

## RESEARCH AND FABRICATION OF GRAPHITE/NANOSILIC/NANOCARBON COMPOSITE FOR ANODE ELECTRODES IN LITHIUM ION BATTERIES

Nguyen Thi Ngoc, Bui Xuan Thanh, Ngo Viet Hoang, Nguyen Thi Lan, Duong Thanh Tung\*

Hanoi University of Science and Technology

| ARTICLE INFO                 | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Received:</b> 05/01/2022  | Silicon is a potential next generation anode material for lithium-ion batteries because of its high theoretical capacity and abundance in nature. However, its commercial application was hindered by poor electronic conductivity and large volume expansion during electrochemical reactions. In this study, the graphite/nano silicon/nano carbon composite materials were prepared by a facile and low-cost mixing and grinding in solution process as an anode electrode for lithium iron phosphate batteries (LFP). LFP batteries that use anode electrodes with different Si/Graphite ratios are tested using measurements of charge discharge cyclic, differential capacity, and electrochemical impedance spectrum. The results revealed that the addition of silicon nanoporous with a mass ratio of Si:G = 5:95 and 15:85 in the graphite/nanocarbon matrix improved the capacity (charge-discharge energy) of the LFP battery by 100 - 200% respectively compared to the battery using only graphite/nano carbon anode. Although the differential capacity curves represent slight change for silicon nanoporous additional anode, coulombic performance still remains more than 92% after 20 cycles. This shows that nano Si has great potential for application in high-capacity li-ion batteries. |
| <b>Revised:</b> 19/4/2022    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Published:</b> 21/4/2022  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>KEYWORDS</b>              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Lithium Iron phosphat batery |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Nano Silic                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Composite                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Carbon anode                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Charge-discharge capacity    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP GRAPHITE/NANO SILIC/NANO CÁC BÓN CHO ĐIỆN CỰC ANÓT TRONG PIN LITHIUM ION

Nguyễn Thị Ngọc, Bùi Xuân Thành, Ngô Việt Hoàng, Nguyễn Thị Lan, Dương Thanh Tùng\*

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

| THÔNG TIN BÀI BÁO                 | TÓM TẮT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ngày nhận bài:</b> 05/01/2022  | Silic (Si) là vật liệu anốt thế hệ tiếp theo tiềm năng cho pin lithium-ion vì dung lượng lý thuyết cao và phong phú trong tự nhiên. Tuy nhiên, ứng dụng thương mại của nó đã bị cản trở bởi độ dẫn kém và giãn nở thể tích lớn trong quá trình phản ứng điện hóa. Trong nghiên cứu này, tổ hợp vật liệu graphite/nano Si/nano cacbon chế tạo bằng phương pháp nghiền và trộn trong dung dịch đơn giản, giá thành thấp ứng dụng cho điện cực anốt trong pin lithium sắt photphat (LFP). Viên pin LFP sử dụng điện cực anốt với các tỷ lệ Si/Graphite khác nhau được kiểm tra hiệu năng hoạt động bằng các phép đo chu kỳ sạc xả, dung lượng vi sai và phổ tổng trở. Kết quả cho thấy, sự bổ sung nano silic với tỷ lệ khối lượng Si: Graphite = 5:95 và 15:85 trong ma trận graphite/nano cacbon giúp nâng cao dung lượng sạc - xả của viên pin LFP lên lần lượt ~ 100% và ~ 200% so với viên pin sử dụng anốt chỉ có graphite/nano cacbon. Mặc dù biểu đồ dung lượng vi sai thể hiện sự thay đổi nhỏ đối với các mẫu điện cực có nano Si nhưng hiệu suất coulombic vẫn duy trì trên 92% sau 20 chu kỳ. Điều này cho thấy, nano silic có tiềm năng lớn ứng dụng trong pin Li-ion dung lượng cao. |
| <b>Ngày hoàn thiện:</b> 19/4/2022 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Ngày đăng:</b> 21/4/2022       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>TỪ KHÓA</b>                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Pin lithium sắt photphat          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Nano silic                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Vật liệu tổ hợp                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Điện cực anốt cacbon              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Dung lượng sạc xả                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5428>

\* Corresponding author. Email: tungduong1084@yahoo.com

## 1. Giới thiệu

Trong số tất cả các công nghệ pin sạc, pin lithium ion (LIBs) cung cấp hiệu suất vượt trội và phù hợp với nguồn năng lượng chính trong các thiết bị điện tử cầm tay [1]-[4]. LIBs cũng là nguồn năng lượng hứa hẹn nhất cho xe điện và dự kiến sẽ là công cụ hỗ trợ cho lưới điện thông minh dựa trên các công nghệ năng lượng tái tạo [5]. Đối với ứng dụng này, mật độ năng lượng và chu kỳ sạc - xả là hai thông số kỹ thuật quan trọng cần cải thiện. Ví dụ, vào năm 2010, Bộ Năng lượng Hoa Kỳ đã đưa ra mục tiêu tạo ra LIBs với mật độ năng lượng gấp đôi của pin lithium ion tại thời điểm đó và có khả năng sạc xả duy trì 80% công suất sau 5000 chu kỳ nhằm ứng dụng cho xe điện [6]. Tuy nhiên, thời điểm hiện tại, pin lithium ion điển hình sử dụng trong thiết bị điện tử di động chỉ có tuổi thọ khoảng 1000 chu kỳ [7].

