

Ảnh hưởng của sự pha tạp ion Co^{2+} đến cấu trúc và khả năng đan cài ion natri của vật liệu birnessite MnO_2

Nguyễn Văn Hoàng¹, Huỳnh Lê Thanh Nguyên¹, Trần Văn Mẫn^{1,2}, Lê Mỹ Loan Phụng^{1,2*}

¹Phòng thí nghiệm trọng điểm hóa lý ứng dụng (APCLAB), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

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

Ngày nhận bài 3/10/2016, ngày chuyển phản biện 5/10/2016, ngày nhận phản biện 27/10/2016, ngày chấp nhận đăng 1/11/2016

Nghiên cứu này đánh giá ảnh hưởng của sự pha tạp ion Co^{2+} đến cấu trúc và khả năng đan cài ion natri vào vật liệu MnO_2 birnessite. Vật liệu MnO_2 birnessite pha tạp ion cobalt ở các hàm lượng khác nhau (từ 5 đến 25%) được tổng hợp bằng phương pháp nung pha rắn ở 600°C . Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy sự pha tạp Co^{2+} không làm thay đổi cấu trúc lớp của vật liệu MnO_2 birnessite và khoảng cách trung bình giữa các lớp đạt $7,2 \text{ \AA}$. Kết quả đo phóng nạp tại tốc độ C/10 trong vùng thế $1,5\text{--}3,8 \text{ V}$ (vs Na^+/Na) cho thấy hàm lượng pha tạp cobalt 10% giúp cải thiện dung lượng tốt nhất và duy trì độ bền dung lượng so với birnessite không pha tạp. Vật liệu birnessite pha tạp cobalt 10% có khả năng đan cài $0,55$ ion Na^+ cho 1 mol vật liệu, tương ứng với dung lượng riêng 150 mAh/g .

Từ khóa: birnessite MnO_2 , cấu trúc lớp, đan cài natri, pha tạp cobalt, pin sạc Na-ion.

Chỉ số phân loại: 1.4

Effect of cobalt doping on the structure and sodium ion intercalation behaviour of birnessite MnO_2

Summary

MnO_2 has many applications for electrochemical power sources such as battery and super-capacitor. In this work, cobalt-doped birnessite MnO_2 was synthesized by the solid route. XRD patterns of cobalt-doped birnessite exhibited the large distance of interlayers at $7.21 \text{ \AA}$ that is a good possibility for sodium ion intercalation. The electrochemical behaviors of birnessite MnO_2 in $\text{NaClO}_4/\text{Propylene Carbonate}$ were evaluated by the cyclic voltammetry (CV), charge-discharge cycling. The CV curves proved the reversible insertion of Na^+ ions in the potential range $1.5\text{--}3.8 \text{ V}$ (vs. Na^+/Na). The 10% cobalt-doped birnessite exhibited the highest specific capacity of 150 mAh/g and the fading capacity after 25 cycles due to the modification of structure.

Keywords: birnessite MnO_2 , cobalt doping, layered structure, Na-ion batteries, sodium ion intercalation.

Classification number: 1.4

Giới thiệu

Trong tương lai, pin sạc Na-ion có tiềm năng thay thế một phần cho pin sạc Li-ion đang phổ biến hiện nay bởi những ưu điểm về giá thành, độ an toàn và sự dồi dào của nguồn nguyên liệu. Lĩnh vực có tiềm năng của pin sạc Na-ion là các thiết bị sử dụng pin có kích thước lớn như trạm phát điện, nguồn lưu trữ điện cho các nguồn năng lượng tái tạo như gió, mặt trời... [1, 2]. Kế thừa thành công từ các nghiên cứu về vật liệu điện cực cho pin sạc Li-ion, các nghiên cứu về vật liệu đan cài ion Na^+ tiếp tục được phát triển trên các hệ vật liệu có cấu trúc lớp, cấu trúc spinel hay các cấu trúc hầm. Trong đó, các oxit mangan được xem là vật liệu điện cực tiềm năng bởi các ưu điểm như: dung lượng riêng cao, không độc hại và giá thành thấp. Trong số các oxit mangan, dạng hydrate oxit mangan (hay còn gọi là birnessite) được chú ý đến bởi nó có cấu trúc dạng lớp với khoảng cách giữa các lớp lớn ($7,24 \text{ \AA}$), rất thích hợp để đan cài ion Li^+ hay Na^+ . Các nghiên cứu về đan cài ion Li^+ hay Na^+ cho thấy vật liệu MnO_2 birnessite có khả năng đan cài thuận nghịch cao của ion Li^+ ($0,9 \text{ F/mole}$, tương ứng dung lượng riêng

