

DUNG DỊCH ĐIỆN PHÂN RẮN NANO XỐP ỨNG DỤNG TRONG PIN

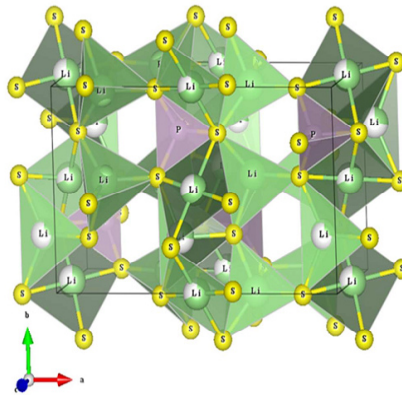
Hiện nay, yêu cầu phát triển các thế hệ pin năng lượng nhằm sử dụng cho những hệ thống máy móc quy mô lớn vẫn là một thách thức chưa thể vượt qua đối với các nhà khoa học. Một trong những giải pháp khả thi là sử dụng pin ion-lithium kết hợp với dung dịch điện phân rắn. Các nhà khoa học đến từ Phòng thí nghiệm quốc gia Oak Ridge, Tennessee, Mỹ đã đề nghị sử dụng vật liệu $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ có cấu trúc nano xốp làm dung dịch điện phân rắn sử dụng trong pin với độ truyền dẫn ion cao và độ tương thích hoàn toàn với kim loại lithium.

Dung dịch điện phân trong pin

Kể từ khi ra đời, pin và các vật liệu lưu trữ năng lượng đã giữ vai trò quan trọng trong khoa học công nghệ cũng như đời sống. Ứng dụng của pin có thể được tìm thấy trong vô số lĩnh vực, từ lĩnh vực điện tử dân dụng đến lĩnh vực công nghệ máy tính phức tạp. Tuy nhiên, quy mô sử dụng các vật liệu lưu trữ năng lượng vẫn là thách thức lớn đối với khoa học ngày nay. Cụ thể, việc tăng khả năng lưu trữ dòng điện với mật độ lớn đồng thời đảm bảo các yêu cầu an toàn nhằm chuyển ứng dụng của pin trong những thiết bị nhỏ, cá nhân sang những hệ thống máy móc quy mô lớn như xe hơi chạy điện, lưới điện vẫn là một trong những khó khăn chưa thể vượt qua [1, 2].

Mặc dù có nhiều hứa hẹn, nhưng các loại pin ion-lithium sử dụng các chất lỏng hữu cơ làm dung dịch điện phân hiện nay vẫn còn tồn tại nhiều hạn chế để có thể đạt đến mật độ năng lượng cao. Chẳng hạn, kim loại lithium, vốn có tỷ trọng năng lượng cao nhất trong tất cả các loại vật liệu anode, lại không thể được dùng với dung dịch điện phân lỏng do những giới hạn về độ lặp lại và tính an toàn của vật liệu. Giải pháp thay thế dung dịch điện phân lỏng bằng dung dịch rắn, khi đó được tin tưởng có thể đem đến những triển vọng mới cho pin ion-lithium, cho phép khả năng dự trữ

năng lượng cao và mức độ an toàn nội tại đáng kể [2]. Tuy nhiên, dung dịch điện phân rắn rất ít khi được sử dụng cho pin ion-lithium do mức độ truyền dẫn ion của các dung dịch này khá thấp, không đạt được yêu cầu cần thiết của mật độ dòng. Trên thực tế, rất nhiều loại vật liệu truyền dẫn ion-lithium có độ tương thích tốt với kim loại lithium, nhưng khả năng truyền dẫn của chúng lại thấp hơn nhiều lần so với dung dịch điện phân lỏng.



Hình 1: cấu trúc tinh thể của một lithium thiophosphate điển hình, $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$

Gần đây, hàng loạt các nghiên cứu đã được tiến hành trên lithium thiophosphate như một chất điện phân rắn hứa hẹn cho các loại pin ion-lithium. Mặc dù độ truyền dẫn ion của lithium thiophosphate có thể được tối ưu hóa đến giá trị $3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ [3], nhưng để đạt được giá trị này, lithium

thiophosphate phải ở dạng pha giả bền, vốn cần một quá trình tổng hợp với các điều kiện nghiêm ngặt như thời gian dài, nghiền bi với năng lượng thấp và một quá trình hạ nhiệt độ đột ngột hiệu quả. Một báo cáo gần đây cho thấy sự thay thế một phần nguyên tử P trong lithium phosphate bằng các nguyên tử Ge để hình thành $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ có thể dẫn đến một độ truyền dẫn cao chưa từng thấy ($1,2 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$), gần như bằng với khả năng của các dung dịch điện phân lỏng sử dụng trong pin ion-lithium. Đáng tiếc, khi tồn tại trong cấu trúc của lithium phosphate, các nguyên tử Ge lại làm giảm khả năng tương hợp của dung dịch điện phân rắn với kim loại lithium [4].

