

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Thu Hòa

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA
CỦA VẬT LIỆU OXIT (Na,Li)MnO₂ PHA TẠP VÀ ĐỒNG
PHA TẠP Co, F ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC DƯƠNG
TRONG PIN ION NATRI**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

Hà Nội - 2026

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: *PGS.TS. Nguyễn Văn Nghĩa, Đại học Kiến trúc Hà Nội.*
2. Người hướng dẫn 2: *GS.TS. Vũ Đình Lâm, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ, ngày... tháng ... năm 2026.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Ngày nay, hầu hết các thiết bị di động như: laptop, điện thoại di động, robot, ô tô và xe máy điện, thiết bị y tế, hệ thống chuyển đổi năng lượng mặt trời,... đều cần đến thiết bị lưu trữ năng lượng. Vì vậy, các nguồn tích trữ năng lượng đang trở thành một yêu cầu cấp thiết trong hiện tại và tương lai. Các nghiên cứu về thiết bị lưu trữ năng lượng đã và đang được nhiều nhà khoa học cùng các công ty công nghệ lớn tập trung nghiên cứu, phát triển trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Pin lithium ion (LIB) được thương mại hóa vào năm 1991 và là linh kiện tích trữ năng lượng phổ biến nhất cho đến nay nhưng trữ lượng Li trên trái đất có giới hạn. Do đó, cần phải tìm ra thiết bị lưu trữ thay thế cho LIB trong tương lai. Nhiều thiết bị lưu trữ đã và đang được nghiên cứu để thay thế cho LIB như: pin ion kali, pin ion magie, pin ion sodium (SIB),... Trong đó, SIB đang được quan tâm nhất do SIB có nguyên lý hoạt động tương tự LIB và nguồn nguyên liệu Na rất dồi dào. Tuy nhiên, SIB có hiệu suất chu kỳ còn nhiều hạn chế. Để khắc phục, các nhà khoa học đang nỗ lực tìm kiếm các vật liệu có tính chất điện hóa tốt để làm điện cực dương cho SIB.

Vật liệu làm điện cực dương cho SIB đa số thuộc bốn nhóm chính: vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp phân lớp; vật liệu polyanion; vật liệu prussian blue và hợp chất hữu cơ. Trong đó, vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp gốc mangan (Na_xMnO_2) là loại vật liệu triển vọng nhất do có điện thế hoạt động và dung lượng lý thuyết cao, quy trình tổng hợp đơn giản. Tuy nhiên, vật liệu Na_xMnO_2 có hạn chế là dung lượng riêng chưa đủ lớn để cạnh tranh với các LIB hiện tại và dung lượng bị mất mát nhanh theo chu kỳ. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh việc đưa ion Li^+ vào mạng tinh thể Na_xMnO_2 để hình thành hệ oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ có thể giúp ổn định khung cấu

trúc lớp, hạn chế sự trượt của các lớp MnO_2 , từ đó cải thiện hiệu suất chu kỳ của vật liệu. Do đó, thay vì Na_xMnO_2 thuần, nhiều nghiên cứu đã và đang được thực hiện trên hệ vật liệu nền oxit $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$.

Xuất phát từ nhu cầu thực tế chúng tôi lựa chọn đề tài nghiên cứu của luận án “Tổng hợp và nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu oxit $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$ pha tạp và đồng pha tạp Co, F ứng dụng làm điện cực dương trong pin ion Na”.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Tổng hợp được vật liệu có cấu trúc lục giác, nhóm không gian P63mmc và kích thước hạt $< 5\mu\text{m}$ phù hợp cho ứng dụng làm điện cực dương trong SIB từ vật liệu oxit $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F. Đồng thời, làm rõ ảnh hưởng của các nguyên tố pha tạp lên cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu.

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu oxit $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F bằng phương pháp phản ứng pha rắn và phương pháp sol-gel.
- Khảo sát đặc điểm cấu trúc, hình thái học của các vật liệu
- Chế tạo pin ion Na có điện cực dương được chế tạo từ vật liệu đã tổng hợp.
- Nghiên cứu tính chất điện hóa của các vật liệu đã tổng hợp được để phân tích ảnh hưởng của các nguyên tố pha tạp lên tính chất điện hóa của vật liệu oxit $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Luận án đã góp phần bổ sung cơ sở khoa học cho hướng nghiên cứu về vật liệu oxit phân lớp có tính chất điện hóa cao dùng làm điện cực dương cho SIB, hướng nghiên cứu đang nhận được sự quan tâm lớn của cộng đồng các nhà khoa học trên toàn thế giới. Thông qua việc nghiên cứu có hệ thống vật liệu oxit $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F bằng phương pháp phản ứng pha rắn và phương pháp sol-gel, luận án đã làm rõ vai trò

của từng nguyên tố pha tạp ảnh hưởng lên cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu. Kết quả nghiên cứu cho thấy:

Pha tạp Co theo phương pháp phản ứng pha rắn dẫn đến sự suy giảm đồng thời của cả hằng số mạng a và c , phản ánh sự co lại tương đối đồng đều của khung cấu trúc tinh thể. Tuy nhiên, khi pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F bằng phương pháp sol-gel hằng số a vẫn giảm nhưng hằng số c lại tăng, cho thấy khung MO_2 trong mặt phẳng lớp co lại nhưng khoảng cách giữa các lớp MO_2 lại có xu hướng được mở rộng ra. Những biến đổi cấu trúc này ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất điện hóa của vật liệu. Sự suy giảm của hằng số a khiến tâm oxit kim loại MO_2 vững chắc hơn, góp phần nâng cao độ ổn định cấu trúc, từ đó cải thiện hiệu suất chu kỳ của vật liệu. Trong khi sự tăng lên của hằng số c phản ánh sự mở rộng khoảng cách giữa các lớp MO_2 , giúp cho ion Na^+ dễ dàng chèn vào/thoát ra và khuếch tán trong cấu trúc khối của vật liệu, qua đó có thể cải thiện dung lượng riêng của vật liệu.

Bên cạnh đó, Co còn có thể trực tiếp tham gia vào quá trình trao đổi điện tích trong chu trình nạp/phóng điện, góp phần tạo nên dung lượng tăng thêm cho vật liệu. Đồng thời, Co làm tăng tính dẫn điện cho điện cực, giúp cải thiện động học của phản ứng điện hóa. Trong khi đó, F^- thay thế cho O^{2-} làm tăng số lượng các tâm hoạt động điện hóa trong mạng tinh thể, nhờ đó cải thiện dung lượng riêng của vật liệu.

Về mặt thực tiễn, luận án đã góp phần định hướng phát triển các vật liệu điện cực có tính chất điện hóa cao cho SIB từ các nguyên liệu thô phổ biến, chi phí thấp và thân thiện với môi trường, qua đó giảm sự phụ thuộc vào các kim loại hiếm và đắt tiền. Luận án có thể là một tài liệu tham khảo có giá trị cho các nhà khoa học, nghiên cứu sinh và học viên cao học khi nghiên cứu về lĩnh vực điện cực dương cho SIB.