*Tác giả liên hệ: email: lmlphung@hcmus.edu.vn

trên 200 mAh/g). Trong khi đó, khả năng đan cài ion Na^+ thấp hơn chỉ khoảng 0,5-0,6 F/mole và có sự suy giảm mạnh khả năng đan cài sau vài chu kỳ hoạt động [3-5]. Để cải thiện dung lượng cũng như độ ổn định của vật liệu MnO_2 birnessite trong quá trình đan cài ion Na^+ , các nghiên cứu đã chỉ ra sự pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp như Co, Fe, Ni làm tăng độ bền của cấu trúc khi đan cài và phóng thích ion Na^+ [5-7]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành pha tạp kim loại cobalt vào vật liệu MnO_2 birnessite bằng phản ứng pha rắn và bước đầu đánh giá ảnh hưởng của ion đến cấu trúc và khả năng đan cài - phóng thích ion Na^+ .

Thực nghiệm

Quy trình tổng hợp vật liệu birnessite pha tạp cobalt được thực hiện như quy trình tổng hợp MnO_2 birnessite [4]. Hỗn hợp KMnO_4 (Merck) và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) được trộn đều trong chén sứ và nung ở 600°C trong 12 giờ. Hàm lượng pha tạp được tính bằng tỷ lệ $n = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mn})$ và được ký hiệu tương ứng là Bir-Co-n. ($5\% \leq n \leq 25\%$). Bột rắn sau khi nung được thủy giải trong acid H_2SO_4 1M để loại bỏ ion K^+ và Mn^{3+} . Sản phẩm sau khi xử lý acid được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH trung tính. Sản phẩm được sấy khô ở 60°C qua đêm và sau đó được bảo quản trong bình hút ẩm.

Cấu trúc của các vật liệu MnO_2 birnessite pha tạp cobalt được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy nhiễu xạ D8 Advance (Bruker) với anode Cu ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,7889 \text{ \AA}$) trong khoảng góc quét $10-60^\circ$ ($0,02^\circ/\text{step}$). Hình thái bề mặt và phân bố hạt được phân tích ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM trên thiết bị FE-SEM S4800 (Hitachi, Nhật). Phổ dao động Raman được ghi nhận trên máy quang phổ Raman LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) với nguồn kích thích laser Ar^+ ($\lambda = 514 \text{ nm}$). Công thức phân tử của vật liệu MnO_2 birnessite pha tạp cobalt được tính toán từ các kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng phổ nguyên tử F-AAS (6300, Shimadzu) và chuẩn độ với KMnO_4 và axit oxalic để xác định số oxy hóa của mangan.

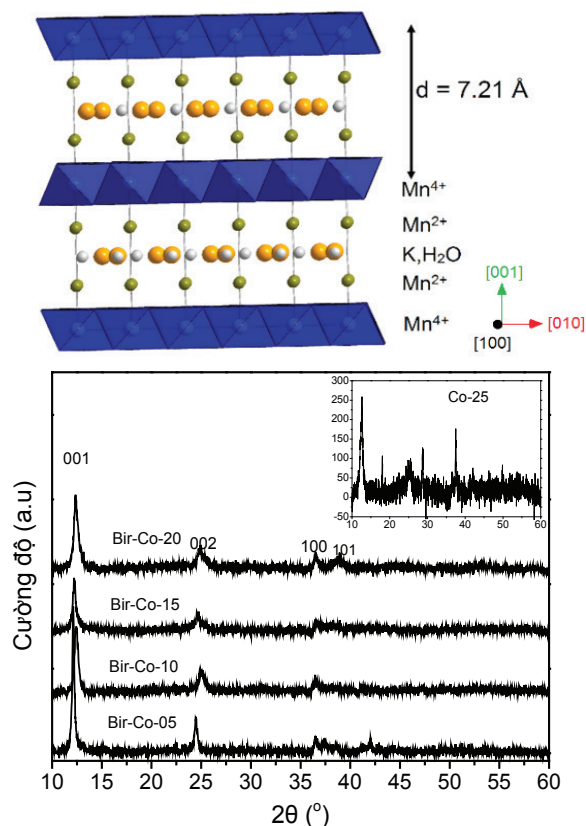
Màng điện cực của các vật liệu MnO_2 birnessite pha tạp cobalt được chế tạo gồm vật liệu điện cực, carbon C65 (Timcal), carbon graphite (Imerys) và Poly-tetrafluoroethylene PTFE (Sigma-Aldrich) theo tỷ lệ

