



Original Article

Analysis Of Micro-Raman Spectroscopy and Optical Band Gap Energy Of $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ Cathode Materials Prepared According To Hydrothermal Route

Huynh Dang Chinh, Trinh Viet Dung, Nguyen Thi Tuyet Mai*

Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet, Hanoi, Vietnam

Received 18 June 2019

Revised 06 January 2020; Accepted 13 January 2020

Abstract: $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ olivine cathode material ($x=0.1; 0.2; 0.3$ and 0.8) fabricated according to hydrothermal route. Micro-Raman spectroscopy, SEM scanning electron microscopy, UV-Vis absorption spectra and reflectance spectra methods were performed to study the characteristics of materials. The results showed that $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ prepared materials were nano-meter in size (60-100 nm) and distorted sphere-like shape. The material has bands in the Raman spectrum corresponding to the position of the bands of the pure LiFePO_4 and shift slightly. The band position at 410 cm^{-1} (corresponding to the position of the ν_2 band of the pure LiFePO_4 sample) was attenuated of the sample in which Mn^{2+} ion content replaced Fe^{2+} ion content to 0.8 molar ratio. But the band position at 1020 cm^{-1} appeared with Strengthening intensity (corresponding to the position of the ν_3 band of the pure LiMnPO_4 sample). The optical band gap energy of samples determined according to the Tauc equation in the range of 3.33-3.5 eV.

Keywords: Lithium-ion batteries, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode, LiFePO_4 , LiMnPO_4 , 170 mAh/g capacity.

* Corresponding author.

Email address: maibk73@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4918>

Phân tích phổ Raman và năng lượng vùng cấm quang của vật liệu $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ chế tạo theo lộ trình thủy nhiệt

Huỳnh Đăng Chính, Trịnh Việt Dũng, Nguyễn Thị Tuyết Mai*

Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 18 tháng 06 năm 2019

Chỉnh sửa ngày 06 tháng 01 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 13 tháng 01 năm 2020

Tóm tắt: Vật liệu catốt họ olivine $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$ và $0,8$) được chế tạo theo lộ trình thủy nhiệt. Các phương pháp phổ Micro-Raman, hiển vi điện tử quét SEM, phổ hấp thụ UV-Vis rắn và phổ phản xạ đã được thực hiện để khảo sát các đặc trưng của vật liệu. Kết quả cho thấy, vật liệu chế tạo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ có kích thước hạt tinh thể cỡ nano-mét (60-100 nm) và hình dạng hạt gần hình cầu. Vật liệu có các dao động sóng trong phổ Raman tương ứng với vị trí số sóng của mẫu LiFePO_4 gốc và có sự dịch chuyển lệch một chút. Ở mẫu có hàm lượng ion Mn^{2+} thay thế ion Fe^{2+} cao nhất 0,8 phần mol có vị trí sóng ở 410 cm^{-1} (tương ứng với tần số dao động ν_2 của mẫu gốc LiFePO_4) bị suy giảm, đồng thời xuất hiện số sóng mạnh ở vị trí 1020 cm^{-1} (tương ứng với tần số dao động ν_3 của mẫu gốc LiMnPO_4). Năng lượng vùng cấm quang E_g của các mẫu vật liệu được xác định theo phương pháp Tauc và có giá trị dao động trong khoảng 3,33-3,5 eV tăng dần khi hàm lượng Mn^{2+} thay thế Fe^{2+} trong mẫu vật liệu chế tạo giảm dần.

Từ khóa: Lithium - ion, catốt $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, LiFePO_4 , LiMnPO_4 , dung lượng 170 mAh/g.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, vật liệu cấu trúc photpho-olivine LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) đã trở thành một trong những vật liệu catốt tiềm năng cho ắc quy Li-ion. Đặc biệt là Liti sắt photphat LiFePO_4 và Liti mangan photphat LiMnPO_4 được nghiên cứu nhiều nhất trong số các hợp chất họ này do tính ổn định hóa học, không độc hại, độ an toàn cao, thân thiện với môi trường và tính bền nhiệt rất tốt, so với vật liệu catốt oxit kim loại chuyển tiếp như LiCoO_2 , LiMnO_2, \dots [1-4]. Một trong những ưu điểm nổi bật của vật liệu cấu trúc photpho-olivine LiFePO_4 , LiMnPO_4 là có dung lượng lý thuyết cao ($\sim 160 \div 170 \text{ mAh/g}$), điện thế cao $3,7 \div 4,1 \text{ V}$, làm cho vật liệu này đáp ứng được khả năng ứng dụng triển vọng cao làm vật liệu catốt trong ắc