5. Những đóng góp mới của luận án

1) Luận án đã chế tạo thành công các vật liệu có cấu trúc lục giác, nhóm không gian P63mmc và kích thước hạt $< 5\mu\text{m}$ phù hợp cho ứng dụng làm điện cực dương trong SIB từ vật liệu oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F: (1) Vật liệu $\text{Na}_{2/3}\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (NLMC) cung cấp dung lượng riêng xả 111.89 mAh.g^{-1} ở mật độ dòng điện 11 mA.g^{-1} và 63 mAh.g^{-1} ở mật độ dòng điện cao 110 mA.g^{-1} . Hiệu suất chu kỳ 97.9% (sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 11 mA.g^{-1}); (2) Vật liệu $\text{Na}_{0.8}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (Co-NLM) cung cấp dung lượng riêng xả 121.44 mAh.g^{-1} ở 8 mA.g^{-1} và 90.25 mAh.g^{-1} ở 100 mA.g^{-1} . Hiệu suất chu kỳ: 92.11% (sau 100 chu kỳ ở 8 mA.g^{-1}); (3) Vật liệu $\text{Na}_{0.8}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_2$ (CoF-NLM) cung cấp dung lượng riêng 135 mAh.g^{-1} ở mật độ dòng điện 8 mAh.g^{-1} và 101.15 mAh.g^{-1} ở mật độ dòng điện cao 100 mA.g^{-1} . Hiệu suất chu kỳ: 94% (sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 8 mA.g^{-1}).

2) Luận án đã chứng minh pha tạp và đồng pha tạp Co, F làm ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$. Cụ thể: (i) Pha tạp Co bằng phương pháp phản ứng pha rắn làm suy giảm đồng thời cả hai tham số mạng a và c. Trong khi pha tạp Co và đồng pha tạp Co - F bằng phương pháp sol - gel làm giảm hằng số mạng a và tăng hằng số mạng c. Đồng thời, luận án cũng đã chứng minh sự thay đổi của các tham số mạng ảnh hưởng đến tính chất điện hóa của vật liệu theo các phương diện khác nhau; (ii) Luận án đã làm rõ ảnh hưởng của từng chất pha tạp lên tính chất điện hóa của vật liệu oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$: Co^{2+} tham gia trực tiếp vào phản ứng oxi hóa - khử để góp phần tạo nên dung lượng riêng cho vật liệu. Đồng thời, Co làm tăng tính dẫn điện, giúp cải thiện động học của phản ứng điện hóa xảy ra trên điện cực; F làm tăng ion kim loại chuyển tiếp hoạt động, góp phần nâng cao dung lượng của vật liệu.

Bố cục của luận án: luận án gồm có 141 trang, bao gồm phần mở đầu, 4 chương nội dung và các kết luận.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về hệ thống pin ion Sodium

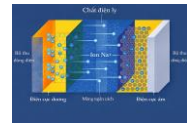
1.1.1. Lịch sử hình thành và phát triển pin ion Sodium

Bắt đầu từ cuối năm 1970 hệ thống SIB đã được nghiên cứu cùng với LIB, nhưng do SIB có đặc trưng điện hóa kém hơn nhiều so với LIB nên SIB đã không được chú trọng nghiên cứu, dẫn đến LIB được thương mại hóa vào năm 1991. Tuy nhiên, sự bùng nổ gần đây của xe điện và việc lưu trữ năng lượng sử dụng LIB có thể gây ra tình trạng thiếu lithium nên người ta lại chú ý nhiều đến việc phát triển SIB.

Từ năm 2015 đến 2018, nghiên cứu về SIB đã có sự bùng nổ về cả về số lượng công bố khoa học và đầu tư công nghiệp. Từ năm 2018 đến nay, nghiên cứu về SIB đã bước sang giai đoạn mới, chuyển từ giai đoạn khảo sát vật liệu cơ bản sang các nỗ lực nhằm tối ưu hóa toàn bộ hệ thống pin, nâng cao mật độ năng lượng và quan trọng nhất là đưa công nghệ ra thị trường. Tính đến năm 2025, đã có nhiều dòng SIB được lắp đặt tại Trung Quốc trong xe điện nhỏ. Dự báo trong tương lai SIB sẽ là công nghệ chủ lực trong phân khúc pin có chi phí thấp, mật độ năng lượng vừa phải và độ an toàn cao.

1.1.2. Cấu tạo pin ion Sodium

Cấu tạo của SIB gồm 4 bộ phận chính: điện cực dương, điện cực âm, màng ngăn cách giữa hai điện cực và chất điện phân.



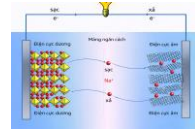
Hình 1.1. nguyên lý hoạt động của SIB

1.1.3. Cơ chế lưu trữ năng lượng của pin ion Sodium

Trong quá trình nạp điện, năng lượng điện tạo ra sự di chuyển của các electron từ điện cực dương sang điện cực âm qua mạch ngoài. Tại điện cực dương diễn ra phản ứng oxi hóa tạo ra ion Na^+ . Các ion Na^+ thoát khỏi điện cực dương, di

chuyển đến điện cực âm sau đó chèn vào vật liệu làm điện cực âm. Khi đó, tại điện cực âm diễn ra phản ứng khử.

Trong quá trình phóng điện, các ion Na^+ dịch chuyển từ điện cực âm về điện cực dương và chèn vào vật liệu điện cực dương, trên điện cực dương xảy ra phản ứng khử. Để cân bằng điện tích, khi một ion Na^+ dịch chuyển từ điện cực âm sang điện cực dương trong pin thì ở mạch ngoài, 1 electron chuyển từ điện cực âm sang điện cực dương thông qua điện trở tải, tức là có một dòng điện chạy từ cực dương sang điện cực âm.



Hình 1.2. Nguyên lý hoạt động của SIB.

1.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ của pin ion Sodium

Khả năng lưu trữ năng lượng của SIB được đánh giá thông qua các thông số: (i) Dung lượng riêng; (ii) Mật độ năng lượng; (iii) Hiệu suất chu kỳ; (iv) Hiệu suất Coulomb. Các thông số này bị ảnh hưởng bởi các yếu tố chính bao gồm: (1) vật liệu điện cực âm, (2) Chất điện phân, (3) Thông số chế tạo điện cực và điều kiện vận hành, (4) Vật liệu điện cực dương. Trong các yếu tố đó, điện cực dương là yếu tố quan trọng nhất, vì điện cực dương là “nguồn” cung cấp ion Na^+ cho hệ thống và cũng là một trong các nguyên nhân chính gây ra hiện tượng suy giảm dung lượng theo chu kỳ.

1.2. Tổng quan về vật liệu điện cực dương cho pin ion Sodium

Các nhóm vật liệu chính đã và đang được nghiên cứu làm điện cực dương cho SIB bao gồm: vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp phân lớp; vật liệu polyanion; vật liệu prussian blue; và các hợp chất hữu cơ. Mỗi họ vật liệu đều có những ưu điểm và hạn chế riêng. Trong đó, vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp phân lớp đang được chú ý nhất do chúng có cấu trúc đơn giản, dễ tổng hợp, có thể cho dung lượng lý thuyết và điện áp làm việc cao.

