệ điện giải mới để thay thế chất điện giải truyền thống trên cơ sở dung môi carbonate. Thông thường, hệ điện giải được chia làm hai loại phổ biến là hệ điện giải nồng độ thấp có nồng độ ion dẫn điện chính $\leq 1 \text{ mol/l}$ và hệ điện giải nồng độ cao (Highly concentrated electrolyte - HCE) có nồng độ ion $> 1 \text{ mol/l}$. Các nghiên cứu cũng đã chứng minh rằng, ở nồng độ cao các tính chất hóa lý và điện hóa của hệ điện giải thay đổi rất lớn như: tính bền nhiệt cao hơn, áp suất hơi bão hòa thấp hơn và tính ổn định điện hóa tốt hơn do hàm lượng dung môi tự do ít hơn đáng kể so với chất điện giải nồng độ thấp [12].

Nhờ tính ổn định điện hoá được cải thiện nên có thể ứng dụng HCE trong LIB sử dụng vật liệu điện cực dương điện thế cao. Các nghiên cứu trước đây cho thấy, việc sử dụng muối LiBF_4 tốt hơn LiPF_6 ở điều kiện tốc độ phóng cao và nhiệt độ cao 50°C do độ dẫn ion của LiBF_4 cao hơn [13, 14]. Ngoài ra, tetramethylene sulfone

*Tác giả liên hệ: Email: lmlphung@hcmus.edu.vn

Investigating on physical and electrochemical properties of high concentrated electrolytes based on LiBF_4 salt for 5 V Li-ion rechargeable batteries

Kim Ngan Pham, Minh Kha Le,
Thi Thanh Tuyen Truong, Thi Kim Tuyen Huynh,
Van Hoang Nguyen, Van Man Tran, My Loan Phung Le*

Vietnam National University, Ho Chi Minh city

Received 12 July 2021; accepted 27 August 2021

Abstract:

In this work, highly concentrated electrolytes were prepared by dissolving tetrafluoroborate (LiBF_4) salt in the two solvents including tetramethylene sulfone (TMS) and trimethyl phosphate (TMP) with different mole ratios. The results indicated that the electrolyte LiBF_4/TMS (1:3) (~3.4 M) possessed the highest oxidation stability of 6.2 V (vs. Li^+/Li) and high ionic conductivity of 1.0 mS/cm that could be promising for high voltage Li-ion batteries operated in the voltage range of 3.5–4.9 V. The electrolyte compatibility with high voltage cathode $\text{Li} \parallel \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) was evaluated in coin-cell configuration, which displayed high reversible discharge capacity of 113 mAh/g in the first cycle and high initial Coulombic efficiency >91% and remained >80% of the initial capacity at the 100th cycle. By using the cyclic voltammetry (CV) method, the diffusion coefficient was also calculated as about $4.51 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Keywords: high concentrated electrolytes, LiBF_4 , Li-ion batteries, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, tetramethylene sulfone.

Classification number: 1.4

(TMS) là một dung môi tiềm năng để thay thế cho các dung môi carbonate do TMS có độ phân cực cao và bền oxy hóa khử với cửa sổ điện hoá lên đến 5 V [12, 15, 16]. Bên cạnh TMS, trimethyl phosphate (TMP) cũng là một dung môi nổi bật sử dụng trong HCE, không chỉ vì tính phân cực cao và chống cháy tốt mà còn bởi giá thành thấp [17]. Nghiên cứu trên pin hoàn chỉnh graphite $\parallel$ LNMO sử dụng hệ điện giải HCE là LiFSI/TMS cho thấy quá trình oxy hoá điện giải ở vùng thế >5 V diễn ra không đáng kể khi nồng độ muối lithium là 3,0 mol/l và do vậy dung lượng duy trì được 69% sau 1000 chu kỳ ở tốc độ C/5 ngay cả trong điều kiện nhiệt độ cao ~55°C [18]. Ngoài ra, dung môi TMP có thể tạo thành HCE với muối LiFSI có nồng độ >5 mol/l mà không cần chất pha loãng (diluent) nhưng vẫn cho phép bán pin $\text{Li} \parallel \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ hoạt động tốt sau 100 chu kỳ với hiệu suất Coulomb >99%. Dung lượng

của bán pin này ở chu kỳ đầu tiên đạt được là 117,5 mAh/g [19].