quy Li-ion. Tuy nhiên, vật liệu này có nhược điểm lớn đó là độ dẫn điện tử thấp $10^{-8} \div 10^{-10} \text{ S/cm}$ [5-7], dẫn tới hoạt động động học của vật liệu trong ắc quy trở nên chậm chạp bất thường và làm suy giảm nhiều lần chu kỳ hoạt động của vật liệu catốt trong ắc quy. Nhiều nghiên cứu nỗ lực đã được thực hiện để cải thiện được độ dẫn điện tử của vật liệu theo một số phương pháp như: làm giảm kích thước hạt xuống cỡ nano-mét; kiểm soát hình dáng hạt; pha tạp cation vào cấu trúc nano của LiFePO_4 để tạo cấu trúc hỗn hợp $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$), hoặc điều chế composit với cacbon [5-7]. Các nghiên cứu đã cho thấy bằng những biện pháp cải thiện trên đã làm nâng cao hiệu suất điện hóa của vật liệu catốt LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$). Trong nghiên cứu, các đặc tính của vật liệu catốt này cũng đồng thời được khai thác và khảo sát bằng một loạt các kỹ

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: maibk73@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4918>

thuật như: XRD, FTIR, Micro-Raman, SEM, HRTEM,...

Trong đó, phép đo Micro-Raman là một trong những công cụ mạnh để xác định đặc tính cấu trúc pha và các chất có trong vật liệu dựa trên các tần số sóng dao động trong phổ Raman [5,6,9,10]. Một số nghiên cứu cũng đề cập đến khảo sát khe trống (năng lượng vùng cấm - Eg) của vật liệu họ LiMPO₄ này và cho thấy giá trị Eg xác định theo phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu trong khoảng 3,2÷4,0 eV [8-12]. Giá trị năng lượng vùng cấm lớn này đã giải thích cho việc dẫn điện tử kém của vật liệu. Ngoài ra, các nghiên cứu cũng cho thấy ngoài năng lượng vùng cấm rộng Eg thì vật liệu còn có năng lượng hoạt tính barrier (Ea) được xác định theo lý thuyết hàm mật độ có giá trị trong khoảng 0,3÷0,5 eV [8,11,12]. Giá trị năng lượng Ea này xác định khả năng khuếch tán ion Li⁺ tốt trong quá trình làm việc của vật liệu catốt LiMPO₄ trong pin Li-ion. Hai loại năng lượng Eg, Ea của vật liệu catốt theo hai cách tính trên đều vẫn được công nhận và hiệu suất điện hóa của vật liệu catốt phụ thuộc vào cả hai yếu tố là độ dẫn điện tử/ion và khả năng khuếch tán của ion Li⁺ trong quá trình làm việc của pin Li-ion.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phân tích phổ Micro-Raman và phổ hấp thụ UV-Vis để có sự khai thác và hiểu biết tốt hơn về các đặc tính của vật liệu catốt hỗn hợp LiMn_xFe_{1-x}PO₄ (x= 0,1; 0,2; 0,3 và 0,8) chế tạo theo lộ trình thủy nhiệt. Do đó cũng mở rộng hơn trong định hướng nghiên cứu ứng dụng cho loại vật liệu catốt họ olivine LiMPO₄ này.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất sử dụng

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: Liti hydroxit monohydrat LiOH.2H₂O (≥ 98%, AR-Chine), sắt (II) sunphat FeSO₄.7H₂O (≥ 99%, AR-Chine), mangan (II) nitrat tetrahydrat Mn(NO₃)₂.4H₂O (≥ 99%, AR-Chine), axit