1.3. Vật liệu oxit phân lớp Na_xMO_2

1.3.1. Cơ chế lưu trữ ion Na^+ của vật liệu Na_xMO_2

Trong vật liệu O3 ($x \geq 1$), các vị trí trống liền kề để ion Na^+ di chuyển hầu như không có. Khi di chuyển, ion Na^+ đi theo con đường “zíc-zắc” từ vị trí bát diện sang chỗ trống tứ diện. Kết quả, vật liệu O3 có động học khuếch tán chậm, tốc độ nạp xả kém và cấu trúc bị thay đổi nhiều trong quá trình pin hoạt động điện hóa.

Trong vật liệu loại P2 ($x = 0.5-0.83$) có nhiều chỗ trống ion Na^+ , tạo thành các con đường cho ion Na^+ dễ dàng di chuyển trực tiếp từ vị trí lăng trụ này sang vị trí lăng trụ khác. Do đó, vật liệu loại P2 có động học khuếch tán ion Na^+ nhanh hơn, tốc độ nạp xả tốt hơn và cấu trúc ổn định hơn loại O3.

1.3.2. Cơ chế oxi hóa- khử cation trong vật liệu Na_xMO_2

Khi SIB hoạt động, ion Na^+ liên tục chèn vào/thoát ra khỏi vật liệu dương cực. Để cân bằng điện tích trong điện cực, các kim loại chuyển tiếp trong mạng tinh thể sẽ tham gia phản ứng oxi hóa - khử, để tạo ra ion Na^+ cho hệ thống. Cơ chế oxi hóa – khử cation có độ ổn định cao, tính thuận nghịch tốt. Tuy nhiên, cơ chế này bị hạn chế bởi số electron của kim loại chuyển tiếp trao đổi trong mỗi phản ứng oxi hóa – khử có giới hạn.

1.3.3. Cơ chế oxi hóa - khử anion trong vật liệu Na_xMO_2

Khi SIB hoạt động, cơ chế oxi hóa - khử cation góp phần chính vào dung lượng và điện thế hoạt động của vật liệu. Tuy nhiên, oxi trong mạng tinh thể cũng có thể tham gia trực tiếp vào hoạt động oxi hóa - khử. Phản ứng này có thể diễn ra song song với phản ứng oxi hóa - khử cation để tạo ra dung lượng bổ sung. Tuy nhiên, quá trình này thường gây ra chuyển pha không thuận nghịch, mất oxi mạng, làm giảm hiệu suất chu kỳ của vật liệu.

1.4. Vật liệu oxit phân lớp gốc mangan

1.4.1. Ưu điểm của vật liệu oxit phân lớp gốc mangan: (1) Nguồn nguyên liệu dồi dào, giá rẻ, ít độc hại; (2) Mn có hóa trị phong phú; (3) Vật liệu có cấu trúc tinh thể đa dạng; (4) phản ứng oxi hóa – khử chính của vật liệu xảy

ra ở mức điện thế mà cả điện cực dương và chất điện ly đều hoạt động ổn định.

1.4.2. Nhược điểm của oxit phân lớp gốc mangan: sự chuyển pha không thuận nghịch, hiệu ứng Jahn – Teller, sự suy thoái của giao diện, sự ổn định không khí kém, dẫn đến dung lượng bị suy giảm nhanh theo chu kỳ.

1.4.3. Các biện pháp khắc phục nhược điểm của oxit phân lớp gốc mangan:

Để khắc phục nhược điểm của vật liệu oxit phân lớp gốc Mn, nhiều các kỹ thuật khác nhau đã được đề xuất và áp dụng như: (1) Tổng hợp vật liệu tích hợp pha; (2) Kiểm soát về hình thái và cấu trúc hạt; (3) Thay thế các nguyên tố hóa học; (4) Phủ lớp bề mặt. Trong đó, thay thế các nguyên tố hóa học là phương pháp đơn giản, hiệu quả cao. Để hạn chế phần nào sự biến đổi của cấu trúc tinh thể, thay vì Na_xMnO_2 thuần, nhiều nghiên cứu đã và đang được thực hiện trên hệ vật liệu nền oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$.

1.5. Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam

Trong những năm gần đây, một số nhóm nghiên cứu trong nước đã bước đầu quan tâm đến vật liệu điện cực dương cho pin ion natri, chủ yếu tập trung vào các oxit kim loại chuyển tiếp có cấu trúc lớp như Mn, Ni, Co và Fe. Các vật liệu này được tổng hợp bằng các phương pháp như sol-gel hoặc phản ứng pha rắn và cho dung lượng riêng trong khoảng 100–170 mAh g^{-1} . Tuy nhiên, nhiều hệ vật liệu vẫn còn gặp hạn chế về độ ổn định cấu trúc và suy giảm dung lượng nhanh theo chu kỳ. Do đó, việc nghiên cứu các vật liệu oxit lớp dựa trên hệ $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ với kỹ thuật pha tạp nhằm cải thiện dung lượng và độ bền chu kỳ là hướng nghiên cứu cần thiết. Trên cơ sở đó, luận án tập trung nghiên cứu vật liệu $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ pha tạp và đồng pha tạp Co, F cho ứng dụng làm điện cực dương của pin ion natri.

1.6. Kết luận chương 1

Chương 1 đã trình bày các vấn đề sau: (1) LIB là thiết bị lưu trữ phổ biến trên thị trường nhưng nguồn tài nguyên lithium bị hạn chế nên cần tìm

thiết bị thay thế cho LIB trong tương lai. SIB là thiết bị thay thế tiềm năng cho LIB. Tuy nhiên, SIB có mật độ năng lượng và hiệu suất chu kỳ còn nhiều hạn chế. Để khắc phục, cần phải nghiên cứu để tối ưu hóa vật liệu điện cực dương vì điện cực dương là yếu tố then chốt quyết định đến sự thành công của SIB; (2) Các oxit kim loại chuyển tiếp phân lớp, đặc biệt là các oxit phân lớp gốc Mn được nghiên cứu rộng rãi do có nhiều ưu điểm nổi bật. Tuy nhiên, vật liệu này có dung lượng bị suy giảm nhanh theo chu kỳ. Để khắc phục nhược điểm này, việc đưa ion Li^+ vào cấu trúc để hình thành hệ oxit oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ được xem là hướng tiếp cận hiệu quả nhằm ổn định khung tinh thể và góp phần cải thiện tính thuận nghịch của phản ứng điện hóa xảy ra trên điện cực; (3) Pha tạp vào vật liệu oxit oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ các nguyên tố hóa học khác như Ni, Co, F... đã được chứng minh là biện pháp hiệu quả để cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu này.

CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

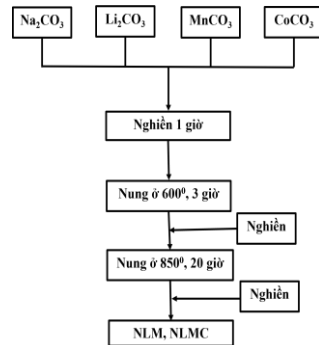
2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu dùng làm điện cực dương cho SIB

2.1.1. Tổng hợp vật liệu oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ pha tạp Co bằng phương pháp phản ứng pha rắn

Vật liệu $\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ (NLM) và $\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (NLMC) được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn (hình 2.1)

Bảng 2.1. Ký hiệu mẫu và khối lượng tiền chất

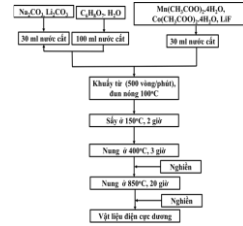
STT	Kí hiệu	Na_2CO_3	Li_2CO_3	MnCO_3	CoCO_3
1	NLM	1.166 (g)	0.406 (g)	3.449 (g)	0.0 (g)
2	NLNC	1.166 (g)	0.406 (g)	3.276 (g)	0.178 (g)



Hình 2.1. Quy trình chế tạo vật liệu

2.1.2. Tổng hợp vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F bằng phương pháp sol-gel

Vật liệu Na_{0.8}Li_{0.1}Mn_{0.9}O₂ (NLM),
Na_{0.8}Li_{0.1}Mn_{0.8}Co_{0.1}O₂ (NLMC),
Na_{0.8}Li_{0.1}Mn_{0.8}F_{0.1}O₂ (F-NLM) và
Na_{0.8}Li_{0.1}Mn_{0.8}Co_{0.1}F_{0.1}O₂ (CoF-NLM)
được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.
Quy trình chế tạo vật liệu trình bày trên
hình 2.2.



Hình 2.2. Quy trình chế tạo vật liệu

Bảng 4.1. Kí hiệu của mẫu và khối lượng tiền chất.

Ký hiệu	Na ₂ CO ₃ (g)	Li ₂ CO ₃ (g)	LiF (g)	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O (g)	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O (g)	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O (g)
NLM	1.780	0.155	0	8.823	0	7.985
NLMC	1.780	0.155	0	7.843	0.996	7.985
F-NLM	1.780	0.155	0	8.823	0	7.985
CoF-NLM	1.780	0	0.104	7.843	0.996	7.985

2.2. Chế tạo pin ion sodium có điện cực dương là oxit kim loại chuyển tiếp

2.2.1. Chế tạo điện cực dương oxit kim loại chuyển tiếp

Vật liệu cần nghiên cứu được trộn với carbon black và PVDF theo tỷ lệ khối lượng 8:1:1, rồi phân tán trong dung môi NMP tạo thành hỗn hợp sánh và mịn. Hỗn hợp này được phủ trên một lá nhôm mỏng có chiều dày 15 μm và sấy khô ở 100 °C trong chân không trong 12 giờ để thu được một lá dương cực. Lá dương cực được ép bằng máy ép con lăn và cắt thành các điện cực hình tròn.

2.2.2. Lắp ráp pin ion sodium

Quá trình ghép pin được tiến hành trong tủ Glovebox. Điện cực dương, điện cực âm, màng phân cách được bố trí cẩn thận trong vỏ pin chuẩn CR 2032. Sau đó, thêm vào 0.3-0.5 ml dung dịch chất điện ly. Cuối cùng, tất cả được ép trên máy ép thủy lực để thu được viên pin hoàn chỉnh.

2.3. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của vật liệu

2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Luận án sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc của vật liệu, và giá trị các hằng số mạng.

2.3.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX/EDS-mapping)

SEM được dùng để xác định hình thái của bề mặt vật liệu, EDX/ EDS-mapping để xác định thành phần nguyên tố và sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu.

2.3.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

TEM được dùng để xác định hình thái bên trong của vật liệu.

2.3.4. Phương pháp quang phổ nguồn plasma cảm ứng kết nối phổ khối (ICP-MS)

ICP-MS được dùng để xác định hàm lượng các nguyên tố trong vật liệu.

2.3.5. Phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS)

XPS được dùng để xác định thành phần và trạng thái hóa trị của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu.

2.4. Phương pháp nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu

2.4.1. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV)

Quét thế vòng tuần hoàn CV sử dụng để phân tích các quá trình oxi hóa - khử xảy ra trong vật liệu điện cực.

2.4.2. Phương pháp nạp xả dòng không đổi (GCD)

GCD dùng để xác định các thông số: dung lượng riêng, tốc độ nạp xả, hiệu suất chu kỳ. Từ đó, đánh giá chất lượng của vật liệu điện cực.

2.4.3. Phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS)

Phổ tổng trở điện hóa (EIS) được sử dụng để phân tích động khuếch tán ion Na^+ , xác định độ dẫn điện, độ dẫn ion,... từ đó, đánh giá khả năng dẫn điện và hiệu suất làm việc của điện cực.

2.5. Kết luận chương 2

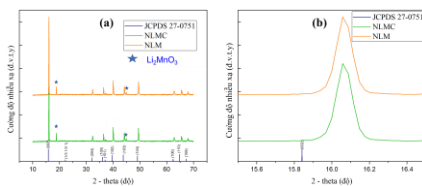
Chương 2 đã trình bày các phương pháp chế tạo và nghiên cứu sử dụng trong luận án: (1) Phương pháp tổng hợp vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, Li (phương pháp phản ứng pha rắn, phương pháp sol - gel); (2) Phương pháp chế tạo viên pin hoàn chỉnh CR2032; (3) Phương pháp khảo sát hình thái, cấu trúc, thành phần (XRD, SEM, TEM, EDX, ICP-MS); (4) Phương pháp nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu (GCD, CV, EIS).

CHƯƠNG 3. ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP Co LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU OXIT (Na,Li)MnO₂

3.1. Khảo sát cấu trúc và hình thái học của vật liệu NLM và NLMC

3.1.1. Kết quả khảo sát cấu trúc pha của vật liệu NLM và NLMC

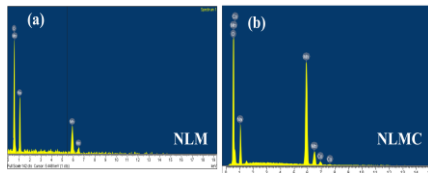
Giải đồ nhiễu xạ XRD của NLM và NLMC tương tự nhau. Các đỉnh nhiễu xạ chính phù hợp với phổ thể chuẩn JCPDS số 27-0751, chứng tỏ các vật liệu có cấu trúc lục giác P2, thuộc nhóm không gian P6₃/mmc. Ngoài ra, có 2 đỉnh nhiễu xạ yếu tương ứng với các mặt mạng tinh thể (003) và (104) của Li₂MnO₃. Vùng phóng to của đỉnh (002) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ dịch về phía góc 2θ lớn hơn cho thấy khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể đã giảm nhẹ.



Hình 3.1.(a) Giải đồ nhiễu xạ tia X và (b) vùng phóng to đỉnh (002) của các vật liệu.

3.1.2. Kết quả xác định thành phần nguyên tố trong vật liệu

Kết quả phân tích EDX cho thấy sự xuất hiện các nguyên tố Na, Mn và O trong NLM và các nguyên tố Na, Mn, Co và O trong vật liệu

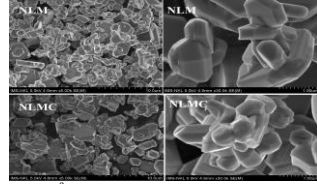


Hình 3.2. Phổ EDX của NLM và NLMC

NLMC. Tỷ lệ gần đúng các nguyên tử trong vật liệu được xác định bằng kỹ thuật ICP-MS. Kết quả thu được phù hợp với tỷ lệ nguyên tử trong hỗn hợp muối ban đầu.