Trong số tất cả các thành phần của LIBs, vật liệu điện cực (anốt và catốt) là thành phần chính ảnh hưởng đến hiệu suất của pin [8]. Trong số đó, vật liệu điện cực anốt là một phần quan trọng của LIBs, có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu suất điện hóa của LIBs. Vật liệu cacbon có những lợi thế về điện áp hoạt động thấp, hiệu suất coulombic cao, tuổi thọ dài và an toàn, làm cho nó trở thành vật liệu điện cực anốt phổ biến cho LIBs. Các vật liệu cacbon dạng graphite cũng thường được sử dụng làm điện cực trong LIBs. Chúng có cấu trúc nhiều lớp phù hợp để các ion lithium di chuyển trong quá trình sạc và xả [9]-[11]. Chúng có ưu điểm về độ dẫn điện cao và quá trình thuận nghịch trong việc chèn/tách ion lithium dễ dàng. Tuy nhiên, các anốt sử dụng vật liệu graphite vẫn tồn tại một số nhược điểm, điều này làm hạn chế nghiêm trọng ứng dụng của nó. Thứ nhất, dung lượng lý thuyết của điện cực anốt graphite chỉ là 372 mAh/g [12], chưa đáp ứng được yêu cầu của pin lithium-ion hiệu suất cao; thứ hai, sự ổn định của cấu trúc nhiều lớp kém, dễ sụp đổ sau chu kỳ xả điện tích dài, dẫn đến suy giảm nghiêm trọng hiệu suất hoạt động và giảm thời gian lưu trữ năng lượng [13]; thứ ba, quá trình phân hủy điện giải sẽ dẫn đến suy giảm công suất thuận nghịch trong quá trình xả đầu tiên [14]. Những thiếu sót này phần lớn hạn chế việc áp dụng vật liệu cực âm graphite trong LIBs hiệu suất cao. Nhiều nghiên cứu gần đây được tập trung vào việc tìm kiếm vật liệu anốt cacbon mới với hiệu suất cao, cấu trúc lớp ổn định, tuổi thọ chu kỳ dài, ... [15]-[21]. Những công trình nghiên cứu này cung cấp một ý tưởng tốt cho sự phát triển của vật liệu anốt cacbon mới hiệu suất cao. Gần đây, silic (Si) đã trở thành vật liệu điện cực đầy hứa hẹn cho thế hệ LIBs năng lượng cao tiếp theo. Nó cung cấp điện áp thấp và thế cao nguyên ổn định thấp ( $\sim 0,4$  V so với Li), phù hợp cho anốt với mật độ năng lượng lý thuyết cao lên tới 4.200 mAh/g dựa trên sự hình thành hợp kim  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ , cao gấp 10 lần so với anốt cacbon graphite [22].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng nano silic cho tổ hợp Graphite/nano Si/nano cacbon để chế tạo điện cực anốt của pin Lithium sắt phốt phát (LFP). Các phép đo phân tích cấu trúc hình thái, tính chất điện hóa cũng được trình bày trong các phần tiếp theo.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

N-methylpyrrolidon (NMP, 99%, macklin), Polyvinylidene fluoride (PVDF, 99%, aladin), Silic xốp (nano porous Si, 99%, Shanshan Technology), dung dịch điện phân 1M  $\text{LiPF}_6$  trong hỗn hợp 1: 1 của ethylene cacbonate (EC), ethylmethyl cacbonate (EMC) và dimethyl cacbonate (DMC) (99,9%, Shandong Gelon), nano cacbon (Super-P, 99,9%, Imerys), tấm Cu (10  $\mu\text{m}$ ) và màng phân cách (25  $\mu\text{m}$ , 99,9%, MTI corporation), điện cực catốt lithium sắt phốt phát (LFP, 99%, TOB machine, mật độ khối lượng LFP  $\sim 150$  mg/cm<sup>2</sup>).

### 2.2. Các bước thực hiện

#### 2.2.1. Chế tạo điện cực anốt graphite/Si/nano cacbon

Silic được nghiền thành hạt kích thước nano phân tán trong ethanol tạo thành dung dịch huyền phù. Sau đó, graphite được phân tán vào trong dung dịch huyền phù Si và khuấy. Hỗn hợp thu được đem sấy ở nhiệt độ 60°C trong 12h. Thu được tổ hợp vật liệu hoạt động graphite/nano Si với Si có tỷ lệ khác nhau.

