**TRANG THÔNG TIN LUẬN ÁN**

Tên đề tài luận án: **Tổng hợp và đánh giá tính chất điện hoá của vật liệu cấu trúc lớp NaMM’O2 (M, M’ là Mn, Fe, Co) và NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2 làm điện cực dương cho pin sạc Na-ion**

Ngành: Hoá lý thuyết và Hoá lý

Mã số ngành: 62440119

Họ tên nghiên cứu sinh: NGUYỄN VĂN HOÀNG

Khóa đào tạo: 2016

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. TRẦN VĂN MẪN
2. PGS.TS. LÊ MỸ LOAN PHỤNG

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG.HCM

**1. TÓM TẮT NỘI DUNG LUẬN ÁN**:

Trong hơn một thập kỷ trở lại đây, các nghiên cứu pin sạc Na-ion (NIB) đã đạt được nhiều kết quả hứa hẹn và dần dần tiến tới thương mại hóa. Vật liệu oxide kim loại cấu trúc lớp là đối tượng tiềm năng để làm vật liệu điện cực cho NIB do khả năng điều chỉnh linh hoạt các đặc trưng điện hóa như dung lượng, thế hoạt động, độ bền chu kỳ… dựa vào việc thay đổi thành phần kim loại. Các kim loại Fe, Ni, Co và Mn vẫn đang được sử dụng rộng rãi trong thành phần các vật liệu điện cực dương. Tuy nhiên, việc sử dụng Co ngày càng giảm do độc tính và giá thành đắt của nó. Bên cạnh đó, hệ Ni-Mn-Co đang là xu hướng trong nghiên cứu phát triển pin sạc Li-ion do đó là đối tượng tiềm năng của NIB.

Trong luận án này, quá trình tổng hợp và tính năng điện hoá của các vật liệu điện cực cũng như pin hoàn chỉnh đã được khảo sát. Trọng tâm nghiên cứu là các vật liệu NaFe0,5Co0,5O2 và NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2, là những vật liệu cho hiệu năng tốt, hoạt động ổn định với số chu kỳ hoạt động lớn. Vật liệu NaFe0,5Co0,5O2 được tổng hợp có cấu trúc lớp dạng O3 và gần như không có pha tạp. Tính năng điện hoá của vật liệu khá tốt và được cải tiến khi sử dụng Cu thay thế một phần Fe để tạo thành vật liệu NaFe0,45Co0,5Cu0,05O2, cụ thể là dung lượng tăng từ 121 mAh/g lên 131 mAh/g và tốc độ phóng sạc được tăng cường. Do đó, vật liệu pha tạp có tính năng vượt trội hơn vật liệu không pha tạp. Trong khi đó, vật liệu NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2 được tổng hợp vẫn có thành phần nhiều pha nhưng có đường cong phóng sạc tương tự pha hoạt tính O3. Dung lượng của vật liệu đạt 110-120 mAh/g và duy trì ổn định sau nhiều chu kỳ trong các loại chất điện giải chứa dung môi carbonate. Ngoài ra, màng điện cực NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2 còn được tổng hợp từ quá trình điện hoá trao đổi ion Li+/Na+, cấu trúc của vật liệu có sự chuyển đổi từ O3-LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 sang O3-NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2 trong quá trình trao đổi ion và khi hoạt động trong pin Na-ion.

 Pin hoàn chỉnh được lắp sử dụng các vật liệu NaFe0,5Co0,5O2 và NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2 làm cathode có thể hoạt động được. Các phương pháp cải thiện hiệu năng của pin cũng được trình bày cụ thể trong luận án. Kết quả khảo sát cho thấy việc đan cài trước vào anode carbon cứng bằng phương pháp điện hoá và hoá học có thể giúp cải thiện hiệu năng của pin hoàn chỉnh nhờ khả năng tăng hiệu suất Coulomb, tuy nhiên carbon cứng thuần vẫn có thể dùng làm anode cho pin hoàn chỉnh