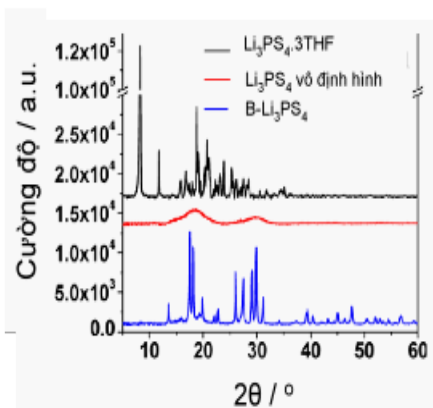
Những nguyên nhân trên khiến cho hướng nghiên cứu về một dung dịch điện phân rắn dựa trên lithium thiophosphate dường như đi vào ngõ cụt. Tuy nhiên, vào đầu năm nay, một báo cáo đến từ nhóm nghiên cứu của hai giáo sư Adam J. Rondinone và C. Liang thuộc Trung tâm Nghiên cứu vật liệu nano, Phòng thí nghiệm quốc gia Oak Ridge, Tennessee, Mỹ đã chứng minh rằng việc tạo ra một cấu trúc nano của các vật liệu lithium thiophosphate có thể là một con đường mới nhằm cải thiện độ truyền dẫn ion của dung dịch rắn mà vẫn đảm bảo không can thiệp vào độ bền hóa học của vật liệu [5].

Điều chế vật liệu nano xốp β - Li_3PS_4

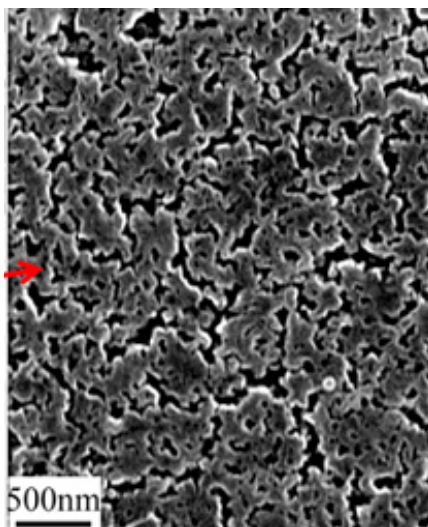
Trong nghiên cứu của mình, giáo sư Adam J. Rondinone và giáo sư C. Liang đã tổng hợp β - Li_3PS_4 nano xốp từ phản ứng giữa Li_2S và P_2S_5 trong sự có mặt của tetrahydrofuran (THF). Cụ thể, hỗn hợp Li_2S và P_2S_5 với tỷ lệ 3:1 sẽ được trộn với THF khan ở nhiệt độ phòng trong buồng khí argon áp suất thấp và được khuấy qua đêm. Kết tủa trắng xuất hiện sau đó sẽ được tách ra nhờ quá trình ly tâm và rửa với THF ba lần. Sản phẩm tiếp tục được sấy ở 80°C nhằm loại bỏ THF, thu lấy Li_3PS_4 tinh khiết. Cuối cùng, mẫu được xử lý nhiệt một lần nữa ở 200°C .

Tính chất của dung dịch điện phân rắn nano xốp β - Li_3PS_4

Phổ nhiễu xạ tia X (hình 2) thể hiện sự phụ thuộc rất lớn giữa cấu trúc tinh thể Li_3PS_4 vào nhiệt độ xử lý của phương pháp điều chế. Trước hết, cần nhắc lại, Li_3PS_4 là hợp chất bền hóa học nhất trong trong hệ thống $\text{LiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$. Ban đầu Li_3PS_4 ở nhiệt độ thấp tồn tại ở pha γ . Khi sấy ở 80°C , Li_3PS_4 bắt đầu chuyển sang pha vô định hình. Đến khi nung ở nhiệt độ từ 140°C trở lên, pha vô định hình lại chuyển thành β - Li_3PS_4 . Kết quả này gây bất ngờ vì thông thường, nhiệt độ phải trên 195°C mới đủ hình thành pha tinh thể β - Li_3PS_4 [6]. Trong khi đối với phương pháp điều chế của giáo sư Adam J. Rondinone, pha γ đã bắt đầu chuyển sang pha β khi nhiệt



Hình 2: phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu được điều chế theo nhiệt độ



