

Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ Mn/Li trong chế tạo vật liệu điện cực dương LiMn_2O_4 của pin lithium-ion

Lê Trung Hiếu^{1*}, Ngô Văn Hoàn¹, Trần Danh Quang²,
Vũ Hữu Mạnh³, Nguyễn Văn Cảnh¹, Ngô Tiến Quyết⁴, Nguyễn Mạnh Tường¹

¹Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Khoa Cơ khí-Vũ khí, Trường Cao đẳng Công nghiệp quốc phòng;

³Khoa Hoá - Lý kỹ thuật, Trường Đại học Kỹ thuật Lê Quý Đôn;

⁴Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQGHN.

*Email: lehieul191988@gmail.com.

Nhận bài: 21/7/2023; Hoàn thiện: 06/9/2023; Chấp nhận đăng: 29/9/2023; Xuất bản: 25/10/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.90.2023.71-78>

TÓM TẮT

Pin lithium-ion sử dụng điện cực dương lithium manganese oxide (LiMn_2O_4 - LMO) có khả năng làm việc ở điện áp và dung lượng cao, là loại nguồn điện lý tưởng và có tiềm năng ứng dụng rộng lớn. Tỷ lệ Mn/Li trong quá trình chế tạo có ảnh hưởng đến đặc tính của LMO. Trong công trình này, đã sử dụng nguồn Mn từ nguyên liệu xanh để chế tạo vật liệu điện cực LMO. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Mn/Li đến cấu trúc, đặc tính điện hóa của LMO cũng được khảo sát làm rõ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi tỷ lệ mol Mn:Li là 2,0:1,2, thu được LiMn_2O_4 có cấu trúc tinh thể hoàn thiện, độ tinh khiết cao, tốc độ cài/giải cài Li^+ nhanh, dung lượng riêng đạt 110 mAh/g, sau 1000 chu kỳ sạc/xả ở tốc độ xả cao 2C dung lượng riêng đạt 50 mAh/g. Nghiên cứu này chỉ ra ảnh hưởng của tỷ lệ Mn/Li trong chế tạo LMO và là định hướng cho các nghiên cứu chế tạo nhiều loại điện cực dương khác ứng dụng trong pin lithium-ion.

Từ khóa: Lithium mangan oxit; Vật liệu điện cực dương; Pin lithium ion; MnO_2 .

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu điện cực dương sử dụng trong pin lithium-ion là các hợp chất của Li có cấu trúc tinh thể dạng lớp, tunnel, thường gặp là các hợp chất oxit kim loại chuyển tiếp như Co, Mn, Fe, Ni [1, 2]. Trong số vật liệu điện cực dương có điện áp mạch hở cao so với Li gồm có Li_xNiO_2 (4,1 V so với Li), LiCoO_2 (4,2 V so với Li) và LiMn_2O_4 (LMO) (4,4 V so với Li), LMO ít được quan tâm trước đây do có dung lượng lý thuyết thấp hơn so với một số loại vật liệu điện cực dương khác như LiCoO_2 , Li_xNiO_2 [3]. Tuy nhiên, gần đây các nhà nghiên cứu đã quan tâm nhiều về vật liệu LMO vì giá thành rẻ, không độc hại, thân thiện môi trường, điện áp làm việc cao. Các công bố cũng đã chỉ ra cho thấy dung lượng thực tế đạt được ở cả ba loại vật liệu trên là khác nhau không nhiều tùy thuộc vào điều kiện tổng hợp cũng như công nghệ chế tạo điện cực [2-6]. Các hướng nghiên cứu đang tập trung vào việc cải tiến công nghệ chế tạo vật liệu, cũng như tiên hành pha tạp thêm các nguyên tố khác nhau nhằm nâng cao hiệu suất và dung lượng của điện cực [2, 3]. Trong đó, việc nghiên cứu lựa chọn nguồn nguyên liệu ban đầu để chế tạo ra LMO cũng được chú ý phát triển và đặc biệt là các nguồn nguyên liệu xanh đang là xu thế mới hiện nay.

Vật liệu LMO có thể được chế tạo bằng phản ứng pha rắn nhiệt độ cao giữa hỗn hợp Li_2CO_3 và MnO_2 trong môi trường khí quyển hoặc bằng phương pháp Sol-gel từ LiOH và Mn-axetat hoặc bằng phương pháp citric từ dung dịch muối Li^+ và Mn^{2+} ,... cho phép thực hiện ở nhiệt độ thấp. Sản phẩm rắn thu được ở dạng tinh thể mịn cho đến vô định hình, độ thuần pha cao [6, 7]. Dù chế tạo bằng phương pháp nào, tỷ lệ mol Mn:Li đều là yếu tố quyết định đến cấu trúc tinh thể, độ kết tinh, độ tinh khiết, kích thước hạt và đặc tính điện hóa của vật liệu LMO [2, 3, 8, 9]. Trên lý thuyết, trong cấu trúc LiMn_2O_4 , tỷ lệ mol giữa Mn và Li là 2:1, tuy nhiên, khi chế tạo thực tế do trong quá trình gia nhiệt các chất phân hủy hoặc bay hơi làm ảnh hưởng đến tỷ lệ Mn/Li trong hỗn hợp tiền chất. Ngoài ra, các quá trình xử lý khác như trộn, nghiền, sấy khô cũng

