**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**



**Trần Văn Hùng**

**KHẢO SÁT TÍNH CHẤT TRAO ĐỔI VÀ TÍCH TRỮ ION CỦA VẬT LIỆU TiO2 CẤU TRÚC NANO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY**

**Ngành:** **Vật lỹ kỹ thuật**

**HÀ NỘI - 2015**

`

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

**Trần Văn Hùng**

**KHẢO SÁT TÍNH CHẤT TRAO ĐỔI VÀ TÍCH TRỮ ION CỦA VẬT LIỆU TiO2 CẤU TRÚC NANO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY**

**Ngành:** **Vật** **lỹ kỹ thuật**

**Cán bộ hướng dẫn:** **TS. Phạm Duy Long**

*(ký tên)*

**HÀ NỘI - 2015**

**Lời cảm ơn!**

Đầu tiên tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất tới người thầy trực tiếp hướng dẫn tôi thực hiện khóa luận TS. Phạm Duy Long. Bằng những kiến thức, kinh nghiệm và sự nhiệt tình của Thầy đã giúp tôi hoàn thành khóa luận này.

Tôi muốn gửi những lời cảm ơn chân thành đến các anh, chị trong phòng Vật liệu và Linh kiện Năng lượng – Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn Lâm Khoa Học và Công nghệ Việt Nam đã tận tình giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho em trong thời gian thực hiện đề tài.

Lời cảm ơn tiếp theo dành cho các thầy, các cô trong Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ nano đã tạo điều kiện để em có thể thực hiện đề tài này.

Gửi lời cảm ơn đến anh Tấn, chị Phượng những người cũng thực hiện các đề tài khác nhau tại Phòng Vật liệu và linh kiện Năng lượng đã có những sự giúp đỡ trong quá trình làm thực nghiệm.

Cuối cùng là những lời yêu thương và lòng biết ơn con xin gửi đến bố, mẹ và gia đình mình. Chính sự tin tưởng và chăm lo mà gia đình đã dành cho con là động lực giúp con có thể theo học và vững bước trên con đường mà con đã chọn.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Hà nội, ngày 21 tháng 05 năm 2015  Trần Văn Hùng |

**Tóm tắt**

**Tóm tắt:** Hiện nay, với sự phát triển mạnh mẽ của thế giới nhu cầu năng lượng tăng cao và việc sử dụng các nguồn nhiên liệu truyền thống dần cạn kiệt và ô nhiễm môi trường. Hơn nữa, các thiết bị di động ngày một thông minh phục vụ đời sống con người đòi hỏi nguồn dự trữ năng lượng lớn. Công nghệ pin ion liti được đánh giá là một công nghệ tốt nhất có thể đảm bảo được yêu cầu dự trữ năng lượng lớn trên. Trong khi đó nền tảng của công nghệ này chính là các vật liệu có khả năng tích trữ ion liti và vật liệu TiO2 có cấu trúc dây nano có khả năng ứng dụng cao vào lĩnh vực này. Thật vậy, với cấu trúc này chúng có những ưu điểm như diện tích bề mặt lớn, độ giãn nở thể tích nhỏ và thân thiện với môi trường hoàn toàn phù hợp làm điện cực trong pin tích trữ ion. Trong bài luận văn này, tôi chế tạo màng TiO2 có cấu trúc dây nano bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng làm điện cực trong pin tích trữ ion liti với đặc điểm cấu trúc là các sợi cỡ nano (15 – 20 nm) đan xen nhau có độ xốp tốt. Qua đó tôi đã khảo sát sự ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ lên đặc điểm màng và tính chất tích trữ ion.

***Từ khóa:*** *pin ion lili***,** *pin tích trữ ion*,*TiO2 nano dây, điện cực TiO2*

**Lời cam đoan**

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của bản thân, được xuất phát từ yêu cầu phát sinh trong công việc để hình thành hướng nghiên cứu. Các số liệu có nguồn gốc rõ ràng tuân thủ đúng nguyên tắc và kết quả trình bày trong luận văn được thu thập được trong quá trình nghiên cứu là trung thực chưa từng được ai công bố trước đây.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Hà Nội, ngày 21 tháng 05 năm 2015  Tác giả luận văn  Trần Văn Hùng |

**Mục Lục**

[Danh Mục VI](#_Toc419536374)

[Mở đầu 1](#_Toc419536375)

[1. Lý do chọn đề tài 1](#_Toc419536376)

[2. Mục đích của đề tài 2](#_Toc419536377)

[3. Nhiệm vụ nghiên cứu 2](#_Toc419536378)

[4. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu 2](#_Toc419536379)

[5. Phương pháp nghiên cứu 2](#_Toc419536380)

[6. Ý nghĩa của đề tài 2](#_Toc419536381)

[Chương 1: Tổng quan về pin tích trữ ion Liti. 3](#_Toc419536382)

[1.1. Quá trình hình thành và phát triển pin tích trữ ion liti. 3](#_Toc419536383)

[1.2. Pin tích trữ ion liti. 4](#_Toc419536384)

[1.3. Nguyên lý làm việc của pin ion liti. 6](#_Toc419536385)

[1.4. Vật liệu làm điện cực 8](#_Toc419536386)

[1.4.1. Vật liệu cathode 8](#_Toc419536387)

[1.4.2. Vật liệu anode 12](#_Toc419536388)

[Chương 2: Thực nghiệm. 24](#_Toc419536389)

[2.1. Các phương pháp thực nghiệm. 24](#_Toc419536390)

[2.1.1. Phương pháp thủy nhiệt. 24](#_Toc419536391)

[2.1.2. Phương pháp phún xạ. 25](#_Toc419536392)

[2.2. Các phương pháp phân tích vật liệu. 28](#_Toc419536393)

[2.1.1. Các phương pháp phân tích cấu trúc. 28](#_Toc419536394)

[2.2.2. Phương pháp phân tích tính chất điện hóa. 32](#_Toc419536395)

[2.3. Quy trình chế tạo điện cực TiO2. 34](#_Toc419536396)

[Chương 3: Kết quả và thảo luận. 36](#_Toc419536397)

[3.1. Đặc điểm tính chất và cấu trúc màng TiO2. 36](#_Toc419536398)

[3.1.1. Đặc điểm cấu trúc của màng TiO2 36](#_Toc419536399)

[3.2. Tính Chất quang của màng TiO2 39](#_Toc419536400)

[3.3. Ảnh hưởng của điều kiện công nghệ lên hình thái học màng TiO2 40](#_Toc419536401)

[3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NaOH 40](#_Toc419536402)

[3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt 41](#_Toc419536403)

[3.3.3. Ảnh hường nhiệt độ thủy nhiệt 42](#_Toc419536404)

[3.4. Tính chất điện hóa. 43](#_Toc419536405)

[3.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH tới đường đặc trưng C-V của màng TiO2 44](#_Toc419536406)

[3.4.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt tới đường đặc trưng C-V của các màng 45](#_Toc419536407)

[Kết luận 48](#_Toc419536408)

[Các bài đã báo cáo 49](#_Toc419536409)

[Tài liệu tham khảo 50](#_Toc419536410)

# Danh Mục

|  |  |
| --- | --- |
| **Chữ cái viết tắt**  CV  CNTs  EC  FTO  PC  SEI  SWCNT  **Ký hiệu**  DLi  d  E  F  Lion  μ  τ  λ  θ  **Thuật ngữ dịch từ tiếng Anh**  Sự gài vào  Hiệu suất chuyển đổi năng lượng  Khả năng nạp/xả tối đa  Quá trình gài ion liti  Quá trình giải phóng ion liti | Cyclic Voltammetry  Carbon nanotube  Ethylene carbonat  Fluorine doped Tin Oxide  Propylene carbonate  Surface electrolyte interface  Single wall carbon nanotube  Hệ số khuếch tán ion liti  Khoảng cách giữa các lớp nguyên tử  Điện thế của pin  Hằng số Faraday  Chiều dài khuếch tán ion liti  Thế hóa chuẩn so với hydro  Thời gian gài đặc trưng  Bước sóng chùm tia X tới  Góc tới  Intercalation  Cycling performance  Rate capability  Lithiation  Delithiation |
| **Hình vẽ**  ***Chương 1***  *Hình 1.1: Biểu đồ so sánh mật độ năng lượng của các loại pin*  *Hình 1.2: Cơ chế hoạt động của pin ion Li+*  *Hình 1.3: Sự biểu diễn của mật độ năng lượng và thế thế điện hóa theo thực nghiệm và lý thuyết*  *Hình 1.4: Cấu trúc tinh thể của LiCoO2*  *Hình 1.5: Cấu trúc tinh thể của vật liệu spinel LiMn2O4 (a) và sự khuếch tán của ion Li+(b)*  *Hình 1.6: (a) Cấu trúc của LiFePO4 và (b) pha tavorite của LiFeSO4F*  *Hình 1.7: Giản đồ minh họa điện cực anode hoạt động trong pin ion liti*  *Hình 1.8: Cấu trúc mạng của SnO2 đỏ*  *Hình 1.9: Các dạng tồn tại chính của TiO2*  *Hình 1.10: Phổ CV của màng TiO2 với S1 chế bằng thủy nhiệt trong TiCl4 và có sự xuất hiện của poly(alkylene oxide), pluronic P-123; S2 chế tạo từ S1 bằng cách cạo lớp màng S1 và hồ lại; S1-HT là màng S1 sau khi ủ nhiệt ở 450 oC trong 40h*  *Hình 1.11: Ảnh TEM của vật liệu TiO2 có cấu trúc nanoribbon*  *Hình 1.12: Đường phóng của điện cực TiO2 nanotube với các tốc độ khác nhau*  *Hình 1.13: Đường phóng nạp ban đầu của vật liệu điện cực anatase nanorode tại mật độ dòng 50 mAh/g*  *Hình 1.14:Ảnh SEM cấu trúc TiO2 dây nano dài và mọc ra các nhánh con*  *Hình 1.15: (a) ảnh FE-SEM của P25 TiO2 dạng hạt; (b) và (c) ảnh FE-SEM TiO2 nanowire arrays; (d) ảnh FE-SEM mặt cắt của TiO2 nanowire arrays*  *Hình 1.16: So sánh dung lượng tích trữ của vật liệu dây TiO2 và P25 TiO2*  *Hình 1.17: (a) Mô hình cấu trúc cáp đồng trục với lõi dẫn điện (CNT) và bao quanh bởi lớp nano xốp (TiO2); (b) mô hình kết hợp cấu trúc mạng 3D dẫn điện được hình thành bởi cáp cỡ nano và cacbon black*  ***Chương 2***  *Hình 2.1: Bình thủy nhiệt*  *Hình 2.2: Hệ phún xạ cathode*  *Hình 2.3****:*** *Nguyên lý quá trình hình thành màng mỏng bằng phún xạ catot*  *Hình 2.4: Sơ đồ nguyên lý hoạt động và cấu tạo của thiết bị SEM*  *Hình 2.5: Thiết bị FE-SEM Hitachi S-4800*  *Hình 2.6: Hệ thiết bị Autolab PGSTAT30 Potentiostat*  *Hình 2.7: Mô tả quá trình đo phổ CV*  *Hình 2.8: Sơ đồ quy trình chế tạo màng TiO2 dây nano*  ***Chương 3***  *Hình 3.1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu TiO2 nano dây thủy nhiệt NaOH 5M 1h với nhiệt độ 80 oC*  *Hình 3.2: Ảnh FE-SEM bề mặt màng TiO2 nano dây*  *Hình 3.3: Ảnh FE-SEM bề mặt sử dụng khảo sát kích thước sợi nano TiO2*  *Hình 3.4: Biểu đồ thể hiện sự phân bố kích thước sợi*  *Hình 3.5: Ảnh FE-SEM mặt cắt thủy nhiệt tại 80 oC với dung dịch NaOH 5M trong 1h*  *Hình 3.6: phổ hấp thụ UV của màng TiO2*  *Hình 3.7: Đường biểu diễn sự phụ thuộc* ***(αhν)1/2*** *vào năng lượng photon tới của màng TiO2 dây nano*  *Hình 3.8: Ảnh FE-SEM của TiO2 nano dây và biểu đồ phân bố gauss tương ứng của sợi phụ thuộc vào nồng độ NaOH với thời gian thủy nhiệt 2h tại nhiệt độ 80 oC*  *Hình 3.9: Ảnh FE-SEM của TiO2 nano dây và biểu đồ phân bố gauss tương ứng phụ thuộc vào thời gian với nồng độ NaOH 5M tại nhiệt độ 80 oC*  *Hình 3.10:: Ảnh FE-SEM bề mặt của mẫu màng TiO2 nano dây; (a) NaOH 5M 80 oC 1h, (b) NaOH 5M 120 oC 1h, (c) NaOH 5M 150 oC 1h, (d) NaOH 5M 200 oC 1h*  *Hình 3.11 : Phổ điện hóa màng TiO2 nano dây*  *Hình 3.12* *Đồ thị đường đặc trưng CV của mẫu màng TiO2 thủy nhiệt ở điều kiện gian 80 oC trong thời gian 2h qua các nồng độ NaOH khác nhau*  *Hình 3.13: Đồ thị đường đặc trưng CV theo thời gian với nồng độ NaOH 5M*  *Hình 3.14*: *Đồ thị đường đặc trưng CV của mẫu màng TiO2 thủy nhiệt ở điều kiện 80 oC, nồng độ dung dịch NaOH 5 M trong thời gian 1h* | |

# Mở đầu

## Lý do chọn đề tài

Trong hai thế kỷ qua, sự phụ thuộc của thế giới vào năng lượng hóa thạch là rất lớn và nó là nguyên nhân chính của sự tăng lên của khí carbon dioxide trong khí quyển. Hơn nữa, sự tăng dân số thế giới cũng như việc cải thiện chất lượng cuộc sống của con người dẫn đến nhu cầu năng lượng ngày càng cao và sẽ sớm vượt qua năng lực sản suất. Sự cạn kiệt của nhiên liệu hóa thạch, sự thay đổi khí hậu và sự nóng lên toàn cầu liên quan đến các hệ thống năng lượng ngày nay đã trở thành vấn đề chính trị lớn và là đối tượng của các cuộc tranh luận quốc tế. Vì vậy, lý do về kinh tế môi trường đã làm thay đổi nền kinh tế năng lượng theo hướng sạch và bền vững. Sự phát triển tập trung vào các nguồn năng lượng tái tạo và vận tải ô tô điện. Điều đó giúp giảm thiểu lượng khí thải CO2. Để sử dụng các nguồn năng lượng hóa thạch, năng lượng tái tạo, năng lượng mặt trời, năng lượng gió … một cách có hiệu quả thì đòi hỏi việc lưu trữ chúng dưới dạng năng lượng điện là cần thiết và đó cũng là vấn đề sử dụng các thiết bị điện tử, di động đòi hỏi một nguồn dự trữ năng lượng lớn. Trong bối cảnh này, công nghệ pin ion liti đem lại nhiều ưu điểm dùng làm nguồn năng lượng cho các ô tô điện và các thiết bị di động. Nền tảng của công nghệ pin ion liti là các vật liệu tích trữ ion như các vật liệu LiMn2O4, LiFePO4 … (cathode) và TiO2, SnO2 (anode) các vật liệu được nghiên cứu rộng dãi trên thế giới nhằm tạo ra một vật liệu mới cải thiện chất lượng pin ion liti.

