

CHẾ TẠO VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC DƯƠNG $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ DẠNG THANH ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO ĐIỆN CỰC DƯƠNG TRONG ẮC QUY NATRI – ION

Đến tòa soạn 13-9-2023

Huỳnh Lê Thanh Nguyên^{1,2*}, Nguyễn Thị Hồng Ngự^{1,2}, Phan Thị Ánh Hồng^{1,2},
Nguyễn Thu Thảo³, Nguyễn Thị Thu Trang³, Nguyễn Hoàng Anh^{1,2}, Đào Anh
Tuấn^{1,2}, Nguyễn Thái Hoàng^{1,2}, Lê Viết Hải^{1,2}

¹Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP Hồ Chí Minh

³Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

* Email: hltnghuyen@hcmus.edu.vn

SUMMARY

FABRICATION OF POSITIVE ELECTRODE $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ IN ROD-STRUCTURE FOR SODIUM – ION BATTERIES

Sodium-ion batteries (SIBs) have gathered considerable attention as a potential alternative to lithium-ion batteries (LIBs), due to their abundant sodium resources, cost-effectiveness, and safety. However, a significant challenge in SIBs development lies in identifying high-performance cathode materials with exceptional rate capability and long-term cycling stability. This work explores the potential of $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ as a promising cathode candidate for SIBs. The layered structural $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ was synthesized by hydrothermal method with the precursors V_2O_5 , NH_3 solution and HCOOH at 200°C for 24 hours. The structural and morphological properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Raman scattering spectroscopy. $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ demonstrated reversible intercalation of Na^+ ion with a specific capacity of 95 mAh.g^{-1} at rate C/5 in potential 1.5-4 V (vs. Na^+/Na) thus highlighting its potential as a high-performance SIBs cathode material.

Keywords: Sodium-ion batteries, $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$, layered structure, charge-discharge test, cyclic voltammetry

1. MỞ ĐẦU

Ắc-quy lithium-ion (LIBs) với khả năng lưu trữ năng lượng hiệu quả, mật độ năng lượng của LIBs hiện đại cao tới $160\text{-}220 \text{ Wh.kg}^{-1}$, tuổi thọ pin dài và có thể được nạp lại trong quá trình sử dụng. Tuy nhiên, LIBs có hạn chế về sự khan hiếm của nguyên liệu lithium thô (Li_2CO_3), đây là nguyên liệu thô có sự phân bố địa chất không đồng đều trên thế giới. Điều này gây khó khăn đặc biệt cho các ứng dụng liên quan đến hệ thống lưu trữ năng lượng quy mô lớn, đòi hỏi phải có một loại pin

khác đáp ứng đủ yêu cầu, có thể thay thế một phần cho LIBs [1-2]. Trong số các loại ắc-quy, ắc-quy natri-ion (Sodium-ion batteries, SIBs) được coi là ứng cử viên đáng kể đến với các đặc tính hiệu suất gần như tương tự LIBs, cùng với đó trữ lượng natri và giá thành nguyên liệu thô khá thấp. Tuy nhiên, SIBs có độ bền về chu kỳ hoạt động thấp, khả năng cung cấp năng lượng và mật độ năng lượng thấp hơn so với LIBs, đây là những yêu cầu cần được cải tiến để có thể thương mại hóa SIBs. Các nghiên cứu về vật liệu cho SIBs được kế thừa