ảnh hưởng đến tỷ lệ thực tế của Mn và Li. Nghiên cứu của Liu [8] đã chỉ ra rằng, thay đổi tỷ lệ Mn/Li trong LMO có thể giảm thiểu sự chuyển pha bất thuận nghịch, giúp ngăn chặn sự hòa tan Mn và hình thành các vết nứt trên hạt, giúp tăng tính ổn định cấu trúc của LMO và tuổi thọ xả của vật liệu. Tác giả Nguyễn Văn Hoàng [4] đã khảo sát tỷ lệ mol Li:Mn từ 1:3 đến 6:3 trong quá trình chế tạo vật liệu điện cực dương $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, kết quả cho thấy tỷ lệ mol Li/Mn có ảnh hưởng trực tiếp đến độ tinh khiết và điện áp của cặp oxy hóa khử trong phản ứng điện hóa của vật liệu. Bên cạnh đó, Hou [2] cũng chỉ ra rằng tỷ lệ Mn/Li làm thay đổi đặc tính điện áp, tỷ lệ sụt giảm dung lượng, cơ chế oxy hóa khử do sự thay đổi trong quá trình chuyển pha khi sạc/xả của LMO. Như vậy, tỷ lệ Mn/Li là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới cả cấu trúc và tính năng điện hóa của vật liệu điện cực dương LMO. Nghiên cứu làm rõ ảnh hưởng của tỷ lệ Mn/Li sẽ cung cấp các số liệu tham khảo có giá trị cho quá trình nghiên cứu hoặc chế tạo vật liệu điện cực dương trong tương lai.

Trong nghiên cứu này, MnO_2 từ nguồn nguyên liệu xanh sinh khối được sử dụng cho chế tạo vật liệu điện cực dương LMO. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa Mn và Li đến cấu trúc và đặc tính điện hóa của LMO được tập trung nghiên cứu, khảo sát.

2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu hóa chất

KMnO_4 (Sinopharm Group Co., LTD, độ tinh khiết > 99%), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sinopharm Group Co., LTD, độ tinh khiết > 99%), dung môi NMP (N-methyl-2-pyrrolidone), chất kết dính Polyvinylidene fluoride (PVDF), Chất điện ly LiPF_6 trong dung môi Ethylene carbonate (EC)/ethyl methyl carbonate (EMC)/dimethyl carbonate (DMC) (tỷ lệ thể tích = 1:1:1).

2.2. Phương pháp chế tạo vật liệu LMO

2.2.1. Chế tạo vật liệu MnO_2

Vật liệu MnO_2 được chế tạo từ sinh khối cây ngô khô bằng phản ứng oxy hóa khử cacbon - KMnO_4 theo quy trình đã được nhóm nghiên cứu công bố trước đây [10].

2.2.2. Chế tạo vật liệu LMO

MnO_2 và $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ được nghiền và trộn đều theo các tỷ lệ mol Mn:Li khác nhau, bao gồm 2,0:1,0 (ký hiệu là: LMO-210); 2,0:1,1 (LMO-211); 2,0:1,2 (LMO-212) và 2,0:1,3 (LMO-213). Hỗn hợp sau khi trộn được nung ở nhiệt độ cao với tốc độ gia nhiệt là 2 °C/phút, nung ở 500 °C trong 1 giờ, sau đó tiếp tục tăng nhiệt lên 800 °C và duy trì trong 8 giờ. Để nguội lò nung về nhiệt độ phòng và thu được vật liệu bột LMO.

2.2.3. Chế tạo điện cực

Cho bột LMO, chất dẫn (cacbon super P), chất kết dính (PVDF) với tỷ lệ khối lượng là 80:10:10 vào cốc đựng dung môi NMP, khuấy trong 8 giờ. Hỗn hợp trên được trải phủ lên tấm đế điện cực lá nhôm. Tấm điện cực được để khô tự nhiên trong 10 giờ, sấy chân không ở 80 °C trong 12 giờ.

2.3. Đánh giá đặc tính cấu trúc vật liệu

Hình thái vi quan của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, SU-8010) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM-2100F). Cấu trúc tinh thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, D/MAX-RM 2000) với tốc độ quét là 5 °/phút. Đặc tính nhiệt được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt (TGA, Mettler TGA Q5000) trong điều kiện không khí, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

2.4. Đánh giá đặc tính điện hóa của vật liệu

2.4.1. Ghép pin điện hóa half cell

Điện cực dương LMO dùng để ghép pin điện hóa có đường kính là 12 mm, điện cực âm là

tấm lithium có đường kính là 14 mm, lớp cách đường kính 18 mm. Chất điện ly là LiPF_6 nồng độ 1 M trong dung môi EC:EMC:DMC có tỷ lệ thể tích 1:1:1. Pin điện hóa half cell được ghép trong glove box.