**2. NHỮNG KẾT QUẢ MỚI CỦA LUẬN ÁN**:

Luận án đã trình bày nghiên cứu khá đầy đủ và khoa học về việc tối ưu quy trình tổng hợp và đánh giá tính chất điện hoá của các vật liệu. Các kết quả chính của luận án bao gồm:

* Chứng tỏ sự hiệu quả của phương pháp làm nguội nhanh trong môi trường khí argon của buồng thao tác chân không (glovebox) để tăng độ kết tinh và ngăn chặn sự chuyển pha không mong muốn của vật liệu, từ đó tổng hợp được các vật liệu có thành phần pha mong muốn là O3 hoặc P2.
* Thành công trong việc tổng hợp pha O3 trong vật liệu NaFe0,5Co0,5O2 và NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2 nhờ thay đổi điều kiện nung và làm nguội.
* Tổng hợp vật liệu NaFe0,45Cu0,05Co0,5O2 (NFCCu) có hiệu năng cao hơn vật liệu không pha tạp: dung lượng cao hơn, khả năng phóng sạc với tốc độ dòng cao hơn. Ảnh hưởng của việc thay thế đến cấu trúc và hệ số khuếch tán ion Na+ được nghiên cứu bằng kỹ thuật CV, GITT và XRD *ex situ*.
* Khẳng định lại vai trò của các pha P3, O1, O3, P2 đối với đường cong phóng sạc đặc trưng và hiệu năng của vật liệu NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2. Ngoài ra, sự chuyển đổi từ cấu trúc O3-LiNMC sang O3-NaNMC khi thay thế ion Li+ trong LiNMC bằng ion Na+ bằng phương pháp điện hoá cũng được làm sáng tỏ bằng phương pháp XRD.
* Đánh giá hiệu năng của pin hoàn chỉnh carbon cứng (HC) | | NaFe0,45Cu0,05Co0,5O2 và
HC || NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2 với các dạng anode gồm HC thuần và HC được đan cài điện hoá và hoá học. Pin có khả năng cung cấp dung lượng cao nhất khoảng 85 mAh/g và duy trì được 39% dung lượng sau 50 chu kỳ.

**3.** **CÁC ỨNG DỤNG/ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG THỰC TIỄN HAY NHỮNG VẤN ĐỀ CÒN BỎ NGỎ CẦN TIẾP TỤC NGHIÊN CỨU**

Kết quả của luận án đóng góp vào cơ sở dữ liệu về tính năng điện hoá của vật liệu cấu trúc lớp, phục vụ cho việc lựa chọn vật liệu và cải tiến vật liệu. Bên cạnh đó, các kết quả của pin hoàn chỉnh có thể là cơ sở cho các cải tiến nhằm tăng độ bền và mật độ năng lượng của pin.

Các vật liệu NaFe0,45Co0,5Cu0,05O2 và NaMn0,5Co0,5O2 có tiềm năng trở thành vật liệu điện cực cho pin Na-ion, cần tiếp tục hoàn thiện quy trình lắp ráp pin hoàn chỉnh đối với các vật liệu trên.

|  |  |
| --- | --- |
| **TẬP THỂ CÁN BỘ HƯỚNG DẪN**(Ký tên, họ tên)**Trần Văn Mẫn****Lê Mỹ Loan Phụng** | **NGHIÊN CỨU SINH**(Ký tên, họ tên)**Nguyễn Văn Hoàng** |

**XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO**

**HIỆU TRƯỞNG**

**THESIS INFORMATION**

Thesis title: **Synthesis and electrochemical characterization of layered oxides NaMM’O2 (M, M’ là Mn, Fe, Co) và NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2 as cathode material for Na-ion batteries.**

Speciality: Theoretical and Physical Chemistry

Code: 62440119

Name of PhD Student: NGUYEN VAN HOANG

Academic year: 2016

Supervisor:

1. Assoc. Prof. TRAN VAN MAN, PhD

2. Assoc. Prof. LE MY LOAN PHUNG, PhD

At: VNUHCM - University of Science

**1. SUMMARY**:

Over past decade, the researches on Na-ion batteries (NIB) have gain remarkable milestones that promote great efforts to commericallize the NIB. The layered structure oxides are impressing as the electrochemical features such as specific capacity, operation voltage, cycling stability… are easily adjusted by changing the composition. Fe, Ni, Co and Mn are popular elements in deversity of cathode materials. Howerver, the use of Co should be avoid due to its high cost and toxic. Besides, Ni-Mn-Co system is trending in research and development of the Li-ion batteries thus it also potential cadidate for NIB.