Đối với điện cực anot, hỗn hợp keo được hình thành từ: trộn vật liệu hoạt động graphite/Si (80% theo tỉ lệ khối lượng), nano cacbon (Super-P) (10% theo tỉ lệ khối lượng) và PVDF (10% theo tỉ lệ khối lượng) phân tán trong dung môi N- methyl-2-pyrrolidinone (NMP). Hỗn hợp keo được phủ lên tấm đồng (Cu, độ dày 10  $\mu\text{m}$ ), sau đó tấm điện cực được sấy khô ở 80°C trong 12h trong không khí và 4h trong chân không. Điện cực âm chế tạo có mật độ khối lượng 6  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

### 2.2.2. Chế tạo coin cell pin Li-ion

Cell pin được chế tạo ở dạng cúc áo (kích thước đường kính 20 mm và chiều cao 3,2 mm), cực dương là điện cực LFP cắt hình tròn đường kính 14 mm được thiết kế dày, dung lượng cao gấp 3 lần điện cực graphite/Si (tỷ lệ N/P <1/3) để đảm bảo nguồn cung cấp ion  $\text{Li}^+$  dồi dào trong quá trình sạc/xả; điện cực âm chế tạo được cắt hình tròn đường kính 14 mm và tấm separator polyethylene (PE) đường kính 16 mm, chất điện phân (Dung dịch 1M  $\text{LiPF}_6$  trong hỗn hợp EC:EMC:DMC theo tỷ lệ 1: 1: 1). Cell pin được lắp ráp trong tủ thao tác cách ly chứa khí argon tinh khiết. Cell pin sau chế tạo được giữ ổn định trong 24h, sau đó tiến hành các phép đo điện hóa.

## 2.3. Các phép đo phân tích

### 2.3.1. Các phép đo cấu trúc hình thái của vật liệu

Pha của mẫu được xác định bằng các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) với hệ đo Philips X'Pert với bức xạ Cu-K $\alpha$  trong phạm vi  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ . Hình thái của các hạt được ghi lại bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, JEON).

### 2.3.2. Các phép đo điện hóa

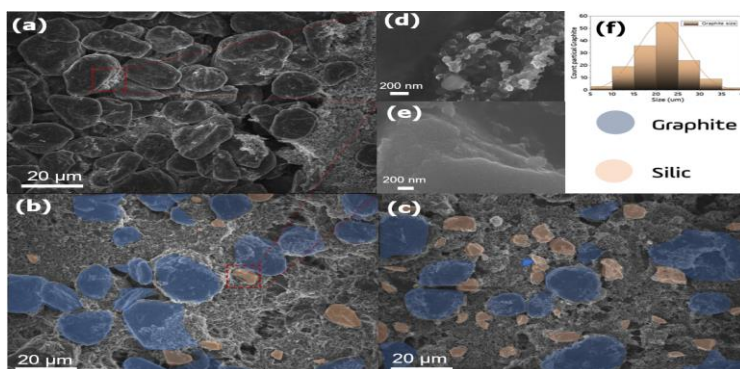
Kiểm tra tính chất điện hóa của pin LFP full cell được thực hiện qua các phép đo sạc/xả và quang phổ trở kháng điện hóa (EIS) được thực hiện trên máy đo điện hóa Zhaner's Zennium.

Phép đo kiểm tra hiệu suất tuổi thọ của cell pin thực hiện các dòng điện không đổi trong khoảng điện áp từ 2,5 V đến 3,6 V.

Phép đo quang phổ trở kháng (EIS) được thực hiện trên cell pin sau khi đã sạc xả ổn định sau 5 chu kỳ ở điện áp là 3V. Tiến hành đo quang phổ trở kháng điện hóa trong khoảng tần số từ 5 mHz đến 100 kHz, biên độ tín hiệu là 5 mV.

## 3. Kết quả và thảo luận

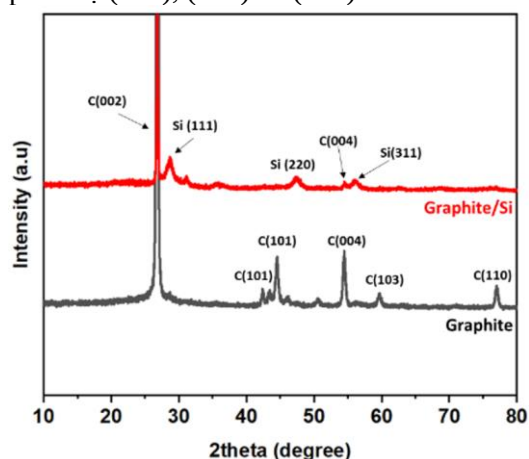
### 3.1. Khảo sát cấu trúc tổ hợp graphite/nano Si/nano cacbon