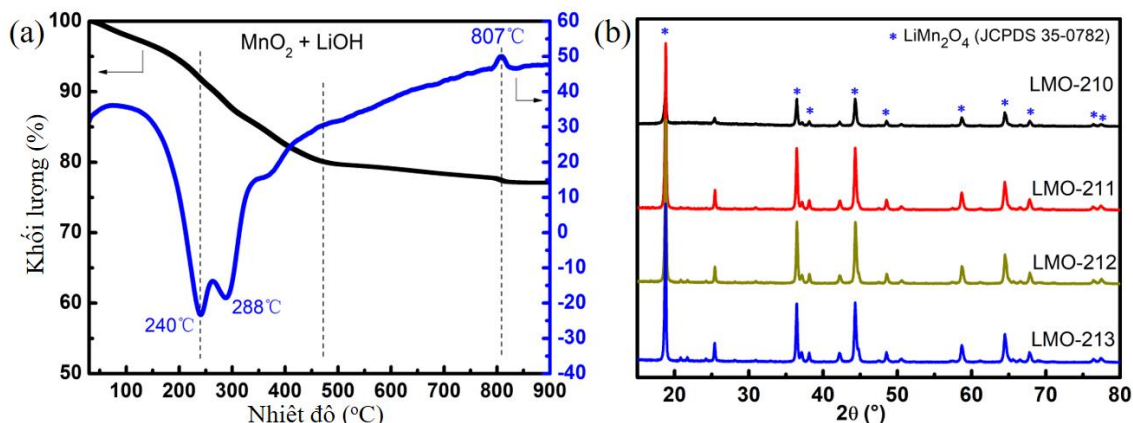
2.4.2. Đo đặc tính điện hóa

Đặc tính điện hóa của vật liệu điện cực được xác định bằng phương pháp phổ quét thế tuần hoàn (CV) trên thiết bị CHI 600 (Shanghai Chen hua Instrument Company) với tốc độ quét là 1 mV/s và phương pháp sạc xả dòng không đổi trên thiết bị sạc xả đa năng (CT 4000, Neware) ở các mật độ dòng khác nhau từ 0,1 C đến 5 C, khoảng điện thế sạc xả là 3,5 V đến 4,3 V. Các phép đo điện hóa được tiến hành ở nhiệt độ phòng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu LMO

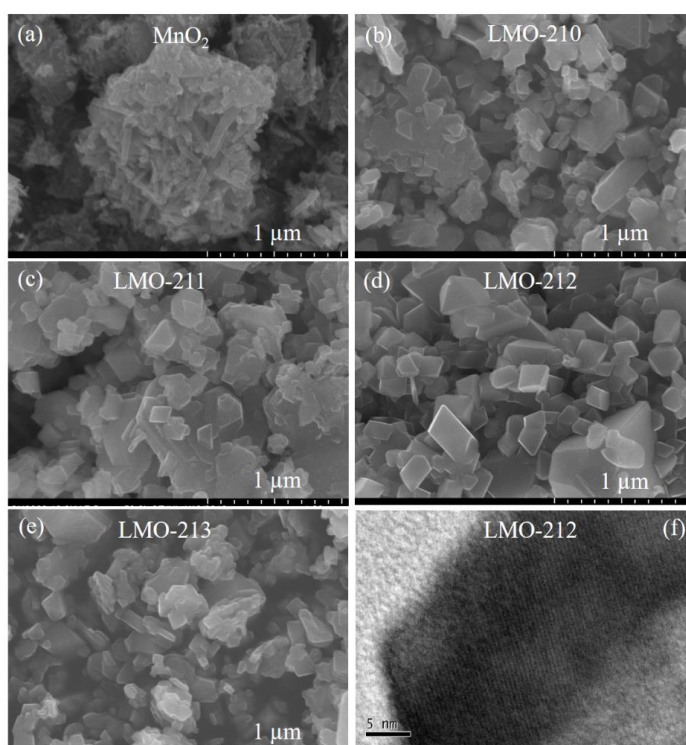
Đặc tính nhiệt của hỗn hợp MnO_2 và $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ được thể hiện tại hình 1a và là căn cứ để xác định nhiệt độ nung chế tạo vật liệu LMO. Quá trình phân hủy nhiệt chủ yếu diễn ra qua ba giai đoạn. Giai đoạn một là trước 240 °C, đây là quá trình nước và nước kết tinh trong $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ bay hơi dẫn đến sự giảm khối lượng. Giai đoạn hai từ 240 - 470 °C, sự giảm khối lượng trong khoảng nhiệt độ này chủ yếu là do lượng cacbon còn dư trong quá trình chế tạo MnO_2 bị phân hủy. Giai đoạn ba là sau 470 °C, trong giai đoạn này là quá trình phản ứng giữa MnO_2 và LiOH tạo ra LMO, quan sát thấy khối lượng giảm không đáng kể. Tại nhiệt độ 807 °C có sự hấp thụ nhiệt và giảm khối lượng, đây là do sự thay đổi về cấu trúc của LiMn_2O_4 tạo thành. Qua kết quả phân tích nhiệt có thể lựa chọn nhiệt độ nung chế tạo vật liệu điện cực dương LiMn_2O_4 là khoảng 800 °C.