Trong nghiên cứu này, các hệ điện giải nồng độ cao của muối LiBF_4 trên cơ sở hai dung môi TMS và TMP với tỷ lệ muối/dung môi = 1:3 và 1:4 được tổng hợp và khảo sát các tính chất hoá lý và điện hoá. Kết quả đo phóng xạ của bán pin $\text{Li} \parallel \text{LNMO}$ hoạt động ở vùng thế cao (>4,5 V) trong hệ điện giải LiBF_4/TMS và LiBF_4/TMP sẽ được thảo luận chi tiết ở các phần sau.

Thực nghiệm

Chuẩn bị chất điện giải nồng độ cao

Các chất điện giải nồng độ cao được pha và bảo quản trong buồng thao tác chân không (glovebox, MBRAUN, Pháp) chứa khí argon với nồng độ H_2O và O_2 được kiểm soát dưới 1 ppm. LiBF_4 (98%, Sigma-Aldrich) được sấy chân không ở 110°C trong 12 giờ trước khi sử dụng. TMS (98%, Sigma-Aldrich) và TMP (99%, Acros) được bảo quản trong glovebox. LiBF_4 được hòa tan lần lượt với TMS và TMP với các tỷ lệ 1:3 và 1:4 theo số mol. Các hỗn hợp trên được khuấy từ với tốc độ 150 vòng/phút trong 10 h cho hỗn hợp hoàn toàn đồng nhất và trong suốt.

Chuẩn bị điện cực dương và lắp ráp bán pin cúc áo

Vật liệu điện cực dương $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO, MTI, Mỹ), carbon AB (Imerys, Pháp), graphite (MTI, Mỹ) và chất kết dính polyvinylidene fluoride (PVdF) theo tỷ lệ 80:7,5:7,5:5 về khối lượng được phối trộn bằng máy nghiền bi (MSK-SFM-3) trong một lượng vừa đủ dung môi N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Acros, Pháp) để tạo thành dạng keo đồng nhất. Hỗn hợp này được phủ lên màng nhôm bằng kỹ thuật Doctor Blade. Sau đó, màng nhôm được sấy chân không ở 80°C trong 12 giờ và cắt thành điện cực tròn với đường kính 12 mm, mật độ khối lượng 1-2 mg/cm.

Bán pin cúc áo CR2032 $\text{Li} \parallel \text{LNMO}$ được lắp ráp trong glovebox chứa khí argon, sử dụng màng điện cực được chế tạo ở trên làm cathode, kim loại Li làm anode, 2 màng ngăn sợi thủy tinh Whatman (Aldrich, Mỹ) và chất điện giải là dung dịch 1 mol/l $\text{LiBF}_4/\text{EC-DMC}$ hoặc các HCE được chuẩn bị ở phần trên.

Đánh giá tính chất hóa lý và điện hóa của dung dịch điện giải

Độ dẫn ion của chất điện giải được xác định bằng phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS) trong dải tần số từ 1 MHz - 100 MHz với biên độ thế kích thích là 10 mV. Cell đo độ dẫn CDC641T (Radiometer Analytical) được chuẩn bị trong glovebox gồm 2 bán điện cực Pt với khoảng cách không đổi nhúng vào dung dịch điện giải. Hệ được ổn định nhiệt ở 25°C trong 2 h trước khi tiến hành đo EIS trên thiết bị đo điện hóa VSP (BioLogic, Pháp). Dung dịch chuẩn KCl 0,010 M (1412 $\mu\text{S}/\text{cm}$) được sử dụng để hiệu chỉnh hằng số điện cực.

Phương pháp quét thế tuyến tính (LSV) được thực hiện trên máy MPG2 (Biologic, Pháp) để khảo sát độ bền oxy hoá của các hệ điện giải. Pin cúc áo CR2032 được lắp ráp gồm điện cực làm việc là lá Al đường kính 14 mm, điện cực đối và so sánh là lá Li kim loại có cùng đường kính, màng ngăn Whatman (loại GF/C) được thấm ướt bằng dung dịch điện giải nồng độ cao. Thế trên điện

cực làm việc được quét tuyến tính với tốc độ 0,1 mV/s từ thế cân bằng (OCV) đến giá trị 6-7 V.

Pin cúc áo Li || LNMO được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) ở tốc độ quét 0,1 mV/s để khảo sát độ bền trong vùng thế hoạt động 3,0-4,5 V và tính toán hệ số khuếch tán. Phép đo được thực hiện trên máy MPG2 (Biologic, Pháp). Pin cúc áo Li || LNMO được đo phóng sác trên máy CT2001A (Landt Inst., Trung Quốc), sử dụng phương pháp phóng sác dòng cố định với giá trị dòng C/10 (tương ứng với khả năng nạp cái 1 Li⁺ trong 10 giờ) trong vùng thế hoạt động 3,0-4,5 V.

