

Ảnh hưởng của sự thay đổi cấu trúc cation đến tính chất hóa lý và điện hóa của chất lỏng ion nhóm ammonium tứ cấp

Võ Duy Thanh*, Lê Mỹ Loan Phụng, Phùng Quán, Trần Văn Mẫn

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

Ngày nhận bài 11/10/2016, ngày chuyển phản biện 18/10/2016, ngày nhận phản biện 14/11/2016, ngày chấp nhận đăng 18/11/2016

Chất lỏng ion (ILs) trên cơ sở muối ammonium tứ cấp và anion bis(trifluorometansulfonil)imidur ($R_1R_2R_3R_4N^+TFSI$) được tổng hợp và khảo sát tính chất hóa lý và điện hóa để ứng dụng làm chất điện giải trong pin lithi-ion. Sự thay đổi cấu trúc của cation ammonium do chiều dài dây alkyl quanh các nhóm R_1, R_2, R_3, R_4 dẫn đến sự thay đổi tính chất nhiệt (nhiệt độ nóng chảy, thủy tinh hóa, kết tinh, phân hủy), độ nhớt, tỷ trọng, độ dẫn điện và độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion. Trên cơ sở xem xét sự thay đổi cấu trúc - tính chất của chất lỏng ion kết hợp với tính toán HOMO và LUMO về độ bền oxy hóa khử đã giúp xác định cấu trúc tối ưu của cation và chất lỏng ion tổng hợp để đạt được tính năng điện hóa tốt nhất định hướng ứng dụng để thay thế các hệ điện giải trên cơ sở dung môi hữu cơ có nguy cơ gây cháy nổ trong pin sạc lithi-ion.

Từ khóa: cấu trúc cation, chất lỏng ion, dây alkyl, độ bền oxy hóa khử, pin sạc lithi-ion.

Chỉ số phân loại I.4

Mở đầu

Chất lỏng ion là một dạng muối nóng chảy ở nhiệt độ thấp, trong khoảng 25-100°C, hợp chất được cấu tạo chủ yếu bởi anion hữu cơ kết hợp với cation hữu cơ/vô cơ hoặc ngược lại [1, 2]. Chính vì thế, chất lỏng ion khá đa dạng và cũng có thể thiết kế được chất lỏng ion với các tính chất mong muốn dựa trên sự thay đổi cấu trúc của cation hay anion. Điểm nổi bật của chất lỏng ion là có thể sử dụng như dung môi để hòa tan, tách chiết, sử dụng như xúc tác, phụ gia hay chất điện giải trong nguồn điện hóa học (pin nhiên liệu, pin sạc lithi) [3-5]. Chất lỏng ion chủ yếu gồm các ion nên ngoài khả năng có thể hòa tan các hợp chất phân cực thì có thể dẫn điện được dưới tác động của điện trường. Do vậy, chất lỏng ion có thể ứng dụng làm chất điện giải thương mại để thay thế các dung môi hữu cơ phân cực hiện nay đang là nguyên nhân chính dẫn đến gây cháy nổ trong pin sạc lithi-ion.

Chất lỏng ion có thể phân thành các nhóm chính trên cơ sở cation gồm có: pyrrolidinium, piperidinium, ammonium tứ cấp (quaternary ammonium), imidazolium... Các anion thường được sử dụng kết hợp để tạo nên chất lỏng ion ở nhiệt độ phòng như:

anion triflate, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, anion BETI. Trong đó, nhóm chất lỏng ion trên cơ sở ammonium tứ cấp, pyrrolidinium, imidazolium với anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide được nghiên cứu chủ yếu để ứng dụng làm môi trường điện giải. So với chất lỏng ion nhóm pyrrolidinium, imidazolium thì chất lỏng ion nhóm ammonium tứ cấp có độ bền oxy hóa khử tốt nhất, nhưng nhược điểm chính là độ nhớt thường lớn hơn so với chất lỏng ion khác. Để khắc phục nhược điểm lớn về độ nhớt, sự thay đổi cấu trúc cation/anion được xem xét để đạt được tối ưu về độ nhớt, độ dẫn và độ bền oxy hóa khử. Trong nghiên cứu này, sự thay đổi độ dài dây alkyl trên cation ammonium tứ cấp được xem xét ảnh hưởng đến tính chất hóa lý và điện hóa của chất lỏng ion tổng hợp, trên cơ sở kết hợp với các kết quả tính toán lượng tử về năng lượng liên kết HOMO và LUMO để giải thích mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất của chất lỏng ion.

Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp chất lỏng ion

Chất lỏng ion được tổng hợp qua hai giai đoạn chính là tạo muối halogenur ammonium tứ cấp và tạo chất lỏng ion thông qua phản ứng trao đổi của halogenur

*Tác giả liên hệ: Email: vodthanh@hcmus.edu.vn

The effect of cation structure to the physicochemical and electrochemical properties of quaternary ammonium ionic liquids

Summary

Ionic liquids (ILs) based on aliphatic quaternary ammonium cations and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions ($R_1R_2R_3R_4N^+TFSI^-$) are synthesized and physicochemically and electrochemically characterized for using as electrolytes in lithium-ion batteries. The alkyl ammonium cation structure was investigated by changing the alkyl chain length of R_1, R_2, R_3, R_4 alkyl substituents. The results of thermal properties (melting point, crystallization, and glass transition temperature), viscosity, ionic conductivity, and electrochemical stability combined with HOMO/LUMO calculation explained the cation structure - properties relation as well as predicted the optimized ionic liquids for replacing the conventional electrolytes in lithium-ion batteries.

***Keywords:* alkyl chain length, cation structure, ionic liquid, lithium-ion batteries, oxidation stability.**

***Classification number* 1.4**

ammonium tứ cấp và muối lithium. Quá trình tổng hợp và làm sạch chất lỏng ion nhóm ammonium tứ cấp được mô tả chi tiết trong nghiên cứu trước đây của M.L.P. Le và cộng sự [6].

Điều kiện phản ứng tốt nhất với hiệu suất tổng hợp chất lỏng ion có thể đạt được khoảng 90%. Chất lỏng ion sau khi tổng hợp sẽ được làm khan trong tủ sấy chân không Buchi ở nhiệt độ 100°C và bảo quản trong buồng chân không đối lưu khí Argon (hàm lượng nước và oxy được kiểm soát nhỏ hơn 5 ppm). Cơ cấu

của chất lỏng ion được xác định bằng phổ 1H -NMR, ^{13}C -NMR trong dung môi DMSO cho thấy chất lỏng ion tổng hợp có cấu trúc và độ tinh khiết đạt yêu cầu để ứng dụng làm chất điện giải trong pin sạc lithium.

Khảo sát tính chất hóa lý và điện hóa

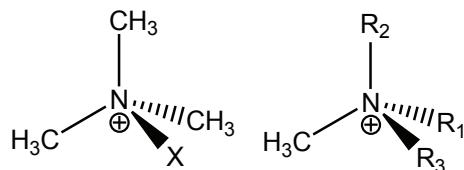
Tính chất nhiệt của chất lỏng ion gồm nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_c), nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g), nhiệt độ phân hủy (T_d) của chất lỏng ion được xác định bằng phương pháp đo nhiệt trọng lượng (TGA) trên thiết bị Q500 TA Instrument (Mỹ) và phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC) trên thiết bị 1 STAR METTLER TOLEDO (Thụy Sĩ). Tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút trong môi trường khí Nitơ (N_2).

Độ nhớt của chất lỏng ion được xác định bằng nhớt kế Ostwald CANON I50 ở nhiệt độ phòng. Phép đo độ nhớt được thực hiện trong buồng chân không đối lưu khí argon. Tỷ trọng của chất lỏng ion được xác định bằng phương pháp khối lượng ở nhiệt độ phòng, trên cân phân tích OHAUS (Mỹ) có độ chính xác 1 mg.