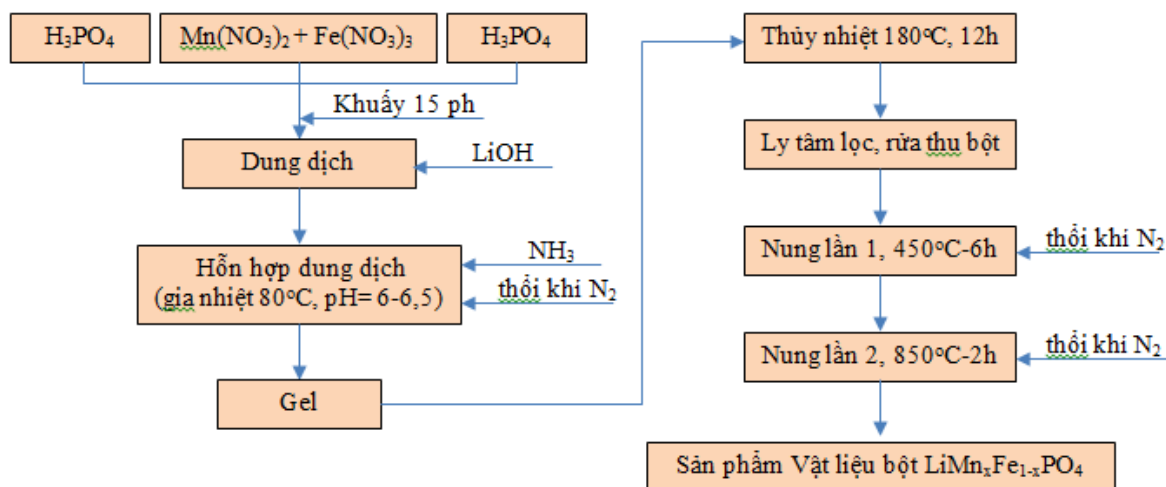
phosphoric H₃PO₄ (≥ 85%, AR-Chine), Dung dịch amoniac NH₃ (25-28%, AR-Chine), axit citric monohydrat C₆H₈O₇.H₂O (≥ 99,5%, AR-Chine), nước cất 2 lần.

2.2. Tổng hợp vật liệu LiMn_xFe_{1-x}PO₄

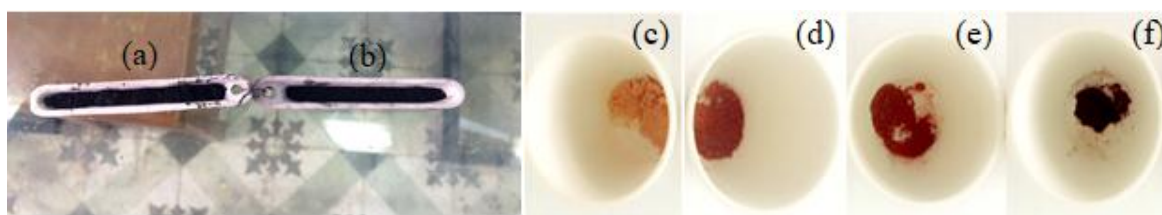
Dung dịch hỗn hợp gồm H₃PO₄, Mn(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃ và C₆H₈O₇.H₂O được lấy với tỷ lệ mol tương ứng là 1:x:(1-x):1 (với x là số mol của Mn²⁺ được trộn lẫn trong dung dịch hỗn hợp, x= 0,1; 0,2; 0,3 và 0,8) khuấy đều trong 15 phút trên máy khuấy từ. Tiếp theo lượng LiOH 0,5M được cho từ từ vào dung dịch trên với tỷ lệ Li⁺:PO₄³⁻=3:1. Dung dịch này tiếp tục khuấy đều trong 30 phút, sau đó gia nhiệt ở 80°C và vẫn tiếp tục khuấy đều. Trong quá trình khuấy và gia nhiệt bổ sung một lượng NH₃ để duy trì pH_{dung dịch}= 6-6,5. Toàn bộ đặt trong hệ kín có thổi khí N₂. Hệ gel tạo thành được cho vào autoclaz để thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ. Tiếp theo, để autoclaz nguội tự nhiên ở nhiệt độ phòng, lấy mẫu đem lọc rửa bằng li tâm để tách lấy phần bột mịn. Vật liệu bột thu được sau ly tâm được sấy 95°C trong 24 giờ. Bột được nghiền mịn và nung lần 1 ở 450°C trong 6 giờ, nung lần 2 ở 850°C trong 2 giờ, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, có thổi khí trơ N₂. Các mẫu vật liệu bột thu được sau nung lần 2, được ký hiệu mẫu là: LiMn_{0,1}Fe_{0,9}PO₄; LiMn_{0,2}Fe_{0,8}PO₄; LiMn_{0,3}Fe_{0,7}PO₄ và LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄ (tương ứng với x= 0,1; 0,2; 0,3 và 0,8). Quy trình tổng hợp vật liệu được thể hiện ở Hình 1 và hình ảnh chụp các mẫu vật liệu tổng hợp sau xử lý nung 450°C và 850°C được thể hiện ở Hình 2.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu vật liệu

Các phương pháp được sử dụng để nghiên cứu vật liệu gồm: Phương pháp phổ Micro-Raman trên máy quang phổ LABRAM-1B, hãng Jobin-Yvon –Pháp tại Viện Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội; phương pháp chụp hiển vi điện tử quét (SEM) Hitachi S4800 tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương; phương pháp phổ UV-Vis rắn ghi trên máy Jasco V-670 tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ theo lộ trình thủy nhiệt.