Tại Việt nam, việc nghiên cứu các vật liệu tích trữ ion vẫn chưa được quan tâm rộng dãi có chăng chỉ nghiên cứu về các vật liệu cathode xuất hiện một số cơ sở còn đối với điện cực anode thì sự quan tâm về nó cho ứng dụng pin ion liti vẫn còn nghèo nàn. Qua sự tìm hiểu chúng tôi nhận ra rằng vật liệu TiO2 có những tính chất nổi bật để ứng dụng vào làm điện cực anode trong pin tích trữ ion và hiện nay trên thế giới đã nghiên cứu mạnh mẽ vật liệu này. Trong đó có những nhóm nghiên cứu trên thế giới đã cho những kết quả tốt như các bài báo đã công bố của He, 2013 [36]; Xiong, 2013 [31] và Ye, 2010 [27]

Nhận ra được tình hình thực tiễn đó nhóm đã đề ra đề tài nghiên cứu “**khảo sát tính chất trao đổi và tích trữ ion của vật liệu TiO2 cấu trúc nano chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt**”.

## Mục đích của đề tài

Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu TiO2 có cấu trúc nano dây có khả năng tích trữ ion.

Khảo sát sự ảnh hưởng các điều kiện công nghệ (nhiệt độ, thời gian, nồng độ dung dịch) lên đặc điểm cấu trúc màng và tính chất điện hóa của vật liệu.

## Nhiệm vụ nghiên cứu

Nghiên cứu tập trung vào thực nghiệm và nâng cao hiểu biết về vật liệu tích trữ ion cũng như các phương pháp phân tích vật liệu.

Nghiên cứu quy trình chế tạo màng TiO2 và đưa ra quy trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp thủy nhiệt.

Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ lên cấu trúc hình thái học, cấu trúc tinh thể của vật liệu.

Tiến hành nghiên cứu tính chất tích thoát ion liti của vật liệu chế tạo được.

## Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là vật liệu màng TiO2 có cấu trúc dây nano. Phạm vi nghiên cứu là chế tạo màng TiO2 có cấu trúc dây nano, khảo sát đặc điểm hình thái học, tính chất quang, khảo sát tính chất điện hóa của màng chế tạo được.

## Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu trong luận văn là phương pháp thực nghiệm. Vật liệu TiO2 có cấu trúc dây nano chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Đặc điểm hình thái học khảo sát qua phương pháp nhiễu xạ tia X, chụp ảnh SEM. Tính chất quang khảo sát qua thiết bị đo phổ hấp thụ UV. Tính chất tích trữ ion nghiên cứu bằng thiết bị Autolab PGSTAT30 Potentiostat.

## Ý nghĩa của đề tài

Đề tài cung cấp một kiến thức cơ bản về vật liệu tích trữ ion và cho ta cái nhìn tổng quát về lịch sử và tương lai của vật liệu điện cực trong pin tích trữ ion.

Là bước tiền đề để chế tạo được pin ion có khả năng ứng dụng thực tế.

Với những kết quả thu được cho chúng ta những hướng đi mới không chỉ nằm trong lĩnh vực pin tích trữ ion liti.

# Chương 1: Tổng quan về pin tích trữ ion Liti.

## Quá trình hình thành và phát triển pin tích trữ ion liti.

Năm 1912 kim loại Li trở thành sự lựa chọn phù hợp cho pin Li-kim loại hoạt động mạnh có thế điện hóa (-3.045 V), cung cấp nguồn năng lượng cao cho các thiết bị điện tử. Nhưng phải mất đến hơn 30 năm sau mới đưa được nó vào trong các ứng dụng. Cuối những năm 70 thế kỷ trước, Whitting ham [20] người đầu tiên đưa ra cơ chế gài ion Li vào cấu trúc TiS2 và chế tạo thành công pin Li/TiS2 và nó trở thành một phần không thể thiếu trong các thiết bị điện tử. Sau đó đã suất hiện những hệ pin ion liti khác sử dụng kim loại Li và các hợp chất oxide của nó làm điện cực như: Li/MnO2 (1980), Li/V6O13 (1990). Tuy nhiên, những hệ pin ion liti này không đủ an toàn vì chúng có cathode làm bằng kim loại Li có mật độ năng lượng cao. Những loại pin này dễ dàng sinh nhiệt trong quá trình chuyển dời ion Li+ và sự tan chảy của điện cực liti tạo ra các phản ứng mạnh. Nguy hiểm hơn, sau một vài vòng tích nạp (nhanh) sự đoản mạch có thể xảy ra gây ra cháy nổ pin.

Sử dụng kim loại liti làm điện cực là không an toàn. Vì vậy, các nhà khoa học bắt đầu sử dụng các các loại hợp chất với liti làm điện cực cho pin. Năm 1980, Mizushima [[5](#_ENREF_5)] và đồng nghiệp đã chế tạo cấu trúc lớp LiMO2 (M = Co, Ni, Mn) làm điện cực cathode cho pin Li và đang sử dụng rộng dãi đến ngày nay.

Dựa trên những thành tựu đạt được công ty Sony giới thiệu ra thị trường vào năm 1991 với cấu trúc LiC6|LiClO4+PC+EC|LiCoO2 thế làm việc của pin là 3.6 V với mật độ năng lượng 80 Wh/Kg đại diện cho một nền cách mạng trong công nghiệp tích trữ năng lượng. Hiện nay, các loại pin ion liti phát triển nhanh nhất và là pin hóa học có triển vọng nhất. So sánh với các hệ thống dự trữ năng lượng khác pin ion liti cho chúng ta những ưu điểm vượt trội hơn như độ an toàn, năng lượng và mật độ năng lượng, hiệu suất làm việc, vòng đời và dễ tích hợp. Bởi vì những tính năng đó mà công nghệ pin ion liti ngày nay đã được sử dụng vào nhiều lĩnh vực trong đời sống. Bên cạnh việc sử dụng rộng dãi cho các thiết bị di động (điện thoại di động, máy ảnh kỹ thuật số, máy tính xách tay…). Pin ion liti còn được sử dụng làm nguồn năng lượng cho các thiết bị y tế cấy ghép, các công cụ điện chuyên nghiệp, robot, hệ thống UPS (uninterruptible power supply), các ứng dụng quân sự, hàng không vũ trụ.

Mặc dù pin ion liti có những ưu điểm của nó nhưng nó còn có những hạn chế. Công nghệ pin ion liti hiện nay chủ yếu cải tiến để ứng dụng vào các thiết bị di động, giá của vật liệu điện cực còn cao và hiệu suất làm việc ở các điều kiện khác nhau bị thay đổi (nhiệt độ).

Công nghệ liti hiện nay là kết quả từ sự phát triển của hệ pin liti không sạc dựa trên việc sử dụng kim loại Li là điện cực anode. Chúng ta cần quan tâm tới sự ổn định và an toàn của tế bào pin tới các điện cực liti. Các nghiên cứu tìm ra các giải pháp thay thế để phát triển hệ thống an toàn hơn và dẫn đến trong những năm 1980 sự thay thế điện cực anode liti bằng hệ thống chất khách chủ với một thế hoạt động thấp hơn đáng kể so với vật chủ làm điện cực dương.

## Pin tích trữ ion liti.

Pin là một thiết bị dùng để tích trữ và chuyển đổi năng lượng điện hóa. Trong pin điện năng được phát ra bằng sự chuyển hóa năng lượng hóa học, bằng các phản ứng oxy hóa khử ở tại các điện cực (anode và cathode). Bởi vì phản ứng xảy ra ở anode nơi có điện thế thường thấp hơn cathode vì vậy thuật ngữ điện cực âm (negative) và dương (positive) được sử dụng. Pin là một hệ kín dùng để tích trữ và chuyển hóa năng lượng nghĩa là các điện cực không chỉ truyền tải hạt tải mà cũng là các thành phần hoạt động. Một số loại pin đã được phát triển là Lead-acid, NiCd, Ni-metal hydride và pin ion liti. Trong số các loại pin, pin ion liti cung cấp mật độ năng lượng cao (hình 1.1) bởi vì liti có thế dương nhất (-3.04V so với thế chuẩn hydro) và là kim loại nhẹ nhất (M=6.94 g/mole). Một tế bào pin điện hóa gồm ba phần anode (negative), cathode (positive) và chất điện li (electrolyte). Trong quá trình tích và phóng, các ion Li+ di chuyển qua lớp điện ly giữa anode và cathode và xảy ra các phản ứng oxy hóa khử tại hai điện cực. Phần lớn người ta dùng các chất điện ly lỏng có chứa muối liti như: LiPF6, LiBF4, LiCl4, LiBC4O8 được hòa tan trong dung môi hữu cơ alkyl carbonate: ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC) and ethylmethyl carbonate (EMC) là những chất có độ dẫn điện và ion cao. Hai điện cực thường được ngăn cách bởi một tấm phim nhựa mỏng và xốp. Kỹ thuật pin ion Li bắt đầu từ việc đang tìm kiếm các hợp chất gài có công thức chung LixMO2 (M là các kim loại Co, Mn …).

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Desktop\Capture.JPG |
| *Hình 1.1: Biểu đồ so sánh mật độ năng lượng của các loại pin [13]* |

Năm 1991, công ty Sony đã sản xuất pin LiC6/Li1-xCoO2. Tế bào pin ion Li+ này mang đến thế hoạt động 3.7 V với dung tích 150 mAh/g

Phương trình nhiệt động học cơ bản về sự chuyển đổi điện hóa thuận nghịch là:

**ΔG = -nFE** (pt1)

Trong đó:

n là số electron chuyển đổi

F là hằng số Faraday

E điện thế của tế bào pin

Vì vậy điện thế của tế bào pin ion Li+ quyết định bởi công thức:

**E =**

Trong đó:

μ: thế hóa chuẩn của vật liệu

n: số electron trao đổi

F: hằng số Faraday

Pin ion Li+ được ứng dụng trong các thiết bị điện thì phải thỏa mãn các tiêu chuẩn sau:

1) Độ bền về cơ học và hóa học: Điện cực phải giữ được tính chất cơ và hóa của nó dưới sự tác động của môi trường, độ bền cơ và hóa bị tác động bởi dung dịch điện ly, sự chuyển pha, ăn mòn, độ dẫn của vật liệu.

2) Mật độ năng lượng cao: Điện thế của pin phụ thuộc vào việc chọn thế của điện cực anode và điện cực cathode. Hơn nữa, vật liệu làm điện cực phải có diện tích bề mặt cao để tăng dung lượng tích trữ. Điện cực có độ dẫn điện cao, độ dẫn vô cơ cao để có mật độ dòng cao.

3) Dải nhiệt độ hoạt động: Nhiệt độ hoạt động của pin khoảng 50-80 OC trong thiết bị ô tô và quân đội. Những ứng dụng thông thường dải nhiệt độ từ 0-40 OC. Trong mùa hè nóng và mùa động lạnh hiệu suất của pin đối diện với những thách thức. Việc hình thành lớp giao diện tiếp giáp giữa chất điện ly hữu cơ và điện cực (SEI) cũng làm giảm hiệu suất của pin.

4) Hình dạng đường phóng nạp: Sự hoạt động của một thiết bị điện tử, một thế phẳng nhanh là cần thiết, độ dốc của đường dùng để xác định trạng thái của hạt tải.

5) Giá thành: Giá thành của pin được xác định bằng vật liệu sử dụng, phương pháp chế tạo và lắp ráp. Một số vật liệu rẻ Fe, Ni, Mn đã thay thế cho Co.

6) Sự an toàn: Pin rất dễ cháy nổ, vì vậy độ an toàn của pin rất được quan tâm. Pin phải đảm bảo an toàn ở môi trường bình thường không được giò gỉ vật liệu hoặc phát nổ.

7) Chu kỳ nạp xả: Trong các ứng dụng thương mại số lần nạp xả của pin khoảng 4000 lần. Chu kỳ càng lớn thì tuổi thọ của pin càng lâu.