Tính chất điện hóa của chất lỏng ion và muối liti bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($LiTFSI$) được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic Voltammetry - CV) và phương pháp đo phóng xạ với dòng cố định (Galvanostatic cycling with Potential Limitation). Độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion và hệ điện giải được thực hiện trong hệ đo điện hóa gồm ba điện cực: điện cực làm việc là điện cực khối platin, đường kính 1 mm, điện cực so sánh là $Ag/AgNO_3$ (0,001M)/TPAB (0,01M), dung môi acetonitrile (giá trị thế là 0,548V so với điện cực hydrogen tiêu chuẩn và 3,548 so với điện cực Li^+/Li), điện cực đối là thanh platin. Đo độ dẫn bằng phương pháp tổng trở điện hóa, trong vùng tần số 10 mHz - 10^5 MHz, trên thiết bị điện hóa VSP 3B Biologic (Pháp) sử dụng phần mềm EC-Lab phiên bản v10.36.

Chất lỏng ion với cấu trúc cation ammonium tứ cấp $[N_{xyz}]^+$ được tính toán lý thuyết về năng lượng HOMO, LUMO bằng cách sử dụng phần mềm Gaussian kết hợp với một số phần mềm hóa học hỗ trợ khác như Gaussview (hình 1). Cấu trúc các cation ammonium tối ưu hóa bằng phương pháp Hartree-Fock (HF) và phương pháp phiếm hàm mật độ DFT cùng với bộ hàm cơ sở B3LYP/6311++G(2d,p). Từ cấu trúc đã được

tối ưu hóa tính năng lượng tổng, năng lượng điểm không (ZPE), mô men lưỡng cực, năng lượng HOMO, LUMO.



R1, R2, R3: có thể là metyl, etyl,...; X có thể là butyl, hexyl hay octyl

Hình 1: cấu trúc của cation ammonium tứ cấp

Kết quả và thảo luận

Tính chất nhiệt của chất lỏng ion

Các chất lỏng ion với cation ammonium tứ cấp mạch thẳng và anion bis(trifluoromethane sulfonyl) imide đã tổng hợp với hiệu suất cao gồm: N₁₁₂₃TFSI (83%); N₁₁₂₄TFSI (87%); N₁₁₂₅TFSI (97,5%); N₁₂₂₄TFSI (96%); N₁₂₂₅TFSI (100%); N₁₃₃₄TFSI (97%); N₁₃₃₅TFSI (98%). Các chất tổng hợp được định danh bằng ¹H-NMR, ¹³C-NMR và phổ LC-MS cho thấy sản phẩm sạch và đạt yêu cầu điện hóa.

Tính chất nhiệt của chất lỏng ion bao gồm nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_c), nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g) và nhiệt độ phân hủy (T_d) được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC) và nhiệt trọng lượng (TGA). Nhiệt độ nóng chảy của các chất lỏng ion phụ thuộc vào kích thước của cả cation lẫn anion, năng lượng liên kết liên phân tử, tính đối xứng trong cơ cấu cation, anion và độ tự do trong phân tử chất lỏng. Các chất lỏng có cùng anion, khi dây alkyl trên cation của chất lỏng ion amonium tứ cấp mạch thẳng càng lớn thì nhiệt độ nóng chảy càng giảm (bảng 1).