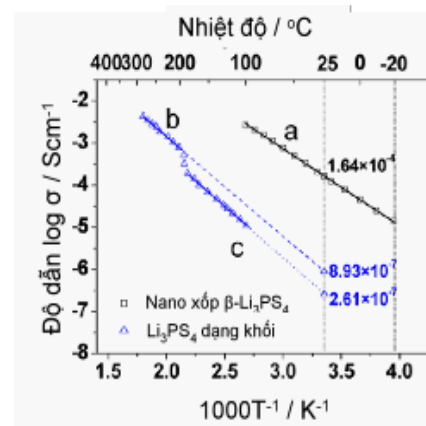
Hình 3: hình ảnh kính hiển vi điện tử của nano xốp β - Li_3PS_4

độ trên 140°C . Để giải thích kết quả này, nhóm nghiên cứu đã tiến hành các khảo sát hình thái bề mặt của sản phẩm điều chế.

Hình chụp kính hiển vi điện tử (hình 3) cho thấy một cấu trúc bề mặt với độ xốp rất lớn của β - Li_3PS_4 . Diện tích bề mặt riêng lên đến $15,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ với kích thước lỗ xốp trung bình trong khoảng 28 nm . Những kiến trúc lỗ xốp nano này được tin rằng có thể làm gia tăng năng lượng bề mặt của Li_3PS_4 , từ đó dẫn đến sự xô lệch trong cấu trúc tinh thể và nhờ vậy, làm giảm nhiệt độ chuyển pha [7].

Nghiên cứu cũng nhận thấy sự thay đổi cấu trúc và vi cấu trúc bề mặt của Li_3PS_4 có thể gây ra những ảnh hưởng đáng kể đến độ truyền dẫn ion của vật liệu (hình 4). Ở nhiệt độ phòng, Li_3PS_4 tồn tại ở pha tinh thể γ , có độ truyền dẫn ion thấp, khoảng $2,61 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$. Khi nung lên 195°C bằng phương pháp thông thường không sử dụng THF, β - Li_3PS_4 chuyển sang pha β - Li_3PS_4 với hình thái gần như hoàn hảo, không lỗ xốp. Vật liệu này có độ dẫn cao hơn, khoảng $8,93 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ [8]. Tuy nhiên, nếu sử dụng Li_3PS_4 ở dạng nano xốp, độ truyền dẫn ion ở nhiệt độ phòng có thể lên đến $1,6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, cao hơn gần 3 lần giá trị tối đa đạt được ở tinh thể Li_3PS_4 . Giá trị này ngay lập tức gây chú ý rất nhiều và được nhóm nghiên cứu tin tưởng có thể đem lại hy vọng rất lớn đối với việc sử dụng β - Li_3PS_4 như một chất điện phân pha rắn.

Đặc biệt, nano xốp β - Li_3PS_4 cũng được nhận thấy có độ tương thích hoàn toàn với kim loại lithium. Nghiên



Hình 4: đồ thị biểu diễn độ truyền dẫn ion của nano xốp β - Li_3PS_4 so với γ - Li_3PS_4 dạng khối

cứu này, vì thế, mang một ý nghĩa rất lớn đối với công nghệ lưu trữ năng lượng. Theo giáo sư Rondinone, nhóm nghiên cứu sẽ tiếp tục thử nghiệm vật liệu điện phân mới này trên các mô hình pin trong phòng thí nghiệm cũng như trên quy mô công nghiệp trong tương lai gần ■

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] Makiura R.; Yonemura T.; Yamada T.; Yamauchi M.; Ikeda R.; Kitagawa H.; Kato K.; Takata M. Nat. Mater. 2009, 8, 476.
- [2] Kamaya N.; Homma K.; Yamakawa Y.; Hirayama M.; Kanno R.; Yonemura M.; Kamiyama T.; Kato Y.; Hama S.; Kawamoto K.; Mitsui A. Nat. Mater. 2011, 10, 682.
- [3] Mizuno F.; Hayashi A.; Tadanaga K.; Tatsumisago M. Adv. Mater. 2005, 17, 918.
- [4] Mo Y.; Ong S.P.; Ceder G. Chem. Mater. 2012, 24, 15.
- [5] Liu Z.; Fu F.; Payzant E.A.; Yu X.; Wu Z.; Dudney N.J.; Kiggans J.; Hong K.; Rondinone A.J.; Liang, C. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 975.
- [6] Homma K.; Yonemura M.; Kobayashi T.; Nagao M.; Hirayama M.; Kanno R. Solid State Ionics 2011, 182, 53.
- [7] Rey J.F.Q.; Ferreira F.F.; Muccillo E.N.S. Solid State Ionics 2008, 179, 1029.
- [8] Tachez M.; Malugani J.P.; Mercier R.; Robert G. Solid State Ionics 1984, 14, 181.