## Nguyên lý làm việc của pin ion liti.

Pin ion liti cấu tạo gồm ba phần chính: Cathode, dung dịch điện ly và anode. Hình 1.2 mô tả cơ chế làm việc của pin ion liti trong quá trình tích nạp. Đặc biệt pin liti thương mại sử dụng các hợp chất liti như LiCoO2 là cathode và graphite là anode.

Các phản ứng điện hóa ở các điện cực:

Cathode: LiCoO2 = Li1-xCoO2 + Li+ + xe- (1)

­Anode: C + xLi+ + xe- = LixC (2)

Phản ứng tổng: LiCoO2 + C = Li1-xCoO2 + LixC (3)

Những phương trình phản ứng trên là mô tả nguyên lý gài và thoát của ion liti trên điện cực âm (carbon) và quá trình gài ion Li+ trên điện cực dương. Trong quá trình nạp điện, ion Li+ di chuyển từ cathode qua chất điện ly tới anode trong khi electron di chuyển từ từ anode tới cathode qua mạch ngoài. Trong quá trình xả điện, electron dời từ cathode tới anode thông qua mạch ngoài và ion Li+ di chuyển từ anode tới cathode.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\Capture.gif |
| *Hình 1.2: Cơ chế hoạt động của pin ion Li+* |

So sánh với các loại pin tích nạp khác, pin ion liti có những ưu điểm vượt trội:

1) Thế làm việc cao: Thế hoạt động trong khoảng 3.6 – 3.7 V đối với anode là carbon. Nó gần nhiều lần so với điện áp ngắt mạch của pin Ni-Cd hoặc Ni-MH.

2) Mật độ năng lượng cao: Mật độ năng lượng trên khối lượng của pin loại US18650 thương mại là 160 Wh/Kg. Giá trị này xấp xỉ bằng 6 lần pin lead-acid truyền thống.

3) Vòng đời của pin cao: Pin có thể sử dụng đến 500 vòng với hiệu suất tốt.

4) Sử dụng vật liệu carbon thay cho kim loại liti làm anode, sự nguy hiểm về việc cháy nổ được giảm thiểu.

5) Vật liệu điện cực không có các thành phần gây độc như Pb, Cd và Hg. Vì vậy, pin ion liti là sạch không làm ô nhiễm môi trường.

## Vật liệu làm điện cực

LIB (Lithium ion battery) là một công nghệ tích trữ năng lượng ngày càng phổ biến, việc ứng dụng nó vào nhiều lĩnh vực vẫn còn đối mặt với nhiều vấn đề. Việc làm sạch môi trường và việc bảo vệ nguồn khí hiếm là cần thiết cho việc lắp ráp và chế tạo pin ion liti. Giá thành chế tạo vật liệu điện cực có hiệu suất tốt là vẫn còn quá cao. Cùng với đó là vấn đề an toàn mà việc áp dụng các chất điện ly hữu cơ là không thể không quan tâm. Gần đây, các nhà khoa học tập trung vào chế tạo các vật liệu điện cực mới và phát triển những chất điện ly tốt hơn.

### 1.4.1. Vật liệu cathode

Từ năm 1980, khi LiCoO2 lần đầu tiên được đưa ra có khả năng làm vật liệu cathode cho pin tích trữ ion Li+. Các oxide kim loại chuyển tiếp trở thành chủ đề nghiên cứu cho vật liệu cathode trong pin ion liti. Chúng ta phân loại vật liệu theo cấu trúc gồm các vật liệu hợp chất lớp (layered compounds) LiMO2 (M = Co, Ni, Mn, …) hợp chất spinel LiM2O4, và các hợp chất olivine LiMPO4 [5]. Nhiều nghiên cứu đã thực hiện các vật liệu đó và các dẫn xuất của chúng. Những vật liệu gài mới như borates và tavorite thu được nhiều sự chú ý gần đây. Bên cạnh việc tối ưu hóa vật liệu và phát triển vật liệu thì các tiêu chuẩn thiết kế sau thường được quan tâm đến là: (1) mật độ năng lượng, (2) dung lượng tích trữ, (3) chu kỳ nạp xả, (4) độ an toàn, (5) giá thành. Mật độ năng lượng thường xác định thông qua dung lượng và mật độ dòng xả lớn nhất mà pin vẫn có thể hoạt động. Những tính chất này liên quan nhiều đến tính chất điện hóa của vật liệu như thế oxy hóa – khử và hàm lượng ion liti trong vật liệu độ linh động của điện tử và ion là thành phần quyết định. Ngoài ra đặc điểm hình thái học cũng đóng vai trò quan trọng đến các tính chất này do nó liên quan đến tính dị hướng của vật liệu. Vì vậy, để tối ưu hóa vật liệu thường quan tâm tới hai khía cạnh quan trọng là thay đổi thành phần hóa học và hình thái học (tính chất bề mặt và kích thước hạt). Hình 1.3 là sự so sánh mật độ năng lượng của các vật liệu cathode khác nhau giữa lý thuyết và thực nghiệm.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\Capture.gif |
| *Hình 1.3: Sự biểu diễn của mật độ năng lượng và thế thế điện hóa theo thực nghiệm và lý thuyết [5]* |

Trong khi một số vật liệu như LiFeBO3 và LiFeSO4F có mật độ năng lượng thực nghiệm tiếp cận với mật độ trên lý thuyết, các vật liệu khác gồm các vật liệu cấu trúc lớp (conventional layered) và các hợp chất spinel vẫn còn có một khoảng cách lớn từ thực nghiệm đến lý thuyết. Trong tương lai các vật liệu có tính chất theo lý thuyết tốt (thế hoạt động cao) là các vật liệu cathode có tiềm năng.

#### Vật liệu có cấu trúc lớp.

Những vật liệu đầu tiên được sử dụng làm vật liệu cathode là các hợp chất của sulfide và selenides như LiTiS2 và LiVSe2 sau đó là các vật liệu LiCoO2 và LiNiO2. Cấu trúc tinh thể của vật liệu này cơ bản là mạng bát diện các ion kim loại chiếm vị trí trống bát diện bao quanh là 6 ion O2- xếp chặt. Cấu trúc này gồm các lớp MO2-phân tách nhau tạo ra lớp không gian ở giữa các ion Li+ có thể gài vào các vị trí trong lớp không gian này (hình 1.4). Các cấu trúc này thường gọi là α-NaFeO2. LiCoO2 vẫn là một vật liệu phổ biến sử dụng làm điện cực trong pin ion Li+. Tuy nhiên, Co là một kim loại hiếm vì vậy giá thành của nó tương đối đắt so với các kim loại khác như Fe, Ni, Mn. Do đó, các kim loại (Fe, Ni, Mn) được quan tâm và chú ý nhiều hơn để phát triển lên các vật liệu ít tốn kém hơn. Sự mất ổn định trong cấu trúc LiCoO2 khi quá tải làm giảm đi phẩm chất của vật liệu [14]. Một vài lý do làm LiCoO2 giảm hiệu suất là kim loại Co bị phân hủy trong dung dịch điện ly trong quá trình giải phóng ion liti. Một lý do khác là sự hình thành lớp MO2 sau khi gài đầy ion liti làm lớp MO2 trượt trên điện cực. Thêm vào đó, sự thay đổi về thông số mạng dẫn đến làm giảm lượng ion liti gài vào vật liệu. Để có giá thành thấp hơn, dung lượng tích trữ được cải thiện thì LiNiO2 được đề cập đến nhưng sự ổn định của nó không bằng LiCoO2. Ion Ni chiếm các vị trí trong mặt phẳng liti làm giảm khả năng gài và thoát ion Li+. Các nghiên cứu gần đây việc thêm Co vào LiNiO2 làm tăng chất lượng của vật liệu tạo thành hợp chất LiNi1-xCoxO2 [11]. Với hợp chất này chứa chủ yếu là Ni vì thế nó có ưu điểm là giảm giá thành và tăng dung lượng tích trữ của vật liệu.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Downloads\licoo2.png |
| *Hình 1.4: Cấu trúc tinh thể của LiCoO2* |

#### Vật liệu spinel.

Nhóm vật liệu thứ hai được sử dụng làm điện cực cathode có cấu trúc spinel. Chúng cũng được chú ý như nhóm vật liệu đầu nhưng chúng không có cấu trúc phân thành các lớp như đã nói ở trên. Trong cấu trúc spinel các cation kim loại xuất hiện ở tất cả các lớp nguyên tử. Cấu trúc spinel cung cấp các ma trận liên kết giữa các lớp với nhau giúp tích trữ và khuếch tán ion liti tốt trong khi các nguyên tử kim loại nhận electron thay đổi trạng thái oxy hóa (hình 1.5). Dạng hợp thức của cấu trúc này có công thức chung là LiM2O4. Vật liệu điển hình nhất cho cấu trúc này là LiMn2O4 được Thackeray đưa ra vào năm 1983 nhưng vật liệu này gặp một trở ngại là dung lượng tích trữ của nó sẽ bị giảm dần theo thời gian sử dụng [[10](#_ENREF_10)]. Có hai lý do chính cho sự suy giảm năng lượng này: Một là sự phân hủy của Mn2+ trong dung dịch điện ly bởi sự mất cân bằng của phản ứng Mn3+ = Mn4+ + Mn2+. Hai là sự tạo ra pha mới trong quá trình tích ion và liên quan đến sự biến dạng cỡ micro [6] [37]. Việc thay thế Mn bằng các kim loại khác là một cách để cải thiện hiệu suất của vật liệu spinel. Nhiều tạp chất như các ion không hoạt động như Mg, Al và Zn, các ion kim loại chuyển tiếp Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu và các ion kim loại hiếm Nd, La đều đã nghiên cứu áp dụng vào hợp chất spinel nhưng LiNi0.5Mn1.5O4 cho tính chất điện hóa tốt nhất.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Desktop\Capture.GIF |
| *Hình 1.5: Cấu trúc tinh thể của vật liệu spinel LiMn2O4 (a) và sự khuếch tán của ion Li+ (b)* |

Tóm lại, các vật liệu spinel có điện thế cao sẽ cho mật độ năng lượng cao, sự ổn định cấu trúc và tính chất tích nạp tốt dưới sự biến dạng cấu trúc nào đó. Tuy nhiên, do có điện thế cao vượt qua cửa sổ điện thế của dòng dung dịch điện ly nên dung dịch điện ly bị phân hủy và hình thành lớp SEI (giao diện bề mặt điện ly) không bền trên bề mặt điện cực cathode trong quá trình tích nạp.

#### Hợp chất olivines và tavorites

Nhóm vật liệu olivine nổi lên từ việc nghiên cứu rộng dãi về các điện cực dựa trên các hợp chất sắt. Các hợp chất có thành phần tương tự như LiFeO2, FeS2 không phù hợp làm điện cực. Một loại vật liệu mới LiFePO4 được tìm thấy bởi Goodenough [1]. Vật liệu này có các tính chất nổi bật về tính điện hóa, giá thành thấp, không độc hại, bền về nhiệt. Nó có dung lượng tích trữ có thể bằng LiCoO2 với vòng đời tốt nhưng lại có độ dẫn điện rất kém vì vậy dẫn đến có những nghiên cứu về vật liệu này tổ hợp với cacbon. Mặc dù các nghiên cứu chỉ tập trung vào liti sắt phosphate. Các hợp chất của kim loại chuyển tiếp khác như Mn, Ni, Co cũng được quan tâm tới. Nhưng không có hợp chất nào cho tính chất điện hóa tốt và giá thành đắt nên sự chú ý tới nó không nhiều. Không phải hoàn toàn là pha olivine, vật liệu tavorite LiFeSO4F được tìm thấy cho tính chất giống olivine. Cấu trúc của nó ta thấy ở hình 1.6 b dưới bao gồm các lớp bát diện nhưng không giống cấu trúc olivine ở các đỉnh của khối bát diện xuất hiện cả nguyên tử oxy và flo.

|  |
| --- |
| **F:\NANOTECH\Thesis\image\frr.GIF** |
| *Hình 1.6: (a) Cấu trúc của LiFePO4 và (b) pha tavorite của LiFeSO4F (Li: cầu màu vàng; Oxy: cầu màu cam; Co, Mn, Fe: cầu màu xanh)* |

### Vật liệu anode

Những tính chất của vật liệu anode ảnh hưởng đến hiệu suất toàn bộ của pin. Để điện cực anode có dung lượng lớn và hiệu suất làm việc cao thì chúng phải có những đặc điểm sau:

1) Thế oxy hóa-khử của vật liệu là thấp để đạt được thế làm việc cao.

2) Phản ứng gài và thoát cao để quá trình sạc và xả nhanh, đó là yêu cầu tỷ lệ chuyển hóa cao trong cấu trúc vật liệu anode.

3) Sự thay đổi về thể tích trong quá trình phản ứng xảy ra phải kiểm soát được trong dải phù hợp để tránh sự phá hủy cấu trúc quan trọng.

#### Vật liệu anode mới

Các vật liệu cathode tiêu biểu là LiCoO2, LiMn2O4 và LiFePO4 thì graphite là vật liệu anode phổ biến nhất do nó có các đặc điểm nổi bật như thế điện cực thấp so với thế hóa của Li, giá thành rẻ, vòng đời cao. Tuy nhiên, graphite chỉ cho phép 1 ion Li+ liên kết với 6 nguyên tử C cho hợp thức là LiC6 dẫn đến dung lượng nạp xả bị giới hạn là 372 mAh/g. Hơn nữa, tốc độ khuếch tán ion Li+ vào vật liệu của graphite từ 10-9 đến 10-7 cm2/s làm giảm mật độ năng lượng của pin. Vì thế cần phải tìm các vật liệu có dung lượng tích trữ cao, mật độ năng lượng lớn để thay thế graphite. Ngay cả kim loại Li là một trong số các vật liệu có dung lượng tích trữ cao nhất (3860 mAh/g) nhưng độ an toàn lại không có. Sự đoản mạch giữa anode và cathode có thể xảy ra và thậm chí gây ra cháy nổ.