Bảng 1: các giá trị về nhiệt độ, độ nhớt, khối lượng riêng, độ dẫn ion của các chất lỏng ion nhóm ammonium tứ cấp

ILs	T _m /°C	T _d /°C	T _g /°C	Khối lượng riêng g.ml ⁻¹ , 30°C	Độ nhớt η/ mPa.s, 35°C	Độ dẫn ion σ/ mS.cm ⁻¹ , 35°C
N ₁₁₂₃ TFSI	-12	452	-66	1,4	55,7	3,3
N ₁₁₂₄ TFSI	-10	446	-	1,4	70,4	2,6
N ₁₁₂₅ TFSI	-8	403	-21	1,3	94,9	1,9
N ₁₂₂₄ TFSI	10	446	-43	1,4	85,0	2,8
N ₁₂₂₅ TFSI	-15	445	-	1,3	88,4	1,8
N ₁₃₃₄ TFSI	47	485	-14	1,2	289,0	0,7
N ₁₃₃₅ TFSI	-9	433	-72	1,2	269,0	0,7
1M LiPF ₆ /EC/DMC	-	-	-	1,2	3,1	4,5
EMITFSI [7]	-16	414	-35	1,5	24,9	2,4
Py ₁₄ TFSI [8]	-5	418	-87	1,4	81	2,6
PP ₁₄ TFSI [9]	-	408	-77	1,3	173	0,6

Chất lỏng amonium tứ cấp mạch thẳng tổng hợp với cation có tính bất đối xứng cao (N₁₁₂₃TFSI, N₁₁₂₄TFSI, N₁₁₂₅TFSI) làm cho nhiệt độ nóng chảy (T_m) thấp hơn đáng kể so với cấu trúc có tính đối xứng (N_{122x}, N_{133x}TFSI). Cụ thể trong kết quả phân tích của M.L.P. Le và các cộng sự [6], các chất ILs có tính đối xứng cao như N₁₁₁₂TFSI (T_m = 109°C); N₁₁₁₆TFSI (T_m = 32°C) hay N₁₂₂₂TFSI (T_m = 129°C) thì nhiệt độ nóng chảy sẽ lớn hơn các ILs khác. Các chất lỏng ion đều bị phân hủy ở nhiệt độ rất cao (> 350°C). Kết quả phân tích nhiệt cho thấy các chất lỏng ion với cation của nhóm amonium tứ cấp mạch thẳng đã tổng hợp đều có nhiệt độ phân hủy rất lý tưởng (lớn hơn 400°C), trong khi các chất điện giải thông thường nhiệt độ phân hủy thấp hơn do sử dụng các dung môi hữu cơ dễ bay hơi và không bền nhiệt.

Khi tăng chiều dài dây alkyl của cùng một cấu trúc cation thì nhiệt độ phân hủy giảm: N₁₁₂₃TFSI (T_d = 452°C); N₁₁₂₄TFSI (T_d = 446°C); N₁₁₂₅TFSI (T_d = 403°C). Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của M.L.P. Le và các cộng sự [6] về các ILs như N₁₁₁₄TFSI (T_d = 400°C); N₁₁₁₆TFSI (T_d = 395°C); N₁₁₁₈TFSI (T_d = 380°C). Khi kích thước cation hoặc anion tăng thì nhiệt độ phân hủy sẽ tăng. So sánh với ILs imidazolium (EMI) hay ILs pyrrolidinium (Py_{1x}) thì ILs amonium tứ cấp bền nhiệt hơn; nhiệt độ phân hủy của EMITFSI (T_d = 414°C) và Py₁₄TFSI (T_d = 418°C).

Độ dẫn và độ nhớt của chất lỏng ion

Nhìn chung độ nhớt của ILs với cation là amonium tứ cấp mạch thẳng đều lớn hơn so với chất điện giải thương mại LiPF₆/EC-DMC (1:1) (η = 3,1 mPa.s). Độ nhớt chủ yếu bị chi phối bởi lực Vanderwaal và liên kết hydro. Chiều dài dây alkyl trên cation càng tăng hoặc kích thước anion càng lớn dẫn đến tăng độ nhớt của ILs tăng do sự gia tăng khối lượng phân tử và lực tương tác Vanderwaal. Cụ thể như trong cùng nhiệt độ 30°C, ILs N₁₁₂₃TFSI có (η = 55,7 mPa.s), ILs N₁₁₂₄TFSI có (η = 70,4 mPa.s) và N₁₁₂₅TFSI có (η = 94,9 mPa.s).

