

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội – 2026

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
DIỆN CỰC DƯƠNG TRONG PIN ION NATRI**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ



Nguyễn Thị Trung

Người hướng dẫn 1

PGS.TS. Nguyễn Văn Nghĩa

Người hướng dẫn 2

GS.TS. Vũ Đình Lâm

Hà Nội – 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan 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**” là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Nguyễn Văn Nghĩa và GS.TS. Vũ Đình Lãm. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày 15 tháng 01 năm 2026

Tác giả luận án



Nguyễn Thị Thu Hòa

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất tới GS.TS. Vũ Đình Lãm và PGS. TS. Nguyễn Văn Nghĩa, các thầy đã luôn tận tình hướng dẫn, định hướng kịp thời và tạo điều kiện thuận lợi nhất để tôi hoàn thành luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, Ban Lãnh đạo Viện Khoa học vật liệu cùng các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ, đã tạo điều kiện thuận lợi về cơ sở vật chất và các thủ tục hành chính tốt nhất cho tôi trong suốt quá trình tôi thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ths. Tô Văn Nguyễn, Ths. Nguyễn Văn Kỳ (Học Viện Kỹ thuật Quân Sự) và các anh, chị, em trong Nhóm nghiên cứu “Nguồn điện và Năng lượng sạch” đã giúp đỡ, động viên tôi trong quá trình học tập và thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn các anh, chị, em trong Nhóm nghiên cứu Meta material (Meta-Group) đã giúp đỡ, động viên tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu Trường Đại học Kiến trúc Hà Nội, Ban Lãnh đạo Viện Đào tạo Mở và các đồng nghiệp Viện Đào tạo Mở, nơi tôi đang công tác, đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi về thời gian và công việc tại cơ quan trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ từ đề tài Quỹ đổi mới sáng tạo Vingroup: Pin natri ion loại CR2032 (pin Na-ion CR2032) với vật liệu gốc oxit natri-lithium-mangan: Lý thuyết và tiềm khả thi chế tạo, mã số VINIF 2023.DA.080 đã tạo điều kiện cho tôi có cơ hội thực hiện những nghiên cứu có ý nghĩa góp phần hoàn thành luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Tập đoàn Novatech; Tổ chức Khoa học và Giáo dục Rencontres du Việt Nam đã trao học bổng cho tôi trong quá trình tôi học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn gia đình, các cơ quan và cá nhân đã giúp đỡ, tạo điều kiện tốt để tôi hoàn thành luận án này.

Hà Nội, ngày 15 tháng 01 năm 2026

Tác giả luận án



Nguyễn Thị Thu Hòa

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	9
1.1. Tổng quan về hệ thống pin ion Natri.....	9
<i>1.1.1. Lịch sử hình thành và phát triển pin ion Natri.....</i>	<i>9</i>
<i>1.1.2. Cấu tạo pin ion Natri</i>	<i>12</i>
<i>1.1.3. Cơ chế lưu trữ năng lượng của pin ion Natri</i>	<i>14</i>
<i>1.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ của pin ion Natri.....</i>	<i>15</i>
1.2. Tổng quan về vật liệu điện cực dương cho pin ion Natri	17
<i>1.2.1. Vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp phân lớp.....</i>	<i>17</i>
<i>1.2.2. Vật liệu Polyanion.....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.3. Vật liệu Prussian Blue.....</i>	<i>21</i>
<i>1.2.4. Hợp chất hữu cơ.....</i>	<i>22</i>
<i>1.2.5. So sánh đặc tính của các loại vật liệu điện cực dương trong SIB</i>	<i>22</i>
1.3. Vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp	25
<i>1.3.1. Cơ chế lưu trữ ion Na^+ của vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp</i>	<i>25</i>
<i>1.3.2. Cơ chế oxi hóa- khử cation trong vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp.....</i>	<i>27</i>
<i>1.3.3. Cơ chế oxi hóa - khử anion trong vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp.....</i>	<i>29</i>
1.4. Vật liệu oxit phân lớp gốc mangan	30
<i>1.4.1. Ưu điểm của vật liệu oxit phân lớp gốc mangan</i>	<i>30</i>
<i>1.4.2. Nhược điểm của oxit phân lớp gốc mangan</i>	<i>31</i>
<i>1.4.3. Các biện pháp khắc phục nhược điểm của vật liệu oxit phân lớp gốc mangan.....</i>	<i>36</i>
1.5. Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam	44
1.6. Kết luận chương 1	48
CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	50
2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu dùng làm điện cực dương cho SIB.....	50
<i>2.1.1. Tổng hợp vật liệu oxit $(Na,Li)MnO_2$ pha tạp Co bằng phương pháp phản ứng pha rắn</i>	<i>50</i>

2.1.2. Tổng hợp vật liệu oxit (Na,Li)MnO ₂ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F bằng phương pháp sol-gel.....	51
2.2. Chế tạo pin ion Natri có điện cực dương là oxit kim loại chuyển tiếp	54
2.2.1. Chế tạo điện cực dương oxit kim loại chuyển tiếp.....	54
2.2.2. Lắp ráp pin ion Natri	55
2.3. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc và hình thái học của vật liệu	55
2.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	55
2.3.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX/EDS-mapping).....	56
2.3.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	57
2.3.4. Phương pháp quang phổ nguồn plasma cảm ứng kết nối phổ khối (ICP-MS)....	58
2.3.5. Phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS)	59
2.4. Phương pháp nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu	59
2.4.1. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV)	59
2.4.2. Phương pháp nạp xả dòng không đổi (GCD)	61
2.4.3. Phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS).....	63
2.5. Kết luận chương 2	64
CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP Co LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU OXIT (Na,Li)MnO₂...	66
3.1. Khảo sát cấu trúc và hình thái học của vật liệu NLM và NLMC.....	66
3.1.1. Kết quả khảo sát cấu trúc pha của vật liệu NLM và NLMC.....	66
3.1.2. Kết quả xác định thành phần nguyên tố trong vật liệu	68
3.1.3. Kết quả xác định hình thái học của vật liệu.....	69
3.2. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu NLM và NLMC.....	71
3.2.1. Kết quả phân tích nạp – xả dòng không đổi.....	71
3.2.2. Kết quả phân tích quét thế vòng tuần hoàn CV.....	75
3.2.3. Kết quả phân tích phổ tổng trở điện hóa	78
3.3. Kết luận chương 3	81

CHƯƠNG 4. NGHIÊN CỨU TÁC ĐỘNG CỦA PHA TẠP VÀ ĐỒNG PHA TẠP Co, F LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU OXIT (Na,Li)MnO₂.....	83
4.1. Khảo sát cấu trúc và hình thái học của vật liệu	83
4.1.1. <i>Kết quả khảo sát cấu trúc pha của vật liệu.....</i>	83
4.1.2. <i>Kết quả xác định thành phần nguyên tố trong vật liệu.....</i>	86
4.1.3. <i>Kết quả xác định hình thái học của vật liệu.....</i>	89
4.1.4. <i>Kết quả xác định sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu.....</i>	92
4.1.5. <i>Kết quả xác định thành phần và trạng thái oxi hóa khử của các nguyên tố...93</i>	93
4.2. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu	99
4.2.1. <i>Kết quả phân tích nạp – xả dòng không đổi</i>	99
4.2.2. <i>Kết quả phân tích quét thế vòng tuần hoàn CV.....</i>	104
4.2.3. <i>Kết quả phân tích phổ tổng trở điện hóa</i>	105
4.3. Kết luận chương 4	112
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	113
KẾT LUẬN	113
KIẾN NGHỊ.....	115
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	116
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	117

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

Viết tắt	Ý nghĩa	
	Tiếng Anh	Tiếng Việt
BSE	Backscattered electrons	Electron tán xạ ngược
Co-NLM	$\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$	$\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$
CoF-NLM	$\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{F}_{0,1}\text{O}_2$	$\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{F}_{0,1}\text{O}_2$
C_{sp}	Specific capacity	Dung lượng riêng
DEC	Diethylene carbonate	Diethylene carbonate
EC	Ethylene carbonate	Ethylene carbonate
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis	Phổ tán sắc năng lượng tia X
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Phổ trở kháng điện hóa
GCD	Galvanostatic charge - discharge	Nạp - xả dòng không đổi
HR TEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
NMP	1-Methyl-2-Pyrrolidinone	Dung môi hữu cơ
$\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$	Na – mangan- oxit	Vật liệu oxit phân lớp gốc Mn
NZM	$\text{NaZn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$	$\text{NaZn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$

NLM	$\text{Na}_{0,67}\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2/$ $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$	$\text{Na}_{0,67}\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2/$ $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$
NLMC	$\text{Na}_{0,67}\text{Li}_{0,33}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{Na}_{0,67}\text{Li}_{0,33}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$
F-NLM	$\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{F}_{0,1}\text{O}_2$	$\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{F}_{0,1}\text{O}_2$
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry	Quang phổ nguồn plasma cảm ứng cao tần kết nối khối phổ
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical-Emission Spectroscopy	Quang phổ phát xạ plasma cảm ứng
LIB	Lithium-ion batteries	Pin ion-lithi
PP	Polypropilen	Màng ngăn cách PP
PVDF	Polyvinylidene fluoride	Chất kết dính
NASICON	Na Super Ionic Conductor	Vật liệu siêu dẫn ion natri
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Nhiều xạ điện tử lựa chọn vùng
SIB	Na - ion batteries	Pin ion-natri
SE	Secondary Electrons	Electron thứ cấp
SEI	Solid Electrolyte Interphase	Pha trung gian giữa điện cực và chất điện ly
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Quang phổ điện tử tia X
XRD	X-ray diffraction	Nhiều xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Đặc tính điện hóa một số vật liệu điện cực dương cho SIB.	23
Bảng 1.2. Ưu điểm và nhược điểm của các loại vật liệu điện cực dương [50].	24
Bảng 1.3. Đặc trưng của một số cặp phản ứng oxi hóa - khử [103].....	28
Bảng 1.4 . Kích thước hạt của một số oxit phân lớp góc Mn điển hình [114].....	38
Bảng 1.5. Một số vật liệu điện cực dương cho SIB đã được nghiên cứu trong nước.	47
Bảng 2.1. Ký hiệu mẫu và khối lượng tiền chất sử dụng ban đầu.	50
Bảng 2.2. Ký hiệu của mẫu và khối lượng tiền chất.	52
Bảng 3.1. Tóm tắt các hằng số mạng của các vật liệu NLM và NLMC	68
Bảng 3.2. So sánh giá trị thành phần mạch điện tương đương của vật liệu NLM, NLMC với một số vật liệu khác.....	79
Bảng 3.3. So sánh tính chất điện hóa của vật liệu NLMC với một số vật liệu tương tự.....	80
Bảng 4.1. Tóm tắt các hằng số mạng của vật liệu đã tổng hợp.....	85
Bảng 4.2. Trạng thái oxi hóa- khử của Mn trong vật liệu Co-NLM và CoF-NLM..	95
Bảng 4.3. Trạng thái oxi hóa- khử của Co trong vật liệu Co-NLM và CoF-NLM...	96
Bảng 4.4. Thông số mạng tinh thể của điện cực CoF-NLM ở các trạng thái sạc/xả khác nhau.....	103
Bảng 4.5. Tổng hợp giá trị của các thành phần trong sơ đồ mạch điện tương đương của các vật liệu	108
Bảng 4.6. So sánh tính chất điện hóa của CoF-NLM với một số vật liệu khác.	110

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

<i>Hình 1.2.</i> Sơ đồ cấu tạo của SIB [29].	12
<i>Hình 1.3.</i> Nguyên lý hoạt động của SIB [34].	15
<i>Hình 1.4.</i> Các loại cấu trúc của oxit phân lớp Na_xMO_2 [16].	18
<i>Hình 1.5.</i> Đường đi của ion Na^+ trong các cấu trúc P2, P3, O3 và O2 [8].	25
<i>Hình 1.6.</i> Sự chuyển pha trong vật liệu P2 và O3 [8].	26
<i>Hình 1.8.</i> (a) Đường nạp xả 3 chu kỳ đầu của NLMN; (b) Hiệu suất chu kỳ và hiệu suất Coulomb của NLMN; (c). Dung lượng xả của NLMN ở các mật độ dòng điện khác nhau.	45
<i>Hình 1.7.</i> (a,b) Đường cong GCD và hiệu suất chu trình của NZM ở mật độ dòng điện 10 mA g^{-1} ; (c, d) Đường cong GCD và dung lượng riêng ở các mật độ dòng điện khác nhau.	46
<i>Hình 2.1.</i> Quy trình chế tạo vật liệu NLM và NLMC.	51
<i>Hình 2.2.</i> Quy trình chế tạo vật liệu	53
<i>Hình 2.3.</i> Cấu tạo của pin đồng xu CR 2032	54
<i>Hình 2.4.</i> Một số hình ảnh thực tế chế tạo điện cực dương cho SIB: (a) Tạo hỗn hợp sánh, mịn; (b) Tạo lá dương cực; (c) Điện cực dương CR2032	54
<i>Hình 2.5.</i> Một số hình ảnh các giai đoạn ghép pin CR2032.	55
<i>Hình 2.6.</i> Phản xạ của tia X trên bề mặt mạng tinh thể [165].	56
<i>Hình 2.7.</i> Sơ đồ nguyên lý máy chụp SEM [41].	57
<i>Hình 2.8.</i> Nguyên lý hoạt động của TEM [41]	58
<i>Hình 2.10.</i> Đường cong CV của một phản ứng oxi hóa - khử đặc trưng [41].	60
<i>Hình 2.11.</i> Thiết bị nạp xả chuyên dụng tại PTN Nguồn điện và Năng lượng sạch - HV Kỹ thuật Quân Sự.	62
<i>Hình 2.12.</i> Biểu đồ Nyquist điển hình và mô hình mạch tương đương tương ứng [170].	63
<i>Hình 3.2.</i> Ảnh SAED của vật liệu NLMC.	67
<i>Hình 3.3.</i> Phổ EDX của vật liệu NLM.	68
<i>Hình 3.4.</i> Phổ EDX của vật liệu NLMC.	69
<i>Hình 3.6.</i> Ảnh SEM của vật liệu NLMC.	70
<i>Hình 3.5.</i> Ảnh SEM của vật liệu NLM	70
<i>Hình 3.7.</i> Ảnh TEM của vật liệu NLMC	71
<i>Hình 3.8.</i> Đường nạp – xả 3 chu kỳ đầu của: (a) Vật liệu NLM; (b) vật liệu NLMC.	72

<i>Hình 3.9.</i> Kết quả đánh giá tốc độ nạp - xả của: (a) Vật liệu NLM; (b) vật liệu NLMC.	73
<i>Hình 3.10.</i> Hiệu suất chu kỳ của: (a) Vật liệu NLM; (b) vật liệu NLMC.....	75
<i>Hình 3.11.</i> (a) Đường cong CV của NMLC ở 0.1 mV s^{-1} ; (b) Đường cong CV của NLMC ở các tốc độ quét khác nhau.....	76
<i>Hình 3.12.</i> Đồ thị Randles–Sevcik của NLMC.....	77
<i>Hình 3.13.</i> Kết quả phân tích EIS của vật liệu NLM và NLMC.....	79
<i>Hình 4.2.</i> Kết quả làm khớp Rietveld của: a) Vật liệu NLM; b) Vật liệu F-NLM. ..	84
<i>Hình 4.3.</i> Kết quả làm khớp Rietveld của: a) Vật liệu Co-NLM; b) Vật liệu CoF-NLM.	85
<i>Hình 4.5.</i> Phổ EDX của vật liệu F-NLM.	87
<i>Hình 4.4.</i> Phổ EDX của vật liệu NLM.	87
<i>Hình 4.6.</i> Phổ EDX của vật liệu Co-NLM.	88
<i>Hình 4.7.</i> Phổ EDX của vật liệu CoF-NLM.	88
<i>Hình 4.8.</i> Ảnh SEM của vật liệu NLM ở các độ phóng đại khác nhau.....	89
<i>Hình 4.10.</i> Ảnh SEM của vật liệu Co-NLM ở các độ phóng đại khác nhau.....	90
<i>Hình 4.9.</i> Ảnh SEM của vật liệu F-NLM ở các độ phóng đại khác nhau.	90
<i>Hình 4.12.</i> Ảnh TEM của: (a, b) Vật liệu Co-NLM; (c, d) Vật liệu CoF-NLM.	91
<i>Hình 4.11.</i> Ảnh SEM của vật liệu CoF-NLM ở các độ phóng đại khác nhau.	91
<i>Hình 4.13.</i> Ảnh SAED của vật liệu: a) Co-NLM; b) CoF-NLM.	92
<i>Hình 4.15.</i> Hình ảnh TEM và hình ảnh bản đồ các nguyên tố trong CoF-NLM.	93
<i>Hình 4.14.</i> Hình ảnh TEM và hình ảnh bản đồ các nguyên tố trong Co-NLM.	93
<i>Hình 4.16.</i> Phổ khảo sát XPS của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM.....	94
<i>Hình 4.17.</i> Phổ XPS của F 1s.....	94
<i>Hình 4.18.</i> Phổ XPS của Mn 2p.	95
<i>Hình 4.19.</i> Phổ XPS của Co 2p.	96
<i>Hình 4.21.</i> Phổ XPS của Li 1s.....	98
<i>Hình 4.20.</i> Phổ XPS của O 1s.	97
<i>Hình 4.22.</i> Phổ XPS của Na 1s.	98
<i>Hình 4.23.</i> Đường nạp – xả 3 chu kỳ đầu của các vật liệu:	99
<i>Hình 4.24.</i> Kết quả đánh giá tốc độ nạp – xả của các vật liệu.	100
<i>Hình 4.25.</i> Kết quả phép đo hiệu suất chu kỳ và hiệu suất Coulomb của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM.	101
<i>Hình 4.26.</i> Ảnh XRD của điện cực dương CoF-NLM ở trạng thái sạc/xả khác nhau.	103
<i>Hình 4.27.</i> Đường cong CV của CoF-NLM ở các tốc độ quét khác nhau.	104

<i>Hình 4.28.</i> Biểu đồ Nyquist của các vật liệu điện cực trước khi sạc/xả.	106
<i>Hình 4.29.</i> Biểu đồ Nyquist, đường làm khớp và sơ đồ mạch tương đương của các vật liệu.	107
<i>Hình 4.30.</i> Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa Z' và $\omega^{-1/2}$ của các vật liệu.	109

MỞ ĐẦU

Ngày nay, hầu hết các thiết bị di động như: máy tính xách tay, 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 ion lithium (LIB) bắt đầu được thương mại hóa vào năm 1991 và đã trở thành linh kiện tích trữ năng lượng phổ biến nhất cho đến nay. Vì Li là nguyên tố có khối lượng mol nhẹ (6,94 g/mol) và có thế điện hóa thấp, nên LIB có mật độ năng lượng cao, hiệu điện thế cao và hiệu suất chu kỳ ổn định. Tuy nhiên, LIB có một nhược điểm lớn, đó là trữ lượng Li trên trái đất có giới hạn. Hơn nữa, Li còn được sử dụng trong rất nhiều các ngành công nghiệp trên toàn thế giới như: ngành công nghệ dược phẩm, ngành công nghiệp thủy tinh và trong hệ thống lưu trữ năng lượng,... do đó, đứng trước nhu cầu về nguồn cung Li ngày càng tăng cao, người ta lo ngại các nguồn tài nguyên Li hiện tại sẽ sớm trở nên khan hiếm, thậm chí cạn kiệt trong tương lai gần. Vì vậy, các nhà khoa học đang nỗ lực tìm ra giải pháp thay thế cho LIB trong tương lai, nhằm giảm thiểu sự khan hiếm nhanh chóng của trữ lượng Li trong vỏ trái đất.

Hiện nay, các nhà khoa học đã và đang thực hiện nghiên cứu về các loại pin khác, nhằm tìm ra giải pháp thay thế phù hợp cho LIB như: pin ion kali (KIB), pin ion magie (MIB), pin ion Natri (SIB), pin ion kẽm (ZIB),... Trong các thiết bị đó, SIB được quan tâm và nghiên cứu rộng rãi nhất do SIB có nguyên lý hoạt động tương tự như LIB, cả hai nguyên tố Na và Li cùng một nhóm trong bảng hệ thống tuần hoàn nên hai nguyên tố này có tính chất vật lý và tính chất hóa học bao gồm nhiều điểm tương đồng. Hơn nữa, Na là nguyên tố chính trên vỏ trái đất nên nguồn nguyên liệu chứa Na rất dồi dào. Ngoài ra, trong SIB có thể dùng Al để làm bộ thu dòng điện, nên chi phí thấp hơn bộ thu dòng điện bằng Cu trong LIB. Đặc biệt, có nhiều loại vật liệu có thể lưu trữ được ion Na^+ và tính chất điện hóa của chúng có thể điều chỉnh được bằng các biện pháp tác động phù hợp. Những ưu điểm này khiến SIB trở thành thiết bị lưu trữ tiềm năng để thay thế cho LIB trong tương lai. Tuy nhiên, Na có khối lượng mol (22,99 g/mol) lớn gấp khoảng hơn 3 lần so với có khối lượng mol của Li (6,94 g/mol) nên mật độ năng lượng lý thuyết của SIB nhỏ hơn LIB. Hơn nữa, bán kính của ion Na^+ (~ 1,02 Å) lớn hơn bán kính của ion Li^+ (~ 0,706 Å) dẫn đến sự mất ổn định cấu trúc khi ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu điện cực. Do đó, SIB có hiệu

suất chu kỳ còn nhiều hạn chế [1]. Vì những hạn chế này, việc thương mại hóa SIB trên quy mô lớn đến nay vẫn chưa thể thực hiện được.

SIB và LIB có cấu tạo gồm hai điện cực, một lớp màng ngăn cách giữa hai điện cực và chất điện phân. Trong hai điện cực, một điện cực được làm bằng vật liệu có thể cung cấp ion kiềm vào hệ thống, gọi là điện cực dương. Điện cực còn lại có thể lưu trữ ion kiềm do điện cực kia cung cấp, gọi là điện cực âm. Đã có nhiều tiến bộ trong việc tìm kiếm các vật liệu điện cực âm có tính chất điện hóa cao để có thể dùng cho SIB. Tuy nhiên, dù vật liệu điện cực âm có tính chất điện hóa cao mà vật liệu điện cực dương không cung cấp đủ ion Na^+ vào hệ thống, thì phần lớn dung lượng của điện cực âm vẫn không được sử dụng. Điều này khiến điện cực dương trở thành nút thắt, thành rào cản lớn nhất trong việc đưa SIB vào các ứng dụng thực tế. Để tháo gỡ nút thắt này, các nhà khoa học đang nỗ lực tìm kiếm các loại vật liệu có thể cung cấp đồng thời dung lượng riêng cao, tốc độ nạp xả lớn và hiệu suất chu kỳ ổn định để ứng dụng làm điện cực dương cho SIB.

Có nhiều loại vật liệu đã và đang được nghiên cứu để ứng dụng làm điện cực dương cho SIB. Trong đó, đa số các vật liệu 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 [2]. Trong số các loại vật liệu đó, vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp có công thức hóa học chung Na_xMO_2 , đặc biệt là vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp gốc mangan (Na_xMnO_2) đang được đánh giá là loại vật liệu triển vọng nhất do loại vật liệu này có cấu trúc lớp, thuận lợi cho việc khuếch tán và lưu trữ ion Na^+ , điện thế hoạt động và dung lượng lý thuyết tương đối cao, quy trình tổng hợp đơn giản và có thể ứng dụng sản xuất trên quy mô lớn phục vụ mục đích thương mại hóa sản phẩm. 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 trong quá trình SIB hoạt động điện hóa. Ngoài ra, chúng còn có độ ổn định trong không khí kém [3]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, 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 [4-7]. Do đó, thay vì Na_xMnO_2 thuần, nhiều nghiên cứu đã và đang được thực hiện trên hệ vật liệu nền $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$.

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

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 μ m phù hợp cho ứng dụng làm điện cực dương trong SIB, từ vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F.

Chế tạo được điện cực dương có dung lượng riêng ban đầu lớn hơn 100 mAh/g và dung lượng giữ lại lớn hơn 90% sau 100 chu kỳ.

Làm rõ được ảnh hưởng của pha tạp và đồng pha tạp Co, F lên cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu.

Nội dung nghiên cứu của luận án

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu (Na,Li)MnO₂ pha tạp 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 đã chế tạo để phân tích ảnh hưởng của các nguyên tố pha tạp lên cấu trúc của vật liệu (Na,Li)MnO₂.
- Chế tạo pin ion Natri có điện cực dương được 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 (Na,Li)MnO₂.

Đối tượng nghiên cứu của luận án

Vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp và đồng pha tạp Co, F dùng làm điện cực dương trong SIB.

Phương pháp nghiên cứu của luận án

Luận án sử dụng phương pháp thực nghiệm:

Các vật liệu trong luận án được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn và phương pháp sol-gel.

Đặc điểm cấu trúc, hình thái, thành phần của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp: (1) XRD được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu; (2) SEM giúp phân tích đặc điểm hình thái học của bề mặt mẫu vật; (3) TEM giúp nghiên cứu hình thái và vi cấu trúc bên trong vật liệu; (4) EDX được sử dụng để phân tích nguyên tố hoặc mô tả thành phần hóa học của vật liệu; (5) ICP-MS cho phép xác định chính xác thành phần nguyên tố trong mẫu vật liệu; (6) XPS dùng để xác định thành phần và trạng thái hóa trị của các nguyên tố trong vật liệu.

Pin ion Natri được thực nghiệm chế tạo tại phòng thí nghiệm “Nguồn điện và Năng lượng sạch”, Học viện Kỹ thuật Quân sự.

Tính chất điện hóa của vật liệu được nghiên cứu bằng các phương pháp: (1) GCD được sử dụng để xác định dung lượng riêng, hiệu suất Coulomb, tốc độ nạp xả và hiệu suất chu kỳ của pin ion Natri; (2) Quét thế vòng tuần hoàn CV để xác định các thông tin về phản ứng oxi hóa - khử, quá trình trao đổi ion,... xảy ra trên điện cực; (3) EIS được sử dụng để xác định các tham số của vật liệu như: độ dẫn điện, độ dẫn ion,... Để từ đó đánh giá khả năng dẫn điện và hiệu suất làm việc của điện cực.

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 (Na,Li)MnO₂ pha tạp 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 đến 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 hằng số mạng a và c. Điều này phản ánh sự co lại tương đối đồng đều của khung cấu trúc tinh thể. Trong 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. Điều này cho thấy, khung MO₂ trong mặt phẳng lớp co lại nhưng khoảng cách giữa các lớp MO₂ lại có xu hướng được mở rộng ra. Sự khác biệt về xu hướng thay đổi hằng số c trong hai phương pháp nhiều khả năng bắt nguồn từ điều kiện tổng hợp khác nhau, đặc biệt môi trường xung quanh khi vật liệu xảy ra kết tinh và động học phản ứng trong quá trình nung. Những biến đổi cấu trúc này ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất điện hóa của vật liệu. Cụ thể: sự suy giảm của hằng số a khiến tấm oxit kim loại MO₂ 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 MO₂, 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. Do đó, vật liệu NLMC được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn thiên về cải thiện hiệu suất chu kỳ nhiều hơn, trong khi các vật liệu Co-NLM và CoF-NLM tổng hợp bằng phương pháp sol-gel có thể đồng thời cải thiện cả hiệu suất chu kỳ và dung lượng riêng để đạt được sự cân bằng giữa hai yếu tố này.

Bên cạnh vai trò điều chỉnh hằng số mạng tinh thể vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂, các nguyên tố pha tạp (Co và F) còn có thể ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất điện hóa của vật liệu thông qua tác động trực tiếp hoặc gián tiếp lên phản ứng oxi hóa – khử. Cụ thể: Co có thể trực tiếp tham gia vào quá trình trao đổi điện tích trong chu trình nạp/phóng điện, bổ sung cặp oxi hóa-khử hoạt động Co²⁺/Co³⁺, 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 O²⁻ mạng tinh thể trở nên thiếu điện tích âm. Để duy trì tính trung hòa điện tích Mn⁴⁺ sẽ khử thành Mn³⁺, Co³⁺ sẽ khử thành Co²⁺, tức là tăng số lượng các tâm hoạt động điện hóa trong mạng tinh thể, nhờ đó cải thiện dung lượng riêng của vật liệu.

Mặt khác, thông qua các phép đo điện hóa CV, GCD và EIS luận án cũng đã làm rõ động học các phản ứng oxi hóa - khử, cũng như mối liên hệ giữa hiện tượng phân cực với động học khuếch tán ion Na⁺ và sự suy giảm dung lượng ở mật độ dòng điện cao. Các kết quả của luận án đã góp phần hoàn thiện nhận thức về cơ chế suy giảm dung lượng theo chu kỳ, góp phần cho sự phát triển của điện cực dương cho SIB có dung lượng cao, hiệu suất điện hóa cao để có thể đáp ứng nhu cầu của các ứng dụng lưu trữ năng lượng trong thực tế.

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. Phần chế tạo vật liệu, luận án đã sử dụng phương pháp phản ứng pha rắn và phương pháp sol-gel, đây là hai phương pháp đơn giản, an toàn, dễ thực hiện, chi phí thấp và có tiềm năng mở rộng quy mô. Các phương pháp này hoàn toàn phù hợp với điều kiện nghiên cứu và sản xuất của nước ta hiện nay. Các kết quả trong luận án đã chứng minh các vật liệu sau pha tạp có dung lượng riêng và hiệu suất chu kỳ đồng thời được cải thiện, cho thấy khả năng áp dụng vào thực tiễn cho SIB. 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. Đồng thời, luận án cũng mở ra hướng nghiên cứu mới bằng cách tối ưu hóa thành phần các nguyên tố pha tạp để tiếp tục cải thiện hơn nữa tính chất điện hóa của vật liệu.

Những đóng góp mới của luận án

Luận án đã tập trung giải quyết và hoàn thành các vấn đề còn nhiều mới mẻ của Việt Nam ta hiện nay, cụ thể:

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 μ m phù hợp cho ứng dụng làm điện cực dương trong SIB từ vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F: (1) 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); (2) 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); (3) Vật liệu Na_{0,8}Li_{0,1}Mn_{0,8}Co_{0,1}F_{0,1}O₂ (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) 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 (Na,Li)MnO₂. Cụ thể:

- 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. Hằng số a giảm đi phản ánh sự thu hẹp của tấm MO₂ trong bề mặt lớp. Sự thay đổi này có thể sẽ góp phần tăng độ bền cơ học, giảm thiểu sự méo mạng và biến đổi của cấu trúc trong quá trình ion Na⁺ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu, do đó có thể cải thiện hiệu suất chu kỳ. Trong khi hằng số c tăng lên cho thấy xu hướng mở rộng khoảng cách giữa các lớp oxit MO₂, sự thay đổi này tạo điều kiện thuận lợi để ion Na⁺ dễ dàng chèn vào/thoát ra và khuếch tán trong cấu trúc của vật liệu, giúp nâng cao dung lượng và động học của phản ứng điện hóa xảy ra trên điện cực.

- Không chỉ ảnh hưởng đến cấu trúc, các nguyên tố pha tạp cũng ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất điện hóa của vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂: (1) Co²⁺ 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, từ đó cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu; (2) F làm tăng ion kim loại chuyển tiếp hoạt động, góp phần nâng cao dung lượng của vật liệu.

Bên cạnh phần Mở đầu, Kết luận và Tài liệu tham khảo, Luận án được chia thành bốn chương như sau:

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

Chương 1 giới thiệu tổng quan về pin ion Natri và vật liệu dùng làm điện cực dương cho pin ion Natri. Trong chương này, tác giả trình bày về: (1) Sự hình thành, phát triển của SIB, hướng nghiên cứu chính về SIB; (2) Tổng quan về hệ vật liệu dùng làm điện cực dương cho SIB; (3) Loại vật liệu điện cực dương được quan tâm, nghiên cứu nhiều nhất, những ưu, nhược điểm của loại vật liệu này và các biện pháp khắc phục.

Chương 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chương 2 trình bày về tổng hợp vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, Li bằng phương pháp phản ứng pha rắn và phương pháp sol – gel; phương pháp chế tạo pin ion natri hoàn chỉnh và một số phương pháp khảo sát hình thái, cấu trúc, thành phần và tính chất điện hóa của vật liệu.

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

Chương 3 trình bày kết quả nghiên cứu pha tạp Co vào vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả cho thấy, sự có mặt của Co đã cải thiện đáng kể dung lượng riêng và hiệu suất chu kỳ so với vật liệu chưa pha tạp. Vật liệu 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 đạt 97,9% (sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 11 mA g⁻¹). Nghiên cứu này đã chứng minh, pha tạp Co là biện pháp hiệu quả để cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ dùng làm điện cực dương cho SIB.

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

Chương 4 trình bày các kết quả nghiên cứu về tác động của pha tạp và đồng pha tạp Co, F lên vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ bằng phương pháp sol-gel. Kết quả cho thấy, việc pha tạp Co vào hệ oxit (Na,Li)MnO₂ đã mang lại sự cải thiện rõ rệt về tính chất điện hóa, vật liệu Co-NLM đạt 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 khoảng 92,11% (sau 100 chu kỳ ở 8 mA g⁻¹). Đặc biệt, khi đồng pha tạp Co và F, tính chất điện hóa của vật liệu tiếp tục

được cải thiện hơn nữa, vật liệu CoF-NLM. cung cấp dung lượng riêng 135 mAh g^{-1} ở mật độ dòng điện 8 mA g^{-1} và $101,15 \text{ mAh g}^{-1}$ ở mật độ dòng điện cao 100 mA g^{-1} . Hiệu suất chu kỳ đạt 94% (sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 8 mA g^{-1}). Kết quả nghiên cứu đã chứng minh, pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F là phương pháp hiệu quả để nâng cao tính chất điện hóa của vật liệu oxit $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$ dùng làm điện cực dương cho SIB.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về hệ thống pin ion Natri

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

Những năm 1970 thế giới đã trải qua cuộc khủng hoảng năng lượng, nhu cầu về dầu mỏ tăng cao cùng với tình trạng lạm phát, suy thoái ở các nước công nghiệp, dẫn đến nhu cầu cao về phát triển hệ thống năng lượng để thay thế cho nguồn năng lượng hóa thạch thông thường (than, dầu mỏ, ...). Trong đó, năng lượng mặt trời, năng lượng thủy triều, năng lượng gió là nguồn năng lượng được sử dụng nhiều nhất. Tuy nhiên, các nguồn năng lượng thay thế này gặp phải những hạn chế là không thể cung cấp năng lượng liên tục do các điều kiện tự nhiên gây ra. Để khắc phục các yếu điểm, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu các giải pháp lưu trữ năng lượng nhằm kết hợp các nguồn cung cấp năng lượng không liên tục vào hệ thống lưới điện một cách hiệu quả. Trong số các công nghệ lưu trữ năng lượng được nghiên cứu, pin sạc đã thu hút được sự quan tâm của cộng đồng các nhà khoa học vì chúng có thể cung cấp năng lượng ổn định và không gây ảnh hưởng nhiều đến môi trường.

Sự xuất hiện của pin ion Natri (SIB) bắt nguồn từ những nghiên cứu ban đầu chứng minh vật liệu rắn có thể lưu trữ ion kiềm, tức là có thể cho ion kiềm chèn vào và thoát ra một cách thuận nghịch. Nghiên cứu đầu tiên về khả năng lưu trữ ion Na^+ và ion Li^+ đã được công bố trong năm 1976 [8]. Nghiên cứu này cho thấy, vật liệu TiS_2 có thể lưu trữ được ion Na^+ với điện cực âm Na- Hg và vật liệu TiS_2 có thể lưu trữ được ion Li^+ với điện cực âm là kim loại Li. Nghiên cứu này thúc đẩy việc khám phá sâu hơn vào các vật liệu hoạt tính dựa trên sự lưu trữ ion Na^+ và ion Li^+ .

Năm 1980, các nhà nghiên cứu chế tạo thành công điện cực âm làm bằng lá Na dùng trong pin sử dụng TiS_2 làm điện cực dương để lưu trữ Na^+ . Tuy nhiên, hiệu suất chu kỳ của pin này còn rất nhiều hạn chế [9]. Cùng năm đó, nhóm của giáo sư Goodenough đã phát hiện ra điện cực dương làm bằng oxit phân lớp có thể lưu trữ ion Li^+ [10]. Phát hiện này đã mở đường cho sự phát triển của vật liệu oxit phân lớp dùng làm điện cực dương cho pin ion kiềm (SIB, LIB).

Năm 1981, Delmas và cộng sự đã công bố nghiên cứu về vật liệu oxit phân lớp có công thức tổng quát Na_xMO_2 (trong đó M là kim loại chuyển tiếp như Mn, Co, Fe,...). Trong nghiên cứu này, dựa vào vị trí của ion Na^+ trong tinh thể và sự xếp chồng của các lớp oxit kim loại MO_2 , vật liệu Na_xMO_2 có thể phân thành 4 loại: P2, O2, P3, O3. Mỗi loại có một tính chất đặc trưng riêng liên quan đến khả năng lưu trữ ion Na^+ . Kết quả nghiên cứu này vẫn được áp dụng cho đến ngày nay và mở ra cơ hội

lớn để khám phá các vật liệu điện cực dương dùng cho SIB [11]. Tuy nhiên, từ những nghiên cứu đầu tiên về vật liệu điện cực cho SIB, các nhà khoa học đã gặp phải các khó khăn về mặt kỹ thuật: (1) Bán kính ion Na^+ lớn ($\sim 1,02 \text{ \AA}$) dẫn đến cấu trúc tinh thể bị thay đổi nhiều khi ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu [1]; (2) Các chất điện phân ổn định với Na^+ chưa được phát triển hoàn chỉnh. Kết quả, pin SIB thời kỳ này có dung lượng thấp, vòng đời ngắn và hiệu suất chu kỳ kém. Mặt khác, ở thời điểm đó, chất lượng tổng thể của vật liệu, chất điện phân và buồng khí trơ (glove box) không đủ để xử lý natri, gây khó khăn cho việc quan sát hiệu suất của điện cực trên SIB. Do đó, các nghiên cứu tiếp theo chủ yếu tập trung vào LIB, dẫn đến bước đột phá khi khám phá ra cực âm là bằng graphite dùng cho LIB vào năm 1982 [12].

Năm 1987, Shacklette và cộng sự đã nghiên cứu thành công SIB hoàn chỉnh với các thành phần điện cực dương, chất điện phân và điện cực âm cụ thể [13]. Năm 1991, LIB chính thức được công ty Sonny đưa vào thương mại hóa [14]. Trong khoảng thời gian từ năm 1991 đến năm 2000, các nghiên cứu về LIB tăng vọt trong khi các nghiên cứu về SIB suy giảm. Tuy nhiên, đã có những tiến bộ đáng kể trong hệ thống pin natri - lưu huỳnh và natri - niken clorua. Những nghiên cứu này đã chứng minh tính khả thi của SIB đối với các ứng dụng lưu trữ năng lượng quy mô lớn [15].

Năm 1994, vật liệu Na_xMnO_2 cấu trúc trực thoi đã được sử dụng làm vật liệu điện cực dương trong SIB. Kết quả cho thấy vật liệu này có khả năng lưu trữ ion Na^+ với hiệu suất chu kỳ cao ở 85°C [16].

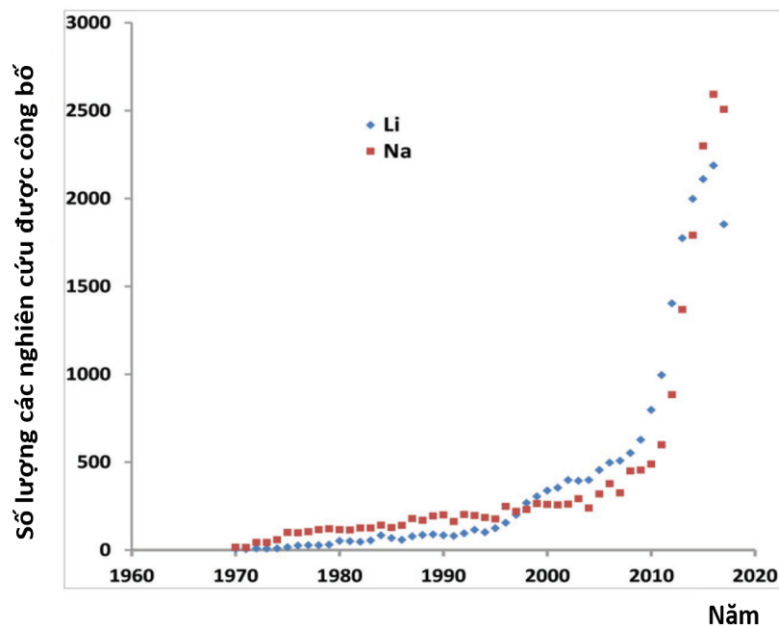
Năm 2000, Stevens và Dahn đã nghiên cứu và phát hiện vật liệu carbon cứng có thể lưu trữ ion Na^+ ở nhiệt độ phòng. Vật liệu này khi dùng làm điện cực âm cho SIB có thể cung cấp dung lượng cao ($\sim 300 \text{ mAh.g}^{-1}$). Kết quả này khiến SIB được quan tâm trở lại. Các công bố về vật liệu điện cực dành cho SIB tăng lên, chủ yếu là các nghiên cứu thực nghiệm trong các phòng thí nghiệm hóa học trên thế giới [17].

Năm 2002, Barker và cộng sự đã nghiên cứu SIB với cực dương là NaVPO_4F , chất điện phân là NaClO_4 1 M tan trong dung môi ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DEC) và điện cực âm là cacbon cứng. SIB trong nghiên cứu này đạt dung lượng $\sim 82 \text{ mAh.g}^{-1}$ và điện áp hoạt động cao $\sim 3,7 \text{ V}$. Dung lượng này cũng tương tự như pin LIB lúc bấy giờ [18]. Kết quả này một lần nữa khơi dậy sự quan tâm đến nghiên cứu SIB, nhưng mọi nghiên cứu đều chưa dẫn đến thương mại hóa SIB do tính chất điện hoá chưa thể đạt được như LIB.

Sau năm 2008, với sự bùng nổ của xe điện cùng với sự phát triển của khoa học, kỹ thuật và nhu cầu của cuộc sống hàng ngày, việc sử dụng pin cho các thiết bị

di động ngày càng tăng, dẫn đến nhu cầu cao về kim loại lithium. Giá lithium ngày càng tăng cao đã gây nên mối lo ngại về tính bền vững của nguồn cung. Xét về mặt tiền chất, natri là nguyên tố phổ biến thứ tư trên trái đất, có sự phân bố ở nhiều vùng lãnh thổ do đó nguồn cung tiền chất chứa natri rất lớn, chỉ riêng ở Hoa Kỳ đã có 23 tỷ tấn soda để từ đó sản xuất ra natri carbonate. Với nguồn tài nguyên dồi dào nên natri cacbonat rẻ hơn nhiều so với lithium carbonate (khoảng 5.000 USD/tấn vào năm 2010). Điều này đã tạo ra động lực mạnh mẽ thúc đẩy SIB phát triển và hướng đến thay thế pin LIB trong tương lai [19].

Kể từ năm 2010, các nghiên cứu về vật liệu dương cực cho SIB có sự phát triển vượt bậc. Số lượng các bài báo nghiên cứu về SIB tăng rất nhanh, nhiều phòng thí nghiệm và các nhóm nghiên cứu mới bắt đầu tham gia nghiên cứu về lĩnh vực này (Hình 1.1) [20].



Hình 1.1. Sự phát triển số lượng các công bố về LIB và SIB [20].

Năm 2015, nhóm nghiên cứu thuộc mạng lưới nghiên cứu RS2E của Pháp đã chế tạo SIB hình trụ đầu tiên. Những viên pin này có đường kính 18 mm và chiều cao 65 mm. Sự ra đời của chúng đã chứng minh tính khả thi thương mại. Tuy nhiên, các viên pin này có chất lượng còn thấp, dung lượng chỉ đạt khoảng 90 – 100 mAh g⁻¹ và mật độ năng lượng chỉ khoảng 100 Wh kg⁻¹. Giá trị mật độ năng lượng này thấp hơn nhiều so với LIB (~250 - 300 Wh.kg⁻¹) [20].

Từ năm 2015 đến 2018, nghiên cứu về SIB đã có sự bùng nổ về cả số lượng công bố khoa học và đầu tư công nghiệp. Giai đoạn này chứng kiến nhiều đột phá quan trọng cả về vật liệu điện cực, chất điện phân, hiệu suất pin và hướng đến thương mại hóa [21].

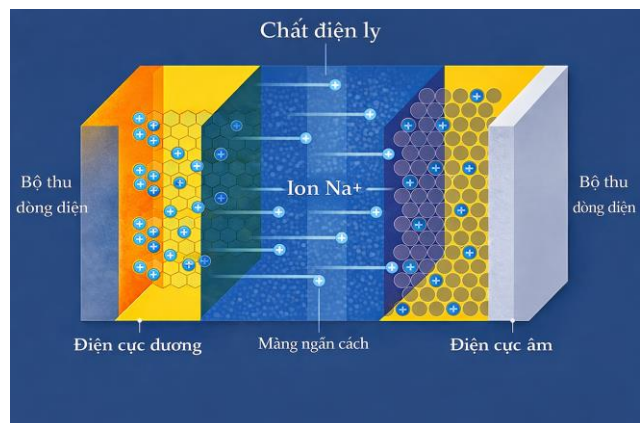
Từ năm 2018 đến nay, nghiên cứu về SIB đã bước sang giai đoạn mới, chuyển từ giai đoạn khảo sát vật liệu cơ bản sang các nỗ lực nhằm tối ưu hóa toàn bộ hệ thống pin, nâng cao mật độ năng lượng và quan trọng nhất là đưa công nghệ ra thị trường. Trong giai đoạn này, nhiều công ty và viện nghiên cứu bắt đầu chuyển đổi kết quả từ phòng thí nghiệm thành các sản phẩm thực tế [21].

Tháng 7 năm 2021, Contemporary Amperex Technology Ltd (CATL) - nhà sản xuất pin lớn nhất thế giới - chính thức giới thiệu thế hệ SIB thương mại đầu tiên. Thế hệ pin này được công bố có các thông số ấn tượng: mật độ năng lượng đạt 160 Wh/kg, khả năng sạc nhanh lên 80% chỉ trong 15 phút và duy trì hiệu suất hoạt động ổn định ở nhiệt độ thấp tới -20°C . Đặc biệt CATL còn phát triển hệ thống pin lai Li/Na, cho phép tích hợp hai công nghệ trong cùng một module nhằm tối ưu hóa hiệu suất và chi phí. Cùng thời điểm, công ty HiNa Battery, một thành viên của Viện Vật lý Hóa học thuộc viện Hàn lâm Khoa học Trung Quốc (CAS) – đã triển khai thành công các dự án SIB có công suất 1 MWh, đồng thời cung cấp pin cho các phương tiện điện hai bánh và hệ thống lưu trữ năng lượng mặt trời. Một số các công ty pin lớn trên thế giới khác như Aquion Energy (Mỹ), Faradion (Anh) và Sumitomo Electric Industries Ltd (Nhật Bản), Tiamat (Pháp), Natron Energy (Mỹ), Altris AB (Thụy Điển),... cũng đang liên tục nghiên cứu, phát triển SIB cho các ứng dụng khác nhau từ hệ thống lưu trữ năng lượng mặt trời, hệ thống lưu trữ năng lượng tại nhà đến xe tốc độ thấp, thuyền điện,...[20].

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 [21].

1.1.2. Cấu tạo pin ion Natri

Cấu tạo của SIB gồm: điện cực dương, điện cực âm, màng ngăn cách giữa hai điện cực và chất điện phân. Trong đó, điện cực dương và điện cực âm được chế tạo từ các vật liệu có khả năng lưu trữ ion Na^+ . Chất điện phân và màng ngăn cách cho phép các ion Na^+ đi qua giữa hai điện cực thông qua chất điện phân nhưng không cho electron truyền qua. Cả hai điện cực dương và âm



Hình 1.2. Sơ đồ cấu tạo của SIB [22].

đều tiếp xúc với các bộ thu dòng điện, cung cấp đường dẫn cho các electron đến các mạch điện bên ngoài. Hình 1.2 mô tả sơ đồ cấu tạo của SIB [22].

1.1.2.1. Điện cực dương (cathode)

Trong SIB, điện cực dương đóng vai trò là nguồn cung cấp và tiếp nhận ion Na^+ trong quá trình nạp và phóng điện. Để thực hiện tốt vai trò này, điện cực dương phải được chế tạo từ các vật liệu có khả năng trao đổi ion Na^+ theo cơ chế chèn/thoát, trong đó ion Na^+ thoát ra khỏi điện cực trong quá trình nạp điện và chèn vào trong quá trình phóng điện. Quá trình chèn/thoát của ion Na^+ luôn đi kèm với phản ứng oxi hóa – khử thuận nghịch của các kim loại chuyển tiếp, nhằm đảm bảo cân bằng điện tích trong mạng tinh thể [22].

Các nhóm vật liệu chính được nghiên cứu làm vật liệu hoạt động trong điện cực dương cho SIB bao gồm: vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp phân lớp; vật liệu polyanion (phosphate, fluorophosphate, phosphate hỗn hợp ...); vật liệu prussian blue; và các hợp chất hữu cơ (carbonyl liên hợp hoặc polyme hoạt động oxy hóa khử [22]). Vật liệu điện cực dương được trộn cùng các chất dẫn điện như carbon black hoặc axetylen black để tăng cường độ dẫn điện. Các chất được kết hợp với nhau nhờ chất kết dính polymer như PTFE (polytetrafluoroethylene) hoặc PVDF (poly-vinylidene fluoride) để tạo độ bền cơ học hợp lý [22].

1.1.2.2. Điện cực âm (anode)

Điện cực âm trong SIB đóng vai trò là bộ phận tiếp nhận, lưu trữ và giải phóng ion Na^+ trong quá trình nạp và phóng điện, nhằm đảm bảo sự vận hành khép kín và thuận nghịch của dòng ion Na^+ trong toàn bộ pin.

Trong các SIB hiện nay, điện cực âm được phát triển thành ba loại chính dựa trên cơ chế phản ứng trong quá trình oxi hóa/khử natri: (1) Cơ chế chèn/thoát (hard carbon, Na,...); (2) Cơ chế chuyển hóa (một số oxit, sulfide,...) và (3) Cơ chế hợp kim hóa (Sn, Sb, P,...) [23]. Xét theo vai trò trao đổi ion Na^+ , trong quá trình nạp điện, ion Na^+ thoát ra từ điện cực dương, di chuyển qua chất điện phân, sau đó được lưu trữ tại điện cực âm thông qua quá trình chèn vào cấu trúc, hình thành hợp kim hoặc phản ứng chuyển hóa. Ngược lại, trong quá trình phóng điện, điện cực âm đóng vai trò là nguồn giải phóng ion Na^+ , cung cấp ion Na^+ trở lại cho điện cực dương.

Trong quá trình SIB hoạt động, cấu trúc vật liệu âm cực có sự thay đổi lớn làm mất tính toàn vẹn cơ học ở bề mặt điện cực. Do đó, cần lựa chọn chất kết dính tốt, chẳng hạn như CMC (Carboxyl methyl cellulose) thay cho chất kết dính thông thường

PVDF, để có thể cải thiện tính toàn vẹn cơ học trong quá trình SIB hoạt động hóa học và mang lại hiệu suất chu trình tốt hơn [22].

1.1.2.3. Mànng ngăn cách

Mànng ngăn cách là một mànng xốp đặt giữa hai điện cực dùng để ngăn cản sự tiếp xúc trực tiếp của điện cực âm và điện cực dương trong pin. Trong cấu trúc của mànng ngăn cách có những lỗ xốp nhỏ để ion Na^+ có thể dễ dàng dịch chuyển qua lại giữa hai điện cực. Mànng ngăn cách phải trơ về mặt hóa học đối với cả điện cực và chất điện phân.

Để pin hoạt động ổn định, mànng ngăn cách cần đảm bảo về độ bền cơ học, độ ổn định hóa học, độ ẩm, khả năng chịu nhiệt. Hiện nay mànng ngăn cách thường được sử dụng bao gồm các mànng xốp PE (Polyethylene), PP (Polypropylene) và sợi thủy tinh, mànng ba lớp (PP/PE/PP) kết hợp giữa PE có nhiệt độ nóng chảy thấp và PP có độ bền nhiệt độ cao tạo nên lớp mànng ngăn cách hoàn hảo [22].

1.1.2.4. Chất điện ly

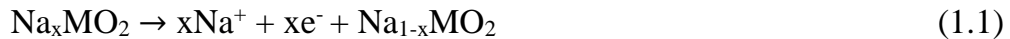
Chất điện ly là môi trường nằm giữa hai cực điện cực, đóng vai trò là đường dẫn để ion Na^+ di chuyển từ cực dương sang cực âm trong khi sạc và từ cực âm đến cực dương trong khi phóng điện. Chất điện ly của SIB được kế thừa từ các kết quả nghiên cứu chất điện ly cho LIB. Chất điện ly được tạo thành từ dung môi và muối thông thường và phải có các đặc tính: (1) ổn định về mặt hóa học; (2) ổn định về mặt điện hóa; (3) ổn định về nhiệt; (4) dẫn ion tốt nhưng không cho điện tử truyền qua; (5) độc tính và chi phí sản xuất thấp [22].

Để có chất điện ly phù hợp, muối phải có độ hòa tan trong dung môi cao và ổn định khi xảy ra các phản ứng oxi hóa - khử tại các điện cực. Mặt khác, muối không được phản ứng hóa học với các thành phần khác của pin. Theo nghiên cứu của Jo Chang-Heum và các cộng sự, do muối natri có năng lượng liên kết cao, nên sẽ ổn định nhiệt và an toàn [24]. Mặt khác, dung môi phải có hằng số điện môi cao, có độ nhớt thấp để cải thiện độ linh động của ion Na^+ và vẫn phải trơ với các bề mặt tích điện của cực âm và cực dương trong quá trình SIB hoạt động. Đồng thời, dung môi phải có dải tồn tại ở thể lỏng rộng (tức là điểm nóng chảy thấp và điểm sôi cao) [23].

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

Pin ion Natri lưu trữ và giải phóng năng lượng thông qua quá trình ion Na^+ chèn vào và thoát ra ở điện cực (dương và âm). Trong quá trình nạp điện cho pin, điện thế dương đặt vào cực dương của pin. Năng lượng điện được sử dụng để tạo ra

sự di chuyển của các electron từ điện cực dương sang điện cực âm thông qua mạch ngoài. Đồng thời, tại điện cực dương diễn ra phản ứng oxi hóa để tạo ra ion Na^+ :

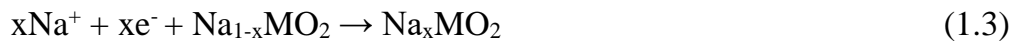


Các ion Na^+ được giải phóng khỏi điện cực dương để duy trì trạng thái trung hòa điện tích. Các ion Na^+ này được chuyển đến điện cực âm thông qua chất điện ly sau đó chèn vào vật liệu làm điện cực âm. Khi đó, tại điện cực âm (thường được làm bằng lá Na) diễn ra phản ứng khử:



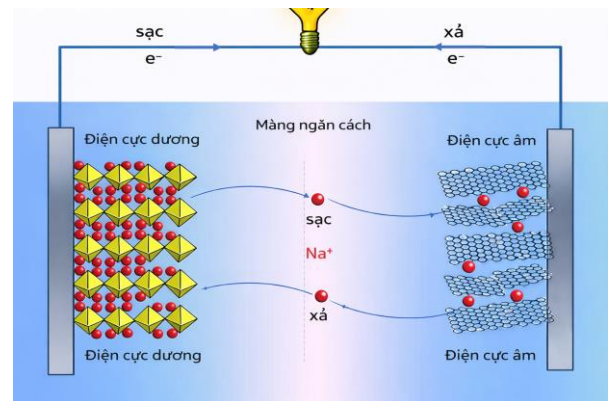
Điện áp pin tăng lên khi pin được sạc.