Vì thế việc cải thiện mật độ năng lượng là một chủ đề thách thức. Việc lựa chọn những vật liệu phù hợp làm cải thiện dung lượng tích trữ, dễ dàng khuếch tán vào anode, có tuổi thọ tốt đặc biệt là không gây độc hại.

Có nhiều kết quả đạt được trong việc nghiên cứu về các vật liệu carbon và non-carbon cho hiệu suất cao và dung lượng tích trữ cao. Một số loại vật liệu đã nghiên cứu như: carbon nanotube (1100 mAh/g), carbon nanofibers (450 mAh/g), graphene (960 mAh/g), porous carbon (800 – 1100 mAh/g), SiO (1600 mAh/g), silicon (4200 mAh/g), germanium (1600 mAh/g), tin (994 mAh/g) và các hợp chất oxide của kim loại chuyển tiếp (500 – 1000 mAh/g) [28]. Hơn nữa, các vật liệu sulphide kim loại (metal sulphides), phosphides và nitrides cũng có thể coi là các vật liệu anode. Chúng có dung lượng tích trữ cao hơn 500 mAh/g. Tuy nhiên, chúng lại có độ dãn nở thể tích cao, nghèo electron, dung lượng tích trữ bị suy giảm dần. Các vật liệu cấu trúc nano liệt kê ở trên có hình thái học đặc biệt, nó đại diện cho các tính chất quan trọng để trở thành các vật liệu đột phá trong lĩnh vực này.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\Capture1.gif |
| *Hình 1.7: Giản đồ minh họa điện cực anode hoạt động trong pin ion liti. Với thế điện hóa so với Li/Li+ và mật độ dung lượng được chỉ ra. [*28*]* |

#### Vật liệu oxide kim loại

Bên cạnh những vật liệu truyền thống là kim loại và carbon, các oxide kim loại cũng là một mảng vật liệu làm điện cực rất được quan tâm nghiên cứu gần đây. Bởi vì những tính chất chuyển dời electron và ion có thể thay đổi được qua công nghệ nano ngày nay. Các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm cho thấy được hiệu ứng tiếp xúc và hiệu ứng kính thước có thể ảnh hưởng đáng kể lên sự chuyển dời của các hạt tải. Các hiệu ứng này cho chúng ta một cách nghĩ mới về sự lựa chọn vật liệu anode làm điện cực trong pin ion Li. Nhờ có hiệu ứng kích thước nhỏ, hiệu ứng bề mặt cao, hiệu ứng ở kích thước lượng tử. Vật liệu kích thước nano cho chúng ta khoảng cách chuyển dời ion liti ngắn hơn cho phép sự khuếch tán của ion Li+ nhanh hơn trong quá trình nạp và xả. Tốc độ khuếch tán của ion Li có thể tính toán tuân theo phương trình sau [[35](#_ENREF_15)]:

**τ =** (pt2)

τ là thời gian gài đặc trưng, Lion là chiều dài khuếch tán, DLi là hệ số khuếch tán ion Li phụ thuộc vào bản chất vật liệu chủ. Từ phương trình trên ta nhận ra thời gian gài tỷ lệ với bình phương độ dài khuếch tán. Vì vậy, giảm kích thước hạt để giảm thời gian khuếch tán là một cách hiệu quả tăng cường khả năng tích trữ của pin. Bên cạnh hiệu ứng về kích thước, vật liệu kích thước nano là thường có dạng xốp và có diện tích bề mặt cao, điều mà cải thiện diện tích hoạt động cho ion Li gài vào.

Từ khi quá trình gài ion Li và phản ứng điện cực bị giới hạn bởi các điều kiện nhiệt động lực học. Cách đơn giản nhất là chọn các vật liệu có cấu trúc nhiều lớp để ion Li có thể di chuyển và lưu trữ lại tốt nhất. Ví dụ, TiS2, LiCoO2 và các vật liệu carbon khác có thể cung cấp điện lượng cao và tốc độ khuếch tán tốt. Một cách khác là là nâng cao các tính chất thông qua việc doping (thêm phụ gia) và biến tính vật liệu. Một ví dụ điển hình là công trình nghiên cứu của Chung vào năm 2002 trên vật liệu LiFePO4 tăng độ dẫn điện lên tới 108 và dung lượng tích trữ của pin là 6000 mA/g [30]. P.Poizot đã đưa ra các hạt nano oxide của các kim loại chuyển tiếp (Co, Cu, Ni, Fe) có dung lượng tích trữ cao lên tới 700 mAh/g và giảm đi một chút sau 100 vòng [[27](#_ENREF_17)]. Nghiên cứu chỉ ra cơ chế gài và thoát của vật liệu này là khác so với pin sử dụng điện cực hợp kim với Li. Một cơ chế Li2O trung gian hình thành trong quá trình gài theo đó là quá trình khử và oxy hóa của oxide kim loại. Quá trình trung gian này hoạt động mạnh làm cho hoạt động điện hóa hóa mạnh lên nâng cao tính ổn định của quá trình nạp xả. Kết quả trên tạo ra sự thay đổi về sự tương tác giữa ion Li+ và điện cực. Nó tạo ra một hướng đi mới giúp các nhà khoa học cải thiện được các tính chất của điện cực bằng các vật liệu có kích thước nano. Một số vật liệu mới đã thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu trên thế giới như Sn oxide, Ti oxide.

##### Vật liệu anode Sn oxide

|  |  |
| --- | --- |
| 17-072 | C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\Rutile-unit-cell-3D-balls.png |
| *Hình 1.8: Cấu trúc mạng của SnO2 đỏ (Sn), xám (Oxy)* | |

SnO2 là oxide phổ biết nhất của kim loại Sn có dạng bột màu trắng. Nó không tan trong nước nhưng có thể phản ứng với các axit và kiềm mạnh. SnO2 có cấu trúc rutile với các nguyên tử oxy tại các góc và tâm của ô mạng (hình 1.8). Có nhiều loại oxide thiếc khác nhau nhưng SnO và SnO2 cho dung lượng tích trữ lên đến 500 mAh/g . Thiếc oxide phản ứng với ion Li theo hai quá trình phản ứng sau [9]:

Li + SnO/SnO2 = Li2O + Sn

xLi + Sn = LixSn (0<x<4.40)

Có nhiều cách khác nhau để chế tạo thiếc oxide có cấu trúc nano. Các phương pháp tổng hợp khác nhau sẽ cho các tính tính chất điện hóa khác nhau. Courtney chỉ ra rằng hiện tượng này liên quan đến kích thước và sự thay đổi pha của việc tích tụ Sn [10]. Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học tại áp suất thấp có thể được sử dụng chế tạo SnO2 kích thước nano với dung lượng tích trữ cao. Ngoài ra, các phương pháp hóa học như thủy nhiệt, sol-gel, surfactant templating, ultrasonic and microwave irradiations … là những cách đơn giản để tổng hợp thiếc oxide cấu trúc nano. Yu đã chế tạo thiếc oxide bằng phương pháp surfactant templating [4]. Vật liệu này xuất hiện pha hexagonal mesoporous và cho hiệu suất điện hóa tốt với dung lượng trên 400 mAh/g.

Đối với thiếc oxide tinh khiết, sự thay đổi thể tích trước và sau quá trình sạc là một chủ đề nóng cho các nhà khoa học quan tâm. Ta thấy, mật độ khối lượng của Li, Sn, SnO2 lần lượt là: 2.56 g/cm3, 7.29 g/cm3 và 6.99 g/cm3 chỉ ra rằng vật liệu là bị biến dạng đáng kể. Sự phá hủy cấu trúc mạng này làm giảm chu kỳ của pin ion Li+. Để cải thiện độ ổn định của cấu trúc, công nghệ doping đã được áp dụng vào vật liệu thiếc oxide. Một vài kim loại và một số oxide ngoài kim loại đã thêm vào thiếc oxide như P, B, Fe, Ti, Ge, Si và Al. Những nghiên cứu đã cho thấy các loại vật liệu composite có cấu trúc vô định hình với trung tâm là mạng SnO2 không theo quy luật của các chất phụ gia. Cấu trúc mạng của các chất phụ gia làm cô lập SnO2 và giảm sự thay đổi thể tích và làm tăng dung lượng tích trữ.

##### Các vật liệu dựa trên nền titan oxide

Các vật liệu dựa trên nền titan oxide gây được nhiều sự chú ý cho các nhà khoa học trong lĩnh vực chế tạo điện cực anode bởi vì nó có độ an toàn cao. Hơn nữa lớp vật liệu này có các tính chất nổi bật khác như: giá thành thấp, độ độc hại thấp, sự thay đổi thể tích nhỏ (2 - 3 %), tổi thọ cao. Tuy nhiên nó còn có nhược điểm là độ dẫn điện thấp.

Các tính chất điện hóa và khả năng tích trữ của vật liệu này chủ yếu dựa trên cấu trúc của nó (hình thái học và kích thước của nó). Cấu trúc nano có các tính chất tốt hơn so với vật liệu khối (dung lượng, vòng đời ...). Do đó, có nhiều kết quả nghiên cứu về loại vật liệu này với các dạng thù hình khác nhau. Trong đó, vật liệu spinel Li4Ti5O12 và đặc biệt là TiO2 đã được nghiên cứu rộng dãi. Dưới đây là một số vật liệu anode trên cơ sở oxit titan và các hợp chất của chúng đang rất được quan tâm hiện nay.

###### Spinel Li4Ti5O12 (LTO)

Vật liệu spinel Li4Ti5O12 được coi là vật liệu cơ bản của oxide titan thích hợp nhất cho pin tích trữ ion Li+ có dung lượng nạp xả rất tốt tại thế hoạt động cao (1.55V so với Li+/Li). Các quá trình gài và thoát của ion Li+ xảy ra thông qua phản ứng của Li+ với Li4Ti5O12 tạo thành Li7Ti5O12. Trong quá trình gài ion Li+ thì tính đối xứng spinel và cấu trúc của nó hầu như không thay đổi giúp nó có độ an toàn cao [25, 29, 34]. Tuy nhiên, dung lượng tích trữ theo lý thuyết (175mAh/g) và độ dẫn điện (10-13 s/cm) là thấp và bị giới hạn dung lượng tích trữ, giảm khả năng khuếch tán của Li+ [8]. Để khắc phục các mặt hạn chế trên, hai cách có thể tiếp cận là: thứ nhất tăng cường độ dẫn điện bằng phương pháp xử lý bề mặt [[15](#_ENREF_25), 17]. Thứ hai là tăng độ khuếch tán của ion Li+ bằng cách giảm kích thước của LTO tới nanomet. Các tinh thể LTO kích thước hạt nano (20 – 50 nm) được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân trong khoảng thời gian ít hơn 1 phút [3]. Kết quả cho dung lượng tích trữ 170 mAh/g tại 0.5C gần đạt đến dung lượng tích trữ theo lý thuyết. Để cải thiện độ dẫn của LTO, Shen thực hiện phương pháp nuôi LTO cấu trúc dây nano lên lá titanium [22]. Độ dẫn của vật liệu này tăng lên qua việc tạo ra ion Ti+3 thông qua quá trình hydro hóa. Kết quả được xác thực bằng kỹ thuật XPS. LTO mọc trên lá titanium vừa cải thiện được độ dẫn điện và đạt được dung lượng tích trữ tiệm cận với lý thuyết (173 mAh/g tại 0.2C) và đạt 121 mAh/g tại 30C. Nhóm nghiên cứu của Xia đưa ra vật liệu tổ hợp nano Li4Ti5O12 –Li2Ti3O7 khắc phục LTO đột ngột giảm điện áp ở cuối quá trình nạp xả [8]. Vật liệu tổ hợp đó có kích thước một vài trăm nanomet cho hiệu suất điện hóa cao (dung lượng tích trữ và thời gian sống). Hơn nữa, điện thế của nó có thể thay đổi thông qua điều chỉnh tỷ lệ hỗn hợp vật liệu.

###### Vật liệu titanium dioxide.

Ngày nay, titanium dioxide là vật liệu sử dụng như chất xúc tác nhưng nó cũng được các nhà khoa học quan tâm chú ý khai thác ứng dụng về vật liệu anode. TiO2 tồn tại ở nhiều dạng khác nhau nhưng ba dạng phổ biến nhất của nó bao gồm: brookite, anatase và rutile. Brookite và anatase khi được nung trên 600 oC sẽ trở thành pha rutile. Trong số các dạng tồn tại của tinh thể TiO2, pha anatase coi là tốt hơn so với hai pha khác khi dùng làm vật liệu anode.

|  |
| --- |
| 4 |
| *Hình 1.9: Các dạng tồn tại chính của TiO2 đỏ (Ti) xám (Oxy): a) rutil b) anatase c) brookite* |

Ion Li+ gài vào mạng TiO2 xảy ra theo phản ứng sau:

TiO2 + xLi+ + xe- = LixTiO2 (x=0.5 đối với anatase)

Tại cùng thời điểm sự thay đổi Ti4+ sang Ti3+ trong mạng con sẽ tạo ra sự thay đổi về cấu trúc mạng và xảy ra sự chuyển pha.

Có nhiều nghiên cứu đưa ra tính chất điện hóa của vật liệu anode TiO2 là phụ thuộc mạnh vào pha tinh thể, hình thái học, diện tích bề mặt và độ xốp của vật liệu. Một số phương pháp hóa học được sử dụng để điều khiển các thông số đó để tăng chất lượng điện cực mà trong đó các phương pháp thủy nhiệt đóng vai trò chủ yếu.