Ngoài ra độ nhớt còn bị ảnh hưởng bởi tính đối xứng với các ion, nhiệt độ và chất phụ gia. Khi dây alkyl của cation ở dạng càng đối xứng thì độ nhớt càng cao và theo dự đoán là độ nhớt sẽ giảm khi tăng

hiệt độ. Ngoài ra sự biến đổi độ nhớt tương thích với nhiệt độ bắt đầu kết tinh (T_c): cụ thể với N_{1225} TFSI ($T_c = -14,7^\circ\text{C}$) có độ nhớt là 88,4 mPa.s; N_{1124} TFSI ($T_c = -22,1^\circ\text{C}$) có độ nhớt là 70,0 mPa.s.

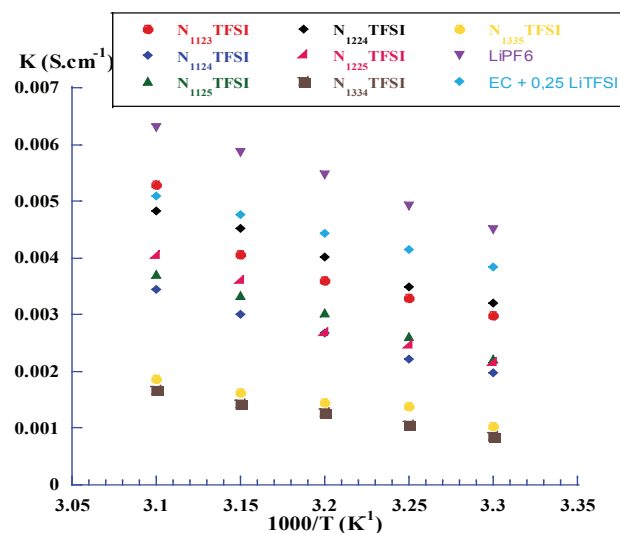
Như đã biết, độ nhớt cao làm hạn chế khả năng di chuyển của các ion trong hệ điện giải. Tuy nhiên, có thể làm giảm độ nhớt bằng việc thay đổi cấu trúc cation hoặc anion, cụ thể là (i) thay đổi chiều dài dây alkyl: theo tham khảo về độ nhớt ở 20°C của một số chất lỏng ion cho thấy N_{1114} TFSI là 148,0 mPa.s; N_{1116} TFSI là 205,0 mPa.s; N_{1118} TFSI là 257,0 mPa.s; N_{1123} TFSI là 82,0 mPa.s [6]; (ii) hòa tan ILs với một lượng nhỏ dung môi phân cực xác định mà không làm ảnh hưởng đến tính chất bền nhiệt của ILs; (iii) phối trộn các chất lỏng ion khác nhau có độ nhớt thấp hơn với tỷ lệ nhất định cũng làm giảm độ nhớt của chất lỏng ion mong muốn.

Độ nhớt và độ dẫn ion có mối liên hệ chặt chẽ với nhau. So với các chất điện giải thương mại thì chất lỏng ion có độ dẫn điện riêng thấp do độ nhớt cao. Yếu tố độ dẫn của chất lỏng ion phụ thuộc lớn vào bản chất của cả cation và anion. Trên cùng cấu trúc cation, dây alkyl trên cation càng dài thì độ dẫn điện càng thấp, điều này do ngoài tương tác tĩnh điện còn có sự tăng về lực Vanderwaals giữa các phân tử lượng với nhau, làm giảm độ tự do và tốc độ di chuyển của các ion mang điện. Kích thước của các cation và anion lớn nên linh độ ion của chúng giảm đi so với các ion có kích thước nhỏ.