Hình 1. (a) Kết quả phân tích nhiệt hỗn hợp MnO_2 và $\text{LiOH.H}_2\text{O}$; (b) Phổ XRD của mẫu LMO.

Kết quả phân tích XRD của các mẫu điện cực LMO được thể hiện tại hình 1b. Các mẫu LMO xuất hiện các pic tại các vị trí góc nhiễu xạ 18,7°; 36,4°; 37,1°; 38,1°; 44,3°; 48,5°; 58,7°; 64,4°; 67,9°; 76,5° và 77,4° tương ứng với mặt phản xạ là (111); (311); (222); (400); (331); (511); (440); (531); (533) và (622). Đối chiếu các vị trí góc nhiễu xạ với thư viện phổ chuẩn cho thấy vật liệu LMO thu được tương ứng với số thẻ JCPDS 35-0782, có cấu trúc tinh thể lập phương thuộc nhóm không gian $\text{Fd}3\text{m}$ [11]. Các pic nhiễu xạ chính của pha spinel lập phương LiMn_2O_4 như (111), (311) và (400) hẹp và cao, điều này có nghĩa là các ion اللي chiếm các vị trí tứ diện 8a và mangan cũng chiếm các vị trí bát diện 16d [12], đồng thời cũng chứng tỏ vật liệu LMO chế tạo được có cấu trúc tinh thể toàn diện, và có độ tinh khiết cao. Các mẫu có tỷ lệ mol Li cao hơn như LMO-211, LMO-212 và LMO-213 có cường độ của các pic XRD lớn và rõ ràng hơn so với mẫu LMO-210, điều này cho thấy với tỷ lệ mol Li cao hơn có thể hình thành cấu trúc tinh thể của LMO hoàn thiện hơn và độ tinh khiết cao.

Cấu trúc vi quan của vật liệu được quan sát bằng SEM, TEM và kết quả được thể hiện tại hình 2. Vật liệu MnO_2 dạng thanh có chiều rộng nhỏ hơn 100 nm và chiều dài nhỏ hơn 500 nm và có hiện tượng co cụm nhẹ (hình 2a). Thanh MnO_2 có kích thước nhỏ là điều kiện để tạo ra các hạt LMO có kích thước nhỏ. Cấu trúc của LMO ở các tỷ lệ mol khác nhau (hình 2b-2e) là dạng hạt với kích thước tương đối đồng đều và chủ yếu phân bố trong khoảng 50~200 nm. Các mẫu LMO-211, LMO-212 và LMO-213 với hàm lượng Li cao hơn, các hạt có khuynh hướng phát triển thành các khối đa diện với các mặt phẳng tinh thể dần thể hiện rõ ràng hơn so với mẫu LMO-210. Điều này chứng tỏ với hàm lượng Li cao có thể hình thành vật liệu LMO có cấu trúc tinh thể hoàn thiện hơn, kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả XRD. Mẫu LMO-212 với tỷ lệ số mol Mn:Li là 2,0:1,2 có kích thước đồng đều và các đường viền rõ nét, thể hiện cấu trúc tinh thể hoàn thiện nhất trong số các mẫu. Kết quả TEM (hình 2f) cũng quan sát thấy rõ các vạch tinh thể trong cấu trúc của LMO-212, khoảng cách giữa các vạch tinh thể đồng đều và không thấy có sự xuất hiện của khuyết tật, thể hiện LMO-212 có một cấu trúc tinh thể hoàn thiện.