khối lượng 80 : 7,5 : 7,5 : 5. Pin mô hình Swagelok hai điện cực được lắp với màng điện cực đặt trên cực Al, điện cực đối và so sánh là natri kim loại đặt trên cực Cu và 3 màng ngăn thủy tinh Whatman tẩm dung dịch điện giải NaClO_4 1M trong dung môi propylen carbonate đặt giữa hai điện cực. Quá trình lắp pin được thực hiện trong buồng thao tác (glovebox) nạp đầy khí Ar để tránh ảnh hưởng của oxy và hơi nước. Tính chất điện hóa của các vật liệu MnO_2 birnessite pha tạp cobalt được đánh giá bởi các phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phóng sục dòng cố định trên thiết bị MPG-2 (Biologic) điều khiển bởi phần mềm ECLAB 10.36.

Kết quả và biện luận

Vật liệu MnO_2 birnessite kết tinh ở dạng lục phương (hexagonal) với nhóm không gian $P3m1$. Cấu trúc được tạo bởi các lớp bát diện $[\text{MnO}_6]_n$ liên kết với nhau qua sự dùng chung các cạnh trong một mặt phẳng của bát diện $[\text{MnO}_6]$. Cấu trúc của vật liệu birnessite với thứ tự sắp xếp các lớp nguyên tử trong tinh thể dọc theo trục c tương ứng là $\text{O-Mn}^{4+}\text{-O-K}^+$ hay $\text{H}_2\text{O-Mn}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}\text{-O}$ (hình 1a) [7-9].

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu birnessite pha tạp cobalt được biểu diễn trong hình 1b, các phổ nhiễu xạ đều cho thấy hai mũi nhiễu xạ có cường độ cao tại các vị trí 2θ khoảng 12° và 25° , tương ứng với các mặt mạng (001) và (002) của ô mạng cơ sở birnessite. Hàm lượng pha tạp cobalt từ 5 đến 20% gần như không ảnh hưởng nhiều đến cường độ tương đối của các mũi này với các mũi nhiễu xạ khác trong vùng $35^\circ < 2\theta < 40^\circ$. Điều đó cho thấy cấu trúc lớp của birnessite vẫn được duy trì khi pha tạp ở các hàm lượng này. Mặt cơ sở của các hạt là mặt mạng (001) và trong ô mạng cơ sở các lớp nguyên tử xếp chồng theo trục c. Với cấu trúc này, các ion Na^+ đan cài sẽ di chuyển theo hai hướng còn lại của ô mạng tinh thể và nằm giữa các lớp $[\text{MnO}_6]_n$ [8-11]. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng pha tạp cobalt đến 25%, giản đồ nhiễu xạ xuất hiện các mũi nhiễu xạ của hợp chất oxit cobalt Co_3O_4 và Co_2O_3 , do vậy, hàm lượng pha tạp cao nhất có thể đạt được là 20%. Một số hàm lượng pha tạp cobalt cao hơn có thể đạt được, phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp.



Hình 1: (a) Cấu trúc vật liệu birnessite; (b) Giảm nhiễu xạ tia X của các mẫu birnessite pha tạp cobalt