Kết quả và bàn luận

Giá trị nồng độ ion Li⁺ và độ dẫn ion của các HCE ở 25°C thể hiện trong bảng 1. Các hệ điện giải với tỷ lệ mol muối/dung môi = 1:4 có độ dẫn ion cao hơn so với hệ có tỷ lệ 1:3 (LiBF₄/TMS 1:4 - 1,16 mS/cm, LiBF₄/TMS 1:3 - 1,00 mS/cm), phù hợp với việc pha loãng làm tăng độ dẫn ion do làm giảm tương tác giữa các ion trái dấu. So sánh hai dung môi, hệ điện giải chứa TMP (LiBF₄/TMP 1:4 - 2,97 mS/cm) có giá trị độ dẫn cao hơn hệ điện giải chứa TMS (LiBF₄/TMS 1:4 - 1,16 mS/cm). Nguyên nhân bởi vì dung môi TMS có khả năng solvate hóa các ion của muối tốt hơn do hằng số điện môi của TMS cao hơn TMP ($\epsilon_{TMS}=44,0$; $\epsilon_{TMP}=20,6$) [20, 21] nên mặc dù sự phân tách cation Li⁺ và anion BF₄⁻ tốt hơn nhưng làm dày lớp vỏ solvate hoá của các ion, làm giảm tốc độ chuyển động của chúng dưới tác dụng của điện trường. Ngoài ra, độ nhớt của TMP thấp hơn TMS rất nhiều (2,257 cP [22] < 10,2 cP [23]) cũng góp phần làm tăng độ dẫn của hệ điện giải chứa dung môi TMP.

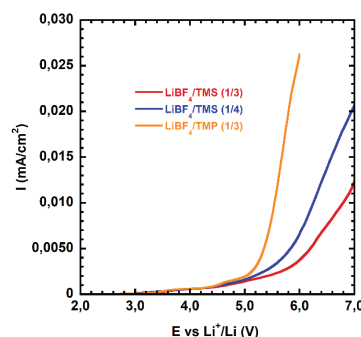
Bảng 1. Giá trị độ dẫn ion của các hệ điện giải nồng độ cao so với hệ điện giải dung môi carbonate.

Chất điện giải	Nồng độ ion	Độ dẫn (mS/cm)
LiBF ₄ /TMS (1:3)	3,40	1,00
LiBF ₄ /TMP (1:3)	2,86	1,04
LiBF ₄ /TMS (1:4)	1,68	1,16
LiBF ₄ /TMP (1:4)	1,32	2,97
LiBF ₄ /EC-DMC (1,0 M, 25°C)	1,00	4,90 [13]

Khi so sánh độ dẫn ion của điện giải carbonate nồng độ thấp thông thường (1 mol/l LiBF₄/EC-DMC - 4,9 mS/cm), các hệ điện giải nồng độ cao trong nghiên cứu này có độ dẫn ion thấp hơn khoảng 4,5 lần, trừ hệ LiBF₄/TMP chỉ thấp hơn 1,6 lần. Kết quả này phù hợp với việc tăng nồng độ muối làm tăng khả năng ghép cặp ion làm giảm độ dẫn ion. Tuy nhiên, hệ điện giải nồng độ cao vẫn có ý nghĩa do khả năng bền điện hoá của nó khi tiếp xúc với các vật liệu điện cực điện thế cao như LNMO nhờ việc mở rộng cửa sổ điện hoá (chủ yếu mở rộng vùng bền oxy hoá).

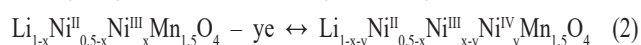
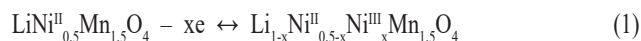
Thật vậy, đường cong quét thế tuyến tính LSV của các hệ điện giải để xác định thế oxy hoá được thể hiện trong hình 1. Thế oxy hoá được chọn tại mật độ dòng $i=0,005$ mA/cm. Nhìn chung, độ bền oxy hoá hay thế oxy hoá của các hệ điện giải tăng khi tăng nồng độ muối (tỷ lệ muối/dung môi nhỏ hơn). Với dung môi TMS,

giá trị thế oxy hoá của hệ LiBF₄/TMS (1:3) là 6,2 V, cao hơn so với hệ LiBF₄/TMS (1:4) (5,8 V) và hệ điện giải nồng độ thấp 1 M LiBF₄/EC-DMC (4,6 V [24] vs Li⁺/Li). So sánh giữa hai loại dung môi, hệ điện giải sử dụng dung môi TMP có độ bền oxy hoá thấp hơn (khoảng 5,4 V). Điều này đã được giải thích ở trên, là do khả năng solvate hoá các cation và anion từ muối đối với TMS tốt hơn, làm giảm bớt lượng dung môi tự do, là thành phần dễ bị oxy hoá của hệ điện giải.