Kavan chế tạo điện cực màng TiO2 có độ xốp cao (mesoporous) bằng phương pháp thủy nhiệt trong TiCl4 và có sự xuất hiện của poly(alkylene oxide), pluronic P-123, hoạt động như một thành phần định hướng cấu trúc [19,20]. Vật liệu này cho tính chất điện hóa đơn nhất. Đường cong CV chỉ ra có hai đỉnh oxy hóa-khử xuất hiện ở điện thế thấp (1.5 V và 1.6 V) điều mà được coi là các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc mesoporous (hình 1.10). Ta thấy các đỉnh thế tại 1.5 V và 1.6 V mất đi khi xử lý bằng cơ và nhiệt khi đó cấu trúc mesoporous không còn tồn tại. Các kết quả tương tự thu được khi Kavan tổng hợp màng TiO2 nanocrystalline self-organized bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc này được hình thành tại nhiệt độ thấp cho dung lượng tích trữ cao. Một nghiên cứu khác cũng được chú ý là của Bruce [2]. Điều chế TiO2-B bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm. Dung lượng tích trữ ion Li+ của cấu trúc dây nano là cao hơn các vật liệu TiO2 truyền thống.

|  |
| --- |
|  |
| *Hình 1.10: Phổ CV của màng TiO2 với S1 chế bằng thủy nhiệt trong TiCl4 và có sự xuất hiện của poly (alkylene oxide), pluronic P-123; S2 chế tạo từ S1 bằng cách cạo lớp màng S1 và hồ lại; S1-HT là màng S1 sau khi ủ nhiệt ở 450 oC trong 40h [*[*19*](#_ENREF_29)*]* |

Kavan và đồng nghiệp cũng đã tiến hành các nghiên cứu tổng hợp TiO2 cấu trúc nano sử dụng phương pháp thủy nhiệt trong TiCl4 và NaOH [[2](#_ENREF_32)1]. Ảnh TEM cho thấy vật liệu xuất hiện cấu trúc nanoribbon và nanosheet dài (hình 1.11). Vật liệu này có đỉnh oxy hóa – khử tại khoảng thế thấp giống TiO2 – B nano dây có cấu trúc xốp tạo điều kiện tốt cho ion Li+ có thể thâm nhập và khuếch tán nhanh. Liên quan tới công việc này, Zhou và Gao dùng phương pháp thủy nhiệt chế tạo TiO2 anatase dạng dây và cột qua phương pháp thủy nhiệt [38, 33]. Hai vật liệu này cho hiệu ứng tích nạp ion Li+ ở khoảng 200 mAh/g (hình 1.12).

|  |
| --- |
| Captsssdure |
| *Hình 1.11: Ảnh TEM của vật liệu TiO2 có cấu trúc nanoribbon [*[*2*](#_ENREF_32)*1]* |

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\Caâsspture.jpg |
| *Hình 1.12: Đường phóng của điện cực TiO2 nanotube với các tốc độ dòng khác nhau: (a) 20 mA/g, (b) 40 mA/g và (c) 80 mA/g [*38*]* |

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Desktop\ssss.JPG |
| *Hình 1.13: Đường phóng nạp ban đầu của vật liệu điện cực anatase nanorode tại mật độ dòng 50 mAh/g [*33*]* |

Một cấu trúc màng khác được công bố vào năm 2013 do công trình nghiên cứu của Wu và các đồng nghiệp có cấu trúc màng dạng nhánh được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt [32]. Cấu trúc này có tính chất màng phù hợp với ứng dụng về pin tích trữ ion. Cấu trúc màng gồm các cột TiO2 mọc thẳng đứng và xuất hiện các nhánh con từ các cột đó vì vậy màng có độ xốp và diện tích bề mặt cao.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\tube.jpg |
| *Hình 1.14:Ảnh SEM cấu trúc TiO2 dây nano dài và mọc ra các nhánh con [*32*]* |

Nhóm nghiên cứu của W. Xiong có các nghiên cứu chi tiết về các vật liệu TiO2 ở nhiều dạng hình thù khác nhau và so sánh chúng [31]. Hình thái học của mẫu P25 TiO2 (hình 1.15 a) và TiO2 dây nano (hình 1.15 b, c, d) trong đó P25 TiO2 có các hạt với kích thước trong khoảng 30 đến 60 nm kết tụ với nhau. Chúng ta thấy được TiO2 dây có cấu trúc mạng xốp với các dây có kích thước trung bình khoảng 20 nm. Ảnh mặt cắt FE-SEM (hình 1.15 d) cho thấy hướng dây nano TiO2 vuông góc với mặt phẳng lá Ti và có độ dầy màng là 21 μm.

|  |
| --- |
| Captssdure |
| *Hình 1.15: (a) ảnh FE-SEM của P25 TiO2 dạng hạt; (b) và (c) ảnh FE-SEM TiO2 nanowire arrays; (d) ảnh FE-SEM mặt cắt của TiO2 nanowire arrays [*31*]* |

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\Captussre.jpg |
| *Hình 1.16: So sánh dung lượng tích trữ của vật liệu dây TiO2 và P25 TiO2 [*31*]* |

Trên hình 1.16 cho thấy dung lượng tích trữ của vật liệu dây TiO2 và P25 TiO2 như một hàm của số vòng tích nạp tại các mật độ dòng khác nhau từ 100 đến 1600 mA/g. Ta thấy rằng dung lượng phóng vật liệu TiO2 nano dây là 166 mAh/g tại 100 mA/g sau 10 vòng. Giá trị này giảm xuống 144 mAh/g tại 200 mA/g, 121 mAh/g tại 400 mA/g, 98 mAh/g tại 800 mA/g và 77 mAh/g tại 1600 mA/g. Cùng với một mật độ dòng điện cực có cấu trúc dây nano phóng ra dung lượng lớn hơn so với điện cực bằng P25 TiO2. Vì vậy, cấu trúc dây nano cho hiệu ứng phóng nạp tốt hơn so với các vật liệu có cấu trúc hình thái học khác.

Các vật liệu TiO2 tinh khiết có độ dẫn điện thấp hơn so với các vật liệu anode carbon truyền thống vì vậy nó sẽ cản trở sự vận chuyển và khuếch tán ion Li+. Để nâng cao hiệu suất của TiO2 chúng ta cần duy trì các ưu điểm của nó và đồng thời phát triển các vật liệu tổ hợp như vật liệu TiO2/C đã được nghiên cứu để khắc phục các nhược điểm của nó.

Các vật liệu carbon có độ dẫn điện cao như CNTs, graphite đã được kết hợp với TiO2. Cao đã tổng hợp cấu trúc CNT-TiO2 qua phương pháp thủy nhiệt [7]. Vật liệu này cho dung tích cao khi sử dụng làm anode tại mật độ dòng 5000 mA/g. Giá trị này gần gấp 3 lần so với TiO2 tinh khiết.

|  |
| --- |
|  |
| *Hình 1.17: (a) Mô hình cấu trúc cáp đồng trục với lõi dẫn điện (CNT) và bao quanh bởi lớp nano xốp (TiO2); (b) mô hình kết hợp cấu trúc mạng 3D dẫn điện được hình thành bởi cáp cỡ nano và cacbon black [*7*]* |

Các vật liệu mới như graphene cũng được sử dụng để nâng cao hiệu suất làm việc cho TiO2. Meng tổng hợp các lớp TiO2 dựa trên graphene bằng phương pháp lắng đọng từng lớp nguyên tử [26]. Phương pháp này chỉ ra sự thay đổi cấu trúc hình thái học của vật liệu thông qua việc điều chỉnh nhiệt độ. Vì vậy, phương pháp này cung cấp một cách mới để chế tạo vật liệu anode có hiệu suất làm việc cao.

Pin ion liti coi là công nghệ lưu trữ năng lượng chính cho cuộc sống. Các nghiên cứu đang tìm ra những vật liệu điện cực có hiệu suất cao và tối ưu nhất. Oxide kim loại, đặc biệt là TiO2 là một trong những vật liệu thu hút nhiều sự chú ý nhất trong lĩnh vực pin ion liti vì nó có dung tích cao, độ bền, ổn định và không gây ô nhiễm.

Trong bài luận văn này tôi trình bày phương pháp chế tạo điện cực TiO2 trên đế FTO/Ti bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung dịch kiềm và vật liệu thu được tồn tại các pha anatase và rutile.

# Chương 2: Thực nghiệm.

## 2.1. Các phương pháp thực nghiệm.

### 2.1.1. Phương pháp thủy nhiệt.

Phương pháp thủy nhiệt là một trong những phương pháp phổ biến nhất để chế tạo các vật liệu đơn tinh thể có chất lượng cao. Phương pháp này dựa trên sự hòa tan của các chất vô cơ tại nhiệt độ cao để hình thành cấu trúc nano. Các phản ứng thủy nhiệt xảy ra trong dung dịch nơi có nhiệt độ và áp suất cao. Thường sử dụng một bình phản ứng (autoclave) làm bằng chất liệu trơ (Teflon) về mặt hóa học đòi hỏi chịu được nhiệt độ và áp suất cao. Dưới điều kiện thủy nhiệt, cấu trúc màng sẽ hình thành và sự điều khiển được hình thái học thông qua việc thay đổi tỷ lệ dung dịch thủy nhiệt. So sánh với các phương pháp khác, phương pháp thủy nhiệt có nhiều ưu điểm hơn. Thứ nhất, là một phương pháp không đòi hỏi điều kiện cao, hoàn toàn có thể thực hiện ở môi trường bình thường. Thứ hai, là phương pháp dễ dàng ứng dụng trong công nghiệp và không tốn kém. Thứ ba, cho chất lượng sản phẩm cao dễ dàng điều khiển hình thái học thông qua hợp thức của dung dịch thủy nhiệt. Tuy nhiên, nó có nhược điểm là: giá thành của bình phản ứng tương đối đắt và việc quan sát sự hình thành sản phẩm là không thể. Trong công việc này tôi chế tạo màng TiO2 trên đế FTO với các điều kiện thủy nhiệt khác nhau. Khảo sát màng qua các thông số như nhiệt độ, nồng độ dung dịch thủy nhiệt cho chất lượng màng khác nhau.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\2-autoclave.jpg |
| *Hình 2.1: Bình thủy nhiệt (Autoclave)* |

### 2.1.2. Phương pháp phún xạ.

Một hệ phún xạ gồm 3 phần chính:

(1) Hệ chân không: Bao gồm một hệ thống bơm chân không kết nối với nhau. Để có thể tạo ra quá trình phún xạ, cần tạo ra một môi trường chân không đủ cao: áp suất buồng chân không từ 10-6 đến 10-7 Torr, tốt hơn nữa là chân không ở mức 10-8 Torr, thậm chí 10-10 Torr. Tăng mức chân không lên một cấp, độ phức tạp của hệ chân không lại khó hơn một bậc. Các thế hệ thiết bị hiện nay dùng bơm chân không Turbo phân tử kết nối với bơm cơ học thông qua van đóng mở tự động. Ưu điểm vượt trội của hệ chân không này so với các hệ chân không dùng bơm khuếch tán là có thể đạt được chân không cao, tốc độ đạt chân không cao nhanh và không làm nhiễm bẩn buồng chân không do không dùng cơ chế đốt nóng bằng dầu như bơm khuếch tán.

(2) Buồng chân không dùng để lắng đọng màng: Buồng này được thiết kế có độ kín cao, giữ được chân không, bên trong được bố trí các điện cực cho phép lắp đặt bia vật liệu và đế để lắng đọng màng. Các đường cấp nguồn cho điện cực, cấp nước làm mát, cấp khí và đường ống nối với bơm chân không được bố trí ở mặt đáy phía dưới.

(3) Hệ thống cấp nguồn và điều khiển: Tùy theo loại thiết bị dùng mà nguồn cấp có thể là nguồn một chiều (DC), nguồn cao tần (RF) hoặc cả hai. Các nguồn này được kết nối với điện cực thông qua hệ thống điều khiển. Hệ thống điều khiển cho phép điều chỉnh các chế độ cấp nguồn khác nhau cũng như phối hợp trở kháng trong quá trình tạo màng.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\800px-Sputtering_system.jpg |
| *Hình 2.2: Hệ phún xạ cathode* |

Bản chất của quá trình chế tạo màng mỏng bằng kĩ thuật phún xạ ca-tốt (phương pháp từ dưới lên) là nguyên lý truyền động năng. Theo nguyên lý này, màng mỏng được tạo ra bằng cách sử dụng các chùm ion năng lượng cao (thường là các ion khí hiếm: Xe, Ar, Kr, nhưng phổ biến hơn cả là Ar) bắn phá vào bề mặt bia, tách bóc các nguyên tử vật liệu, tạo ra các nguyên tử, phân tử, ion (trạng thái plasma). Các phần tử này tiếp nhận động năng từ quá trình bắn phá, chuyển động về phía đế và lắng đọng trên đế tạo thành màng (xem hình 2.3). Quá trình phún xạ xảy ra trên bia vật liệu gắn lên cực âm nên được gọi là phún xạ ca-tốt.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\ma.gif |
| *Hình 2.3****:*** *Nguyên lý quá trình hình thành màng mỏng bằng phún xạ catot* |

Năng lượng của các ion tới được chia làm hai phần cơ bản: một phần để phân cắt các liên kết trên bề mặt bia vật liệu, tạo ra các nguyên tử, phân tử, ion riêng rẽ; phần còn lại được truyền thành động năng cho các phần tử này tán xạ ngược và lắng đọng trên đế. Năng lượng của các ion tới phụ thuộc vào điện trường, hay cụ thể hơn là thế đặt vào giữa hai điện cực và phụ thuộc vào chính khối lượng ion. Năng lượng liên kết của bia vật liệu chủ yếu phụ thuộc vào bản chất hóa học và trạng thái tồn tại của nó. Mối tương quan giữa hai đại lượng này có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu suất quá trình lắng đọng.