Các kết quả về độ dẫn điện của ILs trên hoàn toàn tương thích với các giá trị độ nhớt đã đo, tức là các ILs có độ nhớt thấp thì độ dẫn sẽ cao. Chất lỏng ion N_{1123} TFSI và ILs N_{1124} TFSI có độ dẫn gần với các chất điện giải thông thường, còn các ILs còn lại có độ dẫn điện thấp hơn. Nhìn chung, các ILs amonium tứ cấp mạch thẳng có dây alkyl càng dài, cấu trúc càng đối xứng thì độ dẫn càng thấp so với ILs ammonium tứ cấp mạch vòng (piperidinium hay pyrrolidinium) và chất điện giải thương mại (bảng 1).

Bên cạnh yếu tố độ nhớt, nồng độ ion, độ dẫn còn phụ thuộc đáng kể vào nhiệt độ, nhiệt độ càng cao độ dẫn càng tăng. Nhiệt độ tăng thì độ dẫn điện tăng nhanh do sự giảm độ nhớt và tăng tốc độ chuyển động

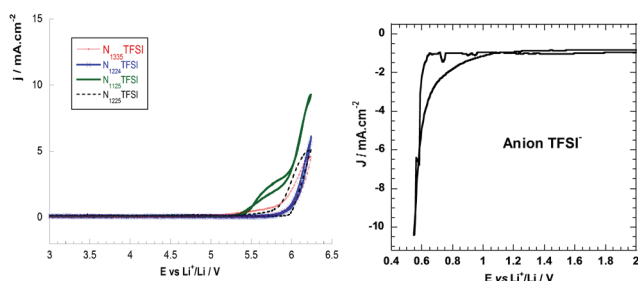
của các ion. Các ion chuyển động nhanh dễ dàng bứt ra khỏi tương tác tĩnh điện để chuyển động về phía của từ trường. Sự phụ thuộc độ dẫn điện vào nhiệt độ của các ILs được thể hiện trong hình 2.



Hình 2: độ dẫn ion theo nhiệt độ của các chất lỏng ion amonium tứ cấp mạch thẳng

Độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion kết hợp với tính toán lượng tử HOMO và LUMO

Độ bền oxy hóa khử của chất điện giải là yếu tố quan trọng quyết định đến vùng thế hoạt động cũng như dung lượng và tuổi thọ của pin. Để chất lỏng ion có thể sử dụng làm chất điện giải trong pin sạc thì cửa sổ điện hóa phải lớn và phù hợp với vùng thế hoạt động của vật liệu điện cực. Cửa sổ điện hóa được xác định là thế giới hạn khử (E_{cathodic}) và thế giới hạn oxy hóa (E_{anodic}) của chất lỏng ion. Thông thường, độ bền khử do anion quyết định, đối với anion TFSI thì độ bền khử trong khoảng $0,9 \pm 0,1$ V với Li^+/Li . Độ bền oxy hóa do cấu trúc cation quyết định. Giới hạn bền oxy hóa của chất lỏng ion (E_{anodic}) được xác định ở mật độ dòng 5 mA.cm^{-2} . Các chất lỏng ion amonium tứ cấp mạch thẳng có độ bền oxy hóa rất lý tưởng, đường thế khá ổn định trong vùng thế từ 3,5 V đến 6,4 V so với thế Li/Li^+ (bảng 2). Đây là vùng thế an toàn cho việc sử dụng các chất lỏng ion làm chất điện giải trong pin sạc. Khi tăng chiều dài dây alkyl của cation thì độ bền oxy hóa có xu hướng giảm đi (hình 3). Hai chất lỏng ion có cửa sổ bền oxy hóa khử cao nhất là N_{1123} TFSI và N_{1124} TFSI.