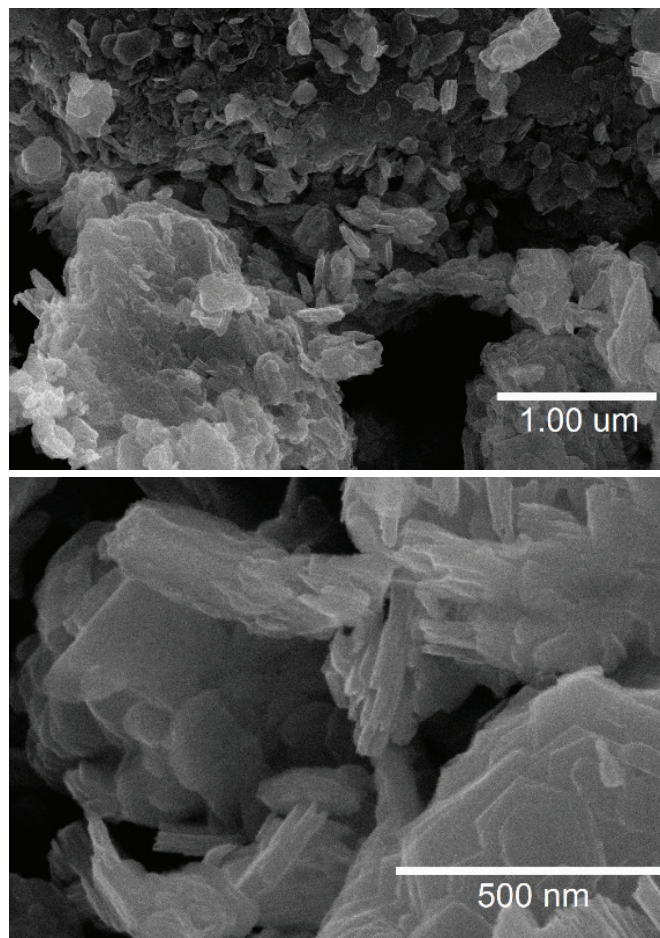
Bảng 1: thông số mạng và tỷ lệ kali và cobalt của các mẫu birnessite pha tạp cobalt

	a (Å)	c (Å)	Tỷ lệ K: (Co+Mn)	Tỷ lệ Co: (Co+Mn)
Bir-Co-05	2,842	7,294	0,120	0,058
Bir-Co-10	2,843	7,124	0,132	0,107
Bir-Co-15	2,831	7,223	0,131	0,158
Bir-Co-20	2,840	7,176	0,134	0,210

Thông số mạng của các mẫu birnessite pha tạp được tính từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở hình 1b được biểu diễn trong bảng 1. Thông số mạng “a” dường như không có sự khác biệt đáng kể giữa các mẫu birnessite có hàm lượng pha tạp khác nhau và dao động trong khoảng 2,84 Å. Thông số mạng “c” đặc trưng cho khoảng cách giữa các lớp có thay đổi trong các mẫu birnessite pha tạp. Ở mẫu Bir-Co-05 và Bir-Co-20 có dịch chuyển vị trí mũi về phía 2θ lớn làm cho thông số mạng giảm nhẹ. Nhìn chung, các giá trị thông số mạng của các mẫu birnessite pha tạp cobalt phù hợp với các kết quả đã nghiên cứu trước đây. Ngoài ra, kết quả phân tích hàm lượng Mn và Co bằng phổ nguyên tử cho kết quả rất gần với tỷ lệ của tiền chất ban đầu (bảng 1). Quá trình thủy giải trong môi trường acid không làm thay

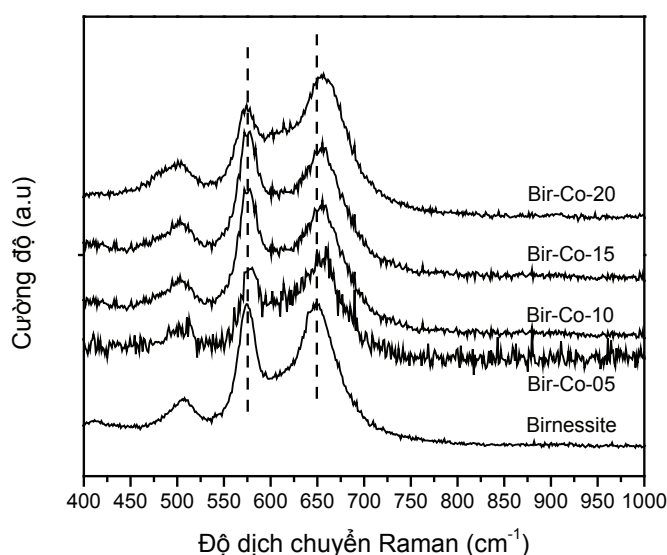
đổi đáng kể tỷ lệ các nguyên tố.