Dòng khí hiếm (thường là Ar, Ne, He, Kr) nạp vào buồng với áp suất thấp (cỡ 10-4 Torr đến 10-2 Torr). Áp suất khí quá lớn sẽ làm giảm khả năng phún xạ, áp suất quá nhỏ lại cho quá trình phún xạ chậm và yếu. Điều kiện áp suất phún xạ rất khác nhau với từng loại vật liệu và người làm thực nghiệm cần tối ưu hóa điều này khi làm việc trên một vật liệu mới. Trên thực tế, việc lựa chọn một bộ tham số phù hợp với quá trình chế tạo màng và với thiết bị là mục tiêu của người làm thực nghiệm.

Để thực hiện chế tạo màng kim loại Ti lên đế FTO chúng tôi đã sử dụng phương pháp phún xạ cathode DC trên hệ ULVAC mini-sputter, Điều kiện phún xạ màng Ti là áp suât chân không ở 10-2 torr, công suất phún xạ 50 W và thời gian phún xạ là 1h. Các màng Ti khi đó có chiều dầy là vào khoảng 500 nm. Các màng này sau đó được sử dụng để tạo màng TiO2 bằng phương pháp thủy nhiệt.

## 2.2. Các phương pháp phân tích vật liệu.

### 2.1.1. Các phương pháp phân tích cấu trúc.

#### 2.2.1.1. Phương pháp khảo sát hình thái học SEM.

SEM là thuật ngữ viết tắt của “scanning electron microscope”- kính hiển vi điện tử quét. SEM là thiết bị tạo ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu bằng cách sử dụng một chùm điện tử hội tụ quét trên bề mặt mẫu. Sự tạo ảnh của mẫu được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ sự tương tác giữa các electron với nguyên tử trên bề mặt mẫu.

Thiết bị SEM ban đầu được phát minh vào năm 1930 bởi Knoll và von Ardenne. Sau này, những phát triển quan trọng được tạo ra bởi Zworykin, Hillier và Snyder ở RCA Research Laboratories USA vào những năm 1940. Việc thiết kế và thực hiện thiết bị của họ dự đoán sẽ hiện thị được như các kính hiển hiển vi sau này, nhưng sự thành công của họ lại bị giới hạn bởi độ chân không còn thấp. Các mẫu thiết bị hiện tại là kết quả công việc nghiên cứu của Oatley và các sinh viên của ông tại đại học Cambridge vào khoảng giữa 1948 đến 1965. Thiết bị SEM thương phẩm đầu tiên được sản xuất vào năm 1965 bởi Cambridge Instrument (Vương quốc Anh).

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Downloads\electronmicroscopy2.gif |
| *Hình 2.4: Sơ đồ nguyên lý hoạt động và cấu của thiết bị SEM* |

Nguyên lý làm việc của thiết bị SEM được mô tả trong hình 2.4. Nó sử dụng hai chùm electron để mô phỏng hình ảnh của mẫu. Một chùm dùng để tương tác với bề mặt mẫu. Một chùm khác dùng để hiện thị ảnh lên màn hình CRT. Chùm điện tử được tạo ra từ súng điện tử (phát xạ nhiệt, phát xạ trường) sau đó được tăng tốc và hội tụ thành một chùm điện tử hẹp (cỡ vài trăm Angstrong đến vài nanomet) nhờ hệ thống thấu kính từ rồi quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện. Sự va chạm của chùm điện tử tới lên bề mặt mẫu phát ra các electron và photon khác. Các tín hiệu được lựa chọn, thu thập và khuếch đại và điều chỉnh. Những tín hiệu mạnh tạo ra một điểm sáng trên trên màn hình CRT trong khi một tín hiệu nhỏ hơn tạo ra một điểm mờ hơn.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Downloads\fe-sem-am.jpg |
| *Hình 2.5: Thiết bị FE-SEM Hitachi S-4800 có tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.* |

Khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu sẽ tạo ra các bức xạ khác nhau. Việc tạo ảnh của SEM là nhờ sự phân tích các bức xạ này. Các bức xạ chủ yếu của SEM là:

Điện tử thứ cấp (secondary electron): Là chế độ ghi ảnh thông dụng nhất của SEM, chùm điện tử thứ cấp có năng lượng thấp (thường nhỏ hơn 50 eV) được ghi nhận bằng ống nhân quang nhấp nháy. Vì chúng có năng lượng thấp nên chủ yếu là các điện tử phát ra từ bề mặt mẫu với độ sâu chỉ vài nanomet, do vậy chúng chỉ tạo ra ảnh hai chiều.

Điện tử tán xạ ngược (Backscattered electron): Điện tử tán xạ ngược là chùm điện tử ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu bị phản xạ ngược trở lại chủ yếu do chúng có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học ở bề mặt mẫu. Do đó, ảnh của điện tử tán xạ ngược hữu ích cho việc phân tích về độ tương phản thành phần hóa học. Ngoài ra, điện tử tán xạ ngược phụ thuộc vào các liên kết điện tại bề mặt mẫu nên nó còn có thể đem lại các thông tin về các domen sắt điện.

#### 2.2.1.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X là hiện tượng các chùm tia X nhiễu xạ trên các mặt tinh thể của chất rắn do nó có tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể tạo ra các cực đại, cực tiểu nhiễu xạ. Kỹ thuật nhiễu xạ tia X được sử dụng để phân tích cấu trúc chất rắn. Phương pháp này được W.H.Bragg và W.L.Bragg tìm ra vào năm 1913 khi xác định cấu trúc của KCl và NaCl dựa trên sự phát hiện của M.von và đã đưa ra phương trình nổi tiếng.

Định luật Bragg

|  |  |
| --- | --- |
| 2dsinθ = nλ (3)  Trong đó: n là số nguyên, λ là bước sóng chùm tia X tới, d là khoảng cách giữa các lớp nguyên tử, θ là góc tới. | C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\Bragg.gif |

Phương trình Bragg dùng để xác định các cấu trúc tinh thể khác nhau. Vì mỗi tinh thể có các thông số mạng khác nhau sẽ cho các hình ảnh nhiễu xạ khác nhau. Kỹ thuật nhiễu xạ tia X giúp xác định các pha khác nhau của một chất nhờ vào dữ liệu nhiễu xạ. Trong bài khóa luận này, kỹ thuật nhiễu xạ tia X dùng để phân tích sự tồn tại các pha của màng TiO2.

#### 2.2.1.3. Phương pháp phân tích phổ phân bố kích thước sợi bằng phần mềm gwyddion mã nguồn mở.

Trong phần này tôi xin giới thiệu một phương pháp phân tích độ đồng nhất về kích thước sợi nano qua ảnh FE-SEM bề mặt bằng cách sử dụng phần mềm Gwyddion (<http://gwyddion.net/>). Qua việc phân tích này ta sẽ thấy được một bức tranh tổng quát nhất về sự đồng đều của các sợi TiO2. Tôi xin trình bày phương pháp này như sau:

Bước 1: Lựa chọn ảnh SEM có chất lượng tốt (mật độ sợi nhiều, rõ ràng)

Bước 2: Tính kích thước ảnh qua ứng dụng Powerpoint theo phương pháp tỷ lệ và lưu ảnh (đổi kích thước ảnh ra đơn vị nm hoặc μm).

Bước 3: Dùng phần mềm Gwyddion để lấy mẫu.

Bước 4: Xử lý số liệu lấy các kích thước cơ bản và làm tròn tính tần số xuất hiện các kích thước cơ bản.

Bước 5: Vẽ đồ thị hình cột biểu diễn tần số và đường phân bố gauss bằng phần mềm Origin.

### 2.2.2. Phương pháp phân tích tính chất điện hóa.

Phương pháp đo điện hóa là phương pháp hữu hiệu để khảo sát các quá trình điện hóa xảy ra trên các điện cực. Đó là các quá trình tích thoát của ion Li+ cũng là quá trình phóng nạp xảy ra trong pin ion. Các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị AutoLab PSGTAT30 Potentiostat tại phòng Vật liệu và Linh kiện màng mỏng – Viện Khoa học Vật liệu.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Downloads\200746395941732.jpg |
| *Hình 2.6: Hệ thiết bị Autolab PGSTAT30 Potentiostat* |

#### 2.2.2.1. Phương pháp quét thế tuần hoàn CV.

Phương pháp quét thế tuần hoàn là phương pháp được sử dụng phổ biến để nghiên cứu các tính chất điện hóa của vật liệu như nhiệt động lực học của quá trình oxy hóa – khử, động học của các phản ứng trao đổi electron và các phản ứng hóa học kép (coupled chemical reations) [12]. Các đặc điểm hình dạng đường cong thu được với các vị trí rõ ràng trên vùng thế quét cho ta thấy được tính chất điện hóa của hệ phản ứng oxy hóa – khử. Trong phương pháp này điện thế trên điện cực được quét đi quét lại trong một dải nhất định với tốc độ không đổi và đồng thời ta xác định được dòng điện qua đó. Phổ CV ghi được cho biết các thông tin về các phản ứng oxy hóa – khử, các quá trình trao đổi ion … xảy ra trên điện cực quan tâm. Ngoài ra, trong nghiên cứu về vật liệu tích trữ ion, phổ CV còn cho phép xác định mật độ điện tích tiêm hay thoát ra khỏi màng cũng như tính thuận nghịch trong hiệu ứng tiêm thoát và vùng điện thế để vật liệu hoạt động bền vững.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Downloads\CV.GIF |
| *Hình 2.7: Mô tả quá trình đo phổ CV* |

Để hiểu rõ nguyên lý đo phổ CV, giả sử ta đặt lên điện cực nghiên cứu có dạng xung tam giác như hình. Tại thời điểm t = 0 có điện thế Ei và tăng tuyến tính theo thời gian đến thời điểm tλ thế có giá trị Eλ rồi sau đó điện thế giảm tuyến tính về giá trị ban đầu Ei. Khi đặt điện áp như trên ta thu được các giá trị dòng (i) tương ứng và nhận được đồ thị i phụ thuộc vào E như hình 2.7b. Trong phương pháp này vận tốc quét thế không đổi. Đối với vật liệu nghiên cứu là vật liệu tích thoát ion thì vận tốc quét thường là 5 – 50 mV/s. Khoảng quét thế Eλ - Ei là vùng có quá trình xảy ra tích thoát ion.

Kỹ thuật quét CV đơn vòng hay đa vòng theo hướng anode (thuận) hoặc cathode (nghịch) nhằm nghiên cứu các trạng thái làm việc của điện cực và động học của quá trình điện hóa. Đường đặc tuyến Von – Ampe thu được là một dạng đường cong khép kín phân cực tuần hoàn. Sự xuất hiện các đỉnh trên đường cong do xảy ra quá trình tích thoát ion Li tại các thế làm việc tương ứng. Quá trình tích thoát của điện cực là thuận nghịch khi cấu trúc của vật liệu ổn định số chu kỳ tích thoát càng nhiều điều đó chứng tở cấu trúc vật liệu càng bền.

#### 2.2.2.2. Phương pháp dòng không đổi.

Kỹ thuật Amperometry dùng để nghiên cứu quá trình tích ion (cài ion vào vật liệu chủ) thông qua việc đặt một dòng cố định (hoặc thế cố định) khi đó thiết bị đo cho ta biết quá trình tích nạp của điện cực đến khi đầy. Sau đó điện cực chuyển sang chế độ phóng với dòng ổn định sẽ cho ta đồ thị của sự phụ thuộc của thế vào thời gian phóng từ đó cho ta biết được các hiện tượng tích thoát ion của vật liệu.

## 2.3. Quy trình chế tạo điện cực TiO2.

Đầu tiên để có cái nhìn tổng quát về công việc mà tôi thực hiện. Tôi xin đưa ra quy trình chế tạo điện cực anode TiO2. Phương pháp sử dụng là một trong những phương pháp chế tạo vật liệu có kích thước nano đơn giản nhất có hiệu quả kinh tế cao, cho chất lượng màng tốt dễ kiểm soát chất lượng màng và có thể sản suất với số lượng lớn. Quy trình chế tạo vật liệu được trình bày theo sơ đồ sau:

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Desktop\Capture.JPG |
| *Hình 2.8: Sơ đồ quy trình chế tạo màng TiO2 dây nano* |

Trong công việc này, tôi sử dụng đế FTO glass cho việc chế tạo điện cực TiO2. Trước tiên, đế FTO rung siêu âm mỗi lần 15 phút lần lượt trong các dung dịch acetone, etanol và nước khử ion (DI) nhằm rửa sạch bề mặt sấy khô. Sau đó, phún xạ một lớp kim loại titan do nó được ứng ụng làm điện cực pin ion liti nên lớp titan phún xạ lên là tương đối dày với công suất phún là 50 W trong 1 h (hệ phún xạ). Sau khi có màng Ti/FTO glass, thủy nhiệt trong NaOH với các điều kiện khác nhau sau đó dùng dung dịch HNO3 0.1 M để rửa màng sau khi thủy nhiệt. Màng thu được có cấu trúc là TiO2 dây nano/ FTO glass. Sau đó ủ màng trong không khí tại 450 oC với thời gian 2h. Màng có được cuối cùng là TiO2 dâynano/ FTO glass hoàn chỉnh. Màng chế tạo được với phương pháp đơn giản cho chất lượng màng tốt điều này được chỉ rõ qua các phương pháp phân tích cấu trúc ở dưới.

# Chương 3: Kết quả và thảo luận.

## 3.1. Đặc điểm tính chất và cấu trúc màng TiO2.

### 3.1.1. Đặc điểm cấu trúc của màng TiO2

Hình 3.1 thể hiện phổ X-Ray của vật liệu chế tạo được trên các đế khác nhau đường màu xanh (TiO2/FTO), đường màu xám (TiO2/phiến Ti). Từ việc phân tích giản đồ nhiễu xạ và so sánh cho thấy nó tồn tại các đỉnh phù hợp với các đỉnh TiO2.