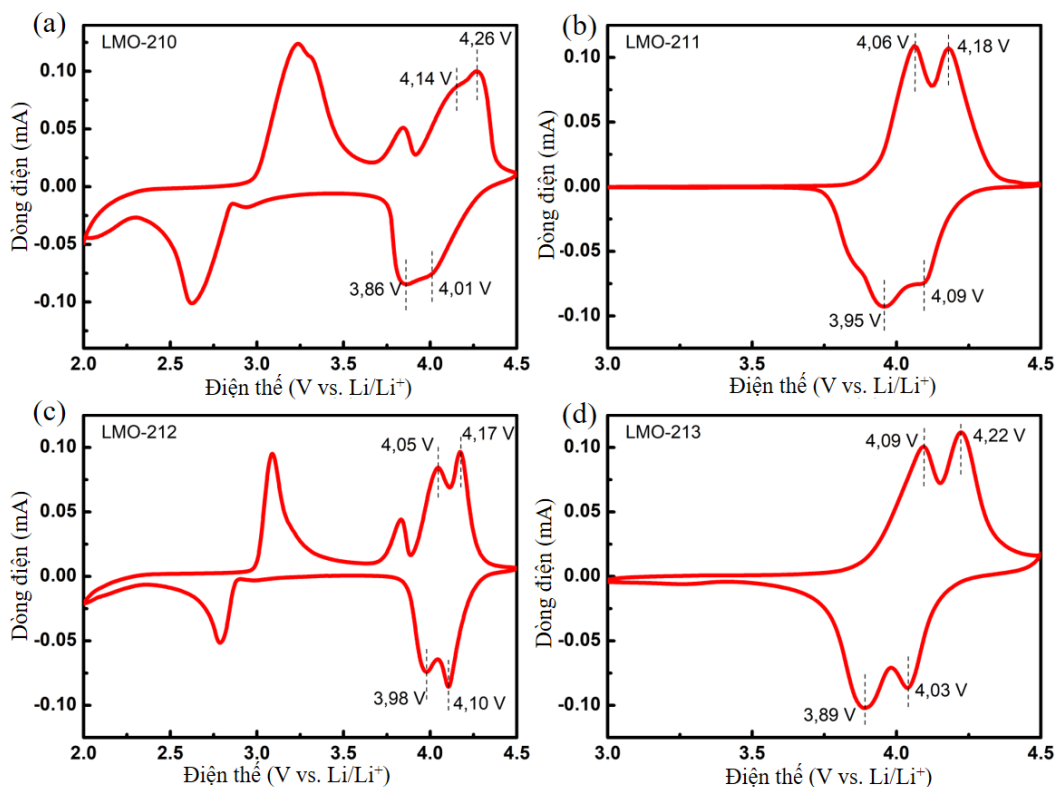
Hình 2. Kết quả SEM (a) MnO_2 ; (b-e) các mẫu LMO và (f) TEM của LMO-212.

3.2. Đặc tính điện hóa của vật liệu điện cực dương LMO

3.2.1. Động học quá trình cài/giải cài ion Li^+

Quá trình cài/giải cài ion Li^+ trong khi sạc/xả được nghiên cứu thông qua phổ quét thế tuần hoàn (CV), đường CV của các mẫu LMO được thể hiện tại hình 3. Các cặp pic oxy hóa khử được quan sát thấy trong khoảng điện thế 3,85 ~ 4,30 V ứng với phản ứng oxy hóa $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ và phản ứng khử $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, tương ứng với quá trình cài/giải cài ion Li^+ từ cấu trúc tinh thể LiMn_2O_4 [13, 14]. Sự đối xứng của cặp oxy hóa khử thể hiện tính thuận nghịch của quá trình cài/giải cài ion Li^+ , đại lượng đặc trưng cho sự đối xứng này là sự chênh lệch điện thế của cặp pic oxy hóa khử ΔE , sự chênh lệch càng thấp thể tính thuận nghịch càng cao, đồng nghĩa với việc ion Li^+ có thể được cài/giải cài một cách dễ dàng và nhanh hơn [15, 16]. Điện thế pic oxy hóa (E_{oxy}), pic khử (E_{kh}) và sự chênh lệch điện thế giữa các cặp pic oxy hóa khử được trình bày trong bảng 1. Giá trị ΔE của 2 cặp oxy hóa khử của các mẫu LMO-210 là 0,28 V và 0,25 V; LMO-211

là 0,11 V và 0,09 V; LMO-212 là 0,07 V và 0,07 V; LMO-213 là 0,20 V và 0,19 V. Mẫu LMO 212 có ΔE nhỏ nhất cho thấy quá trình cài/giải cài ion Li^+ trong cấu trúc tinh thể diễn ra dễ dàng. Đồng thời, từ hình 3c cũng quan sát thấy rằng cặp pic oxy hóa khử của LMO-212 là rõ ràng nhất. Kết quả này có được chủ yếu là do LMO-212 có cấu trúc tinh thể hoàn thiện nhất trong số các mẫu, từ đó, giúp cho quá trình cài/giải cài Li^+ diễn ra nhanh hơn và có tính thuận nghịch cao.



Hình 3. Phổ quét thế tuần hoàn của các mẫu LMO.

Bảng 1. Điện thế của cặp pic oxy hóa khử của các mẫu LMO.