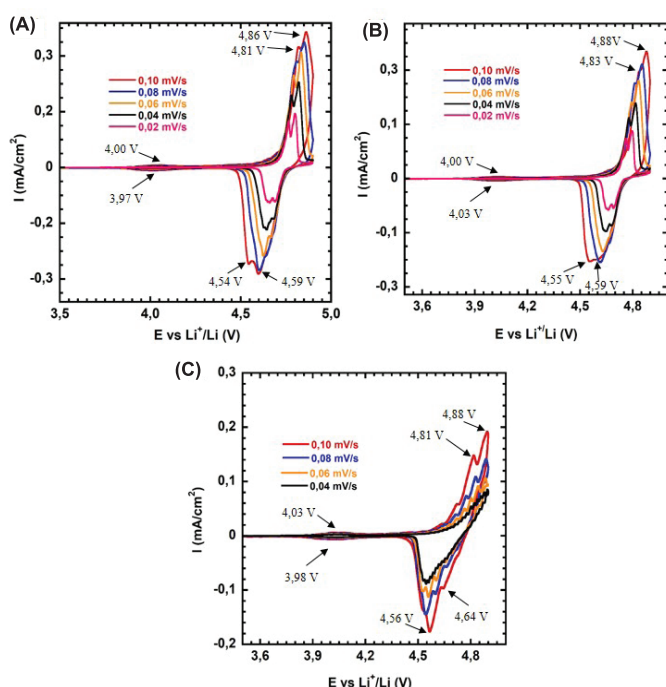


Hình 1. Đường cong quét thế tuyến tính LSV của điện cực làm việc AI trong các loại hệ điện giải ở tốc độ quét 0,1 mV/s.

Tính tương hợp của hệ điện giải nồng độ cao trên vật liệu LNMO được khảo sát qua phương pháp CV trong mô hình bán pin Li || LNMO từ 3,5-4,9 V (so với Li⁺/Li) với tốc độ quét thế 0,02-0,1 mV/s. Kết quả CV (hình 2) cho thấy vùng thế hoạt động của vật liệu LNMO nằm trong khoảng 4,6-4,8 V, được đặc trưng bởi hai cặp mũi xen phủ lên nhau tương ứng với cặp oxy hoá khử Ni²⁺/Ni³⁺ (vùng thế thấp) và Ni³⁺/Ni⁴⁺ (vùng thế cao) được biểu diễn tương ứng bởi phương trình (1) và (2).



Bên cạnh đó, trên đường CV còn xuất hiện một cặp mũi nhỏ ở khoảng 4,0 V do phản ứng oxy hóa khử Mn⁴⁺/Mn³⁺ của ion Mn³⁺ còn lại trong cấu trúc của LNMO [18]. Trong hệ điện giải với dung môi TMS, điện cực LNMO thể hiện hết các đặc trưng oxy hoá khử trong vùng thế được khảo sát và ở các tốc độ từ cao đến thấp. Trong khi đó, vật liệu LNMO trong hệ điện giải LiBF₄/TMP chỉ thể hiện các mũi oxy hoá khi bắt đầu quét ở tốc độ cao, sau đó các mũi oxy hoá dịch chuyển về phía dương và mất dần khi tốc độ giảm dần đến các giá trị nhỏ hơn. Kết quả này cho thấy vật liệu LNMO không tương thích tốt với hệ điện giải sử dụng dung môi TMP. Mặc dù các hệ điện giải được sử dụng có độ dẫn ion gần nhau như có thể thấy ở bảng 1, nhưng độ bền oxy hoá của dung môi là yếu tố quyết định chính đến độ bền hoạt động của chất điện giải khi tiếp xúc trực tiếp với vật liệu LNMO và sự hình thành liên diện pha rắn bền vững là yếu tố cần thiết để ngăn chặn sự phân huỷ của chất điện giải ở các chu kỳ phóng sác. Sự giảm hoạt tính của điện cực LNMO có liên quan đến thế oxy hoá thấp của TMP và khi dung môi bị phân huỷ sẽ tạo ra rất nhiều các sản phẩm phụ đọng trên bề mặt điện cực và làm giảm khả năng dẫn ion và trao đổi điện tử.