Trong quá trình phóng điện, chuyển động của các electron và các ion Na^+ bị đảo ngược. Lúc này, điện cực âm đóng vai trò là nguồn giải phóng ion Na^+ , các ion Na^+ sẽ thoát ra khỏi điện cực âm, theo lớp điện ly dẫn, di chuyển đến điện cực dương và chèn vào vật liệu điện cực dương, trên điện cực dương diễn ra phản ứng khử:



Để cân bằng điện tích giữa 2 điện cực, 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.

Suất điện động được xác định bởi sự khác nhau của thế điện hóa giữa Na trong âm cực và Na trong dương cực. Nếu quá trình ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi các điện cực là thuận nghịch thì SIB có hiệu suất chu kỳ cao. Hình 1.3 minh họa nguyên lý làm việc của SIB [25].



Hình 1.3. Nguyên lý hoạt động của SIB [25].

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

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.

Vật liệu điện cực âm là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất Coulomb ban đầu, mật độ năng lượng và độ ổn định của lớp điện phân rắn SEI. Hiện nay, các vật liệu dùng làm điện cực âm cho SIB chủ yếu là hard carbon. Vật liệu này có cấu trúc vô định hình dễ dàng lưu trữ ion Na^+ theo cơ chế chèn/thoát và hấp thụ bề mặt. Nhờ có ưu thế về mặt cấu trúc, vật liệu hard carbon cho dung lượng cao, có thể đạt 250 -300 mAh g^{-1} . Đồng thời, vật liệu hard carbon còn hoạt động ở điện thế thấp ($\sim 0,1$ V so với Na^+/Na) và giá thành thấp. Tuy nhiên, vật liệu này trong quá trình hoạt động lại cho hiệu suất Coulomb ban đầu thấp và hình thành lớp điện phân rắn SEI dày làm ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ của pin [26]. Ngoài ra, các hợp chất titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) hay các kim loại gốc Sn, Sb cũng được nghiên cứu tuy nhiên các vật liệu này cho dung lượng thấp và thể tích thay đổi nhiều trong quá trình ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu do đó chúng có hiệu suất chu kỳ thấp [23].

Chất điện phân là yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến độ dẫn ion, độ ổn định hóa học và sự hình thành lớp điện phân rắn SEI do đó ảnh hưởng đến hiệu suất chu kỳ và hiệu suất Coulomb của pin. Hiện nay, chất điện phân được sử dụng nhiều nhất là muối NaPF_6 hoặc NaClO_4 tan trong dung môi ethylene carbonate (EC)/propylene carbonate (PC) hoặc diethyl carbonate (DEC). Đôi khi cho thêm chất phụ gia fluoroethylene carbonate (FEC) để ổn định bề mặt các điện cực của pin. Chất điện phân không quyết định dung lượng pin vì chúng không làm thay đổi khả năng lưu trữ ion Na^+ ở hai điện cực. Tuy nhiên, chúng ảnh hưởng đến hiệu suất chu kỳ và độ bền của pin. Việc tối ưu hóa chất điện phân kết hợp với vật liệu điện cực dương phù hợp sẽ cải thiện hiệu suất chu kỳ của SIB [22].

Thông số chế tạo điện cực và điều kiện hoạt động cũng ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ năng lượng của pin. Các yếu tố cụ thể như: kích thước của điện cực, tỷ lệ chất dẫn điện – chất kết dính, mật độ dòng điện, hiệu điện thế hoạt động,... đều ảnh hưởng đến dung lượng của SIB. Tuy nhiên, các yếu tố này có thể tối ưu hóa trong quá trình chế tạo, hoạt động [22].

Vật liệu điện cực dương chính là nguồn cung cấp ion Na^+ cho hệ thống. Do đó, điện cực dương là yếu tố chính quyết định trực tiếp đến dung lượng, điện áp hoạt động và mật độ năng lượng của SIB [22]. Về mặt lý thuyết, dung lượng SIB phụ thuộc vào số electron trao đổi trong phản ứng oxi hóa - khử diễn ra tại điện cực dương. Số electron này có liên quan chặt chẽ với số ion Na^+ chèn vào hoặc thoát ra ở điện cực. Do đó, vật liệu dương cực có khả năng cho ion Na^+ dễ dàng chèn vào/ thoát ra sẽ cho dung lượng cao.

Bên cạnh những đóng góp chính, điện cực dương cũng là nguyên nhân chính

gây nên hiện tượng suy giảm dung lượng theo chu kỳ. Các cơ chế suy giảm dung lượng ở điện cực dương do nhiều yếu tố bao gồm: sự chuyển pha, thay đổi cấu trúc mạng tinh thể khi ion Na^+ chèn vào/ thoát ra khỏi vật liệu, sự hòa tan kim loại chuyển tiếp vào chất điện phân làm giảm thành phần kim loại hoạt động, sự mất ổn định bề mặt và hình thành lớp SEI dày đặc làm tăng điện trở của pin [22].

Như vậy, trong số các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ của SIB, điện cực dương chính là yếu tố then chốt quyết định đến sự thành bại của SIB. Cụ thể: (1) Điện cực dương quyết định dung lượng lý thuyết của pin thông qua số electron trao đổi trong các phản ứng oxi hóa-khử, (2) Điện cực dương quyết định điện áp hoạt động, từ đó ảnh hưởng đến mật độ năng lượng của toàn pin, (3) Điện cực dương cũng là nguyên nhân chính gây ra các hiện tượng biến đổi pha, méo mạng tinh thể trong quá trình pin hoạt động, hiện tượng hòa tan kim loại chuyển tiếp, hiện tượng hình thành pha rắn trung gian giữa điện cực dương và chất điện phân SEI. Các hiện tượng này làm dung lượng bị suy giảm nhanh theo chu kỳ. Do đó, lựa chọn vật liệu điện cực dương phù hợp chính là điều kiện tiên quyết để tạo ra SIB thành công. Vì vậy, việc tập trung nghiên cứu, phát hiện và tối ưu hóa vật liệu điện cực dương đang là hướng nghiên cứu được các nhà khoa học ưu tiên hàng đầu.

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

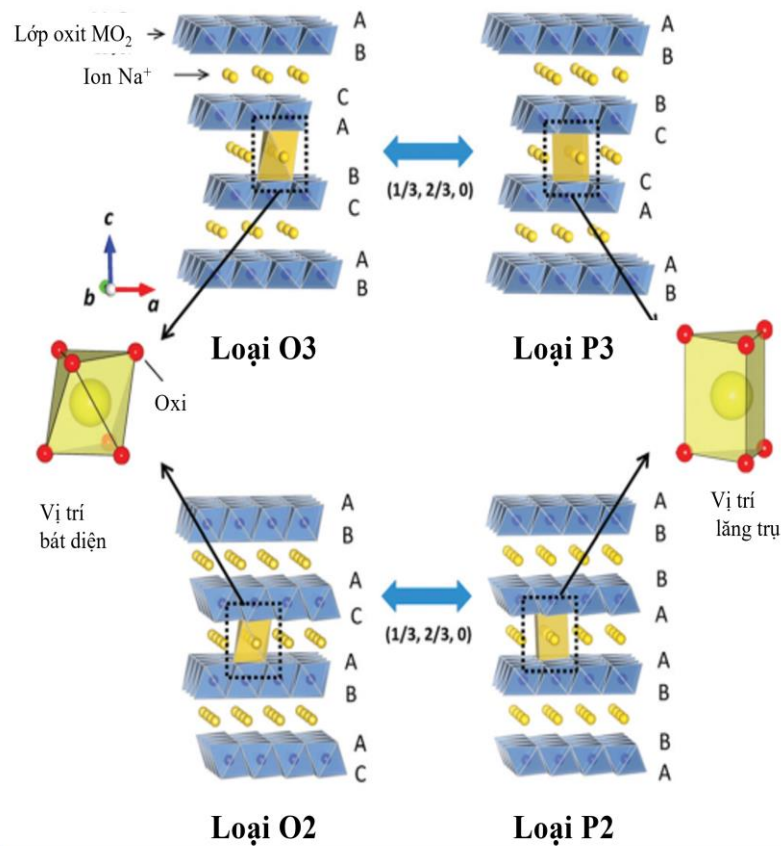
Điện cực dương là bộ phận quan trọng nhất của SIB, là yếu tố chính quyết định dung lượng, điện thế và hiệu suất chu kỳ của SIB. Vật liệu điện cực dương có tính chất điện hóa tốt đòi hỏi phải cho phép các ion Na^+ có thể dễ dàng chèn vào và thoát ra thuận nghịch, tốt nhất là ở điện áp lớn hơn 2 V. Mặt khác, chúng phải có độ ổn định cấu trúc cao, ít bị biến dạng khi các ion Na^+ chèn vào hoặc thoát ra khỏi vật liệu. Đồng thời, các vật liệu phải cung cấp mật độ năng lượng cao. Ngoài ra, chúng phải được tổng hợp từ các tiền chất có nhiều và chi phí thấp [22].

Các nhóm vật liệu chính đã và 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 [2].

1.2.1. Vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp phân lớp

Oxit kim loại chuyển tiếp phân lớp có công thức hóa học chung Na_xMO_2 . Loại vật liệu này có cấu trúc điển hình bao gồm các lớp bát diện MO_6 và NaO_6 chung cạnh xen kẽ, xếp chồng lên nhau. Các lớp oxit kim loại được tạo thành từ các khối bát diện có cạnh chung $(\text{MO}_6)_n$. Có bốn loại trình tự xếp chồng là: ABBA, ABCABC, ABBCA, ABAB (với A, B, C là các ký hiệu biểu thị ba vị trí xếp chồng khác nhau

của oxi trong lớp oxit kim loại) và ion Na nằm tại các vị trí giữa các lớp này. Dựa vào cách xếp chồng lớp oxit kim loại và vị trí ion Na trong tinh thể, Delmas đã phân vật liệu này thành bốn loại cấu trúc: P2 (ABBA), O3(ABCABC), P3 (ABBCCA) và O2 (ABAB). Ký hiệu “P” và “O” đại diện cho vị trí của các ion Na trong tinh thể, cụ thể “P” là vị trí hình lăng trụ và “O” là vị trí hình bát diện. Các chữ số “2” và “3” mô tả số lớp kim loại chuyển tiếp có kiểu sắp xếp oxi cụ thể trong 1 ô đơn vị. Hình 1.4 minh họa sơ đồ cho các loại cấu trúc của vật liệu này [11].



Hình 1.4. Các loại cấu trúc của oxit phân lớp Na_xMO_2 [11].

Vật liệu P2

Hệ vật liệu Na_xMO_2 loại P2 có giá trị x trong công thức thay đổi trong khoảng từ 0,5 đến 0,83. Hệ vật liệu này thuộc nhóm không gian P63/mmc [27]. Trong cấu trúc loại vật liệu này có các ô đơn vị hình lục giác, bao gồm hai lớp MO_2 (AB và BA). Trong đó, tất cả các ion Na^+ nằm ở hai loại vị trí lăng trụ giữa hai lớp MO_2 , đó là Na_f (Na_1) và Na_e (Na_2). Vị trí Na_f (Na_1) có lăng trụ chứa ion Na^+ tiếp xúc với các bát diện MO_6 liền kề theo bề mặt mặt của nó và vị trí Na_e (Na_2) có lăng trụ chứa ion Na^+ tiếp xúc với các bát diện MO_6 xung quanh dọc theo các cạnh của nó. Do lực đẩy Coulomb lớn nên ion Na^+ không thể đồng thời chiếm giữ hai vị trí liền kề. Điều này

cho thấy bản chất thiếu ion Na^+ của các oxit kim loại cấu trúc P2. Ngoài ra, khi nghiên cứu các hằng số mạng của một ô đơn vị loại P2, khoảng cách theo hướng a biểu diễn khoảng cách giữa hai kim loại chuyển tiếp M – M. Khoảng cách giữa các lớp MO_2 , nơi ion Na^+ chèn vào/thoát ra được biểu diễn bởi hằng số c [28] .

Vật liệu O3

Các vật liệu O3 được xác định là vật liệu giàu Na. Giá trị x trong công thức tổng quát thường ≥ 1 . Tuy nhiên, vẫn tồn tại vật liệu O3 trong đó $x < 1$ như vật liệu O3- lớp MO_2 (AB, CA và BC) xếp xen kẽ nhau và toàn bộ các ion Na^+ bị chiếm giữ ở các vị trí bát diện giữa các lớp MO_2 . Cấu trúc O3 thuộc nhóm không gian $R3m$ [29].

Tương tự như vật liệu P2, hằng số mạng a trong vật liệu O3 chỉ khoảng cách giữa các kim loại chuyển tiếp và hằng số mạng c chỉ khoảng cách giữa các lớp MO_2 , nơi ion Na^+ có thể chèn vào/thoát ra một cách thuận nghịch [28].

Vật liệu P3 và O2

Hệ vật liệu Na_xMO_2 loại P3 rất khó để tổng hợp bằng phương pháp thông thường. Tương tự như loại P2 và O3, loại P3 cũng bao gồm các ion Na^+ nằm giữa các lớp oxit kim loại MO_2 . Tuy nhiên trong vật liệu P3, vị trí ion Na^+ chỉ nằm tại một loại lỗ trống. Lỗ trống này có chung ba cạnh với ba đơn vị bát diện MO_6 xung quanh và chung một mặt với một đơn vị bát diện MO_6 trong lớp MO_2 liền kề. Thông thường, giá trị x của loại vật liệu P3 nằm trong khoảng từ 0,5 – 0,9. Vật liệu $\text{P3-Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{O}_2$ cho dung lượng 100 mAh.g^{-1} . Mặc dù hiệu suất điện hóa của vật liệu này không cao nhưng đường cong nạp xả tương đối mịn so với hầu hết các vật liệu P2 và O3 [30].

Vật liệu loại O2 không tổng hợp được bằng các phương pháp thông thường (phương pháp phản ứng pha rắn, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp đồng kết tủa, phương pháp sol – gel). Vật liệu O2 thường được hình thành do sự chuyển pha của vật liệu P2. Do đó, loại vật liệu này không được nghiên cứu sâu để ứng dụng làm điện cực dương cho SIB [28].

1.2.2. Vật liệu Polyanion

Nhóm vật liệu Polyanion công thức hóa học chung $\text{Na}_x\text{M}(\text{XO}_4)_n$ trong đó M là kim loại chuyển tiếp (Fe, Mn, Co,...) và XO_4 là các nhóm polyanion như: PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_4^{2-} , FPO_4^{2-} ,... Cấu trúc vật liệu Polyanion bao gồm các bát diện MO_6 liên kết với các tứ diện $(\text{XO}_4)_n$ tạo thành khung mạng ba chiều cho phép ion Na^+ dễ dàng di chuyển trong tinh thể vật liệu. Vì nguyên tử oxi có liên kết cộng hóa trị mạnh với kim loại chuyển tiếp và phi kim loại (P-O, S-O,...) nên cấu trúc tinh thể của vật liệu

Polyanion ổn định, bền, ít bị biến dạng khi ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu do đó vật liệu Polyanion có hiệu suất chu kỳ cao [31].

Trong quá trình SIB hoạt động, ion Na^+ sẽ liên tục chèn vào và thoát ra khỏi tinh thể của vật liệu, các electron tương ứng có được từ phản ứng oxi hóa/khử của kim loại chuyển tiếp ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, ...). Do trọng lượng phân tử của nhóm vật liệu Polyanion lớn và số electron trao đổi trong các phản ứng oxi hóa/khử thường giới hạn nên dung lượng riêng của nhóm vật liệu này còn rất hạn chế ($\sim 90 - 130 \text{ mAh.g}^{-1}$), thấp hơn nhiều so với một số oxit phân lớp. Hơn nữa, vật liệu Polyanion còn có tính dẫn điện kém [31].

Mặt khác, nhóm XO_4 có độ âm điện lớn, có thể lấy electron từ liên kết $\text{M} - \text{O}$ giữa kim loại chuyển tiếp và oxi làm giảm mức năng lượng của orbital $\text{O } 2p$. Dẫn đến, năng lượng của liên kết $\text{M} - \text{O}$ bị giảm xuống, electron khó bị tách ra. Do đó, thế oxi hóa - khử của kim loại chuyển tiếp được nâng lên. Vật liệu Polyanion thường có điện thế hoạt động cao, điển hình như: $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ($\sim 3,6 \text{ V}$), $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ($\sim 3,8 \text{ V}$) hay $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\sim 3,4 \text{ V}$) [31].

Ngoài ra, nguyên tử O_2 được giữ bởi liên kết cộng hóa trị mạnh, ít xảy ra phản ứng oxi hóa/khử anion của O_2 gây mất oxi trong cấu trúc. Đây cũng là một trong các lý do khiến vật liệu Polyanion có độ ổn định cấu trúc cao trong quá trình hoạt động. Tuy nhiên, điều đó cũng là hạn chế lớn, vì không thể khai thác phản ứng oxi hóa/khử anion để tăng dung lượng [32].

Tương tự như vật liệu oxit phân lớp, vật liệu Polyanion cũng được chia thành các loại khác nhau: vật liệu nasicon, vật liệu Phosphates, vật liệu Pyrophosphates, vật liệu Fluorophosphate, vật liệu Silicates, vật liệu Sulfates, vật liệu Carbonophosphates. Trong số các vật liệu đó, vật liệu nasicon được nghiên cứu nhiều nhất [32].

Vật liệu nasicon có công thức hóa học chung $\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_3$, Cấu trúc của vật liệu gồm các tứ diện XO_4 liên kết với các bát diện MO_6 thông qua oxi ở đỉnh, tạo thành mạng ba chiều mở, bền vững và có độ dẫn ion cao. Tuy nhiên, khi nghiên cứu về vật liệu này, các nhà khoa học gặp nhiều khó khăn do chúng cho dung lượng riêng rất hạn chế, mật độ năng lượng và điện thế hoạt động thấp [33]. Nhiều giải pháp đã được đưa ra bàn luận và nghiên cứu để cải thiện tính chất điện hóa của loại vật liệu này như: giảm kích thước hạt, phủ carbon bề mặt, pha thêm các cation.... Trong số các giải pháp đó, việc pha thêm vào vật liệu các cation hoạt động điện hóa và các cation không hoạt động điện hóa đã mang lại hiệu quả tích cực. Cụ thể, vật liệu $\text{Na}_{3,5}\text{V}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ cho dung lượng 92 mAh.g^{-1} và khả năng duy trì dung lượng là 82,7% sau 4000 chu kỳ. Hiệu suất chu kỳ rất tốt này được xác định là do việc pha thêm vào vật liệu cation Mn. Mặc dù

vật liệu này cho hiệu suất chu kỳ cao đặc biệt nhưng giá trị dung lượng riêng vẫn còn thấp nên vẫn rất khó để sử dụng trong các ứng dụng thực tế của SIB [34]. Trong một nghiên cứu khác, vật liệu $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ được pha tạp với cation không hoạt động điện hóa Mg. Kết quả cho thấy, Mg cải thiện độ dẫn điện của vật liệu gốc $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, đồng thời Mg^{2+} làm giảm mất mát dung lượng theo chu kỳ, do đó hiệu suất điện hóa của vật liệu được cải thiện [35].

Vật liệu Phosphates có công thức chung là NaMPO_4 . Các vật liệu phổ biến nhất thuộc về lớp này là NaFePO_4 và NaMnPO_4 . Vật liệu Sulfates có tính ổn định cấu trúc kém và quá trình ion hóa chậm chạp [32].

Từ các nghiên cứu được tiến hành trên vật liệu Polyanion cho thấy, nhóm vật liệu này có ưu điểm về độ ổn định cấu trúc và điện thế hoạt động cao. Tuy nhiên, do khối lượng của nhóm vật liệu này lớn và số electron trao đổi hạn chế nên dung lượng và độ dẫn điện của chúng còn rất hạn chế. Do vậy, nhóm này thường được dùng trong những ứng dụng ưu tiên độ bền và an toàn hơn những ứng dụng cần dung lượng riêng lớn [32].

1.2.3. Vật liệu Prussian Blue

Vật liệu Prussian Blue có công thức chung $\text{A}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot \text{H}_2\text{O}$. Trong đó, A là kim loại kiềm (Na hoặc K), M và M' là các kim loại chuyển tiếp (Mn, Fe, Ni, Co,...). Loại vật liệu này có cấu trúc bao gồm các octahedra $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{4-}$ kết nối với các cầu $-\text{C} \equiv \text{N}-$ tạo thành mạng lập phương ba chiều với các khoảng trống lớn có thể dễ dàng cho các ion Na^+ thoát ra/ chèn vào và khuếch tán bên trong khối vật liệu. Do đó, các vật liệu này có dung lượng cao, tốc độ khuếch tán lớn, hứa hẹn có thể cho hiệu suất điện hóa tốt để làm điện cực dương cho SIB. Tuy nhiên, do điều kiện tổng hợp vật liệu ở nhiệt độ thấp, nên sau khi kết tinh thường tồn tại một lượng nước trong tinh thể vật liệu. Hơn nữa, trong cấu trúc vật liệu có nhiều khoảng trống lớn nên nước có thể đi vào và chiếm giữ các vị trí đó làm giảm khả năng khuếch tán của ion Na^+ trong vật liệu. Do đó, dung lượng của vật liệu bị suy giảm nghiêm trọng. Để khắc phục các tác động tiêu cực do tồn tại nước trong cấu trúc tinh thể vật liệu Prussian Blue, Yang và các cộng sự đã tổng hợp vật liệu $\text{Na}_x\text{CoFe}(\text{CN})_6$ ở điều kiện kiểm soát nhiệt độ chặt chẽ sao cho vật liệu tạo ra không có nước trong tinh thể. Kết quả, vật liệu này cho dung lượng 91 mAh.g^{-1} và dung lượng giữ lại khoảng 90% sau 800 chu kỳ [36]. Trong khi cùng vật liệu đó được tổng hợp bằng phương pháp thường (có nước trong cấu trúc tinh thể) chỉ đạt hiệu suất chu kỳ chỉ khoảng 71% sau 100 chu kỳ [37]. Kết quả này cho thấy hiệu quả của phương pháp loại bỏ nước khỏi cấu trúc tinh thể vật liệu Prussian Blue. Mặt khác, các khuyết tật của vật liệu rất dễ được tạo thành khi một

phần $[M'(CN)_6]^{4-}$ bị thiếu hụt, dẫn đến hình thành các lỗ trống trong khung mạng tinh thể. Kết quả, làm giảm mật độ năng lượng và độ bền chu kỳ của vật liệu [38].

Như vậy, mặc dù vật liệu Prussian Blue có những đặc điểm cấu trúc thuận lợi, hứa hẹn có thể là vật liệu tiềm năng để làm điện cực dương cho SIB nhưng vẫn cần nhiều nghiên cứu sâu hơn để giải quyết các mặt còn hạn chế. Đặc biệt, cần nâng cao kỹ thuật tổng hợp vật liệu để kiểm soát được khuyết tật và lượng nước còn tồn dư trong mạng tinh thể của vật liệu sau khi tổng hợp [38].

1.2.4. Hợp chất hữu cơ

Hợp chất hữu cơ gồm các hợp chất chứa nhóm carbonyl (C=O), imide (—CONCO—) hoặc quinone có khả năng tham gia phản ứng oxi hóa/khử thuận nghịch [39]. Khác với các loại vật liệu còn lại, hợp chất hữu cơ không chứa các kim loại chuyển tiếp, khả năng lưu trữ ion Na^+ dựa trên quá trình tạo thành/phá vỡ liên kết của ion Na^+ với các nhóm chức (ví dụ $C=O + Na^+ + e^- \rightleftharpoons C-O^-Na^+$). Với ưu điểm là trọng lượng nhẹ, hợp chất hữu cơ được kỳ vọng sẽ là vật liệu điện cực dương cho dung lượng riêng cao và thân thiện với môi trường. Mặt khác, cấu trúc phân tử của hợp chất hữu cơ linh hoạt nên có thể sử dụng nhiều phương pháp thực tế để chế tạo điện cực. Vì vậy, vật liệu hữu cơ là vật liệu đang được quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên, đa số các công trình nghiên cứu về vật liệu này đều hướng về làm điện cực dương cho LIB và siêu tụ điện và chỉ số ít dành cho nghiên cứu về điện cực dương cho SIB [40].

Bên cạnh những ưu điểm, vật liệu hữu cơ vẫn còn những hạn chế như: độ dẫn điện kém, điện áp hoạt động thấp và dễ bị hòa tan trong chất điện phân. Để giải quyết những khó khăn này, các nhà nghiên cứu đang sử dụng nhiều phương pháp khác nhau như: kết hợp các vật liệu có độ dẫn điện cao hơn với vật liệu hữu cơ, sử dụng phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử (ALD) của oxit kim loại để tăng cường độ ổn định và động học của điện cực dương hữu cơ. ALD cũng được dùng để phủ một lớp siêu mỏng lên điện cực ở nhiệt độ thấp để cải thiện hiệu suất điện hóa đồng thời vẫn giữ nguyên các đặc tính của vật liệu hữu cơ [40].

1.2.5. So sánh đặc tính của các loại vật liệu điện cực dương trong SIB

Vật liệu dùng làm điện cực dương trong SIB phải có khả năng lưu trữ ion Na^+ cao, có hiệu suất điện hóa tốt. Ngoài ra, chúng phải có chi phí hợp lý và thân thiện với môi trường. Hiện nay các loại vật liệu dương cực đang được nghiên cứu nhiều nhất là: oxit kim loại chuyển tiếp phân lớp; các hợp chất polyanion; vật liệu prussian blue; và các hợp chất hữu cơ [2]. Bảng 1.1 cung cấp thông tin về dung lượng riêng và hiệu suất chu kỳ của một số vật liệu thuộc các nhóm vật liệu điện cực dương chính dành cho SIB.

Bảng 1.1. Đặc tính điện hóa một số vật liệu điện cực dương cho SIB.

Vật liệu	Công thức hóa học	Điện áp (V)	Dung lượng (mAh g⁻¹)	Hiệu suất chu kỳ	TLTK
Oxit phân lớp	NaNi _{0,5} Mn _{0,5} O ₂	2,0–4,0	98,4 (tại 98,4 mA g ⁻¹)	89,1% (100 chu kỳ)	[41]
	Na _{1,0} Li _{0,2} Mn _{0,7} Ti _{0,1} O ₂	1,5–4,0	163 (tại 8,2 mA g ⁻¹)	97% (50 chu kỳ)	[28]
	Na _{0,9} Cr _{0,5} Fe _{0,5} O ₂	2,0–4,0	129 (tại 12,9 mA g ⁻¹)	69,3% (100 chu kỳ)	[42]
	Na _{0,67} Ni _{0,17} Co _{0,17} Mn _{0,66} Mg _{0,1} O ₂	2,0–4,5	111 (tại 11,1 mA g ⁻¹)	90,6% (100 chu kỳ)	[43]
	Na _{1,0} Mn _{0,2} Fe _{0,2} Co _{0,2} Ni _{0,2} Ti _{0,2} O ₂	1,5–4,2	180 (tại 18 mA g ⁻¹)	97% (100 chu kỳ)	[44]
Polyanion	NaMnFePO ₄	2,0–4,0	137,8 (tại 13,8 mA g ⁻¹)	26,6 % (150 chu kỳ)	[31]
	NaFePO ₄	2,0–4,0	157,4 (tại 15,7 mA g ⁻¹)	62,9% (150 chu kỳ)	[31]
	Na ₂ VSn(PO ₄) ₃	2,0–4,0	53,4 (tại 5,3 mA g ⁻¹)	90% (100 chu kỳ)	[32]
	Na ₃ V _{1,25} Ga _{0,75} (PO ₄) ₃	2,2–4,2	105 (tại 10,5 mA g ⁻¹)	92,3% (400 chu kỳ)	[45]
	Na ₂ Fe(C ₂ O ₄)SO ₄ ·H ₂ O	1,7–4,3	88 (tại 8,8 mA g ⁻¹)	85% (500 chu kỳ)	[46]
	Na ₂ Fe(C ₂ O ₄)SO ₄ ·H ₂ O	1,7–4,3	88 (tại 88 mA g ⁻¹)	85% (500 chu kỳ)	[46]
Prussian blue	Fe ^{III} [Fe ^{III} (CN) ₆]	2,5–4,0	121 (tại 10 mA g ⁻¹)	96,5% (100 chu kỳ)	[47]
	Na _{1,92} Mn[Fe(CN) ₆] _{0,98}	2,0–4,0	152 (tại 10 mA g ⁻¹)	82% (500 chu kỳ)	[38]
	Na _{1,11} Ni[Fe(CN) ₆] ₉ ·71H ₂ O	2,0–4,0	90 (tại 9,9 mA g ⁻¹)	83% (5000 chu kỳ)	[48]
Vật liệu hữu cơ	Na ₂ C ₆ O ₆	1,5–2,8	250 (tại 18 mA g ⁻¹)	60% (40 chu kỳ)	[40]
	PPy-Fe	1,5–3,8	135 (tại 27 mA g ⁻¹)	85% (100 chu kỳ)	[49]
	MWCNT/C ₅ O ₅ Na ₂	3,2–3,8	123 (tại 12,3 mA g ⁻¹)	57% (30 chu kỳ)	[50]

Từ những tổng hợp trên cho thấy, mỗi họ vật liệu đều có những ưu điểm và hạn chế riêng về tính chất điện hóa, độ ổn định cấu trúc và khả năng duy trì dung lượng. Trong khi vật liệu Polyanion và Prussian blue thể hiện độ ổn định về mặt cấu trúc và hiệu suất chu kỳ tương đối tốt thì dung lượng của chúng vẫn chưa đạt được như mong muốn. Vật liệu hữu cơ cho dung lượng cao, thân thiện với môi trường nhưng dễ bị hòa tan trong chất điện phân. Vật liệu oxit phân lớp với ưu điểm có cấu trúc đơn giản, dễ tổng hợp, mật độ năng lượng cao, dung lượng lý thuyết và điện áp làm việc cao nên đang được cộng đồng khoa học chú ý nhất. Ngoài ra, sự đa dạng trong thành phần các kim loại chuyển tiếp của vật liệu oxit phân lớp có thể cung cấp không gian nghiên cứu sâu rộng cho các ứng dụng công nghiệp và nghiên cứu cơ bản [51]. Bảng 1.2 so sánh ưu và nhược điểm của các loại vật liệu dương cực [51].

Bảng 1.2. Ưu điểm và nhược điểm của các loại vật liệu điện cực dương [51].

Loại vật liệu	Ưu điểm	Nhược điểm
Oxit phân lớp	- Động học khuếch tán ion Na^+ cao, dung lượng và điện áp hoạt động cao. Quy trình tổng hợp đơn giản, chi phí thấp, nguyên liệu phong phú.	- Độ ổn định không khí kém, ổn định cấu trúc kém, dễ xuất hiện chuyển pha bất lợi là giảm hiệu suất chu kỳ.
Polyanion	Độ ổn định cấu trúc cao, hiệu suất chu kỳ cao, chi phí thấp	Độ dẫn điện thấp, hiệu suất Coulomb ở mật độ dòng cao rất kém. Mật độ năng lượng thấp hơn oxit phân lớp. Quy trình tổng hợp phức tạp và độc hại.
Prussian blue	Độ ổn định cấu trúc cao, tốc độ nạp, xả cao, điện thế ổn định, chi phí thấp.	Dung lượng thực tế giới hạn, Hiệu suất chu kỳ không ổn định, độ dẫn điện kém, hiệu suất Coulomb thấp, thường xuất hiện hiện tượng hòa tan ion kim loại trong dung môi. Độ ổn định hóa học phụ thuộc vào mức độ tinh khiết và khuyết tật.
Vật liệu hữu cơ	Dung lượng cao, cấu trúc linh hoạt, thế oxy hóa – khử ổn định, thân thiện với môi trường, chi phí thấp.	Độ dẫn điện kém, điện thế hoạt động thấp. Quy trình tổng hợp phức tạp, dễ bị hòa tan trong chất điện phân.

Đã có nhiều báo cáo về vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp chứng minh loại vật liệu này là những vật liệu dương cực tiềm năng, như trình bày trên bảng 1.1. Tuy nhiên, cần tiếp tục nghiên cứu sâu và rộng hơn để khám phá thêm các vật liệu mới. Đồng thời, tăng độ ổn định cấu trúc và cải thiện hiệu suất chu kỳ của loại vật liệu này.

1.3. Vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp

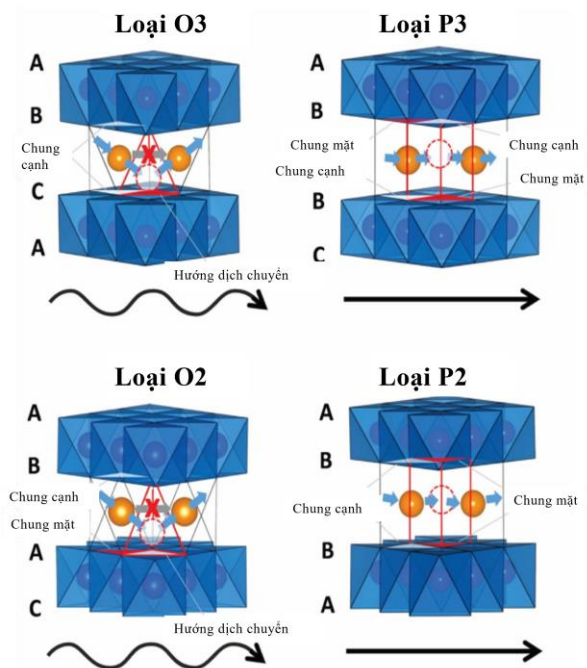
1.3.1. Cơ chế lưu trữ ion Na^+ của vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp

Vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp có công thức hóa học chung dạng Na_xMO_2 (trong đó M là một hoặc một vài kim loại chuyển tiếp). Loại vật liệu này được phân thành 4 loại theo mô hình của Delmas (P2, P3, O3 và O2) [11]. Tuy nhiên do vật liệu cấu trúc P3 và O2 có cấu trúc không ổn định và quy trình tổng hợp khó khăn nên chỉ có vật liệu P2 và O3 được chú trọng nghiên cứu.

Do sự sắp xếp và xếp chồng oxit trong cấu trúc P2 và O3 khác nhau nên cơ chế khuếch tán và hoạt động điện hóa trong hai loại vật liệu này khác nhau. Dẫn đến dung lượng, điện thế và độ ổn định chu kỳ của chúng cũng khác nhau. Đối với các vật liệu O3, các ion Na^+ đều nằm tại các vị trí bát diện, các vị trí trống liền kề để ion Na^+ di chuyển hầu như không tồn tại. Mặt khác, khi các ion natri di chuyển qua các vị trí tứ diện giữa các bề mặt gặp rào cản năng lượng thấp hơn di chuyển trực tiếp từ vị trí bát diện này sang vị trí bát diện khác. Vì vậy, khi pin hoạt động điện hóa, ion

Na^+ đi theo con đường “zíc - zắc” để di chuyển từ vị trí bát diện sang chỗ trống tứ diện. Do các vị trí tứ diện này xa hơn đáng kể so với vị trí bát diện nên ion Na^+ di chuyển khó khăn hơn so với loại vật liệu P2 (Hình 1.5). 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. Ngoài ra, do có nhiều ion Na^+ nằm giữa các lớp oxit kim loại MO_2 , nên khoảng cách giữa các lớp giảm, làm giảm khả năng khuếch tán ion khi pin hoạt động điện hóa [27].

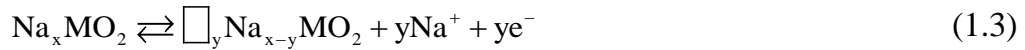
Với vật liệu loại P2, do bản chất thiếu hụt ion Na^+ nên các chỗ trống trong lớp kim loại kiềm nhiều, tạo thành các con đường cho ion Na^+ dễ dàng di chuyển trực tiếp từ vị trí lăng trụ này sang vị trí lăng trụ khác (Hình 1.5). Hơn nữa, sự thiếu hụt ion Na^+ có xu hướng làm tăng lực đẩy Coulomb giữa lớp oxy liền kề, làm cho khoảng cách giữa các lớp MO_2 tăng lên, tạo điều kiện thuận lợi cho ion Na^+ di chuyển trong khối vật liệu.



Hình 1.5. Đường đi của ion Na^+ trong các cấu trúc P2, P3, O3 và O2 [27].

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 [27].

Ngoài ra, quá trình ion Na⁺ thoát ra khỏi vật liệu O3 và P2 có thể được minh họa bằng phương trình sau:

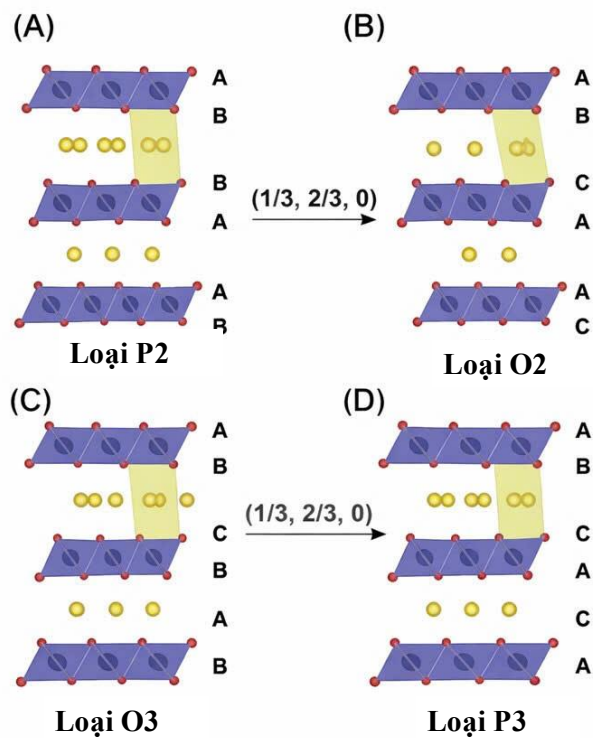


Trong đó $x \geq 1$ tương ứng với cấu trúc loại O3 và $0,5 \leq x \leq 0,83$ ứng với cấu trúc loại P2, và \square biểu thị chỗ trống đã tạo ra khi ion Na⁺ thoát ra khỏi cấu trúc vật liệu.

Trong vật liệu loại P2, các ion Na⁺ nằm tại các vị trí lẩn trụ ổn định. Khi một lượng ion Na⁺ nhất định bị thoát ra (hoặc chèn vào), các lớp MO₂ bắt đầu trượt để tạo ra các vị trí bất diện, pha O2 được hình thành (hình 1.6 B). Pha O2 vừa được tạo ra có khoảng cách giữa các lớp oxit giảm, không thuận lợi cho sự dịch chuyển của ion Na⁺, dẫn đến dung lượng và độ ổn định chu kỳ kém [27].

Đối với pha loại O3, các ion Na⁺ được ổn định ở các vị trí bất diện, khi chúng thoát ra khỏi điện cực tạo thành chỗ trống (thể hiện trong phương trình 1.3). Khi đó, các ion Na⁺ còn lại trong tinh thể có xu hướng dịch chuyển đến các vị trí mới có năng lượng ổn định hơn. Để ổn định cấu trúc tinh thể, các lớp kim loại chuyển tiếp MO₂ sẽ trượt đi, tạo ra các vị trí lẩn trụ mới. Đồng thời, các lớp oxi chuyển thành AB, BC và CA, tạo thành pha P3 (Hình 1.6 D). Vì quá trình chuyển pha O3 - P3 này không phá vỡ bất kỳ liên kết M - O nào nên nó rất phổ biến trong các vật liệu loại O3 [27].

Mặc dù vật liệu loại O3 có hàm lượng Na cao hơn, dẫn đến dung lượng ban đầu cao hơn nhưng cấu trúc của vật liệu P2 ổn định hơn, nên tính chu kỳ tốt hơn. Trong khi vật liệu O3 thường có đường cong tích/phóng điện bậc thang và có thể trải



Hình 1.6. Sự chuyển pha trong vật liệu P2 và O3 [27].

qua nhiều quá trình chuyển pha phức tạp ($O3-O'3-P3-P'3-P''3$) dẫn đến sự méo mạng tinh thể vật liệu, do đó tính chu kỳ của vật liệu này kém hơn [27].

Có thể thấy, động học khuếch tán ion Na^+ và độ ổn định cấu trúc vật liệu trong quá trình ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu chính là hai yếu tố then chốt ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ ion Na, từ đó quyết định đến dung lượng, tốc độ nạp xả và hiệu suất chu kỳ của vật liệu. Về mặt bản chất, quá trình dịch chuyển của ion Na^+ có liên hệ chặt chẽ với các phản ứng oxi hóa - khử xảy ra trong mạng tinh thể nhằm đảm bảo tính trung hòa về điện tích. Thông thường, các cation kim loại chuyển tiếp (Mn, Ni, Co, Fe,...) sẽ thông qua phản ứng oxi hóa - khử để thực hiện nhiệm vụ này. Tuy nhiên, một số nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, oxi trong mạng tinh thể cũng có thể tham gia vào quá trình lưu trữ điện tích thông qua phản ứng oxi hóa - khử anion. Hai cơ chế này có thể thực hiện riêng rẽ hoặc đồng thời, góp phần quyết định đến dung lượng, điện áp hoạt động và hiệu suất chu kỳ của SIB [27].

1.3.2. Cơ chế oxi hóa- khử cation trong vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp

Trong quá trình SIB hoạt động, ion Na^+ sẽ liên tục chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu điện cực dương. 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 (phản ứng oxi hóa - khử cation). Sự thay đổi trạng thái oxi hóa của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp như Co, Mn, Ni, Cu, Fe... đóng vai trò quyết định đến dung lượng thực tế và điện áp hoạt động của điện cực [43].

Bản chất của phản ứng oxi hóa - khử cation gắn liền với đặc trưng liên kết $M-O$ và bản chất của ion kim loại trong mạng tinh thể. Trong cấu trúc vật liệu oxit phân lớp Na_xMO_2 , mỗi cation kim loại chuyển tiếp M liên kết với 6 anion O tạo thành bát diện MO_6 . Trong mỗi bát diện này, các orbital $3d$ của kim loại chuyển tiếp xen phủ với orbital $2p$ của O tạo thành liên kết cộng hóa trị $M-O$. Khi đó, orbital d của kim loại chuyển tiếp bị chia thành 2 nhóm. Nhóm t_{2g} có mức năng lượng thấp, thấp hơn nhiều so với mức Fermi do đó các electron thuộc nhóm này khó để tham gia phản ứng oxi hóa - khử. Nhóm còn lại e_g (đặc biệt là d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$) có mức năng lượng cao hơn, gần với mức Fermi và có độ xen phủ mạnh với orbital $2p$ của O . Các electron trong nhóm này rất linh động do đó có thể dễ dàng tham gia phản ứng oxi hóa - khử thuận nghịch [52].

Thông thường, phản ứng oxi hóa - khử cation được thực hiện bởi các cặp oxi hóa - khử điển hình như: Mn^{3+}/Mn^{4+} ; $Ni^{2+}/Ni^{3+}/Ni^{4+}$; Co^{3+}/Co^{4+} ,... Mỗi cặp đều có những ưu điểm và hạn chế riêng ảnh hưởng đến điện thế hoạt động, dung lượng, độ ổn định cấu trúc và độ ổn định ngoài không khí của vật liệu. Bảng 1.3 cung cấp thông tin về các tính chất đặc trưng của một số cặp phản ứng oxi hóa - khử điển hình trong vật liệu oxit phân lớp [52].

Bảng 1.3. Đặc trưng của một số cặp phản ứng oxi hóa - khử [52].

Cặp oxi hóa-khử cation	Độ ổn định khi tiếp xúc không khí			Ưu điểm	Hạn chế	Tiềm năng ứng dụng
	Nguy cơ mất Na	Nguy cơ hút ẩm	Khả năng hình thành oxit/hydroxit			
Ni^{4+}/Ni^{2+}	Thấp	Thấp	Cao, dễ hình thành NiO trong mẫu giàu Ni	Dung lượng cao, điện thế lớn	Dễ gây mất O_2 , Pha bị biến đổi nghiêm trọng	Cao
Cu^{3+}/Cu^{2+}	Thấp	Thấp	Cao, dễ hình thành CuO trong mẫu giàu Ni	Ổn định ngoài không khí, cấu trúc ổn định	Dung lượng hạn chế	Cao
Fe^{4+}/Fe^{3+}	Cao	Trung bình	Cao, dễ hình thành FeOOH	Chi phí rẻ, thân thiện với môi trường	Dung lượng suy giảm nhanh khi hàm lượng Fe cao	Cao (ở hàm lượng thấp)
Cr^{4+}/Cr^{3+}	Cao	Trung bình	Cao	Dung lượng cao, điện thế lớn	Độc hại, thay đổi cấu trúc nghiêm trọng khi hàm lượng Na thấp	Trung bình
Co^{4+}/Co^{3+}	Cao	Trung bình	Thấp	Tính thuận nghịch tốt, điện thế cao và ổn định	Chi phí tốn kém	Thấp
Mn^{4+}/Mn^{3+}	Cao	Cao	Thấp	Chi phí rẻ, thân thiện với môi trường	Điện thế thấp, hiệu ứng Jahn – Teller gây suy giảm cấu trúc	Cao
V^{4+}/V^{3+}	Cao	Cao	Chưa rõ	Điện thế hoạt động cao, dung lượng ổn định	Độc hại, Điện thế thấp	Thấp
$Ir^{5.5+}/Ir^{4+}$	Cao	Chưa rõ	Cao	Hoạt động ổn định	Khan hiếm, chi phí cao	Không

Bảng 1.3 cho thấy, phản ứng oxi hóa – khử của cặp $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ và $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ được đánh giá có khả năng ứng dụng cao do dung lượng và điện thế hoạt động lớn. Tuy nhiên, các cặp này bị hạn chế vì bị biến đổi pha và điện thế hoạt động thấp. Cặp $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ có tính thuận nghịch tốt, nhưng việc sử dụng bị hạn chế bởi chi phí cao. Cặp $\text{Ir}^{5.5+}/\text{Ir}^{4+}$ có hoạt động ổn định nhưng chi phí cao và khan hiếm nên chúng khó ứng dụng cho thương mại. Ngoài ra, việc kết hợp nhiều kim loại có thể tận dụng đồng thời các cặp oxi hóa - khử cation, từ đó cải thiện được dung lượng riêng lưu trữ [52].

Cơ chế oxi hóa – khử cation là cơ chế truyền thống. Cơ chế này có ưu điểm là độ ổn định cao, tính thuận nghịch tốt. Dựa vào số electron trao đổi của cation có thể tính được dung lượng lý thuyết. 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 và một số cation có thể gây ra một số hiện tượng bất lợi (ion Mn^{3+} gây ra hiệu ứng Jahn – Teller, ion Ni^{4+} gây mất oxi,...) làm ảnh hưởng đến dung lượng và giảm tính chu kỳ của vật liệu [52].

1.3.3. Cơ chế oxi hóa - khử anion trong vật liệu oxit kim loại cấu trúc lớp

Khi SIB hoạt động, cơ chế oxi hóa - khử cation của kim loại chuyển tiếp đóng vai trò nền tảng, góp phần chính vào dung lượng và điện thế hoạt động của hầu hết các vật liệu điện cực dương. Tuy nhiên, một số nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, oxi trong mạng tinh thể cũng có thể tham gia trực tiếp vào hoạt động oxi hóa - khử, đặc biệt là trong các vật liệu có hàm lượng Na cao. Hiện tượng này gọi là phản ứng oxi hóa - khử anion [27].

Nguồn gốc của phản ứng oxi hóa - khử anion trong vật liệu oxit phân lớp đã được Ceder và cộng sự chứng minh bằng lý thuyết qua cách sử dụng cấu trúc liên kết cộng hóa trị giữa orbital $3d/4d_{x^2-y^2}$ của cation kim loại và orbital $2p$ của anion O^{2-} liền kề với nó trong mạng tinh thể. Xét cấu trúc của vật liệu Na_xMO_2 , một ion O^{2-} được bao quanh bởi sáu ion lân cận trong đó có 3 cation của kim loại chuyển tiếp và 3 ion Na^+ . Do đó, các orbital $2p$ bao quanh O chủ yếu tham gia vào liên kết loại σ . Theo lý thuyết về quỹ đạo phân tử, những liên kết loại σ này có năng lượng rất thấp, thấp hơn nhiều so với mức Fermi do đó các electron thuộc lớp này rất khó tham gia phản ứng oxi hóa - khử. Tuy nhiên, trong cấu trúc oxit phân lớp giàu Na^+ , một số anion O^{2-} được bao quanh bởi 2 cation của kim loại chuyển tiếp và 4 ion Na^+ . Khi đó liên kết $\text{Na}^+ - \text{O} - \text{Na}^+$ có góc liên kết gần 180° . Trong liên kết này, các orbital $2p$ của anion O^{2-} không tham gia liên kết với orbital d của cation kim loại, chúng trở thành các orbital phi liên kết. Các orbital phi liên kết này có mức năng lượng cao gần bằng mức năng lượng

Fermi, các electron trong nó rất linh động, do đó chúng dễ dàng tham gia vào phản ứng oxi hóa - khử một cách thuận nghịch [53]. Các phản ứng oxi hóa - khử anion trong vật liệu oxit phân lớp giàu Na^+ này đã được quan sát trong các vật liệu Na_2RuO_3 [54], $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-x}\text{SnXO}_3$ [55],...

Với vật liệu oxit phân lớp Na_xMO_2 loại P2 có bản chất thiếu ion Na^+ . Tuy nhiên, các nhà nghiên cứu đã chứng minh có sự góp mặt của phản ứng oxi hóa - khử anion trong các vật liệu P2 – $\text{Na}_{0,66}\text{Mg}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}\text{O}_2$ [56], vật liệu P2- $\text{Na}_{0,72}\text{Li}_{0,24}\text{Mn}_{0,76}\text{O}_2$ [57], vật liệu P2 – $\text{Na}_{0,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$ [58], vật liệu P2 – $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$ [59]. Trong các vật liệu này, phản ứng oxi hóa - khử anion đã diễn ra song song với phản ứng oxi hóa - khử cation tạo ra dung lượng vượt trội. Nguồn gốc của oxi hóa - khử anion này được giải thích thông qua liên kết $\text{Na} - \text{O} - \text{A}$, trong đó A là một kim loại không hoạt động, hoặc một phi kim [56].

Các nghiên cứu gần đây cho thấy, phản ứng oxi hóa - khử anion rất hữu ích trong việc tìm kiếm các vật liệu dương cực cho dung lượng cao vì phản ứng này có thể diễn ra song song với phản ứng oxi hóa - khử cation thông thường để tạo ra dung lượng lớn. Tuy nhiên, quá trình này thường gây ra những biến đổi cấu trúc không thuận nghịch, bao gồm cả các chuyển đổi từ pha phân lớp sang pha spinel và giải phóng khí O_2 , gây mất oxi của mạng tinh thể. Những biến đổi này làm giảm tính thuận nghịch của phản ứng oxi hóa - khử và làm suy yếu độ bền cấu trúc vật liệu. Mặt khác, phản ứng oxi hóa - khử anion thường kém ổn định hơn các phản ứng oxi hóa - khử cation kim loại chuyển tiếp, thường dẫn đến độ trễ điện áp và các phản ứng phụ không mong muốn làm hạn chế tính chu kỳ của vật liệu [27].

1.4. Vật liệu oxit phân lớp gốc mangan

Trong số các vật liệu loại Na_xMO_2 , vật liệu oxit phân lớp gốc Mn, thường có dạng $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (Trong đó M là một hoặc một vài nguyên tố) đã được nghiên cứu rộng rãi nhờ sự kết hợp giữa chi phí thấp, nguồn tài nguyên dồi dào và hoạt động oxi hóa – khử linh hoạt [41].

1.4.1. Ưu điểm của vật liệu oxit phân lớp gốc mangan

Với nhiều ưu điểm nổi trội cả về mặt khoa học lẫn thực tiễn, vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ được coi là loại vật liệu điện cực dương tiềm năng. Cụ thể như sau:

Nguồn nguyên liệu Mn rất dồi dào, giá rẻ, ít độc hại: hàm lượng mangan trong vỏ trái đất rất dồi dào (gấp 11,3 lần Ni và 38,1 lần Co). Nguyên tố này có chi phí thấp, độc tính thấp, thân thiện với môi trường. Do đó, vật liệu này rất phù hợp với phát triển của SIB trên quy mô lớn [41].

Vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ cho dung lượng lý thuyết cao: mangan có hóa trị phong phú và hiệu suất điện hóa cao. Mn có thể có nhiều trạng thái oxi hóa như: Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} và Mn^{7+} và các phản ứng oxi hóa khử của $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ và $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ có thể cung cấp thế oxi hóa khử cao và dung lượng lớn [41].

Vật liệu có cấu trúc tinh thể đa dạng: vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ có nhiều pha tinh thể (P2, O3, α , β ,...) do đó có thể sử dụng linh hoạt nhiều phương pháp tổng hợp hoặc pha tạp để nâng cao hiệu suất điện hóa của vật liệu [41].

Mn hoạt động ở vùng điện thế trung bình: phản ứng oxi hóa – khử chính của vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ xảy ra ở mức điện thế trung bình (~2,5 V- 3,5V). Ở mức điện thế này, cả điện cực dương và chất điện ly đều hoạt động tương đối ổn định, hạn chế được các phản ứng phụ và hiện tượng phân hủy điện ly và giải phóng oxi mạng, vốn là những nguyên nhân chính gây suy giảm dung lượng [41].

1.4.2. Nhược điểm của oxit phân lớp gốc mangan

Bên cạnh những ưu điểm đã được trình bày, vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ vẫn còn tồn tại một số mặt hạn chế như sau:

1.4.2.1. Sự chuyển pha không thuận nghịch

Trong quá trình SIB hoạt động, ion Na^+ liên tục chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu điện cực một cách thuận nghịch. Sự dịch chuyển của ion Na^+ làm lực tương tác Coulomb giữa các ion trong mạng tinh thể ($\text{Na} - \text{O}$, $\text{Na} - \text{Na}$, $\text{O} - \text{O}$) bị thay đổi. Để ổn định cấu trúc tinh thể, lớp oxit kim loại MnO_2 sẽ trượt tương đối với nhau để tạo thành pha mới, pha mới này ổn định hơn về mặt động lực học nhưng kém hơn về mặt điện hóa.