từ các nghiên cứu về vật liệu cho LIBs. Các vật liệu điện cực dương cho SIBs cũng thường là các vật liệu cấu trúc lớp từ các oxide kim loại chuyển tiếp [3-6]. Vật liệu $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ (NVO) được hình thành bởi các lớp V_4O_{10} chứa NH_4^+ giữa chúng. Mỗi lớp V_4O_{10} bao gồm hai tấm V_2O_5 một lớp với các liên kết $\text{V}=\text{O}$ ngắn ($1,6 \sim 1,7$ Å). Các lớp V_2O_5 - V_2O_5 liên kết được liên kết bởi các liên kết trans dài $\text{V}\cdots\text{O}$. Khoảng cách giữa các lớp của NVO là 9,4 Å, cho thấy khả năng chứa không chỉ Li^+ mà còn cả Na^+ hay Mg^{2+} [7-9]. Khi được sử dụng làm cực dương cho LIBs, điện cực $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ cho thấy khả năng duy trì dung lượng cao là 190 mAhg^{-1} tại 200 mA.g^{-1} sau 50 chu kỳ [7]. Sarkar và cộng sự đã nghiên cứu cơ chế khử natri/khử natri của $\text{Na}_x(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ bằng cách tính toán lý thuyết hàm mật độ (DFT). Phân tích quét thế vòng tuần hoàn (CV) lý thuyết chỉ ra rằng $\text{Na}_x(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ trải qua quá trình biến đổi nhiều pha trong dải điện áp $1,5 \sim 3,5 \text{ V}$, đặc biệt là với $x > 1,0$ ở $< 1,88 \text{ V}$, kết quả này rất phù hợp với các kết quả thử nghiệm trước đó. Hơn nữa, thể tích mạng của $\text{Na}_x(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ chỉ giảm 3% ở $x = 1$. Khi nồng độ Na^+ tăng từ $x > 1$ đến $x = 3$, thể tích mạng của $\text{Na}_x(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ tăng 17%, cho thấy vật liệu NVO bị biến dạng lớn khung sau khi đan cài nhiều Na^+ [8].

Trong nghiên cứu này, vật liệu ammonium vanadium $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ tiền chất V_2O_5 , dung dịch NH_3 và chất khử HCOOH . Vật liệu tổng hợp được đánh giá cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman và kính hiển vi điện tử quét. Tính chất điện hóa của vật liệu được khảo sát thông qua các phương pháp điện hóa hiện đại như quét thế vòng tuần hoàn, phóng-nạp dòng cố định và phổ tổng trở điện hóa. Các kết quả cho thấy vật liệu NVO có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu điện cực dương của SIBs trong các ứng dụng lưu trữ năng lượng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp vật liệu NVO

Cho từ từ 354,72 mg V_2O_5 ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich) vào cốc becher 50 mL có chứa 5,36 mL dung dịch NH_4OH 10%, khuấy liên tục cho đến

khi bột rắn trong dung dịch chuyển hết từ màu vàng sang màu trắng, tiếp tục cho 10,65 mL HCOOH (98%, Fisher) 0,133 M vào cốc, gia nhiệt lên 60°C , điều chỉnh pH của dung dịch bằng HCl (36%, AR, Xilong, Trung Quốc) đến $\text{pH} = 2-3$. Dung dịch thu được có màu đỏ cam, khuấy thêm 10 phút. Tắt hệ khuấy, cho hỗn hợp dung dịch vào ống teflon đã chuẩn bị, cho tiếp vào autoclave, tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ 200°C trong 24 giờ.

2.2 Nghiên cứu cấu trúc, hình thái học và tính chất điện hóa của vật liệu NVO

Cấu trúc và hình thái vật liệu được nghiên cứu bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X, quang phổ Raman và kính hiển vi điện tử quét. Vật liệu NVO được xác minh pha và cấu trúc bằng thiết bị nhiễu xạ tia X (D8 Advance Eco - Bruker AXS - Đức) với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ Å}$) và máy đo quang phổ tán xạ Raman (HORIBA Scientific). Kết quả XRD được xử lý bằng phần mềm X'pert HighScore Plus và thông số mạng của vật liệu được tính toán bằng phần mềm Celref. Hình thái của các vật liệu NVO được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao (SEM, JSM-IT 200, JOEL Nhật Bản).

Vật liệu NVO được tạo màng điện cực để nghiên cứu tính chất điện hóa. Màng điện cực bao gồm vật liệu NVO (80%), carbon dẫn C65 (15%) và chất kết dính polytetrafluoroethylene (5%). Diện tích điện cực được sử dụng là $0,785 \text{ cm}^2$ (mật độ khối lượng $\sim 2,1 \text{ mg/cm}^2$). Màng sợi thủy tinh (GF/A, Whatman) được sử dụng làm màng ngăn và miếng natri kim loại được sử dụng như cực âm. Chất điện ly NaPF_6 1 M được hòa tan trong dung môi polycarbonate (PC) và 2% fluoroethylene carbonate (FEC). Các cell được áp thế trong khoảng từ 1,5-4,0 V. Thử nghiệm quét thế tuần hoàn (CV) được phân tích trên thiết bị OPENSENS-V1 với tốc độ quét $0,01 \text{ mV.s}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng. Phổ tổng trở điện hóa (EIS) được đo trên thiết bị phân tích Gamry Instruments Ref600 (USA) trên dải tần số từ 10 kHz đến 0,1 Hz. Các đánh giá về dung lượng vật liệu và độ bền được tiến hành đo bằng thiết bị LAND CT3001A Battery Testing System (LANHE, Trung Quốc).