Tên mẫu	E_{oxy1} (V)	E_{kh1} (V)	ΔE_1 (V)	E_{oxy2} (V)	E_{kh2} (V)	ΔE_2 (V)
LMO-210	4,14	3,86	0,28	4,26	4,01	0,25
LMO-211	4,06	3,95	0,11	4,18	4,09	0,09
LMO-212	4,05	3,98	0,07	4,17	4,10	0,07
LMO-213	4,09	3,89	0,20	4,22	4,03	0,19

3.2.2. Đặc tính sạc/xả của điện cực

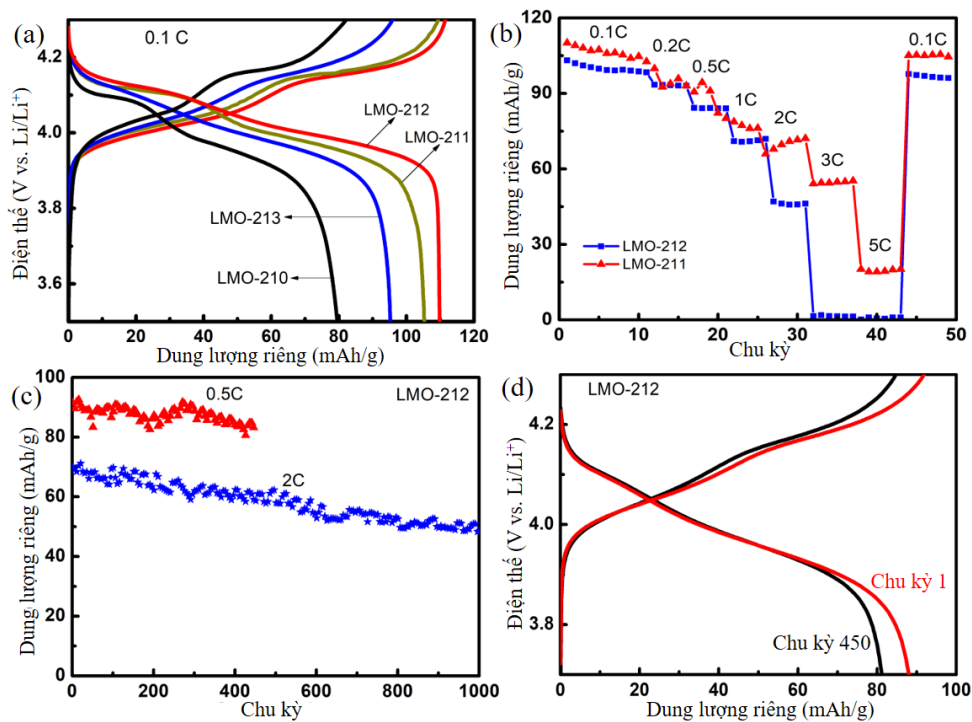
Đồ thị đường sạc/xả tại tốc độ 0,1 C của các mẫu LMO trong khoảng điện thế 3,3 ~ 4,3 V được trình bày trong hình 4a. Các đường sạc/xả có hình dạng đặc trưng điển hình của vật liệu điện cực LiMn_2O_4 , gồm hai vùng sạc/xả ở hai khoảng điện thế khác nhau là 3,85 ~ 4,05 V và 4,05 ~ 4,25 V, ứng với sự chuyển hóa giữa Mn^{3+} và Mn^{4+} trong quá trình sạc/xả và sự cài/giải cài của ion Li^+ . Kết quả này hoàn toàn tương hợp với sự xuất hiện của hai pic oxy hóa khử trên đường cong quét thế tuần hoàn tại hình 3. Dung lượng riêng của các mẫu LMO tại 0,1 C lần lượt LMO-210 là 79 mAh/g; LMO-211 là 105 mAh/g; LMO-212 là 110 mAh/g; LMO-213 là 95 mAh/g. Có thể thấy với tỷ lệ mol Mn:Li khác nhau, các mẫu có dung lượng chênh lệch tương đối lớn, khi tỷ lệ mol Mn:Li là 2,0:1,1 (LMO-211) và 2,0:1,2 (LMO-212) cho dung lượng cao hơn

các mẫu còn lại. So sánh với các kết quả ở bảng 2, dung lượng riêng của mẫu LMO-212 đạt được tương đương với một số công trình khoa học đã được công bố gần đây.

Bảng 2. Dung lượng của vật liệu điện cực LiMn_2O_4 của các công trình đã công bố.

Vật liệu	Dung lượng (mAh/g)	Tốc độ xả	Tài liệu tham khảo
LiMn_2O_4	112	0,2 C	[19]
LiMn_2O_4	95	0,1 C	[17]
LiMn_2O_4	120	0,1 C	[22]
LiMn_2O_4 cấu trúc sợi	130	0,2 C	[20]
LiMn_2O_4 pha tạp Yttrium	123	0,2 C	[21]
LiMn_2O_4 pha tạp Al	101	0,5 C	[11]
LiMn_2O_4 phủ Ni-Fe	116	0,5 C	[18]
LiMn_2O_4 phủ ZnO	103	0,2 C	[16]
LiMn_2O_4 (LMO-212)	110	0,1 C	Nghiên cứu này