Hình 2. Đường CV của bán pin Li || LNMO sử dụng hệ điện giải (A) LiBF₄/TMS (1:3), (B) LiBF₄/TMS (1:4) và (C) LiBF₄/TMP (1:3) trong vùng thế 3,5-4,9 V (so với Li⁺/Li) ở tốc độ quét thế 0,02-0,1 mV/s.

Phương trình Randles-Sevcik được sử dụng để xác định giá trị hệ số khuếch tán đối với phản ứng đơn cải và giải phóng ion Li⁺ trong cấu trúc vật liệu LNMO khi sử dụng các hệ điện giải nồng độ cao có biểu thức như sau:

$$I = 2,69 \times 10^5 \times n^{3/2} A C_{Li^+} D_{Li^+}^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

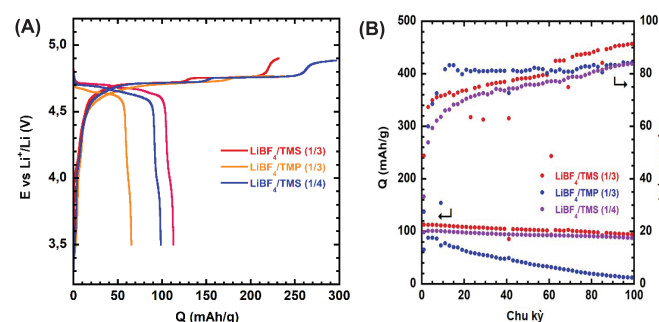
trong đó: I là dòng trao đổi (A), n là số electron trao đổi, A là diện tích bề mặt điện cực làm việc (cm²), C_{Li⁺} là nồng độ Li⁺ trong vật liệu (mol/cm³), D là hệ số khuếch tán (cm²/s), v là tốc độ quét thế (mV/s).

Bảng 2. Giá trị hệ số góc của đường biểu diễn I theo v^{1/2} và giá trị hệ số khuếch tán tương ứng.

Hệ điện giải	Hệ số góc	Hệ số khuếch tán D (cm ² /s)
LiBF ₄ /TMS (1:3)	0,0497	4,51×10 ⁻¹¹
LiBF ₄ /TMS (1:4)	0,0329	1,97×10 ⁻¹¹
LiBF ₄ /TMP (1:3)	0,0228	9,50×10 ⁻¹²

Bảng 2 trình bày các hệ số góc của đường biểu diễn cường độ dòng I theo v^{1/2} và các giá trị hệ số khuếch tán tính được trong quá trình quét CV của điện cực LNMO trong các hệ điện giải. Sự khuếch tán của ion Li⁺ bao gồm sự khuếch tán từ bề sâu dung dịch đến bề mặt điện cực và sự khuếch tán trong cấu trúc vật liệu. Trong trường hợp hệ điện giải nồng độ cao, sự khuếch tán trong dung dịch có sự ảnh hưởng nhất định đến tốc độ khuếch tán chung của ion Li⁺. Hệ điện giải sử dụng dung môi TMS có giá trị hệ số khuếch tán cao hơn nhiều so với hệ sử dụng dung môi TMP. Điều này phù hợp với kết quả đo CV cho thấy hệ TMP có phản ứng phụ hình thành lớp thụ động ngăn cản sự

