



Original Article

## Synthesis and Application of $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ as Electrode Material for Sodium Ion Batteries

Nguyen Van Nghia<sup>1</sup>, Pham Manh Thao<sup>2</sup>, Nguyen Van Ky<sup>2</sup>,  
Ngo Quy Quyen<sup>2</sup>, Pham Duy Long<sup>3</sup>, Dang Tran Chien<sup>4</sup>, Nguyen Si Hieu<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Architecture, Construction, Urban, and Technology, Hanoi Architectural University,  
Km 10, Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

<sup>2</sup>*Le Quy Don Technical University, 236 Hoang Quoc Viet, Bac Tu Liem, Hanoi, Vietnam*

<sup>3</sup>*Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology,  
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

<sup>4</sup>*Hanoi University of Natural Resources and Environment, 41A Phu Dien, Bac Tu Liem, Hanoi, Vietnam*

Received 22 February 2021

Revised 23 September 2021; Accepted 28 November 2021

**Abstract:** In this work,  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  cathode materials of sodium ion batteries were synthesized by a pre-milling combined with solid-state reaction method using sodium hydroxide (NaOH), nickel (II) acetate ( $2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) as the precursors. Results of X-ray diffraction analysis of the materials obtained after the milling and calcination processes revealed that the increment of the pre-milling time improved the reactivity of NaOH and  $\text{TiO}_2$ , thereby significantly reduced the content of NiO impurity in the  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  product. The as-synthesized cathode material possessed an excellent electrochemical performance with 77% capacity (compared to the second cycle) retained after 50 cycles of charge/discharge, and 60% capacity retention when the rate of charge/discharge increased from 0.5 to 8 C.

**Keywords:** Sodium ion battery, cathode material, transition-metal oxide, solid state reaction.

\* Corresponding author.

E-mail address: [hieuns@ims.vast.ac.vn](mailto:hieuns@ims.vast.ac.vn)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5186>

# Tổng hợp và nghiên cứu khả năng ứng dụng của vật liệu $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ làm điện cực dương cho pin ion natri

Nguyễn Văn Nghĩa<sup>1</sup>, Phạm Mạnh Thảo<sup>2</sup>, Nguyễn Văn Kỳ<sup>2</sup>,  
Ngô Quý Quyền<sup>2</sup>, Phạm Duy Long<sup>3</sup>, Đặng Trần Chiến<sup>4</sup>, Nguyễn Sĩ Hiếu<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Công nghệ Kiến trúc, Xây dựng và Đô thị,

Đại học Kiến trúc Hà Nội, Km 10 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Đại học Kỹ thuật Lê Quý Đôn, 236 Hoàng Quốc Việt, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

<sup>3</sup>Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

<sup>4</sup>Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A Phú Diễn, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 22 tháng 02 năm 2021

Chỉnh sửa ngày 23 tháng 9 năm 2021; Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 11 năm 2021

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, vật liệu dương cực  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  sử dụng trong pin sạc natri ion đã được tổng hợp bằng phương pháp nghiền sơ bộ kết hợp với phản ứng pha rắn từ các tiền chất Natri hydroxit (NaOH), Niken (II) axetat ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) và Titan (IV) oxit ( $\text{TiO}_2$ ). Các kết quả phân tích cấu trúc của các vật liệu thu được sau khi nghiền và nung thiêu kết cho thấy giải pháp tăng thời gian nghiền sơ bộ giúp tăng khả năng phản ứng của NaOH với  $\text{TiO}_2$ , do đó làm giảm đáng kể hàm lượng tạp chất Niken (II) oxit ( $\text{NiO}$ ) trong vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  thu được. Các kết quả đo đặc trưng phóng xạ cho thấy vật liệu tổng hợp được có độ ổn định phóng xạ tốt với khả năng giữ lại khoảng 77% dung lượng (so với vòng thứ 2) sau 50 vòng phóng xạ. Vật liệu cũng thể hiện khả năng đáp ứng dòng xuất sắc với chỉ khoảng 40% dung lượng bị giảm sút khi tốc độ phóng xạ tăng từ 0,5 C lên 8 C.

**Từ khóa:** Pin ion natri, vật liệu dương cực, oxit kim loại chuyển tiếp, phản ứng pha rắn.

## 1. Mở đầu

Áp lực từ hiện tượng biến đổi khí hậu và ô nhiễm môi trường tại các thành phố lớn đang khiến cho xu hướng sử dụng điện thay cho năng lượng hóa thạch nhận được sự quan tâm ở hầu hết các quốc gia trên thế giới. Trong số các loại nguồn lưu trữ điện năng đang được sử dụng, pin sạc ion liti (LIB) được coi là dòng pin sạc lý tưởng do chúng sở hữu nhiều ưu điểm bao gồm mật độ năng lượng lớn và tuổi thọ dài [1]. Tuy nhiên, nhu cầu ngày càng tăng đối với loại pin này đang làm xuất hiện những lo ngại về khả năng cạn kiệt nguồn cung liti kim loại, vốn chỉ chiếm khoảng 0.0065% khối lượng vỏ trái đất

[2]. Để giải quyết vấn đề này, nhiều loại pin thay thế đang được quan tâm nghiên cứu. Trong số đó pin sạc ion natri (SIB) được cho là có nhiều tiềm năng nhất, có thể thay thế cho pin sạc ion liti do trữ lượng dồi dào của Na và tính tương đồng cao của các loại vật liệu điện cực cũng như nguyên tắc hoạt động. Ở thời điểm hiện tại, đã có nhiều ý kiến đồng ý rằng dòng pin này có đủ khả năng cạnh tranh với pin ion liti về các tính năng hoạt động và sẽ sớm được ứng dụng rộng rãi [3].