Hình 2 là ảnh SEM của mẫu birnessite ở hàm lượng pha tạp 10%. Mẫu Bir-Co-10 có kích thước hạt đa phân tán với các hạt có kích thước lớn khoảng 1-2 μm . Ở độ phân giải cao, ảnh SEM cho thấy các hạt có cấu tạo từ phiến mỏng.



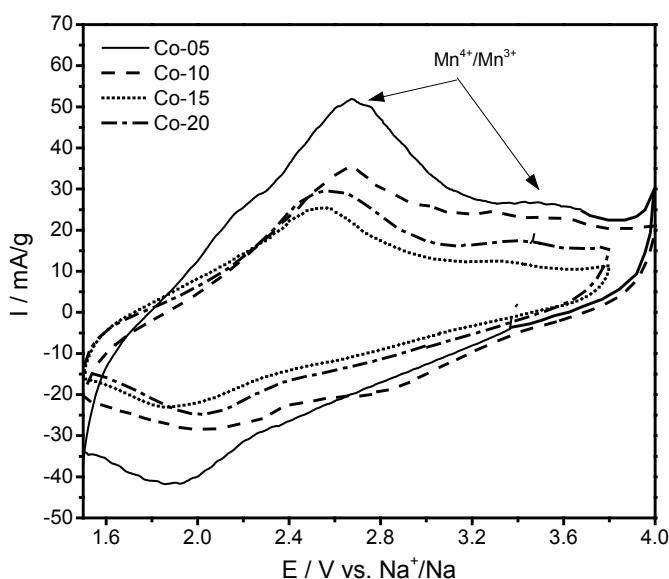
Hình 2: ảnh SEM của mẫu Bir-Co-15

Phổ Raman của birnessite pha tạp cobalt (hình 3) có mũi dao động đặc trưng của họ MnO_2 birnessite, các mũi dao động của cấu trúc xuất hiện trong khoảng 450-700 cm^{-1} . Mũi dao động tại vùng 650 cm^{-1} đặc trưng cho dao động đối xứng của các liên kết Mn–O trong bát diện $[\text{MnO}_6]$, mũi tại 575 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn trong mặt phẳng của lớp bát diện. Ngoài ra, mũi này có cường độ cao nói lên rằng Mn chủ yếu tồn tại ở trạng thái oxy hóa +4. Ảnh hưởng của việc pha tạp cobalt được thể hiện ở sự dịch chuyển dần của mũi dao động tại 650 cm^{-1} về vùng tần số cao khi hàm lượng pha tạp tăng dần, điều này chứng tỏ các ion pha tạp Co^{3+} liên kết với các lớp bát diện $[\text{MnO}_6]_n$ làm tăng năng lượng mạng và giúp bền hóa cấu trúc [10, 11].



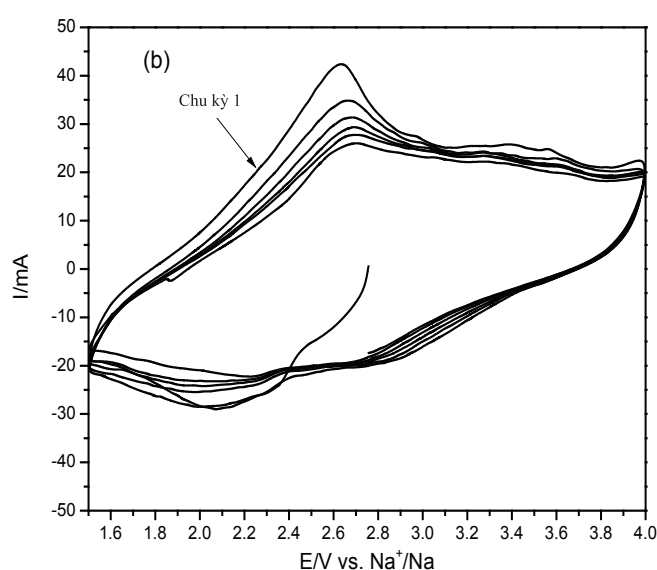
Hình 3: phổ Raman của birnessite và birnessite pha tạp cobalt