khuyết tán của ion Li⁺ và làm giảm hoạt tính điện hoá của điện cực sau các chu kỳ. Tuy nhiên, khi so sánh với cùng dung môi TMS, nhận thấy hệ số khuếch tán tính được trong hệ điện giải LiBF₄/TMS (1:3) cao hơn khoảng 1,5 lần hệ LiBF₄/TMS (1:4) mặc dù hệ này có độ dẫn ion kém hơn. Có thể lý giải điều này khi theo dõi thế oxy hoá của các hệ điện giải chứa TMS như ở hình 1. Hệ điện giải LiBF₄/TMS (1:4) có thể oxy hoá thấp hơn và gần hơn với vùng thế được khảo sát của vật liệu LNMO. Hệ điện giải này có nồng độ muối thấp, do đó vẫn còn nhiều phần tử dung môi chưa tham gia vào quá trình solvate hoá và bị oxy hoá trong quá trình quét thế, dẫn đến các sản phẩm thụ động vẫn được hình thành trên bề mặt điện cực LNMO và ngăn chặn sự khuếch tán của ion Li⁺. Tuy nhiên, sản phẩm thụ động hình thành trong dung môi TMS vẫn có thể cho các ion Li⁺ trao đổi tốt hơn so với trường hợp của dung môi TMP. Đặc trưng phóng xạ của điện cực LNMO trong các hệ điện giải nồng độ cao được trình bày trong hình 3. Đường cong phóng xạ của LNMO (hình 3A) thể hiện hai vùng thế phẳng gần nhau ở khoảng 4,7 V tương ứng với quá trình oxy hoá khử của cặp Ni⁴⁺/Ni³⁺ và Ni³⁺/Ni²⁺ của vật liệu LNMO. Kết quả này phù hợp với kết quả CV đã thảo luận ở trên. Tuy nhiên, quá trình đan cài của ion Li⁺ đối với vật liệu LNMO diễn ra không hoàn toàn thuận nghịch ở các chu kỳ. Ở chu kỳ đầu tiên xảy ra quá trình oxy hoá chất điện giải trên bề mặt điện cực hình thành lớp liên diện pha rắn bền vững bảo vệ bề mặt điện cực, vì vậy tiêu tốn một lượng nhất định điện lượng đi qua hệ, dẫn đến độ bất thuận nghịch lớn ở chu kỳ đầu tiên. Hệ điện giải sử dụng dung môi TMS có hiệu suất phóng xạ tương đối tốt, đạt trên 80% đối với cả hai tỷ lệ 1:3 và 1:4. Kết quả này cũng phù hợp với giá trị hệ số khuếch tán đã tính toán ở bảng 2, cho thấy hệ điện giải sử dụng dung môi TMS tỷ lệ 1:4 có dung lượng bất thuận nghịch cao hơn tỷ lệ 1:3 do hình thành màng thụ động nhiều hơn. Vật liệu LNMO cho dung lượng phóng đạt 113,0 mAh/g trong chu kỳ đầu tiên (dung lượng lý thuyết là 148 mAh/g) và hiệu suất Coulomb có xu hướng tăng dần theo chu kỳ, đạt giá trị 91,86% ở chu kỳ thứ 100 trong hệ điện giải LiBF₄/TMS (1:3). Với hệ điện giải LiBF₄/TMS (1:4), dung lượng phóng chỉ đạt được 98,6 mAh/g ở chu kỳ đầu tiên. Các giá trị dung lượng và hiệu suất Coulomb trong quá trình phóng xạ của bán pin Li || LNMO trong các hệ điện giải được trình bày ở bảng 3.



Hình 3. (A) Đường cong phóng xạ chu kỳ đầu tiên, (B) dung lượng và hiệu suất Coulomb theo chu kỳ của bán pin Li || LNMO trong các hệ điện giải nồng độ cao sử dụng dung môi TMS và TMP.

Bảng 3. Dung lượng phóng sạc, hiệu suất Coulomb chu kỳ 1 và độ duy trì dung lượng sau 100 chu kỳ của bán pin Li | LNMO.

Hệ điện giải	Dung lượng chu kỳ 1 (mAh/g)		Hiệu suất Coulomb chu kỳ 1 (%)	Độ duy trì dung lượng sau 100 chu kỳ (%)
	Phóng	Sạc		
LiBF ₄ /TMS 1:3	113,0	231,4	48,83	83,40
LiBF ₄ /TMS 1:4	98,6	296,5	33,26	86,77
LiBF ₄ /TMP 1:3	65,4	237,7	27,53	13,56

Khả năng duy trì dung lượng phóng sạc theo chu kỳ của cả hai chất điện giải sử dụng dung môi TMS với tỷ lệ mol 1:3 và 1:4 đều khá tốt (>80%), cho thấy tính ổn định và khả năng tương thích tốt của hệ điện giải nồng độ cao này với vật liệu LNMO. Dung môi TMS solvate hóa tốt ion Li⁺, do đó sự vận chuyển và đan cài ion Li⁺ vào cấu trúc vật liệu tương đối thuận nghịch, không gây ra sự thay đổi cấu trúc và bên cạnh đó lớp liên diện điện cực - điện giải bền vững tạo thuận lợi cho quá trình chuyển điện tích trên bề mặt điện cực. Đây cũng là lý do giúp tăng cường tuổi thọ của pin (thể hiện qua số chu kỳ phóng sạc) (hình 3B). Trong đó, hệ điện giải với tỷ lệ mol 1:3 cho hiệu năng phóng sạc tốt nhất nhờ có đầy đủ các yếu tố thuận lợi về độ dẫn ion và độ bền oxy hoá. Tuy nhiên, độ bền phóng sạc sau 100 chu kỳ của hệ điện giải với tỷ lệ mol 1:4 cho thấy lớp liên diện điện cực - điện giải có thể dày hơn, giúp ngăn chặn tốt sự oxy hoá của dung môi khi phóng sạc nhiều chu kỳ, nhưng ngược lại làm giảm dung lượng thuận nghịch do trở kháng của lớp liên diện lớn hơn.