Đặc tính xả của hai mẫu LMO-211 và LMO-212 ở các tốc độ xả khác nhau từ 0,1 C đến 5C tại hình 4b cho thấy, khi ở tốc độ phóng-nạp nhỏ, trong khoảng 0,1 ~ 1 C, sự chênh lệch về dung lượng riêng giữa hai mẫu không lớn, tuy nhiên, khi ở tốc độ xả nhanh từ 2 C trở lên, dung lượng của mẫu LMO-211 bị sụt giảm nhanh, trong khi đó LMO-212 vẫn giữ được dung lượng cao ở tốc độ xả lớn 3 C và 5 C. Khi từ các tốc độ xả cao (5 C) trở về tốc độ thấp (0,1 C) dung lượng phóng điện của điện cực LMO-212 vẫn được giữ ổn định, điều này rất quan trọng với thực tế khi pin thực hiện các nhu cầu phóng điện khác nhau. Quá trình sạc/xả là quá trình cài/giải cài ion Li^+ trong cấu trúc tinh thể của LMO, đối với LMO-212 do có cấu trúc tinh thể hoàn thiện và độ tinh khiết cao hơn so với các mẫu khác, vì vậy, cho dung lượng lớn ở dòng xả nhỏ và duy trì được dung lượng khi xả ở dòng lớn.



Hình 4. (a) Đường sạc/xả của các mẫu LMO; (b) Dung lượng ở các tốc độ xả khác nhau; (c) Chu kỳ sạc/xả; (d) Đường sạc/xả ở 0,5 C.

Đặc tính tuần hoàn sạc/xả của mẫu LMO-212 được thể hiện tại hình 4c và 4d. Kết quả trong hình 4c cho thấy, khi sạc/xả ở tốc độ thấp 0,5 C, sau 450 chu kỳ vẫn giữ được dung lượng riêng là 84 mAh/g. Đường sạc/xả ở chu kỳ thứ 450 gần tương đồng với chu kỳ thứ nhất, vẫn có hình dáng đặc trưng điển hình của đường sạc/xả của vật liệu điện cực LiMn_2O_4 và giữ được dung lượng cao sau nhiều chu kỳ. Ở tốc độ xả lớn 2 C, dung lượng riêng vẫn đạt được 50 mAh/g, điều này chứng tỏ LMO-212 có độ ổn định tốt về tính năng điện hóa.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu LMO đã được chế tạo từ nguồn nguyên liệu xanh bằng phương pháp ủ nhiệt. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Mn:Li đến đặc tính, đặc trưng điện hóa và động học quá trình cài/giải cài ion Li^+ đã được nghiên cứu một cách hệ thống. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tỷ lệ Mn:Li có ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc tinh thể, hình thái vi quan và đặc tính điện hóa của vật liệu điện cực LiMn_2O_4 . Khi tỷ lệ số mol Mn:Li là 2,0:1,2 thu được vật liệu LiMn_2O_4 có cấu trúc tinh thể hoàn thiện, độ tinh khiết cao và đạt được dung lượng riêng lớn 110 mAh/g ở tốc độ xả 0,1 C, có tính ổn định cao ở tốc độ xả lớn, sau 1000 chu kỳ sạc/xả ở 2 C dung lượng riêng vẫn đạt 50 mAh/g. Kết quả nghiên cứu đã làm rõ bản chất ảnh hưởng của tỷ lệ giữa Li và nguyên tố kim loại khác trong hợp chất vật liệu điện cực dương, là căn cứ cho chế tạo điện cực dương có dung lượng cao cho pin lithium ion.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin cảm ơn sự tài trợ của đề tài nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ số 06/2023/HĐKHCN-HHVL.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Xiang Jingwei et al. "Building practical high-voltage cathode materials for lithium-ion batteries." *Advanced Materials*, **vol.34**, no.52, p. 2200912, (2022).
- [2]. Hou Xudong et al. "Specific countermeasures to intrinsic capacity decline issues and future direction of LiMn_2O_4 cathode." *Energy Storage Materials*, **vol. 57**, PP. 577-606, (2023).
- [3]. Radzi, Z. Iskandar, et al. "Review of spinel LiMn_2O_4 cathode materials under high cut-off voltage in lithium-ion batteries: Challenges and strategies." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **vol. 920**, p. 116623, (2022).
- [4]. Nguyễn Văn Hoàng, Trần Văn Mẫn, Nguyễn Minh Thảo. "Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng làm vật liệu điện cực." *Bản B của Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **vol. 16**, no. 5, pp. 6-11, (2017).
- [5]. Van Tran Giang et al. "Investigation of Ni doped LiMn_2O_4 used as cathode materials for high voltage Lithium batteries." *VNUHCM Journal of Science and Technology Development*, **vol. 16**, no.3, pp. 48-59, (2013).
- [6]. Phùng Trọng Triệu. "Cải thiện đặc trưng điện hóa của vật liệu điện cực dương LiMn_2O_4 cho pin ion litit". Luận văn thạc sĩ. Trường Đại học sư phạm Hà Nội 2, (2015).
- [7]. Nguyễn Thị Hương. "Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên đặc trưng tiêm thoát ion của vật liệu điện cực catốt LiMn_2O_4 ". Luận văn thạc sĩ. Trường Đại học sư phạm Hà Nội 2, (2016).
- [8]. Liu, Tongchao et al. "Correlation between manganese dissolution and dynamic phase stability in spinel-based lithium-ion battery." *Nature Communications*, **vol. 10**, no.1, p. 4721, (2019).
- [9]. Akhoun, Shabir Ahmad et al. "Enhanced structural and electrochemical properties of LiMn_2O_4 nanocubes." *Journal of Electronic Materials*, **vol. 46**, pp. 992-998, (2017).
- [10]. Le Trung Hieu et al. "Enhanced electrochemical performance of porous carbon derived from cornstalks for supercapacitor applications." *Journal of Electronic Materials*, **vol. 50**, pp. 6854-6861, (2021).
- [11]. Xu Wangqiong, et al. "Understanding the effect of Al doping on the electrochemical performance improvement of the LiMn_2O_4 cathode material." *ACS Applied Materials & Interfaces*, **vol. 13**, no.38, pp. 45446-45454, (2021).
- [12]. Ross, Natasha et al. "Amplification of the discharge current density of lithium-ion batteries with spinel phase $\text{Li}(\text{PtAu})_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ nano-materials." *Electrochimica Acta*, **vol. 128**, pp. 178-183, (2014).
- [13]. Ma, Shuhua, Hideyuki Noguchi, and Masaki Yoshio. "Cyclic voltammetric study on stoichiometric spinel LiMn_2O_4 electrode at elevated temperature." *Journal of power sources*, **vol. 97**, pp. 385-388, (2001).