3.1.3. Kết quả xác định hình thái học của vật liệu

Ảnh SEM của các vật liệu cho thấy, cả hai vật liệu đều có dạng hình đa diện với kích thước dao động trong khoảng từ 1 đến 3 μm và dính vào nhau (hình 3.3).

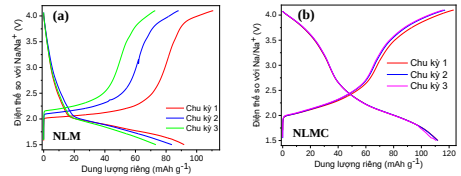


Hình 3.3. Ảnh SEM của NLM và NLMC

3.2. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu NLM và NLMC

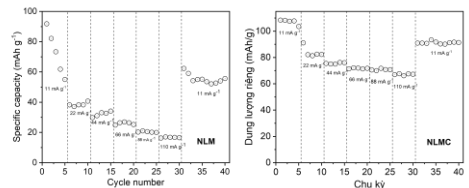
3.2.1. Kết quả phân tích nạp – xả dòng không đổi

Trên hình 3.4, vật liệu NLMC có dung lượng riêng phóng điện riêng ở chu kỳ thứ hai đạt $111.89 \text{ mAh g}^{-1}$, giá trị được cải thiện rõ rệt so với vật liệu NLM (86 mAh g^{-1}) và cũng đã được cải thiện nhiều so với một số vật liệu tương tự đã được công bố trước đó.



Hình 3.4. Đường nạp – xả 3 chu kỳ đầu của vật liệu NLM và NLMC.

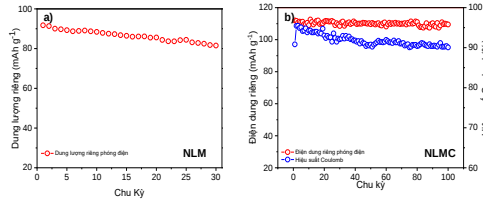
Cả hai vật liệu đều có hiện tượng giảm dung lượng riêng khi mật độ dòng tăng (Hình 3.5). Ở mật độ dòng cao 110 mA g^{-1} , dung lượng riêng phóng điện của vật liệu NLMC vẫn ở mức 63 mAh g^{-1} , trong khi dung lượng riêng phóng



Hình 3.5. Kết quả đánh giá tốc độ nạp – xả của NLM và NLMC

điện của vật liệu NLM chỉ còn lại khoảng 17 mAh g⁻¹ tương ứng. Kết quả này đã chứng minh, vật liệu NLMC có tốc độ nạp xả tốt hơn NLM.

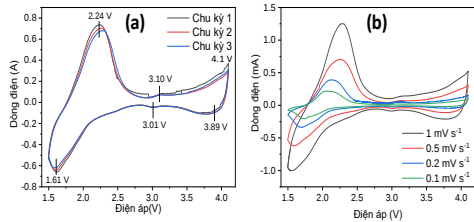
Hình 3.6 cho thấy, Sau 100 chu kỳ, dung lượng riêng phóng điện của vật liệu NLMC ở mật độ dòng 11 mAh g⁻¹ vẫn duy trì đến 97.9% dung lượng riêng phóng điện của chu kỳ thứ 2. Giá trị này đã được cải thiện hơn rất nhiều so với nhiều các vật liệu NLM (88.6% sau 30 chu kỳ) và cũng đã cải thiện nhiều so với các vật liệu được công bố trước đó.



Hình 3.6. Hiệu suất chu kỳ của các vật liệu.

3.2.2. Kết quả phân tích quét thế vòng tuần hoàn CV

Trên đường cong CV (hình 3.7) có ba cặp đỉnh oxi hóa- khử. Cặp tại 2.24 V/1.61 V được gán cho phản ứng oxi hóa khử của cặp Mn⁴⁺/Mn³⁺, Cặp đỉnh thứ hai tại 3.10 V/3.01 V được gán cho phản ứng oxi hóa – khử của cặp Co²⁺/Co³⁺, Cặp đỉnh thứ ba tại 4.1 V/3.89 V chưa biết nguồn gốc chính xác. Kết quả chứng tỏ Co đã trực tiếp tham gia quá trình trao đổi điện tích để tạo ra dung lượng cho vật liệu.

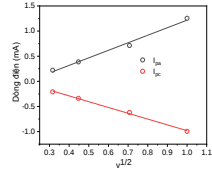


Hình 3.7. (a) Đường cong CV của NLMC ở 0.1 mVs⁻¹ và ở các tốc độ quét khác nhau.

Hình 3.8 là Đồ thị Randles–Sevcik của NLMC. Hệ số khuếch tán ion natri được tính từ phương trình Randles–Sevcik:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2}$$

Kết quả, hệ số khuếch tán ion natri của NLMC lớn hơn so với hệ số khuếch tán của một số vật liệu khác đã được công bố trước đó. Vì vậy, vật liệu NLMC thể hiện tính chất điện hóa tốt.

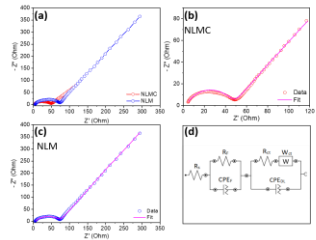


Hình 3.8. Đồ thị Randles–Sevcik của NLMC

3.2.3. Kết quả phân tích phổ tổng trở điện hóa

Hình 3.9 là đồ thị EIS của 2 vật liệu trong dải tần số từ 1 đến 10^5 Hz. Mạch tương đương và giá trị các phần tử trong mạch điện tương đương được phân tích trên phần mềm Nova 1.11. Kết quả, các giá trị R_s , R_F và R_{ct} của vật liệu NLMC lần lượt là 2.97, 0.45 và 44.52 Ω . Các giá trị này thấp hơn so với NLM và $\text{NaLi}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$.

Đặc trưng điện hóa của NLMC đã xác nhận, tính chất điện hóa của NLMC đã được cải thiện rõ rệt so với các vật liệu NLM. Dung lượng riêng của vật liệu NLMC tương đương hoặc lớn hơn so với hầu hết các loại vật liệu cùng loại. Đặc biệt, hiệu suất chu kỳ của NLMC đã được cải thiện vượt bậc, đạt tới 97.9% sau 100 chu kỳ tại mật độ dòng 11 mA g^{-1} . Vật liệu NLMC thể hiện tính chất điện hóa tốt có thể



Hình 3.9. Kết quả phân tích EIS của vật liệu NLM và NLMC.

do hai nguyên nhân chính sau: (1) Sự có mặt của Co trong cấu trúc của vật liệu $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$ dẫn đến sự suy giảm đồng thời của cả hai hằng số mạng a và c đều giảm. Hiện tượng này phản ánh sự co lại của mạng tinh thể sau pha tạp. Sự co lại này giúp cấu trúc vật liệu vững chắc và ổn định hơn trong quá

trình nạp/phóng điện. Qua đó, cải thiện hiệu suất chu kỳ của vật liệu; (2) Co trực tiếp tham gia vào phản ứng oxi hóa khử để tạo ra dung lượng bổ sung. Đồng thời, Co làm tăng độ dẫn điện của điện cực, giúp phản ứng oxi hóa - khử linh động hơn. Qua đó, cải thiện dung lượng riêng của vật liệu.