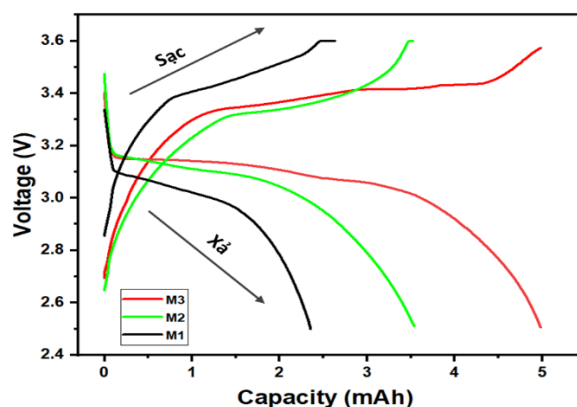
**Hình 1.** Ảnh SEM của mẫu điện cực anot với vật liệu: graphite (M1) (a), graphite/Si (95:5)(M2) (b) và graphite/Si (85:15) (M3) (c), hạt nano cacbon bám trên graphite (d), nano Si (e), và phân bố kích thước hạt graphite (f)

Hình 1 cho thấy ảnh hiển vi điện tử truyền quét của mẫu điện cực anốt sử dụng hỗn hợp các vật liệu graphite, nano cacbon và nano Si với các tỷ lệ thành phần khác nhau. Đầu tiên là điện cực anốt không sử dụng Si (M1, hình 1(a)). Ảnh chụp cho thấy, các hạt graphite có kích thước tập trung trong khoảng 20 - 25 micromet (hình 1(f)), bên cạnh đó là các hạt nano cacbon với kích thước trong khoảng 20-50 nano mét (Hình 1(d)). Hình 1(b) và (c) cho thấy ảnh SEM của các mẫu điện cực chứa các hạt graphite, nano cacbon và Si xấp xỉ với hai tỷ lệ Graphite/Si là 95/5 (M2) và 85/15 (M3). Các hạt Si xấp xỉ có kích thước một vài micromet được hình thành từ các hạt nano Si kết đám lại với nhau như thể hiện trên hình 1(e).

Kết quả phân tích XRD của các mẫu graphite và graphite/Si được thể hiện trong hình 2. Đối với mẫu M1 chỉ có Graphite và nano cacbon, phổ nhiễu xạ cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng góc  $2\theta$  của vật liệu graphite tại:  $26,8^\circ$ ;  $42,3^\circ$ ;  $44,5^\circ$ ;  $54,62^\circ$ ;  $56,09^\circ$  tương ứng với các mặt phản xạ (002), (101), (004), (103) và (110). Khi quan sát phổ nhiễu xạ tia X của mẫu M3 đã thấy có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ mới tại các góc  $2\theta$ :  $28,59^\circ$ ;  $47,35^\circ$ ;  $56^\circ$ ; tương ứng với các mặt phản xạ (111), (220) và (311) của tinh thể nano Si.



**Hình 2.** Kết quả phép đo nhiễu xạ tia X của mẫu M1 và M3



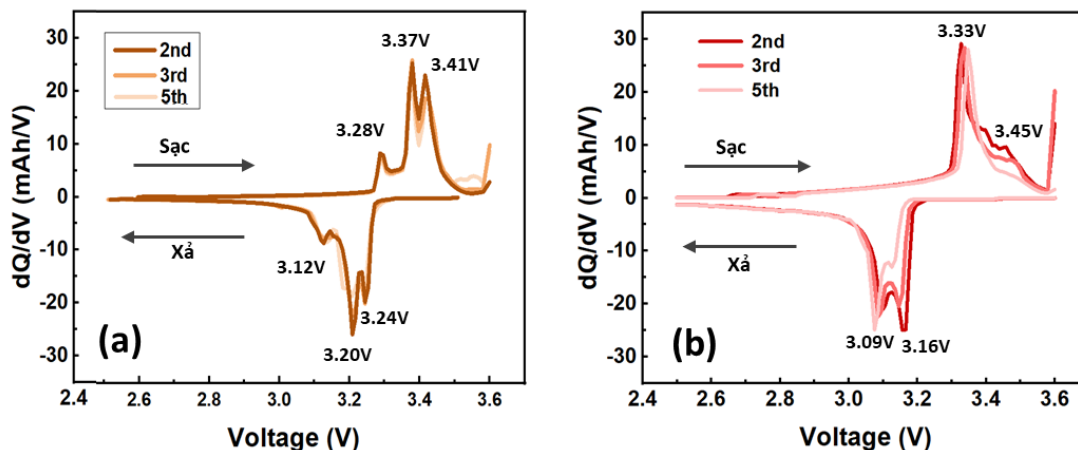
**Hình 3.** Biểu đồ thế - dung lượng của pin LFP với các điện cực anốt M1, M2 và M3 với thiết lập dòng sạc/xả ở 0,3C

### 3.2. Điện cực anốt tổ hợp cho pin LFP

Trong phần này, chúng tôi tiến hành đo tính chất điện hóa của pin LFP với điện cực anốt tổ hợp graphite/ nano cacbon (M1); graphite/nano Si (95:5)/nano cacbon (M2) và graphite/nano Si (85:15)/nano cacbon (M3) chế tạo được. Chúng tôi sử dụng vỏ pin cúc áo, dung dịch electrolyte 1M LiPF<sub>6</sub> trong dung môi EC:EMC:DEC (1:1:1) và vật liệu điện cực catốt LiFePO<sub>4</sub> phủ trên tấm nhôm thương mại.