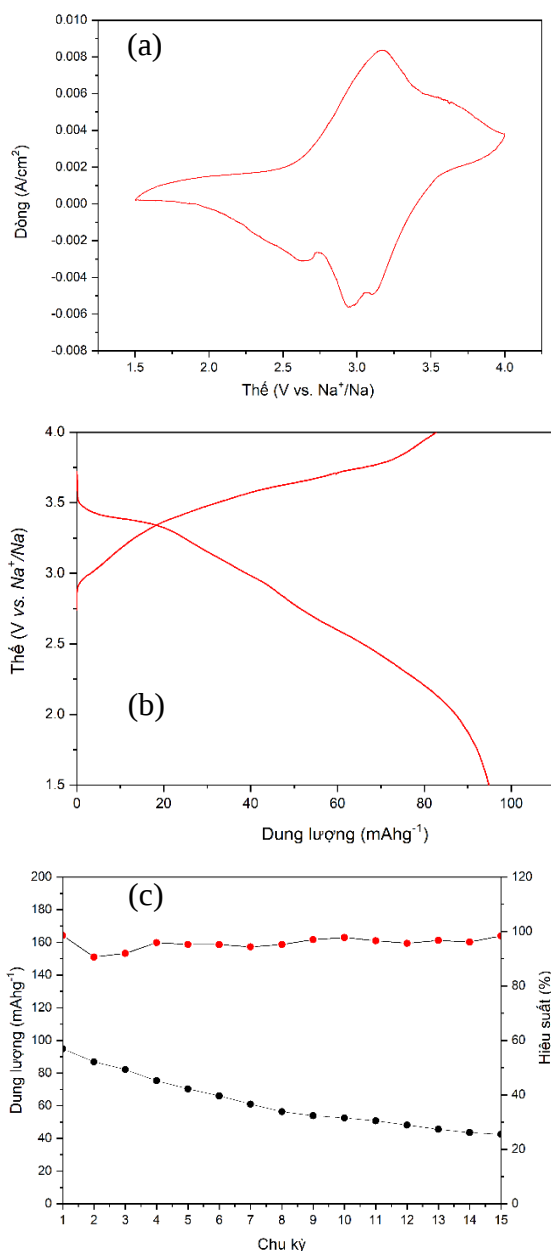
Hình thái bề mặt của các vật liệu NVO được phân tích bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) ở các tỉ lệ khác nhau được thể hiện trong. Sản phẩm NVO có dạng các thanh dài có kích thước chiều dài dao động trong khoảng từ 0,5-7,0 μm với bề rộng khoảng 0,2-0,5 μm , phát triển có hướng tạo thành những dây dài lớn và rộng hơn. Kết quả này phù hợp với kết quả đánh giá về độ kết tinh của vật liệu trên giản đồ XRD, trong đó, các sợi dài của vật liệu NVO từ liệu tham khảo [10, 11] có thể được tạo thành do các tinh thể nhỏ hơn sắp xếp định hướng theo chiều dài sợi, trong khi đó vật liệu NVO tổng hợp với tiền chất khử HCOOH có hình dạng thanh với cấu trúc bề dài – rộng xác định nên có độ tinh thể hóa cao hơn.

3.2 Tính chất điện hoá của vật liệu NVO

Tính chất điện hóa của vật liệu NVO tổng hợp với tiền chất khử HCOOH bước đầu được nghiên cứu tính chất điện hóa thông qua phản ứng đan cài ion Na^+ . Hình 4a biểu diễn đường cong CV của vật liệu tại chu kì đầu tiên được khảo sát trong vùng thế 1,5-4 V (vs. Na^+/Na) với tốc độ quét 0,01 mV.s^{-1} . Đường cong CV quan sát thấy một đỉnh oxy hóa tại vị trí 3,2 V với một đỉnh vai nhỏ ở 3,6 V đặc trưng cho quá trình oxy hóa của vật liệu từ trạng thái $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$; bên cạnh đó, quá trình khử xuất hiện mũi ở vị trí 3,1 V và 2,6 V tương ứng cho quá trình $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$. Điều này chứng minh rằng vật liệu có khả năng đan cài thuận nghịch ion Na^+ vào trong cấu trúc, cho thấy tiềm năng ứng dụng làm vật liệu điện cực cho pin nạp Na-ion.