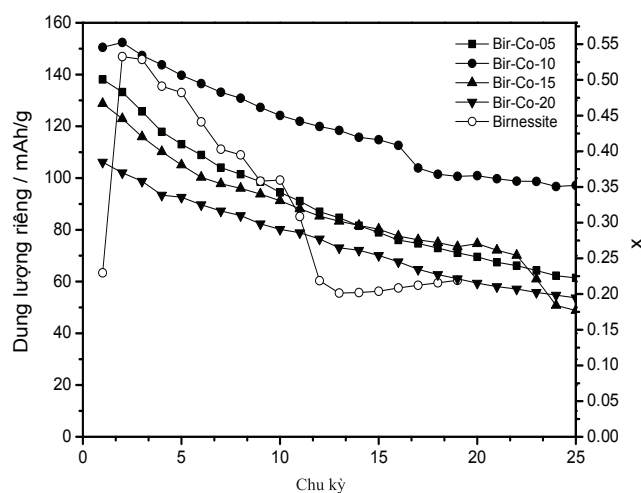
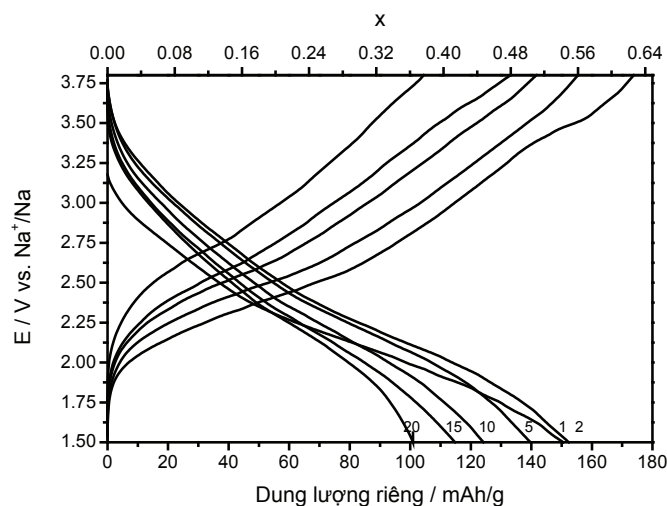
Tính chất điện hóa của các mẫu birnessite pha tạp cobalt được đánh giá bởi sự đan cài và phóng thích ion Na^+ trong dung môi hữu cơ (1M NaClO_4 trong dung môi propylene carbonat) bằng hai phương pháp: quét thế vòng tuần hoàn (CV) và đo phóng-nạp dòng cố định. Hình 4 biểu diễn đường quét thế vòng tuần hoàn của các mẫu birnessite pha tạp cobalt trong vùng thế 1,5-3,8 V (vs. Na^+/Na) với tốc độ quét thế $50 \mu\text{V/s}$. Các đường cong CV đều thấy xuất hiện một cặp pic oxy hóa khử tại vị trí 2,6 V (pic oxy hóa) và 1,9 V (pic khử), cặp pic này đặc trưng cho cặp oxy hóa khử $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Đường cong CV của mẫu Bir-Co-10 được biểu diễn trong hình 4b cho thấy sự ổn định của dòng khử, điều này dự đoán sự ổn định về khả năng phóng nạp của mẫu Bir-Co-10.



Hình 4: đường cong CV của các mẫu birnessite pha tạp cobalt (a) và đường cong CV của mẫu Bir-Co-10 trong 5 chu kỳ đầu

Đường cong phóng sạc của mẫu Bir-Co-10 (tốc độ C/10) ở các chu kỳ được biểu diễn trong hình 5a. Các đường cong phóng sạc của mẫu Bir-Co-10 đều có dạng chữ S với điểm uốn ở khoảng 2,0 V. Điều này chứng tỏ quá trình đan cài ion Na^+ vào cấu trúc birnessite diễn ra như trong một dung dịch rắn, không có sự hình thành pha mới trong quá trình đan cài. Ngoài ra, quá trình đan cài ion Na^+ diễn ra đồng thời với sự suy giảm của thông số mạng c [9-11]. Trong chu kỳ đầu tiên, mẫu Bir-Co-10 có khả năng đan cài 0,55 ion Na^+ tương ứng dung lượng riêng $\sim 150 \text{ mAh/g}$. Hình 5b biểu diễn độ bền dung lượng của các mẫu birnessite pha tạp cobalt theo số chu kỳ hoạt động. Khả năng đan cài ion Na^+ của các mẫu birnessite pha tạp cobalt từ 5 đến 20% đều đạt được cao nhất từ chu kỳ đầu tiên, lần lượt của các mẫu pha tạp là 0,50; 0,55; 0,45 và 0,40 ion Na^+ trên mỗi mol vật liệu, tương ứng với giá trị dung lượng 138, 150, 130, 105 mAh/g. Trừ mẫu Bir-Co-20, giá trị đan cài đầu tiên này gần với giá trị của vật liệu birnessite không được pha tạp. Tuy nhiên, birnessite không được pha tạp chỉ duy trì được dung lượng trong khoảng 10 chu kỳ đầu tiên. Mẫu Bir-Co-10 có dung lượng đạt được cao nhất và cũng duy trì dung lượng tốt nhất sau 25 chu kỳ (64,5%). Độ giảm dung lượng sau 25 chu kỳ của các hàm lượng pha tạp 5%, 15% và 20% lần lượt là 41,5%; 37,5% và 51%.