Do các tính chất hóa học tương đồng của natri và liti, rất nhiều vật liệu điện cực đang được sử dụng cho pin LIB có thể ứng dụng cho pin SIB [4], bao gồm các vật liệu polyanion như  $\text{NaFePO}_4$  [5]  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [6],  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  [7],  $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4$  [8], và các vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp như  $\text{NaCoO}_2$  [9],  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$  [10],  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  [11]. Gần đây, vật

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hieuns@ims.vast.ac.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5186>

liệu oxit  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  đã được giới thiệu là một trong những vật liệu dương cực tiềm năng cho pin SIB. Các nghiên cứu đã công bố cho thấy vật liệu này có thể đạt dung lượng khoảng  $102 \text{ mAhg}^{-1}$  ở tốc độ phóng nạp  $0,2\text{C}$  và cho thấy khả năng đáp ứng dòng xuất sắc [12-14]. Tuy nhiên, như đã được chỉ ra bởi S. Maletti và đồng nghiệp [14], khó có thể tổng hợp được vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  đơn pha bằng phương pháp phản ứng pha rắn do trong vật liệu thành phẩm luôn tồn tại một lượng nhỏ tạp chất NiO. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu khả năng tổng hợp vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  bằng phương pháp phản ứng pha rắn trong đó lưu ý tới ảnh hưởng của thời gian nghiền sơ bộ vật liệu tiền chất lên độ sạch của vật liệu thu được. Nồng độ tạp chất trong vật liệu tổng hợp được xác định dựa trên các phép phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) và phân tích ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Ngoài ra, để khảo sát khả năng ứng dụng của vật liệu làm điện cực dương cho pin ion natri, các phép đo khả năng phóng nạp của điện cực sử dụng vật liệu tổng hợp được cũng đã được thực hiện.

## 2. Phương pháp thực nghiệm

### 2.1. Tổng hợp vật liệu và chế tạo điện cực

Các hóa chất tinh khiết phân tích bao gồm Natri hydroxit ( $\text{NaOH}$ ) (độ sạch 97%), Niken (II) axetat ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (độ sạch 98%), Titan (IV) oxit ( $\text{TiO}_2$ ) (độ sạch 99,5%) và Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (độ tinh khiết 99,5%) được cung cấp bởi Sigma Aldrich. Trước tiên, các khối lượng hợp thức của vật liệu tiền chất được trộn cùng với Ethanol theo tỷ lệ 1:2 sau đó nghiền bi ở tốc độ 200 vòng/phút trong các khoảng thời gian 8 giờ và 24 giờ. Bột nhão thu được sau đó được sấy khô ở  $120^\circ\text{C}$  trong 12 giờ và cuối cùng được nung thiêu kết trong lò nung Nabertherm L5/12 trong không khí ở  $900^\circ\text{C}$  trong 16 giờ để đạt được vật liệu thành phẩm. Để khảo sát cấu trúc của các vật liệu trước khi nung, bột nhão được rửa nhiều lần trong nước khử ion và sau đó sấy khô ở  $120^\circ\text{C}$  trong 12 giờ trước khi phân tích cấu trúc.

Để chế tạo các điện cực cho pin ion natri, hỗn hợp bao gồm 70% vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  (thu được sau khi nghiền trong 24 giờ và nung ở  $900^\circ\text{C}$  trong 16 giờ) được trộn cùng với 20% carbon black (Sigma Aldrich), 10% polyvinylidene fluoride (PVDF, Sigma Aldrich) và một lượng thích hợp dung môi N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich) để tạo thành bột nhão sau đó phủ lên các lá nhôm (Shandong Gelon Lib) và sấy khô ở  $80^\circ\text{C}$  trong tủ sấy chân không trong 12 giờ. Các tế bào pin thử nghiệm dạng đồng xu (CR-2032, Shandong Gelon Lib) được đóng gói trong tủ Argon có độ ẩm được khống chế dưới 5 ppm sử dụng các lá nhôm đã được phủ vật liệu làm điện cực dương, màng polyethylene (Shandong Gelon Lib) làm màng ngăn và các tấm natri kim loại (Shandong Gelon Lib) làm điện cực âm. Chất điện ly được sử dụng là muối  $\text{NaClO}_4$  nồng độ 1M hòa tan trong hỗn hợp dung môi ethylene carbonate (EC, Sigma Aldrich), ethyl methyl carbonate (EMC, Sigma Aldrich), và dimethyl carbonate (DMC, Sigma Aldrich) được pha theo tỷ lệ 1:1:1.