Hình 4b biểu diễn đường cong phóng nạp của vật liệu $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ với mật độ dòng C/5 ($i = 23,6 \text{ mA/g}$) trong vùng thế từ 1,5 đến 4,0 V. Đường cong phóng-nạp có điểm uốn tại vị trí 3,2 V và 3,5 V tương ứng với các mũi oxy hóa khử trên đường cong CV, điều này cho thấy sự phù hợp về tín hiệu CV và tín hiệu trên đường cong phóng-nạp. Bên cạnh đó, đường cong phóng-nạp không thấy xuất hiện các vùng thế ngang cho thấy vật liệu $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ đan cài ion Na^+ theo cơ chế dung dịch rắn, các ion Na^+ di chuyển vào trong cấu trúc lớp của vật liệu không gây tương tác mạnh dẫn đến các quá trình chuyển pha rõ rệt. Dung lượng riêng đạt được trong chu kỳ phóng-nạp đầu tiên

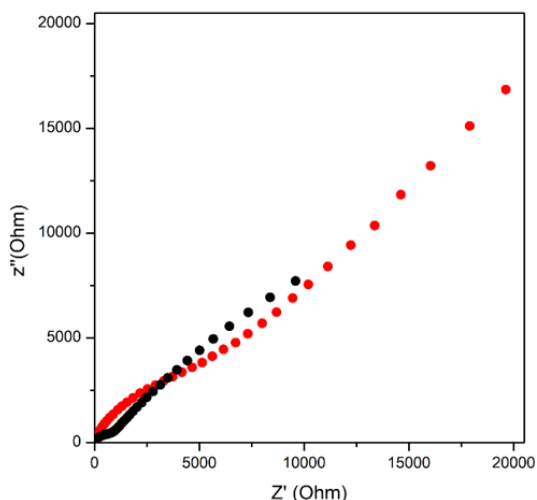
đạt 95 mAh.g^{-1} , tương ứng với quá trình đan cài $\sim 0,7$ ion Na^+/mol vật liệu.



Hình 4 (a) Đường cong CV, (b) đường cong phóng-nạp và (c) độ bền theo chu kỳ của vật liệu NVO.

Các chu kỳ hoạt động tiếp theo có sự suy giảm về dung lượng đạt 88 mAh.g^{-1} (tương ứng đan cài 0,65 ion Na^+/mol vật liệu). Quá trình đan cài ion Na^+ , đi kèm với sự thay đổi số oxy hóa của ion vanadium, cấu trúc vật liệu NVO tồn tại đồng thời hai trạng thái oxy hóa khử của vanadium V^{4+} và V^{5+} , khi quá trình đan cài diễn ra, trạng thái ion

vanadium diễn ra là $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$, ngược lại, khi quá trình phóng thích ion Na^+ sẽ đi kèm với quá trình chuyển trạng thái $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$. Sau 15 chu kỳ phóng-nạp (Hình 4b), vật liệu NVO chỉ có khả năng duy trì dung lượng 50 mAh.g⁻¹. Điều này có thể do sự hiện diện của ion NH_4^+ trong cấu trúc vật liệu có khả năng che chắn làm cho các ion Na^+ khó đan cài theo thời gian. Ngoài ra trong quá trình oxy hóa, một phần ion NH_4^+ bị đẩy ra bên ngoài làm cho khoảng cách giữa các lớp không còn như ban đầu nữa dẫn đến việc đan cài ion Na^+ diễn ra khó khăn hơn.



Hình 5 Phổ tổng trở điện hóa của màng điện cực vật liệu NVO trước và sau quá trình phóng-nạp.

Hình 5 biểu diễn phổ tổng trở điện hóa của màng điện cực vật liệu NVO trước và sau quá trình phóng - nạp. Trên cả hai phổ EIS đều thể hiện hai quá trình bao gồm: (i) quá trình truyền điện tích trên cathode đặc trưng bởi hình bán nguyệt diễn ra ở tần số cao và (ii) trong khi quá trình khuếch tán của Na^+ thể hiện bởi đường thẳng ở tần số thấp. Tổng trở $|Z|$ của pin mô hình sau phóng-nạp lớn hơn so với trước phóng nạp và giá trị cung cung chuyển điện tích cũng lớn hơn, điều này có thể giải thích cho sự suy giảm dung lượng riêng theo số chu kỳ hoạt động. Bên cạnh đó, giá trị hệ số khuếch tán D_{Na} , đặc trưng cho sự khuếch tán ion Na^+ vào cấu trúc vật liệu theo cơ chế dung dịch rắn được xác định theo công thức (1).