Hình 2. Hình ảnh các mẫu vật liệu sau nung lần 1 (450°C): (a) $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$; (b) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ và nung lần 2 (850°C): (c) $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$; (d) $\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$; (e) $\text{LiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$; (f) $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phổ Raman của vật liệu $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Hình 3 là phổ Raman của các mẫu $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$ và $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$. Trên Hình 3 thấy được phổ tán xạ Raman của các mẫu vật liệu $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$ và $0,8$) xuất hiện của các đỉnh phổ ở các vị trí số sóng 226, 290, 370, 410 (ν_2), 490 (ν_2), 540, 600 (ν_4), 970 (ν_1) cm^{-1} đều tương ứng với vị trí số sóng của mẫu LiFePO_4 gốc theo các tài liệu tham khảo [3,5,7], dao động sóng này có bị dịch chuyển lệch một chút so với số sóng của mẫu LiFePO_4 gốc. Điều này có thể được giải thích là do trong mẫu chế tạo có hàm lượng ion Mn^{2+} được thay thế dần ion Fe^{2+} . Ở mẫu $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ với hàm lượng ion Mn^{2+} cao

nhất (0,8 phần mol) có vị trí sóng ở 410 cm^{-1} tương ứng với tần số dao động ν_2 của mẫu gốc LiFePO_4 bị suy giảm, nhưng lại có xuất hiện số sóng ở vị trí 1020 cm^{-1} tương ứng với tần số dao động ν_3 của mẫu gốc LiMnPO_4 [6]. Điều này cũng cho thấy rõ hơn nữa về đã có sự thay thế tăng dần hàm lượng Mn^{2+} thay thế ion Fe^{2+} trong mẫu vật liệu chế tạo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. Các pic dao động của mẫu $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ có cường độ được tăng cường mạnh hơn so với các mẫu có hàm lượng pha tạp thấp của Mn^{2+} , điều này có thể do tương tác pic tăng cường ở các vị trí pic gần trùng nhau của hiệp đồng 2 loại mẫu LiFePO_4 và LiMnPO_4 khi hàm lượng Mn^{2+} thay thế Fe^{2+} được tăng lên. Các tần số dao động đặc trưng xác định từ phổ Raman của mẫu gốc LiFePO_4 , LiMnPO_4 so sánh với các mẫu vật liệu

chế tạo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (với lượng ion Mn^{2+} được thay thế dần ion Fe^{2+}) được thể hiện ở Bảng 1.

Theo kết quả ở Hình 3 và Bảng 1, cho thấy sự xuất hiện của các pic ở vị trí các số sóng 370 cm^{-1} (ν_2), 540 cm^{-1} và 600 cm^{-1} (ν_4) của mẫu vật liệu $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ đã bị dịch chuyển lùi một chút ($\sim 20\div 12\text{ cm}^{-1}$) so với các pic ở vị trí số sóng tương ứng 390 cm^{-1} (ν_2), 560 cm^{-1} và 612 cm^{-1} (ν_4) của mẫu gốc LiFePO_4 . Điều này có thể được giải thích là do có sự khác nhau về bán kính ion Mn^{2+} và Fe^{2+} ($r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,83\text{ nm} > r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,78\text{ nm}$) [13,14], khi một lượng ion Mn^{2+} được thay thế dần cho ion Fe^{2+} trong mẫu LiFePO_4 tới dạng $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ sẽ làm tăng khoảng cách các nguyên tử và giãn ô mạng tinh thể của vật liệu [13-15]. Điều này chứng tỏ đã có sự tương tác giữa Mn^{2+} và Fe^{2+} , dẫn tới trong phổ raman của mẫu chế tạo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ có sự xuất hiện các pic ở vị trí các số sóng 370 cm^{-1} (ν_2), 540 cm^{-1} và 600 cm^{-1} bị dịch chuyển lệch một chút so với số sóng dao động tương ứng trong phổ raman của mẫu gốc LiFePO_4 [14].