Hệ điện giải LiBF₄/TMP tỷ lệ 1:3 có dung lượng rất thấp (65,4 mAh/g) và có xu hướng giảm rất nhanh nên khả năng duy trì dung lượng sau 100 chu kỳ chỉ đạt 13,56%. Điều này cho thấy khả năng tương thích kém của dung môi TMP đối với điện cực LNMO. Nguyên nhân có thể do dung môi TMP không solvate hóa tốt các ion Li⁺ như TMS nên sự vận chuyển và sự đan cài của ion Li⁺ vào trong cấu trúc vật liệu không tốt, đồng thời làm chậm quá trình phản ứng điện hóa, dẫn đến sự giảm dung lượng nhanh chóng qua các chu kỳ.

Kết luận

Hệ điện giải nồng độ cao sử dụng muối LiBF₄ kết hợp với các dung môi TMS và TMP đã được tổng hợp và khảo sát tính chất hoá lý và điện hoá. Hệ điện giải sử dụng dung môi TMP có độ dẫn ion cao hơn TMS nhưng có mức độ solvate hoá ion Li⁺ kém, dẫn đến độ bền oxy hoá kém hơn so với hệ điện giải sử dụng dung môi TMS. Độ bền oxy hoá của hệ LiBF₄/TMS (1:3) lên đến 6,2 V vs. Li⁺/Li, cao hơn vùng thế hoạt động của điện cực LNMO.

Hệ điện giải sử dụng TMS cho thấy tính tương thích tốt và hoạt động ổn định ở vùng thế cao khi tiếp xúc với điện cực LNMO. Phản ứng phụ phân huỷ chất điện giải để hình thành lớp thụ động trên bề mặt điện cực LNMO giảm đi khi tăng nồng độ muối, giảm hàm lượng dung môi TMS. Do đó, hệ điện ly LiBF₄/TMS giúp cho LNMO thể hiện tính năng phóng sạc tốt nhất. Dung lượng của vật liệu đạt được 113,0 mAh/g ở chu kỳ đầu tiên và duy trì được 93,9 mAh/g sau 100 chu kỳ với hiệu suất Coulomb khoảng 92%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Xie, Y.-C. Lu (2020), "A retrospective on lithium-ion batteries", *Nat. Commun.*, **11**, pp.2499, DOI: 10.1038/s41467-020-16259-9.
- [2] M. Winter, B. Barnett, K. Xu (2018), "Before Li-ion batteries", *Chem. Rev.*, **118**, pp.11433-11456, DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00422.