Hình 3: đường cong quét thế vòng tuần hoàn (CV) trên điện cực làm việc platinum ($d = 25 \text{ mm}$) ở tốc độ quét thế 1 mV.s^{-1} của chất lỏng ion ammonium tứ cấp mạch thẳng và so sánh với chất điện giải thương mại

Bảng 2: thế bền oxy hóa (E_{anodic}) của các chất lỏng ion ammonium tứ cấp so sánh với chất lỏng ion ammonium tứ cấp mạch vòng và chất điện giải thương mại

ILs	E_{anodic} (V) (vs Li^+/Li)
$\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (1:1)	6,2
$\text{N}_{1123}\text{TFSI}$	6,2
$\text{N}_{1124}\text{TFSI}$	6,2
$\text{N}_{1125}\text{TFSI}$	6,1
$\text{N}_{1224}\text{TFSI}$	6,1
$\text{N}_{1225}\text{TFSI}$	6,0
$\text{N}_{1334}\text{TFSI}$	-
$\text{N}_{1335}\text{TFSI}$	5,9
$\text{Py}_{13}\text{TFSI}$ [8]	5,7
$\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ [8]	5,7
$\text{PP}_{13}\text{TFSI}$ [9]	6,2
$\text{PP}_{14}\text{TFSI}$ [9]	6,2

So với chất điện giải thương mại LiPF_6 thì độ bền oxy hóa của các ILs ammonium tứ cấp mạch thẳng có giá trị tương đương đến lớn hơn và mật độ dòng thì lại thấp hơn. Nhìn chung các ILs ammonium tứ cấp mạch thẳng có độ bền oxy hóa ổn định, lớn hơn 5,5 V với Li^+/Li , là chất điện giải đầy tiềm năng. Sự ổn định về mặt điện hóa phụ thuộc vào chiều dài dây alkyl và kích thước cation.

Để giải thích độ bền oxy hóa khử của các chất lỏng ion, xác định giá trị HOMO của các chất lỏng ion với cấu trúc hình học thẳng hàng. Kết quả tính toán lượng tử bởi công cụ phần mềm Gaussian, phương pháp Hartree-Fock (HF) và Density Function Theory (DFT) và các bộ hàm cơ sở 6-311++G(3df,2p). Giá trị HOMO và LUMO của chất lỏng ion được trình bày ở bảng 3.

Giá trị năng lượng HOMO có mối quan hệ tương quan với độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion khi thay đổi cấu trúc cation. Sự ổn định về mặt điện hóa sẽ cao khi giá trị HOMO thấp.

Nhận thấy các giá trị HOMO tính toán (bảng 3) phụ thuộc vào chiều dài dây alkyl của cation ammonium. Chất lỏng ion $\text{N}_{1123}\text{TFSI}$, $\text{N}_{1224}\text{TFSI}$ có giá trị HOMO lần lượt là -0,4377, -0,4314 và độ bền oxy hóa phù hợp với kết quả thực nghiệm là 6,2 V và 6,1 V. Như vậy dựa vào kết quả ta có thể dự đoán giá trị HOMO của các ILs phải biến đổi theo quy luật tăng dần từng dây ILs $\text{N}_{1123} < \text{N}_{1124} < \text{N}_{1125}$; $\text{N}_{1124} < \text{N}_{1224} < \text{N}_{1225} < \text{N}_{1335}$; $\text{N}_{1125} < \text{N}_{1225} < \text{N}_{1335}$. Kết quả độ ổn định điện hóa đã đo đối với ILs trên có giá trị tương thích với quy luật biến đổi giá trị năng lượng HOMO.

Bảng 3: giá trị HOMO và LUMO tính toán cho các chất lỏng ion có cấu trúc cation thay đổi về độ dài dây alkyl

Cấu trúc cation	Tên ILs	M (g/mol)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Band gap	HOMO
	$[\text{N}_{1114}]^+$ $\text{N}_{1114}\text{TFSI}$	396,37	-0,4394	-0,0940	0,3454	
	$[\text{N}_{1123}]^+$ $\text{N}_{1123}\text{TFSI}$	396,33	-0,4377	-0,0906	0,3471	
	$[\text{N}_{1233}]^+$ $\text{N}_{1233}\text{TFSI}$	424,43	-0,4323	-0,0896	0,3427	
	$[\text{N}_{1224}]^+$ $\text{N}_{1224}\text{TFSI}$	424,43	-0,4314	-0,0886	0,3428	