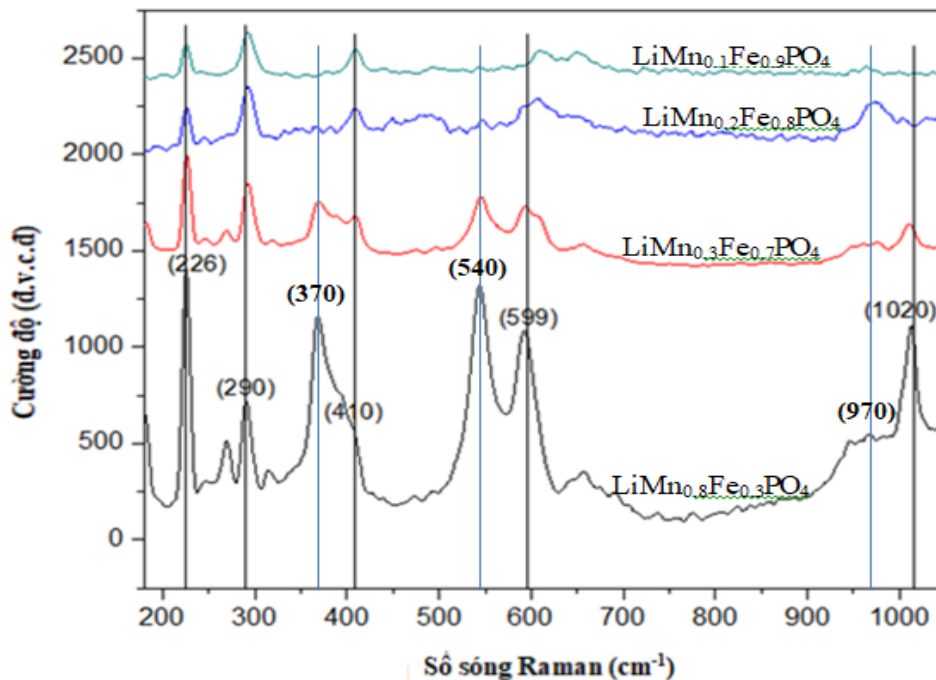
3.2. Hình vi điện tử quét SEM của các mẫu vật liệu $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Hình 4 là ảnh chụp hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu vật liệu $\text{LiMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$ và $\text{LiMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$.

Trên Hình 4 cho thấy các vật liệu $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ chế tạo có hình thành các hạt tinh thể gần với hình cầu, kích thước và sự phân bố hạt tinh thể tương đối đồng đều, với kích thước hạt cỡ nano- mét khoảng $60\text{-}100\text{ nm}$.

3.3. Phổ UV-Vis rắn của các mẫu vật liệu $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

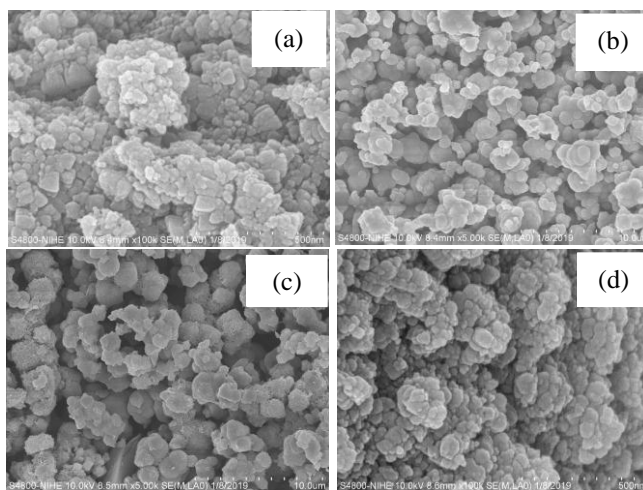
Phổ hấp thụ UV-Vis rắn của các mẫu vật liệu chế tạo $\text{LiMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$ (a), $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ (b), $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ (c) (với sự thay thế dần của ion Mn^{2+} với ion Fe^{2+} trong các mẫu vật liệu chế tạo) được thể hiện trên Hình 5 (A,B). Trên hình phổ hấp thụ UV-Vis rắn thu được cho thấy các đường hấp thụ của mẫu có bờ hấp thụ mở rộng nằm trong khoảng $500\text{-}850\text{ nm}$,...



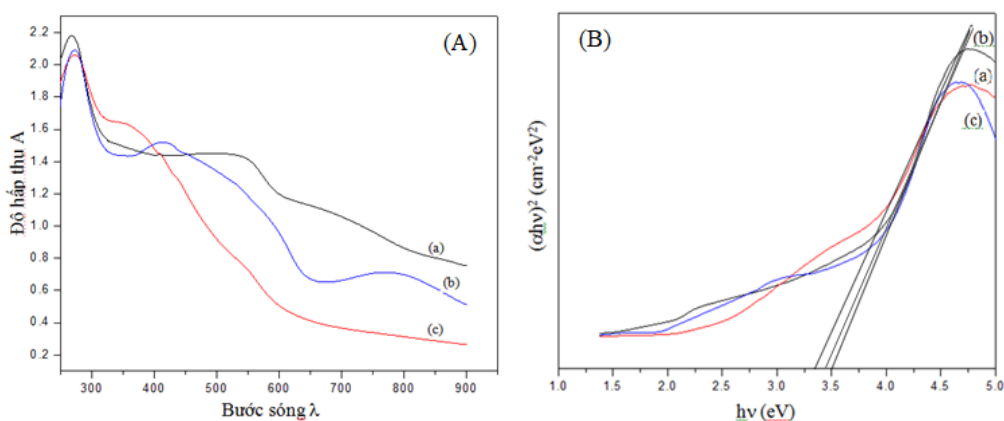
Hình 3. Phổ tán xạ Raman của các mẫu $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. ($x=0,1; 0,2; 0,3$ và $0,8$; lượng ion Mn^{2+} được thay thế dần ion Fe^{2+} trong mẫu vật liệu chế tạo).