Vật liệu chế tạo được tồn tại hai pha đó là: pha anatase chỉ thị hình tam giác màu đỏ và pha rutile chỉ thị hình tròn màu xanh. Pha anatase xuất hiện các đỉnh ứng với các mặt (101) và (200), ngoài ra pha rutile xuất hiện các đỉnh ứng với các mặt (110) và (101).

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\user\Desktop\X-Ray.jpg | |
| C:\Users\user\Desktop\thoigian.jpg | C:\Users\user\Desktop\thoigian2.jpg |
| *Hình 3.1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu TiO2 dây nano thủy nhiệt NaOH 5M 1h với nhiệt độ 80 oC* | |

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Desktop\Pictsddure1.png |
| *Hình 3.2: Ảnh FE-SEM bề mặt màng TiO2 nano dây với điều kiện thủy nhiệt NaOH 5M, nhiệt độ 120 oC và thời gian 1h* |

Ảnh FE-SEM (hình 3.2) cho ta thấy được chất lượng màng thu được có độ đồng nhất cao. Màng cấu tạo từ các dây TiO2 có kích thước nano đan xen vào nhau cho độ xốp điều này thể hiện được màng có mật độ diện tích bề mặt cao phù hợp để ứng dụng vào pin tích trữ ion liti. Hình ảnh phóng to chỉ ra kích thước dây tương đối đồng nhất và nhỏ. Để có cái nhìn cụ thể hơn sự phân bố về kích thước sợi được phân tích qua phần mềm Gwyddion trên một ảnh bề mặt FE-SEM.

|  |
| --- |
| F:\NANOTECH\semiconductor\TiO2\anode\data\SEM\Lấy mẫu\500nm_NaOH5M_.png |
| *Hình 3.3: Ảnh FE-SEM bề mặt sử dụng khảo sát kích thước sợi nano TiO2* |

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Desktop\best wires1.jpg |
| *Hình 3.4: Biểu đồ thể hiện sự phân bố kích thước sợi* |

Từ đồ thị ta có thể thấy kích thước của các sợi nano TiO2 theo chiều ngang sợi có dạng phân bố gauss. Từ đó xác định được đường kính trung bình của các sợi nano TiO2 là khoảng 15 ± 2 nm. Từ ảnh SEM cũng cho thấy chiều dài sợi TiO2 vào khoảng một vài μm. Các sợi TiO2 nano có xu hướng đan xen vào nhau tạo ra mạng lưới các sợi TiO2. Hình 3.5 dưới đây là ảnh SEM mặt cắt của màng TiO2 nhận được bằng phương pháp thủy nhiệt trên đế FTO. Có thể nhận thấy sau quá trình thủy nhiệt lớp màng Ti kim loại gần như đã phản ứng hoàn toàn để tạo ra lớp màng TiO2 sợi nano với các sợi mọc từ dưới và đan xen lẫn nhau tạo ra lớp màng xốp. Các sợi nano TiO2 có sự liên kết tốt với đế FTO thông qua lớp màng TiO2 rất mỏng. Chiều dày của lớp màng TiO2 sợi nano khoảng 550 nm.

|  |
| --- |
|  |
| *Hình 3.5: Ảnh FE-SEM mặt cắt thủy nhiệt tại 80 oC với dung dịch NaOH 5M trong 1h* |

Các kết quả này chỉ ra rằng bằng phương pháp thủy nhiệt màng Ti kim loại trong dung dịch NaOH chúng tôi đã tạo ra được lớp màng TiO2 cấu trúc dây nano có sự liên kết tốt với đế. Các sợi có đường kính khoảng 15 nm mọc từ đế lên với chiều dài từ vài trăm đến vài μm. Các sợi này đan xen lẫn nhau tạo ra một lớp cấu trúc màng xốp.

## 3.2. Tính Chất quang của màng TiO2

Trên hình 3.6 là phổ hấp thụ UV của màng hình và 3.7 đường biểu diễn sự phụ thuộc của ***(αhν)1/2*** vào năng lượng của photon tới. Phổ hấp thụ chỉ ra rằng màng TiO2 nhận được có độ truyền qua cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy và chúng chỉ hấp thụ các bước sóng dưới 400 nm. Từ phổ hấp thụ ta có đường biểu diễn ***(αhν)1/2*** phụ thuộc vào năng lượng photon của màng TiO2 nano dây từ đó ta xác định được độ rộng vùng cấm màng TiO2 là 3.45 eV.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *Hình 3.6: Phổ hấp thụ UV của màng TiO2* | *Hình 3.7: Đường biểu diễn sự phụ thuộc* ***(αhν)1/2*** *vào năng lượng photon tới* ***(hν)*** *của màng TiO2 nano dây* |

## 3.3. Ảnh hưởng của điều kiện công nghệ lên hình thái học màng TiO2

### 3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NaOH

Trong quá trình nghiên cứu chế tạo vật liệu TiO2 bằng phương pháp thủy nhiệt trong dung dịch NaOH, chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NaOH lên quá trình hình thành màng. Ở đây dung dịch NaOH được thay đổi ở ba giá trị là 2,5 M; 5 M và 7,5 M. Hình 3.8 ảnh FE-SEM màng TiO2 nhận được tại các nồng độ dung dịch NaOH khác nhau tại nhiệt độ 80 oC và thời gian thủy nhiệt là 2h.

|  |
| --- |
|  |
| F:\NANOTECH\Thesis\Mine\nongdo.jpg |
| *Hình 3.8: Ảnh FE-SEM của TiO2 nano dây và biểu đồ phân bố gauss tương ứng của sợi phụ thuộc vào nồng độ NaOH với thời gian thủy nhiệt 2h tại nhiệt độ 80 oC* |

Có thể thấy rằng ở tất cả các nồng độ NaOH thì màng TiO2 cấu trúc sợi nano đều được hình thành và hình thái học của màng không có sự khác biệt nhiều. Đối với các màng thủy nhiệt ở nồng độ NaOH từ 2,5 M đến 5M các sợi TiO2 trên ảnh sắc nét hơn còn đối với màng thủy nhiệt tại nồng độ NaOH cao (7,5 M) thì ảnh các sợi không rõ rệt và có dấu hiệu các sợi bị tách ra thưa dần. Điều này có thể giải thích là ở nồng độ NaOH thấp tốc độ phản ứng chậm nên quá trình hình thành các sợi chậm nên kết tinh tốt hơn trong khi ở nồng độ NaOH cao (7.5 M) tốc độ phản ứng nhanh lên các sợi hình thành sẽ cho cấu trúc không hoàn hảo dẫn đến sự phá vỡ cấu trúc của sợi. Trực quan hơn khi nhìn vào biểu đồ phân bố kích thước Gauss của sợi theo nồng độ thì kích thước trung bình của sợi đạt được 15 ± 2 nm với điều kiện nồng độ 2.5 M và 5M, kích thước trung bình sợi là 25 ± 2 nm đối với điều kiện nồng độ là 7.5 M. Vậy khi nồng độ dung dịch NaOH tăng thì kích thước sợi tăng mật độ sợi giảm dần. Theo chúng tôi tại điều kiện nồng độ dung dịch là 5M thấy chất lượng màng TiO2 là tốt nhất với các sợi TiO2 đồng đều và độ sắc nét cao mật độ các sợi cũng là lớn nhất giúp nó có diện tích bề mặt cao phù hợp với ứng dụng sau này.

### 3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Hình 3.9 ảnh FE-SEM màng TiO2 phụ thuộc vào thời gian thủy nhiệt khác nhau lần lượt là 1h; 2h và 3h. Dễ dàng nhận ra rằng thời gian thủy nhiệt trong 1h màng TiO2 hình thành chưa rõ nét và các sợi hãy còn khá ngắn và có dạng các búi đám lớn. Ở thời gian 2h các sợi hình thành rõ nét, chiều dài sợi tăng và đều nhau hơn. Tương tự với thời gian thủy nhiệt trong 3h sợi dây TiO2 phát triển to và dài ra, các sợi có sự tách biệt khá rõ. Biểu đồ phân bố Gauss cho thấy rằng với thời gian thủy nhiệt 1h và 2h, kích thước trung bình sợi là 15 ± 2 nm còn với thời gian thủy nhiệt 3h kích thước trung bình tăng đến khoảng 25 ± 2 nm và xuất hiện các sợi khá to (cỡ 35 nm). Như vậy có thể thấy thời gian thủy nhiệt có ảnh hưởng tới sự phát triển của các sợi TiO2. Theo thời gian phản ứng các sợi được phát triển dài ra và kích thước sợi cũng tăng lên.

|  |
| --- |
|  |
| F:\NANOTECH\Thesis\Mine\thoigian.jpg |
| *Hình 3.9: Ảnh FE-SEM của màng TiO2 nano dây và biểu đồ phân bố gauss tương ứng phụ thuộc vào thời gian với nồng độ NaOH 5M tại nhiệt độ 80 oC* |

### 3.3.3. Ảnh hường nhiệt độ thủy nhiệt

Hình 3.10 là ảnh SEM của các màng TiO2 được thủy nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau. Từ ảnh SEM cho thấy rằng tại 80 oC các sợi dây hình thành tốt đồng đều tuy nhiên khi nhiệt độ tăng lên đến 120 oC cho sợi dây nhỏ và có mật độ cao. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ đến 150 oC và 200 oC cấu trúc màng không còn là các sợi dây nano đan xen vào nhau thay vào đó là các đảo nhỏ có cấu trúc xốp.

Vậy với các kết quả khảo sát trên màng thu được có chất lượng tốt nhất tại điều kiện nồng độ NaOH 5M trong 2h với nhiệt độ 80 oC và tại nồng độ 5M trong 1h với nhiệt độ thủy nhiệt 120 oC.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.Word\Pictâsdđure1.png |
| *Hình 3.10: Ảnh FE-SEM bề mặt của mẫu màng TiO2 nano dây; (a) NaOH 5M 80 oC 1h, (b) NaOH 5M 120 oC 1h, (c) NaOH 5M 150 oC 1h, (d) NaOH 5M 200 oC 1h* |

## 3.4. Tính chất điện hóa.

Để tiến hành nghiên cứu các tính chất điện hóa và khả năng tích thoát ion Li+ của vật liệu tôi thực hiện việc khảo sát trên thiết bị Autolab PGSTAT30 Potentiostat với mô hình linh kiện ba điện cực. Trong đó, TiO2 đóng vai trò điện cực làm việc (working electrode), điện cực đối Pt (counter electrode) và điện cực so sánh (reference electrod) AgCl. Trong khảo sát này tôi sử dụng dung dịch điện ly (LiClO4 + PC) 1M và điện thế quét trong khoảng từ -1,3 V đến 0V. Hình 3.11 là đường đặc trưng CV của màng TiO2 sợi nano được thủy nhiệt trong dung dịch NaOH 5M trong thời gian 3h. Kết quả cho thấy phổ CV có các đỉnh rõ nét tương ứng với đỉnh oxy hóa tại -1.1 V và đỉnh khử tại -1.08 V. Điều này chỉ ra vật liệu TiO2 chế tạo được có sự trao đổi ion liti với chất điện ly. Quá trình này có tính thuận nghịch tốt và các quá trình oxy hóa khử có thể được mô tả bởi phương trình sau đây:

TiO2 + xLi+ + xe- ⇔ LixTiO2

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Desktop\thoigian2.jpg |
| *Hình 3.11 : Phổ CV màng TiO2 nano dây* |

Hay một cách khác vật liệu TiO2 thể hiện được khả năng tích thoát ion Li+ là một đặc trưng quan trọng của điện cực trong việc chế tạo pin ion liti.