Kết quả, cả dung lượng riêng và hiệu suất chu kỳ của vật liệu NLMC ($111.89 \text{ mAh.g}^{-1}$, 97.9% sau 100 chu kỳ) được nâng lên rõ rệt so với vật liệu NLM chưa pha tạp (86 mAh.g^{-1} , 88.6% sau 30 chu kỳ). Ngoài ra, tốc độ nạp xả của vật liệu NLMC (63 mAh g^{-1} ở mật độ dòng điện cao 110 mA g^{-1}) cũng được cải thiện rõ rệt so với NLM (17 mAh g^{-1} ở mật độ dòng điện cao 110 mA g^{-1}).

3.3. Kết luận chương 3

Đã chế tạo thành công vật liệu NLM và NLMC bằng phương pháp phản ứng pha rắn: (1) Vật liệu NLM có dung lượng riêng xả 86 mAh.g^{-1} ở mật độ dòng điện 11 mA g^{-1} và 17 mAh g^{-1} ở 110 mA g^{-1} , hiệu suất chu kỳ 88.6% (sau 30 chu kỳ tại 11 mA g^{-1}); (2) Vật liệu NLMC có dung lượng riêng xả đạt $111.89 \text{ mAh.g}^{-1}$ ở mật độ dòng điện 11 mA g^{-1} và 63 mAh g^{-1} ở 110 mA g^{-1} . Hiệu suất chu kỳ 97.9% (sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 11 mA g^{-1}).

CHƯƠNG 4. NGHIÊN CỨU TÁC ĐỘNG CỦA ĐỒNG PHA TẠP Co, F LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU OXIT (Na,Li)MnO₂

4.1. Khảo sát cấu trúc và hình thái học của vật liệu

4.1.1. Kết quả khảo sát cấu trúc pha của vật liệu

Giải đồ XRD cho thấy, các vật liệu các vật liệu NLM, F-NLM, Co-NLM và CoF-NLM có cùng một cấu trúc. Các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với phổ thẻ chuẩn JCPDS số 27-0751, chứng tỏ các vật liệu có cấu trúc lục giác, thuộc nhóm không gian P63/mmc.

Ngoài ra, vùng phóng đại đỉnh (002) của các vật liệu cho thấy, đỉnh nhiễu xạ của vật liệu sau pha tạp dịch chuyển nhẹ về phía góc 2θ lớn hơn.

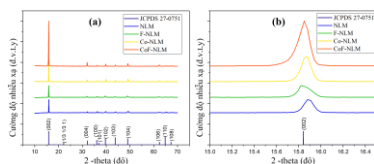
Hằng số mạng của các vật liệu được tính bằng phương pháp làm khớp Rietveld. Kết quả, tất cả các vật liệu có hằng số a suy giảm và hằng số c tăng lên so với vật liệu chuẩn. Trong đó, vật liệu CoF-NLM có độ giảm/tăng của các hằng số là lớn nhất.

4.1.2. Kết quả xác định thành phần nguyên tố trong vật liệu

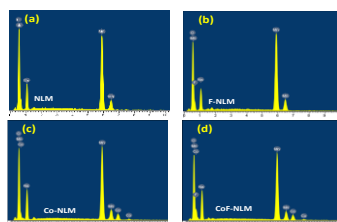
Phổ tán sắc năng lượng của các vật liệu trên hình 4.2 xác nhận, ngoài Li không xuất hiện do bản chất của phép đo, các nguyên tố có mặt trong phổ EDX các vật liệu hoàn toàn phù hợp với các nguyên tố có trong tiền chất sử dụng ban đầu. Tỷ lệ nguyên tử gần đúng giữa Na, Li, Mn và Co được xác định bằng kỹ thuật ICP-MS. Kết quả đo được tương đối phù hợp với tỷ lệ nguyên tử trong hỗn hợp muối tiền chất ban đầu.

4.1.3. Kết quả xác định hình thái học của vật liệu

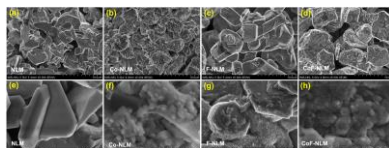
Ảnh SEM hình 4.3 cho thấy, tất cả các vật liệu đều có dạng hình đa diện với kích thước trong khoảng từ 3 đến 5 μm và dính vào nhau.



Hình 4.1. Giải đồ XRD và vùng phóng to đỉnh (002) của các vật liệu.



Hình 4.2. Phổ EDX của các vật liệu.

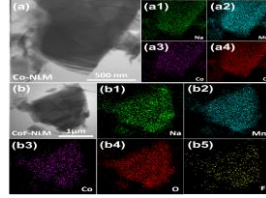


Hình 4.3. Ảnh SEM của vật liệu ở các độ phóng đại khác nhau.

Các mẫu pha tạp Co, F, Co và F có các hạt thứ cấp kích thước khoảng 100-500 nm trên bề mặt của đa diện làm bề mặt hạt đa diện nhỏ hơn. Bề mặt mẫu CoF-NLM có mức độ thô cao nhất.

4.1.4. Kết quả xác định sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu

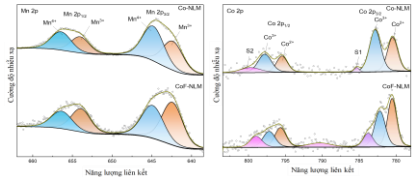
Hình ảnh bản đồ EDS của các nguyên tố trùng khớp với hình ảnh TEM của vật liệu tương ứng (Hình 4.4). Kết quả này đã chứng minh các nguyên tố Na, Mn, Co, O, F phân bố rất đồng đều trong cả hai vật liệu Co-NLM và CoF-NLM.



Hình 4.4. Hình ảnh TEM và bản đồ các nguyên tố trong vật liệu.

4.1.5. Kết quả xác định thành phần và trạng thái oxi hóa khử của các nguyên tố

Phổ XPS của Mn 2p và Co 2p (hình 4.5) xác nhận tỷ lệ ion Mn^{3+}/Mn^{4+} trong vật liệu CoF-NLM (1.24) cao hơn so với vật liệu Co-NLM (0.81) và tỷ lệ ion Co^{2+}/Co^{3+} trong vật liệu CoF-NLM (1.14) cao hơn so với vật liệu Co-NLM (0.73). Nguyên nhân là do khi F⁻ thay thế cho O²⁻, mạng tinh thể trở nên thiếu điện tích âm. Để duy trì tính trung hòa điện tích, Mn^{4+} sẽ khử thành Mn^{3+} , Co^{3+} sẽ khử thành Co^{2+} để cung cấp điện tích âm tương ứng cho mạng tinh thể.