Sự chuyển pha không thuận nghịch là một trong các nguyên nhân chính gây suy giảm dung lượng của vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ thông qua ba cơ chế: (1) Quá trình chuyển đổi cấu trúc thành các pha không hoạt động điện hóa hoặc ít hoạt động hơn (ví dụ pha O2), các pha này có rất ít vị trí lưu trữ Na; (2) Các pha mới được hình thành thường có động học khuếch tán ion Na^+ kém hơn do đường khuếch tán ban đầu bị bóp méo, ít các chỗ trống để ion Na^+ có thể xen vào. Điều này dẫn đến hạn chế sử dụng vật liệu, đặc biệt ở mật độ dòng điện cao; (3) Sự chuyển pha có thể dẫn đến sự di chuyển của ion kim loại Mn vào lớp Na và sự mất oxi trong mạng tinh thể. Hiện tượng này không chỉ làm mất ổn định cấu trúc mà còn thúc đẩy các phản ứng phụ tại giao diện giữa điện cực dương và chất điện phân, cuối cùng làm giảm khả năng lưu trữ điện tích của vật liệu.

Vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ loại P2 khi hoạt động có thể trải qua cả quá trình chuyển pha thuận nghịch và chuyển pha không thuận nghịch. Chuyển pha thuận nghịch ($\text{P2} - \text{P2}'$, $\text{P2} - \text{P3}$ và sự dịch chuyển ion Na^+ giữa các vị trí Na_e và Na_f) là những thay đổi trong cấu trúc tinh thể khi ion Na^+ chèn vào hoặc thoát ra khỏi vật liệu. Với chuyển pha thuận nghịch, sau mỗi chu kỳ, những chuyển pha này có thể phục hồi về trạng thái ban đầu mà không ảnh hưởng nhiều đến tính vẹn toàn cấu trúc của vật liệu. Chuyển pha không thuận nghịch ($\text{P2} - \text{O2}$, $\text{P2} - \text{P3}'$, méo mạng tinh thể, sự hình thành pha spinel hoặc pha vô định hình) xảy ra khi vật liệu hoạt động ở mức điện thế cao hoặc Na bị khử sâu. Do vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ loại P2 có cấu trúc phù hợp với sự dịch chuyển của ion Na^+ nên động học khuếch tán ion Na^+ tương đối lớn, nhưng khả năng xảy ra các chuyển pha không thuận nghịch là đáng kể. Nguyên nhân của hiện tượng này là do trong cấu trúc của vật liệu loại này ion Na^+ có thể chiếm cả vị trí Na_e và Na_f . Lực đẩy giữa Na_e và Na_f tương đối lớn, lực đẩy này gây ra sự sắp xếp hỗn loạn của các vị trí thiếu Na^+ dẫn đến sự chuyển pha. Hơn nữa, ở mức điện áp cao các bát diện MnO_6 có xu hướng quay góc $\pi/3$ làm pha P2 chuyển sang pha O2, dẫn đến mạng tinh thể bị co lại, khoảng cách giữa các lớp oxit MnO_2 giảm đi, làm giảm khả năng di chuyển của ion Na^+ dẫn đến giảm hiệu suất điện hóa. Ngoài ra, sự thay đổi thể tích vật liệu còn có thể gây ra hỏng hóc cấu trúc, dẫn đến suy giảm dung lượng nhanh [41].

Tương tự vật liệu loại P2, vật liệu loại P3 khi hoạt động cũng trải qua cả quá trình chuyển pha thuận nghịch và chuyển pha không thuận nghịch. Quá trình chuyển pha thuận nghịch chủ yếu là từ loại O3 – P3. Nguyên nhân của quá trình này là do khi ion Na^+ chèn vào hoặc thoát ra khỏi vật liệu, để duy trì sự ổn định, lớp MnO_2 sẽ trượt tương đối để tạo thành cấu trúc P3 với sự xếp chồng oxi khác đi ($\text{ABC} \rightarrow \text{ABB}$). Với chuyển pha này, trong một chu kỳ sạc/xả, khi ion Na^+ chèn vào hoặc thoát ra, thể tích ô đơn vị cũng nở ra và co lại một cách thuận nghịch. Tuy nhiên, quá trình chuyển pha thuận nghịch này có thể trở nên phức tạp. Đó là khi ion Na^+ di chuyển đến nhiều vị trí khác nhau (tứ diện, bát diện, lăng trụ) làm phát sinh nhiều quá trình chuyển pha con xảy ra đồng thời. Kết quả làm giảm tốc độ khuếch tán ion Na^+ . Ở điện áp cao hoặc khi khử Na sâu, các chuyển pha không thuận nghịch thường xuyên xảy ra. Các chuyển pha không thuận nghịch thường quan sát thấy là chuyển pha từ $\text{O3} \rightarrow \text{P3}'$, $\text{O3} \rightarrow \text{O3}'$, ... Các chuyển pha không thuận nghịch làm giảm vị trí lưu giữ ion Na^+ , cản trở sự dịch chuyển của ion Na^+ gây ra suy giảm dung lượng của vật liệu. Ngoài ra, sự chuyển pha không thuận nghịch còn là nguyên nhân kích hoạt các phản ứng phụ gây mất oxi, làm suy thoái cấu trúc, ảnh hưởng trầm trọng đến tính chu kỳ của vật liệu [27].

Như vậy, quá trình chuyển pha không thuận nghịch là một trong những hạn chế lớn nhất của vật liệu oxit phân lớp gốc Mn. Do đó, cần nghiên cứu các biện pháp để hạn chế các chuyển pha này nhằm tăng tính chu kỳ và tuổi thọ của vật liệu Na_xMnO_2 .

1.4.2.2. Hiệu ứng Jahn – Teller

Hiệu ứng Jahn – Teller là sự biến dạng cấu trúc trong vật liệu oxit phân lớp gốc Mn do sự phân bố electron không đối xứng trong các ion Mn^{3+} . Hiệu ứng này gây ảnh hưởng tiêu cực đến cấu trúc tinh thể và tính chất điện hóa của vật liệu.

Trong bát diện MnO_6 , ion Mn^{3+} (có cấu hình d^4), các orbital e_g (d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$) bị lấp đầy 1 phần, do đó hệ ở trạng thái năng lượng cao. Trạng thái này không bền, để giảm năng lượng và đưa hệ về trạng thái ổn định, mạng tinh thể của vật liệu bị biến dạng. Cụ thể orbital d_{z^2} của Mn^{3+} có thể chứa nhiều electron hơn, làm cho liên kết Mn – O kéo dài bất thường theo trục z và bị nén ngắn lại trong mặt phẳng xy. Kết quả, bát diện MnO_6 bị méo đi, mất đi tính đối xứng ban đầu, gây ảnh hưởng đến độ ổn định của tinh thể [41].

Khi SIB thực hiện quá trình nạp/xả, các phản ứng oxi hóa - khử $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ diễn ra liên tục, nên hiệu ứng Jahn – Teller xuất hiện lặp đi lặp lại nhiều lần, dẫn đến tích tụ ứng suất và biến dạng cấu trúc tại các vùng vật liệu. Khi biến dạng này đạt đến một mức độ nhất định, nó tiếp tục gây ra một loạt các thay đổi trong cấu trúc tinh thể như sự trượt giữa các lớp, sự chuyển pha và gây ra các hư hỏng trong tinh thể [60]. Ngoài ra, sự biến dạng của liên kết Mn – O gây ra bởi Mn^{3+} có thể làm sụp đổ cấu trúc bát diện, biến đổi cấu trúc lớp của vật liệu thành pha spinel hoặc pha vô định hình, làm suy giảm trầm trọng tính chất điện hóa của vật liệu. Mặt khác, hiệu ứng Jahn – Teller cũng làm thay đổi các con đường khuếch tán của ion Na^+ , khiến đường dẫn ion bị uốn cong hoặc tắc nghẽn. Điều này làm giảm động học khuếch tán ion Na^+ , dẫn đến giảm dung lượng cũng như tính chu kỳ của vật liệu. Hơn nữa, ứng suất do biến dạng có thể gây ra các vết nứt nhỏ, làm trầm trọng thêm các phản ứng phụ tại giao diện giữa điện cực và chất điện phân. Kết quả làm giảm độ ổn định của chu kỳ. Càng nhiều ion Mn^{3+} , hiệu ứng Jahn – Teller càng rõ rệt. Do đó, để hạn chế hiệu ứng này cần phải nghiên cứu để làm giảm thiểu sự có mặt của ion Mn^{3+} [41].

1.4.2.3. Sự suy thoái của giao diện

Giao diện là nơi tiếp xúc giữa điện cực dương và chất điện phân. Trong quá trình nạp/xả, đặc biệt ở điện áp cao và trạng thái khử Na sâu, một loạt các hiện tượng

phức tạp xảy ra gây suy thoái giao diện, dẫn đến sự mất ổn định cấu trúc trên bề mặt điện cực và làm suy giảm tính chất điện hóa của vật liệu [27]. Nguyên nhân dẫn đến những suy thoái giao diện bao gồm các yếu tố sau:

Chất điện phân bị phân hủy và tạo ra sản phẩm phụ: khi điện áp hoạt động cao, các phân tử chất điện phân (như dung môi cacbonat) bị oxi hóa và phân hủy, tạo ra các sản phẩm phụ như NaF, Na₂CO₃, NaOH,... Các sản phẩm phụ này bám vào bề mặt điện cực dương, tạo thành màng SEI không đồng nhất, màng này cản trở sự dịch chuyển của ion Na⁺, đồng thời phản ứng thêm với chất điện phân hoặc vật liệu dương cực tạo ra thêm nhiều chất không ổn định và đẩy nhanh hơn quá trình thoái hóa giao diện [60].

Mạng tinh thể bị thoái hóa kèm theo hiện tượng giải phóng oxi trong mạng tinh thể: ở khoảng điện áp cao hoặc hàm lượng Na thấp, phản ứng oxi hóa – khử của Mn³⁺/ Mn⁴⁺ có thể gây ra sự giải phóng oxi từ mạng tinh thể dẫn đến sự méo mạng tinh thể, thậm chí biến cấu trúc mạng tinh thể thành vô định hình. Mặt khác, khi O₂ thoát ra, các vị trí khuyết anion O²⁻ trong mạng tinh thể gây ra sự chuyển pha trên bề mặt dương cực, dẫn đến hình thành pha spinel hoặc các pha không ổn định khác, làm trầm trọng thêm sự mất ổn định giao diện [60].

Hiện tượng hòa tan của ion Mn²⁺: khi điện áp hoạt động cao, chất điện phân bị phân hủy tạo ra các sản phẩm phụ. Một số sản phẩm phụ có tính axit (như HF) có thể tác động vào liên kết Mn – O gây ra phản ứng:



Mn²⁺ được tạo ra dễ khuếch tán ra bề ngoài mặt của điện cực dương và có độ hòa tan cao nên dễ dàng tan vào chất điện phân, gây mất mát cation hoạt động làm dung lượng bị suy giảm nhanh [41].

Sự xuất hiện các vết nứt trên bề mặt dương cực: sự thay đổi thể tích trong quá trình ion Na⁺ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu dương cực có thể tạo ra các vết nứt nhỏ trên bề mặt dương cực. Các vết nứt này làm tăng diện tích tiếp xúc của điện cực dương với chất điện phân, làm đẩy nhanh các phản ứng phụ khiến sự thoái hóa giao diện càng trầm trọng hơn. Các vết nứt nhỏ này có thể lan truyền vào sâu bên trong vật liệu dương cực. Khi các vết nứt sâu hơn, chúng phá vỡ tính vẹn toàn cấu trúc dẫn đến sự cô lập điện của vật liệu hoạt động. Hơn nữa, sự lan truyền vết nứt tạo điều kiện cho chất điện phân thâm nhập vào sâu hơn. Điều này làm phát sinh ra thêm nhiều phản ứng phụ và còn dẫn đến sự hình thành các vùng không hoạt động điện hóa. Kết quả, điện cực dương mất dần vật liệu hoạt động điện hóa, cuối cùng dẫn đến suy giảm dung lượng [41].

Sự chuyển pha và phân bố mất trật tự của ion Na^+ trong mạng tinh thể: ở điện áp cao, khi ion Na^+ thoát ra khỏi cấu trúc nhiễu, vật liệu dương cực có thể chuyển từ pha phân lớp sang pha spinel hoặc pha vô định hình. Sự chuyển pha này phá vỡ các con đường dẫn điện và khuếch tán ion của vật liệu dương cực, tạo thành “lớp chết” làm giảm diện tích hoạt động của điện cực và tăng cường phản ứng phụ trên bề mặt tiếp xúc. Ngoài ra, trong quá trình ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu điện cực, các ion Na^+ còn lại trong cấu trúc và các lỗ trống có thể sắp xếp hỗn loạn, gây ra biến dạng mạng tinh thể và mất ổn định cấu trúc giao diện. Từ đó, đẩy nhanh quá trình hình thành vết nứt [60].

Sự ảnh hưởng của điện áp cao: Điện áp cao làm tăng mật độ năng lượng của pin nhưng cũng đẩy nhanh quá trình phân hủy chất điện phân, giải phóng oxi, làm hòa tan kim loại Mn và chuyển pha bề mặt, dẫn đến suy giảm giao diện [60].

Khi SIB hoạt động, các yếu tố gây suy thoái giao diện này tương tác với nhau, làm giảm khả năng vận chuyển của ion Na^+ , giảm khả năng sử dụng vật liệu hoạt động dẫn đến mất mát dung lượng, giảm tính chu kỳ, vốn là những nguyên nhân chính gây suy giảm tính chất điện hóa của vật liệu.

1.4.2.3. Sự ổn định không khí kém

Vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ có tính hút ẩm. Do đó, quá trình tổng hợp, vận chuyển và bảo quản của vật liệu tương đối phức tạp [3]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, trong môi trường ẩm ướt, ion Na^+ di chuyển giữa các lớp MnO_2 sẽ tương tác với các phân tử nước xâm nhập để tạo ra NaOH. Trong khi đó, các lớp Na tiếp xúc với không khí sẽ hấp thụ CO_2 , dẫn đến hình thành Na_2CO_3 . Na_2CO_3 và NaOH được tạo ra sẽ bám trên bề mặt điện cực dương. Do các chất này là chất cách điện nên sự có mặt của chúng làm tăng điện trở truyền điện tích và làm giảm tính chất điện hóa của vật liệu [41].

Ngoài ra, NaOH được tạo ra còn có thể phản ứng với chất kết dính PVDF để tạo ra NaF, làm giảm tính kết dính của PVDF. Kết quả, làm cho các hạt bị kết tụ và hỗn hợp vật liệu điện cực bị đông đặc, dẫn đến điện cực bị tách lớp và bong tróc sau khi sấy, ảnh hưởng nghiêm trọng đến quá trình chuẩn bị điện cực. Mặt khác, chất kiềm này còn có thể ăn mòn, làm hỏng bộ thu của dòng điện bằng Al, làm suy giảm độ bền cơ học và tính vẹn toàn của điện cực gây ảnh hưởng đến hiệu suất pin [27]. Hơn nữa, trong quá trình sạc/xả, sự phân hủy các muối còn sót lại trên bề mặt dương cực có thể giải phóng các khí như CO_2 , CO, dẫn đến pin bị phồng lên và gây ra nguy cơ nổ. Vì vậy, quá trình tổng hợp, vận chuyển và lưu trữ vật liệu oxit phân lớp gốc

Mn phải được kiểm soát thật chặt chẽ môi trường khí. Các kỹ thuật thực hiện lắp, ghép pin cũng đòi hỏi điều kiện khô hoặc trơ, dẫn đến chi phí cao hơn và giảm khả năng cạnh tranh thương mại [3].

Như vậy, mặc dù vật liệu Na_xMnO_2 có nhiều ưu điểm, hứa hẹn có thể trở thành vật liệu dương cực tiềm năng cho SIB song bản thân nó vẫn tồn tại nhiều mặt hạn chế. Để khai thác hết tiềm năng của vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ cần phải tiếp tục nghiên cứu để khắc phục những hạn chế này.

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

Mặc dù vật liệu oxit phân lớp gốc mangan có nhiều ưu điểm như dung lượng cao và điện thế hoạt động phù hợp, song các hạn chế liên quan đến sự chuyển pha không thuận nghịch, hiệu ứng Jahn – Teller, sự ổn định kém trong không khí cùng với sự suy thoái bề mặt điện cực dương đã làm suy giảm tính ổn định của cấu trúc dẫn đến dung lượng bị suy giảm nhanh. Để có thể khai thác tối đa tiềm năng của vật liệu oxit phân lớp gốc mangan, các nhà khoa học đã và đang tìm kiếm các biện pháp hiệu quả để nâng cao tính chất điện hóa và hiệu suất chu kỳ của vật liệu. Rất nhiều các kỹ thuật khác nhau đã được đề xuất và nghiên cứu. Trong số các kỹ thuật đó, có 4 hướng tiếp cận cơ bản và triển vọng nhất bao gồm: (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) Ứng dụng phủ lớp bề mặt. Các phương pháp này cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu thông qua các cơ chế khác nhau, chúng không chỉ khắc phục từng nhược điểm riêng lẻ mà còn bổ sung cho nhau, góp phần tạo nền tảng cho sự phát triển của vật liệu dương cực dành cho SIB.

1.4.3.1. Tổng hợp vật liệu tích hợp pha

Tổng hợp vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ có pha hỗn hợp mang lại những cải thiện đáng kể về hiệu suất điện hóa của vật liệu. Do mỗi cấu trúc pha đều có những ưu điểm và mặt hạn chế riêng, nên việc tích hợp các pha trong cùng một vật liệu có thể khai thác được những ưu điểm của từng cấu trúc tinh thể.

Tích hợp pha P2/P3: vật liệu oxit phân lớp gốc mangan loại P2 có động học khuếch tán ion Na^+ nhanh, nhưng dung lượng thấp, trong khi P3 có khoảng cách giữa các lớp lớn nhưng độ ổn định kém. Sự kết hợp giữa hai pha giúp tăng cường khả năng di chuyển của ion Na^+ đồng thời làm giảm các chuyển pha không thuận nghịch và biến dạng mạng tinh thể. Kết quả dung lượng và độ ổn định đều được cải thiện [61].

Tích hợp pha P2/O3: vật liệu oxit phân lớp gốc mangan loại P2 có động học khuếch tán nhanh nhưng dung lượng thấp, trong khi vật liệu O3 cho dung lượng cao

nhưng độ ổn định lại kém. Hợp chất tích hợp pha P2/O3 sẽ kết hợp các ưu điểm của cả hai loại vật liệu, pha P2 sẽ cung cấp con đường khuếch tán, pha O3 tăng cường dung lượng đồng thời ức chế các phản ứng phụ, từ đó tăng cường tính chất điện hóa của vật liệu. Kết quả, hợp chất này đạt được sự cân bằng giữa mật độ năng lượng và độ ổn định chu kỳ [61].

Tích hợp pha P3/O3: vật liệu oxit phân lớp gốc mangan loại P3 có khoảng cách giữa các lớp lớn hơn nên thuận lợi cho sự dịch chuyển của ion Na^+ . Tuy nhiên, chúng dễ bị thay đổi pha và độ bền chu kỳ kém hơn. Mặt khác vật liệu O3 cung cấp dung lượng ban đầu lớn nhưng động học khuếch tán và độ ổn định chu kỳ kém hơn. Sự kết hợp của hai pha này giúp tăng cường khả năng khuếch tán ion Na^+ và cải thiện tính chu kỳ của vật liệu [61].

Tích hợp pha P2/đường hầm: vật liệu oxit phân lớp gốc mangan cấu trúc đường hầm có độ ổn định chu kỳ và tốc độ nạp/xả lớn nhưng tính thuận nghịch của chúng tương đối thấp. Trong khi vật liệu loại P2 cho dung lượng cao hơn nhưng độ ổn định chu kỳ lại kém hơn. Khi kết hợp cả hai pha này, pha P2 cung cấp đường dẫn ion trong khi pha đường hầm sẽ tăng cường độ ổn định cơ học đồng thời ức chế sự chuyển pha không thuận nghịch. Kết quả, vật liệu tích hợp pha đạt được sự cân bằng giữa dung lượng và độ ổn định [61].

Mặc dù vật liệu tích hợp pha có nhiều ưu điểm song việc thực hiện kỹ thuật này gặp nhiều khó khăn do chưa hiểu rõ cơ chế liên quan giữa cấu trúc và tính chất của vật liệu này cũng như sự tương thích giữa các pha. Mặt khác, quy trình tổng hợp vật liệu phức tạp, rất khó để kiểm soát sự tồn tại đồng thời của nhiều pha ổn định. Hơn nữa, cơ chế điện hóa của vật liệu này phức tạp, nhiều điểm chưa giải thích được. Do đó, cần có thêm nhiều các nghiên cứu về kỹ thuật này để có thể tạo ra nhiều vật liệu mới tiềm năng cho SIB.

1.4.3.2. Kiểm soát hình thái và cấu trúc hạt

Trong quá trình sạc/xả, các ion Na^+ liên tục chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu điện cực dương. Với vật liệu oxit phân lớp gốc Mn, quá trình này bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như: cấu trúc lớp, hình thái và sự sắp xếp các hạt bên trong vật liệu điện cực,... Trong số các yếu tố đó, kích thước hạt là yếu tố đặc biệt quan trọng vì nó ảnh hưởng trực tiếp đến sự di chuyển của ion Na^+ , một trong những yếu tố chính quyết định tính chất điện hóa của vật liệu [62]. Bảng 1.4 cung cấp thông tin về kích thước hạt (D) của một số vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ điển hình được tổng hợp bằng các phương pháp truyền thống [62].

Bảng 1.4 . Kích thước hạt của một số oxit phân lớp gốc Mn điển hình [62]

Vật liệu	Phương pháp tổng hợp	Môi trường xử lý nhiệt	D (μm)	TLTK
$\text{Na}_{0,653}\text{Mn}_{0,929}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	O_2	3 - 4	[63]
$\text{Na}_{0,8}\text{Mg}_{0,13}(\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mg}_{0,07})\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	O_2	3 - 8	[64]
$\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{7/9}\text{Mg}_{1/9}\text{O}_2$	Sol - gel	O_2	2 - 5	[65]
$\text{NaLi}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	Không khí	3 - 4	[66]
$\text{Na}_2\text{Ru}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$	Phản ứng pha rắn	Không khí	3 - 5	[67]
$\text{Na}_2\text{Ru}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	Phản ứng pha rắn	Không khí	3 - 8	[68]
$\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$	Sol - gel	Không khí	3 - 8	[69]

Nghiên cứu gần đây cho thấy, vật liệu có kích thước các hạt lớn thường có diện tích bề mặt tiếp xúc với chất điện phân nhỏ hơn, điều này gây khó khăn cho quá trình ion Na^+ chèn vào/ thoát ra khỏi điện cực, dẫn đến giảm dung lượng. Mặt khác, khi kích thước các hạt lớn, chiều dài đường khuếch tán dài hơn, làm giảm động học khuếch tán của ion Na^+ . Đồng thời, các hạt cũng khó sắp xếp một cách chặt chẽ và có thể tạo ra những khoảng trống, ảnh hưởng đến sự dịch chuyển của ion Na^+ , dẫn đến giảm tính chất điện hóa. Để kiểm soát được kích thước các hạt, các nghiên cứu hiện nay đang hướng tới việc kiểm soát các kỹ thuật tổng hợp nhằm giảm kích thước của các hạt vật liệu dương cực đến cỡ nano. Có nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp vật liệu dương cực, mỗi phương pháp sẽ tạo ra các hạt vật liệu với kích thước khác nhau. Trong khi phương pháp phản ứng pha rắn tạo ra các hạt có kích thước tương đối lớn, cỡ khoảng từ 2 – 6 μm , thì phương pháp sol-gel cho các hạt kích thước khoảng 1 – 3 μm và kỹ thuật đồng kết tủa có thể giảm kích thước hạt xuống dưới 1 μm ,...[62].

Bên cạnh việc kiểm soát kỹ thuật tổng hợp vật liệu, pha tạp nguyên tố cũng được coi là phương pháp tiềm năng để giảm kích thước hạt. Nghiên cứu của Liu và đồng nghiệp đã chứng minh việc pha tạp Mn^{4+} vào Na_2RuO_3 có thể làm giảm hằng số mạng và giảm kích thước hạt. Hạt $\text{Na}_2\text{Ru}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ tổng hợp được có kích thước giảm ~10 μm so với các hạt Na_2RuO_3 ban đầu [68]. Một nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng, nếu pha Zn^{2+} vào $\text{Na}_{0,833}\text{Li}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ có thể giảm kích thước hạt xuống 3 lần đồng thời cải thiện hiệu suất chu trình của vật liệu [70].

Mặc dù phương pháp giảm kích thước hạt đã được chứng minh là phương pháp hiệu quả để cải thiện dung lượng của vật liệu, nhưng kích thước hạt quá nhỏ thì diện tích tiếp xúc của bề mặt vật liệu với chất điện phân lớn, làm gia tăng các phản ứng phụ tại giao diện. Kết quả là lớp SEI dày lên, ngăn cản chuyển động của ion Na^+ ,

đồng thời đẩy nhanh quá trình thoái hóa giao diện và làm giảm tuổi thọ của vật liệu. Ngoài ra, để tạo ra được các hạt có kích thước nano đồng đều đòi hỏi các kỹ thuật và công nghệ tổng hợp phức tạp dẫn đến tăng chi phí sản xuất, giảm khả năng cạnh tranh thương mại. Do đó, kiểm soát kích thước hạt phù hợp, đảm bảo cân bằng giữa khả năng khuếch tán ion Na^+ và phản ứng phụ tại bề mặt giao diện là một trong các yếu tố quan trọng nhất khi nghiên cứu về vật liệu oxit phân lớp gốc Mn [60].

1.4.3.2. Phủ bề mặt

Phủ một lớp mỏng lên bề mặt của oxit phân lớp gốc Mn là biện pháp đã được chứng minh là hiệu quả để tăng cường tính chất điện hóa của vật liệu oxit phân lớp gốc Mn thông qua ba cơ chế: (1) Lớp phủ có thể hoạt động như một lớp bảo vệ điện cực và tránh các phản ứng bất lợi khi điện cực tiếp xúc trực tiếp với chất điện phân; (2) Lớp phủ bề mặt làm giảm các chuyển pha không thuận nghịch trong vật liệu dương cực; (3) Lớp phủ có thể làm giảm nứt hạt. Để đạt hiệu quả, lớp phủ phải tương thích với chất điện phân trong dải điện áp hoạt động của pin và phải có động học khuếch tán ion Na^+ cao [71].

Đã có nhiều nghiên cứu thực nghiệm được thực hiện để chứng minh hiệu quả của phương pháp này. Vật liệu $\text{P2-Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$ được phủ lớp $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ có tính chất điện hóa được cải thiện rõ rệt [72]. Vật liệu $\text{P2-Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$ được phủ một lớp Al_2O_3 . Kết quả đã chứng minh, lớp phủ này giúp tăng hiệu suất chu kỳ từ 26,8% lên 73,2% (sau 100 chu kỳ) so với vật liệu chưa phủ [73]. Vật liệu $\text{P3-Na}_{0,65}\text{Mn}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_2$ được phủ lớp phosphate kim loại cho hiệu suất chu kỳ vượt trội [74]. Vật liệu $\text{P2-Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$ khi được phủ lớp NaPO_3 đã tăng hiệu suất chu kỳ từ 72,3% lên 80% (sau 50 chu kỳ) so với vật liệu không được phủ [75].

1.4.3.3. Thay đổi thành phần hóa học

Một trong những phương pháp nhằm tối ưu hóa hiệu suất của vật liệu oxit phân lớp gốc Mn là pha thêm vào hợp chất các nguyên tố hóa học khác. Trong phương pháp này, các ion cụ thể được đưa vào giữa các lớp MnO_2 , hoặc các lớp kim loại kiềm Na thông qua việc pha tạp. Kết quả, cấu trúc của vật liệu được điều chỉnh lại và tính chất lý, hóa của vật liệu cũng thay đổi theo.

Các nghiên cứu đã chứng minh, pha tạp có thể thay đổi khoảng cách giữa các lớp, tăng cường độ ổn định và cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu. Pha tạp có thể phân thành ba loại: pha tạp cation kim loại (Ni, Co, Fe, Cu, Nb, Li, Mg, K, Al, Ca, Nb, Sn,...), pha tạp anion phi kim (F, B, Cl,...) và đồng pha tạp cation và anion. Mỗi một loại pha tạp đều có vai trò riêng đóng góp vào việc cải thiện tính chất điện hóa

của vật liệu. Cụ thể: pha tạp cation kim loại có thể làm ổn định cấu trúc tinh thể, làm giảm hiện tượng chuyển pha không thuận nghịch. Đồng thời, pha tạp cation cũng có thể làm tăng điện áp hoạt động bằng cách kích thích phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch của oxi hoặc tạo ra quá trình oxi hóa khử mới dựa trên kim loại chuyển tiếp mới làm tăng điện áp hoạt động giúp tăng cường khả năng lưu trữ của vật liệu dương cực. Ngoài ra, pha tạp cation còn giúp điều chỉnh khoảng cách giữa các lớp oxit MnO_2 và cải thiện động học khuếch tán ion Na^+ [76]. Pha tạp anion phi kim giúp cải thiện độ dẫn điện và giảm phân cực và tăng điện áp làm việc [27]. Pha tạp đa nguyên tố cho phép tối ưu hóa trên cơ chế hiệp đồng đa chiều, nâng cao hơn nữa hiệu suất toàn diện của vật liệu $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ [44].

Pha tạp cation kim loại

Pha tạp cation Li: vì kích thước của Li tương tự như kích thước của Mn, nên các ion Li^+ thường được pha tạp vào vị trí của Mn. Các nghiên cứu cho thấy, việc pha tạp thêm ion Li^+ giúp ổn định cấu trúc lớp, giảm hiện tượng trượt của các lớp MnO_2 từ đó ức chế các quá trình chuyển pha bất lợi và cải thiện sự khuếch tán của ion Na^+ . Ngoài ra, việc pha tạp ion Li^+ còn được chứng minh là yếu tố giúp ổn định phản ứng oxi hóa – khử cation, hạn chế mất O_2 và giảm thiểu các phản ứng phụ tại bề mặt giao diện. Mặt khác, sự có mặt của Li nâng mức oxi hóa của Mn lên Mn^{+4} , qua đó hạn chế được hiệu ứng Jahn – Teller, giảm thiểu sự suy thoái cấu trúc và cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu [28].

Các nghiên cứu thực nghiệm đã chứng minh hiệu quả rõ rệt của phương pháp này. Vật liệu P2- $\text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,18}\text{Fe}_{0,12}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_2$ do Yang và cộng sự tổng hợp cho dung lượng 190 mAh.g^{-1} cùng với độ ổn định chu kỳ cao [4], vật liệu $\text{Na}_{0,85}\text{Li}_{0,12}\text{Ni}_{0,22}\text{Mn}_{0,66}\text{O}_2$ cho hiệu suất chu kỳ lớn, vật liệu này có thể duy trì đến 85,6% dung lượng sau 100 chu kỳ [5]. Vật liệu $\text{Na}_{1,0}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,7}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ đạt dung lượng 163 mAh.g^{-1} và dung lượng giữ lại đến 97% sau 50 chu kỳ [28]. Vật liệu P2- $\text{Na}_{0,6}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$ cho dung lượng cao tới 190 mAh.g^{-1} , dung lượng này cao hơn 20% so với vật liệu gốc $\text{Na}_{0,6}\text{MnO}_2$ khi chưa pha tạp Li [6]. Trong nghiên cứu của Li và cộng sự, các vật liệu dương cực được pha tạp ion Li^+ với các hàm lượng khác nhau: $\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,05}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,95}\text{Li}_{0,15}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$. Kết quả cho thấy, so với vật liệu ban đầu chưa pha thêm Li, các vật liệu có dung lượng tăng dần theo hàm lượng Li được pha tạp, cụ thể là từ 127,7190 mAh.g^{-1} (với vật liệu $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_2$) lên 135,9190 mAh.g^{-1} (với vật liệu $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$) và hiệu suất chu kỳ được tăng lên tương ứng từ 14,9 lên 64,6 % [7]. Các kết quả nghiên cứu trên đã chứng minh, việc đưa ion Li^+ vào cấu trúc $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ là một biện pháp hiệu quả để cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu.

Trong vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂, Li⁺ đóng vai trò như một tác nhân ổn định cấu trúc, giúp ổn định cấu trúc, giảm biến dạng mạng tinh thể. Nhờ đó, vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ thể cải thiện rõ rệt hiệu suất chu kỳ so với vật liệu nền Na_xMnO₂.

Pha tạp Cu: Việc đưa Cu²⁺ vào cấu trúc của vật liệu Na_xMn_{1-y}M_yO₂ đã được chứng minh là hiệu quả trong việc ngăn chặn các quá trình chuyển pha không thuận nghịch, ức chế hiệu ứng Jahn – Teller, đồng thời cải thiện động học khuếch tán ion Na⁺ [77]. Trong nghiên cứu của Jiang, khi pha tạp thêm Cu, vật liệu Na_{2,3}Cu_{1,1}Mn₂O₇ có hiệu suất chu kỳ vượt trội, vật này có thể giữ lại 95,8% dung lượng ban đầu sau 1000 chu kỳ sạc xả [78].

Pha tạp Al: Thử nghiệm đã chứng minh pha tạp Al mang lại hiệu quả rõ rệt trong việc cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu do liên kết mạnh giữa Al và O₂ có thể hạn chế quá trình chuyển pha P2 – O2, từ đó cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu. Zhang và các cộng sự đã chứng minh, việc pha tạp Al vào vật liệu P2-Na_{0,67}Fe_{0,5}Mn_{0,45}Al_{0,05}O₂ đã mở rộng khoảng cách giữa các lớp oxit kim loại do đó cải thiện tốc độ di chuyển của ion Na⁺. Đồng thời, biện pháp này cũng ngăn chặn hiệu quả biến dạng Jahn – Teller và các chuyển pha phức tạp. Kết quả cả dung lượng và hiệu suất chu kỳ đều được cải thiện rõ rệt [79].

Pha tạp K: Khi K được pha tạp vào vật liệu oxit phân lớp gốc Mn, do bán kính của K⁺ (~ 1,38 Å) lớn hơn bán kính Na⁺ (~ 1,02 Å) nên nó có thể chèn vào giữa các lớp MnO₂ và hoạt động giống như một “trụ đỡ” giúp mở rộng và cố định khoảng cách giữa các lớp, giảm sự trượt lớp hoặc chuyển đổi cấu trúc trong quá trình ion Na⁺ chèn vào hoặc thoát ra khỏi vật liệu, do đó cấu trúc vật liệu ổn định hơn và hiệu suất chu kỳ được cải thiện. Đồng thời, sự có mặt của K⁺ cũng giúp tăng cường liên kết Mn – O và cải thiện hiệu quả khuếch tán và trao đổi ion Na⁺, giúp quá trình nạp/xả diễn ra dễ dàng hơn dẫn đến dung lượng tốt hơn [80].

Pha tạp Co: các nghiên cứu thực nghiệm đã chứng minh, việc pha thêm Co³⁺ làm ngắn chiều dài liên kết Mn – O, làm lực liên kết nội mạng tinh thể tăng lên giúp cho cấu trúc ổn định hơn và ngăn chặn các chuyển pha bất lợi. Đồng thời, sự có mặt của Co³⁺ cũng làm tăng khoảng cách giữa các lớp oxit kim loại, tạo điều kiện thuận lợi cho ion Na⁺ di chuyển bên trong vật liệu [81]. Ngoài ra Liu và các cộng sự cũng chứng minh Co³⁺ có khả năng làm tăng độ dẫn điện tử của vật liệu, giúp quá trình oxi hóa – khử diễn ra hiệu quả hơn [23]. Do đó, cả công suất riêng ban đầu và độ ổn định của chu kỳ đều được cải thiện rất nhiều.

Đã có rất nhiều các nghiên cứu thực nghiệm chứng minh hiệu quả rõ rệt

của phương pháp pha tạp Co. Vật liệu P2-Na_{0,67}Co_{0,5}Mn_{0,5}O₂ cho dung lượng 147 mAh g⁻¹ và hiệu suất chu kỳ vượt trội (~ 100 % sau 100 chu kỳ nạp/xả) [82]. Ngoài ra, kết quả XRD của vật liệu đã chứng minh trong quá trình điện hóa không có sự chuyển pha. Điều này đã chứng minh độ ổn định của cấu trúc khi pha tạp thêm Co vào vật liệu [82]. Vật liệu P2-NaCo_{0,5}Mn_{0,5}O₂ cho dung lượng đạt 124,3 mAhg⁻¹ với hiệu suất chu kỳ đạt tới 97% sau 100 chu kỳ [83]. Vật liệu đa pha O3/P2- Na_{0,66}Mn_{0,5}Co_{0,5}O₂ đạt dung lượng cao tới 156,1 mAh g⁻¹ và khả năng duy trì dung lượng ~ 91 % sau 100 chu kỳ [84]. Vật liệu P2-Na_xCo_{0,7}Mn_{0,3}O₂ có dung lượng đạt 119 mAh g⁻¹, khả năng duy trì dung lượng là 84 % sau 150 chu kỳ [85].

Pha tạp Zn: Khi pha tạp ion Zn²⁺ vào vật liệu Na_xMn_{1-y}M_yO₂, ion Zn²⁺ tác động vào các orbital 2p không liên kết của O₂, từ đó kích hoạt phản ứng oxi hóa – khử anion của oxi giúp bổ sung dung lượng cho vật liệu. Đồng thời, Zn²⁺ cũng ức chế sự trượt lớp của MnO₂, giúp tăng cường độ ổn định của cấu trúc. Ngoài ra, khi tăng hàm lượng ion Zn²⁺ lên cao cũng có thể tạo thành lớp bảo vệ bề mặt, kéo dài tuổi thọ chu kỳ cho vật liệu. Vật liệu P2-Na_{0,67}Mn_{0,7}Zn_{0,3}O₂ trong nghiên cứu của A. Konarov có dung lượng phóng điện cao tới 190 mAh g⁻¹. Dung lượng của vật liệu đạt được giá trị vượt trội do Zn đã kích hoạt phản ứng oxi hóa khử của oxy (O²⁻/O¹⁻) tạo ra dung lượng tăng thêm cho vật liệu [86]. Vật liệu P2 Na_{0,66}Ni_{0,33-x}Zn_xMn_{0,67}O₂ (với x = 0; 0,07; 0,14) trong nghiên cứu của Xuehang có thể cung cấp dung lượng tới 132 mAh g⁻¹ ở mật độ dòng 12 mA g⁻¹ và hiệu suất chu kỳ đạt 89 % sau 30 chu kỳ [87]. Tuy nhiên, việc pha tạp ion Zn²⁺ vào vật liệu Na_xMn_{1-y}M_yO₂ dù mang lại dung lượng cao nhưng phản ứng oxi hóa - khử anion của oxi có tính thuận nghịch kém, dẫn đến hiệu suất chu kỳ của vật liệu còn nhiều hạn chế [88].

Pha tạp Ni: Khi pha tạp Ni²⁺ vào vật liệu Na_xMn_{1-y}M_yO₂, ion Ni²⁺ hoạt động như một chất hoạt động điện hóa, góp phần vào các phản ứng oxi hóa khử và cải thiện độ dẫn điện tử. Ngoài ra, liên kết Ni – O ổn định hơn liên kết Mn – O nên pha tạp Ni giúp cấu trúc mạng tinh thể ổn định, hạn chế sự trượt lớp của các lớp MnO₂ do đó giảm được những chuyển pha bất lợi. Đồng thời sự có mặt của Ni²⁺ cũng làm giảm hiệu ứng Jahn – Teller Kết quả, tính chất điện hóa của vật được cải thiện đáng kể [89].

Pha tạp anion phi kim

Các nguyên tố phi kim (B, F,...) thường có khối lượng nguyên tử tương đối nhỏ nên chúng không ảnh hưởng nhiều đến dung lượng của vật liệu. Tuy nhiên, sự

có mặt của các nguyên tố này có thể làm tăng độ ổn định của oxi trong vật liệu oxit phân lớp gốc Mn [90].

Pha tạp B: do điện tích âm trên các nguyên tử oxi xung quanh các tứ diện BO_4 lớn hơn điện tích âm của oxi trong các bát diện MnO_6 , với điện tích bổ sung khoảng $0.3e$, nên sự có mặt của B có thể làm tăng độ ổn định của oxi trong vật liệu $Na_xMn_{1-y}M_yO_2$. Các tính toán lý thuyết cũng đã chứng minh rằng, việc bổ sung B làm tăng cường liên kết cộng hóa trị B – O và các nguyên tử oxi thu được thêm các electron. Do đó oxi khó thoát ra khỏi mạng hơn. Ngoài ra, việc pha tạp B làm giảm sự thay đổi của các hằng số mạng, đồng thời nâng cao hiệu suất điện hóa của vật liệu. Hơn nữa, các nguyên tố B có thể tạo thành cấu hình phẳng BO_3 trong vật liệu oxit phân lớp gốc Mn loại P2, giúp ức chế sự trượt lớp kim loại chuyển tiếp, và giảm xâm nhập của hơi ẩm, từ đó tăng độ ổn định của dương cực [90].

Pha tạp F: Khi pha tạp F vào vật liệu $Na_xMn_{1-y}M_yO_2$, F có thể thay thế một phần oxi, làm giảm phản ứng phụ của oxi với chất điện phân và hạn chế oxi bị thoát ra ngoài. Mặt khác, việc pha F vào trong vật liệu $Na_xMn_{1-y}M_yO_2$ cũng làm tăng sự hỗn loạn của các kim loại chuyển tiếp trong lớp oxit kim loại, do đó làm giảm sự trượt lớp và cấu trúc tinh thể ổn định hơn. Đồng thời, việc pha tạp F cũng được chứng minh có thể mở rộng khoảng cách giữa các lớp oxit kim loại, giúp ion Na^+ dễ dàng chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu [90].

Các nghiên cứu thực nghiệm cũng đã chứng minh hiệu quả rõ rệt của phương pháp pha tạp F để cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu dương cực $Na_xMn_{1-y}M_yO_2$. Chen và cộng sự đã chứng minh vật liệu P' 2- $Na_{0,67}MnO_{1,97}F_{0,03}$ có hiệu suất chu kỳ tăng lên đáng kể so với khi chưa pha tạp F [91]. Trong nghiên cứu của Hu và cộng sự, việc pha tạp 2,5% F trong vật liệu P2- $Na_{0,6}Mg_{0,3}Mn_{0,7}O_{1,95}F_{0,05}$ giúp kích hoạt phản ứng oxi hóa - khử thuận nghịch Mn^{2+}/Mn^{4+} , từ đó ức chế hiệu ứng Jahn – teller và cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu [92].

Đồng pha tạp nhiều nguyên tố

Khi đồng pha tạp nhiều nguyên tố trong vật liệu oxit phân lớp gốc Mn, các nguyên tố có thể tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, làm giảm sự biến dạng về thể tích khi ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu. Đồng thời, ngăn chặn hiệu quả các chuyển pha bất lợi P2 sang O2, O3 sang P3', vốn là nguyên nhân chính gây suy giảm dung lượng. Ngoài ra, chúng còn giúp tăng độ bền cấu trúc và ổn định điện thế trong quá trình SIB hoạt động [44].

Các nghiên cứu đã chứng minh khi đồng pha tạp Li - Cu trong vật liệu $\text{Na}_{0,6}\text{Li}_{0,08}\text{Cu}_{0,08}\text{Fe}_{0,24}\text{Mn}_{0,06}\text{O}_2$ đã làm tăng thế oxi hóa khử và cải thiện độ ổn định của mạng tinh thể. Đồng thời, sự pha tạp này đã làm giảm sự hòa tan kim loại chuyển tiếp đến mức tối thiểu nên tính chất điện hóa của vật liệu được cải thiện đáng kể. Cụ thể, khi đồng pha tạp Ti - Mg, các nguyên tố này kích hoạt vào liên kết giữa oxi và kim loại chuyển tiếp, làm giảm lực đẩy O - O giữa các lớp. Do đó, giúp hạn chế sự trượt giữa các lớp oxit kim loại từ đó tăng tính chu kỳ của vật liệu [93]. Đồng pha tạp Mg - Zn giúp kích hoạt đồng thời phản ứng oxi hóa - khử cation và cation đồng thời làm tăng độ bền của cấu trúc [94]. Đồng pha tạp Li - F giúp tăng độ ổn định của cấu trúc đồng thời F tạo liên kết F - Mn mạnh giúp giảm tụt điện áp và duy trì ổn định ở điện thế cao [95]. Đồng pha tạp Zn - Li giúp ổn định cấu trúc, hạn chế những chuyển pha bất lợi do đó tăng hiệu suất chu kỳ của vật liệu [70],...

1.5. Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam

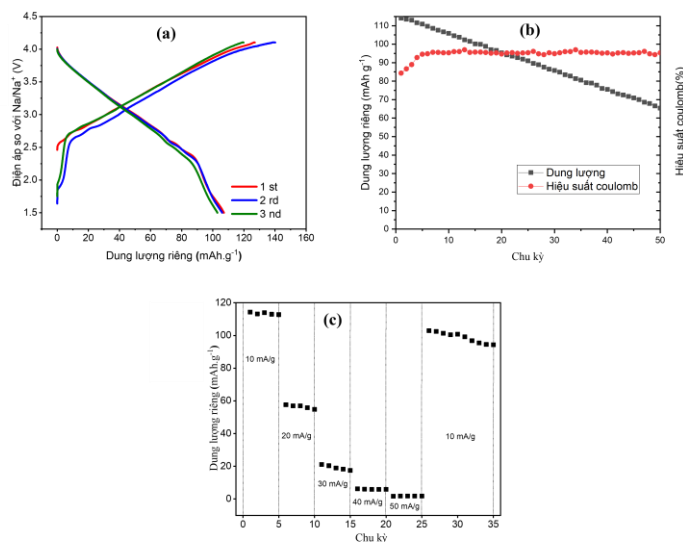
Trong những năm gần đây, nghiên cứu về pin ion natri đã bắt đầu được quan tâm tại Việt Nam với một số công bố Quốc tế liên quan đến phát triển vật liệu điện cực dương của hệ pin này. Các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào các vật liệu điện cực dương có cấu trúc lớp dựa trên oxit kim loại chuyển tiếp, do các vật liệu này có cấu trúc thuận lợi để các ion Na^+ dễ dàng chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu, điện áp làm việc và dung lượng riêng tương đối cao. Những kết quả nghiên cứu bước đầu đã cho thấy tiềm năng ứng dụng của nhiều hệ vật liệu khác nhau, bao gồm các oxit lớp chứa Mn, Ni, Co hoặc Fe,...

Một số công trình trong nước đã tập trung vào các vật liệu oxit lớp nhiều kim loại chuyển tiếp. Chẳng hạn, vật liệu $\text{Na}_{0,7}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ tổng hợp bằng phương pháp sol-gel cho dung lượng riêng khoảng 109 mAh g^{-1} tại mật độ dòng $10,9 \text{ mA g}^{-1}$ và duy trì khoảng 66,8% sau 50 chu kỳ [96]. Các vật liệu có thành phần Ni-Mn-Co khác như $\text{NaNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ cũng được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, cho dung lượng khoảng 120 mAh g^{-1} tại mật độ dòng 12 mA g^{-1} và hiệu suất chu kỳ khoảng 85% sau 50 chu kỳ [97]. Ngoài ra, cấu trúc hỗn hợp P2/P3 của $\text{NaNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ cho thấy khả năng cải thiện dung lượng và độ ổn định chu kỳ, với dung lượng riêng khoảng 130 mAh g^{-1} tại mật độ dòng 13 mA g^{-1} và hiệu suất chu kỳ khoảng 80% sau 100 chu kỳ [98]. Một nghiên cứu khác khảo sát ảnh hưởng của môi trường chất điện ly lên tính chất điện hóa của vật liệu $\text{NaNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ cho thấy vật liệu có thể cung cấp dung lượng riêng khoảng

120 mAh g⁻¹ tại mật độ dòng 12 mA g⁻¹ và độ ổn định chu kỳ khoảng 83% sau 60 chu kỳ [99].

Bên cạnh các vật liệu chứa Ni và Co, các vật liệu oxit phân lớp gốc Fe cũng được nghiên cứu, do các vật liệu này có chi phí thấp và độ ổn định cấu trúc tương đối tốt. Vật liệu O3-NaFe_{0,5}Co_{0,5}O₂ được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn cho dung lượng khoảng 120 mAh g⁻¹ và có độ ổn định chu kỳ tương đối tốt sau 100 chu kỳ. Ngoài ra, việc pha tạp một lượng nhỏ Cu vào hệ NaFe_{0,45}Cu_{0,05}Co_{0,5}O₂ cho dung lượng riêng khoảng 120 mAh g⁻¹ tại mật độ dòng 12 mA g⁻¹ và độ ổn định chu kỳ khoảng 80% sau 50 chu kỳ [100]. Các hệ vật liệu NaFeO₂ cũng được nghiên cứu và cho dung lượng riêng khoảng 110 mAh g⁻¹ tại mật độ dòng 11 mA g⁻¹ [101].

Gần đây, các vật liệu oxit phân lớp gốc Mn cũng nhận được sự quan tâm lớn, do Mn có giá thành thấp, thân thiện với môi trường và phản ứng oxi hóa khử của cặp Mn³⁺/Mn⁴⁺ có tính thuận nghịch cao. Một nghiên cứu về vật liệu NaMnO₂ cho thấy vật liệu này có thể cung cấp dung lượng riêng khoảng 140 mAh g⁻¹ tại mật độ dòng 14 mA g⁻¹ và hiệu suất chu kỳ khoảng 80% sau 50 chu kỳ [102]. Ngoài ra, các nghiên cứu gần đây cũng tập trung vào việc cải thiện độ ổn định cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu oxit phân lớp gốc Mn thông qua việc pha tạp một phần Mn bằng các nguyên tố khác. Vật liệu Na_{0,8}Li_{0,2}Mn_{0,75}Zn_{0,05}O₂ tổng hợp bằng phương pháp sol-gel cho dung lượng riêng cao tới 174 mAh g⁻¹ tại mật độ dòng 17,4 mA g⁻¹ [103], trong khi các hệ oxit lớp Na-Li-Mn khác cũng cho dung lượng riêng khoảng 150 mAh g⁻¹

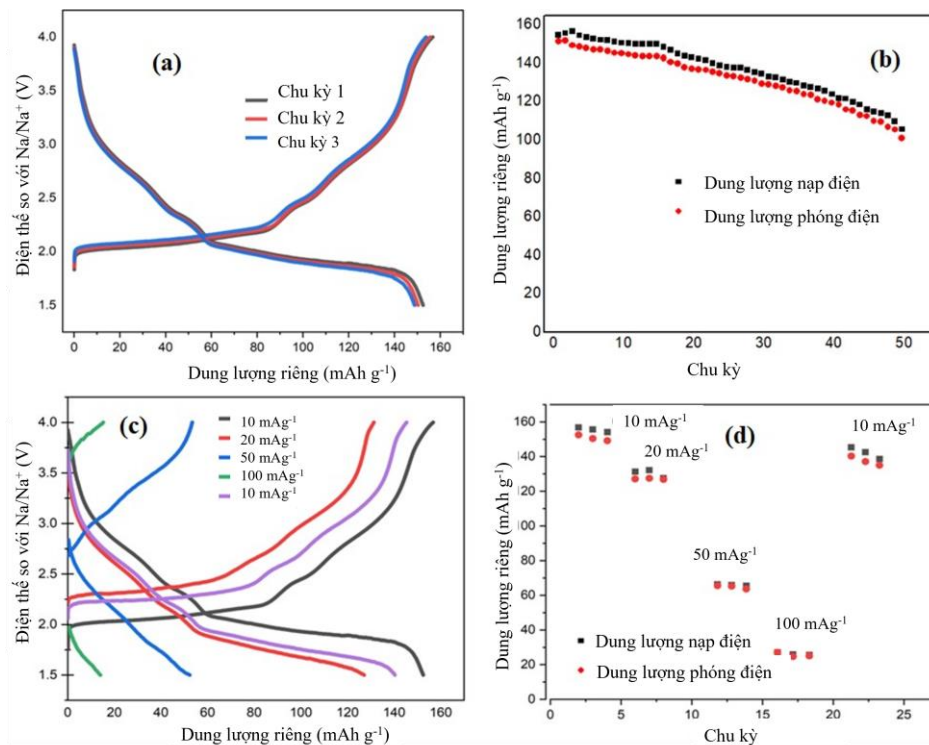


Hình 1.8. (a) Đường nạp xả 3 chu kỳ đầu của NLMN; (b) Hiệu suất chu kỳ và hiệu suất Coulomb của NLMN; (c). Dung lượng xả của NLMN ở các mật độ dòng điện khác nhau [108].

tại mật độ dòng 15 mA g^{-1} và hiệu suất chu kỳ khoảng 85% sau 100 chu kỳ [104]. Vật liệu $\text{Na}_{1,0}\text{Li}_{0,15}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ (NLMN) trong nghiên cứu của chúng tôi, được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Vật liệu này có thể cung cấp dung lượng cao đến $117,19 \text{ mAh.g}^{-1}$ ở mật độ dòng 10 mA g^{-1} . Tuy nhiên, vật liệu này lại có tốc độ nạp xả kém, ở mật độ dòng 50 mA g^{-1} , dung lượng vật liệu giảm xuống gần như bằng 0. Hiệu suất chu kỳ của vật liệu cũng còn nhiều hạn chế, chỉ đạt khoảng 57,2% sau 50 chu kỳ ở mật độ dòng điện 10 mA g^{-1} (Hình 1.8) [105].

Kết quả này cho thấy, cần tiếp tục nghiên cứu thêm các phương án khác như thay đổi hàm lượng pha tạp hoặc pha thêm các nguyên tố hóa học khác để tiếp tục cải thiện hiệu suất chu kỳ và tốc độ nạp xả của vật liệu này.

Việc pha tạp Zn vào hệ vật liệu NaMnO_2 cũng cho thấy khả năng cải thiện dung lượng, nhưng hiệu suất chu kỳ còn nhiều hạn chế [106], Vật liệu $\text{NaZn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$ (NZM) được chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn, đạt dung lượng riêng xả 150 mAh g^{-1} ở mật độ dòng điện 10 mA g^{-1} . Tuy nhiên, khi tăng mật độ dòng điện đến 100 mA g^{-1} dung lượng chỉ còn 20 mAh g^{-1} . Và hiệu suất chu kỳ chỉ đạt 65% sau 50 chu kỳ ở mật độ dòng điện 10 mA g^{-1} (Hình 1.7) [107].



Hình 1.7. (a,b) Đường cong GCD và hiệu suất chu trình của NZM ở mật độ dòng điện 10 mA g^{-1} ; (c, d) Đường cong GCD và dung lượng riêng ở các mật độ dòng điện khác nhau [110].

Các kết quả nghiên cứu trong nước về vật liệu điện cực dương cho SIB được tổng hợp và so sánh trên bảng 1.5.

Bảng 1.5. Một số vật liệu điện cực dương cho SIB đã được nghiên cứu trong nước.