Bảng 1. Tần số dao động của liên kết đặc trưng của LiFePO_4 , LiMnPO_4 và các mẫu vật liệu chế tạo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (với lượng ion Mn^{2+} được thay thế dần ion Fe^{2+})

STT	Số sóng, cm^{-1} (tần số tương ứng)			STT	Số sóng, cm^{-1} (tần số tương ứng)		
	LiFePO_4 [5,7]	LiMnPO_4 [6]	$\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ (Thực nghiệm)		LiFePO_4 [3,5,7]	LiMnPO_4 [6]	$\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ (Thực nghiệm)
1	226		226	9	612 (ν_4)		600
2	292		290	10		620 (ν_4)	
3	390		370	11		950 (ν_1)	
4	410 (ν_2)		410	12	970 (ν_1)		970
5		444 (ν_2)		13	999 (ν_3)		
6	447 (ν_2)			14		1020 (ν_3)	1020
7	499 (ν_2)		490	15	1064 (ν_3)		
8	560		540				



Hình 4. Ảnh chụp hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu vật liệu $\text{LiMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$ (a), $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ (b), $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ (c), $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ (d).



Hình 5 (A, B). (A)- Phổ hấp thụ UV-Vis rắn của các mẫu vật liệu $\text{LiMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$ (a); $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ (b); $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ (c); (B)- Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ và $h\nu$ của các mẫu $\text{LiMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{PO}_4$ (a); $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ (b); $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ (c).

Tiếp theo, sử dụng phương pháp Tauc [9,10] để sử dụng phổ hấp thụ xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu. Phương pháp Tauc thể hiện mối liên hệ giữa phổ hấp thụ và năng lượng theo phương trình: $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$ (1)

Trong đó, $\alpha = 4\pi.k/\lambda$ là hệ số phụ thuộc và hệ số hấp thụ k và bước sóng λ , B là hằng số.

Để xác định năng lượng vùng cấm, ta sẽ lấy tiếp tuyến của đoạn tuyến tính nhất của các

đường thể hiện mối quan hệ giữa α và $h\nu$ [9,10]. Bằng cách lấy tiếp tuyến các đoạn tuyến tính đó, xác định được giá trị năng lượng vùng cấm của hệ mẫu bằng phương pháp Tauc có giá trị trong dải từ 3,33 đến 3,5 eV (tăng dần khi hàm lượng Mn^{2+} thay thế Fe^{2+} giảm dần). Giá trị năng lượng vùng cấm quang của các mẫu vật liệu chế tạo $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ so sánh với vật liệu mẫu gốc $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$ của các tài liệu tham khảo được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 2. Giá trị năng lượng vùng cấm quang của $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$ và các mẫu vật liệu chế tạo $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ (với lượng ion Mn^{2+} được thay thế dần ion Fe^{2+})

Hệ vật liệu	$LiFePO_4$	$LiMnPO_4$	$LiMn_{0,1}Fe_{0,9}PO_4$ (thực nghiệm)	$LiMn_{0,3}Fe_{0,7}PO_4$ (thực nghiệm)	$LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO_4$ (thực nghiệm)
E_g (eV)	3,7 [12] 3,3-3,6 [9] 3,4 [10]	4,0 [12] 3,8 [11,12] -	3,33	3,4	3,5