Hình 3 cho thấy biểu đồ thế - dung lượng của các mẫu pin sử dụng điện cực M1, M2 và M3 khảo sát trong khoảng điện áp từ 2,5V đến 3,6V và thiết lập dòng sạc và xả là 0,3C (tương đương với dòng 1,5 mA). Kết quả cho thấy dung lượng của viên pin tăng lên đáng kể với sự có mặt của nano silic. Với tỷ lệ Si/graphite thấp (M2), dung lượng của viên pin đã tăng lên 1,5 lần so với mẫu không có nano silic (M1). Tiếp theo khi hàm lượng Si tăng lên (M3), dung lượng của viên pin đã tăng lên gấp 2 lần so với mẫu M1. Nguyên nhân là vì dung lượng lý thuyết của Si (~ 4200 mAh/g) cao hơn graphite gấp 10 lần. Lượng Si pha trộn vào anốt tỷ lệ thuận với dung lượng pin [23]. Khi dùng 15% Si giúp tăng lên gấp đôi dung lượng xả so với anốt sử dụng graphite. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố gần đây cho thấy rằng việc bổ sung nano silic đã cải thiện mật độ công suất hoạt động cho pin [24], [25].

Để tìm hiểu sâu hơn vai trò của nano Si đến hoạt động của LFP, chúng tôi tiến hành phân tích đường cong dung lượng vi sai  $dQ/dV$  của các mẫu pin sử dụng điện cực anốt M1, M2 và M3 ở các chu kỳ sạc/xả khác nhau. Kết quả được thể hiện trên hình 4.



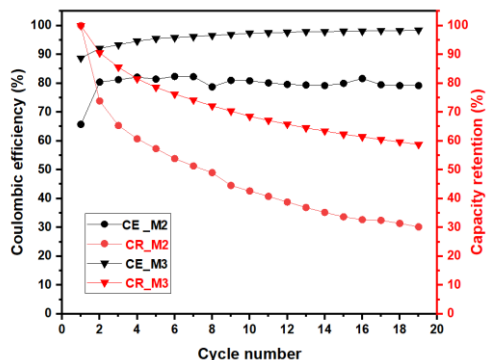
**Hình 4.** Biểu đồ sự khác biệt giữa dung lượng và điện thế của pin LFP: anốt graphite-M1 (a), anốt graphite/Si -M3 (b)

Theo cơ chế điện hóa của pin LFP, trong quá trình chen và tách ion  $\text{Li}^+$  tại catốt xảy ra sự chuyển đổi pha giữa  $\text{FePO}_4 \leftrightarrow \text{LiFePO}_4$ . Tại anốt với tổ hợp graphite/nano cacbon, các ion  $\text{Li}^+$  di chuyển đến anốt và phản ứng thuận nghịch với cacbon để tạo thành  $\text{LiC}_6$  theo phản ứng:  $y\text{C} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{C}_y\text{Li}_x$  [26]. Hình 4(a) tồn tại ba đỉnh cân bằng vận thế trên cả quá trình sạc lẫn xả lần lượt là 3,28 V; 3,37V; 3,41V và quá trình xả lần lượt là 3,12V; 3,20V; 3,24V, mỗi đỉnh đại diện cho một quá trình biến đổi pha của catốt và anốt. Với tổ hợp anốt có chứa silic, bên cạnh phản ứng với cacbon, ion  $\text{Li}^+$  phản ứng thuận nghịch với silic ( $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{Si}$  ( $x \leq 3,5$ )) [27]. Hình 4(b) cho thấy hai đỉnh vận thế cân bằng trên quá trình sạc lần lượt là 3,3V; 3,45V và hai đỉnh trên quá trình xả là 3,09V; 3,16V, tương ứng với quá trình thuận nghịch của ion  $\text{Li}^+$  tại catốt và anốt của mẫu M3.

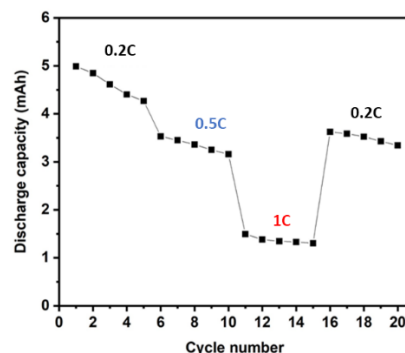
Trong biểu đồ dung lượng vi sai  $dQ/dV$ , sự thay đổi vị trí và chiều cao đỉnh theo từng chu kỳ thể hiện sự thay đổi dung lượng của pin. Qua đó, pin LFP với điện cực anốt M1 cho thấy sự ổn định dung lượng ở những chu kỳ đầu; trong khi đó mẫu M3 với sự có mặt của nano silic, các đỉnh đã thay đổi khi số chu kỳ sạc/xả tăng lên. Điều này được cho là do: 1) thể tích của Si thay đổi rất lớn trong quá trình sạc xả; 2) các hạt nano Si kích thước nhỏ có thể di chuyển và tích tụ lại với nhau như được chỉ ra trong nhiều nghiên cứu trước đó [28]. Cả hai vấn đề được nêu ra ở đây đều dẫn đến cấu trúc của điện cực anốt bị thay đổi.