Vật liệu	Phương pháp	Điện áp (V)	Dung lượng (mAh g ⁻¹)	Hiệu suất chu kỳ	TLTK
Na _{0,8} Li _{0,2} Mn _{0,75} Zn _{0,05} O ₂	Sol-gel	1,5-4,0	174 (tại 17,4 mA g ⁻¹)	77% (sau 100 chu kỳ)	[103]
Na _{0,7} Ni _{0,6} Mn _{0,2} Co _{0,2} O ₂	Sol-gel	2,0-4,0	109 (tại 10,9 mA g ⁻¹)	66.8% (sau 50 chu kỳ)	[96]
O3-NaFe _{0,5} Co _{0,5} O ₂	Phản ứng pha rắn	2,0-4,0	120 (tại 12 mA g ⁻¹)	ổn định sau 100 chu kỳ	[108]
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	Kết tủa	2,0-4,0	82,5 (tại 20 mA g ⁻¹)	82% (sau 15 chu kỳ)	[109]
NaNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	Sol-gel	1,5-4,1	120 (tại 12 mA g ⁻¹)	85% (sau 50 chu kỳ)	[97]
P2/P3-NaNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	Sol-gel	1,5-4,2	130 (tại 13 mA g ⁻¹)	80% (sau 100 chu kỳ)	[98]
NaFe _{0,45} Cu _{0,05} Co _{0,5} O ₂	Phản ứng pha rắn	2,0-4,0	120 (tại 12 mA g ⁻¹)	80% (sau 50 chu kỳ)	[100]
NaFe _{0,5} Co _{0,5} O ₂	Phản ứng pha rắn	2,0-4,0	120 (tại 12 mA g ⁻¹)	85% (sau 100 chu kỳ)	[110]
NaMnO ₂	Phản ứng pha rắn	1,5-4,0	140 (tại 14 mA g ⁻¹)	80% (sau 50 chu kỳ)	[102]
Na-Li-Mn oxide	Sol-gel	1,5-4,2	150 (tại 15 mA g ⁻¹)	85% (sau 60 chu kỳ)	[104]
Zn-doped NaMnO ₂	Sol-gel	1,5-4,2	160 (tại 16 mA g ⁻¹)	85% (sau 50 chu kỳ)	[106]
NaFeO ₂	Phản ứng pha rắn	2,0-4,0	110 (tại 11 mA g ⁻¹)	80% (sau 50 chu kỳ)	[101]
NaNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂	Sol-gel	1,5-4,2	120 (tại 12 mA g ⁻¹)	83% (sau 60 chu kỳ)	[99]
NaFe _{0,5} Co _{0,5} O ₂	Phản ứng pha rắn	2,0-4,0	120 (tại 12 mA g ⁻¹)	80% (sau 100 chu kỳ)	[111]
NaZn _{0,2} Mn _{0,8} O ₂	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	150 (tại 15 mA g ⁻¹)	65% (sau 50 chu kỳ)	[107]
Na _{1,0} Li _{0,15} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₂	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	117,19 (tại 10 mA g ⁻¹)	57,2% (sau 50 chu kỳ)	[105]

Từ bảng 1.5 có thể thấy, các nghiên cứu trong nước chủ yếu tập trung vào các vật liệu oxit phân lớp chứa Mn, Ni, Co và Fe với dung lượng riêng dao động trong khoảng 100-170 mAh g⁻¹ tùy theo thành phần hóa học và phương pháp tổng hợp. Trong đó, các vật liệu oxit phân lớp gốc Mn thường cho dung lượng riêng cao hơn, đặc biệt khi có sự pha tạp của nguyên tố Li hoặc Zn. Tuy nhiên, nhiều vật liệu vẫn gặp phải hạn chế về hiệu suất chu kỳ do độ ổn định cấu trúc của vật liệu chưa cao khi ion Na⁺ chèn vào/thoát ra khỏi vật liệu.

Nhìn chung, các nghiên cứu trong nước đa số tập trung vào các hệ vật liệu pha tạp đơn nguyên tố hoặc khảo sát ảnh hưởng của kim loại chuyển tiếp đơn lẻ đến tính chất điện hóa của vật liệu. Các nghiên cứu về pha tạp đồng thời nhiều nguyên tố nhằm cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu vẫn còn khá hạn chế. Do đó, việc nghiên cứu vật liệu oxit phân lớp dựa trên hệ (Na,Li)MnO₂ pha tạp hoặc đồng pha tạp thêm các nguyên tố hóa học khác được xem là hướng tiếp cận tiềm năng.

Trên cơ sở đó, luận án lựa chọn vật liệu gốc là vật liệu (Na,Li)MnO₂ và tiếp cận theo hai hướng: pha tạp và đồng pha tạp Co, F nhằm điều chỉnh cấu trúc tinh thể, từ đó cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu. Trong đó, Co là nguyên tố hoạt động và có tính dẫn điện cao nên Co được kỳ vọng sẽ tham gia trực tiếp vào phản ứng oxi hóa-khử để tạo ra dung lượng bổ sung cho vật liệu, đồng thời làm tăng tính dẫn điện cho điện cực từ đó cải thiện tốc độ của phản ứng điện hóa. Trong khi F thay thế vào vị trí của O²⁻ được kỳ vọng sẽ làm giảm điện tích âm của lớp MO₂, qua đó làm giảm lực tương tác lên các ion Na⁺ giúp các ion Na⁺ linh động hơn. Từ đó, cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu. Cách tiếp cận này cho phép làm rõ mối liên hệ giữa thành phần pha tạp - cấu trúc - tính chất điện hóa của vật liệu. Từ đó định hướng tối ưu hóa vật liệu điện cực dương cho pin ion Natri.

1.6. Kết luận chương 1

Nội dung chương 1 trình bày các vấn đề sau:

1. Pin ion lithium (LIB) có mật độ năng lượng cao, hiệu điện thế cao, hiệu suất chu kỳ ổn định và thân thiện với môi trường nên được sử dụng phổ biến trong các thiết bị lưu trữ năng lượng. Tuy nhiên, nguồn tài nguyên lithium trong vỏ trái đất bị hạn chế. Do đó, giá lithium đã tăng cao trong các năm gần đây. Để giải quyết vấn đề này, các nhà khoa học đang nỗ lực tìm kiếm các giải pháp thay thế cho LIB. Do nguồn tài nguyên natri dồi dào và giá thành thấp, nên SIB đã trở thành thiết bị thay thế tiềm năng cho LIB. Tuy nhiên, nếu xét đến mật độ năng lượng và độ bền thì SIB chưa thể sánh ngang với LIB. Để giải quyết những nhược điểm này, 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 (Na_xMO_2 , $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}, \dots$ và sự kết hợp của chúng) được xem là vật liệu tiềm năng để làm điện cực dương cho SIB. Trong đó, các oxit phân lớp gốc Mn ($\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$) loại P2 là một trong những oxit được nghiên cứu rộng rãi nhất do dung lượng lý thuyết cao, chi phí thấp, dễ tổng hợp, an toàn với môi trường và tính khả thi cho sản xuất thương mại. Tuy nhiên, họ vật liệu này còn nhiều nhược điểm như: sự chuyển pha phức tạp, hiệu ứng Jahn-Teller của Mn^{3+} , sự hòa tan của Mn^{2+} , sự thoái hóa của giao diện, tính hút ẩm,.... dẫn đến hiệu suất chu kỳ kém, dung lượng bị suy giảm nhanh. Trước những hạn chế của vật liệu oxit phân lớp nền Mn, việc đưa ion Li^+ vào cấu trúc để hình thành hệ 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 $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ các nguyên tố hóa học khác như Ni, Co, Al, Fe, Zn, F... đã được chứng minh có thể giảm thiểu sự méo mạng do hiệu ứng Jahn-Teller, ngăn chặn quá trình chuyển pha bất lợi, đồng thời cải thiện tính thuận nghịch của phản ứng oxi hóa - khử. Từ đó, cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu.

Những kiến thức này là là tiền đề, là nền móng cơ bản để tôi thực hiện nghiên cứu về vật liệu oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F ứng dụng làm điện cực dương trong pin ion natri.

CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong chương 1, luận án đã trình bày tổng quan về hệ thống SIB và các vật liệu dương cực dùng trong SIB. Chương 2 của luận án sẽ trình bày các kỹ thuật thực nghiệm để chế tạo, đồng thời khảo sát hình thái cấu trúc và đặc tính điện hóa của vật liệu điện cực dương bao gồm các nội dung sau: (1) Phương pháp tổng hợp vật liệu điện cực dương; (2) Phương pháp chế tạo điện cực, chế tạo SIB dạng viên pin cúc áo CR2032; (3) Phương pháp khảo sát hình thái, cấu trúc của vật liệu; (4) Phương pháp nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương.

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

Chất lượng của SIB liên quan chặt chẽ với quy trình tổng hợp vật liệu. Việc cải thiện độ kết tinh hay điều chỉnh kích thước các hạt là một trong các yếu tố quan trọng nhất góp phần nâng cao tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương. Có nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu, mỗi phương pháp lại có ưu và nhược điểm riêng. Các nghiên cứu trong luận án sử dụng hai phương pháp chế tạo vật liệu cơ bản và phù hợp với điều kiện nghiên cứu tại Việt Nam.

2.1.1. Tổng hợp vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp Co bằng phương pháp phản ứng pha rắn

Vật liệu cấu trúc lớp oxit kim loại chuyển tiếp Na_{0,67}Li_{0,33}MnO₂ (NLM) và Na_{0,67}Li_{0,33}Mn_{0,95}Co_{0,05}O₂ (NLMC) được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn, từ các vật liệu ban đầu: Na₂CO₃ (Sigma-Aldrich, 99,8%), Li₂CO₃ (Sigma-Aldrich, 99,9%), MnCO₃ (Sigma-Aldrich, 99,9%) và CoCO₃ (Sigma-Aldrich, 99,8%). Ký hiệu mẫu và khối lượng tiền chất sử dụng ban đầu tương ứng với từng mẫu được thể hiện trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Ký hiệu mẫu và khối lượng tiền chất sử dụng ban đầu.

STT	Kí hiệu	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃	MnCO ₃	CoCO ₃
1	NLM	1,166 (g)	0,406 (g)	3,449 (g)	0,0 (g)
2	NLMC	1,166 (g)	0,406 (g)	3,276 (g)	0,178 (g)

Trong đó, khối lượng muối Li₂CO₃ và Na₂CO₃ được lấy dư 5% so với tỉ lệ hợp thức để bù cho lượng ion liti và natri bị bay hơi trong quá trình phân hủy nhiệt. Quy trình chế tạo vật liệu được thể hiện trong hình 2.1.

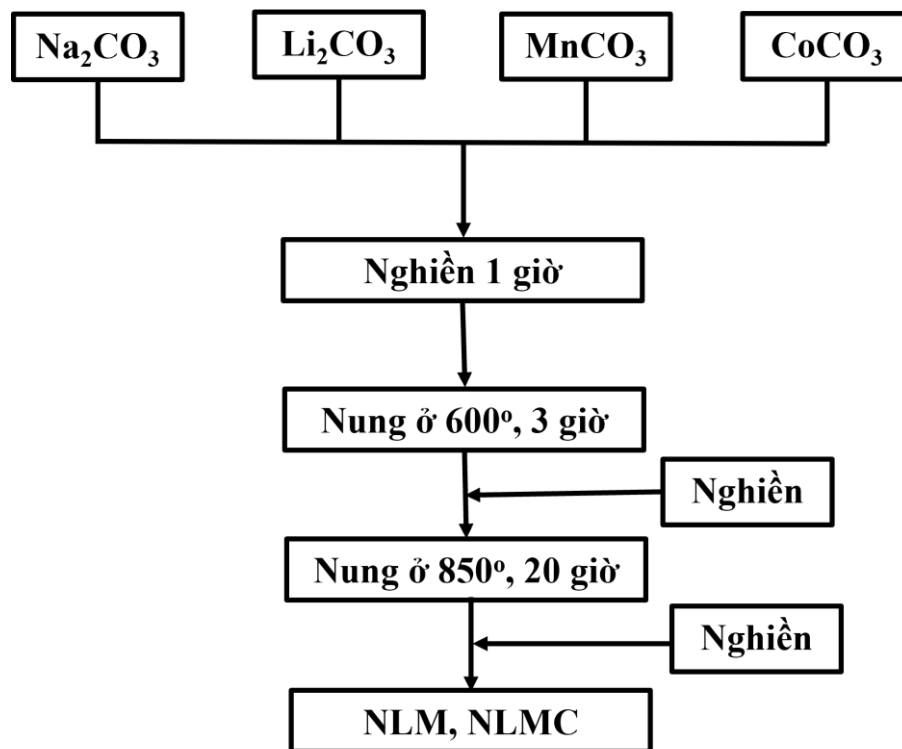
Trình tự các bước tiến hành thí nghiệm cụ thể như sau:

Bước 1: Cân khối lượng các muối Li₂CO₃, Na₂CO₃, MnCO₃, CoCO₃ theo bảng

3.2. Các muối này được nghiền trộn trong cối mã nã trong khoảng thời gian 1h sao cho tạo thành hỗn hợp rắn có thành phần phân bố đều.

Bước 2: Hỗn hợp rắn ở bước một được chuyển vào thuyền nhôm oxit và đặt vào lò nung để xử lý nhiệt lần 1 ở nhiệt độ 600°C trong 3 giờ, với tốc độ gia nhiệt 10°/phút. Sau khi kết thúc thời gian nung, hỗn hợp được lấy ra và nghiền để thu được hỗn hợp rắn có màu nâu. Trong giai đoạn xử lý nhiệt lần 1, các muối Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , MnCO_3 , CoCO_3 phân hủy nhiệt tạo thành các oxit kim loại.

Bước 3: Hỗn hợp rắn ở bước hai được chuyển vào thuyền nhôm oxit và đặt vào lò nung để xử lý nhiệt lần 2 ở nhiệt độ 850°C trong 20 giờ, với tốc độ gia nhiệt 10°/phút. Sau khi kết thúc thời gian nung, hỗn hợp được làm nguội từ từ trong lò nung đến nhiệt độ 200°C và lấy ra nghiền. Cuối cùng thu được vật liệu điện cực dương natri-liti-mangan-coban oxit có màu đen. Vật liệu được bảo quản trong buồng khí trơ trước khi đem thực hiện khảo sát hình thái học và đo đặc điện hóa. .



Hình 2.1. Quy trình chế tạo vật liệu NLM và NLMC.

2.1.2. Tổng hợp vật liệu oxit $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F bằng phương pháp sol-gel

Vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp có cấu trúc lớp $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$ (NLM), $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (Co-NLM), $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{F}_{0,1}\text{O}_2$ (F-NLM) và $\text{Na}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{F}_{0,1}\text{O}_2$ (CoF-NLM) được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ các vật liệu ban

đầu: Na_2CO_3 (Sigma- Aldrich, 99,8%), LiF (Xilong, 99,95%), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2.4\text{H}_2\text{O}$ (Xilong, 99,9%), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2.4\text{H}_2\text{O}$ (Xilong, 99,9%), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7. \text{H}_2\text{O}$ (Sigma- Aldrich, 99,8%). Ký hiệu, công thức hóa học của mẫu và khối lượng tiền chất sử dụng ban đầu tương ứng với từng mẫu được thể hiện trong bảng 2.2.

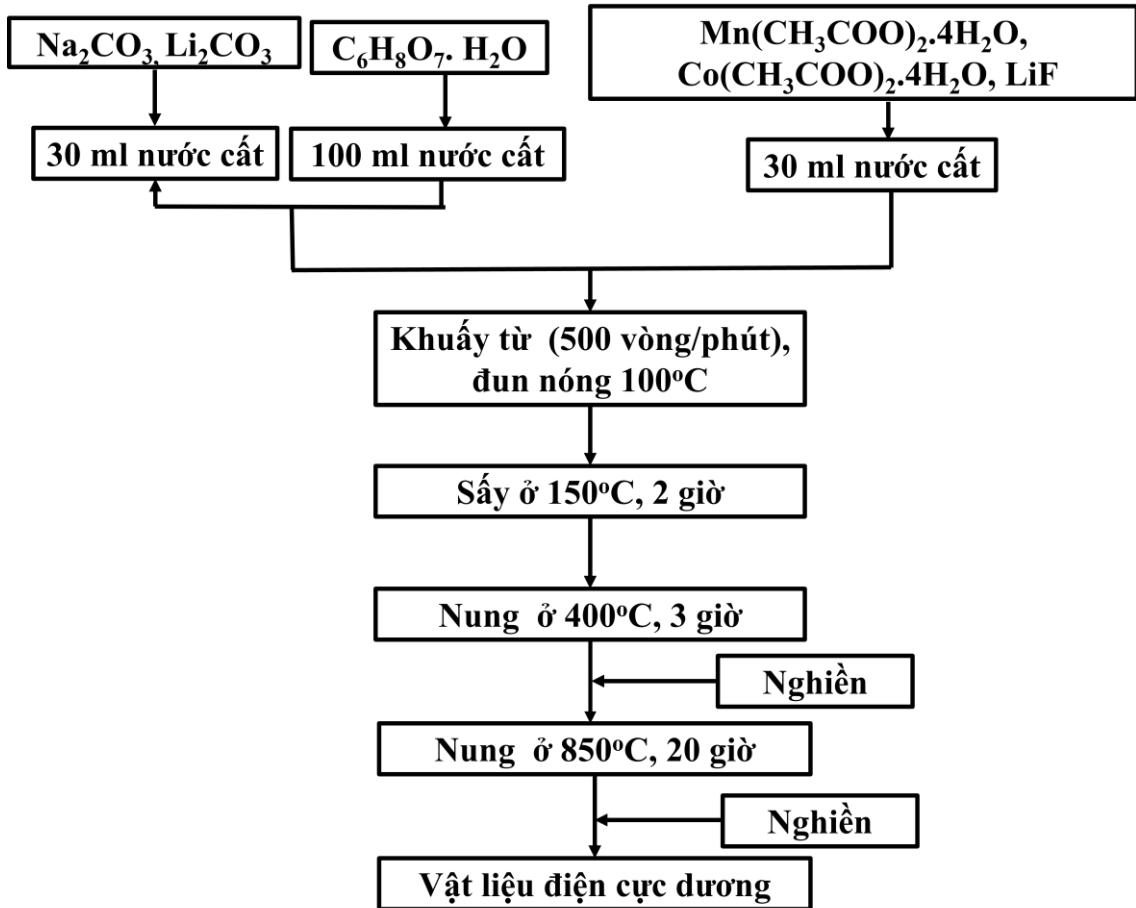
Bảng 2.2. Ký hiệu của mẫu và khối lượng tiền chất.

Ký hiệu	NLM		F-NLM		Co-NLM		CoF-NLM	
	Mol	Khối lượng (g)	Mol	Khối lượng (g)	Mol	Khối lượng (g)	Mol	Khối lượng (g)
Na_2CO_3	16,8	1,780	16,8	1,780	16,8	1,780	16,8	1,780
Li_2CO_3	2,0	0,155	1,0	0,155	2,0	0,155	0	0
LiF	0	0	2,0	0,052	0	0	4,0	0,104
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2.4\text{H}_2\text{O}$	36,0	8,823	36,0	8,823	32,0	7,843	32,0	7,843
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2.4\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	4,0	0,996	4,0	0,996
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7. \text{H}_2\text{O}$	38,0	7,985	38,0	7,985	38,0	7,985	38,0	7,985

Trong bảng 2.2, khối lượng muối Li_2CO_3 và Na_2CO_3 đã được lấy dư 5 % so với tỉ lệ hợp thức để bù cho lượng ion lithium và natri bị bay hơi trong quá trình phân hủy nhiệt. Quy trình chế tạo vật liệu được trình bày trong sơ đồ hình 2.2. Trình tự các bước tiến hành thí nghiệm cụ thể như sau:

Bước 1:

- Cân khối lượng các muối cacbonat Li_2CO_3 , Na_2CO_3 theo bảng 4.1. Các muối này được hòa tan trong 30 ml nước cất để tạo thành dung dịch đồng nhất.
- Cân khối lượng các muối axetat LiF , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2.4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2.4\text{H}_2\text{O}$ theo bảng 4.1. Các muối này được hòa tan trong 30 ml nước cất để tạo thành dung dịch đồng nhất.- Cân khối lượng $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7. \text{H}_2\text{O}$ theo bảng 4.1, sau đó hòa tan trong 100 ml nước cất.
- Từ từ đổ dung dịch $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7. \text{H}_2\text{O}$ vào cốc muối cacbonat, đợi hỗn hợp ổn định rồi tiếp tục đổ vào cốc muối axetat để thu được một hỗn hợp đồng nhất.



Hình 2.2. Quy trình chế tạo vật liệu

Bước 2: Hỗn hợp thu được ở bước 1 được đem khuấy từ ở tốc độ 500 vòng/phút và đun nóng ở nhiệt độ 100°C cho đến khi tạo thành gel ướt có dạng keo lỏng.

Bước 3: Gel ướt thu được ở bước hai được sấy ở 150°C trong 2 giờ để thu được gel khô có dạng hỗn hợp màu đen.

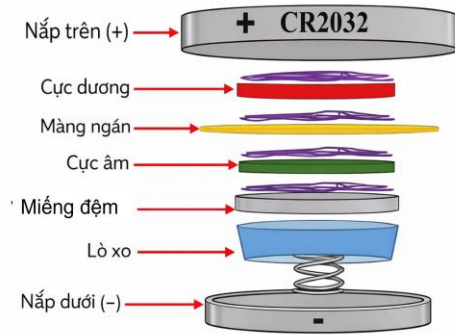
Bước 4: Hỗn hợp thu được ở bước 3 tiếp tục được chuyển vào thuyền nhôm oxit và đặt vào lò nung để xử lý nhiệt lần 1 ở nhiệt độ 400°C trong 3 giờ, với tốc độ gia nhiệt 10°/phút, để đốt cháy hoàn toàn lượng cacbon còn lại. Sau khi kết thúc thời gian nung, hỗn hợp được lấy ra và nghiền trong 30 phút để thu được hỗn hợp rắn có màu đen.

Bước 5: Hỗn hợp rắn ở bước bốn được chuyển vào thuyền nhôm oxit và đặt vào lò nung để xử lý nhiệt lần 2 ở nhiệt độ 850°C trong 20 giờ, với tốc độ gia nhiệt 10°/phút. Sau khi kết thúc thời gian nung, hỗn hợp được làm nguội từ từ trong lò nung đến nhiệt độ 200°C và lấy ra nghiền. Cuối cùng thu được vật liệu điện cực dương có công thức hóa học tương ứng với tiền chất sử dụng ban đầu. Vật liệu điện cực dương

được bảo quản trong buồng khí trơ trước khi đem thực hiện khảo sát hình thái học và đo đặc điện hóa.

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

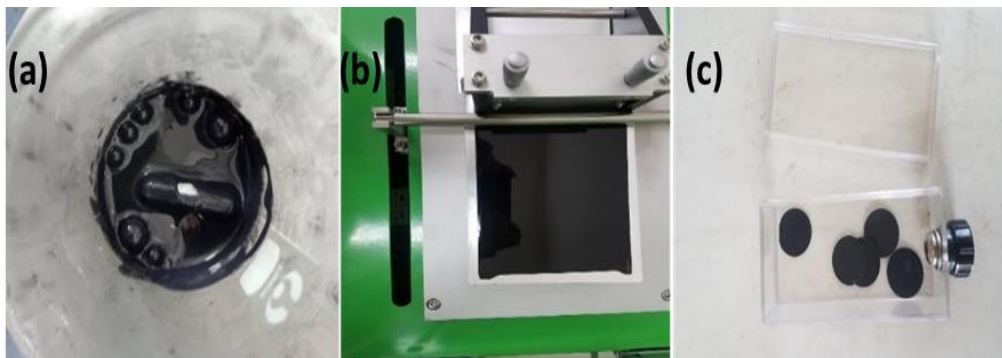
SIB dạng viên pin CR 2032 hoàn chỉnh được lắp ráp từ các bộ phận: (1) Điện cực dương được chế tạo từ vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp cần nghiên cứu; (2) Điện cực âm là kim loại natri; (3) Lớp cách điện giữa hai điện cực là màng polypropylene PP; (4) Chất điện phân là dung dịch NaClO_4 1M trong dung môi là hỗn hợp EC/DEC với tỷ lệ theo thể tích là 1:1. Hình 2.3 minh họa cấu tạo của pin đồng xu CR 2032 thông thường.



Hình 2.3. Cấu tạo của pin đồng xu CR 2032

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

Để chế tạo điện cực dương cho SIB, vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp cần nghiên cứu (vật liệu hoạt động) được trộn với carbon black (super P và KS4) (>99,0%, Alfa Aesar) và polyvinylidene fluoride (PVDF) (>99,0%, Alfa Aesar) theo tỷ lệ khối lượng 80:10:10. Ban đầu, hỗn hợp gồm vật liệu hoạt động và carbon black được nghiền trộn trong cối mã nã liên tục khoảng 30 phút tạo sự đồng nhất sau đó cho vào dung dịch chứa PVDF và NMP để khuấy từ trong khoảng thời gian thích hợp tạo thành hỗn hợp sánh và mịn. Hỗn hợp này sau đó được phủ trên một lá nhôm mỏng có chiều dày 15 μm và sấy khô ở 100 $^{\circ}\text{C}$ trong chân không trong 12 giờ để thu được một lá dương cực. Lá dương cực được ép bằng máy ép con lăn để tăng mật độ và cắt thành

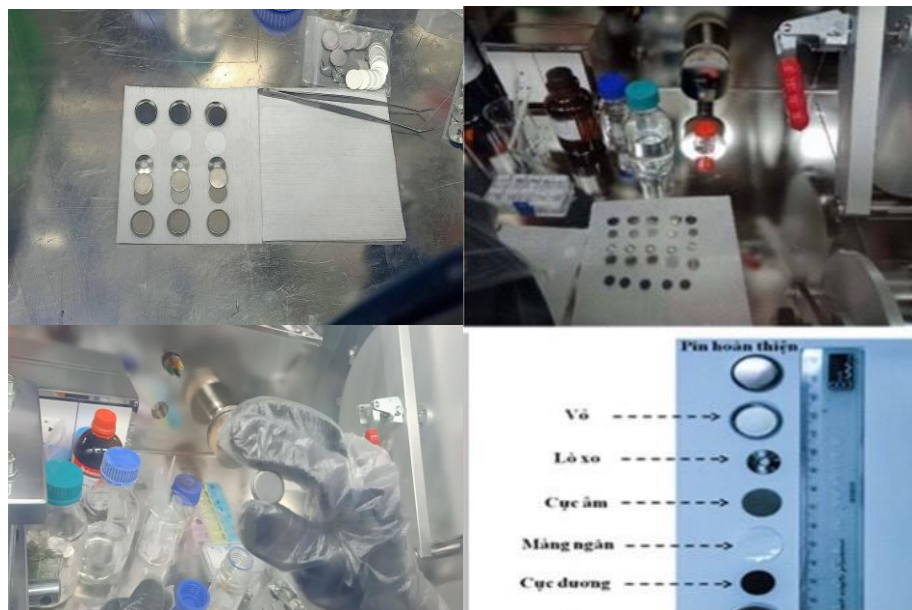


Hình 2.4. Một số hình ảnh thực tế chế tạo điện cực dương cho SIB: (a) Tạo hỗn hợp sánh, mịn; (b) Tạo lá dương cực; (c) Điện cực dương CR2032

các điện cực có dạng hình tròn sử dụng làm điện cực dương trong pin CR 2032. Hình 2.4 là một số hình ảnh thực tế chế tạo điện cực dương cho SIB được thực hiện tại PTN Nguồn điện và Năng lượng sạch – HV Kỹ thuật Quân Sự.

2.2.2. Lắp ráp pin ion Natri

Quá trình ghép pin được tiến hành trong tủ Glovebox với hàm lượng độ ẩm < 1 ppm và hàm lượng oxi < 1 ppm. Pin gồm hai điện cực: 01 điện cực dương được chế tạo từ vật liệu cần nghiên cứu và 01 điện cực âm là kim loại natri (Gallium Source, CA, Mỹ). Hai điện cực có kích thước bằng nhau và được ngăn cách với nhau thông qua lớp màng polypropylene (> 99,9 %, Trung Quốc). Dung dịch điện ly là NaClO_4 nồng độ 1M (> 99,9 %, Alfa Aesar, Mỹ) hòa tan trong hỗn hợp EC/DEC (> 99,9 %, Alfa Aesar, Mỹ) với tỷ lệ theo thể tích là 1:1. Điện cực, màng phân cách được bố trí cẩn thận trong vỏ pin chuẩn CR 2032 (SUS-304, Trung Quốc). 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 với lực ép 1000 psi để thu được viên pin hoàn chỉnh theo quy chuẩn CR 2032. Hình 2.5 là một số hình ảnh thực tế các giai đoạn ghép pin CR2032 được thực hiện tại PTN Nguồn điện và Năng lượng sạch – HV Kỹ thuật Quân Sự.



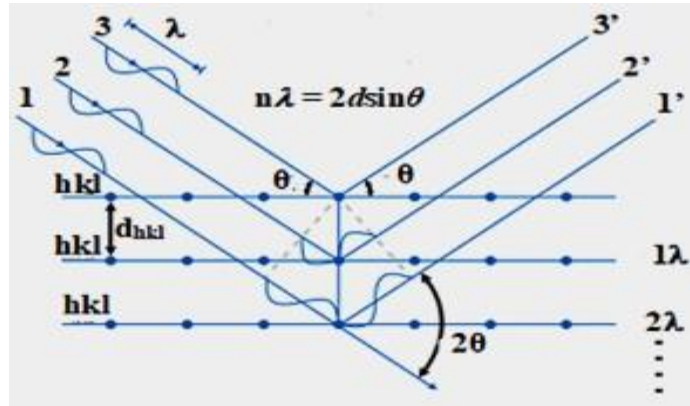
Hình 2.5. Một số hình ảnh các giai đoạn ghép pin CR2032.

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)

XRD là phương pháp dùng để phân tích đặc điểm cấu trúc của vật liệu. Đối với vật liệu dương cực dùng cho SIB, kỹ thuật này cho phép xác định chính xác cấu trúc tinh thể của vật liệu, từ đó xác định các thành phần pha của chúng và phân tích

sự thay đổi của cấu trúc (sự chuyển pha hoặc thay đổi hằng số mạng) xảy ra khi ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu điện cực. XRD cũng dùng để xác định những thay đổi xảy ra trong cấu trúc vật liệu khi pha tạp thêm một hoặc một vài nguyên tố hóa học khác.



Hình 2.6. Phản xạ của tia X trên họ mặt mạng tinh thể [116].

Trong phép đo XRD, người ta chiếu tia X lên bề mặt vật liệu. Tia X này chính là một bức xạ điện từ, khi quét lên bề mặt vật liệu, bức xạ điện từ này kích thích các nguyên tử hoặc ion bên trong khiến chúng trở thành các tâm tán xạ tia X theo mọi phương. Hầu hết các tia X tán xạ này sẽ giao thoa và triệt tiêu nhau, dẫn đến không thể thoát ra khỏi mẫu vật liệu. Tuy nhiên, theo một số hướng xác định, sự giao thoa của sóng tán xạ không những không bị triệt tiêu, mà còn được tăng cường. Theo hướng đó tia X phải thỏa mãn định luật Vulf - Bragg [112]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

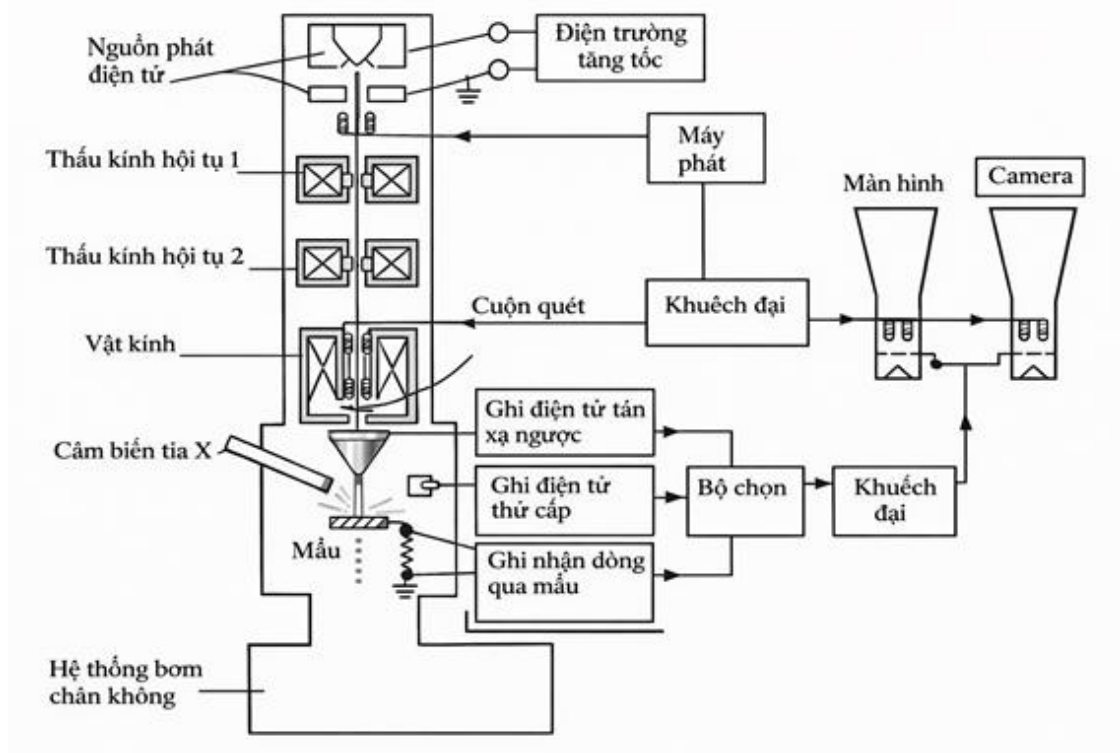
Trong đó: d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng, θ là góc tới, λ là bước sóng của chùm tia X, $n = 1, 2, 3, \dots$ là bậc nhiễu xạ. Hình 2.6 minh họa phản xạ của tia X tuân theo phương trình 2.1 [112].

Các kết quả XRD được trình bày trong luận án được phân tích bằng máy nhiễu xạ tia X: Bruker D8- advance đặt tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Bước sóng bức xạ Cu, $K\alpha.\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 30 kV/40 mA).

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

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) là phương pháp dùng để kiểm tra hình thái cấu trúc vi mô và đặc điểm thành phần hóa học của bề mặt mẫu vật liệu. Phương pháp này sử dụng chùm tia điện tử hội tụ có năng lượng cao để quét lên bề mặt vật liệu cần nghiên cứu. Chùm điện tử ban đầu được tạo ra từ súng phóng điện tử, sau đó được tăng tốc bằng một hiệu điện thế từ 1-50KV để chúng thu được năng lượng cỡ 0,1 - 30 keV. Đường kính và tiêu điểm của chùm tia được điều khiển bởi

hệ thống thấu kính từ. Gần điểm cuối của các thấu kính có đặt các cuộn quét tĩnh điện để điều chỉnh chùm tia quét lên bề mặt mẫu vật liệu. Do tương tác giữa bề mặt vật liệu và chùm tia electron, nhiều tín hiệu đã được sinh ra, chủ yếu là electron thứ cấp (SE), electron tán xạ ngược (BSE) và tia X. Các SE được sử dụng để tạo ảnh SEM 2D tiêu chuẩn hiển thị hình thái của bề mặt vật liệu. BSE cho phép người dùng xác định vật liệu có đơn pha hay không. Tia X sử dụng để xác định thành phần các nguyên tố và sự phân bố của các nguyên tố trong vật liệu bằng cách sử dụng phổ tán sắc năng lượng của tia X (EDX/EDS-mapping). Hình 2.7 là nguyên lý hoạt động của SEM [27].



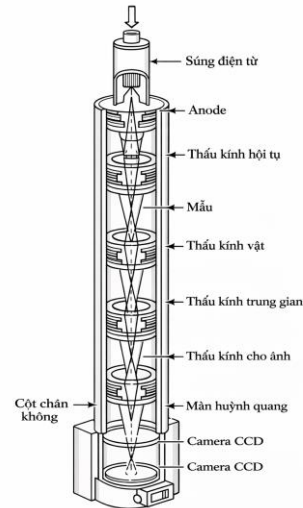
Hình 2.7. Sơ đồ nguyên lý máy chụp SEM [27].

Tất cả hình ảnh SEM và kết quả EDX/EDS trong luận án đều được thu thập bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét Hitachi S - 4800/Serial Number HI9022 - 0003, và kính hiển vi điện tử quét kết hợp với máy phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X - HORIBA, model 7593-H tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

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

TEM là kỹ thuật quan trọng dùng để mô tả đặc điểm, cấu trúc bên trong của vật liệu. Trong phương pháp này, một chùm electron năng lượng cao được truyền qua một mẫu mỏng. Phần tia truyền qua được thu lại để tạo thành hình ảnh, cho phép người dùng quan sát hình thái bên trong của vật liệu. Khi sử dụng TEM, người ta

thường dùng ba chế độ quan sát: quan sát trường sáng (BF), quan sát ở độ phân giải cao (HRTEM) và quan sát nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng (SEAD). Nguyên lý hoạt động của TEM được trình bày trên hình 2.8 [27].

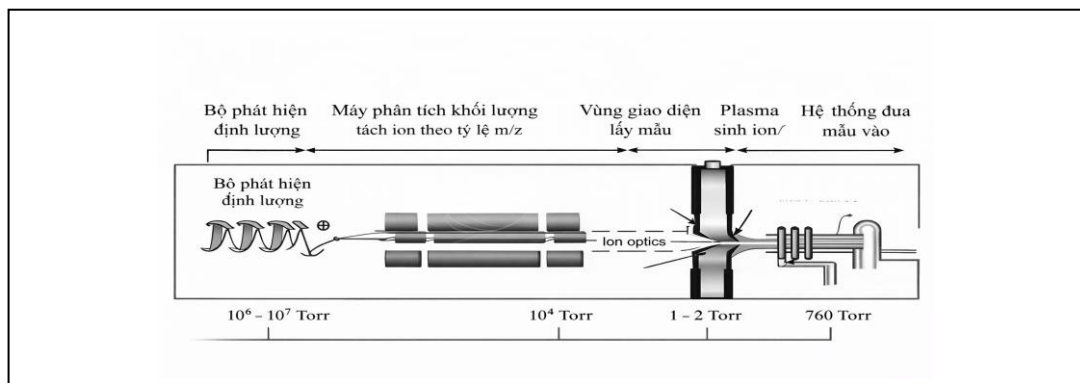


Hình 2.8. Nguyên lý hoạt động của TEM [30]

Ảnh TEM quan sát ở chế độ BF và chế độ phân giải cao HRTEM, ảnh nhiễu xạ lựa chọn vùng SEAD trình bày trong luận án được quan sát từ thiết bị TEM phân giải cao JEM-2100 (JEOL) tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

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

ICP-MS là một kỹ thuật phân tích cho phép xác định chính xác thành phần nguyên tố trong mẫu vật liệu. Trong phương pháp này, mẫu vật liệu (thường ở dạng dung dịch) được đưa qua máy phun sương siêu nhỏ để tạo ra các hạt sương mịn có kích thước từ 1- 10 μm , sau đó được đưa vào vùng plasma để bị ion hóa, tạo ra các ion dương M^+ sau đó các ion được theo tỷ số m/z tại buồng chân không của phổ khối. Dùng thiết bị để đếm các ion và khuếch đại chúng để tạo thành phổ năng lượng của ion. Phổ năng lượng này sẽ cho biết các nguyên tố có mặt trong mẫu và cường độ của chúng [27]. Hình 2.9 là sơ đồ cấu tạo thiết bị ICP-MS [27].



Hình 2.9. Sơ đồ cấu tạo thiết bị ICP-MS [27].

Các kết quả ICP – MS trình bày trong luận án được đo bằng thiết bị ICP-MS Agilent 7800, tại Viện Kiểm nghiệm an toàn thực phẩm Quốc gia.

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

Thành phần và trạng thái hóa trị của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu được phân tích bằng phương pháp quang phổ điện tử tia X. Phân tích XPS dựa trên nguyên tắc hiệu ứng quang điện.

Khi chiếu tia X có năng lượng thấp vào mẫu cần phân tích. Khi năng lượng tia X này đủ lớn để đẩy electron ở lớp trong cùng của nguyên tử ra khỏi nguyên tử, electron này sẽ chuyển động với động năng E_{KE} và được xác định theo phương trình: $E_{KE} = h\nu - E_{BE}$

Thiết bị XPS sẽ đo giá trị năng lượng E_{KE} , từ đó có thể tính được E_{BE} , so sánh với các giá trị năng lượng tham chiếu trong XPS, ta có thể xác định loại nguyên tố, hàm lượng %, trạng thái oxy hóa, phối trí...trên bề mặt của vật liệu được phân tích.

Kết quả quang phổ XPS trong chương 4 của luận án được thực hiện trên thiết bị Shimadzu Kratos AXIS-ULTRA DLD, tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Liverpool, Vương quốc Anh.

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

Để nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu điện cực dương, vật liệu cần nghiên cứu được sử dụng để chế tạo điện cực dương cho pin CR 2032. Điện cực này sau đó được sử dụng để lắp ghép thành viên pin CR 2032 hoàn chỉnh. Các viên pin được bảo quản và giữ ổn định khoảng 12 giờ trước khi đem phân tích bằng các phương pháp khác nhau như: phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV), phương pháp nạp xả dòng không đổi (GCD), phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS).

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

Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn CV là kỹ thuật được sử dụng để phân tích các quá trình oxi hóa - khử xảy ra trong vật liệu điện cực. Trong nghiên cứu SIB, kỹ thuật này cung cấp thông tin xác định điện thế hoạt động đặc trưng cho vật liệu và đánh giá độ thuận nghịch của phản ứng oxi hóa - khử xảy ra trên điện cực khi SIB hoạt động. Ngoài ra, phương pháp này còn cung cấp dữ liệu để tính toán hệ số khuếch tán của ion Na^+ .

Trong phương pháp CV, một điện thế tuyến tính được đặt vào điện cực cần nghiên cứu, phạm vi tuyến tính của điện thế thường được chọn sao cho điện thế vượt qua thế cân bằng nhiệt động của vật liệu cần phân tích. Khi đạt đến một giá trị xác định, điện thế được quét theo chiều ngược lại. Một chu kỳ kết thúc khi điện thế đạt đến giá trị điện thế ban đầu.

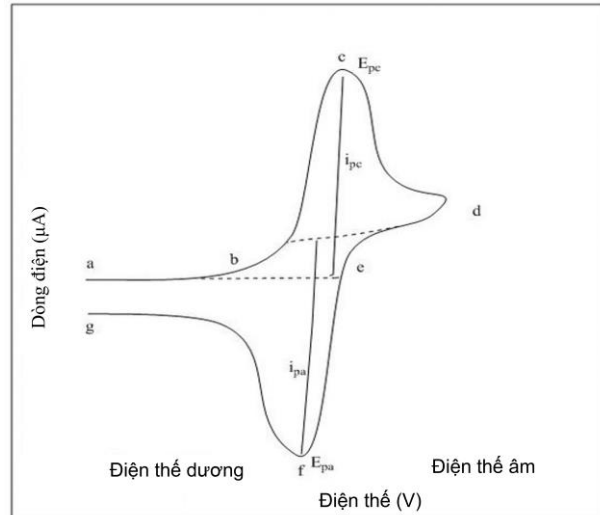
Kết quả CV thu được bằng cách đo dòng điện ở điện cực làm việc trong quá trình quét điện thế. Đồ thị CV biểu diễn mối quan hệ giữa I và U. Hình 2.10 minh họa đường cong CV của phản ứng oxi hóa - khử thuận nghịch đặc trưng [27].

Trong hình 2.10, quá trình từ (a) đến (d) điện thế được quét theo chiều giảm, trên điện cực xảy ra phản ứng khử, dòng điện xuất hiện trong giai đoạn này gọi là dòng điện catot (i_{pc}). Ban đầu dòng điện i_{pc} tăng và giá trị đạt cực đại I_{pc} tại (c). I_{pc} đạt được khi phản ứng khử xảy ra mạnh nhất, gọi là đỉnh khử. Điện thế tương ứng với đỉnh khử gọi là điện thế cực đại catot E_{pc} . Sau khi đạt được điện thế chuyển mạch (d), điện thế đổi chiều, quét theo chiều tăng dần từ (d) đến (g). Trong giai đoạn này, trên điện cực xảy ra phản ứng oxi hóa, dòng điện xuất hiện gọi là dòng anot i_{pa} . Dòng điện i_{pa} tăng dần và đạt cực đại (f), tại đây phản ứng oxi hóa diễn ra mạnh nhất, được gọi là đỉnh oxi hóa. Điện thế tại đỉnh oxi hóa gọi là điện thế cực đại anot E_{pa} . Dựa vào dạng đường cong CV có thể xác định được tính thuận nghịch của phản ứng oxi hóa - khử xảy ra trên điện cực. Phản ứng oxi hóa – khử có tính thuận nghịch cao nếu thỏa mãn phương trình [113]:

$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{57}{n} \text{ (mV)} \quad (2.3)$$

Trong công thức (2.3), n là số electron trao đổi trong phản ứng oxi hóa khử. Ngoài ra, phản ứng oxi hóa – khử có tính thuận nghịch càng cao thì đỉnh oxi hóa càng có hình dạng giống với đỉnh khử và hai đường cong thể hiện các quá trình rất đối xứng. Khi đó $\frac{I_{pa}}{I_{pc}} \approx 1$ (2.4) và không phụ thuộc vào tốc độ quét [114].

Các phản ứng oxi hóa - khử trong một chu trình tuần hoàn CV còn được mô tả bằng phương trình Nernst [113]:



Hình 2.10. Đường cong CV của một phản ứng oxi hóa - khử đặc trưng [30].

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \log \frac{[M^+]}{[M]} = E_0 + 2,3026 \frac{RT}{F} \log \frac{[M^+]}{[M]} \quad (2.5)$$

Trong phương trình (2.5), E_0 là thế hoạt động của vật liệu, F là hằng số Faraday, R là hằng số khí lý tưởng, T là nhiệt độ tuyệt đối, $[M^+]$ là nồng độ chất oxy hóa, $[M]$ là nồng độ chất khử. Điện thế hoạt động của vật liệu E_0 thường được xác định từ thực nghiệm, đó chính là điện thế trung bình giữa các điểm (f) và (c) trong hình 2.10 [113]:

$$E_0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.6)$$

Phương trình Nernst cung cấp mối quan hệ của điện thế pin với các phản ứng oxy hóa – khử xảy ra trên điện cực.

Hệ số khuếch tán của ion Na^+ được tính toán bằng cách sử dụng phương trình Randles–Sevcik [113]:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (2.7)$$

Trong phương trình (2.7), I_p là I_{pa} hoặc I_{pc} (ampe), n là số electron trao đổi trong phản ứng oxy hóa khử, A là diện tích điện cực (cm^2), D là hệ số khuếch tán ($cm^2 s^{-1}$), C là nồng độ ($mol cm^{-3}$), v là tốc độ quét ($V s^{-1}$).

Các kết quả CV trình bày trong luận án được thực hiện trên thiết bị Ivium V55647, Autolab kết hợp phần mềm Nova 1.1, tại Phòng thí nghiệm Nguồn điện và Năng lượng sạch, Khoa Hóa Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự.

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

Phương pháp GCD là kỹ thuật dùng để xác định các thông số chính đánh giá chất lượng của SIB như: dung lượng riêng, tốc độ nạp xả, tính chu kỳ. Phương pháp này thực hiện hai quá trình liên tục: quá trình nạp và quá trình xả. Trong quá trình nạp, điện cực làm việc được đặt vào dòng điện có mật độ dòng không đổi trong một khoảng thế xác định (U_1 đến U_2). Ngược lại, trong quá trình xả, dòng điện phóng ra với mật độ dòng không đổi mang giá trị âm trong khoảng thế xác định (U_2 đến U_1). Tín hiệu thu được trong phương pháp này là sự thay đổi của điện thế theo thời gian. Từ kết quả này, có thể thiết lập mối quan hệ của dung lượng C của pin theo thời gian t . Từ đó, có thể dựng được đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa dung lượng C của pin và điện áp U ở các mật độ dòng điện khác nhau, dung lượng của pin theo từng chu kỳ nạp/xả để từ đó xác định được cơ chế làm việc, độ ổn định và dung lượng riêng của vật liệu.

Trong phương pháp này, mật độ dòng điện cụ thể được tính bằng cường độ dòng điện chạy trong một đơn vị khối lượng điện cực (mA g^{-1}) hoặc được biểu diễn theo tỷ lệ của dung lượng lý thuyết C . Dung lượng lý thuyết C của pin là tổng năng lượng điện được tạo ra bởi các phản ứng điện hóa trong pin và được tính bởi công thức:

$$C = \frac{I \cdot t}{M} \quad (2.8)$$

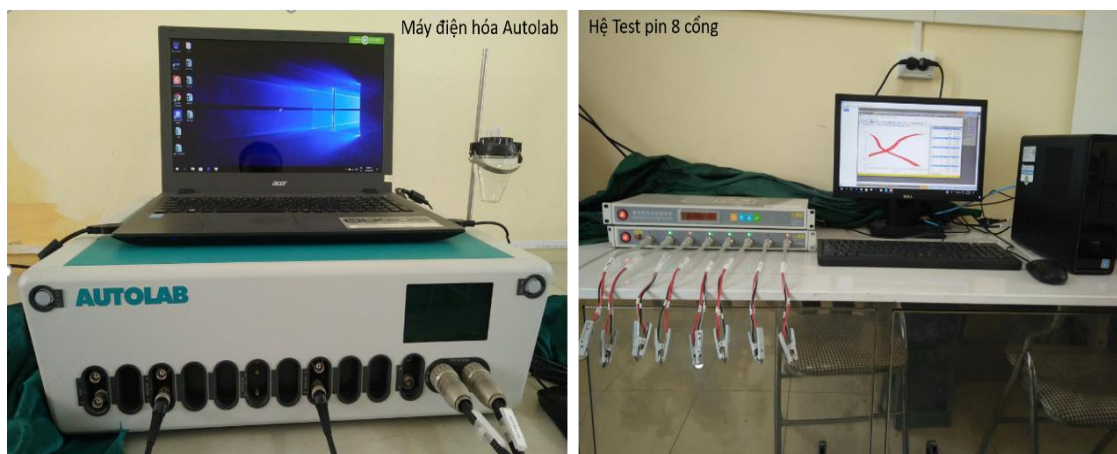
Trong công thức (2.8), I là cường độ dòng điện (A), t là thời gian phóng điện (h), M là khối lượng phân tử của vật liệu (g). Ngoài ra, kết quả GCD còn cho phép tính hiệu suất làm việc của vật liệu (hiệu suất Coulomb) theo công thức:

$$\eta = \frac{i_x \cdot t_x}{i_n \cdot t_n} \cdot 100\% \quad (2.9)$$

Trong đó: t_n và t_x lần lượt là thời gian nạp và thời gian xả (s), i_n và i_x lần lượt là mật độ dòng khi nạp và xả (A.g^{-1}).

Tính chu kỳ của vật liệu được đánh giá bằng cách lặp lại phép đo nạp/xả liên tục ở mật độ dòng điện cố định. Ngoài ra từ hình dạng của đường cong GCD cũng xác định được thế oxy hóa - khử của vật liệu (những khoảng bằng trên đường cong GCD), đó chính là vị trí điện thế tương ứng với phản ứng oxy hóa/khử xảy ra trên điện cực là mạnh nhất, tương ứng với sự thoát ra và chèn vào của ion Na^+ vào vật liệu là nhiều nhất, từ đó đánh giá được tính thuận nghịch của phản ứng oxy hóa - khử xảy ra bên trong vật liệu [115].

Các phép phân tích GCD trong luận án được tiến hành trên thiết bị nạp xả chuyên dụng Bat, Newware, tại Phòng thí nghiệm Nguồn điện và Năng lượng sạch, Khoa Hóa Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự (Hình 2.11).



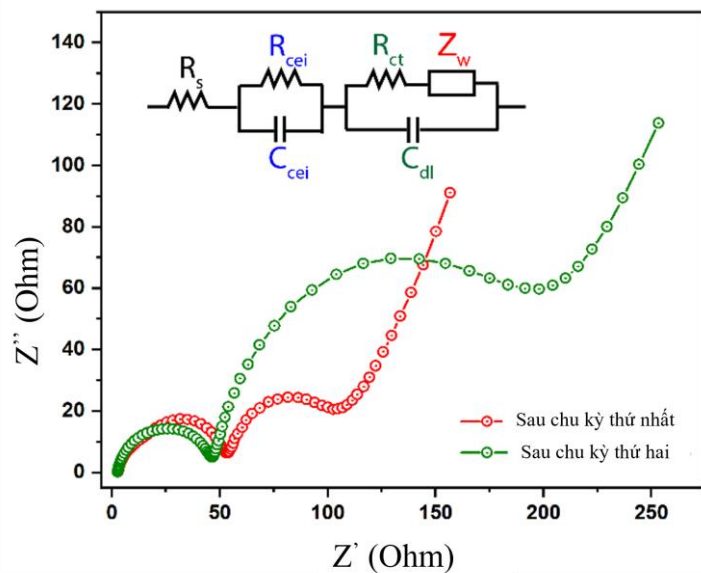
Hình 2.11. Thiết bị nạp xả chuyên dụng tại PTN Nguồn điện và Năng lượng sạch - HV Kỹ thuật Quân Sự.

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

Phổ tổng trở điện hóa (EIS) là phương pháp được sử dụng để phân tích động học quá trình ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi khối vật liệu, để từ đó xác định các tham số như: độ dẫn điện, độ dẫn ion, quá trình dịch chuyển điện tích hay hệ số khuếch tán của các ion trong vật liệu. Qua đó, có thể đánh giá khả năng dẫn điện và hiệu suất làm việc của điện cực.

Trong phương pháp này, điện cực cần nghiên cứu được áp vào một tín hiệu điện thế xoay chiều có tần số thay đổi trên một dải rộng, sau đó đo dòng điện và độ lệch pha tương ứng. Từ kết quả thu được, trở kháng của hệ được xác định bằng tỷ lệ giữa điện áp và dòng điện. Tập hợp độ lớn và pha của trở kháng ở các tần số khác nhau cho ta phổ trở kháng điện hóa của hệ theo tần số. Phổ trở kháng đó là kết hợp của tất cả các quá trình động học xảy ra bên trong pin [116]. Các quá trình này rất phức tạp nên cần sử dụng mô hình mạch tương đương để mô tả hợp lý các quá trình và từ đó có thể phân tích chính xác phổ EIS. Mạch tương đương được thiết kế dựa vào cấu tạo của điện cực nghiên cứu và phải thỏa mãn dòng điện qua mạch tương đương có cùng độ lớn và độ lệch pha với dòng điện thực tế chạy qua điện cực nghiên cứu.

Biểu đồ Nyquist là phương pháp chính để phân tích phổ EIS. Hình 2.12 minh họa biểu đồ Nyquist điển hình và mạch tương đương tương ứng. Trong mạch tương đương này R_s là điện trở Ohm của vật liệu, R_{cei} là điện trở tại giao diện giữa điện cực và chất điện phân, C_{cei} là điện dung tại giao diện, R_{ct} là điện trở dịch chuyển điện tích, C_{dl} là điện dung lớp kép và Z_w là trở khuếch tán Warburg do sự khuếch tán của ion Na^+ trong khối vật liệu [116-118].