 In this work, the synthesized process and electrochemical properties of the synthesized materials are investigated. The focus of invesitigation is on the materials NaFe0,5Co0,5O2 and NaNi1/3Mn1/3Co1/3O2 (NaNMC) that showed good performance, stable cycling ability over numerous cycles. NaFe0,5Co0,5O2 material exhibited O3 layered structure with very low impurities content. The electrochemical properties are even improved when using Cu to substitute for Fe to obtain NaFe0,45Co0,5Cu0,05O2, for instance, the specific capacity increase from 121 mAh/g to 131 mAh/g and the superior rate capability is also gained. Thus, the doped materials are better than the origin materials. Meanwhile, NaNMC material exhibited complex phase component that including 2-3 phases intergrowth but the typical voltage profiles are recognized that the same as O3 phase. The material displayed specific capacity of 110-120 mAh/g in various electrolyte formulars. Furthermore, the NaNMC electrode is also obtained by electrochemical Li+/Na+ ion exchange. The phase transition from O3-LiNMC to O3-NaNMC was noticed during ion exchange process or working in Na-ion batteries.

 Full-cells were assembled using NaFe0,5Co0,5Cu0,05O2 and NaNMC as cathodes are capable of charging and discharging. The methods that improved the performance of the cells are also presented in the thesis. The results showed that presodiation by both electrochemical and chemical routes are essential to imrprove Coulombic efficiency, but bare hard carbon is not a bad anode for full-cells.

**2. NOVELTY OF THESIS**:

The investigation on optimizing and evalution of electrochemical properties of the materials is presented relative plainly and scientificially. The main results are detailed as following:

* Demonstrating the effectiveness of cooling in argon atmosphere of glovebox to increase degree of crystallinity and prevent unexpected phase transition, thus the materials with O3 and P2 active phase could be obtained.
* Success in synthesized of O3-NaFe0,5Co0,5O2 and O3-contented NaNMC under suitable calcination and cooling condition.
* NaFe0,45Cu0,05Co0,5O2 exhibited higher performance than the origin material, including higher specific capacity, higher rate capability. The impact of doping to the structure and Na+ ion diffusion was investigated by cyclic voltammetry, GITT and XRD *ex situ*.
* Confirm the effect of phase component P3, O1, O3 and P2 to the featured electrochemical properties and performance of NaNMC. The phase transtion from O3-LiNMC to O3-NaNMC was examined by XRD technique.
* Evaluating the performance of full-cells hard carbon (HC) || NaFe0,45Cu0,05Co0,5O2 and HC || NaNMC, in which anode are either bare HC, chemical presodiated HC or electrochemical presodiated HC. The cell with NaFe0,45Cu0,05Co0,5O2 cathode delivered capacity of 85 mAh/g and 39% capacity retented after 50 cycles.

**3**. **APPLICATIONS/ APPLICABILITY/ PERSPECTIVE**

The electrochemical charactierization of the synthesized materials is helpfully contribuited to material screening and improvement strategy of the orginal materials. Besides, full-cell assembly is hopful that attracting more attention and encourage advanced investigations.

The materials NaFe0,45Co0,5Cu0,05O2 and NaMn0,5Co0,5O2 could be promising cathode materials for Na-ion, so furthur investigation on improving performance of the cells using the above materials as cathodes is essential.

|  |  |
| --- | --- |
|  **SUPERVISOR****Tran Van Man****Le My Loan Phung** | **PhD STUDENT****Nguyen Van Hoang** |

**CERTIFICATION**

**UNIVERSITY OF SCIENCE**

**PRESIDENT**