Hình 4.5. Phổ XPS của Mn 2p và Co 2p

4.3. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu CoF-NLM

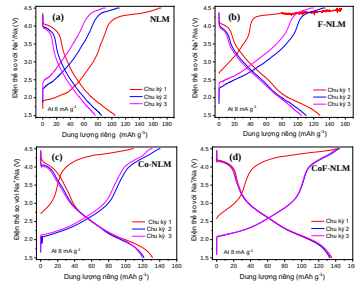
4.3.1. Kết quả phân tích nạp – xả dòng không đổi

Dung lượng riêng sạc/xả chu kỳ thứ hai của NLM, F-NLM, CoNLM và CoF-NLM lần lượt là 110.28/85.46 mAh g⁻¹, 133.73/110 mAh g⁻¹,

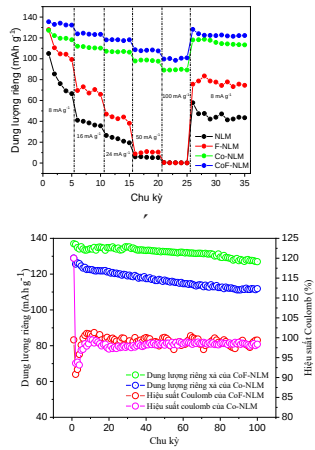
140.5/121.44 mAh g⁻¹ và 143.07/135 mAh g⁻¹ (hình 4.6). Có thể thấy, vật liệu CoF-NLM pha tạp đồng thời Co và F có khả năng lưu trữ năng lượng tốt hơn so với vật liệu Co-NLM (pha tạp Co), vật liệu F-NLM (pha tạp F) và vật liệu NLM (không pha tạp). Giá trị dung lượng riêng xả của vật liệu CoF-NLM cũng đã được cải thiện đáng kể so với một số vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ không pha tạp hoặc chỉ pha tạp cation đã được công bố trước đó.

Dung lượng riêng của tất cả các vật liệu giảm khi mật độ dòng điện tăng (hình 4.7). Khi mật độ dòng điện tăng đến 100 mA g⁻¹, dung lượng riêng của vật liệu NLM và F-NLM giảm xuống gần như bằng không, trong khi vật liệu CoF-NLM đạt dung lượng riêng lên đến 101.15 mAh g⁻¹. Giá trị này đã được cải thiện đáng kể so với vật liệu vật liệu Co-NLM (90.25 mAh g⁻¹).

Hình 4.8 là kết quả phép đo nạp/xả 100 chu kỳ liên tục ở mật độ dòng điện 8 mA g⁻¹. Kết quả, dung lượng riêng xả còn lại của vật liệu Co-NLM là 111.86 mAh g⁻¹, tương ứng 92.11 % dung lượng của chu kỳ thứ hai. Với vật liệu CoF-NLM, dung lượng xả còn lại 126.96 mAh g⁻¹, tương ứng 94% dung lượng của chu kỳ thứ hai. Giá trị



Hình 4.6. Đường nạp – xả 3 chu kỳ đầu của các vật liệu.

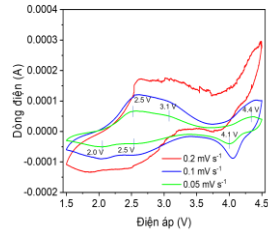


Hình 4.8. Kết đo hiệu suất chu kỳ của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM.

hiệu suất chu kỳ của vật liệu CoF-NLM cao hơn so với Co-NLM và cũng cao hơn so với một số vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ không pha tạp hoặc chỉ pha tạp cation đã được công bố trước đó.

4.3.2. Kết quả phân tích quét thế vòng tuần hoàn CV

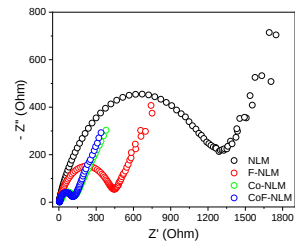
Trên đường cong CV (hình 4.9) ở tốc độ quét 0.05 mV s⁻¹, có ba cặp đỉnh, cặp đỉnh oxi hóa - khử, đỉnh quan sát rõ nhất tại 2.5 V/2.0 V được gán cho phản ứng oxi hóa - khử của cặp ion Mn⁴⁺/Mn³⁺. Cặp đỉnh thứ 2 có cường độ yếu hơn được quan sát tại 3.1 V/2.5 V được gán cho phản ứng oxi hóa - khử của Co³⁺/Co²⁺. Cặp đỉnh thứ 3 xuất hiện ở 4.4 V/4.1 V chưa xác định được nguồn gốc chính xác. Kết quả phân tích Cv xác nhận Co đã trực tiếp tham gia phản ứng oxi hóa-khử làm tăng dung lượng riêng cho vật liệu.



Hình 4.9. Đường cong CV của CoF-NLM

4.3.3. Kết quả phân tích phổ tổng trở điện hóa

Hình 4.10 là biểu đồ Nyquist của các vật liệu điện cực trước khi sạc/xả. Sơ đồ mạch điện tương đương và giá trị của các phần tử trong mạch điện được xác định bằng phương pháp làm khớp mạch điện thông qua phần mềm Nova 1.11. Kết quả, giá trị R_s và R_{ct} của Co-NLM và CoF-NLM khác nhau không nhiều. Giá trị điện trở của CoF-NLM bé nhất so với các vật liệu đã tổng hợp.



Hình 4.10. Biểu đồ Nyquist của các vật liệu.

Kết quả, vật liệu Co-NLM và CoF-NLM có tính chất điện hóa tốt. Nguyên nhân có thể đến từ 4 yếu tố chính: (1)

Pha tạp Co hoặc đồng pha tạp Co, F vào cấu trúc của vật liệu (Na,Li)MnO₂ bằng phương pháp sol-gel làm giảm hằng số a và tăng hằng số mạng c . Hiện tượng suy giảm hằng số a giúp khung MO₂ ổn định hơn, từ đó cải thiện hiệu suất chu kỳ của vật liệu. Sự tăng lên của hằng số mạng c phản ánh sự mở rộng khoảng cách giữa các lớp oxit kim loại MO₂, giúp các ion Na⁺ dễ dàng chèn vào/thoát ra và khuếch tán trong vật liệu, qua đó có thể cải thiện dung lượng và động học của phản ứng điện hóa xảy ra trong vật liệu; (2) Hình thái học của các vật liệu cho thấy, vật liệu Co-NLM và CoF-NLM có trạng thái bề mặt vật liệu thô hơn giúp điện cực tiếp xúc với chất điện phân tốt hơn, Từ đó, cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu; (3) Co có thể tham gia trực tiếp vào các phản ứng oxi hóa – khử đồng thời cải thiện độ dẫn điện của điện cực, qua đó thúc đẩy động học của quá trình điện hóa và góp phần nâng cao dung lượng riêng của vật liệu. (4) Sự có mặt của F làm tỷ lệ Mn³⁺/Mn⁴⁺ và Co²⁺/Co³⁺ tăng lên, tức là tăng kim loại chuyển tiếp hoạt động cho các phản ứng điện hóa dẫn đến dung lượng riêng được cải thiện.