Hiệu suất coulombic là tỷ lệ giữa dung lượng xả với dung lượng sạc, phần trăm hiệu suất coulombic càng cao chứng tỏ vật liệu điện cực anốt có khả năng đảo ngược tốt với phản ứng điện hóa trong pin. Hình 5 thể hiện hiệu suất coulombic của pin với mẫu điện cực anốt M2 và M3. Hiệu suất thấp ở chu kỳ đầu là do sự hình thành lớp điện phân rắn (SEI) trên điện cực anốt, giúp duy trì ổn định hoạt động của pin [29]. Hiệu suất coulombic từ chu kỳ thứ hai của anốt M3 (trên 92%) cao hơn mẫu anốt M2 (khoảng 80%) cho thấy sự ổn định thuận nghịch tốt của vật liệu tổ hợp Graphite/nano Si/nano cacbon. Đồng thời, hiệu suất dung lượng xả của pin theo chu kỳ (đường đồ thị màu đỏ) cho thấy mẫu điện cực M3 có dung lượng duy trì sau 20 chu kỳ sạc/xả (khoảng 60%) lớn hơn so với mẫu M2 (khoảng 30%). Điều này cho thấy rằng các pin LFP sử dụng điện cực anốt với hạt nano Si nếu phân tán thông thường có thể cho phép tăng dung lượng pin lên đáng kể so với anốt không sử dụng silic. Tuy nhiên, dung lượng của chúng suy giảm nhanh chóng. Điều này được cho là do thể tích của Si thay đổi rất lớn trong quá trình hoạt động của pin.





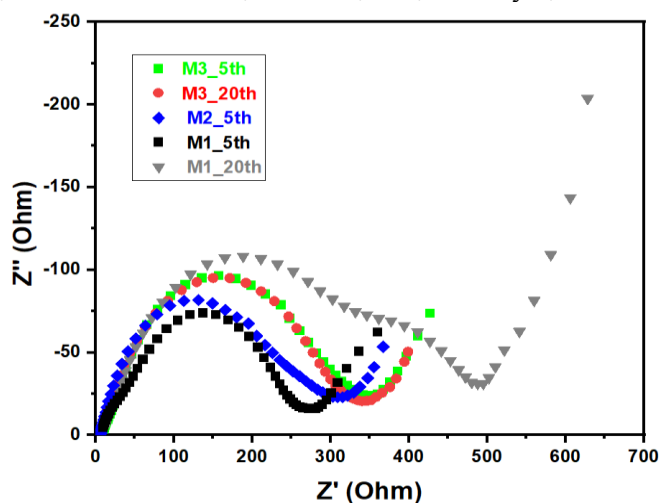
Hình 5. Biểu đồ hiệu suất sạc/xả của pin LFP trong 20 chu kỳ



Hình 6. Biểu đồ dung lượng của pin với mẫu điện cực M3 tại các dòng xả khác nhau

Mẫu pin sử dụng điện cực M3 được khảo sát hiệu suất hoạt động tại các dòng sạc khác nhau lần lượt là 0,2C; 0,5C; 1C; 0,2C trong khoảng điện áp từ 2,5V đến 3,6V. Hình 6 cho thấy pin LFP sử dụng mẫu vật liệu anot M3 có khả năng sạc nhanh ở dòng điện cao (1C). Đồng thời, cell pin với mẫu vật liệu M3 sau khi sạc nhanh có khả năng phục hồi dung lượng khoảng 70% so với lúc chưa sạc dòng cao.

Phổ trở kháng xoay chiều của pin LFP được khảo sát trong khoảng tần số từ 5 mHz đến 100 kHz, biên độ 5 mV sau khi sạc tới 3V. Kết quả đo phổ tổng trở EIS của mẫu pin với anot M1, M2 và M3 sau chu kỳ sạc/xả thứ 5 và mẫu M1 và M3 sau chu kỳ thứ 20 được trình bày trong hình 7. Từ hình ảnh, có thể thấy điện trở của pin LFP sử dụng anot Graphite/Si (85:15) > Graphite/Si (95:5) > Graphite. Nguyên nhân là do Si dẫn điện kém hơn graphite nên lượng Si càng cao thì điện trở của pin LFP càng tăng, ion  $\text{Li}^+$  khó khăn hơn để xen kẽ vào trong cấu trúc anot. Tuy nhiên, với mẫu Graphite, điện trở sau 20 chu kỳ tăng cao hơn so với điện trở sau chu kỳ thứ 5 là do cấu trúc vật liệu graphite được liên kết bởi các lớp graphene bằng lực Van der Waals yếu nên khi thực hiện sạc/xả ion  $\text{Li}^+$  xen kẽ và thoát ra khỏi vật liệu graphite gây ra đứt gãy liên kết làm thay đổi cấu trúc graphite [30]. Do đó, sau 20 chu kỳ sạc xả, ion  $\text{Li}^+$  khó khăn hơn để xen kẽ vào anot graphite và lớp SEI trên anot cũng hình thành dày lên gây cản trở quá trình khuếch tán ion vào điện cực âm. Qua hình ảnh, mẫu anot Graphite/Si (85:15) không có sự thay đổi đáng kể nào về điện trở sau 20 chu kỳ. Chứng tỏ sự pha tạp Si và phân bố đồng đều của Si trong anot với graphite và nano cacbon giúp Si liên kết chặt chẽ với graphite và nano cacbon nên tăng khả năng dẫn điện, đồng thời tạo cấu trúc anot ổn định khi thực hiện chu kỳ sạc xả.