### 3.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH tới đường đặc trưng C-V của màng TiO2

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NaOH trong quá trình thủy nhiệt lên tính chất trao đổi ion Li+ của các màng TiO2 chế tạo được. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát phổ CV của các màng TiO2 chế tạo theo các nồng độ NaOH lần lượt là 2.5 M; 5 M; 7.5 M với nhiệt độ thủy nhiệt 80 oC trong thời gian 2h. Đường đặc trưng của các mẫu như chỉ ra trên hình 3.12. Nhận thấy rằng với nồng độ 2.5 M và 7.5 M cho mật độ dòng cao hơn so với mẫu 5 M. Tuy nhiên sự khác nhau giữa đỉnh oxy hóa và khử của màng có nồng độ dung dịch thủy nhiệt 5 M là ít. Vị trí các đỉnh oxy hóa và đỉnh khử lần lượt là -1.1 V và -0.9 V. Khí đó sự khác nhau giữa đỉnh oxy hóa và khử chỉ là 0,2 V. Trong khi đó, mẫu màng với nồng độ dung dịch tại 2.5 M và 7.5 M là tương đối lớn -1.1 và -0.6 V (0,7 V). Với mẫu màng thủy nhiệt với nồng độ 5M cho tốc độ phản ứng thấp tuy nhiên đỉnh oxy hóa và khử lại gần nhau cho tỷ lệ xả/nạp cao điều này cho thấy màng thủy nhiệt trong dung dịch NaOH 5M cho tính chất trao đổi tích trữ ion liti phù hợp hơn trong việc làm các điện cực pin ion liti.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Desktop\thoigian3.jpg |
| *Hình 3.12* *Đồ thị đường đặc trưng CV của mẫu màng TiO2 thủy nhiệt ở điều kiện gian 80 oC trong thời gian 2h qua các nồng độ NaOH khác nhau* |

### 3.4.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt tới đường đặc trưng C-V của các màng

Thời gian phản ứng ảnh hưởng tới quá điện hóa của các màng cũng đã được chúng tôi nghiên cứu. Trên hình 3.13 là đường đặc trưng CV của các mẫu TiO2 thủy nhiệt trong dung dịch NaOH 5 M, tại nhiệt độ 80 °C với thời gian phản ứng lần lượt là 1h, 2h và 3h. Ở đây nhận thấy khi thời gian thủy nhiệt tăng thì dòng oxy hóa khử của các mẫu tăng lên rất rõ rệt. Mặt khác đỉnh oxy hóa khử có sự dịch chuyển về phía thế âm hơn và các đỉnh cũng xuất hiện rõ dàng hơn. Điều này ta giải thích thời gian thủy nhiệt tăng độ ăn mòn kim loại titan tạo thành dây TiO2 nhiều hơn, các sợi phát triển dài hơn. Điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả nghiên cứu hình thái học của màng theo thời gian như đã trình bày ở phần trên. Điều này cũng thể hiện rất rõ khi quan sát đường đặc CV của màng thủy nhiệt ở thời gian 1h (hình 3.14). Trong điều kiện này phổ CV thu được xuất hiện hai cặp đỉnh oxy hóa khử tại tại thế -1.07 V; -0.42 V (thế oxy hóa) và -0.65 V; -0.2 V (thế khử). Ta thấy rằng với thời gian thủy nhiệt ngắn quá trình ăn mòn kim loại titan mới xảy ra và màng có được hình thành tương đối mỏng. Do đó, tính điện hóa không chỉ xảy ra đối với sợi dây TiO2 nano mà còn có cả phần lớp TiO2 đặc chắc sau lớp dây TiO2. Khi kéo dài thời phản ứng thì lớp vậy liệu dây nano TiO2 tăng lên còn lớp TiO2 đặc sẽ giảm dần đi. Điều này làm cho màng trở nên đồng nhất hơn dẫn tới tính chất điện hóa của màng chỉ còn lại là của lớp màng dây nano TiO2 và vì vậy khả năng trao đổi cũng như tích thoát ion liti tốt hơn. Như vậy có thể thấy để có thể nhận được các màng TiO2 cấu trúc nano có tính chất điện hóa tốt ta cần phải quan tâm tới thời gian phản ứng đủ lớn để lớp màng Ti được phản ứng hết và khi đó màng nhận được hoàn toàn là các sợi nano TiO2.

|  |
| --- |
| C:\Users\user\Desktop\thoigian.jpg |
| *Hình 3.13: Đồ thị đường đặc trưng CV theo thời gian với nồng độ NaOH 5M* |

|  |
| --- |
| thoigian1 |
| *Hình 3.14*: *Đồ thị đường đặc trưng CV của mẫu màng TiO2 thủy nhiệt ở điều kiện 80 oC, nồng độ dung dịch NaOH 5 M trong thời gian 1h* |

# Kết luận

Đã xác định được quy trình và chế tạo thành công màng TiO2 cấu trúc sợi nano trên đế FTO và trên lá Ti bằng phương pháp thủy.nhiệt trong dung dịch NaOH.

Các kết quả nghiên cứu cấu trúc và hình thái học chỉ ra rằng màng TiO2 sau ủ nhiệt ở 450 oC trong 2 h cho cấu trúc của pha TiO2 anatase với các sợi TiO2 với đường kính là từ 15 – 30 nm và chiều dài từ vài trăm nm đến vài μm

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện thủy nhiệt như nồng độ dung dịch NaOH, thời gian phản ứng và nhiệt độ thủy nhiệt lên các đặc trưng tính chất của màng TiO2 sợi nano. Các kết quả chỉ cho thấy màng TiO2 thủy nhiệt ở dung dịch NaOH 5M và nhiệt độ phản ứng là 80 oC; 120 oC cho màng có dạng sợi đồng nhất và kích thước sợi vào khoảng 15 – 20 nm. Việc kéo dài thời gian thủy nhiệt làm tăng kích thước của các sợi TiO2.

Các tính chất điện hóa của màng được khảo sát trong dung dịch chất điện ly 1M LiClO4 + PC đã chỉ ra rằng màng thể hiện tốt khả năng trao đổi ion liti với chất điện ly với các đỉnh oxy hóa khử rất rõ rệt nằm trong khoảng điện thế từ -1,1V đến – 0,5 V.

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NaOH và thời gian phản ứng lên đặc trưng điện hóa của màng. Kết quả chỉ ra rằng màng TiO2 sợi nano thủy nhiệt ở nồng độ NaOH 5M và thời gian thủy nhiệt 3h cho kết quả tốt nhất với các đỉnh oxy hóa và đỉnh khử khá đối xứng và có giá trị tương ứng là -1,1 V và -1,08 V. Nó cũng chỉ ra rằng màng này rất thích hợp cho nghiên cứu làm điện cực anode trong các pin ion liti.

Từ những kết quả thu được màng TiO2 cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn vào các lĩnh vực về năng lượng như pin tích trữ ion liti, pin mặt trời, sản suất nhiên liệu hydro và xử lý nước thải đã được các nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu mạnh mẽ.

Sau kết quả thu được này tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu về vật liệu này để cải thiện tính chất điện hóa của nó và sử dụng nó để kết hợp với vật liệu LiMn2O4 do anh Tấn đang nghiên cứu tại phòng.

# Các bài đã báo cáo

|  |
| --- |
| Poster báo cáo tại hội nghị IWAMSN 2014, Hạ Long |
| C:\Users\user\Desktop\Picsâssture1.png |

# Tài liệu tham khảo

**1. Tài liệu tham khảo tiếng việt**

[1] Nguyễn Năng Định, *Vật lý kỹ thuật và màng mỏng*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, 2006.

[2] Nguyễn Năng Định, *Đại cương khoa học vật liệu*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, 2013.

**2. Tài liệu tham khảo tiếng Anh**

[1] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "Phospho‐olivines as Positive‐Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 144, 1997, pp. 1188-1194.

[2] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, and P. G. Bruce, "TiO2-B Nanowires", *Angewandte Chemie International Edition,* vol. 43, 2004, pp. 2286-2288.

[3] A. S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J. M. Tarascon, and A. K. Shukla, "Solution-Combustion Synthesized Nanocrystalline Li4Ti5O12 As High-Rate Performance Li-Ion Battery Anode", *Chemistry of Materials,* vol. 22, 2010, pp. 2857-2863.

[4] A. Yu and R. Frech, "Mesoporous tin oxides as lithium intercalation anode materials", *Journal of Power Sources,* vol. 104, 2002, pp. 97-100.

[5] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, "Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries", *Materials Science and Engineering: R: Reports,* vol. 73, 2012, pp. 51-65.

[6] D. Aurbach, M. D. Levi, K. Gamulski, B. Markovsky, G. Salitra, E. Levi*, et al.*, "Capacity fading of Li spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques", *Journal of Power Sources,* vol. 81, 1999, pp. 472-479.

[7] F.-F. Cao, Y.-G. Guo, S.-F. Zheng, X.-L. Wu, L.-Y. Jiang, R.-R. Bi*, et al.*, "Symbiotic Coaxial Nanocables: Facile Synthesis and an Efficient and Elegant Morphological Solution to the Lithium Storage Problem", *Chemistry of Materials,* vol. 22, 2010, pp. 1908-1914.

[8] G.-N. Zhu, L. Chen, Y.-G. Wang, C.-X. Wang, R.-C. Che, and Y.-Y. Xia, "Binary Li4Ti5O12-Li2Ti3O7 Nanocomposite as an Anode Material for Li-Ion Batteries", *Advanced Functional Materials,* vol. 23, 2013, pp. 640-647.

[9] I. A. Courtney and J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X‐Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites", *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 144, 1997, pp. 2045-2052.

[10] I. A. Courtney, W. R. McKinnon, and J. R. Dahn, "On the Aggregation of Tin in SnO Composite Glasses Caused by the Reversible Reaction with Lithium", *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 146, 1999, pp. 59-68.

[11] I. Saadoune and C. Delmas, "On the LixNi0.8Co0.2O2System", *Journal of Solid State Chemistry,* vol. 136, 1998, pp. 8-15.

[12] J. Heinze, "Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. New Analytical Methods (25)," *Angewandte Chemie International Edition in English,* vol. 23, 1984, pp. 831-847.

[13] J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature,* vol. 414, 2001, pp. 359-367.

[14] J. W. Fergus, "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries", *Journal of Power Sources,* vol. 195, 2010, pp. 939-954.

[15] J. Wang, X.-M. Liu, H. Yang, and X.-d. Shen, "Characterization and electrochemical properties of carbon-coated Li4Ti5O12 prepared by a citric acid sol–gel method", *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 509, 2011, pp. 712-718.

[16] J. Ye, W. Liu, J. Cai, S. Chen, X. Zhao, H. Zhou*, et al.*, "Nanoporous Anatase TiO2 Mesocrystals: Additive-Free Synthesis, Remarkable Crystalline-Phase Stability, and Improved Lithium Insertion Behavior", *Journal of the American Chemical Society,* vol. 133, 2011/02/02 2010, pp. 933-940.

[17] J.-Y. Lin, C.-C. Hsu, H.-P. Ho, and S.-h. Wu, "Sol–gel synthesis of aluminum doped lithium titanate anode material for lithium ion batteries", *Electrochimica Acta,* vol. 87, 2013, pp. 126-132.

[18] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "LixCoO2 (0&lt;x&lt;-1): A new cathode material for batteries of high energy density", *Materials Research Bulletin,* vol. 15, 1980, pp. 783-789.

[19] L. Kavan, J. Rathouský, M. Grätzel, V. Shklover, and A. Zukal, "Mesoporous thin film TiO2 electrodes," *Microporous and Mesoporous Materials,* vol. 44–45, 2001, pp. 653-659.

[20] L. Kavan, J. Rathouský, M. Grätzel, V. Shklover, and A. Zukal, "Surfactant-Templated TiO2 (Anatase):  Characteristic Features of Lithium Insertion Electrochemistry in Organized Nanostructures", *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 104, 2000, pp. 12012-12020.

[21] L. Kavan, M. Kalbáč, M. Zukalová, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper*, et al.*, "Lithium Storage in Nanostructured TiO2 Made by Hydrothermal Growth", *Chemistry of Materials,* vol. 16, 2004, pp. 477-485.

[22] L. Shen, E. Uchaker, X. Zhang, and G. Cao, "Hydrogenated Li4Ti5O12 Nanowire Arrays for High Rate Lithium Ion Batteries", *Advanced Materials,* vol. 24, 2012, pp. 6502-6506.

[23] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, "Lithium insertion into manganese spinels", *Materials Research Bulletin,* vol. 18, 1983, pp. 461-472.

[24] M. S. WHITTINGHAM, "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry", *Science,* vol. 192, 1976, pp. 1126-1127.

[25] M. Wagemaker and F. M. Mulder, "Properties and Promises of Nanosized Insertion Materials for Li-Ion Batteries", *Accounts of Chemical Research,* vol. 46, 2013, pp. 1206-1215.

[26] M. Xiangbo, G. Dongsheng, L. Jian, L. Ruying, and S. Xueliang, "Controllable synthesis of graphene-based titanium dioxide nanocomposites by atomic layer deposition," *Nanotechnology,* vol. 22, 2011, p. 165602.

[27] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries", *Nature,* vol. 407, 2000, pp. 496-499.

[28] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, "Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources,* vol. 257, 2014, pp. 421-443.

[29] S. K. Martha, O. Haik, V. Borgel, E. Zinigrad, I. Exnar, T. Drezen*, et al.*, "Li4Ti5O12/LiMnPO4 Lithium-Ion Battery Systems for Load Leveling Application", *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 158, 2011 pp. A790-A797.

[30] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, and Y.-M. Chiang, "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes", *Nat Mater,* vol. 1, 2002, pp. 123-128.

[31] W. Xiong, Y. D. Wang, and H. Xia, "TiO2 nanowire arrays with mixed phases directly grown on Ti foil and their electrochemical properties as anode material for Li ion batteries", *Materials Technology,* vol. 28, 2013, pp. 260-264.

[32] W.-Q. Wu, B.-X. Lei, H.-S. Rao, Y.-F. Xu, Y.-F. Wang, C.-Y. Su*, et al.*, "Hydrothermal Fabrication of Hierarchically Anatase TiO2 Nanowire arrays on FTO Glass for Dye-sensitized Solar Cells", *Sci. Rep.,* vol. 3, 2013.

[33] X. Gao, H. Zhu, G. Pan, S. Ye, Y. Lan, F. Wu*, et al.*, "Preparation and Electrochemical Characterization of Anatase Nanorods for Lithium-Inserting 33Electrode Material," *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 108, 2004, pp. 2868-2872.

[34] X. Li and C. Wang, "Engineering nanostructured anodes via electrostatic spray deposition for high performance lithium ion battery application," *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 1, 2013, pp. 165-182.

[35] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, and H. Zhou, "Nano active materials for lithium-ion batteries," *Nanoscale,* vol. 2, 2010 pp. 1294-1305.

[36] Y.-B. He, M. Liu, Z.-L. Xu, B. Zhang, B. Li, F. Kang*, et al.*, "Li-ion Reaction to Improve the Rate Performance of Nanoporous Anatase TiO2 Anodes", *Energy Technology,* vol. 1, 2013, pp. 668-674.

[37] Y.-g. Wang and Y.-y. Xia, "A new concept hybrid electrochemical surpercapacitor: Carbon/LiMn2O4 aqueous system", *Electrochemistry Communications,* vol. 7, 2005, pp. 1138-1142.

[38] Y.-k. Zhou, L. Cao, F.-b. Zhang, B.-l. He, and H.-l. Li, "Lithium Insertion into TiO2 Nanotube Prepared by the Hydrothermal Process", *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 150, 2003, pp. A1246-A1249.