- [14]. Bakierska, Monika et al. "Enhancement of electrochemical performance of LiMn_2O_4 spinel cathode material by synergetic substitution with Ni and S." *Materials*, **vol. 9**, no.5, p. 366, (2016).
- [15]. Jiang, Rongyan et al. "Study on the enhanced electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material at 55 C by the nano Ag-coating." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **vol. 744**, pp. 69-76, (2015).
- [16]. Liu, Guangfu et al. "Enhanced Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 Cathode Materials by Coating with ZnO." *International Journal of Electrochemical Science*, **vol. 17**, no.6, p. 220657, (2022).
- [17]. Abou-Rjeily, John et al. "High-rate cyclability and stability of LiMn_2O_4 cathode materials for lithium-ion batteries from low-cost natural $\beta\text{-MnO}_2$." *Energy Storage Materials*, **vol. 26**, pp. 423-432, (2020).
- [18]. Ji, Ying et al. "Improved capacity retention and ultralong cycle performance of Ni-Fe co-doped LiMn_2O_4 cathode material at high current densities." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **vol. 648**, p. 129259, (2022).
- [19]. Tang, Daichun et al. "Surface structure evolution of LiMn_2O_4 cathode material upon charge/discharge." *Chemistry of Materials*, **vol. 26**, no.11, pp. 3535-3543, (2014).
- [20]. Xu, Jing et al. "Self-templated hollow LiMn_2O_4 nanofibers as extremely long lifespan lithium ion battery cathode." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **vol. 31**, pp. 12249-12256, (2020).
- [21]. Xu, Jing et al. "Yttrium-doped LiMn_2O_4 spheres with long cycle life as Lithium-Ion Battery Cathode." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **vol. 30**, pp. 19450-19456, (2019).
- [22]. Lu, Jia et al. "Synergistic effect for LiMn_2O_4 microcubes with enhanced rate capability and excellent cycle stability for lithium ion batteries." *Journal of The Electrochemical Society*, **vol. 163**, no. 2, p. A197, (2015).

ABSTRACT

Effects of the Mn/Li molar ratio on the fabrication process of lithium manganese oxide cathode electrode for lithium-ion batteries

Lithium-ion batteries utilizing lithium manganese oxide (LiMn_2O_4 - LMO) as the cathode electrode exhibit high voltage and capacity, making them an ideal power source with extensive potential applications. The Mn/Li molar ratio during the fabrication process has a significant influence on the characteristics of LMO. Herein, a sustainable source of Mn was used to fabricate LMO electrode materials. The impact of the Mn/Li molar ratios on the structure and electrochemical properties of LMO was thoroughly investigated. The results revealed that when the Mn/Li molar ratio was 2.0:1.2, a well-defined LiMn_2O_4 crystal structure with high purity was obtained. The electrode exhibited fast lithium ion intercalation/deintercalation kinetics, reaching a specific capacity of 110 mAh/g at 0.1 C and maintaining 50 mAh/g after 1000 cycles at a high discharge rate of 2 C. This study demonstrates the influence of the Mn/Li ratios in LMO fabrication and provides guidance for the development of various other cathode electrode materials for lithium-ion batteries.

Keywords: Lithium manganese oxide; Cathode material; Lithium ion batteries; MnO_2 .