Kết luận

Chất lỏng ion trên cơ sở muối ammonium tứ cấp được tổng hợp thành công với hiệu suất cao và đạt yêu cầu về tính chất điện hóa định hướng ứng dụng trong pin lithi-ion. Sự thay đổi chiều dài dây alkyl trên cấu trúc cation cho thấy sự thay đổi về tính chất nhiệt, độ nhớt, độ dẫn, độ bền oxy hóa khử giúp khẳng định mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất của chất lỏng ion. Trên cơ sở tính toán lượng tử về năng lượng liên kết HOMO và LUMO cũng cho thấy sự thay đổi độ dài dây alkyl của cấu trúc cation đến độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion. Như vậy, có thể dự đoán và đưa ra thiết kế về cấu trúc chất lỏng ion để đạt được các tính chất hóa lý và điện hóa như mong muốn dựa trên tính toán lượng tử. Chất lỏng ion có sự bất đối xứng cao và

chiều dài dây alkyl ngắn nhất là N₁₁₂₃TFSI cho kết quả về độ nhớt, độ dẫn và độ bền oxy hóa tốt nhất cho thấy có tiềm năng ứng dụng làm chất điện giải trong pin sạc lithi-ion.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện với sự tài trợ kinh phí từ Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh thông qua nhiệm vụ thường xuyên mã số TX2016-18-04. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

- [1] P. Wasserscheid (2010), *Handbook of Green Chemistry: Ionic Liquids*, Wiley, Weinheim, 6.
- [2] Y. Wang, W.H. Zhong (2015), "Development of electrolytes towards achieving safe and high-performance energy storage devices: A review", *Chem. Electro. Chem.*, **2**(1), pp.22-36.
- [3] R.D. MacFarlane, M. Forsyth, C. Patrick, Howlette, J.M. Pringle, S. Jiazeng, G. Annat, W. Neil, E.I. Izgorodina (2007), "Ionic liquids in Electrochemical devices and processes : Managing Interfacial Electrochemistry", *Acc. Chem. Res.*, **40**, pp.1165-1173.
- [4] L. Lombardo, S. Brutti, M.A. Navarra, S. Panero, P. Reale (2013), "Mixtures of ionic liquid e Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, **227**, pp.8-14.
- [5] V. Chakrapani, F. Rusli, M.A. Filler, P.A. Kohl (2011), "Quaternary ammonium ionic liquid electrolyte for a silicon nanowire-based lithium ion battery", *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, pp.22048.22053.
- [6] M.L.P. Le, F. Alloin, P. Strobel, J.C. Lepretre, C.P. Valle, P. Judeinstein (2010), "Structure-properties relationships of lithium electrolytes based on ionic liquid", *Journal of Physical Chemistry B*, **114**, pp.894-903.
- [7] M.L.P. Le, F. Alloin, T.N. Anh, N.H.K. Ngo, T.G. Nguyen, V.M. Tran (2015), "Green innovative electrolyte based on quaternary ammonium ionic liquids for achieving safe and high performance lithium battery", *The 4th Analytical Vietnam Conference, Conference proceeding*, Ho Chi Minh city, pp.15-16.
- [8] M.L.P. Le, F. Alloin, P. Strobel (2011), "Electrolyte base on fluorinated cyclic quaternary ammonium ionic liquids for lithium battery", *Ionics*, **18**, pp.1-9.
- [9] K.V. Phan, V.M. Tran, N.A. Nguyen, T.G. Nguyen, M.L.P. Le (2014), "Tổng hợp và khảo sát tính chất hóa lý điện hóa của chất lỏng ion imidazolium làm hệ điện giải trong pin sạc lithi", *Tạp chí Hóa học*, **52 (6B)**, pp.21-25.