Hình 7. Phổ tổng trở của pin LFP với các mẫu anot M1, M2 và M3

#### 4. Kết luận

Tổ hợp vật liệu graphite/nano Si/nano cacbon đã được chế tạo làm vật liệu cho điện cực anốt cho pin lithium sắt phốt phát. Viên pin LFP sử dụng điện cực catốt là  $\text{LiFePO}_4$ ; và anốt sử dụng vật liệu graphite/nano Si/nano cacbon với tỷ lệ Si khác nhau. Mẫu pin sau khi chế tạo có khả năng tích trữ và giải phóng năng lượng ổn định. Kết quả cho thấy, khi bổ sung nano Si trong ma trận graphite/nano cacbon ở tỷ lệ thấp (Graphite/Si ~ 95:5% theo tỷ lệ khối lượng) giúp nâng cải thiện dung lượng (năng lượng xả) của viên pin LFP lên khoảng 1,5 lần so với viên pin sử dụng anốt chỉ có graphite/nano cacbon. Với tỷ lệ Graphite/Si ~ 85:15% theo tỷ lệ khối lượng, dung lượng sạc xả của viên pin đã tăng 200% và hiệu suất coulombic duy trì lớn hơn 92% sau 20 chu kỳ.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] U. Kasavajjula, C. Wang, and A. J. Appleby, "Nano- and bulk-silicon- based insertion anodes for lithium-ion secondary cells," *J. Powder Sources*, vol. 163, pp. 1003-1039, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.084
- [2] P. Li, G. Zhao, X. Zheng, X. Xu, C. Yao, W. Sun, and S. Dou, "Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications," *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 422-446, November 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2018.07.014
- [3] S. Chae, S. Choi, N. Kim, J. Sung, and J. Cho, "Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 1, pp. 110-135, 2019, doi: 10.1002/anie.201902085.
- [4] J. Wu, Y. Cao, H. Zhao, J. Mao, and Z. Guo, "The critical role of carbon in marrying silicon and graphite anodes for high-energy lithium-ion batteries," *Carbon Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 57-76, 2019, doi: 10.1002/cey2.2.
- [5] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, "30 years of lithium-ion batteries," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, 2018, Art. no. 1800561, doi: 10.1002/adma.201800561.
- [6] M. Lowe, S. Tokuda, T. Trigg, and G. Gero, *Lithium-ion batteries for electric vehicles. The US Value Chain*, Technical report, 2010, doi: 10.13140/RG.2.1.1421.0324.
- [7] B. Diouf and R. Podes, "Potential of lithium-ion batteries in renewable energy," *Renewable Energy*, vol. 76, pp. 375-380, 2015, doi: 10.1016/j.renene.2014.11.058.
- [8] M. Yu *et al.*, "Current Li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements," *Energies*, vol. 12.6, 2019, Art. no. 1074, doi: 10.3390/en12061074.
- [9] C. Mao, M. Wood, L. David, S. J. An, Y. Sheng, Z. Du, H. M. Meyer, R. E. Ruther, and D. L. Wood, "Selecting the Best Graphite for Long-Life, High-Energy Li-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, pp. A1837-A1845, 2018.
- [10] Y. P. Wu, C. Jiang, C. Wan, and R. Holze, "Modified natural graphite as anode material for lithium ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 111, no. 2, pp. 329-334, September 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00349-X.
- [11] J. Lai, H. Guo, X. Li, Z. Wang, X. Li, X. Zhang, S. Huang, and L. Gan, "Silicon/flake graphite/carbon anode materials prepared with different dispersants by spray-drying method for lithium ion batteries," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 5, pp. 1413-1420, May 2013, doi: 10.1016/S1003-6326(13)62611-4.
- [12] L. Zhang, M. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, G. Kan, C. Wang, Z. Zhong, and F. Su, "Graphitized porous carbon microspheres assembled with carbon black nanoparticles as improved anode materials in Li-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, 2014, Art. no. 10161, doi: 10.1039/c4ta00356j.
- [13] H. Cheng, J. G. Shapter, Y. Li, and G. Gao, "Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 57, pp. 451-468, June 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.056.
- [14] S. Yoon, H. Kim, and S. M. Oh, "Surface modification of graphite by coke coating for reduction of initial irreversible capacity in lithium secondary batteries," *Journal of power sources*, vol. 94.1, pp. 68-73, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00601-7.
- [15] W. Alkarmo, A. Aqil, F. Ouhib, J. Thomassin, D. Mazouzi, D. Guyomard, C. Detrembleur, and C. Jérôme, "Nanostructured 3D porous hybrid network of N-doped carbon, graphene and Si nanoparticles