Theo Bảng 2 cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm quang của vật liệu $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$ ở các tài liệu tham khảo thay đổi nằm trong khoảng 3,2-4,0 eV phụ thuộc vào loại vật liệu, kích cỡ hạt tinh thể và hình dáng hạt tinh thể của vật liệu [9-12]. Giá trị năng lượng E_g của vật liệu chế tạo $LiMn_{0,1}Fe_{0,9}PO_4$; $LiMn_{0,3}Fe_{0,7}PO_4$; $LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO_4$ tương ứng là 3,33; 3,4; 3,5 eV tăng dần theo hàm lượng ion Mn^{2+} thay thế ion Fe^{2+} tăng dần. Điều này có thể được giải thích: khi hàm lượng ion Mn^{2+} thay thế ion Fe^{2+} tăng lên đã làm tăng kích thước ô mạng tinh thể (hay kích thước hạt tinh thể) của vật liệu chế tạo $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ [13-15], dẫn đến làm giảm sự dịch chuyển bước sóng hấp thụ λ về phía bước sóng dài [9,10]. Áp dụng phương trình sự phụ thuộc của E_g theo bước sóng hấp thụ λ [9], ta có khi λ giảm thì giá trị năng lượng vùng cấm quang E_g của vật liệu sẽ tăng lên.

$$E_g = hc/\lambda \quad (2)$$

Trong đó: E_g -năng lượng vùng cấm quang (eV); h -hằng số Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js); c -vận tốc ánh sáng (3×10^8 ms⁻¹).

Giá trị năng lượng vùng cấm quang của vật liệu trong khoảng 3,2÷4,0 eV cho thấy tính thể của vật liệu bắt đầu hấp thụ nhiều photon hơn ở năng lượng đó [8,11], đồng thời cũng cho thấy rằng tại sao vật liệu ca tốt họ olivine này ở dạng tinh khiết (không pha tạp hoặc biến tính) là có độ dẫn điện từ kém $10^{-8} \div 10^{-10}$ S/cm [5-7]. Ngoài ra, vật liệu họ olivine $LiMPO_4$ (M= Fe, Ni, Co, Mn) này còn có một loại năng lượng E_a là năng lượng hoạt tính barrier (được xác định theo lý thuyết hàm mật độ) có giá trị trong khoảng 0,3÷0,5 eV [8,11]. Giá trị năng lượng E_a này xác định khả năng khuếch tán ion Li^+ tốt trong quá trình làm việc của vật liệu catốt $LiMPO_4$ trong pin Li-ion. Trong đó, hiệu suất điện hóa của vật liệu ca tốt phụ thuộc vào cả hai yếu tố là độ dẫn điện từ- ion và khả năng khuếch tán của ion Li^+ trong quá trình làm việc trong pin Li-ion. Hai loại năng lượng E_g , E_a của vật liệu catốt theo hai cách tính trên là dựa vào phổ phản xạ và theo lý thuyết hàm mật độ đều vẫn được công nhận và cũng là để có sự hiểu biết hơn và định hướng nghiên cứu ứng dụng rộng hơn cho loại vật liệu catốt họ olivine $LiMPO_4$ này.

4. Kết luận

Vật liệu bột nano $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$ và $0,8$; với hàm lượng ion Mn^{2+} được thay thế dần ion Fe^{2+}) đã được chế tạo theo lộ trình thủy nhiệt. Kích thước hạt tinh thể cỡ khoảng $60\div 100$ nm và có hình dạng gần hình cầu. Các vật liệu chế tạo có số sóng dao động tương ứng với vị trí số sóng của mẫu LiFePO_4 gốc và có sự dịch chuyển lệch một chút so với số sóng của mẫu LiFePO_4 gốc. Ở mẫu $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ (với hàm lượng ion Mn^{2+} cao nhất $0,8$ phần mol) có vị trí sóng ở 410 cm^{-1} tương ứng với tần số dao động ν_2 của mẫu gốc LiFePO_4 bị suy giảm, nhưng lại có xuất hiện số sóng mạnh ở vị trí 1020 cm^{-1} tương ứng với tần số dao động ν_3 của mẫu gốc LiMnPO_4 . Điều này cho thấy rõ ràng đã có sự thay thế tăng dần hàm lượng Mn^{2+} thay thế ion Fe^{2+} trong mẫu vật liệu chế tạo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. Phổ UV-Vis rắn cho thấy các mẫu vật liệu có đường hấp thụ có bờ mở rộng trong vùng ánh sáng nhìn thấy $\lambda \approx 500\div 850$ nm. Năng lượng vùng cấm quang E_g của các mẫu vật liệu được xác định theo phương pháp Tauc và có giá trị dao động trong khoảng $3,33\div 3,5$ eV tăng dần khi hàm lượng Mn^{2+} thay thế Fe^{2+} giảm dần trong các mẫu vật liệu chế tạo.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được hoàn thành với sự tài trợ của đề tài Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (Nafosted) trong đề tài mã số 104.03-2017.349.