4.4. Kết luận chương 4

Đã chế tạo thành công vật liệu Co-NLM và CoF-NLM bằng phương pháp sol-gel: (1) vật liệu Co-NLM có dung lượng riêng đạt 121.44 mAh g⁻¹ ở mật độ dòng điện 8 mA g⁻¹ và 90.25 mAh g⁻¹ ở 100 mA g⁻¹, hiệu suất chu kỳ của vật liệu khoảng 92.11% sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 8 mA g⁻¹. (2) vật liệu CoF-NLM có dung lượng riêng đạt 135 mAh g⁻¹ ở mật độ dòng điện 8 mA g⁻¹ và 101.15 mAh g⁻¹ ở mật độ dòng điện cao 100 mA g⁻¹, hiệu suất chu kỳ của vật liệu khoảng 94% sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 8 mA g⁻¹.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận án “**Tổng hợp và nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp và đồng pha tạp Co, F ứng dụng làm điện cực dương trong pin ion Natri**” đã được thực hiện tại Học viện Khoa học và Công nghệ và Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Luận án đã tập trung nghiên cứu chế tạo vật một số vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp và đồng pha tạp Co, F. Đồng thời, khảo sát cấu trúc, hình thái học và tính chất điện hóa của các vật liệu đã chế tạo để làm rõ ảnh hưởng của từng nguyên tố pha tạp lên cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu. Những kết quả của luận án đã được công bố trên các tạp chí uy tín bao gồm: 02 bài trên tạp chí thuộc danh mục SCIE, 02 bài trên tạp chí Quốc gia.

Luận án đã hoàn thành các mục tiêu đặt ra và thu được một số kết quả chính đóng góp cho nghiên cứu về vật liệu điện cực dương cho SIB dựa trên hệ vật liệu oxit Na,Li)MnO₂, cụ thể như sau:

1. Đã tổng hợp thành công các vật liệu có thể ứng dụng làm điện cực dương cho SIB dựa trên hệ vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F bằng các phương pháp khác nhau. Các vật liệu tổng hợp được đều có cấu trúc lục giác, thuộc nhóm không gian P63/mmc và kích thước hạt trong khoảng 1- 5 μ m, bao gồm:

- Vật liệu Na_{0.67}Li_{0.33}Mn_{0.95}Co_{0.05}O₂ (NLMC), tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn, cung cấp dung lượng riêng xả 111.89 mAh.g⁻¹ ở mật độ dòng điện 11 mA g⁻¹ và 63 mAh g⁻¹ ở mật độ dòng điện cao 110 mA g⁻¹, hiệu suất chu kỳ 97.9% (sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 11 mA g⁻¹).
- Vật liệu Na_{0.8}Li_{0.1}Mn_{0.8}Co_{0.1}O₂ (Co-NLM), tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, cung cấp dung lượng riêng xả 121.44 mAh g⁻¹ ở 8 mA g⁻¹ và 90.25 mAh g⁻¹ ở 100 mA g⁻¹, hiệu suất chu kỳ: 92.11% (sau 100 chu kỳ ở 8 mA g⁻¹);

- Vật liệu $\text{Na}_{0.8}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_2$ (CoF-NLM), tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, cung cấp dung lượng riêng xả 135 mAh g^{-1} ở mật độ dòng điện 8 mAh g^{-1} và 101.15 mAh g^{-1} ở mật độ dòng điện cao 100 mA g^{-1} , hiệu suất chu kỳ: 94% (sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 8 mA g^{-1}).

2. Đã làm rõ ảnh hưởng của nguyên tố pha tạp và phương pháp tổng hợp lên cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu, cụ thể:

- Pha tạp Co bằng phương pháp phản ứng pha rắn làm giảm đồng thời cả hai hằng số mạng a và c. Trong khi pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F bằng phương pháp sol - gel lại làm giảm hằng số mạng a và tăng hằng số mạng c. Sự biến đổi cấu trúc này đã góp phần cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu.

- Các ion pha tạp có thể ảnh hưởng trực tiếp vào quá trình lưu trữ năng lượng: (1) Co^{2+} có thể trực tiếp tham gia phản ứng oxi hóa - khử, làm tăng dung lượng riêng của vật liệu. Mặt khác, Co cũng làm tăng tính dẫn điện cho điện cực, giúp cải thiện động học của phản ứng điện hóa xảy ra trên điện cực; (2) F làm tăng ion kim loại chuyển tiếp hoạt động, tức là tăng số lượng tâm hoạt động điện hóa, từ đó cải thiện dung lượng riêng của vật liệu.

3. Các kết quả nghiên cứu của luận án đã góp phần làm rõ mối liên hệ giữa thành phần pha tạp – cấu trúc tinh thể - tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương dựa trên hệ vật liệu $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$. Những kết quả này cung cấp cơ sở khoa học cho việc thiết kế và tối ưu hóa vật liệu có tính chất điện hóa cao dùng làm điện cực dương cho SIB, đồng thời mở ra hướng nghiên cứu phát triển các vật liệu điện cực dương có chi phí thấp, thân thiện với môi trường, phù hợp với điều kiện nghiên cứu và sản xuất tại Việt Nam.

KIẾN NGHỊ

1. Tiếp tục nghiên cứu, tối ưu hóa tỷ lệ Li/Co/F để có thể tạo ra những vật liệu có tính chất điện hóa tốt hơn nữa, góp phần vào sự phát triển của hệ thống các vật liệu điện cực dương cho SIB.

2. Sử dụng thêm các kỹ thuật tiên tiến như XPS, TEM in situ để theo dõi trực tiếp sự biến đổi cấu trúc và hóa trị của kim loại chuyển tiếp trong quá trình sạc/xả, từ đó hiểu rõ hơn về cơ chế hoạt động điện hóa của vật liệu.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Nguyen Thi Thu Hoa**, Nguyen Van Ky, Luong Trung Son, Dinh Tien Dung, To Van Nguyen, Vu Dinh Lam, Nguyen Van Nghia, “*Facile synthesis of cobalt - doped sodium lithium manganese oxide with superior rate capability and excellent cycling performance for sodium - ion battery*”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 929, p. 117129 (2023).

2. **Thu Hoa Nguyen Thi**, Nguyen To Van, Minh Triet Dang, Nguyen Vo Anh Duy, Trung Son Luong, Son Dinh Le, Tuan Nguyen Van, Dinh Lam Vu, Nghia Nguyen Van, “*Co and F co-doping to augmenting the electrochemical performance of P2-type sodium lithium manganese oxide for sodium ion battery*”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 972, p. 118590 (2024).

3. **Nguyen Thi Thu Hoa**, Nguyen Van Nghia, Nguyen Van Ky, Ngo Quy Quyen, Vu Dinh Thao, Le Van Toan, Vu Dinh Lam, “*synthesis and electrochemical characteristics of zinc-doped sodium manganese oxide as a cathode material for sodium-ion batteries*”, Le Qui Don Technical University: Journal of Science and Technique, 1(01),p. 30, (2023).

4. Nguyen Van Nghia, Nguyen Van Ky, Vu Dinh Lam, **Nguyen Thi Thu Hoa***, “*synthesis and characterization of $P2\text{-Na}_{1.0}\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ material for cathode in sodium-ion batteries*”, TNU Journal of Science and Technology, 230(14), p. 369, (2025).