$$D = \left(\frac{V_M}{\sqrt{2}FS} \times \frac{dE}{dx} \times \frac{1}{A_\omega} \right)^2 \quad (1)$$

Giá trị hệ số khuếch tán của Na^+ được tính toán cho trước và sau quá trình phóng-nạp lần lượt là $1,91 \times 10^{-21} \text{ cm}^2.s^{-1}$ và $1,75 \times 10^{-21} \text{ cm}^2.s^{-1}$. Giá trị xác định được cũng góp phần cho thấy sự suy giảm dung lượng theo thời gian do sự giảm của giá trị khuếch tán ion. Giá trị hệ số khuếch tán D_{Na} nhỏ hơn nhiều lần so với các nghiên cứu về các vật liệu cho ắc-quy Na-ion trước đây $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2.s^{-1}$. [4,5,12,13]

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu cấu trúc lớp $(NH_4)_{0,5}V_2O_5$ được tổng hợp thành công với cấu trúc đơn tà và nhóm không gian C2/m. Vật liệu có khả năng đan cài thuận nghịch ion Na^+ với dung lượng đạt được còn thấp chỉ từ 95 mAh.g⁻¹ và giảm nhanh chóng sau 15 chu kỳ. Vật liệu được hướng tới quá trình xử lý oxy hóa nhằm giảm lượng ion NH_4^+ trong cấu trúc và phối trộn với một số loại carbon có độ dẫn điện cao hơn để nâng cao độ bền điện hóa và dung lượng riêng của vật liệu.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ trong đề tài mã số ĐTĐLCN.40/22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hwang, J.-Y., Myung, S.-T., & Sun, Y.-K, (2017). Sodium-ion batteries: present and future. *Chem Soc Rev.* **46**(12), 3529–3614
- [2] A. M. Skundin, T. L., (2018). Sodium-Ion Batteries (a Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, **48**, 2750.
- [3] Guo, S. Y., (2014). A High-Capacity, Low-Cost Layered Sodium Manganese Oxide Material as Cathode for Sodium-Ion Batteries. *ChemSusChem*, **7**(8), 2115–2119.
- [4] Su, D. W., (2013). Single Crystalline $Na_{0,7}MnO_2$ Nanoplates as Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries with Enhanced Performance. *Chemistry - A European Journal*, **19**(33), 10884–10889.
- [5] Ma, X. C., (2011). Electrochemical Properties of Monoclinic $NaMnO_2$. *Journal of The Electrochemical Society*, **158**(12), A1307.
- [6] Billaud, J. C.-V., (2014). β - $NaMnO_2$: A High-Performance Cathode for Sodium-Ion

Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **136**(49), 17243–17248.

[7] Wang, H., (2011). $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ nanobelt with good cycling stability as cathode material for Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, **196**(13), 5645–5650.

[8] Sarkar, T. K., (2016). Structural transformation during Li/Na insertion and theoretical cyclic voltammetry of the $\delta\text{-NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ electrode: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**(14), 9344–9348.

[9] Esparcia, E. A.-T., (2018). Ammonium Vanadium Bronze ($\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$) as a High-Capacity Cathode Material for Nonaqueous Magnesium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, **30**(11), 3690–3696.

[10] Wu X.C., (2004) Synthesis and characterization of self-assembling $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$

nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, **14**(5), 901–904.

[11] Yao T., (1992) Layered structures of hydrated vanadium oxides. Part 1. Alkali-metal intercalates $\text{A}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ and NH_4). *Journal of Materials Chemistry*. **2**(3), 331–336.

[12] Bach, S., (2014) $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$: A novel Li intercalation compound as positive electrode material for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*. **19**, 38–42.

[13] Baddour- Hadjean R. (2019) Bilayered Potassium Vanadate $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ as Superior Cathode Material for Na-Ion Batteries. *ChemSusChem*. **12**(23), 5192–5198.

[14] Kawakita, J., (1998) Characteristics of $\delta\text{-Ag}_y\text{V}_2\text{O}_5$ as a lithium insertion host. *Journal of Power Sources*. **70**(1), 28–33.