Tài liệu tham khảo

- [1] Jan L.Allen, Kang Xu, Sam S. Zhang, T. Richard Jow, LiMBO_3 (M= Fe, Mn): Potential cathode for lithium ion batteries, *Materials Research Society* 730 (2002) 181-186. <https://doi.org/10.1557/Proc-730-V1.8>.
- [2] N. Bensalah, H. Dawood, Review on synthesis, characterization and Electrochemical properties of cathode material for lithium ion batteries, *Journal of Material Science and Engineering* 5(4) (2016) 1000258 (21 pages). <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000258>.
- [3] Wen Zhu, Dongqiang Liu, Andrea Paoella, Catherine Gagnon, Vincent Gariépy, Ashok Vijh and Karim Zaghbi, Application of Operando X-ray Diffraction and Raman Spectroscopies in Elucidating the Behavior of Cathode in Lithium-Ion Batteries, *Frontiers in Energy Research* 6 (2018) 1-16. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00066>.
- [4] Cunguo Wang, Zhaolong Ding and Naiqun Lu, Studies on Preparation and Properties of LiFePO_4 Cathode Material Modified by Polyacenic Semiconductor Materials for Lithium ion Batteries, *Advanced Materials Research Vols.* 123-125 (2010) 221-225. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.123-125.221>.
- [5] Arun Kumar, R. Thomas, N.K. Karan, J.J. Saavedra-Arias, M.K. Singh, S.B. Majumder, M.S. Tomar, R.S. Katiyar, Structural and Electrochemical Characterization of Pure LiFePO_4 and Nanocomposite C- LiFePO_4 Cathodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries, *Journal of Nanotechnology* 2009 (2010) 1-10. <https://doi.org/10.1155/2009/176517>.
- [6] Daichi Fujimoto, Yulei, Zheng-Hong Huang, Feiyu Kang, and Junichi Kawamura, Synthesis and Electrochemical Performance of LiMnPO_4 by Hydrothermal Method, *International Journal of Electrochemistry* 2014 (2014) 1-9. <https://doi.org/10.1155/2014/768912>.
- [7] Amir Salehi, Performance qualification and raman investigation on cell behavior and aging of LiFePO_4 cathodes in lithium-ion batteries, Master of science in materials science and engineering, The University of Texas at Arlington 52-01 (2013) 105 pages. Publication Number: AAT 1541349, ISBN: 9781303238178.
- [8] Mauro Francesco Sgroi, Roberto Lazzaroni, David Beljonne and Daniele Pullini, Doping LiMnPO_4 with Cobalt and Nickel: A First Principle Study, *Batteries* 3(11) (2017) 10 pages. <https://doi.org/10.3390/batteries3020011>.
- [9] Volkan S_{enay}, Soner Ozen1, Suat Pat, and S_{adan} Korkmaz, Optical and surface properties of LiFePO_4 thin films prepared by RF magnetron sputtering, *The European Physical Journal D* 69(3) (2015) 69-76. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-50847-7>.
- [10] T. Balakrishnan, N. Sankarasubramanian, A. Kathalingam, Studies on structural and optical properties of LiFePO_4 thin films, *Digest Journal*

- of Nanomaterials and Biostructures 12 (3) (2017) 659-667.
- [11] Adrian Hunt, Understanding the Electronic Structure of LiFePO_4 and FePO_4 , A Thesis of Master of Science, College of Graduate Studies and Research, University of Saskatchewan Saskatoon, Saskatchewan Canada S7N 5E2 (2007) 1-113. <https://www.researchgate.net/publication/239782476>.
- [12] Fei Zhou, Kisuk Kang, Thomas Maxisch, Gerbrand Ceder, Dane Morgan, The electronic structure and band gap of LiFePO_4 and LiMnPO_4 , Solid State Communication 132 (2004) 181-186. <http://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.07.055>.
- [13] Doan Hoang Anh, Trinh Viet Dung, Bui Doan Huan, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Tuyet Mai, Huynh Dang Chinh, Study hydrothermal fabrication and characteristics of $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ material applied as a cathode for Lithium-ion battery, Vietnam Journal of chemistry 57(4e1,2) (2019) 198-203 (in Vietnamese).
- [14] Bin Zhang, Xiaojian Wang, Hong Li, Xuejie Huang, Electrochemical performances of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ with high Mn content, Journal of Power Sources 196 (2011) 6992-6996. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.051>.
- [15] Marcella Bini, Maria Cristina Mozzati, Pietro Galinetto, Doretta Capsoni, Stefania Ferrari, Marco S. Grandi, Vincenzo Massarotti, Structural, spectroscopic and magnetic investigation of the $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0-0.18$) solid solution, Journal of Solid State Chemistry 182 (2009) 1972-1981. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.016>.