- [3] J.B. Goodenough, K.-S. Park (2013), "The Li-ion rechargeable battery: a perspective", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, pp.1167-1176, DOI: 10.1021/ja3091438.
- [4] J.R. Croy, A. Abouimrane, Z. Zhang (2014), "Next-generation lithium-ion batteries: the promise of near-term advancements", *MRS Bull.*, **39**, pp.407-415, DOI: 10.1557/mrs.2014.84.
- [5] B. Kennedy, D. Patterson, S. Camilleri (2000), "Use of lithium-ion batteries in electric vehicles", *J. Power Sources*, **90**, pp.156-162, DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00402-X.
- [6] X. Chen, W. Shen, T.T. Vo, Z. Cao, A. Kapoor (2012), "An overview of lithium-ion batteries for electric vehicles", *10th International Power & Energy Conference (IPEC)*, pp.230-235, DOI: 10.1109/ASSCC.2012.6523269.
- [7] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang (2013), "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles", *J. Power Sources*, **226**, pp.272-288, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.060.
- [8] L. Wang, Z. Wu, J. Zou, P. Gao, X. Niu, H. Li, L. Chen (2019), "Li-free cathode materials for high energy density lithium batteries", *Joule*, **3**, pp.2086-2102, DOI: 10.1016/j.joule.2019.07.011.
- [9] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi (1999), "Olivine LiCoPO₄ as 4.8 V electrode material for lithium batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, pp.178, DOI: 10.1149/1.1390994.
- [10] Y. Cai, S.-Z. Huang, F.-S. She, J. Liu, R.-L. Zhang, Z.-H. Huang, F.-Y. Wang, H.-E. Wang (2016), "Facile synthesis of well-shaped spinel LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₄ nanoparticles as cathode materials for lithium ion batteries", *RSC Adv.*, **6**, pp.2785-2792, DOI: 10.1039/C5RA21723G.
- [11] Y. Yamada, A. Yamada (2015), "Review-superconcentrated electrolytes for lithium batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **162**, pp.A2406-A2423, DOI: 10.1149/2.0041514jes.
- [12] A. Nakanishi, K. Ueno, D. Watanabe, Y. Ugata, Y. Matsumae, J. Liu, M.L. Thomas, K. Dokko, M. Watanabe (2019), "Sulfolane-based highly concentrated electrolytes of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: ionic transport, Li-ion coordination, and Li-S battery performance", *J. Phys. Chem. C*, **123**, pp.14229-14238, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02625.
- [13] K. Xu (2004), "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries", *Chem. Rev.*, **104**, pp.4303-4417, DOI: 10.1021/cr030203g.
- [14] E. Zygadlo-Monikowska, Z. Florjańczyk, P. Kubisa, T. Biedron, A. Tomaszewska, J. Ostrowska, N. Langwald (2010), "Mixture of LiBF₄ and lithium difluoro(oxalato)borate for application as a new electrolyte for lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, **195**, pp.6202-6206, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.083.
- [15] J. Xia, J. Self, L. Ma, and J.R. Dahn (2015), "Sulfolane-based electrolyte for high voltage Li(Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16})O₂ (NMC442)/graphite pouch cells", *J. Electrochem. Soc.*, **162**, pp.A1424-A1431, DOI: 10.1149/2.0121508jes.
- [16] X. Ren, S. Chen, H. Lee, D. Mei, M.H. Engelhard, S.D. Burton, W. Zhao, J. Zheng, Q. Li, M.S. Ding, M. Schroeder, J. Alvarado, K. Xu, Y.S. Meng, J. Liu, J.G. Zhang, W. Xu (2018), "Localized high-concentration sulfone electrolytes for high-efficiency lithium-metal batteries", *Chem.*, **4**, pp.1877-1892, DOI: 10.1016/j.chempr.2018.05.002.
- [17] J. Xia, J.R. Dahn (2016), "Improving sulfolane-based electrolyte for high voltage Li-ion cells with electrolyte additives", *J. Power Sources*, **324**, pp.704-711, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.008.
- [18] J. Alvarado, M.A. Schroeder, M. Zhang, O. Borodin, E. Gobrogge, M. Olguin, M.S. Ding, M. Gobet, S. Greenbaum, Y.S. Meng, K. Xu (2018), "A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries", *Mater. Today*, **21**, pp.341-353, DOI: 10.1016/j.mattod.2018.02.005.
- [19] P. Shi, H. Zheng, X. Liang, Y. Sun, S. Cheng, C. Chen, H. Xiang (2018), "A highly concentrated phosphate-based electrolyte for high-safety rechargeable lithium batteries", *Chem. Commun.*, **54**, pp.4453-4456, DOI: 10.1039/C8CC00994E.
- [20] M. Vahidi, B. Moshtari (2013), "Dielectric data, densities, refractive indices, and their deviations of the binary mixtures of N-methyldiethanolamine with sulfolane at temperatures 293.15-328.15 K and atmospheric pressure", *Thermochim. Acta*, **551**, pp.1-6, DOI: 10.1016/j.tca.2012.10.004.
- [21] L. Zhang, J. Li, Y. Huang, D. Zhu, H. Wang (2019), "Synergetic effect of ethyl methyl carbonate and trimethyl phosphate on BF₄⁻ intercalation into a graphite electrode", *Langmuir*, **35**, pp.3972-3979, DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00262.
- [22] Z. Zeng, X. Jiang, R. Li, D. Yuan, X. Ai, H. Yang, Y. Cao (2016), "A safer sodium-ion battery based on nonflammable organic phosphate electrolyte", *Adv. Sci.*, **3**, pp.1600066, DOI: 10.1002/advs.201600066.
- [23] S. Li, B. Li, X. Xu, X. Shi, Y. Zhao, L. Mao, X. Cui (2012), "Electrochemical performances of two kinds of electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for advanced lithium ion batteries", *J. Power Sources*, **209**, pp.295-300, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.004.
- [24] D.W. Kim, Y.K. Sun (2001), "Electrochemical characterization of gel polymer electrolytes prepared with porous membranes", *J. Power Sources*, **102**, pp.41-45, DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00771-6.