Hình 5: (a) Đường cong phóng sạc của Bir-Co-10 ở tốc độ C/10; (b) Sự thay đổi dung lượng và số ion Na^+ đan cài (x) theo chu kỳ của các mẫu birnessite pha tạp cobalt

Kết luận

Vật liệu birnessite pha tạp cobalt ở các hàm lượng 0 đến 20% được tổng hợp từ phản ứng nung phân hủy có cấu trúc lớp và khoảng cách cách lớp khoảng 7,22 Å. Sự pha tạp không làm thay đổi cấu trúc của birnessite nhưng làm tăng khả năng đan cài ion Na^+ với hàm lượng pha tạp cobalt 10%. Birnessite pha tạp cobalt với hàm lượng 10% có khả năng đan cài ion Na^+ lớn nhất 0,55 F/mole (dung lượng riêng 150 mAh/g) và suy giảm đến 0,35 F/mole (100 mAh/g) sau 25 chu kỳ.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2016-18-03 và nhiệm vụ thường xuyên NVTX2016-08-03. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] B. Scrosati (2000), "Recent advances in lithium ion battery materials", *Electrochimica Acta*, **45**(15), pp.2461-2466.
- [2] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba (2014), "Research Development on Sodium-Ion Batteries", *Chem. Rev.*, **114**, pp.11636-11682.
- [3] Y. Chabre, J. Pannetier (1995), "Structure and electrochemical properties of the proton/ γ - MnO_2 system", *Prog. Solid. St Chem*, **23**, pp.1-130.

- [4] S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier (1995), "Synthesis and characterization of lamellar MnO_2 obtained from thermal decomposition of NaMnO_4 for rechargeable lithium cells", *J. Solid State Chem*, **120**, pp.70-73.

- [5] S.H. Kim, S.J. Kim, S.M. Oh (1999), "Preparation of layered MnO_2 via thermal decomposition of KMnO_4 and its electrochemical characterizations", *Chem. Mater*, **11**, pp.557-563.

- [6] S. Komaba, N. Kumagai, S. Chiba S (2000), "Synthesis of layered MnO_2 by calcination of KMnO_4 for rechargeable lithium battery cathode", *Electrochimica Acta*, **46**, pp.31-37.

- [7] A.C. Gaillot, D. Flot, V.A. Drits, A. Manceau, M. Burghammer, B. Lanson (2003), "Structure of synthetic K-rich birnessite obtained by high-temperature decomposition of KMnO_4 . I. Two-layer polytype from 800°C experiment", *Chem. Mater*, **15**, pp.4666-4678.

- [8] Q. Feng, E.H. Sun, K. Yanagisawa, N. Yamasaki (1997), "Synthesis of birnessite-type sodium manganese oxides by solution reaction and hydrothermal methods", *J. Ceramic Society of Japan*, **105**, pp.564-568.

- [9] L. Le Goff, N. Baffier (1993), "Structural and electrochemical characteristics of a lamellar sodium manganese oxide synthesized via a sol-gel process", *Solid State Ionics*, **61**, pp.309-315.

- [10] S. Franger, S. Bach, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier (2002), "Synthesis, structural and electrochemical characterizations of the sol-gel birnessite $\text{MnO}_{1.84} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Power Sources*, **109**, pp.262-275.

- [11] S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, R. Messina (1991), "Birnessite manganese dioxide synthesized via a sol-gel process: a new rechargeable cathodic material for lithium batteries", *Electrochimica Acta*, **36**, pp.1595-1603.