Hình 2.12. Biểu đồ Nyquist điển hình và mô hình mạch tương đương tương ứng [120].

Phân tích phổ EIS cho thấy, biểu đồ Nyquist sẽ cắt trục thực tại vị trí R_s khi tần số tiến tới vô cùng và tại $(R_s + R_{ct})$ khi tần số tiến tới 0. Do đó dựa vào giao điểm

hình dạng hình bán nguyệt và trực thực có thể tính được R_s và R_{ct} . Ngoài ra, ở vùng tần số thấp, phần thực Z' tăng tuyến tính theo $\omega^{-\frac{1}{2}}$ theo công thức (2.10) [116-118]:

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Độ dốc của đường này cho biết hệ số Warburg σ . Khi có giá trị của σ , ta có thể tính được hệ số khuếch tán ion Na^+ theo công thức (2.11) [116-118]:

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (2.11)$$

Trong công thức (2.11), R là hằng số khí lý tưởng, T là nhiệt độ tuyệt đối, A là diện tích điện cực, n là số electron trao đổi trong phản ứng oxi hóa – khử, F là hằng số Faraday, C là nồng độ ion Na , σ là hệ số Warburg.

Các phổ EIS trình bày trong luận án đều thu được bằng cách sử dụng thiết bị chuyên dụng Autolab PGSTAT302N trong dải tần số từ 0.1 Hz đến 1 Mhz. Biên độ điện áp được sử dụng là 5 mV, dữ liệu được phân tích bằng phần mềm phần mềm Nova 1.1, tại Phòng thí nghiệm Nguồn điện và Năng lượng sạch, Khoa Hóa Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự.

2.5. Kết luận chương 2

Chương 2 đã trình bày tổng hợp vật liệu oxit $(\text{Na,Li})\text{MnO}_2$ pha tạp Co và đồng pha tạp Co, Li bằng phương pháp phản ứng pha rắn và phương pháp sol - gel.

Các vật liệu sau tổng hợp được đem khảo sát hình thái, cấu trúc, thành phần bằng các phương pháp: (1) XRD được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu. Giảm đồ nhiễu xạ tia X cho biết các thông tin về thành phần pha trong cấu trúc của vật liệu; (2) SEM giúp phân tích đặc điểm hình thái học của bề mặt mẫu vật; (3) EDX được sử dụng để xác định thành phần hóa học của vật liệu; (4) TEM giúp nghiên cứu hình thái và vi cấu trúc bên trong vật liệu; (5) ICP-MS cho phép xác định hàm lượng nguyên tố trong mẫu vật liệu; (6) Phương pháp quang phổ điện tử tia X (XPS) dùng để xác định thành phần và trạng thái hóa trị của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu.

Sau đó, các vật liệu được dùng để chế tạo điện cực dương và lắp ghép thành viên pin ion natri hoàn chỉnh dưới dạng viên pin cúc áo CR 2032 và đem thực hiện nghiên cứu tính chất điện hóa bởi các phương pháp: (1) GCD được sử dụng để xác

định dung lượng riêng, hiệu suất Coulomb, tốc độ nạp xả và hiệu suất chu kỳ để từ đó đánh giá tiềm năng của vật liệu điện cực dương; (2) Quét thế vòng tuần hoàn CV để xác định các thông tin về phản ứng oxi hóa - khử, quá trình trao đổi ion,... xảy ra trên điện cực, từ đó xác định cơ chế và vùng điện thế hoạt động của vật liệu; (3) EIS được sử dụng để xác định các tham số của vật liệu như: độ dẫn điện, độ dẫn ion,... Để từ đó đánh giá khả năng dẫn điện và hiệu suất làm việc của điện cực.

Các phương pháp nghiên cứu này đã được cộng đồng các nhà khoa học trong nước và quốc tế sử dụng rộng rãi, có độ tin cậy cao. Chúng được thực hiện song song, độc lập nhưng cũng có sự phối hợp, đối chiếu, so sánh để chứng minh kết quả nghiên cứu thu được là chính xác.

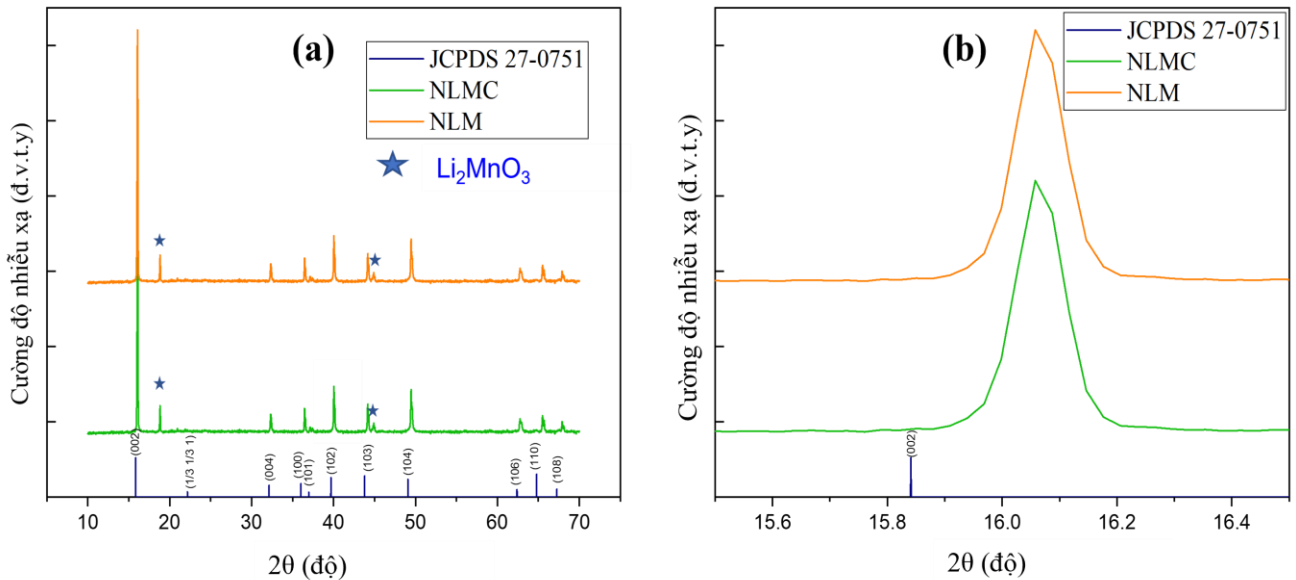
CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP Co LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU OXIT (Na,Li)MnO₂

Trong nghiên cứu này, Co được lựa chọn là nguyên tố pha tạp. Do Co là nguyên tố hoạt động và có độ dẫn điện cao nên khi tham gia mạng tinh thể Co có thể tham gia phản ứng oxi hóa - khử, đồng thời làm tăng độ dẫn điện tử của điện cực, từ đó cải thiện dung lượng riêng 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

Cấu trúc pha của các vật liệu NLM và NLMC được xác định thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kết quả thể hiện trên hình 3.1.



Hình 3.1. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu NLM và NLMC; (b) Vùng phóng to đỉnh (002) của các vật liệu NLM và NLMC.

Hình 3.1a cho thấy, giản đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu NLM và NLMC tương tự nhau về cả vị trí đỉnh nhiễu xạ và cường độ nhiễu xạ, điều này xác nhận hàm lượng Co đưa vào không thay đổi cấu trúc pha của vật liệu.

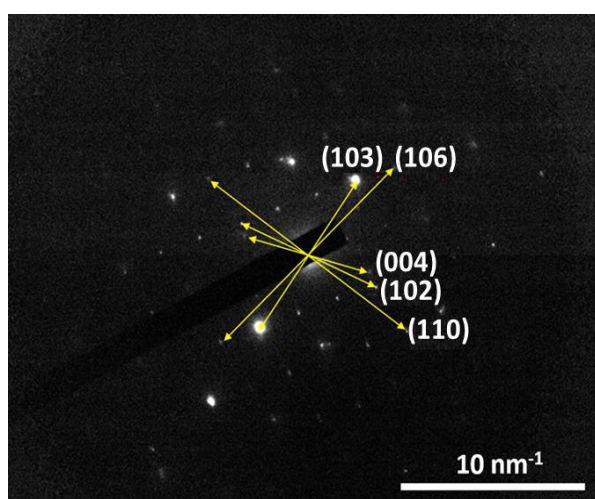
Tất cả các đỉnh nhiễu xạ quan sát được đều sắc nét và rõ ràng, chứng tỏ các vật liệu tổng hợp được có độ kết tinh cao. Các đỉnh nhiễu xạ chính của các vật liệu xuất hiện tại 16,01°; 31,22°; 36,73°; 38,35°; 44,67°; 49,10°; 62,52°; 64,44° và 67,02° lần lượt tương ứng với các mặt mạng tinh thể (002), (004), (100), (101), (102), (103), (104), (106), (110) và (108). Kết quả này phù hợp với phổ thể chuẩn JCPDS số 27-0751 của

vật liệu $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$, chứng tỏ các vật liệu có cấu trúc lục giác P2, thuộc nhóm không gian $\text{P6}_3/\text{mmc}$.

Ngoài ra, trong giản đồ nhiễu xạ XRD của vật liệu NLM và NLMC có 2 đỉnh nhiễu xạ yếu quan sát được ở vị trí góc 2-theta là $19,13^\circ$ và $45,01^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (003) và (104) của Li_2MnO_3 (PDF 00-057-0721). Kết quả này chứng tỏ cả hai vật liệu đều có cấu trúc đa pha, sự xuất hiện thành phần pha của Li_2MnO_3 trong các vật liệu có thể do dư hàm lượng Li trong quá trình xảy ra phản ứng pha rắn.

Mặt khác, vùng phóng to đỉnh (002) của các vật liệu NLM và NLMC trên hình 3.1b cho thấy, đỉnh nhiễu xạ của các vật liệu dịch chuyển nhẹ về phía góc 2θ lớn hơn cho thấy khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể đã giảm nhẹ, tương ứng với sự co nhẹ của mạng tinh thể sau pha tạp. Hiện tượng này có thể do sự thay thế của ion Co có bán kính nhỏ hơn so với ion Mn. Sự co mạng này góp phần ổn định khung cấu trúc tinh thể trong quá trình ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu điện cực, từ đó cải thiện hiệu suất chu kỳ của vật liệu [27].

Hình 3.2 là ảnh nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng (SAED) của vật liệu NLMC. Hình ảnh nhiễu xạ quan sát được là các chấm sáng rõ nét. Điều này một lần nữa chứng minh vật liệu NLMC có độ kết tinh cao và trật tự nguyên tử tốt. Các chấm nhiễu xạ được xác định tương ứng với các mặt mạng tinh thể (004), (102), (103), (106) và (110) của cấu trúc lục giác P2, nhóm không gian $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả XRD của vật liệu.



Hình 3.2. Ảnh SAED của vật liệu NLMC.

Sử dụng phần mềm Powder Cell để tính toán các hằng số mạng, kết quả được tóm tắt trong bảng 3.1. Kết quả cho thấy, hằng số a và c của cả hai vật liệu tổng hợp được đều giảm so với vật liệu chuẩn (JCPDS số 27-0751).

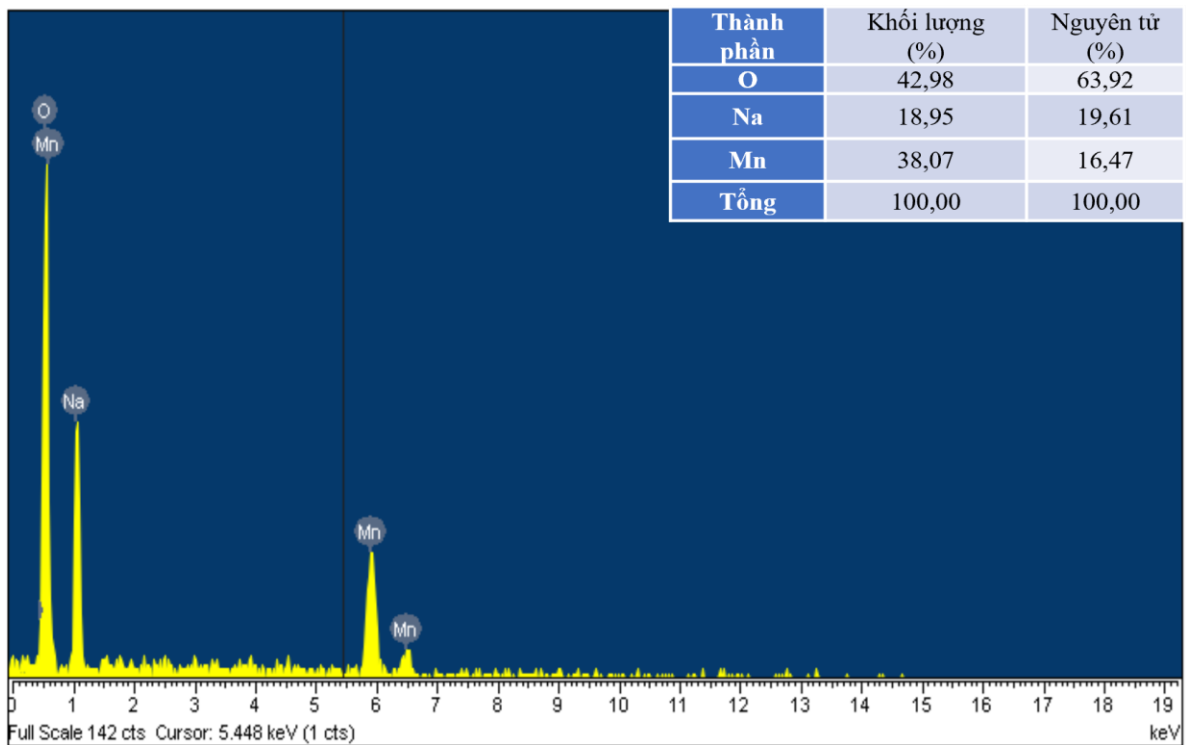
Bảng 3.1. Tóm tắt các hằng số mạng của các vật liệu NLM và NLMC

Hằng số mạng	NLM	NLMC	JCPDS số 27-0751
a (Å)	2,857	2,851	2,874
c (Å)	11,078	11,062	11,12

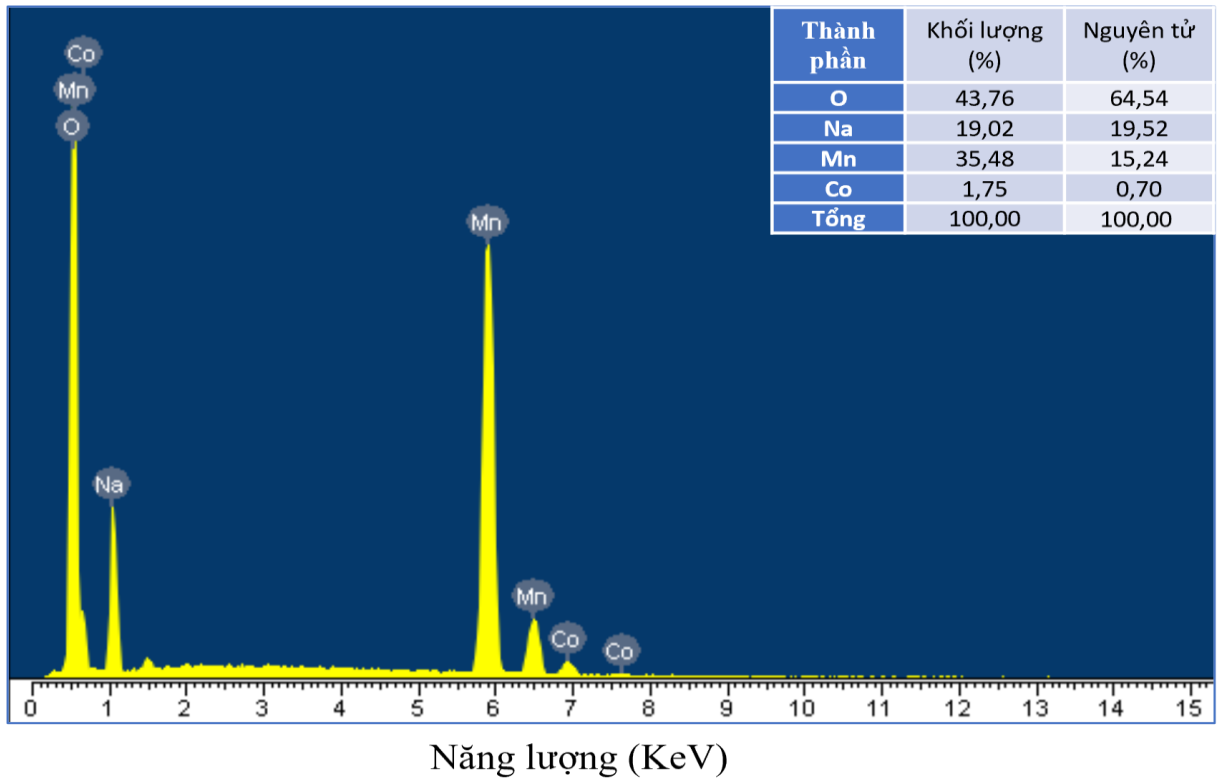
Nguyên nhân cả hằng số a và c đều giảm có thể do bán kính ion Li^+ ($\sim 0,76 \text{ \AA}$) nhỏ hơn bán kính ion Na^+ ($\sim 1,02 \text{ \AA}$) và bán kính của của Co^{3+} ($0,625 \text{ \AA}$) nhỏ hơn so với ion Mn^{+3} ($0,645 \text{ \AA}$) dẫn đến các khoảng cách lớp O—A—O (với A là Na, Li) và bề dày lớp oxit kim loại O—M—O (với M là Mn, Co) đều giảm so với vật liệu không có Li và Co. Đây cũng có thể là nguyên nhân khiến các đỉnh nhiễu xạ dịch chuyển về phía góc 2θ lớn hơn như quan sát thấy trên giản đồ nhiễu xạ XRD của hai vật liệu. Việc giảm các hằng số mạng a, c có thể sẽ giúp cho lớp oxit kim loại MO_2 có cấu trúc vững chắc hơn và vật liệu sẽ có cấu trúc ổn định hơn trong quá trình pin hoạt động điện hóa [27].

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

Thành phần nguyên tử trong vật liệu NLM và NLMC được xác nhận thông qua phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả được thể hiện trên hình 3.3 và hình 3.4.



Hình 3.3. Phổ EDX của vật liệu NLM.



Hình 3.4. Phổ EDX của vật liệu NLMC.

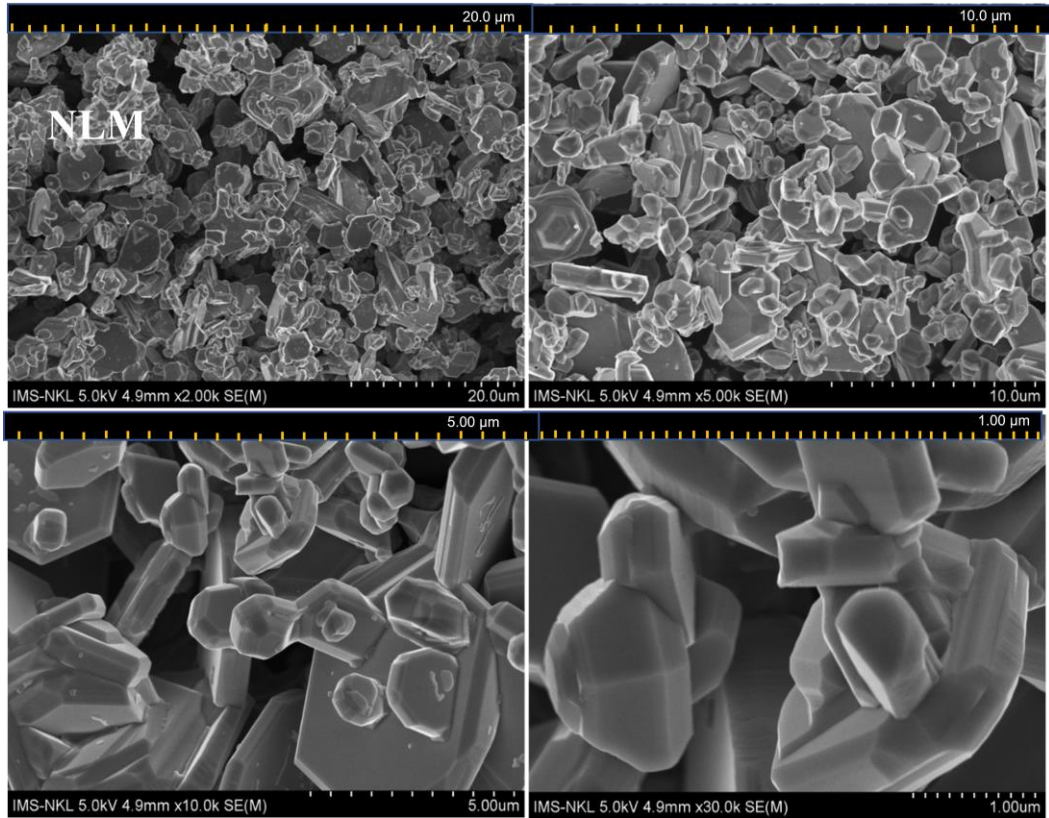
Kết quả cho thấy sự xuất hiện các nguyên tố Na, Mn và O trong NLM và các nguyên tố Na, Mn, Co và O trong vật liệu NLMC. Nguyên tố Li không xuất hiện là do bản chất phép đo EDX không xác định được nguyên tố có khối lượng phân tử nhỏ như Li [119].

Tỷ lệ gần đúng các nguyên tử trong vật liệu được xác định bằng kỹ thuật ICP-MS. Kết quả cho thấy tỷ lệ Na/Li/Mn trong vật liệu NLM là: 0,667/0,348/0,998 và tỷ lệ Na/Li/Mn/Co trong NLMC là 0,658/0,337/0,945/0,51. Tỷ lệ này tương đối phù hợp với tỷ lệ nguyên tử $\text{Na}^+/\text{Li}^+/\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ trong hỗn hợp muối ban đầu.

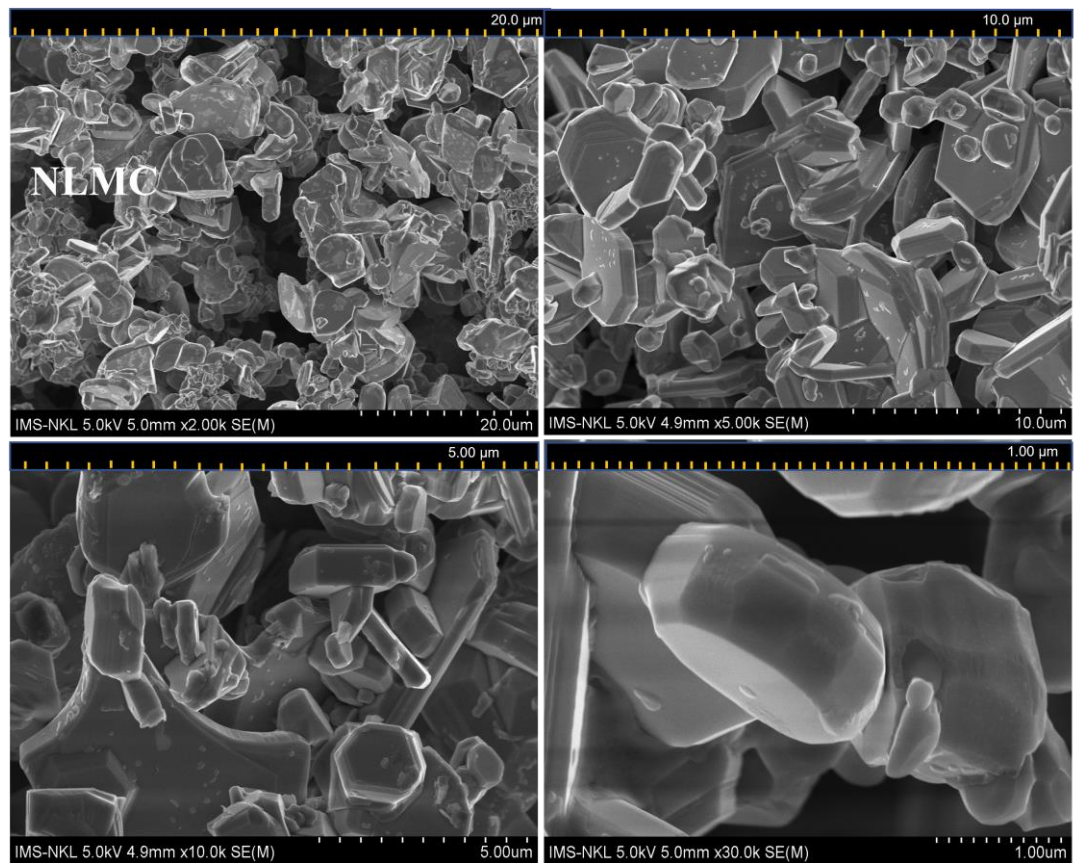
3.1.3. Kết quả xác định hình thái học của vật liệu

Hình thái học của vật liệu được xác định thông qua phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 3.5 và hình 3.6 là ảnh SEM các vật liệu NLM và NLMC ở các độ phóng đại khác nhau.

Quan sát ảnh SEM của các vật liệu ta có thể thấy, cả hai vật liệu đều có dạng hình đa diện với kích thước dao động trong khoảng từ 1 đến 3 μm . Kích thước hạt của vật liệu lớn và không đồng đều, trong đó kích thước tập trung chủ yếu khoảng 1 đến 2 μm và dính vào nhau.

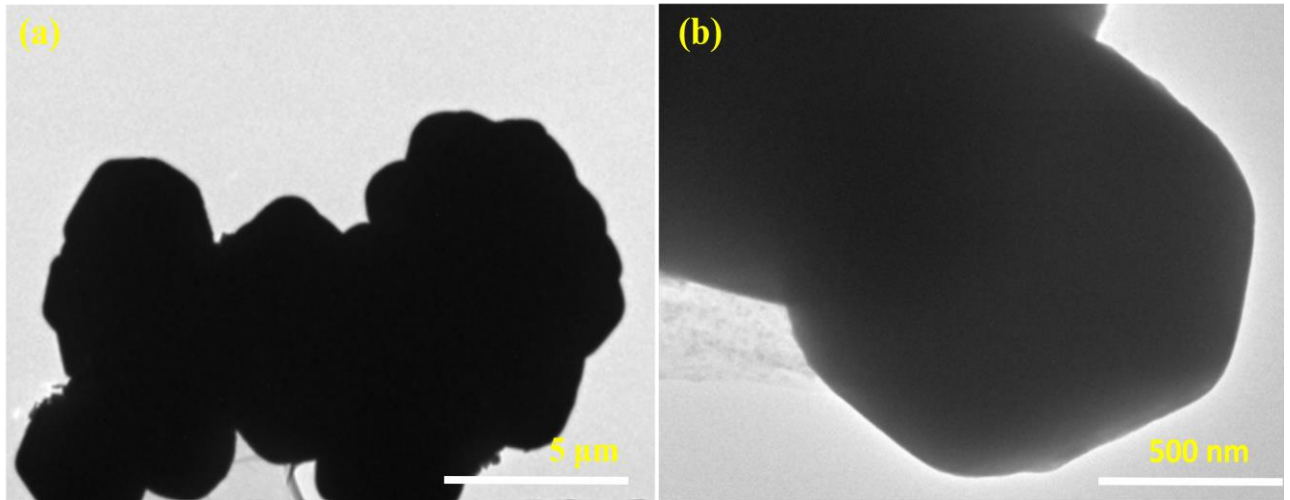


Hình 3.5. Ảnh SEM của vật liệu NLM



Hình 3.6. Ảnh SEM của vật liệu NLMC

Hình 3.7 là ảnh TEM của vật liệu NLMC. Trong ảnh TEM, xuất hiện một khối đen đậm đặc, khối đen này được xác định là các hình đa diện kết tụ lại với nhau. Hình ảnh TEM góp thêm bằng chứng xác nhận về hình thái của vật liệu NLMC. Sự khác biệt về kích thước các hạt và sự kết tụ của vật liệu NLMC tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn cũng đã được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây [71, 120].



Hình 3.7. Ảnh TEM của vật liệu NLMC

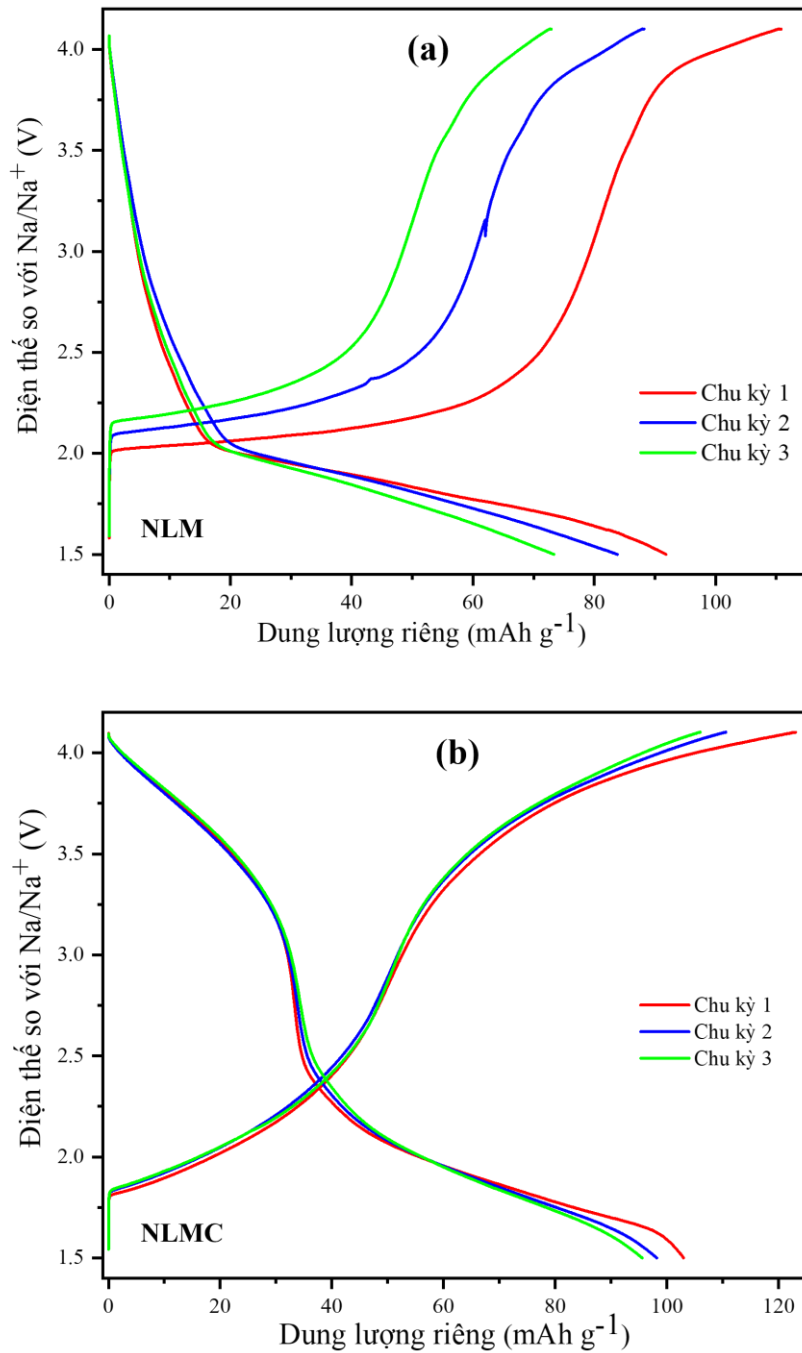
Các đặc điểm hình thái học đã xác nhận vật liệu NLM và NLMC có kích thước nano với cấu trúc lớp loại P2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Cả hai vật liệu có cùng cấu trúc tinh thể và thành phần của vật liệu đúng như tính toán ban đầu. Dung lượng phóng điện, hiệu suất chu kỳ và tốc độ nạp xả của vật liệu NLMC dự kiến sẽ cao hơn so với vật liệu NLM do sự có mặt của Co trong cấu trúc giúp cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu.

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

Hình 3.8 a là đường GCD của các vật liệu ở mật độ dòng điện 11 mA g^{-1} với điện áp nằm trong khoảng từ 1,5 đến 4,1 V. Kết quả cho thấy, dung lượng riêng phóng điện riêng ở chu kỳ thứ hai của vật liệu NLMC là $111,89 \text{ mAh g}^{-1}$, giá trị này đã được cải thiện rõ rệt so với vật liệu NLM (86 mAh g^{-1}). Ngoài ra, Quan sát hình 3.8 có thể thấy, dạng đường nạp xả của vật liệu NLM và NLMC là giống nhau gợi ý rằng chúng có cùng cơ chế lưu trữ năng lượng. Tuy nhiên, hiệu suất chu kỳ của chúng ở 3 chu kỳ đầu là khác nhau. Vật liệu NLM có dung lượng phóng điện riêng ở chu kỳ thứ 3 chỉ còn 75 mAh g^{-1} ; trong khi đó dung lượng phóng điện riêng của vật liệu NLMC chỉ

giảm một lượng rất nhỏ, còn đến $111,65 \text{ mAh g}^{-1}$. Kết quả này cho thấy, Co không chỉ làm tăng dung lượng riêng mà còn cải thiện hiệu suất chu kỳ của vật liệu NLMC.

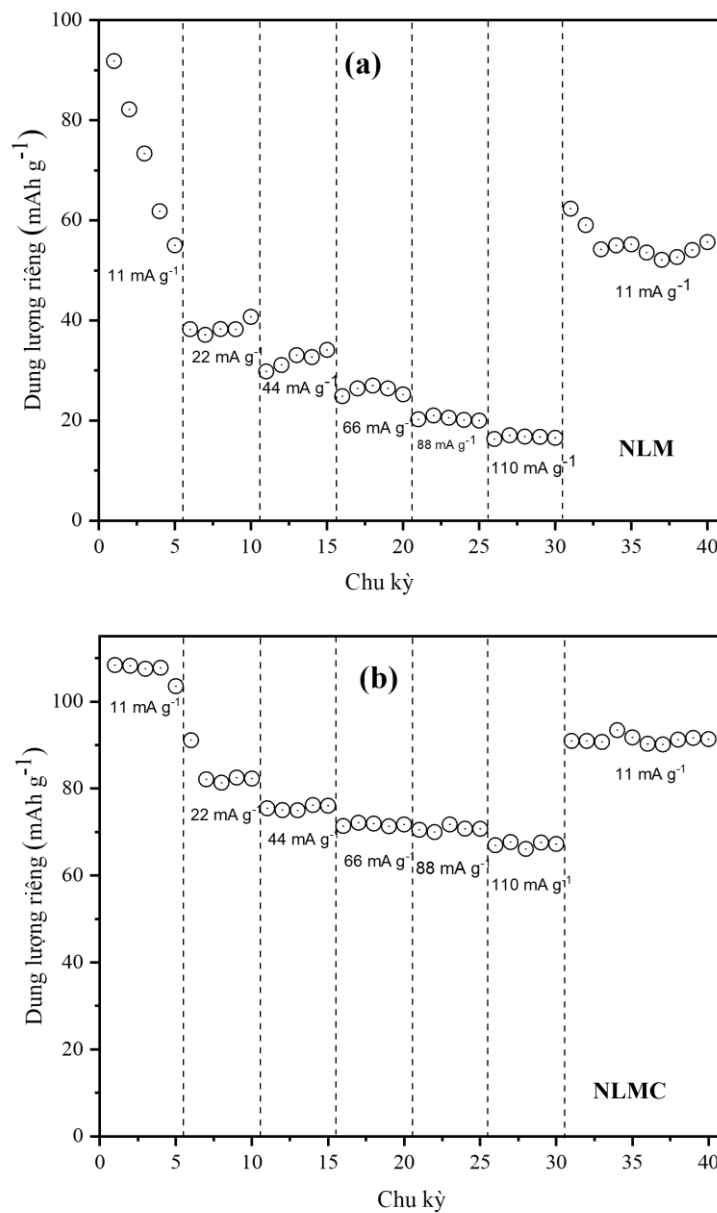


Hình 3.8. Đường nạp – xả 3 chu kỳ đầu của: (a) Vật liệu NLM; (b) vật liệu NLMC.

Phân tích cụ thể hơn đường nạp xả của vật liệu NLMC (Hình 3.8 b): dung lượng riêng nạp/xả của ba chu kỳ đầu tiên lần lượt là $123,29/112 \text{ mAh g}^{-1}$, $117,08/111,89 \text{ mAh g}^{-1}$ và $115,88/111,5 \text{ mAh g}^{-1}$; tương ứng với $0,505/0,439$; $0,458/0,437$ và $0,454/0,433 \text{ mol}$ của các ion Na⁺ được thoát ra/chèn vào cấu trúc vật

liệu. Kết quả này khẳng định phản ứng điện hóa trong vật liệu NLMC ở quá trình nạp và phóng điện có tính thuận nghịch cao trong chu kỳ đầu tiên và được tăng cường dần trong các chu kỳ tiếp theo. Trên đường cong nạp, ta quan sát được 2 khoảng bằng điện thế trong khoảng 2,2 – 2,5 V và 3,5 – 3,9 V. Trên đường cong phóng điện, có hai khoảng bằng điện thế trong khoảng 3,8 – 3,4 V và 2,3 – 1,6 V, đây chính là khoảng thế tương ứng khi các phản ứng oxi hóa/khử xảy ra trong điện cực dương NLMC và các ion Na^+ thoát ra/chèn vào điện cực NLMC là nhiều nhất.

Hình 3.9 là kết quả dung lượng riêng của vật liệu NLM và NLMC tại các mật độ dòng khác nhau.



Hình 3.9. Kết quả đánh giá tốc độ nạp - xả của: (a) Vật liệu NLM; (b) vật liệu NLMC.

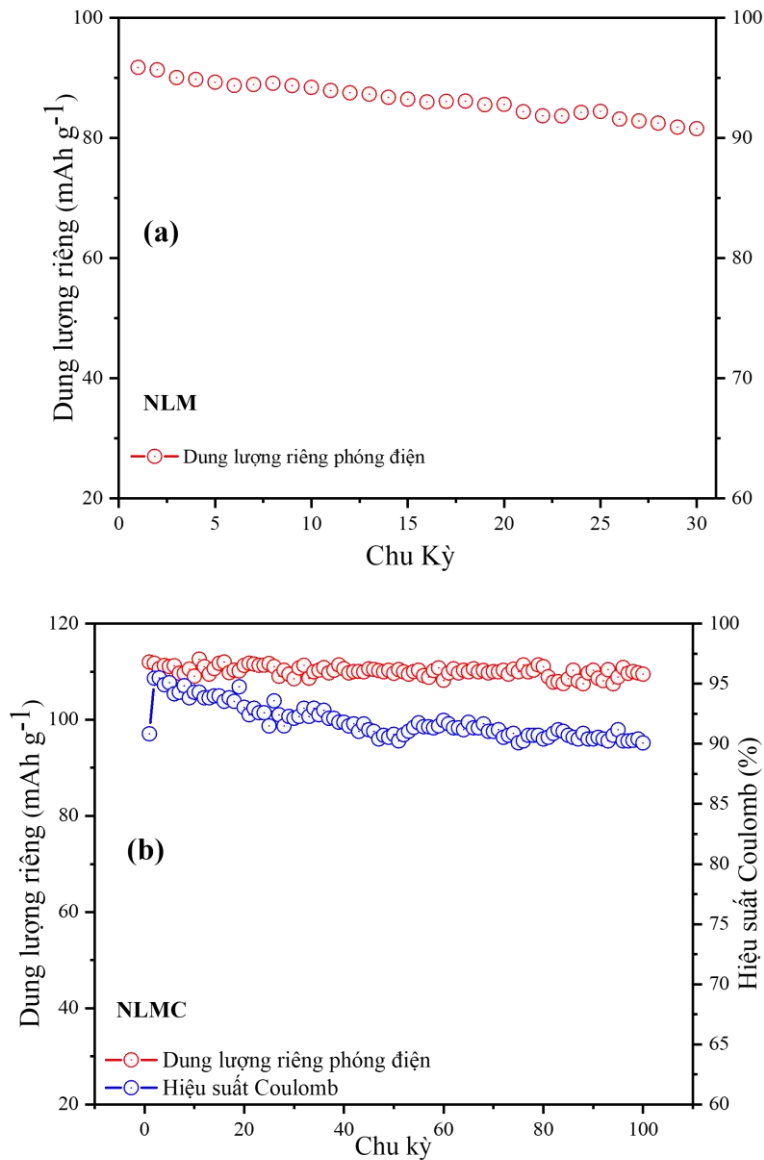
Kết quả cho thấy, cả hai vật liệu đều có hiện tượng giảm dung lượng riêng khi mật độ dòng tăng. Nguyên nhân của sự giảm dung lượng này là do sự hạn chế của động học phản ứng oxi hóa khử ở mật độ dòng điện cao. Cụ thể, khi mật độ dòng điện tăng, thời gian nạp - xả ngắn lại làm các ion Na^+ không kịp khuếch tán vào sâu trong cấu trúc tinh thể của vật liệu, nên các phản ứng điện hóa xảy ra ngay trên lớp bề mặt của điện cực, các vị trí hoạt động phía sâu bên trong cấu trúc không được khai thác. Do đó, dung lượng riêng của vật liệu bị giảm đi [121]. Tại mật độ dòng điện 88 mA g^{-1} , dung lượng riêng của vật liệu NLMC ở mức $70,5 \text{ mAh g}^{-1}$ và 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 điện của vật liệu NLM chỉ còn lại khoảng 20 mAh g^{-1} và 17 mAh g^{-1} tương ứng. Kết quả này đã chứng minh, vật liệu NLMC không chỉ có dung lượng riêng và hiệu suất chu kỳ cao hơn mà còn có tốc độ nạp xả tốt hơn, điều này rất cần thiết cho công nghệ sạc/xả nhanh trong SIB.

Hiệu suất chu kỳ của các vật liệu được đánh giá bằng cách lặp lại liên tục quá trình sạc/phóng điện ở mật độ dòng cố định. Kết quả được thể hiện trên hình 3.10. Kết quả 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 lên đến $109,5 \text{ mAh g}^{-1}$, tương ứng với 97,9% dung lượng riêng phóng điện của chu kỳ thứ hai. Giá trị này lớn hơn so với hiệu suất chu kỳ của vật liệu NLM (88,6% sau 30 chu kỳ nạp xả tại mật độ dòng $0,1 \text{ C}$).

Có thể thấy, sự hiện diện của Co trong NLMC góp phần đáng kể vào việc cải thiện hiệu suất chu kỳ và tính thuận nghịch của phản ứng điện hóa so với vật liệu NLM không Co. Ngoài ra, hình 3.10 b cho thấy hiệu suất Coulomb của vật liệu NLMC ổn định sau 20 chu kỳ sạc/xả và đạt khoảng 90%. Giá trị này cho thấy, vật liệu NLMC đã kích hoạt phản ứng điện hóa ở một vài chu kỳ sạc/phóng điện đầu tiên. Tuy nhiên, quá trình trao đổi ion Na^+ trong những chu kỳ đầu tiên là không thuận nghịch, cụ thể một lượng lớn ion Na^+ thoát ra khỏi điện cực dương trong quá trình nạp nhưng không thể chèn vào điện cực dương trong quá trình xả. Tính thuận nghịch tăng dần trong các chu kỳ tiếp theo và dần đạt ổn định sau 20 chu kỳ.

Hình 3.9 cũng cho thấy, dung lượng riêng của các vật liệu giảm không đáng kể khi lặp lại năm chu kỳ nạp/xả liên tiếp ở mật độ dòng điện cao. Điều này chứng tỏ hiệu suất chu kỳ ổn định của các vật liệu không chỉ duy trì tại mật độ dòng thấp, mà còn duy trì ở mật độ dòng cao. Đặc biệt, khi quay lại nạp xả ở mật độ dòng 11 mAh g^{-1} , dung lượng riêng của NLM và NLMC trở lại giá trị $62,1 \text{ mAh g}^{-1}$ và $94,6 \text{ mAh g}^{-1}$. Kết quả này một lần nữa chứng minh phản ứng điện hóa trong vật liệu NLMC có tính thuận

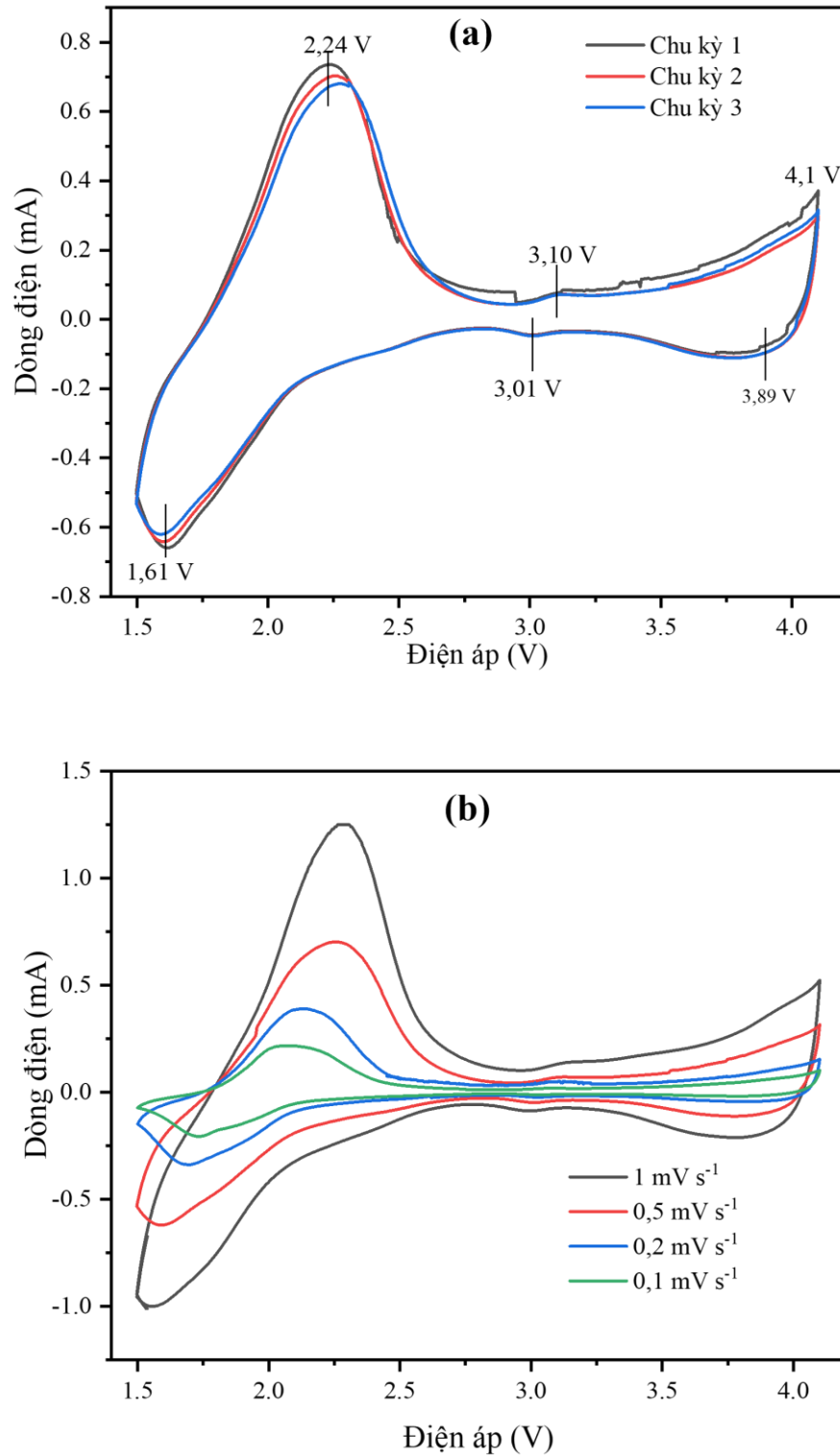
ngành cao hơn so với vật liệu NLM. Kết quả này phù hợp với những phân tích đường nạp/xả của vật liệu NLMC trên hình 3.8 b.



Hình 3.10. Hiệu suất chu kỳ của: (a) Vật liệu NLM; (b) vật liệu NLMC.

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

Phân tích CV được thực hiện trên vật liệu NLMC (vật liệu có dung lượng, hiệu suất chu kỳ và tốc độ nạp/xả tốt hơn so với mẫu NLM). Hình 3.11 a là đường CV của vật liệu NLMC ở tốc độ quét 0,1 mV/s trong khoảng điện thế 1,5-4,1 V. Kết quả cho thấy, đường cong CV của ba chu kỳ đầu tiên gần như trùng khít lên nhau. Điều này chứng tỏ, vật liệu NLMC có hiệu suất chu kỳ và cấu trúc ổn định trong quá trình ion Na⁺ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu. Phân tích này rất phù hợp với kết quả nạp/xả ba chu kỳ đầu tiên của vật liệu (Hình 3.8 b).

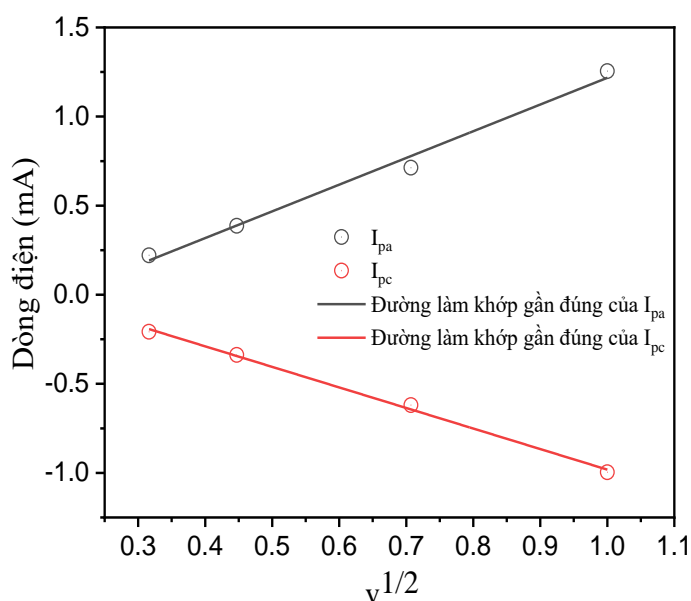


Hình 3.11. (a) Đường cong CV của NMLC ở 0.1 mV s^{-1} ;
 (b) Đường cong CV của NMLC ở các tốc độ quét khác nhau.

Hình 3.11 a cũng thể hiện rõ ba đỉnh oxi hóa tại 2,24 V; 3,10 V; 4,1 V và ba đỉnh khử tại 1,61 V; 3,01 V và 3,89 V. Trong đó, cặp đỉnh oxi hóa - khử tại 2,24 V/1,61

V có cường độ mạnh nhất, cặp đỉnh này được gán cho phản ứng oxi hóa khử của cặp $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [71, 122], phù hợp với báo cáo trước đó trên các vật liệu $\text{NaLi}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$ [123], $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,65}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$ [124]. Cặp đỉnh thứ hai tại 3,10 V/3,01 V được gán cho phản ứng oxi hóa – khử của cặp $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, phù hợp với các quan sát trên vật liệu P2- $\text{NaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ [83], vật liệu P2- $\text{Na}_{0,67}\text{Co}_{0,67}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ [125]. Cặp đỉnh thứ ba tại 4,1 V/3,89 V có thể là quá trình oxi hóa - khử của các anion oxy. Tuy nhiên, nguồn gốc chính xác của cặp đỉnh này vẫn chưa được xác định rõ ràng, cần phải nghiên cứu thêm để có kết quả chính xác [126, 127].

Đường cong CV hình 3.11 a cũng cho thấy, quá trình oxi hóa và quá trình khử xảy ra trên điện cực NLMC đối xứng nhau, có nghĩa là quá trình ion Na^+ chèn vào/thoát ra khỏi điện cực có tính thuận nghịch cao, phân tích này phù hợp với kết quả phân tích GCD của vật liệu NLMC.



Hình 3.12. Đồ thị Randles–Sevcik của NLMC.

Hình 3.11 b là đường cong CV của vật liệu NLMC ở các tốc độ quét khác nhau. Có thể thấy, các đỉnh oxy hóa và đỉnh khử dịch chuyển sang phải và trái khi tốc độ quét tăng lên. Điều này chứng tỏ, độ phân cực điện cực của quá trình ion Na^+ chèn vào/thoát ra đã tăng lên khi tốc độ quét tăng. Sự phân cực này cho thấy những hạn chế về động học của quá trình điện hóa xảy ra trong pin. Sự phân cực làm quá trình ion Na^+ chèn vào/thoát ra khỏi điện cực giảm tính thuận nghịch, là một trong những nguyên nhân chính gây ra hiện tượng giảm dung lượng theo chu kỳ. Hiệu ứng này cũng thường được quan sát thấy trong các quá trình điện hóa liên quan đến các phản ứng oxi hóa khử. Đặc biệt, cường độ dòng điện tại đỉnh oxy hóa (I_{pa}) và cường

độ dòng điện tại đỉnh khử (I_p) đều tăng khi tốc độ quét tăng và cả I_p và I_{pc} đều tỷ lệ với căn bậc hai của tốc độ quét ($v^{1/2}$) như được mô tả trong hình 3.12. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với phương trình Randles–Sevcik:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (3.2)$$

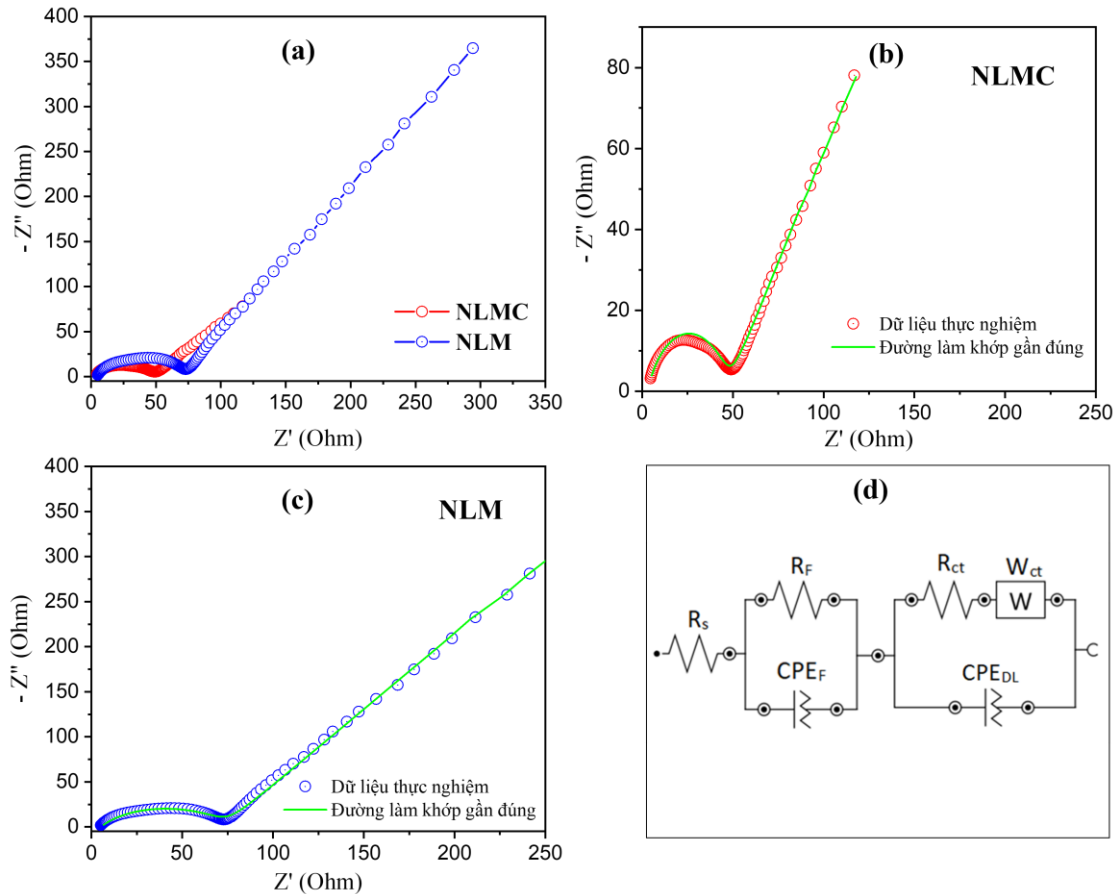
Trong đó I_p là I_p hoặc I_{pc} (ampe), n là số electron được chuyển trong phản ứng oxi hóa khử, A là diện tích điện cực (cm^2), D là hệ số khuếch tán ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C là nồng độ (mol cm^{-3}), v là tốc độ quét (V s^{-1}).