- as an anode material for Li-ion batteries,” *New J. Chem.*, vol. 41, 2017, Art. no. 10555, doi: 10.1039/C7NJ02154B.
- [16] J. Lu, D. Wang, J. Liu, G. Qian, Y. Chen, and Z. Wang, “Hollow double-layer carbon nanocage confined Si nanoparticles for high performance lithium-ion batteries,” *Nanoscale Adv.*, vol. 2, 2020, Art. no. 3222, doi: 10.1039/D0NA00297F.
- [17] P. Wu, C. Guo, J. Han, K. Yu, X. Dong, G. Yue, H. Yue, Y. Guan, and A. Liu, “Fabrication of double core-shell Si-based anode materials with nanostructure for lithium-ion battery,” *RSC Adv.*, vol. 8, 2018, Art. no. 9094, doi: 10.1039/C7RA13606D.
- [18] Q. Chen, Y. Nie, Y. Liu, J. Du, and B. Ren, “Synthesize of silicon/carbon nanosheets with NaCl template and its application as anode material of lithium-ion batteries,” *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 30, 2019, Art. no. 2442, doi: 10.1007/s10854-018-0517-8.
- [19] N. Liu, J. Liu, D. Jia, Y. Huang, J. Luo, X. Mamat, Y. Yu, Y. Dong, and G. Hu, “Multi-core yolk-shell like mesoporous double carbon-coated silicon nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries,” *Energy Storage Materials*, vol. 18, p. 165, 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2018.09.019.
- [20] W. Yao, J. Chen, L. Zhan, Y. Wang, and S. Yang, “Two-Dimensional Porous Sandwich-Like C/Si-Graphene-Si/C Nanosheets for Superior Lithium Storage,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, p. 39371, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b11721.
- [21] S. Batool, M. Idrees, J. Kong, J. Zhang, S. Kong, M. Dong, H. Hou, J. Fan, H. Wei, and Z. Guo, “Assessment of the electrochemical behaviour of silicon@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 832, p. 154644, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154644.
- [22] J. Wu, Y. Cao, H. Zhao, J. Mao, and Z. Guo, “The critical role of carbon in marrying silicon and graphite anodes for high-energy lithium-ion batteries,” *Carbon Energy*, vol. 1, no. 1, pp. 57-76, September 2019, doi: 10.1002/cey2.2.
- [23] S. He, S. Huang, S. Wang, I. Mizota, X. Liu, and X. Hou, “Considering critical factors of silicon/graphite anode materials for practical high-energy lithium-ion battery applications,” *Energy & Fuels*, vol. 35, pp. 944-964, 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02948.
- [24] P. Ruvinskiy, I. V. Barsukov, O. Mashtalir, C. M. Reid, J. J. Wu, and Y. Gogotsi, “Nano-silicon containing composite graphitic anodes with improved cycling stability for application in high energy lithium-ion batteries,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 2, no. 10, p. M3028, 2013, doi: 10.1149/2.006310jss.
- [25] C. H. Yim, S. Niketic, N. Salem, O. Naboka, and Y. Abu-Lebdeh, “Towards improving the practical energy density of Li-ion batteries: optimization and evaluation of silicon: graphite composites in full cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 1, p. A6294, 2016, doi: 10.1149/2.0481701jes.
- [26] X. Han, X. Feng, M. Ouyang *et al.*, “A Comparative Study of Charging Voltage Curve Analysis and State of Health Estimation of Lithium-ion Batteries in Electric Vehicle,” *Automot. Innov.*, vol. 2, pp. 263-275, 2019, doi: 10.1007/s42154-019-00080-2.
- [27] M. Loveridge, M. Lain, I. Johnson *et al.*, “Towards High Capacity Li-ion Batteries Based on Silicon-Graphene Composite Anodes and Sub-micron V-doped LiFePO<sub>4</sub> Cathodes,” *Sci. Rep.*, vol. 6, 2016, Art. no. 37787, doi: 10.1038/srep37787.
- [28] Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N. Liu, and J. Zhu, “Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery,” *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 23, September 2017, Art. no. 1700715, doi: 10.1002/aenm.201700715.
- [29] V. A. Agubra and J. W. Fergus, “The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode,” *Journal of Power Sources*, vol. 268, pp. 153-162, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.024.
- [30] N. Lin *et al.*, “Understanding the crack formation of graphite particles in cycled commercial lithium-ion batteries by focused ion beam-scanning electron microscopy,” *Journal of Power Sources*, vol. 365, pp. 235-239, 15 October 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.045.