Sự phù hợp của I_p và I_{pc} trong phương trình Randles–Sevcik cho thấy các phản ứng oxi hóa - khử giữa $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ trong quá trình nạp/phóng điện của vật liệu diễn ra nhanh, có tính thuận nghịch cao và chủ yếu được điều chỉnh bởi sự khuếch tán của ion Na^+ [128]. Hệ số khuếch tán ion natri trong quá trình nạp và xả của vật liệu NLMC được tính toán từ phương trình Randles - Sevcik lần lượt là $9,95 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ và $5,89 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Các giá trị này lớn hơn nhiều so với hệ số khuếch tán của các vật liệu khác đã được công bố trước đó như: vật liệu $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$ ($1,6610^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [128], vật liệu $\text{Na}_{0,7}\text{Co}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ ($2,510^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [128], vật liệu $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($5,13 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [129]. Do đó, vật liệu NLMC thể hiện tính chất điện hóa tốt ngay cả ở tốc độ nạp/xả cao.

Có thể thấy, các đặc điểm của đường cong CV của vật liệu NLMC hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích GCD của vật liệu này. Phân tích này cung cấp bằng chứng cho thấy mức độ tin cậy cao về kết quả các phép đo điện hóa trên vật liệu NLMC.

3.2.3. Kết quả phân tích phổ tổng trở điện hóa

Phân tích phổ tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện trên cả hai vật liệu NLM và NLMC để đánh giá động học của phản ứng điện hóa. Phép đo được thực hiện trong dải tần số từ 1 đến 10^5 Hz, kết quả được thể hiện trên hình 3.13. Kết quả cho thấy, biểu đồ Nyquist của vật liệu NLM và NLMC tương tự nhau, gồm có một hình bán nguyệt ở tần số cao, một hình bán nguyệt nhỏ dị thường ở tần số trung bình và một đường nghiêng ở tần số thấp (Hình 3.13 b, c). Mạch tương đương với biểu đồ Nyquist được thiết lập trên phần mềm Nova 1.11 (Hình 3.13 d). Trong mạch điện tương đương, phần tử R_s tương ứng với điện trở Ohm của vật liệu; phần tử $R_F // CPE_F$ tương ứng với phần đóng góp điện dung (hình bán nguyệt ở tần số cao); phần tử $(R_{ct} - W_{ct}) // CPE_{DL}$ tương ứng với điện trở chuyển điện tích và tính không đồng nhất của bề mặt điện cực (hình bán nguyệt dị thường nhỏ ở tần số trung) [116-118]. Giá trị các phần tử trong mạch điện tương đương được xác định bằng phương pháp làm khớp mạch điện, kết quả được trình bày trên bảng 3.2.



Hình 3.13. Kết quả phân tích EIS của vật liệu NLM và NLMC.

Bảng 3.2. So sánh giá trị thành phần mạch điện tương đương của vật liệu NLM, NLMC với một số vật liệu khác

Thành phần	Ký hiệu	Mẫu Vật liệu			
		NLMC	NLM	NaLi _{0,2} Mn _{0,6} Ni _{0,2} O ₂ [120]	NaLi _{0,2} Mn _{0,7} Ti _{0,1} O ₂ [130]
Điện trở Ohm	R _s (Ω)	2,97	5,32	5,0	7,93
Điện dung Faraday	R _F (Ω)	0,45	3,81	59	12
	CPE _{F-T} (F)	0,76	0,74	0,25x10 ⁻⁵	1,4.10 ⁻⁵
	CPE _{F-P}	0,65	0,65	0,88	0,68
Tiếp xúc điện cực/chất điện ly	R _{ct} (Ω)	44,52	69,51	334	113,6
	W _{ct-R} (Ω)	842,5	1811	15,50	314,2
	W _{ct-T} (F)	21,6	27,32	142	148
	W _{ct-P}	0,54	0,66	0,64	0,56
	CPE _{DL-T} (F)	1,46.10 ⁻⁵	4,98.10 ⁻⁵	3,7x10 ⁻⁴	0,13.10 ⁻⁴
	CPE _{DL-P}	0,72	0,66	0,86	0,79

So với các vật liệu đã được báo cáo khác, biểu đồ Nyquist và mạch tương đương của các mẫu NLMC và NLM tương tự như biểu đồ của nhiều oxit dựa trên nhiều kim loại chuyển tiếp như NaLi_{0,2}Mn_{0,6}Ni_{0,2}O₂ [120], NaLi_{0,2}Mn_{0,7}Ti_{0,1}O₂ [130],

nhưng khác với các oxit dựa trên kim loại chuyển tiếp đơn lẻ như $\text{Na}_{0,31}\text{MnO}_{1,9}$ [131]. 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 (Bảng 3.3). Các giá trị này thấp hơn so với các mẫu NLM, $\text{NaLi}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ [120] và $\text{Na}_{1,0}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,7}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ [130]. Việc giảm các giá trị trở kháng của điện cực NLMC cho thấy vai trò quan trọng của Co, giúp tăng cường độ dẫn điện tử đó cải thiện tốc độ của phản ứng oxi hóa - khử. Kết quả, dung lượng riêng, hiệu suất chu kỳ cũng như tốc độ nạp xả của vật liệu đều được nâng lên. Tính chất điện hóa của NLMC được so sánh với một số vật liệu tương tự khác và tổng hợp kết quả thể hiện trong bảng 3.3.

Bảng 3.3. So sánh tính chất điện hóa của vật liệu NLMC với một số vật liệu tương tự.

Vật liệu	Phương pháp	Điện áp (V)	Dung lượng (mAh.g ⁻¹)	Hiệu suất chu kỳ	TLTK
NLMC	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	111,89 (tại 11 mA g ⁻¹)	97,9% (sau 100 chu kỳ)	Nghiên cứu này
NLM	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	86 (tại 11 mA g ⁻¹)	88,6% (sau 30 chu kỳ)	Nghiên cứu này
$\text{NaZn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	150 (tại 15 mA g ⁻¹)	65% (sau 50 chu kỳ)	[107]
$\text{Na}_{1,0}\text{Li}_{0,15}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	117,19 (tại 10 mA g ⁻¹)	57,2% (sau 50 chu kỳ)	[105]
$\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	1,5-4,5	86,8 (tại 9 mA g ⁻¹)	99,5% (sau 95 chu kỳ)	[132]
$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	1,5-4,5	115 (tại 11,5 mA g ⁻¹)	95,6% (sau 100 chu kỳ)	[133]
$\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	2,0-4,0	98,4 (tại 9,9 mA g ⁻¹)	89,1 % (sau 100 chu kỳ)	[41]
$\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	1,5-4,0	104 (tại 5 mA g ⁻¹)	81% (sau 100 chu kỳ)	[134]
$\text{NaLi}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	1,5-4,0	120 (tại 12 mA g ⁻¹)	52,8% (sau 100 chu kỳ)	[71]
$\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	1,5-4,5	105 (tại 4,8 mA g ⁻¹)	75% (sau 50 chu kỳ)	[135]
$\text{Na}_{0,67}\text{Cu}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}\text{O}_2$	Phản ứng pha rắn	2,0-4,5	109 (tại 10,9 mA g ⁻¹)	98% (sau 50 chu kỳ)	[136]
$\text{Na}_{0,44}\text{Mn}_{0,995}\text{Zn}_{0,005}\text{O}_2$	Sol - gel	1,5-4,5	100 (tại 4 mA g ⁻¹)	99% (sau 10 chu kỳ)	[137]
$\text{Na}_{0,44}\text{Mn}_{0,98}\text{Zn}_{0,02}\text{O}_2$	Sol - gel	1,5-4,5	102 (tại 4 mA g ⁻¹)	99,5% (sau 10 chu kỳ)	[137]

Có thể nhận thấy, tính chất điện hóa của NLMC (pha tạp Co) đã được cải thiện rõ rệt so với vật liệu không pha tạp 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 do hai nguyên nhân chính sau:

(1) Pha tạp Co vào cấu trúc của vật liệu (Na,Li)MnO₂ bằng phương pháp phản ứng pha rắn dẫn đến sự suy giảm đồng thời của cả hai hằng số mạng a và c. 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, hạn chế được sự méo mạng tinh thể và sự chuyển pha khi ion Na⁺ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu điện cực.

(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 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). Nghiên cứu này đã đạt được mục tiêu như mong muốn ban đầu và là bằng chứng vững chắc chứng minh pha tạp Co là biện pháp hiệu quả để cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂, dùng làm điện cực dương cho SIB.

3.3. Kết luận chương 3

Đã chế tạo thành công vật liệu NLM và NLMC bằng phương pháp phản ứng pha rắn từ các vật liệu Na₂CO₃, Li₂CO₃, MnCO₃, CoCO₃.

- Giải đồ nhiễu xạ tia X chứng tỏ vật liệu NLM và NLMC có cấu trúc lục giác, thuộc nhóm không gian P63/mmc. Ảnh SEM và TEM cho thấy vật liệu NLMC có dạng khối đa diện với kích thước khoảng 1–3 μm và dính vào nhau. Kích thước hạt của vật liệu lớn và không đồng đều.

- Dung lượng riêng xả của vật liệu NLM đạt 86 mAh.g⁻¹ ở mật độ dòng điện 11 mA g⁻¹ và 17 mAh g⁻¹ ở mật độ dòng điện cao 110 mA g⁻¹. Hiệu suất chu kỳ của

NLM là 88,6% (sau 30 chu kỳ tại 11 mA g⁻¹).

▪ Dung lượng riêng của vật liệu NLMC đạt 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 của NLMC đạt giá trị cao, khoảng 97,9% sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng điện 11 mA g⁻¹.

Các phép phân tích điện hóa đã chứng minh pha tạp Co là phương pháp khả thi và hiệu quả để cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂. Kết quả nghiên cứu này đã được đăng trên tạp chí Journal of Electroanalytical Chemistry thuộc danh mục ISI uy tín/ Q1. Tên bài báo: *“Facile synthesis of cobalt-doped Na lithium manganese oxide with superior rate capability and excellent cycling performance for Na-ion battery”*.

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

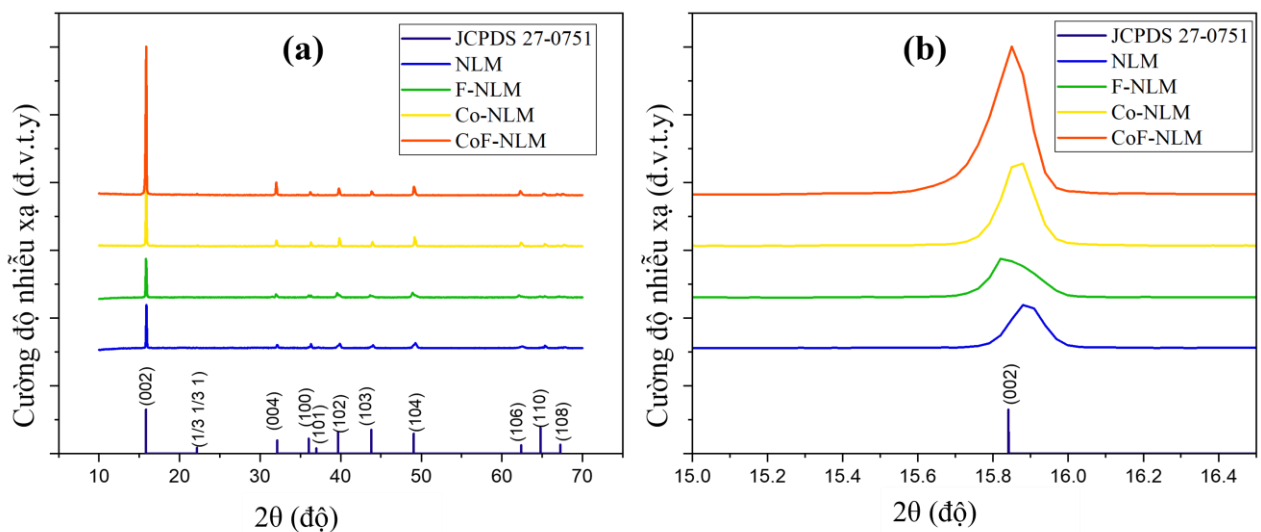
Các kết quả trong chương 3 cho thấy, pha tạp Co có thể cải thiện hiệu quả tính chất điện hóa của vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂. Vật liệu NLMC có thể đạt dung lượng riêng đến 111,89 mAh g⁻¹ và hiệu suất chu kỳ 97,9% sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng 11 mA g⁻¹. Với mong muốn có thể cải thiện hơn nữa tính chất điện hóa của vật liệu, nghiên cứu được mở rộng theo hướng đồng pha tạp Co²⁺ và F⁻. Do anion F⁻ khi tham gia mạng tinh thể sẽ thay thế cho anion O²⁻, làm lớp oxit kim loại bị giảm điện tích âm, nên sự có mặt của nguyên tố này được kỳ vọng sẽ làm giảm lực tương tác Coulomb giữa lớp oxit kim loại và các ion Na, tạo điều kiện thuận lợi để ion Na⁺ dễ dàng chèn vào/thoát ra và khuếch tán trong khối vật liệu. Từ đó, tiếp tục cải thiện dung lượng riêng của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, các vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel nhằm đạt được độ đồng nhất cao về thành phần. Sau đó, các vật liệu được khảo sát đặc trưng cấu trúc, hình thái và nghiên cứu tính chất điện hóa nhằm đánh giá hiệu quả của pha tạp và đồng pha tạp Co, F bằng phương pháp sol-gel.

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

Hình 4.1 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các vật liệu NLM, F-NLM, Co-NLM và CoF-NLM đã tổng hợp được.

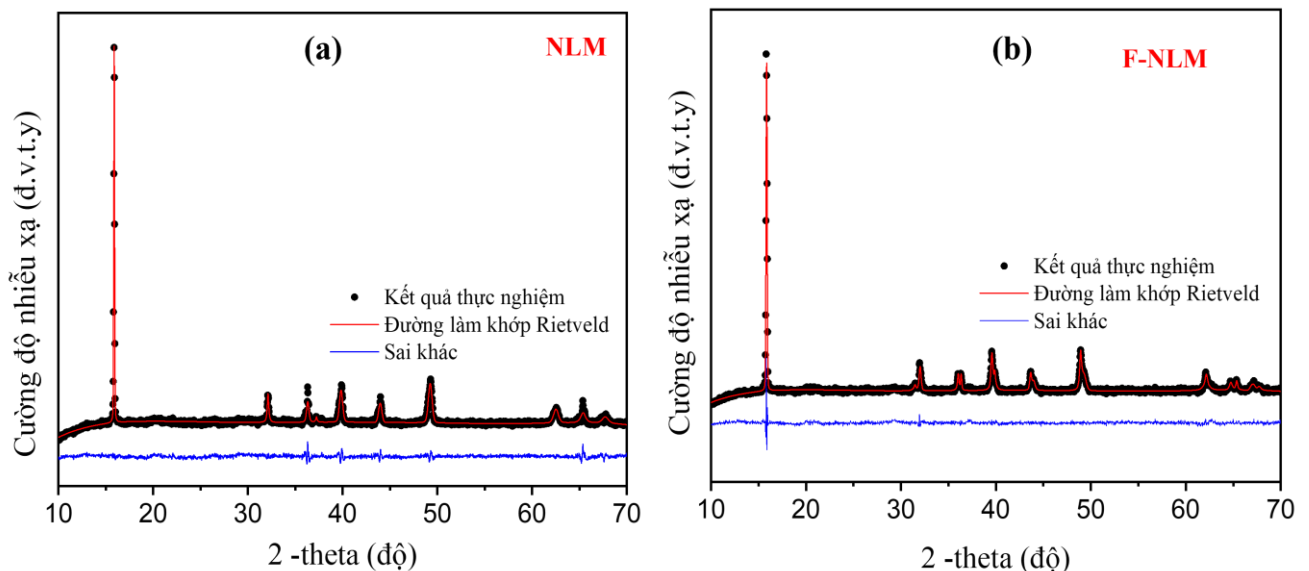


Hình 4.1. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu; (b) Vùng phóng to của đỉnh (002) của các vật liệu.

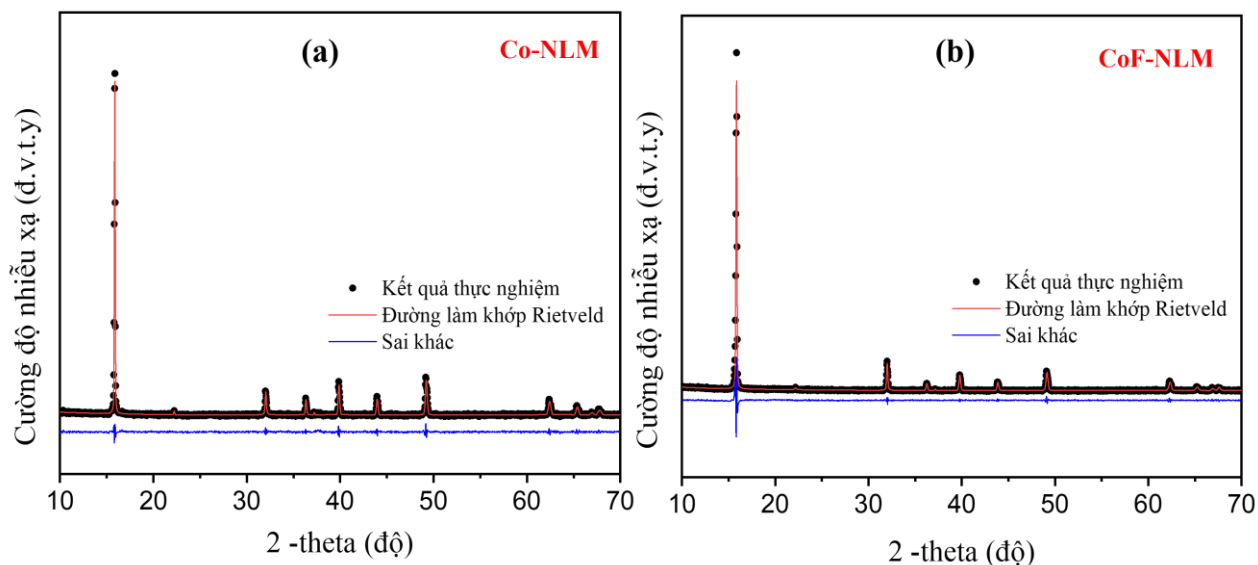
Kết quả XRD cho thấy, giản đồ nhiễu xạ tia X của tất cả các vật liệu tương tự nhau về cả vị trí đỉnh nhiễu xạ và tỷ lệ cường độ nhiễu xạ giữa các đỉnh. Điều này xác nhận, tất cả các vật liệu đã tổng hợp có cùng một cấu trúc. Các đỉnh nhiễu xạ trên giản đồ đều sắc nét và rõ ràng, chứng tỏ các vật liệu tổng hợp được có độ kết tinh cao. Đỉnh nhiễu xạ của các vật liệu xuất hiện tại vị trí góc 2θ : $16,01^\circ$; $31,22^\circ$; $36,73^\circ$; $37,67^\circ$; $39,35^\circ$; $44,10^\circ$; $49,07^\circ$; $62,52^\circ$; $64,44^\circ$ và $67,02^\circ$, lần lượt tương ứng với các mặt mạng tinh thể (002), (004), (100), (101), (102), (103), (104), (106), (110) và (108). Kết quả quan sát được phù hợp với phổ thẻ chuẩn JCPDS số 27-0751 của vật liệu $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$, chứng tỏ các vật liệu tổng hợp được có cấu trúc lục giác, thuộc nhóm không gian P63/mmc.

Ngoài ra, vùng phóng đại đỉnh (002) của các vật liệu cũng cho thấy, đỉnh nhiễu xạ của vật liệu sau pha tạp có xu hướng dịch chuyển nhẹ về phía góc 2θ lớn hơn. Điều này phản ánh sự giảm khoảng cách của các lớp mạng tinh thể sau khi pha tạp theo đúng phương trình Bragg. Hiện tượng này có thể do bán kính của các ion pha tạp nhỏ hơn bán kính ion kim loại chuyển tiếp trong vật liệu chưa pha tạp hoặc pha tạp đã làm thay đổi lực tương tác giữa các ion trong cấu trúc dẫn đến các mặt tinh thể có xu hướng gần nhau hơn.

Sử dụng phương pháp làm khớp Rietveld để đánh giá tác động của pha tạp lên cấu trúc của vật liệu, kết quả trên hình 4.2 và hình 4.3. Kết quả cho thấy, giản đồ XRD thực nghiệm và làm khớp Rietveld đều không chỉ ra pha thứ cấp. Điều này cho thấy các vật liệu tổng hợp được có độ kết tinh cao.



Hình 4.2. Kết quả làm khớp Rietveld của: a) Vật liệu NLM; b) Vật liệu F-NLM.



Hình 4.3. Kết quả làm khớp Rietveld của: a) Vật liệu Co-NLM; b) Vật liệu CoF-NLM.

Mặt khác, kết quả Rietveld với giá trị của $R_{wp}/R_p/\chi^2$ của các vật liệu NLM, F-NLM, Co-NLM và CoF-NLM được tính toán lần lượt là: 4,25/0,000834/2,17; 4,09/0,000863/1,94; 3,65/0,00075/1,77 và 5,83/0,00067/5,23. Các giá trị này cho thấy cấu trúc tinh thể và các hằng số mạng được xác định bằng phương pháp này là đáng tin cậy. Hằng số mạng của các vật liệu NLM, F-NLM, Co-NLM và CoF-NLM tính bằng phương pháp Rietveld được tổng hợp trên bảng 4.1.

Bảng 4.1. Tóm tắt các hằng số mạng của vật liệu đã tổng hợp

Hằng số	NLM	F-NLM	Co-NLM	CoF-NLM	JCPDS số 27-0751
a (Å)	2,857	2,852	2,853	2,851	2,874
c (Å)	11,156	11,173	11,164	11,181	11,12
V (Å ³)	78,820	78,670	78,703	79,195	

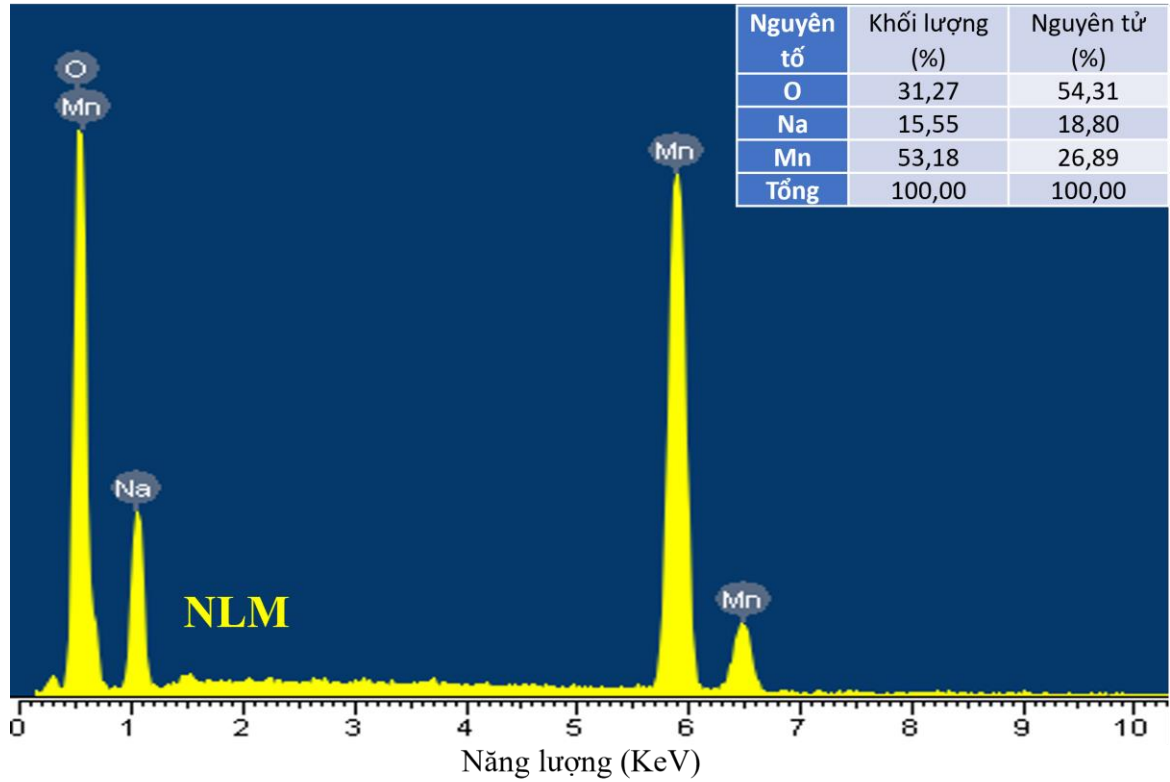
Khác với các vật liệu NLM và NLMC được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn trong chương 3, trong đó các hằng số mạng a, c đều có xu thế giảm so với vật liệu chuẩn $\text{Na}_{0,7}\text{MnO}_2$ (theo JCPDS số 27 - 0751). Bảng 4.1 cho thấy, các vật liệu NLM, F-NLM, Co-NLM và CoF-NLM được tổng hợp bằng phương pháp sol - gel có hằng số mạng a giảm trong khi hằng số mạng c lại tăng so với vật liệu chuẩn. Sự khác biệt này có thể liên quan đến cơ chế hình thành tinh thể và môi trường phản ứng khác nhau của hai phương pháp tổng hợp. Trong phương pháp phản ứng pha rắn, quá trình hình thành tinh thể chủ yếu xảy ra

thông qua sự khuếch tán của các hạt rắn ở nhiệt độ cao, trong đó các tiền chất phản ứng trực tiếp với nhau trong môi trường không khí [11]. Ngược lại, trong phương pháp sol-gel, các ion kim loại được trộn lẫn ở mức độ phân tử trong môi trường dung dịch trước khi trải qua quá trình tạo gel và nung để hình thành cấu trúc tinh thể. Sự khác biệt về môi trường phản ứng và cơ chế hình thành tinh thể của hai phương pháp dẫn đến sự khác nhau về mức độ đồng nhất thành phần, mức độ khuyết tật cấu trúc và trạng thái oxi hóa của các ion kim loại trong mạng tinh thể [27]. Ngoài ra, trong quá trình nung, rất khó để kiểm soát nồng độ oxi trong môi trường phản ứng. Những yếu tố này ảnh hưởng đến sự sắp xếp của các ion trong mạng tinh thể, đây có thể là nguyên nhân dẫn đến sự khác biệt về xu hướng biến đổi các thông số mạng a và c của các vật liệu được tổng hợp bằng hai phương pháp khác nhau.

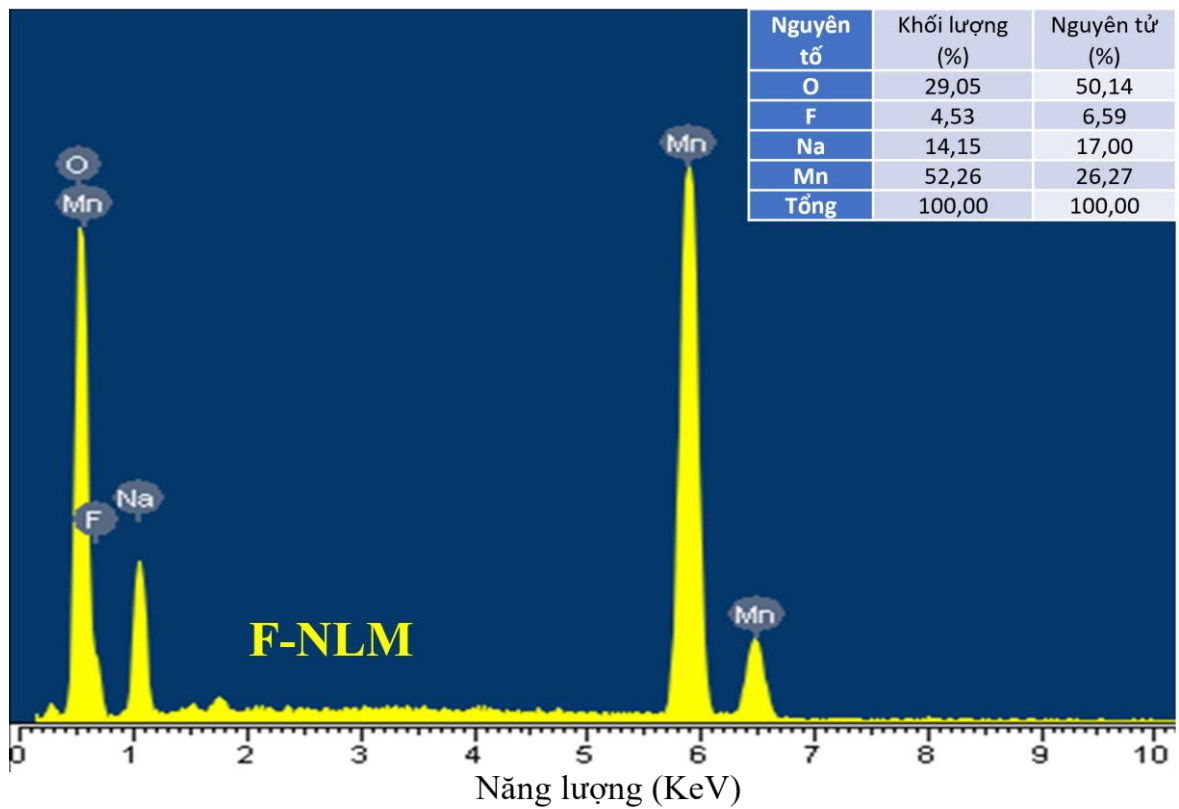
Việc giảm hằng số a của các vật liệu NLM, F-NLM, Co-NLM và CoF-NLM có thể là nguyên nhân gây ra hiện tượng các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch chuyển nhẹ về phía góc 2θ lớn hơn như quan sát trên vùng phóng to đỉnh (002) của các vật liệu trong hình 4.1b. Hiện tượng này phản ánh sự co lại của khung MO_2 trong mặt phẳng lớp, điều này có thể sẽ giúp lớp oxit kim loại MO_2 bền vững hơn, góp phần hạn chế sự biến dạng của cấu trúc trong quá trình nạp và phóng điện. Mặt khác, hằng số c tăng lên, phản ánh sự tăng khoảng cách giữa các lớp oxit kim loại chuyển tiếp. Sự thay đổi này sẽ tạo điều kiện thuận lợi để các ion Na^+ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu dễ dàng hơn [27]. Do đó, sự biến đổi đồng thời của hai thông số mạng này có thể góp phần cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu. Ngoài ra, bảng 4.1 cũng chỉ ra rằng, trong số các vật liệu đã chế tạo, vật liệu CoF-NLM có hằng số a bé nhất và hằng số c lớn nhất. Do đó, vật liệu này được kỳ vọng sẽ cho tính chất điện hóa tốt nhất so với các vật liệu còn lại.

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

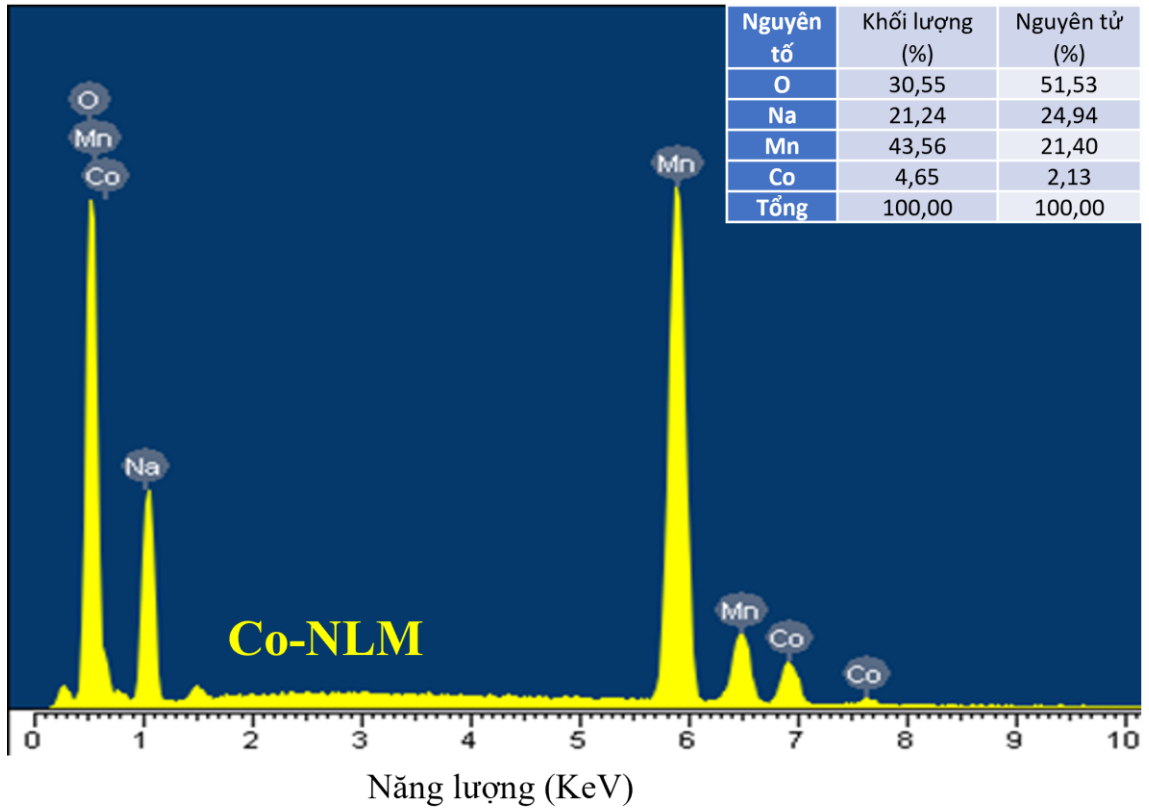
Thành phần nguyên tố trong vật liệu NLM, F-NLM, Co-NLM và CoF-NLM được xác định thông qua phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả phân tích EDX được thể hiện trong hình 4.4, hình 4.5, hình 4.6, hình 4.7. Kết quả cho thấy, Phổ tán xạ năng lượng của các vật liệu xác nhận, trong NLM có các nguyên tố: Na, Mn và O, trong vật liệu F-NLM có các nguyên tố: Na, Mn, F và O, trong vật liệu Co-NLM có các nguyên tố Na, Mn, Co, O và trong vật liệu CoF-NLM có các nguyên tố Na, Mn, Co, F. Nguyên tố Li không xuất hiện trong kết quả là do bản chất phép đo EDX không xác định được nguyên tố có khối lượng phân tử nhỏ như Li [119].



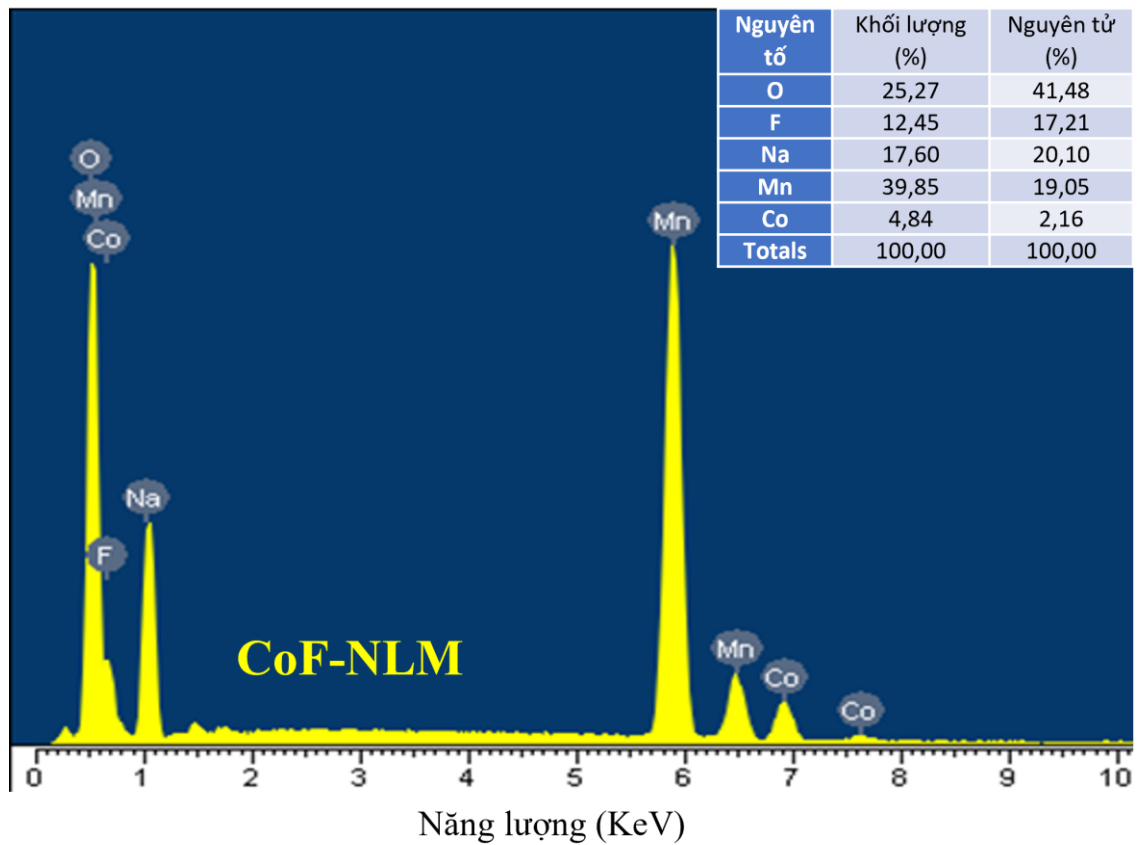
Hình 4.4. Phổ EDX của vật liệu NLM.



Hình 4.5. Phổ EDX của vật liệu F-NLM.



Hình 4.6. Phổ EDX của vật liệu Co-NLM.

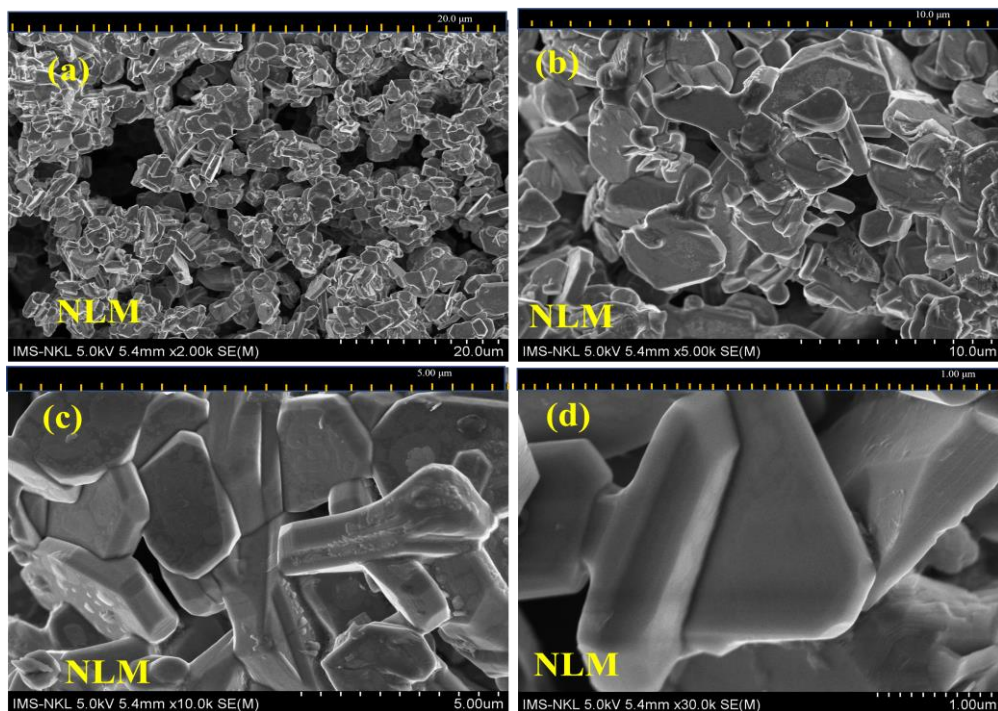


Hình 4.7. Phổ EDX của vật liệu CoF-NLM.

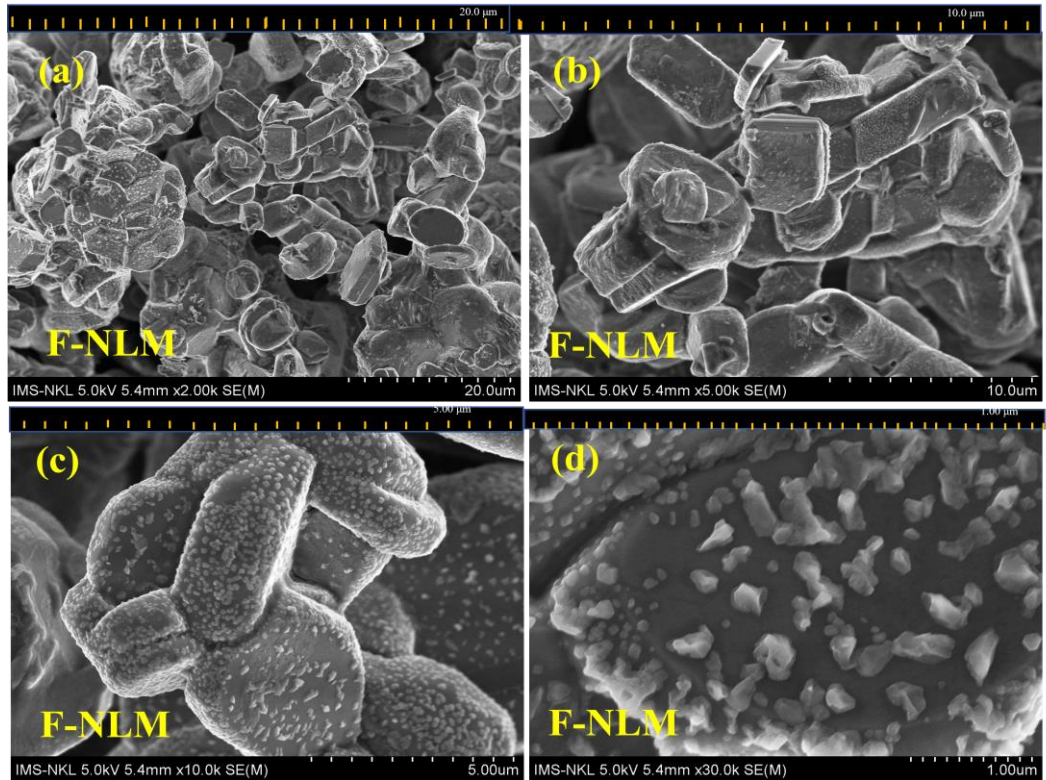
Tỷ lệ nguyên tử gần đúng giữa các nguyên tố Na, Li, Mn và Co được xác định bằng kỹ thuật ICP - MS. Kết quả cho thấy tỷ lệ Na: Li: Mn trong vật liệu NLM là: 7,92: 1,01: 8,75, tỷ lệ Na: Li: Mn: F trong vật liệu F-NLM là: 7,89: 1,01: 8,05: 0,98, tỷ lệ Na: Li: Mn: Co trong Co - NLM là 7,89: 0,99: 8,10: 1,02 tỷ lệ Na: Li: Mn: Co: F trong CoF-NLM là 7,87: 0,98: 8,12: 1,02: 0,99. Các kết quả này 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

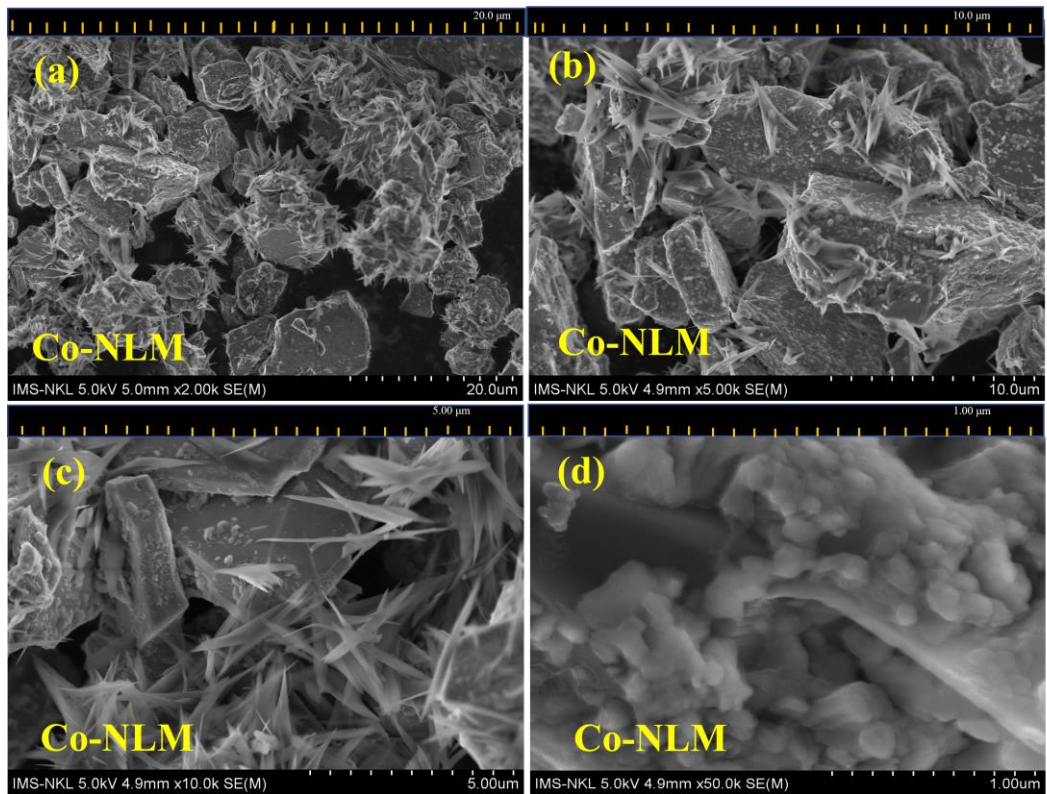
Hình thái học của vật liệu được xác định thông qua phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 4.8, hình 4.9, hình 4.10, hình 4.11 lần lượt là ảnh SEM của các vật liệu NLM, F- NLM, Co-NLM và CoF-NLM ở độ phóng đại khác nhau. Kết quả cho thấy, tất cả các vật liệu đều có dạng hình đa diện với kích thước trong khoảng từ 3 đến 5 μm , các đa diện này có xu hướng kết tụ lại với nhau và điều này được quan sát rõ hơn đối với các mẫu NLM và Co-NLM (hình 4.8 và hình 4.10). Ngoài ra, trong hình ảnh SEM ở độ phóng đại cao của các mẫu pha tạp F, pha tạp Co, và đồng pha tạp Co, F (hình 4.9 c, d; hình 4.10 c, d; hình 4.11 c, d), có xuất hiện các hạt sơ cấp kích thước khoảng 100-500 nm trên bề mặt của đa diện. Hình ảnh ở độ phóng đại cao cho thấy, bề mặt hạt đa diện của mẫu vật liệu có pha tạp thô hơn so với vật liệu NLM không pha tạp, điều này làm tăng bề mặt tiếp xúc của vật liệu điện cực với chất điện phân giúp cho sự khuếch tán của các ion natri tốt hơn. Mức độ thô của bề mặt đa diện các được xếp theo thứ tự tăng dần lần lượt là: NLM, F-NLM, Co-NLM, CoF-NLM.



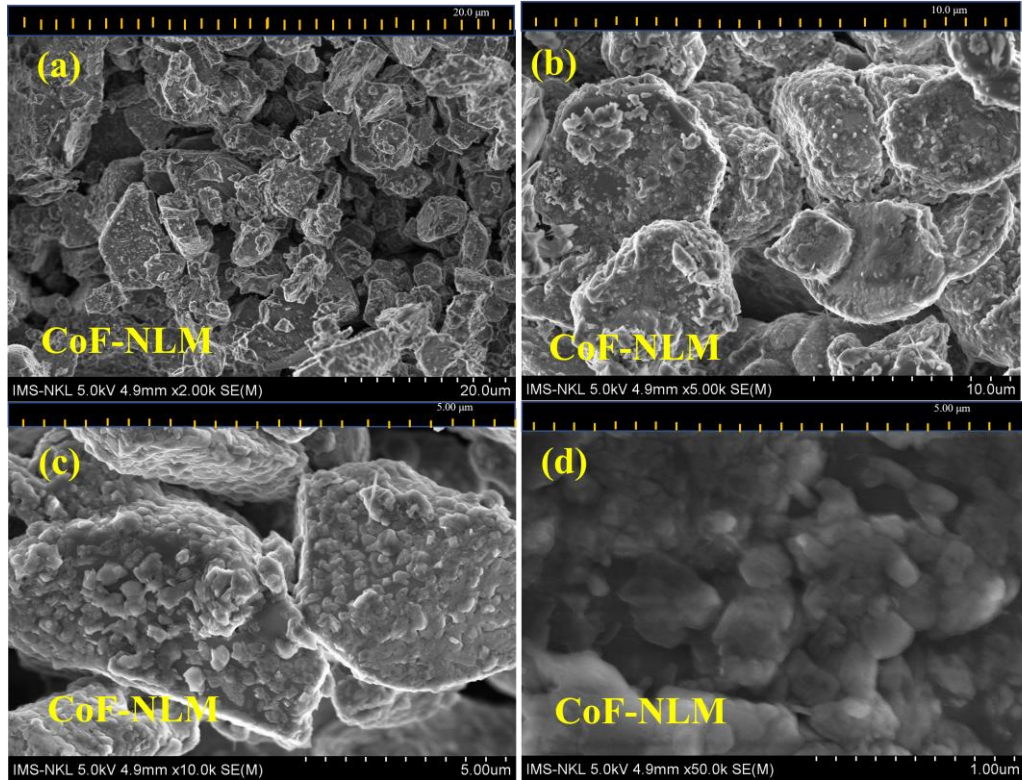
Hình 4.8. Ảnh SEM của vật liệu NLM ở các độ phóng đại khác nhau.



Hình 4.9. Ảnh SEM của vật liệu F-NLM ở các độ phóng đại khác nhau.

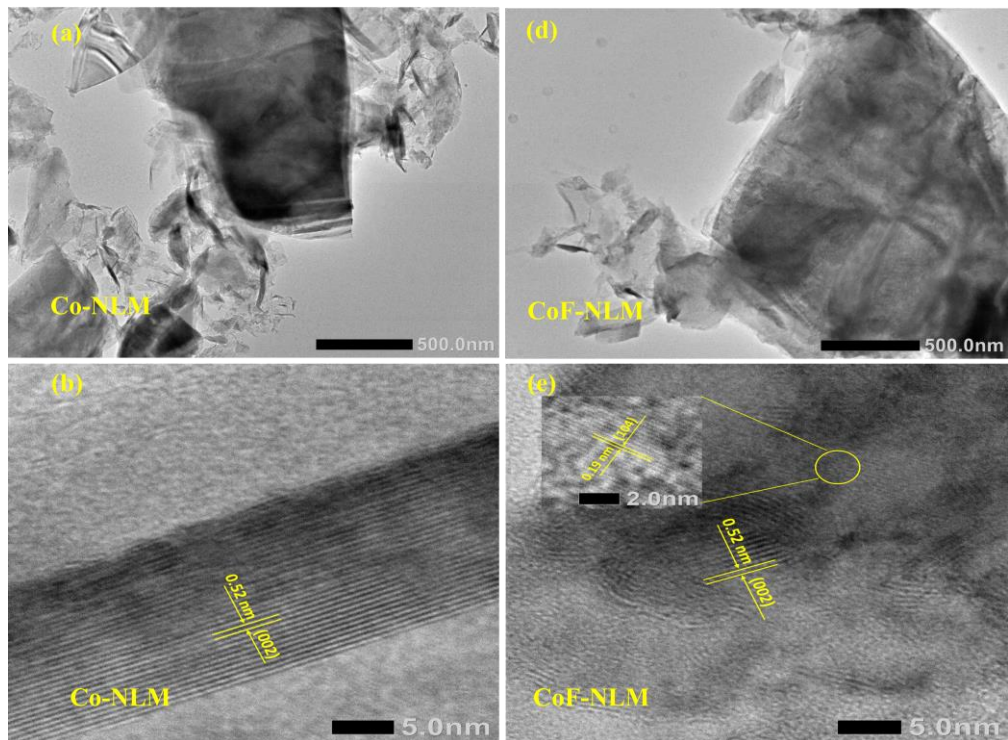


Hình 4.10. Ảnh SEM của vật liệu Co-NLM ở các độ phóng đại khác nhau.



Hình 4.11. Ảnh SEM của vật liệu CoF-NLM ở các độ phóng đại khác nhau.

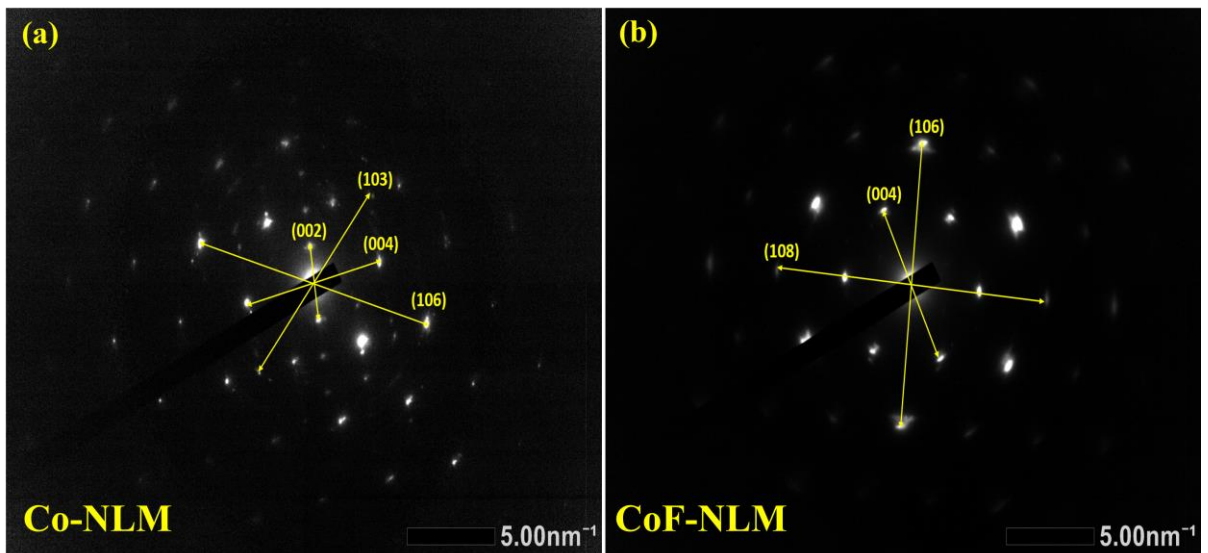
Các phép đo TEM, HR-TEM được thực hiện với các mẫu vật liệu Co-NLM và CoF-NLM. Kết quả được trình bày trong hình 4.12.



Hình 4.12. Ảnh TEM của: (a, b) Vật liệu Co-NLM; (c, d) Vật liệu CoF-NLM.

Kết quả cho thấy, cấu trúc bên trong các vật liệu Co-NLM và CoF-NLM có dạng các tấm với hình thái không đồng nhất và kích thước cỡ μm , quan sát này phù hợp với hình ảnh SEM và đặc điểm cấu trúc lớp của vật liệu phân lớp loại P2. Bên cạnh đó, hình ảnh HR-TEM của vật liệu Co-NLM (hình 4.12 b) hiển thị các vân mạng với khoảng cách d là 0,52 nm tương ứng với khoảng cách giữa các mặt phẳng (002) và hình ảnh HR-TEM của vật liệu CoF-NLM (hình 4.12 e) hiển thị 2 bộ vân mạng với khoảng cách d lần lượt là 0,52 nm và 0,19 nm tương ứng với khoảng cách giữa các mặt phẳng (002) và (104) của cấu trúc lục giác P2, nhóm không gian P63/mmc.

Hình 4.13 là ảnh nhiễu xạ lựa chọn vùng SAED của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM. Hình ảnh nhiễu xạ quan sát được là các chấm sáng rõ nét, điều này xác nhận cả Co-NLM và CoF-NLM đều có độ kết tinh cao và trật tự nguyên tử tốt.

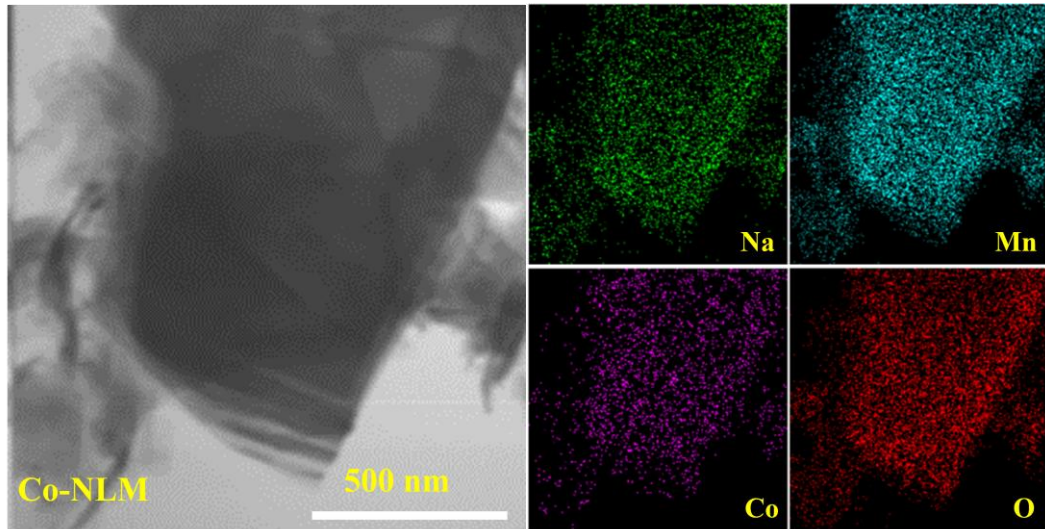


Hình 4.13. Ảnh SAED của vật liệu: a) Co-NLM; b) CoF-NLM.

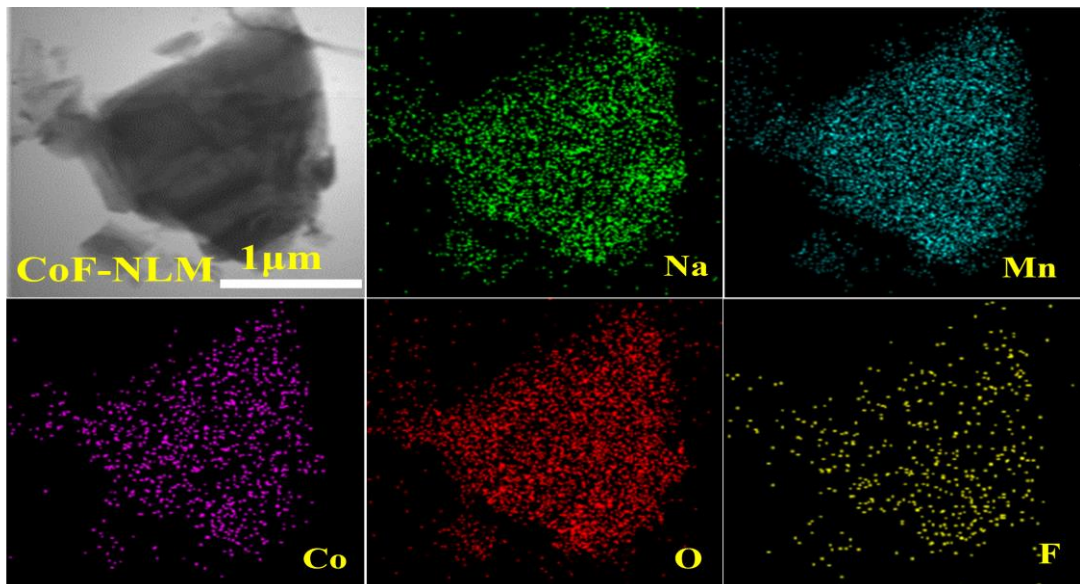
Mặt phẳng tinh thể được xác định trên hình ảnh HR-TEM và SAED hoàn toàn phù hợp với các quan sát XRD. Kết quả HR-TEM và SAED của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM đã cung cấp bằng chứng cho thấy mức độ kết tinh cao của các vật liệu này.

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

Dùng đầu dò EDS trong kính hiển vi điện tử quét SEM để phân tích sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu Co-NLM và CoF-NLM, kết quả được hiển thị trên hình 4.14 và hình 4.15. Kết quả cho thấy, hình ảnh bản đồ EDS của các nguyên tố trùng khớp với hình ảnh TEM của vật liệu tương ứng. 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.



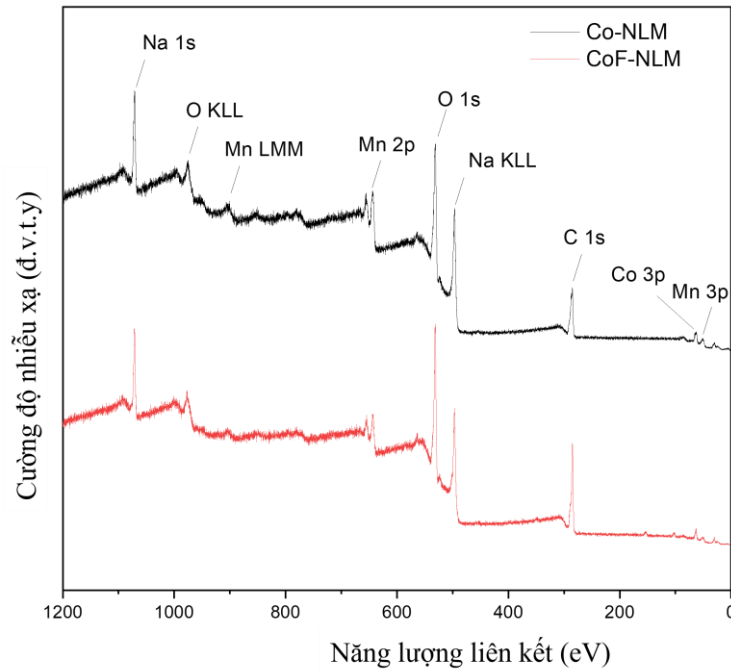
Hình 4.14. Hình ảnh TEM và hình ảnh bản đồ các nguyên tố trong Co-NLM.



Hình 4.15. Hình ảnh TEM và hình ảnh bản đồ các nguyên tố trong CoF-NLM.

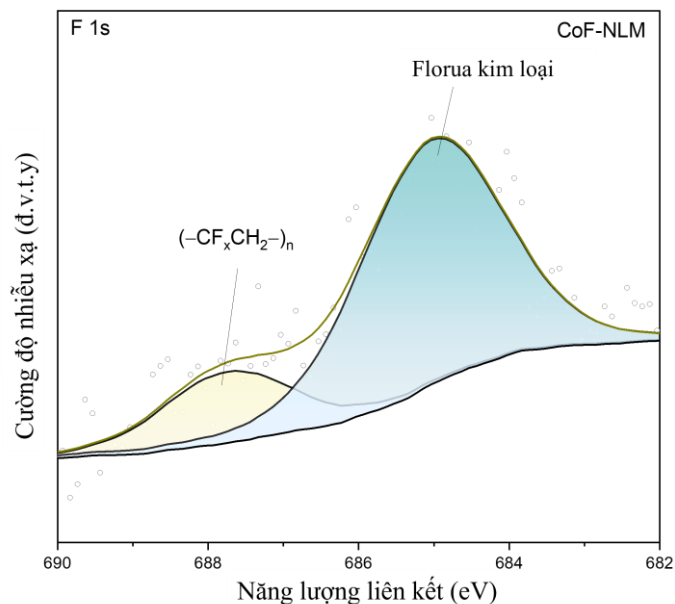
4.1.5. Kết quả xác định thành phần và trạng thái oxi hóa khử của các nguyên tố

Thành phần và trạng thái oxi hóa của các nguyên tử trong vật liệu Co-NLM và CoF-NLM được đánh giá thêm bằng phép phân tích quang phổ điện tử tia X (XPS). Các phép phân tích đỉnh được thực hiện bằng phần mềm CASAXPS (phiên bản 2.3.25). Đỉnh C-C ở 284,8 eV của cacbon được sử dụng để hiệu chuẩn năng lượng liên kết. Kết quả phổ khảo sát của vật liệu Co-NLM, CoF-NLM được hiển thị trên hình 4.16. Kết quả cho thấy, các nguyên tố Na, Mn, Co, O và C đã được quan sát thấy trong phổ khảo sát của cả hai vật liệu. Tuy nhiên, các nguyên tố F và Li không được phát hiện trong phổ XPS, điều này có thể là do nồng độ F thấp và có sự chồng chéo của phổ Li 1s với Mn 3p như quan sát trong hình 4.21.



Hình 4.16. Phổ khảo sát XPS của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM.

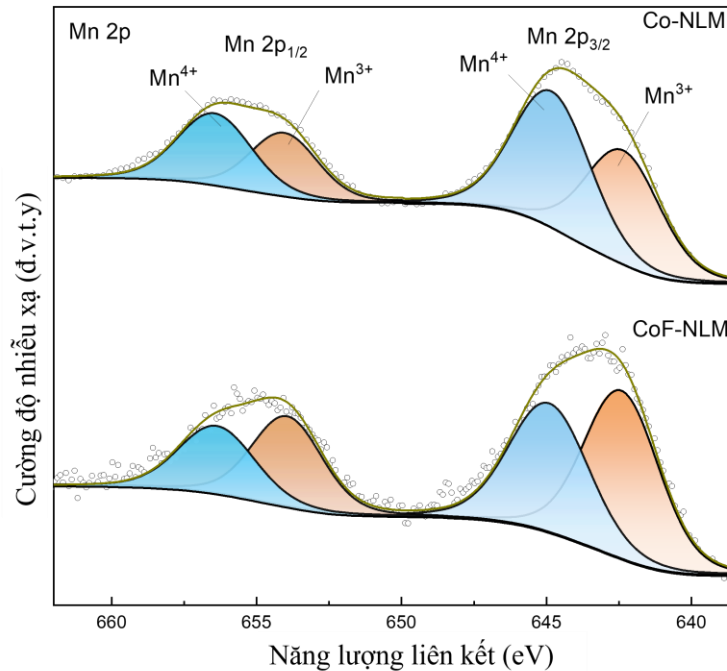
Phổ XPS có độ phân giải cao của F 1s cho thấy có hai đỉnh tại vị trí 685,04 eV và 687,74 eV (Hình 4.17). Trong đó, đỉnh tại 685,04 eV ứng với đỉnh florua kim loại trong NaF hoặc LiF và đỉnh tại 687,74 eV ứng với lượng nhỏ tạp chất florua hữu cơ [138, 139].



Hình 4.17. Phổ XPS của F 1s.

Phổ XPS của Mn 2p của cả hai vật liệu xuất hiện hai đỉnh liên kết spin quỹ đạo Mn 2p_{3/2} và Mn 2p_{1/2} tập trung trong khoảng 655,38 eV và 643,71 eV (Hình 4.18),

trong đó, mỗi đỉnh có thể phân tích thành hai đỉnh tương ứng với trạng thái của Mn^{3+} và Mn^{4+} [138, 139]. Trạng thái oxi hóa-khử của Mn trong hai vật liệu được tính toán từ dữ liệu XPS, kết quả được ghi lại trên bảng 4.2.



Hình 4.18. Phổ XPS của Mn 2p.

Bảng 4.2. Trạng thái oxi hóa- khử của Mn trong vật liệu Co-NLM và CoF-NLM

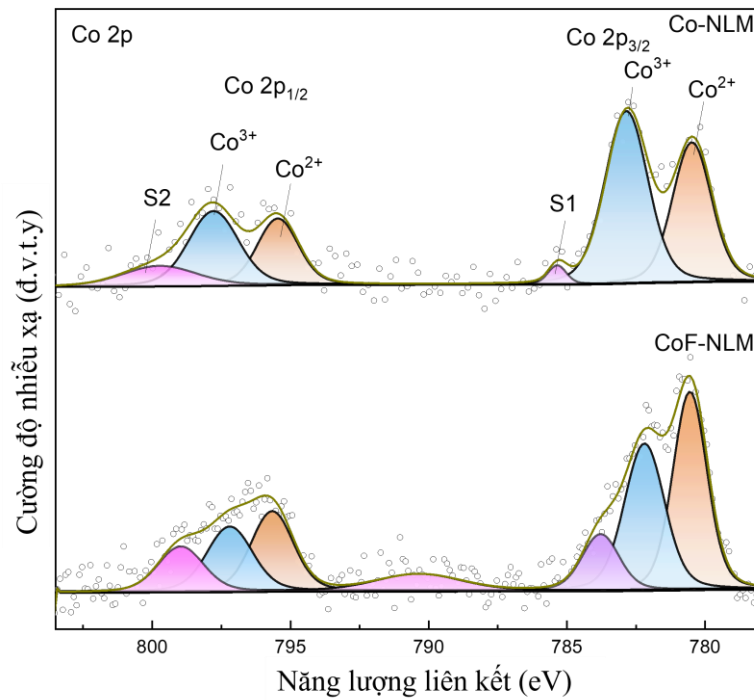
Thành phần	Tỷ lệ %	
	Co-NLM	CoF-NLM
Mn^{3+}	44,90	55,32
Mn^{4+}	55,10	44,68
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	0,81	1,24

Kết quả từ bảng 4.2 cho thấy, tỷ lệ ion $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ trong vật liệu CoF-NLM (1,24) cao hơn so với vật liệu Co-NLM (0,81). Tỷ lệ ion $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ trong vật liệu CoF-NLM cao hơn có thể do F^- thay thế cho O^{2-} , mạng tinh thể trở nên thiếu điện tích âm. Để duy trì tính trung hòa điện tích, Mn^{4+} sẽ khử thành Mn^{3+} để cung cấp điện tích âm tương ứng cho mạng tinh thể. Vì bán kính của ion Mn^{3+} (0,645 Å) lớn hơn bán kính của ion Mn^{4+} (0,530 Å), nên sự tăng lên của ion Mn^{3+} trong vật liệu CoF-NLM có thể góp phần gây nên sự mở rộng tham số mạng tinh thể. Phân tích này hoàn toàn phù hợp với kết quả Rietveld được thể hiện trong bảng 4.1.

Phổ XPS của Co 2p cũng có hai đỉnh liên kết spin quỹ đạo Co 2p_{3/2} và Co 2p_{1/2}, trong đó mỗi đỉnh có thể phân tích thành hai đỉnh tương ứng với Co^{2+} và Co^{3+} cùng các

đỉnh phụ tương ứng với Co^{2+} trong oxit (Hình 4.19). Điều này cho thấy, Co trong cả hai vật liệu tồn tại đồng thời ở cả hai trạng thái Co^{2+} và Co^{3+} .

Hình 4.19 cũng cho thấy, vật liệu CoF-NLM có các đỉnh Co 2p trong dịch chuyển về phía năng lượng thấp hơn, các đỉnh phụ cũng rõ ràng hơn, chứng tỏ vật liệu này có hàm lượng Co^{2+} cao hơn, tức là Co ở trạng thái khử nhiều hơn so với vật liệu Co-NLM. Trạng thái oxi hóa- khử của Co trong hai vật liệu được trình bày trên bảng 4.3.



Hình 4.19. Phổ XPS của Co 2p.

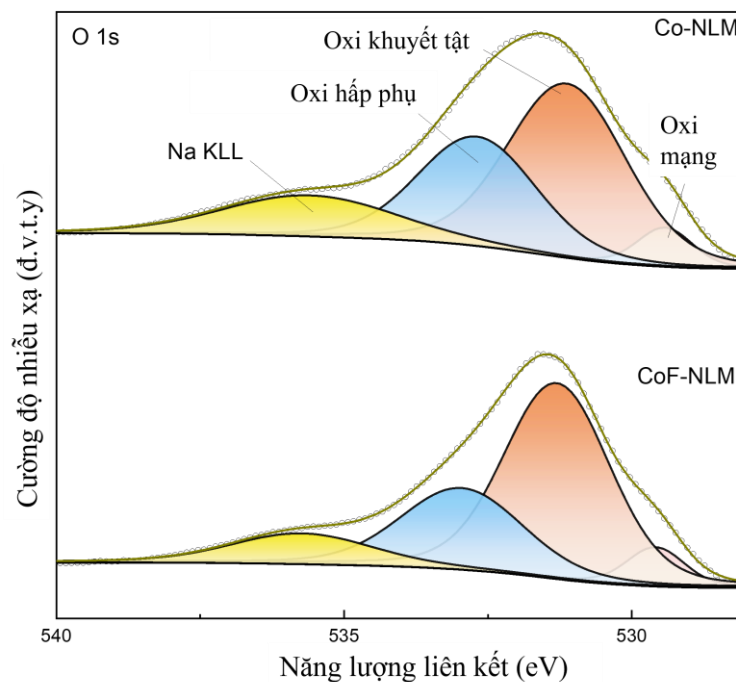
Bảng 4.3. Trạng thái oxi hóa- khử của Co trong vật liệu Co-NLM và CoF-NLM

Thành phần	Tỷ lệ %	
	Co-NLM	CoF-NLM
Co^{2+}	38,49	41,24
Co^{3+}	52,85	36,04
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	0,73	1,14

Bảng 4.3 cho thấy, tỷ lệ ion $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ trong vật liệu CoF-NLM (1,14) cao hơn so với vật liệu Co-NLM (0,73). Nguyên nhân do cơ chế tự bù trừ điện tích để đảm bảo tính trung hòa về điện trong mạng tinh thể. Cơ chế này được giải thích tương tự như đối với Mn. Ngoài ra, mật độ electron của Co ít bị ảnh hưởng bởi F mà chủ yếu chịu sự chi phối của Mn. Nguyên nhân của điều này là do hàm lượng F trong vật liệu nhỏ,

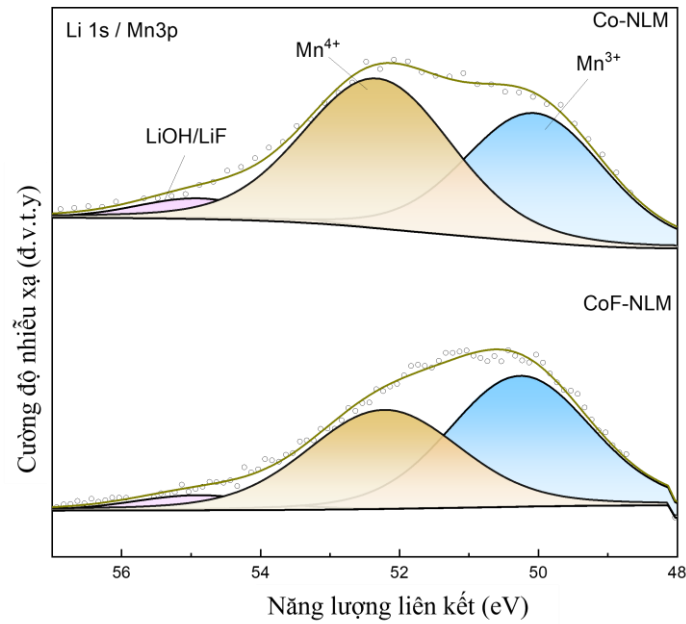
chúng chủ yếu được thay thế vào vị trí của O trong mạng tinh thể và không liên kết trực tiếp với Co. Trong khi đó, Co pha tạp có xu hướng thay thế vào vị trí của Mn trong mạng tinh thể, do độ âm điện của Co ($\chi = 1,88$) lớn hơn độ âm điện của Mn ($\chi = 1,55$) nên Mn sẽ nhường electron nhiều hơn, nên mật độ electron quanh Co tăng lên dẫn đến các đỉnh Co 2p trong vật liệu CoF-NLM dịch chuyển về phía năng lượng thấp hơn.

Phổ XPS của O 1s (hình 4.20) có bốn đỉnh. Đỉnh thứ nhất xuất hiện tại 529,4 – 529,57 eV được xác định là oxi của mạng tinh thể (oxi trong liên kết Mn – O, Co – O). Đỉnh này có độ rộng tại nửa chiều cao cực đại là bé nhất so với 3 đỉnh còn lại. Điều đó chứng tỏ oxi trong mạng tinh thể có cấu trúc ổn định và có mức độ trật tự cao [138, 139]. Đỉnh thứ hai xuất hiện tại 531,11-531,29 eV được xác định là oxi liên quan đến khuyết tật của mạng cấu trúc. Đỉnh thứ ba xuất hiện tại 532,68 – 532,94 eV được xác định là oxi hấp phụ bề mặt và đỉnh thứ tư xuất hiện tại 535,59 -535,72 eV được xác định là của Na KLL (electron auger của Na) cho thấy có sự hiện diện của Na trong cả hai vật liệu.



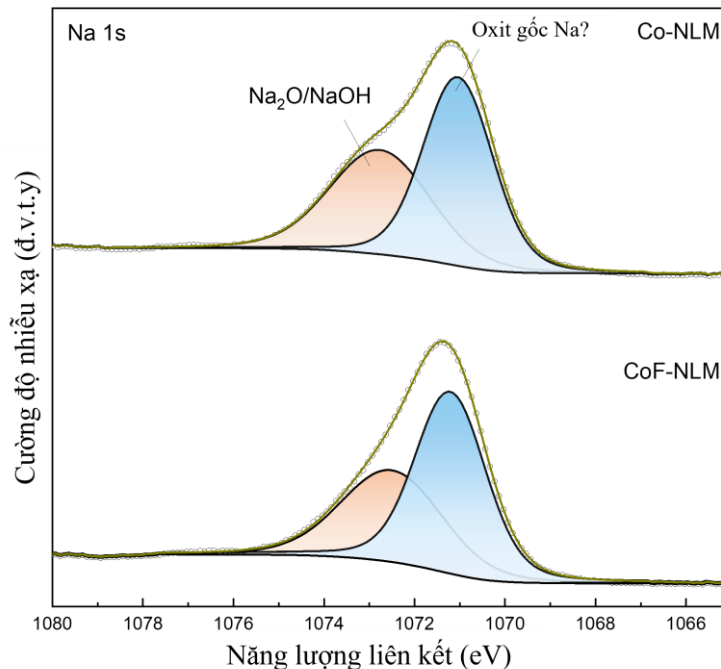
Hình 4.20. Phổ XPS của O 1s.

Phổ XPS của Li 1s (Hình 4.21) cho thấy có sự chồng chéo của phổ Li 1s và phổ Mn 3p. Các đỉnh quan sát tại 54,9 eV được xác định là Li trong mạng tinh thể (LiF hoặc LiOH), điều này chứng tỏ, Li pha tạp đã “thực sự” tham gia vào liên kết trong tinh thể. Hai đỉnh còn lại quan sát được tại vị trí 52,22- 52,31 eV và 50,26 -50,5 eV được xác định Mn^{4+} và Mn^{3+} [138, 139].



Hình 4.21. Phổ XPS của Li 1s.

Phổ XPS của Na 1s (Hình 4.22) có hai đỉnh. Trong đó, đỉnh xuất hiện tại vị trí 1072,5 – 1072,75 eV được xác định là Na^+ trong Na_2O hoặc NaOH , đỉnh còn lại xuất hiện trong khoảng 1071,02 – 1071,19 eV có thể của các oxit gốc Na, tuy nhiên nguồn gốc chính xác của các đỉnh này vẫn còn nhiều nghi vấn và cần phải tìm hiểu thêm.



Hình 4.22. Phổ XPS của Na 1s.

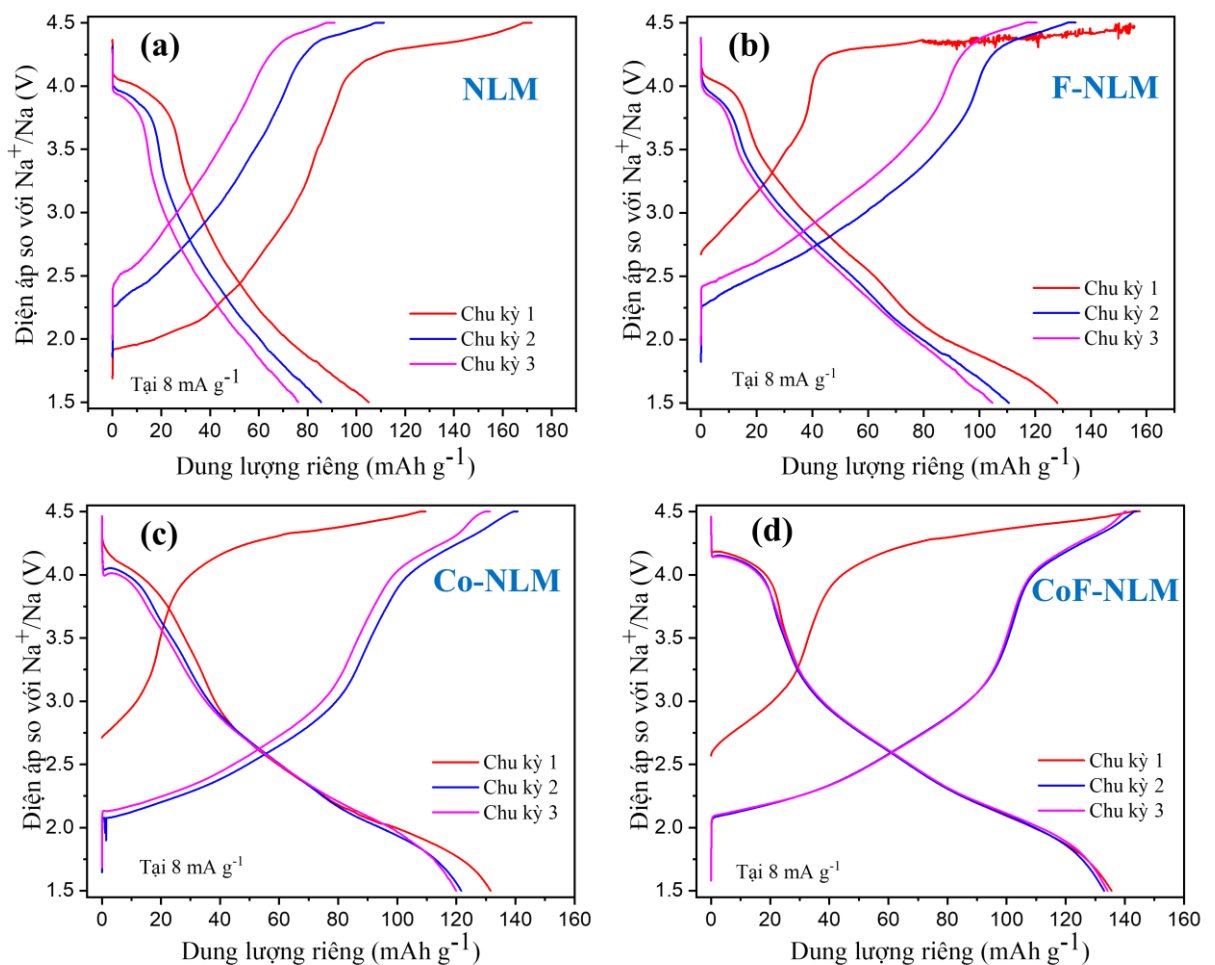
Các đặc điểm hình thái học của vật liệu đã xác nhận, vật liệu oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ (NLM), vật liệu oxit $(\text{Na},\text{Li})\text{MnO}_2$ pha tạp F (F-NLM), pha tạp Co (Co-NLM) và đồng pha tạp Co, F (CoF-NLM) có cấu trúc lớp P2 với độ kết tinh cao đã được tổng hợp thành

công bằng phương pháp sol – gel. Các vật liệu có cùng cấu trúc lục giác, nhóm không gian P63/mmc. Thành phần và tỷ lệ các nguyên tố trong các vật liệu phù hợp với các thông số trong tiền chất sử dụng ban đầu. Sự co lại của hằng số mạng a của các vật liệu sau pha tạp được kỳ vọng sẽ giúp cấu trúc tinh thể vật liệu vững chắc và ổn định hơn trong quá trình sạc xả. Mặt khác, sự tăng lên của hằng số mạng c cũng như thể tích ô đơn vị so với tiêu chuẩn (JCPDS số 27-0751) của các vật liệu sau pha tạp hện sẽ tạo điều kiện tốt để các ion Na^+ dễ dàng chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu. Dự kiến, vật liệu CoF-NLM sẽ cho tính chất điện hóa tốt nhất do có hằng số a bé nhất, trong khi hằng số c và thể tích ô mạng lớn nhất.

4.2. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu

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

Hình 4.23 là đường nạp/xả của các vật liệu NLM, F-NLM, Co-NLM và CoF-NLM ở mật độ dòng điện 8 mA g^{-1} với điện áp nằm trong khoảng từ 1,5 – 4,5V.



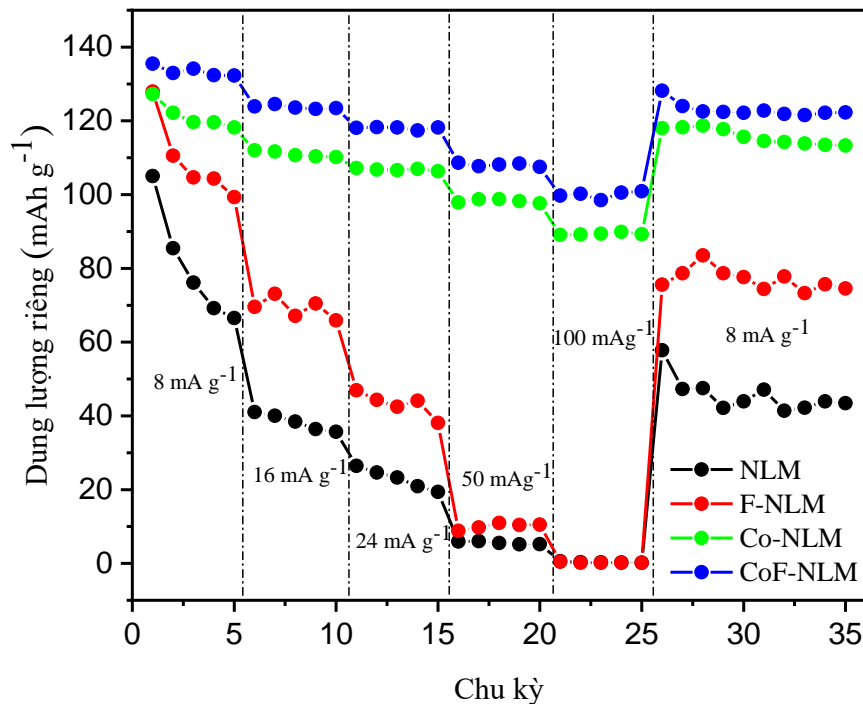
Hình 4.23. Đường nạp – xả 3 chu kỳ đầu của các vật liệu:

a) NLM; b) F-NLM; c) Co-NLM; d) CoF-NLM.

Kết quả cho thấy, dung lượng riêng sạc/xả chu kỳ thứ hai của NLM, F-NLM, Co-NLM 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. 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).

Ngoài ra, hình 4.23 cũng cho thấy, dạng đường nạp - xả của tất cả các vật liệu là giống nhau, chứng tỏ các vật liệu có sự tương đồng về cơ chế lưu trữ năng lượng. Tuy nhiên, tính chu kỳ của các vật liệu khác nhau rõ rệt. Với vật liệu NLM, dung lượng riêng phóng điện giảm nhanh trong ba chu kỳ đầu tiên (hình 4.23 a). Dung lượng riêng phóng điện của các mẫu có pha tạp ổn định hơn. Đặc biệt, dung lượng riêng phóng điện của mẫu CoF-NLM có pha tạp đồng thời Co và F gần như không thay đổi so với dung lượng ban đầu (hình 4.23 d). Kết quả này đã chứng minh vật liệu CoF-NLM không chỉ có dung lượng phóng điện cao hơn mà còn có hiệu suất chu kỳ ổn định hơn so với các vật liệu NLM, F-NLM và Co-NLM.

Thực hiện phép đo nạp xả được 5 lần liên tiếp ở các mật độ dòng điện khác nhau 8 mA g⁻¹, 16 mA g⁻¹, 24 mA g⁻¹, 50 mA g⁻¹ và 100 mA g⁻¹ để đánh giá tốc độ nạp xả của các vật liệu đã tổng hợp. Kết quả thể hiện trên hình 4.24.



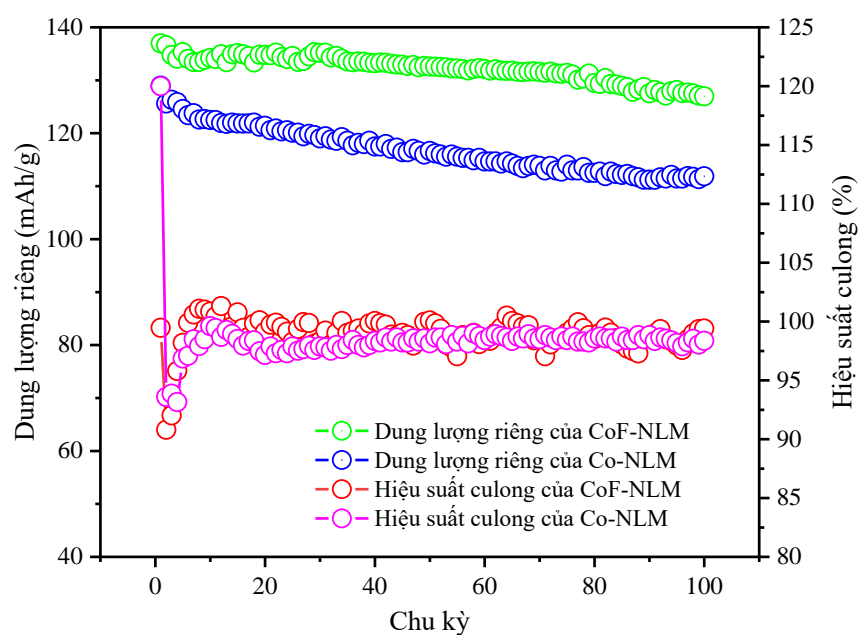
Hình 4.24. Kết quả đánh giá tốc độ nạp – xả của các vật liệu.

Kết quả cho thấy, dung lượng riêng của tất cả các vật liệu giảm khi mật độ dòng điện tăng. Nguyên nhân của hiệu ứng này là do mật độ dòng điện tăng dẫn đến

thời gian nạp/xả ngắn lại nên không đủ để tất cả các ion Na^+ kịp thoát ra khỏi cấu trúc vật liệu trong quá trình sạc hoặc chèn vào vật liệu trong quá trình xả [121]. Do đó, dung lượng riêng của vật liệu giảm. 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. Kết quả này cho thấy, vật liệu NLM và F-NLM có tốc độ nạp xả kém. Với vật liệu Co-NLM và CoF-NLM, mặc dù dung lượng riêng giảm khi mật độ dòng điện tăng, nhưng chúng vẫn thể hiện khả năng lưu trữ năng lượng tốt ở mật độ dòng điện cao. Cụ thể, ở mật độ dòng 100 mA g^{-1} , vật liệu Co-NLM vẫn đạt dung lượng riêng $90,25 \text{ mAh g}^{-1}$ và vật liệu CoF-NLM đạt dung lượng riêng lên đến $101,15 \text{ mAh g}^{-1}$.

Ngoài ra, hình 4.24 cũng cho thấy, dung lượng riêng của các vật liệu Co-NLM và CoF-NLM thay đổi không đáng kể khi lặp lại năm chu kỳ nạp/xả liên tiếp ở mật độ dòng điện cao. Điều này chứng tỏ hiệu suất chu kỳ ổn định của các vật liệu Co-NLM và CoF-NLM không chỉ duy trì tại mật độ dòng thấp, mà còn duy trì ở mật độ dòng cao. Đặc biệt, khi quá trình nạp xả quay trở lại mật độ dòng thấp (8 mA g^{-1}) dung lượng riêng xả của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM trở về giá trị $117,8 \text{ mAh g}^{-1}$ và $122,7 \text{ mAh g}^{-1}$. Kết quả này chứng minh tính thuận nghịch cao của phản ứng điện hóa xảy ra bên trong vật liệu Co-NLM và CoF-NLM ở tốc độ nạp/xả lớn.

Hiệu suất chu kỳ của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM được đánh giá bằng cách lặp lại phép đo nạp/xả 100 chu kỳ liên tục ở mật độ dòng điện 8 mA g^{-1} . Kết quả thể hiện trên hình 4.25.

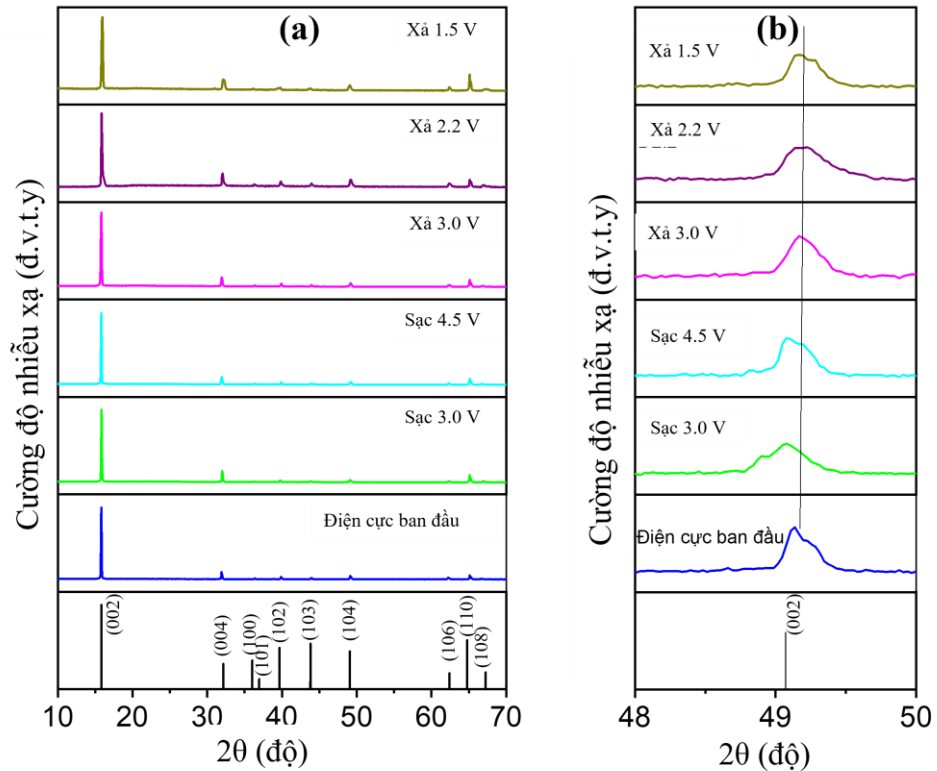


Hình 4.25. Kết quả phép đo hiệu suất chu kỳ và hiệu suất Coulomb của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM.

Kết quả cho thấy, dung lượng riêng của cả hai vật liệu giảm sau vài chu kỳ đầu tiên. Sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng 8 mA g⁻¹, dung lượng riêng xả 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. Ngoài ra, quan sát hình 4.25 có thể thấy, hiệu suất Coulomb của cả hai vật liệu ổn định sau khoảng 10 chu kỳ và vật liệu Co-NLM đạt khoảng 97,76% và vật liệu CoF-NLM đạt khoảng 98,7%.

So sánh tổng thể có thể thấy, kỹ thuật đồng pha tạp Co và F đã cải thiện hiệu quả tính chất điện hóa của vật liệu. Kết quả các phép đo dung lượng riêng, hiệu suất chu kỳ và tốc độ nạp xả của vật liệu CoF-NLM đều đạt giá trị cao nhất so với các vật liệu còn lại. Sự khác nhau trong kết quả các phép đo điện hóa của các vật liệu đã tổng hợp bắt nguồn từ hình thái và cấu trúc pha. Như đã trình bày trong phần hình thái học của vật liệu (phần 4.1.3), bề mặt của vật liệu có pha tạp thô hơn và chứa các hạt sơ cấp có kích thước từ 100 - 500 nm nên chúng tiếp xúc với chất điện phân tốt hơn. Độ nhám và tính đồng nhất của hạt sơ cấp trên bề mặt các vật liệu được sắp xếp theo thứ tự giảm dần tương ứng là: CoF-NLM, Co-NLM, F-NLM, NLM (hình 4.8, hình 4.9, hình 4.10, hình 4.11), thứ tự này phù hợp với thứ tự tính chất điện hóa giảm dần của các vật liệu. Hơn nữa, theo phân tích kết quả XRD, trong tất cả các vật liệu đã chế tạo, vật liệu CoF-NLM (đồng pha tạp Co và F) có hằng số a nhỏ nhất, đặc điểm này có thể sẽ giúp lớp oxit MO₂ bền vững hơn, góp phần hạn chế sự biến dạng của cấu trúc khi ion Na⁺ chèn vào/thoát ra khỏi vật liệu. Mặt khác, vật liệu CoF-NLM cũng có hằng số mạng tinh thể c và thể tích ô mạng lớn nhất, đặc điểm cấu trúc này tạo điều kiện cho các ion Na⁺ có thể dễ dàng chèn vào, thoát ra và di chuyển trong cấu trúc vật liệu CoF-NLM. Ngoài ra, kết quả XPS (phần 4.1.5) đã xác nhận sự hiện diện của F trong vật liệu CoF-NLM đã dẫn đến tỷ lệ Mn³⁺/Mn⁴⁺ và Co²⁺/Co³⁺ trong vật liệu này cao hơn so với vật liệu Co-NLM. Điều này tương ứng với số kim loại chuyển tiếp hoạt động trong vật liệu CoF-NLM lớn hơn. Kết quả, vật liệu CoF-NLM có tính chất điện hóa tốt nhất.

Thực hiện phép đo XRD in situ để nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc của vật liệu CoF-NLM trong quá trình sạc/xả. Kết quả trên hình 4.26 a cho thấy, giản đồ XRD của điện cực dương CoF-NLM ở các trạng thái sạc/xả khác nhau (điện cực ban đầu, sạc đến 3,0 V, sạc đến 4,5 V, xả đến 3,0 V, xả đến 2,2 V và xả đến 1,5 V) đều thể hiện cấu trúc lục giác, nhóm không gian P63/mmc. Điều này chứng tỏ, cấu trúc vật liệu CoF-NLM rất ổn định trong quá trình sạc/xả.



Hình 4.26. Ảnh XRD của điện cực dương CoF-NLM ở trạng thái sạc/xả khác nhau.

Ngoài ra, hình 4.26 b cho thấy, đỉnh (104) có xu hướng dịch chuyển về phía góc 2-theta nhỏ hơn trong quá trình sạc và trở lại vị trí ban đầu trong quá trình xả, chứng tỏ phản ứng điện hóa bên trong vật liệu có tính thuận nghịch cao như đã được chứng minh trong các báo cáo trước đây [140, 141].

Các thông số mạng tương ứng với các trạng thái sạc/xả khác nhau của điện cực được xác định bằng phương pháp làm khớp Rietveld, kết quả được tóm tắt trong bảng 4.4.

Bảng 4.4. Thông số mạng tinh thể của điện cực CoF-NLM ở các trạng thái sạc/xả khác nhau.

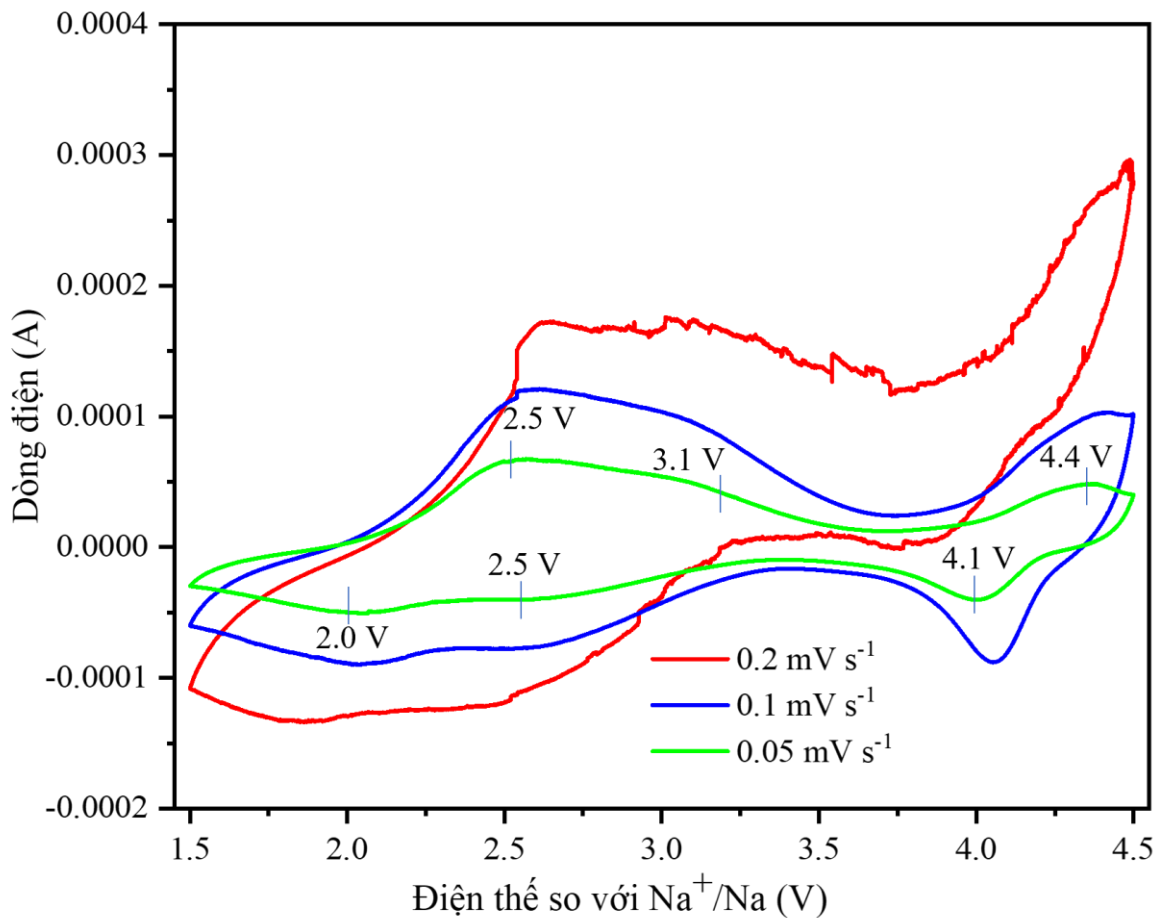
Trạng thái của điện cực	$a = b$ (Å)	c (Å)	Thể tích ô tinh thể (Å ³)
Ban đầu	2,86873	11,19944	79,81900
Sạc tới 3,0 V	2,85985	11,19074	79,26399
Sạc tới 4,5 V	2,8482	11,18874	78,60547
Xả tới 3,0 V	2,8493	11,18131	78,61396
Xả tới 2,2 V	2,85394	11,17881	78,85258
Xả tới 1,5 V	2,87525	11,14729	79,80887

Thông số mạng tinh thể của vật liệu điện cực khi chưa sạc/xả có sự khác biệt với thông số mạng của vật liệu ban đầu. Nguyên nhân của sự khác biệt này có thể do ảnh hưởng của các chất phụ gia bao gồm chất kết dính (PVDF) và chất dẫn điện (carbon black), cùng với các hiệu ứng cơ học trong quá trình chuẩn bị điện cực.

Kết quả trên bảng 4.4 cũng cho thấy, mặc dù các thông số mạng tinh thể đã thay đổi trong quá trình sạc/xả (hằng số a có xu hướng giảm trong quá trình sạc và tăng trong quá trình xả, hằng số c giảm đi trong cả quá trình sạc và xả) nhưng thể tích ô đơn vị ở các trạng thái sạc/xả khác nhau có sự khác biệt nhỏ. Kết quả này cho thấy, vật liệu CoF-NLM có cấu trúc ổn định tốt trong quá trình sạc xả, chính vì vậy vật liệu này thể hiện hiệu suất chu kỳ tương đối tốt như đã trình bày trong hình 4.25.

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

Phép phân tích điện thế vòng tuần hoàn CV được thực hiện trên vật liệu CoF-NLM (vật liệu có tính chất điện hóa tốt nhất so với các vật liệu đã tổng hợp). Phép đo được thực hiện trong khoảng điện thế 1,5 – 4,5 V ở các tốc độ quét khác nhau. Kết quả thể hiện trên hình 4.27.



Hình 4.27. Đường cong CV của CoF-NLM ở các tốc độ quét khác nhau.

Kết quả trên hình 4.27 cho thấy, ở tốc độ quét $0,2 \text{ mV s}^{-1}$, đường cong CV có cấu hình không tròn tru ở vùng điện thế cao (lớn hơn $2,5 \text{ V}$ đối với quá trình nạp và lớn hơn $3,0 \text{ V}$ đối với quá trình phóng điện). Trong khi ở tốc độ quét thấp hơn ($0,1 \text{ mV s}^{-1}$ và $0,05 \text{ mV s}^{-1}$), đường cong CV trở nên tròn tru trong toàn bộ dải điện áp khảo sát. Những đặc điểm này của đường cong CV chứng tỏ, tính chất điện hóa của vật liệu CoF-NLM bị hạn chế bởi động học phản ứng điện hóa ở tốc độ quét cao. Nguyên nhân của hiện tượng này là do tốc độ quét cao khiến thời gian cho mỗi quá trình điện hóa bị ngăn lại và các ion Na^+ không đủ thời gian để khuếch tán vào sâu bên trong cấu trúc của vật liệu, chúng chủ yếu chỉ tham gia các phản ứng oxi hóa - khử ở vùng gần bề mặt điện cực, dẫn đến phản ứng oxi hóa - khử xảy ra không hoàn toàn [142].

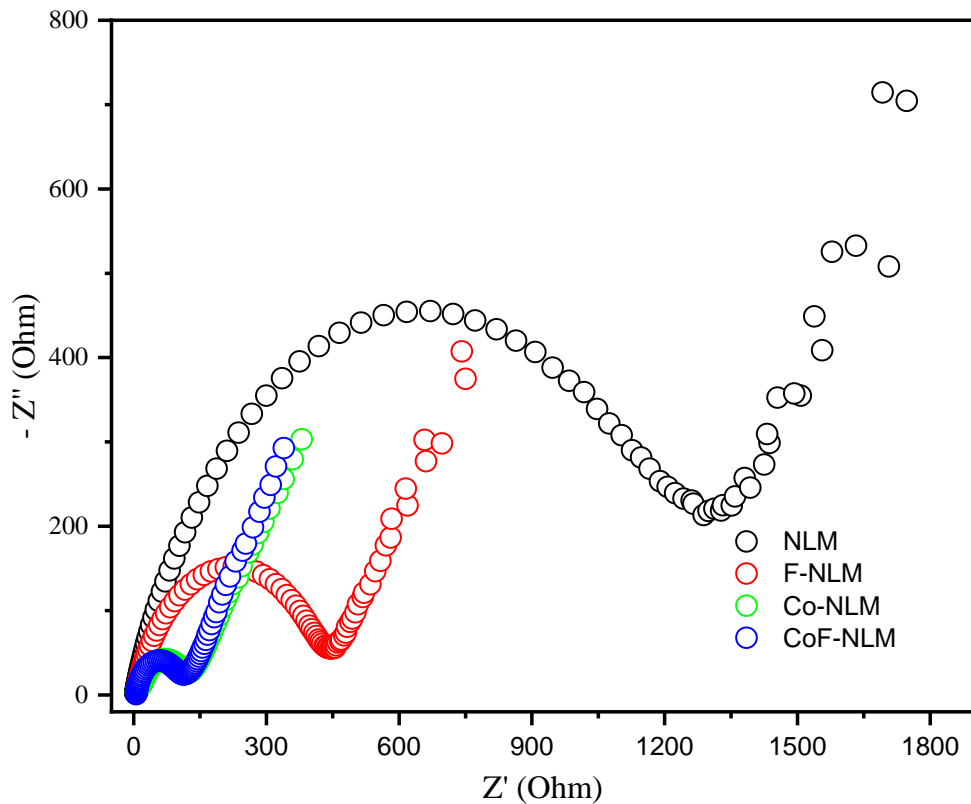
Quan sát hình 4.27 có thể thấy, ở tốc độ quét $0,05 \text{ mV s}^{-1}$, đường cong CV của vật liệu CoF-NLM trong quá trình nạp có ba đỉnh oxi hóa xuất hiện tại $2,5 \text{ V}$; $3,1 \text{ V}$; $4,4 \text{ V}$ và trong quá trình phóng điện có ba đỉnh khử xuất hiện tại $2,0 \text{ V}$; $2,5 \text{ V}$; $4,1 \text{ V}$. Các đỉnh oxi hóa - khử tạo thành ba cặp đỉnh, cặp đỉnh quan sát rõ nhất tại $2,5 \text{ V}/2,0 \text{ V}$ được gán cho phản ứng oxi hóa khử của cặp ion $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$, phù hợp với quan sát trong nghiên cứu trước đây trên các vật liệu tương tự như: vật liệu $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ [135], vật liệu $\text{NaLi}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_2$ [71], vật liệu $\text{Na}_{0,67}\text{Mn}_{0,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_2$ [134]. Cặp đỉnh thứ 2 có cường độ yếu hơn được quan sát tại $3,1 \text{ V}/2,5 \text{ V}$ được gán cho phản ứng oxi hóa - khử của $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$, phù hợp với các quan sát trước đó trên các vật liệu tương tự như: vật liệu $\text{NaNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ [81], vật liệu $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,17}\text{Mn}_{0,66}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_2$ [43]. Cặp đỉnh thứ 3 xuất hiện ở mức điện thế lớn hơn 4 V ($4,4 \text{ V}/4,1 \text{ V}$) có thể do phản ứng oxi hóa - khử của các anion oxi, hoặc do sự phân hủy của chất điện giải. Do tính phức tạp của các quá trình oxi hóa - khử xảy ra trong vật liệu cấu trúc lớp P2, nguồn gốc chính xác của các cặp đỉnh ở vùng điện thế lớn hơn 4 V vẫn chưa được hiểu rõ ràng, cần phải nghiên cứu thêm để có kết quả chính xác [126, 127].

Phổ CV của vật liệu CoF-NLM cũng cho thấy, quá trình oxi hóa và quá trình khử xảy ra đối xứng nhau, có nghĩa là phản ứng oxi hóa - khử xảy ra trong vật liệu có tính thuận nghịch cao, phân tích này phù hợp với kết quả phân tích phép đo nạp xả của vật liệu trong ba chu kỳ đầu tiên đã trình bày trong phần 4.2.1. Kết quả phân tích CV cũng đã xác nhận, Co đã trực tiếp tham gia phản ứng oxi hóa - khử, góp phần tạo nên dung lượng cho vật liệu.

4.2.3. Kết quả phân tích phổ tổng trở điện hóa

Thực hiện phép phân tích phổ tổng trở điện hóa (EIS) để đánh giá động học của phản ứng điện hóa của tất cả các vật liệu đã tổng hợp được. Tất cả các phép đo EIS đều được thực hiện trên các pin đồng xu CR2032 (half cell) trong dải tần số từ

0,1 đến 10^5 Hz, ở mức điện áp 2,5 V. Hình 4.28 là biểu đồ Nyquist của các vật liệu điện cực trước khi sạc/xả.

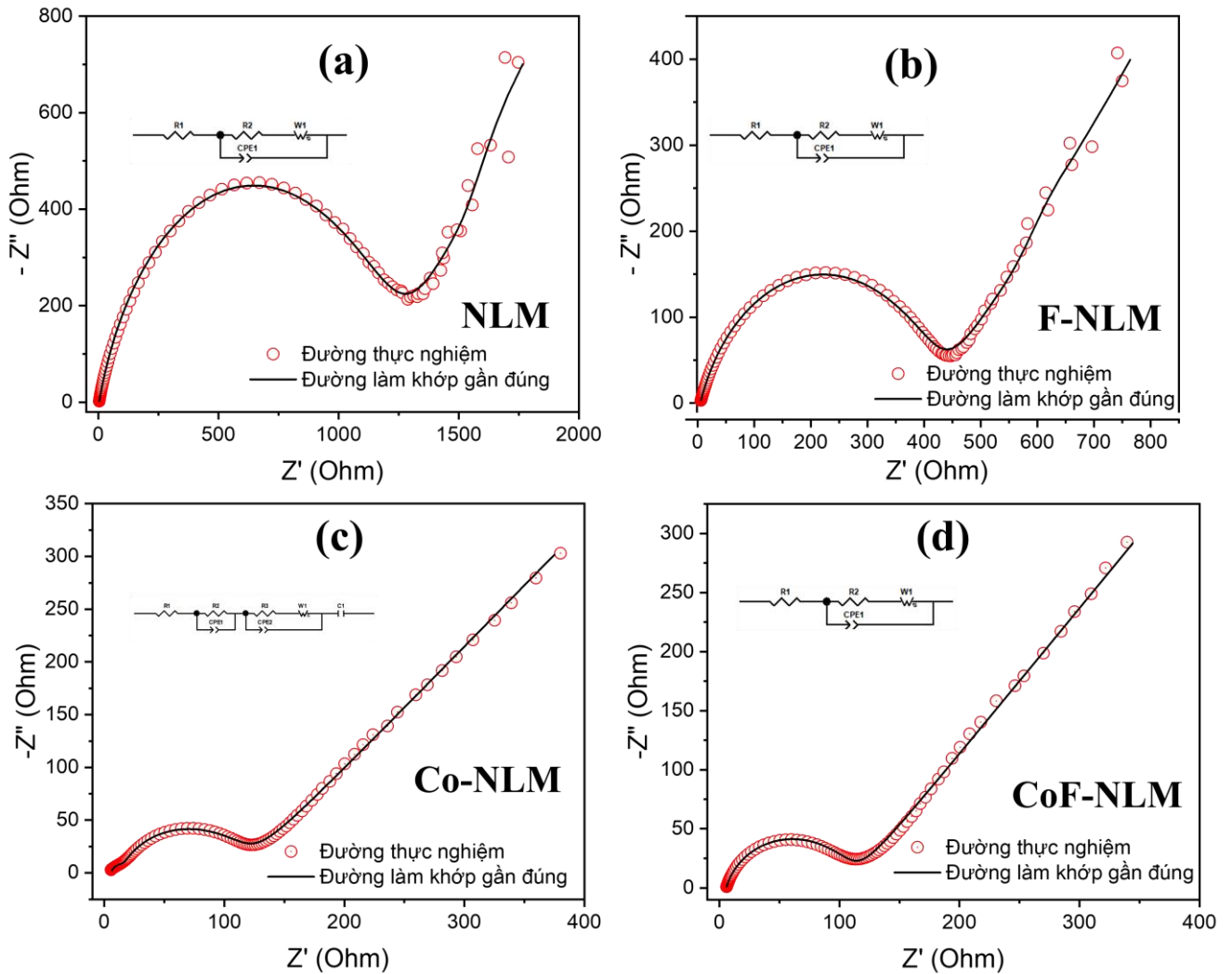


Hình 4.28. Biểu đồ Nyquist của các vật liệu điện cực trước khi sạc/xả.

Quan sát hình 4.28 có thể thấy, các giao điểm của bên trái hình bán nguyệt trong phổ EIS với trục thực của tất cả các vật liệu gần như trùng nhau. Điều này chứng tỏ điện trở Ohm (R_s) của tất cả các vật liệu tương đương nhau [116-118]. Ngoài ra, giao điểm bên phải hình bán nguyệt với trục thực khác nhau đối với mỗi vật liệu. Cụ thể, giao điểm này của vật liệu CoF-NLM tại vị trí nhỏ nhất, sau đó lần lượt đến vật liệu Co-NLM, F-NLM và NLM. Kết quả này chứng tỏ điện trở dịch chuyển điện tích R_{ct} của vật liệu CoF-NLM là nhỏ nhất, tương ứng với sự truyền điện tích trên bề mặt điện cực CoF-NLM là tốt nhất [116-118].

Sự khác biệt về động học của phản ứng điện hóa trong các vật liệu được mô tả chi tiết trong hình 4.29. Có thể thấy, biểu đồ Nyquist của vật liệu Co-NLM bao gồm một hình bán nguyệt ở tần số cao, một hình bán nguyệt nhỏ dị thường ở tần số trung bình và một đường nghiêng ở tần số thấp, tương ứng với mạch tương đương bao gồm R_s nt ($R_{sf}/CPE1$) nt ($(R_{ct}$ nt W)// $CPE2$). Trong khi đó, biểu đồ Nyquist của vật liệu CoF-NLM, F-NLM và NLM chỉ bao gồm một hình bán nguyệt trong toàn bộ khoảng

tần số cao đến tần số trung và một đường nghiêng ở vùng tần số thấp, tương ứng với mạch tương đương bao gồm R_s nt ($(R_{ct}$ nt W)/CPE1). Phần tử R_{sf} trong mạch tương đương của vật liệu Co-NLM cho thấy sự hiện diện của điện dung lớp kép trên điện cực Co-NLM. Sự khác biệt trong mạch tương đương của các vật liệu đã tổng hợp có thể do độ dày của lớp vật liệu hoạt động trên điện cực hoặc do quy trình chuẩn bị điện cực thủ công. Nguyên nhân chính xác của những khác biệt vẫn chưa được xác định cụ thể, để hiểu rõ bản chất của hiện tượng cần có thêm các nghiên cứu chi tiết hơn về vấn đề này.



Hình 4.29. Biểu đồ Nyquist, đường làm khớp và sơ đồ mạch tương đương của các vật liệu.

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. Giá trị của từng phần tử trong mạch điện tương ứng với mỗi vật liệu được tóm tắt trong bảng 4.5.

Bảng 4.5. Tổng hợp giá trị của các thành phần trong sơ đồ mạch điện tương đương của các vật liệu

Các thông số	Vật liệu			
	NLM	F-NLM	Co-NLM	CoF-NLM
R_s (Ω)	3,32	4,95	5,85	5,74
R_{sf} (Ω)	---	---	8,6	---
$CPE1_T$ (F)	---	---	$1,2 \cdot 10^{-6}$	---
$CPE1_P$	---	---	0,98	---
R_{ct} (Ω)	123,7	420,6	103,8	104,7
$CPE2_T$ (F)	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$9,05 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$CPE2_P$	0,79	0,78	0,83	0,83
W_R (Ω)	1889	849	5295	4925
W_T (F)	7,5	5,6	179,6	148,7
W_P	0,55	0,53	0,55	0,56
C	---	---	---	---

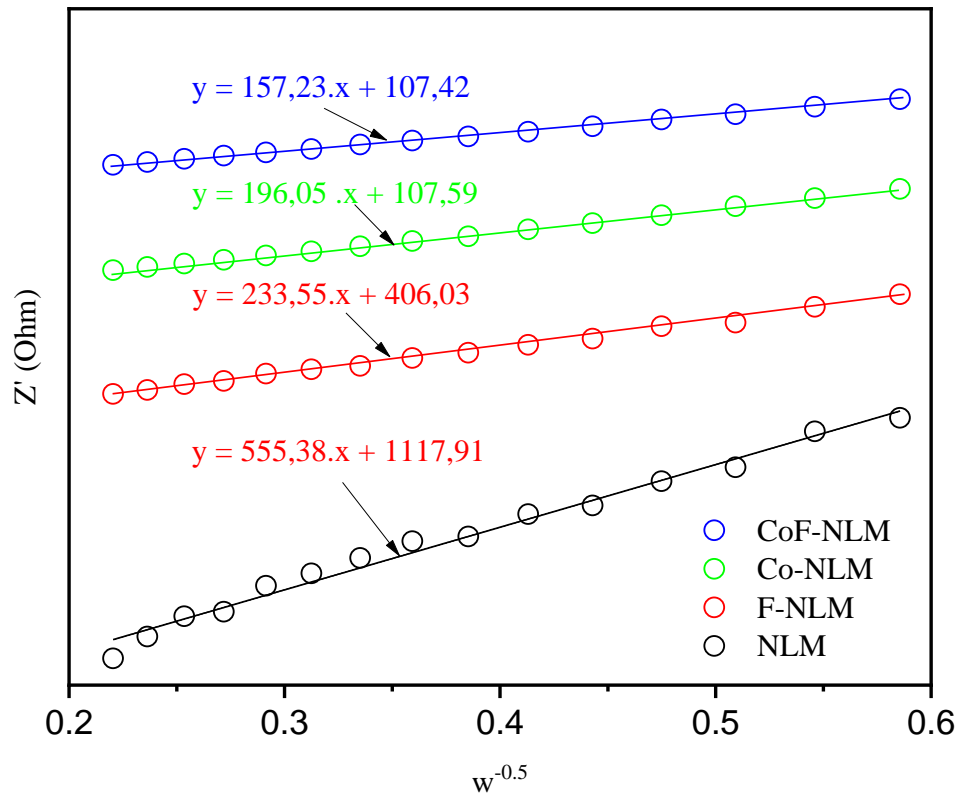
Bảng 4.5 cho thấy, giá trị R_s và R_{ct} của vật liệu Co-NLM (5,85 Ω và 103,8 Ω) so với vật liệu CoF-NLM (5,74 Ω và 104,7 Ω) khác nhau không nhiều. Điều này chứng tỏ điện trở cũng như tính chất bề mặt của hai vật liệu này là tương đương nhau. Trong khi đó, giá trị R_{ct} của vật liệu F-NLM là 420,6 Ω) và vật liệu NLM là 123,7 Ω . Giá trị R_{ct} của vật liệu F-NLM và NLM cao hơn nhiều so với vật liệu Co-NLM (103,8 Ω) và vật liệu CoF-NLM (104,7 Ω). Kết quả này cho thấy quá trình dịch chuyển điện tích trên bề mặt điện cực F-NLM và NLM khó khăn hơn so với điện cực Co-NLM và CoF-NLM. Đây là nguyên nhân dẫn đến tính chất điện hóa kém hơn của hai vật liệu này. Các giá trị điện trở của các thành phần trong mạch điện tương đương được tính toán bằng phương pháp làm khớp mạch điện hoàn toàn phù hợp với kích thước các hình bán nguyệt quan sát được trên biểu đồ Nyquist của các vật liệu trong hình 4.29.

Mối quan hệ giữa Z' và nghịch đảo căn bậc hai của tần số góc được mô tả bằng phương trình [116-118]:

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \quad (4.1)$$

Trong đó, R_s là điện trở Ohm của điện cực, R_{ct} là điện trở dịch chuyển điện tích và σ là hệ số Warburg. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa Z' và $\omega^{-1/2}$ của các vật

liệu vừa tổng hợp được biểu diễn trên hình 4.30.



Hình 4.30. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa Z' và $\omega^{-1/2}$ của các vật liệu.

Kết quả cho thấy, giá trị hệ số Warburg của các vật liệu đã tổng hợp được sắp xếp theo thứ tự tăng dần lần lượt là: 157,23 (vật liệu CoF-NLM), 196,5 (vật liệu Co-NLM), 233,55 (vật liệu F-NLM), 555,38 (vật liệu NLM). Do hệ số khuếch tán ion Na^+ tỷ lệ nghịch với bình phương của hệ số Warburg theo công thức 2.11 [116-118]:

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (4.2)$$

Nên hệ số khuếch tán của ion Na^+ trong cấu trúc vật liệu CoF-NLM là lớn nhất so với các vật liệu còn lại (vật liệu NLM, F-NLM, Co-NLM). Tức là, quá trình khuếch tán ion Na^+ trong cấu trúc khối của vật liệu CoF-NLM thuận lợi hơn. Đó chính là lý do khiến vật liệu CoF-NLM cho tính chất điện hóa tốt ngay cả khi nạp/xả ở mật độ dòng điện cao như thể hiện trong hình 4.24.

Tính chất điện hóa của vật liệu Co-NLM và vật liệu CoF-NLM được so sánh với một số vật liệu tương tự đã được báo cáo trước đó để làm điện cực dương cho SIB, kết quả được ghi lại trên bảng bảng 4.6.

Bảng 4.6. So sánh tính chất điện hóa của CoF-NLM với một số vật liệu khác.

Vật liệu	Phương pháp	Điện áp (V)	Dung lượng riêng (mAh g ⁻¹)	Hiệu suất chu kỳ	TLTK
CoF-NLM	Sol-gel	1,5-4,1	135 (tại 8 mA g ⁻¹)	94% (sau 100 chu kỳ)	Nghiên cứu này
Co-NLM	Sol-gel	1,5-4,1	121,44 (tại 8 mA g ⁻¹)	92,11% (sau 100 chu kỳ)	Nghiên cứu này
NLMC	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	111,89 (tại 11 mA g ⁻¹)	97,9% (sau 100 chu kỳ)	Nghiên cứu chương 3
NLM	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	86 (tại 11 mA g ⁻¹)	88,6% (sau 30 chu kỳ)	Nghiên cứu chương 3
NaZn _{0,2} Mn _{0,8} O ₂	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	150 (tại 15 mA g ⁻¹)	65% (sau 50 chu kỳ)	[107]
Na _{1,0} Li _{0,15} Mn _{0,8} Ni _{0,2} O ₂	Phản ứng pha rắn	1,5-4,1	117,19 (tại 10 mA g ⁻¹)	57,2% (sau 50 chu kỳ)	[105]
NaLi _{0,2} Mn _{0,8} O ₂	Phản ứng pha rắn	1,5-4,0	128 (tại 12,8 mA g ⁻¹)	62,5% (sau 100 chu kỳ)	[71]
NaNi _{0,5} Mn _{0,5} O ₂	Phản ứng pha rắn	2,0-4,0	98,4 (tại 10 mA g ⁻¹)	89,1 % (sau 100 chu kỳ)	[41]
Na _{0,67} Mn _{0,85} Al _{0,15} O ₂	Phản ứng pha rắn	2,0-4,0	104 (tại 5,2 mA g ⁻¹)	81% (sau 100 chu kỳ)	[134]
NaNi _{0,5} Mn _{0,5} O ₂	Phản ứng pha rắn	1,5-4,5	105 (tại 4,8 mA g ⁻¹)	75% (sau 50 chu kỳ)	[135]
Na _{0,6} Mn _{0,75} Ni _{0,25} O ₂	Phản ứng pha rắn	2,2-3,8	125 (tại 25 mA g ⁻¹)	68% (sau 500 chu kỳ)	[143]
Na _{0,7} Mn _{0,9} Cu _{0,1} O ₂	Sol-gel	1,5-4,5	130 (tại 13 mA g ⁻¹)	80% (sau 100 chu kỳ)	[144]
Na _x MnO ₂ pha tạp B/F	Sol-gel	1,5-4,5	141,6 (tại 10 mA g ⁻¹)	72,1% (sau 100 chu kỳ)	[90]
Na _{0,7} MnO _{2,05} pha tạp Al/F	Đồng kết tủa	1,5-4,5	121,49 (tại 6 mA g ⁻¹)	81,8% (sau 200 chu kỳ)	[145]
Na(Ni _{0,33} Fe _{0,33} Mn _{0,33}) _{0,99} M _{0,01} O _{1,99} F _{0,01}	Phản ứng pha rắn	1,5-4,5	137 (tại 137 mA g ⁻¹)	92% (sau 100 chu kỳ)	[146]

Bảng 4.6 cho thấy, tính chất điện hóa của vật liệu Co-NLM và CoF-NLM đã cải thiện hơn rất nhiều so với các vật liệu NLM không pha tạp và tương đương hoặc lớn hơn so với một số các vật liệu tương tự trên các công bố Quốc tế trước đó [145, 146]. Hai vật liệu này thể hiện tính chất điện hóa tốt do bốn 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 có thể do bán kính ion Co³⁺ (0,625 Å) nhỏ hơn so với ion Mn³⁺ (0,645 Å) và bán kính của ion F⁻ (1,33 Å) nhỏ hơn so với bán kính của ion O²⁻ (1,40 Å), dẫn đến sự co lại của khung MO₂ trong mặt phẳng lớp. Sự co lại này giúp khung MO₂ trở nên vững chắc và ổn định hơn về mặt cơ học, qua đó hạn chế sự biến đổi cấu trúc khi ion Na⁺ chèn vào và thoát ra khỏi vật liệu, từ đó cải thiện hiệu suất chu kỳ của vật liệu. Mặt khác, sự tăng lên của hằng số mạng c phản ánh sự mở rộng khoảng cách giữa các lớp oxit kim loại MO₂. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do việc tổng hợp vật liệu bằng phương pháp sol-gel đã làm thay đổi lực tương tác Coulomb giữa lớp MO₂ và các ion Na⁺ nằm giữa các lớp, dẫn đến sự mở rộng khoảng cách giữa các lớp và làm tăng giá trị của c. Tuy nhiên, nguyên nhân chính xác của sự biến đổi này vẫn chưa được xác định rõ ràng, chỉ dựa trên các kết quả thực nghiệm hiện có. Muốn hiểu chính xác nguyên nhân của hiện tượng này cần có thêm các nghiên cứu chuyên sâu hơn. Sự tăng lên của hằng số c sẽ tạo điều kiện thuận lợi để 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 đã tổng hợp cho thấy, cả hai vật liệu Co-NLM và CoF-NLM đều có các hạt sơ cấp có kích thước nhỏ hơn, đồng đều hơn, các hạt này làm trạng thái bề mặt vật liệu thô hơn giúp điện cực tiếp xúc với chất điện phân tốt hơn, qua đó các ion Na⁺ dễ dàng thoát ra, chèn vào và rút ngắn khoảng cách khuếch tán của các ion Na⁺. Từ đó, cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu.

(3) Co đã trực tiếp tham gia vào các phản ứng oxi hóa – khử để tạo ra dung lượng cho vật liệu, 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 trong vật liệu CoF-NLM làm tỷ lệ Mn³⁺/Mn⁴⁺ và Co²⁺/Co³⁺ trong vật liệu này 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.

Kết quả, cả hai vật liệu đều thể hiện tính chất điện hóa tốt, trong đó vật liệu CoF-NLM thể hiện tính chất điện hóa tốt hơn (dung lượng riêng đạt 135 mAh g⁻¹ và hiệu suất chu kỳ 94% sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng 8 mA g⁻¹) so với vật liệu Co-NLM (dung lượng riêng đạt 121,44 mAh g⁻¹ và hiệu suất chu kỳ đạt 92,11% sau 100 chu kỳ ở mật độ dòng 8 mA g⁻¹). Kết quả nghiên cứu này là minh chứng thuyết phục để khẳng định pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F là biện pháp hiệu quả để cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ dùng làm điện cực dương cho SIB.

4.3. Kết luận chương 4

Đã chế tạo thành công vật liệu Co-NLM và CoF-NLM bằng phương pháp sol-gel từ các vật liệu: Na_2CO_3 , LiF, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Giải đồ nhiễu xạ tia X chứng tỏ vật liệu Co-NLM và CoF-NLM có cấu trúc lục giác, thuộc nhóm không gian P63/mmc. Ảnh SEM và TEM cho thấy vật liệu Co-NLM và CoF-NLM có dạng khối đa diện với kích thước khoảng 2–5 μm và dính vào nhau.

Dung lượng riêng của vật liệu Co-NLM đạt 121,44 mAh g^{-1} ở mật độ dòng điện 8 mA g^{-1} và 90,25 mAh g^{-1} ở mật độ dòng điện cao 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} .

Dung lượng riêng của vật liệu CoF-NLM 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} .

Các phép phân tích điện hóa đã chứng minh việc pha tạp Co và đồng pha tạp Co, F là phương pháp khả thi và hiệu quả để cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu oxit (Na,Li) MnO_2 . Kết quả nghiên cứu này đã được đăng trên tạp chí Journal of Electroanalytical Chemistry thuộc danh mục ISI uy tín/ Q1. Tên bài báo: “*Co and F co-doping to augmenting the electrochemical performance of P2-type Na lithium manganese oxide for Na ion battery*”.

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 hệ vật liệu oxit (Na,Li)MnO₂ pha tạp và đồng pha tạp Co, F bằng các phương pháp khác nhau. Các vật liệu thu được đều có cấu trúc lớp lục giác (nhóm không gian P6₃/mmc), với kích thước hạt trong khoảng 1–5 μm .

2. Đã chế tạo thành công các điện cực dương có tính chất điện hóa đạt mục tiêu (dung lượng riêng ban đầu lớn hơn 100 mAh/g và dung lượng giữ lại lớn hơn 90% sau 100 chu kỳ) trên cơ sở các vật liệu đã tổng hợp. Cụ thể:

- 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 Na_{0,8}Li_{0,1}Mn_{0,8}Co_{0,1}F_{0,1}O₂ (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 mA 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).

3. 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.

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

* Tạp chí thuộc danh mục SCIE

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 Na lithium manganese oxide with superior rate capability and excellent cycling performance for Na - 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 Na lithium manganese oxide for Na ion battery*”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 972, p. 118590 (2024).

* Tạp chí Quốc gia

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 Na manganese oxide as a cathode material for Na-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 Na-ion batteries*”, TNU Journal of Science and Technology, 230(14), p. 369, (2025).

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.-Y. Hwang, S.-T. Myung and Y.-K. Sun, 2017, Sodium-ion batteries: present and future, *Chemical Society Reviews*, 46(12), p. 3529–3614.
2. A. Kanwade et al., 2022, Transition metal oxides as a cathode for indispensable Na-ion batteries, *RSC Advances*, 12(36), p. 23284–23310.
3. T. Song and E. Kendrick, 2021, Recent progress on strategies to improve the high-voltage stability of layered-oxide cathode materials for sodium-ion batteries, *Journal of Physics: Materials*, 4(3), p. 032004.
4. L. Yang; Li, X.; Liu, J.; Xiong, S.; Ma, X.; Liu, P.; Bai, J.; Xu, W.; Tang, Y.; Hu, Y.-Y.; Liu, M.; Chen, H, 2019, Lithium-Doping Stabilized High-Performance P2–Na_{0.66}Li_{0.18}Fe_{0.12}Mn_{0.70}O₂ Cathode for Sodium-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc*, 141 (16), p. 6680–6689.
5. T. Jin; Wang, P.-F.; Wang, Q.-C.; Zhu, K.; Deng, T.; Zhang, 2020, Realizing complete solid-solution reaction in high sodium content P2-type cathode for high-performance sodium-ion batteries, *Journal of the American Chemical Society*, 142(34), p. 14619–14624.
6. De la Llave, E.; Talaie, E.; Levi, E.; Nayak, P. K.; Dixit, M.; Rao, P. T.; Hartmann, 2016, Improving energy density and structural stability of manganese oxide cathodes for Na-ion batteries by structural lithium substitution, *Chemistry of Materials*, 28(24), p. 9064–9076.
7. Li, L.; Su, G.; Lu, C.; Ma, X.; Ma, L.; Wang, H.; Cao, 2022, Effect of lithium doping in P2-Type layered oxide cathodes on the electrochemical performances of sodium-ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, 446, p. 136923.
8. D. Winn, J. Shemilt and B. Steele, 1976, Titanium disulphide: a solid solution electrode for sodium and lithium, *Journal of Materials Research Bulletin*, 11(5), p. 559–566.
9. G. H. Newman and L. P. Klemann, 1980, Ambient temperature cycling of an Na-TiS₂ cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 127(10), p. 2097–2102.
10. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, 1980, Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density, *Materials Research Bulletin*, 15(6), p. 783–789.

11. C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier and P. Hagemuller, 1981, Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes, *Solid State Ionics*, 3(3–4), p. 165–169.
12. L. W. Shacklette, L. B. Townsend and T. R. Jow, 1991, Rechargeable battery cathode from P2-phase sodium cobalt dioxide, *US Patent*.
13. L. Shacklette, M. Maxfield, S. Gould, J. Wolf, T. Jow and R. Baughman, 1987, Secondary batteries with electroactive polymer electrodes, *Synthetic Metals*, 18(1–3), p. 611–618.
14. S. Megahed and B. Scrosati, 1994, Lithium-ion rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 51(1–2), p. 79–104.
15. K. Chayambuka, G. Mulder, D. L. Danilov and P. H. Notten, 2020, From Li-ion batteries toward Na-ion chemistries: challenges and opportunities, *Advanced Energy Materials*, 10(38), p. 2001310.
16. M. Doeff, M. Y. Peng, Y. Ma and L. De Jonghe, 1994, Orthorhombic Na_xMnO_2 as a cathode material for secondary sodium and lithium polymer batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 141(11), p. L145–L149.
17. D. Stevens and J. R. Dahn, 2001, The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials, *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), p. A803–A811.
18. J. Barker, M. Saidi and J. E. Swoyer, 2002, A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F , *Solid State Ionics*, 6(1), p. A1–A8.
19. S. W. Kim, D. H. Seo, X. Ma, G. Ceder, and K. Kang, 2012, Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 2(7), p. 710–721.
20. D. Larcher and J.-M. Tarascon, 2015, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nature Communications*, 7(1), p. 19–29. (Ghi chú: Đây là bài tổng quan trên *Nature Communications*, 7, p. 19-29).
21. H. Rostami, J. Valio, P. Suominen, P. Tynjälä and U. Lassi, 2024, Advancements in cathode technology, recycling strategies, and market dynamics: A comprehensive review of sodium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 495, p. 153471.

22. X. Ma, 2012, Understanding and designing high power and high energy density cathode materials for lithium ion batteries by experiments and first principles computations, *Doctoral Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology, 2012
23. M. S. Balogun, Y. Luo, W. Qiu, P. Liu, and Y. Tong, 2016, A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes, *Carbon*, 98, p. 162–178.
24. J. H. Jo; C.-H.; Qiu, Z.; Yashiro, H.; Shi, L.; Wang, Z.; Yuan, S.; Myung, 2020, Nature-derived cellulose-based composite separator for sodium-ion batteries, *Frontiers in Chemistry*, 8, p. 153.
25. K. J. C. Xu, 2004, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chemical Reviews*, 104(10), p. 4303–4418.
26. D. Stevens and J. R. Dahn, 2000, High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 147(4), p. 1271–1278.
27. D. P. Thanaweera Achchige, 2022, Design and characterisation of layered transition metal oxide cathode materials for Na-ion batteries, *Doctoral Thesis*, Queensland University of Technology, 2022.
28. N. V. To, T. T. Nguyen, N. T. Phuc, D. T. Vu and D. L. Van Toan Le, 2021, P2-type layered structure $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ as a superb electrochemical performance cathode material for sodium-ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, p. 114834.
29. Gao, Y., Wang, L., Li, J., Chen, Z., Liu, X., Zhang, 2024, A 30-year overview of sodium-ion batteries, *Journal of Energy Storage*, 6(6), p. e464.
30. L. Zhang, Wang, P.-F., You, Y., Wang, Q.-C., Gu, L., Yang, X.-Q., Wang, 2020, Preferential occupation of Na in P3-type layered cathode material for sodium ion batteries, *Journal of Materials Science & Technology*, 70, p. 104535.
31. Y. Wang, X. Li, J. Qiu, H. Zhang and Z. Wu, 2024, Sustainable synthesis of Ni, Mn co-doped $\text{FePO}_4@\text{C}$ cathode material for Na-ion batteries, *Journal of Materials Science & Technology*, 661, p. 23–32.

32. L. Li, Y. Jia, L. Song and J. Gao, 2023, $\text{Na}_2\text{VSn}(\text{PO}_4)_3$: A novel NASICON-type electrode material for symmetric sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 942, p. 169128.
33. S. Chen, C. Wu, L. Shen, C. Zhu, Y. Huang, K. Xi, J. Maier and Y. Yu, 2017, Challenges and perspectives for NASICON-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries, *Advanced Materials*, 29(48), p. 1700431.
34. J. Zhang, Y. Fang, X. Wang, Y. Liu and M. A. Rodriguez, 2019, Understanding the superior sodium-ion storage in a novel $\text{Na}_{3.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ cathode, *Journal of Energy Storage*, 23, p. 25–34.
35. H. Li, Z. Li, X. Zhang and W. Chen, 2015, Effects of Mg doping on the remarkably enhanced electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18), p. 9578–9586.
36. J. Qian, X. Wu, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, 2013, High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 52(17), p. 4633–4636.
37. M. Takachi, T. Matsuda and Y. Moritomo, 2013, Cobalt hexacyanoferrate as cathode material for Na^+ secondary battery, *Journal of Applied Physics*, 6(2), p. 025802.
38. F. Peng, J. Zhou, M. Chen and Z. Jiang, 2019, Highly crystalline sodium manganese ferrocyanide microcubes for advanced sodium-ion battery cathodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 7(39), p. 22248–22256.
39. T. Chen, X. Li, Y. Wang and Z. Liu, 2025, High-energy, high-power sodium-ion batteries from a layered organic cathode, *Journal of The Electrochemical Society*, 147(7), p. 6181–6192.
40. K. Chihara, N. Chujo, A. Kitajou and S. J. E. A. Okada, 2013, Cathode properties of $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ for sodium-ion batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 110, p. 240–246.
41. Y. Chang, H. Yang, Q. Wang and L. Liu, 2022, Synthesis of $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries via spray pyrolysis method, *Journal of Alloys and Compounds*, 922, p. 166283.

42. M. Kouthaman, S. Selvaraj, E. Poene, R. Escobedo and P. E. Battaglia, 2022, Layered O3-type $\text{Na}_{9/10}\text{Cr}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ as new cathode for rechargeable sodium-ion battery, *Journal of Power Sources*, 633, p. 127929.
43. J.-z. Wang, Y.-x. Teng, G.-q. Su, S. Bao, J.-l. Lu and I. Science, 2022, A dual-modification strategy for P2-type layered oxide via bulk Mg/Ti co-substitution and MgO surface coating for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 608, p. 3013–3021.
44. K. Walczak, M. Maignan, E. Suard, H. K. Andersson and G. Ceder, 2022, $\text{NaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ high-entropy layered oxide – experimental and theoretical evidence of high electrochemical performance in sodium batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 47, p. 500–514.
45. Y. Chen, H. Zhang, X. Zhao and Q. Wang, 2024, A high-energy-density NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}(\text{PO}_4)_3$ cathode with reversible $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ redox couple for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 653, p. 1–10.
46. Song, T., Yao, W., Kiadkhunthod, P., Zheng, Y., Wu, N., Zhou, X., Tunmee, S., Sattayaporn, S., Tang, 2020, A low-cost and environmentally friendly mixed polyanionic cathode for sodium-ion storage, *Journal of Materials Chemistry A*, 132(2), p. 750–755.
47. Qiao, S., Dong, S., Yuan, L., Li, T., Ma, M., Wu, Y., Hu, Y., Qu, T., Chong, 2023, Structure defects engineering in Prussian blue cathode materials for high-performance sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 950, p. 169903.
48. W. Ren, B. Hou, X. Zhu and Z. Yao, 2017, Activation of sodium storage sites in Prussian blue analogues via surface etching, *Electrochimica Acta*, 17(8), p. 4713–4718.
49. M. Zhou, J. Li and X. Wang, 2012, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -doped polypyrrole: a high-capacity and high-rate cathode material for sodium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 2(13), p. 5495–5498.
50. Y. Gambe, H. Kobayashi and I. Honma, 2024, A 3.5 V-class organic sodium-ion battery using a croconate cathode, *Journal of Power Sources*, 479, p. 147760.

51. Y. Li, X. Wang, G. Liu, J. Che, L. Chen, G. Wang, L. Lei, J. Hou, S. Li, Y. Xu and Y. Zhao, 2025, Review on layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: degradation mechanisms, modification strategies, and applications, *Interdisciplinary Materials*, 4(1), p. 24–51.
52. W. Zuo, Y. Li, Y. Chen and X. Yang, 2023, Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries, *Accounts of Chemical Research*, 56(10), p. 1335–1346.
53. D. H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S. Kang and G. Ceder, 2016, The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials, *Nature Communications*, 8(7), p. 692–697.
54. Mortemard de Boisse, B., Liu, G., Ma, J., Nishimura, S.-I., Chung, S.-C., Kiuchi, H., Harada, Y., Kikkawa, J., Kobayashi, Y., Okubo, M., Yamada, A., 2016, Intermediate honeycomb ordering to trigger oxygen redox chemistry in layered battery electrode, *Chemistry of Materials*, 28 (1), 11397.
55. P. Rozier, L. Laffont, F. Armiento, D. Gonbeau, D. Carlier and J. M. Tarascon, 2015, Anionic redox chemistry in Na-rich $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-\gamma}\text{Sn}_\gamma\text{O}_3$ positive electrode material for Na-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 53, p. 29–32.
56. U. Maitra, M. House, W. D. McCloy and D. J. D. Aurbach, 2018, Oxygen redox chemistry without excess alkali-metal ions in $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$, *Journal of Power Sources*, 10(3), p. 288–295.
57. X. Rong, C. Kuss, R. J. Goffinet, A. J. C. Luntz and E. W. Zhao, 2019, Anionic redox reaction-induced high-capacity and low-strain cathode with suppressed phase transition, *Advanced Energy Materials*, 3(2), p. 503–517.
58. K. Dai, J. Wu, J. Liu, Y. Zhang and S. Sallis, 2019, High reversibility of lattice oxygen redox quantified by direct bulk probes of both anionic and cationic redox reactions, *Advanced Energy Materials*, 3(2), p. 518–541.
59. T. Risthaus, A. Boylan, S. Johnson, G. Ceder and K. Kang, 2018, A high-capacity P2 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries with oxygen activity, *Journal of Materials Chemistry A*, 395, p. 16–24.
60. Q. Liu, H. Yang, L. Zhang and E. Wang, 2025, Challenges and strategic approaches to constructing the full life cycle value chain of layered cathode materials for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, p. e9120177.

61. Z. Yan, F. Zhang, J. Liu, X. Chen and S. Zhang, 2019, A hydrostable cathode material based on the layered P2@P3 composite that shows redox behavior for copper in high-rate and long-cycling sodium-ion batteries, *Nano Energy*, 58(5), p. 1412–1416.
62. C. Zheng, B. Li, Y. Kang and Z. Sun, 2025, Scientific challenges faced by Mn-based layered oxide cathodes with anionic redox for sodium-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 7(1), p. e605.
63. C. Zhao, Y. Li and Z. Wang, 2019, Decreasing transition metal triggered oxygen redox activity in Na-deficient oxides, *Journal of Materials Chemistry A*, 20, p. 395–400.
64. X. L. Li, J. Gao, H. Li and J. Lin, 2021, Stabilizing transition metal vacancy induced oxygen redox by $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redox and sodium-site doping for layered cathode materials, *Journal of Materials Chemistry A*, 60(40), p. 22026–22034.
65. L. Yang, H. Zhao, J. Li, F. Wang and X. Liu, 2020, Superiority of native vacancies in activating anionic redox in P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{7/9}\text{Mg}_{1/9}\square_{1/9}\text{O}_2$, *Nano Energy*, 78, p. 105172.
66. Q. Wang, Y. Xia, J. Wang, X. Mao and J. Chen, 2021, Unlocking anionic redox activity in O3-type sodium 3d layered oxides via Li substitution, *Journal of Materials Chemistry A*, 20(3), p. 353–361. (TBC – có thể là *J. Mater. Chem. A*)
67. X. Li, S. Guo, F. Qiu, L. Wang, M. Ishida and H. Zhou, 2019, $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ as the cathode for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 7(9), p. 4395–4399.
68. S. Liu, Y. Zhang, Q. He, X. Wang and Z. Yang, 2019, $\text{Na}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$: a novel cathode material for ultrafast sodium-ion battery with large capacity and superlong cycle life, *Journal of Power Sources*, 421, p. 14–22.
69. P. F. Wang, Y. You, Y.-X. Yin and Y.-G. Guo, 2016, An O3-type $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries with improved rate performance and cycling stability, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(45), p. 17660–17664.
70. K. Zhang, S. Zheng, Y. Zhang, L. Li and D. Chen, 2019, Manganese-based layered oxides with modulated electronic and thermodynamic properties for sodium-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 10(1), p. 5203.

71. N. Q. Quyen, T. Van Nguyen, H. H. Thang, P. M. Thao and N. V. Nghia, 2021, Carbon coated $\text{NaLi}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ as a superb cathode material for sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 866, p. 158950.
72. K. Tang, Y. Li, S. Wang and Z. Zhang, 2020, The effects of dual modification on structure and performance of P2-type layered oxide cathode for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 384, p. 123234.
73. Y. Liu, L. Wang, J. Li and Q. Zhang, 2016, Layered P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ as high-voltage cathode for sodium-ion batteries: the capacity decay mechanism and Al_2O_3 surface modification, *Electrochimica Acta*, 27, p. 27–34.
74. Y. Wang, Z. Hu, J. Li and X. Zhao, 2019, Improved cycle and air stability of P3- $\text{Na}_{0.65}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ electrode for sodium-ion batteries coated with metal phosphates, *Journal of Power Sources*, 372, p. 1066–1076.
75. Y. Zhuang, J. Zhao, Y. Zhao, X. Zhu and H. Xia, 2021, Carbon-coated single crystal O3- NaFeO_2 nanoflakes prepared via topochemical reaction for sodium-ion batteries, *Materials Today Energy*, 28, p. e00258.
76. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, 2012, P2-type $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nature Materials*, 11(6), p. 512–517.
77. K. Jiang, C. Yang, H. Li and F. Yang, 2018, A phase-transition-free cathode for sodium-ion batteries with ultralong cycle life, *Journal of Materials Chemistry A*, 52, p. 88–94.
78. T. T. Wei, N. Zhang, Y.-S. Zhao, Y.-R. Zhu and T.-F. Yi, 2022, Sodium-deficient O3- $\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as high-performance cathode materials of sodium-ion batteries, *Chemical Physics Letters*, 238, p. 109912.
79. B. Peng, H. Li, J. Wang and X. Zhao, 2023, Regulating the local chemical environment in layered O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ achieves practicable cathode for sodium-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry*, 56, p. 631–641.
80. C. Wang, J. Yang, Z. Zhao and Y. Liu, 2021, Tuning local chemistry of P2 layered-oxide cathode for high energy and long cycles of sodium-ion battery, *Journal of Materials Chemistry A*, 12(1), p. 2256.
81. M. Sathiya, Hemalatha, K., Ramesha, K., Tarascon, J.-M., Prakash, A. S, 2012, Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, *Chemistry of Materials*, 24(10), 1846–1853.

82. Y. E. Zhu, K. Kubota, S. Kumakura and S. Komaba, 2016, A P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material with excellent rate capability and cycling stability for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(28), p. 11103–11109.
83. P. Yang, X. Liu and Q. Sun, 2015, P2- $\text{NaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as a positive electrode material for sodium-ion batteries, *ChemPhysChem*, 16(16), p. 3408–3412.
84. X. Chen, Y. Zhou, J. Li and Q. Sun, 2015, Stable layered P3/P2 $\text{Na}_{0.66}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(41), p. 20708–20714.
85. Y. Shen, S. Birgisson and B. B. Iversen, 2016, A P2- $\text{Na}_x\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ($x \approx 1.0$) cathode material for Na-ion batteries with superior rate and cycle capability, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(31), p. 12281–12288.
86. A. Konarov, M. Sathiya, Y. Liu, B. Kalita, J.-M. Tarascon and P. Novák, 2019, Exceptionally highly stable cycling performance and facile oxygen-redox of manganese-based cathode materials for rechargeable sodium batteries, *Nano Energy*, 59, p. 197–206.
87. X. Wu, J. Guo, D. Wang, G. Zhong, M. J. McDonald and Y. Yang, 2015, P2-type $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ as new high-voltage cathode materials for sodium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 281, p. 18–26.
88. J. Vergnet, M. Saubanère, M.-L. Doublet and J.-M. Tarascon, 2020, The structural stability of P2-layered Na-based electrodes during anionic redox, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(2), p. 420–434.
89. Y. Yoda, K. Kubota, H. Isozumi, T. Horiba, S. Komaba, 2018, Poly- γ -glutamate binder to enhance electrode performances of P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ for Na-ion batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(13), 10986–10997.
90. T. P. Doan et al., 2024, *Development of Sodium-Lithium-Manganese-Cobalt Oxide with B Doping or B/F Dual Doping as Cathode Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries*, *ACS Omega*, 9(47), 46916–46928.
91. X. Chen, Y. Zhao, H. Wang and Q. Liu, 2023, Fluorine substitution promotes air-stability of P'2-type layered cathodes for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 19(4), p. 2205789.

92. H. Hu, C. Li, J. Wang and Z. Zhang, 2022, Achieving reversible $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ double redox couple through anionic substitution in a P2-type layered oxide cathode, *Journal of Materials Chemistry A*, 99, p. 107390.
93. H. Zhu, Y. Lin, X. He and Z. Chen, 2022, Unblocking oxygen charge compensation for stabilized high-voltage structure in P2-type sodium-ion cathode, *Advanced Energy Materials*, 9(16), p. 2200498.
94. H. Ji, X. Li, Y. Zhang and Q. Deng, 2023, Synergistic activation of anionic redox via co-substitution to construct high-capacity layered oxide cathode materials for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 68(1), p. 65–76.
95. Z. Liu, C. Zhou, J. Liu, L. Yang, J. Liu and M. J. Zhu, 2022, Phase tuning of P2/O3-type layered oxide cathode for sodium-ion batteries via a simple Li/F co-doping route, *Journal of Materials Chemistry A*, 431, p. 134273.
96. P. Doan, 2024, Development of $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ employing sol–gel approach as cathode material, *Le Qui Don Technical University: Journal of Science and Technique*, 2(1), p. 1–8.
97. L. M. L. Phung, 2018, Electrochemical properties of layered $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode, *Vietnam Journal of Chemistry*, 56(6), p. 742–747.
98. L. M. L. Phung, 2020, Electrochemical behavior of P2/P3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ layered cathode, *Ionics*, 26(10), p. 5161–5168.
99. L. M. L. Phung, 2019, Electrochemical performance of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode in sulfone electrolyte, *Ionics*, 25(10), p. 4571–4578.
100. N. V. Nguyen, 2021, Electrochemical performance of $\text{NaFe}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ cathode for Na-ion batteries, *Materials Research Express*, 8, p. 015508.
101. N. V. Nguyen, 2021, Electrochemical performance of NaFeO_2 -based layered cathode, *Vietnam Journal of Chemistry*, 59(5), p. 611–616.
102. V. N. Nguyen, 2022, Synthesis and electrochemical study of NaMnO_2 cathode material, *Vietnam Journal of Chemistry*, 60(3), p. 321–326.
103. V. K. Nguyen, 2025, A high-performance $\text{Na}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material synthesized via the sol–gel method for sodium-ion battery applications, *New Journal of Chemistry*, 49, p. 15252–15263.

104. V. K. Nguyen, 2023, Layered Na–Li–Mn oxide cathode for sodium-ion batteries, *Le Qui Don Technical University: Journal of Science and Technique*, 1(3), p. 45–52.
105. V. N. Nguyen, V. K. Nguyen, D. L. Vu and T. T. H. Nguyen, 2025, Synthesis and Characterization of P2-Na_{1.0}Li_{0.15}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O₂ Material for Cathode in Sodium-Ion Batteries, *TNU Journal of Science and Technology*, 230(14), p. 369–376.
106. V. K. Nguyen, 2022, Zn-doped Na–Mn layered oxide cathode material, *Materials Research Express*, **9**, p. 095503.
107. T. T. H. Nguyen, V. K. Nguyen, V. N. Nguyen, Q. Q. Ngo, D. T. Vu and V. T. Le, 2023, 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*, p. 0209.
108. . H. V. Nguyen, 2019, Layered O3-NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ as high-capacity and low-cost cathode material for sodium-ion batteries, *Vietnam Journal of Science and Technology*, **57**(2), p. 198–206.
109. V. T. Nguyen, 2016, Synthesis and electrochemical performance of Fe₂(MoO₄)₃ cathode for sodium-ion batteries, *Vietnam Journal of Chemistry*, 54(4), p. 424–428.
110. H. L. T. Nguyen, 2020, Layered NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ cathode material for sodium-ion batteries, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **5**(3), p. 295–301.
111. V. H. Nguyen, 2018, Layered NaFe_{0.5}Co_{0.5}O₂ cathode for sodium-ion batteries, *Vietnam Journal of Chemistry*, **56**(5), p. 612–618.
112. A. M. Glazer, 2017, A journey into reciprocal space: a crystallographer's perspective. *Morgan & Claypool Publishers*, 10267.
113. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart and J. L. Dempsey, 2018, A practical beginner's guide to cyclic voltammetry, *Journal of Chemical Education*, 95(2), p. 197–206.
114. D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz and P. J. C. S. R. Gomez-Romero, 2015, Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries, *Journal of Materials Chemistry A*, 44(7), p. 1777–1790.

115. Z. Shadike, X. Li, G. Wang, J. Zhang and F. Pan, 2018, Advanced characterization techniques for sodium-ion battery studies, *Advanced Energy Materials*, 8(17), p. 1702588.
116. K. Shaju, G. S. Rao and B. Chowdari, 2003, EIS and GITT studies on oxide cathodes, $\text{O}_2\text{-Li (2/3)}_x(\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85})\text{O}_2$ ($x = 0$ and $1/3$), *Journal of The Electrochemical Society*, 48(18), p. 2691–2703.
117. A. R. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton and B. H. Farnum, 2020, Electrochemical impedance spectroscopy of metal oxide electrodes for energy applications, *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 3(1), p. 66–98.
118. Y. Bai, J. Zhang, Q. Wang, H. Liu and X. Zhang, 2016, Enhanced sodium-ion storage behavior of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ synthesized via a chelating agent assisted route, *Journal of Materials Chemistry A*, 8(4), p. 2857–2865.
119. R. F. Egerton, 2005, Physical principles of electron microscopy, *Springer*, p.1345.
120. N. V. Nghia, P.-W. Ou and I. M. Hung, 2015, Synthesis and electrochemical performances of layered $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode for sodium-ion batteries, *Ceramics International*, 41(8), p. 10199–10207.
121. S. Alkhalaf et al., 2017, Electrochemical energy storage performance of electrospun CoMn_2O_4 nanofibers, *Journal of Alloys and Compounds*, 692, p. 59–66.
122. N. Yabuuchi et al., 2014, New O2/P2-type Li-excess layered manganese oxides as promising multi-functional electrode materials for rechargeable Li/Na batteries, *Advanced Energy Materials*, 4(13), 1301453.
123. N. Q. Quyen, T. Van Nguyen, H. H. Thang, P. M. Thao, and N. Van Nghia, 2021, Carbon-coated $\text{NaLi}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ as a superb cathode material for sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 866, p. 158950.
124. Yuan, D., Wu, H., Xu, D., Guo, Y., Sun, 2013, Synthesis and electrochemical behaviors of layered $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ microflakes as a stable cathode material for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(12), p. 3895–3899.
125. Carlier, D., Gnanaraj, J. S., Mauger, A., Gendron, F., Julien, C. M., Zaghib, 2011, The P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ phase: structure, physical properties and

- electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery, *Dalton Transactions*, 40(36), p. 9306–9312.
126. D. Su, C. Wang, H. J. Ahn, G. Wang, 2013, Single crystalline $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ nanoplates as cathode materials for sodium-ion batteries with enhanced performance, *Chemistry – A European Journal*, 19(33), 10884–10889.
 127. M. A. Khan, D. Han, G. Lee, Y.-I. Kim, Y.-M. J. J. o. A. Kang, and Compounds, 2019, P2/O3 phase-integrated $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ cathode materials for sodium-ion rechargeable batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 771, p. 987-993.
 128. J. Pati, M. Chandra, and R. S. Dhaka, 2019, Electrochemical analysis of $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05$) as cathode materials in sodium-ion batteries, *arXiv: Chemical Physics*.
 129. K.-Y. Shen, M. Lengyel, L. Wang, and R. L. Axelbaum, 2017, Spray pyrolysis and electrochemical performance of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ for sodium-ion battery cathodes, *MRS Communications*, 7(1), p. 74–77.
 130. N. V. To et al., 2021, P2-type layered structure $\text{Na}_{1.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ as a superb electrochemical performance cathode material for sodium-ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, p. 114834.
 131. Li, J.-Y., Zhang, Q., Hu, E., Ji, X., Liu, L., Zhou, 2015, Romanechite-structured $\text{Na}_{0.31}\text{MnO}_{1.9}$ nanofibers as high-performance cathode material for a sodium-ion battery, *Chemical Communications*, 51(80), p. 14848–14851.
 132. Xie, Y., Liu, B., Yan, Y., Yuan, X., Lai, Y., Liu, X., Liu, H., Wang, 2021, Role of lithium doping in P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ for sodium-ion batteries, *Chemistry of Materials*, 33(12), p. 4445–4455.
 133. L. Yang et al., 2021, Structural aspects of P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{O}_2$ stabilization by lithium defects as a cathode material for sodium-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 31(38), p. 2102939.
 134. J. Abou-Rjeily, I. Bezza, N. A. Laziz, D. Neacsu, C. Autret-Lambert, and F. Ghamouss, 2021, P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ and NaMn_2O_4 blend as cathode materials for sodium-ion batteries using a natural $\beta\text{-MnO}_2$ precursor, *ACS Omega*, 6(2), p. 1064–1072.
 135. L. Wang, Y. Li, Y. Wang, L. Suo, J. Zheng and X. Guo, 2017, Copper-substituted $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries with suppressed P2–O2 phase transition, *RSC Advances*, 5(18), p. 8752–8761.

136. Zheng, W., Chen, Z., Du, Y., Zhu, Y., Xie, Y., Zhao, 2020, Oxygen redox activity with small voltage hysteresis in $\text{Na}_{0.67}\text{Cu}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$ for sodium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 28, p. 300–306.
137. Chandra, M., Wei, C.-C., Wang, Y., An, C., Kim, 2018, Physical properties and electrochemical performance of Zn-substituted $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ nanostructures as cathode in Na-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 44(17), p. 21127–21131.
138. M. L. Kalapsazova, E. N. Zhecheva, G. T. Tyuliev, D. D. Nihtianova, L. Mihaylov, and R. K. Stoyanova, 2017, Effects of the particle size distribution and of the electrolyte salt on the intercalation properties of P3- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(11), p. 5931–5940.
139. Markevich, E., Salitra, G., Rosenman, A., Talyosef, Y., Chesneau, F., Aurbach, 2015, The effect of a solid electrolyte interphase on the mechanism of operation of lithium–sulfur batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(39), p. 19873–19883.
140. C. Hakim, P. Ghimire, J. Wang, Y. S. Jung and B. C. Wood, 2020, Understanding the redox process upon electrochemical cycling of the P2- $\text{Na}_{0.78}\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/6}\text{O}_2$ electrode material for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), p. 9–18.
141. H.-Y. Hu, J. Lee, Y. Huang, X. Liu, and Z. Chen, 2024, Developing an abnormal high-Na-content P2-type layered oxide cathode with near-zero-strain for high-performance sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 15(14), p. 5192–5200.
142. S. Mitra and B. Saini, 2021, Influence of diffusion, convection, and reaction time scales on cyclic voltammetry targeting efficient electrochemical sensor design, in *Nanomaterials for Electrochemical Sensing*, CRC Press, pp. 292–307.
143. D. Wang, X. Li, J. Liu, Y. Wang and Q. Zhang, 2019, Simultaneous component ratio and particle size optimization for high-performance and high tap density P2/P3 composite cathode of sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(19), p. 5155–5161.

144. J. Wang, L. Huang, X. Li, Y. Luo and Z. Chen, 2020, Cu-doped P2- $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ sodium-ion battery cathode with enhanced electrochemical performance: Insight from water sensitivity and surface Mn(II) formation studies, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(31), p. 34848–34857.
145. K. Zheng, Y. Li, H. Wang and Q. Zhang, 2025, Improved electrochemical stability of P2-type Na-ion batteries with $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ cathode material via Al and F co-doping, *Journal of Power Sources*, 51(11), p. 14674–14686.
146. W. Li, J. Zhang, X. Liu and Y. Wang, 2022, High stability of Mo-F dual-doped O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion battery, *Journal of Materials Science*, 32, p. 103839.