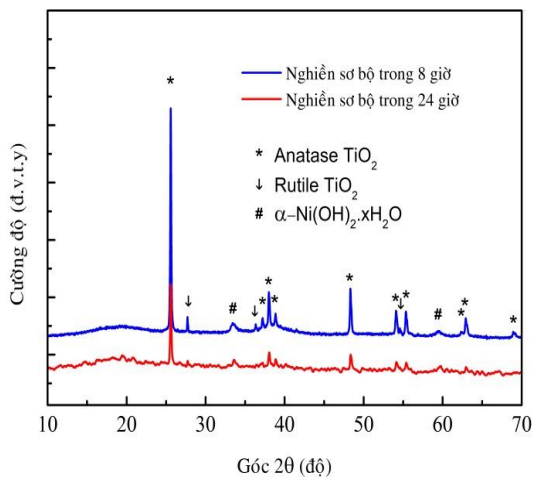
### 2.2. Đo đạc và phân tích

Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện tại nhiệt độ phòng sử dụng thiết bị phân tích nhiễu xạ tia X Bruker D8 với chùm tia X sử dụng bước sóng Cu-K $\alpha$ . Góc đo 2  $\theta$ -ta được quét trong khoảng từ 10 đến 80 độ ở tốc độ quét 0,02 độ/giây. Giảm đồ nhiễu xạ tia X sau đó được phân tích bằng phương pháp vi chỉnh cấu trúc tinh thể thực nghiệm (sử dụng phương pháp Rietveld) bằng phần mềm FullProf [15]. Các phép đo hiển vi điện tử truyền qua (TEM), Nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng (SAED) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được phân tích bởi kính hiển vi điện tử JEOL JEM-2100. Phép đo đặc trưng phóng nạp của pin thử nghiệm được thực hiện trên hệ đo pin chuyên dụng Neware BTS-4000 tại nhiệt độ phòng ở các cường độ dòng khác nhau trong vùng điện thế từ 2-4 V so với  $\text{Na}/\text{Na}^+$ .

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái học

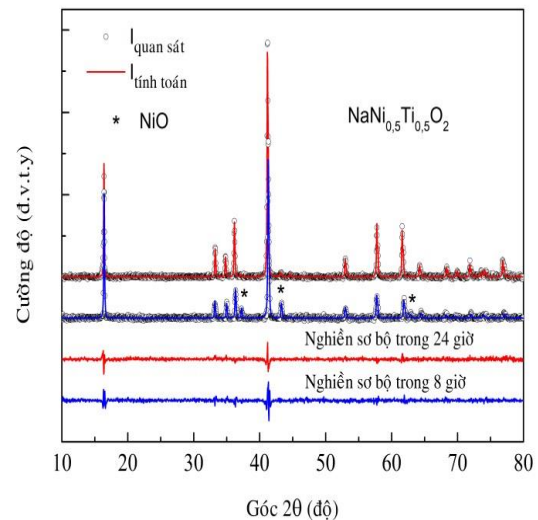
Phổ XRD của các vật liệu sau khi nghiền sơ bộ trong 8 giờ và 24 giờ được thể hiện trong hình 1. Nhìn chung, phổ XRD của các vật liệu có các đỉnh nhiễu xạ giống nhau, thể hiện đóng góp của các thành phần bao gồm phần lớn anatase  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1272) và một phần nhỏ rutile  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 76-1939) và  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [16]. Trên thực tế, pha tạp rutile  $\text{TiO}_2$  rất thường được quan sát thấy trong vật liệu anatase  $\text{TiO}_2$  thương mại [17]. Pha  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  đã được D. S. Hall và cộng sự xác nhận là sản phẩm của phản ứng giữa các muối của niken và kiềm mạnh [18]. Ngoài ra, có thể dễ dàng nhận thấy phổ XRD của vật liệu có thời gian nghiền trong 24 giờ có cường độ thấp hơn nhiều so với phổ XRD của vật liệu nghiền trong 8 giờ. Do các ion  $\text{Na}^+$  ion có khả năng xen cài vào vật liệu  $\text{TiO}_2$  [19, 20], tăng thời gian nghiền sẽ làm tăng nồng độ Na trong  $\text{TiO}_2$  và do đó làm giảm trật tự cấu trúc của  $\text{TiO}_2$ . Kết quả là, cường độ nhiễu xạ tia X của vật liệu thu được giảm đi khi thời gian nghiền tăng lên. Hiện tượng tương tự khi xử lý vật liệu  $\text{TiO}_2$  trong dung dịch NaOH đã được chỉ ra bởi C. Hou và đồng nghiệp [21]. Cần lưu ý rằng, hiện tượng vỡ hạt của vật liệu  $\text{TiO}_2$  khi tăng thời gian nghiền cũng có thể góp phần làm giảm cường độ nhiễu xạ tia X của vật liệu.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hỗn hợp vật liệu sau khi nghiền sơ bộ trong 8 giờ và 24 giờ.

Hình 2 cho thấy giản đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm thu được sau khi nung các vật liệu có

thời gian nghiền khác nhau. Để thuận tiện, các mẫu có thời gian nghiền 8 giờ và 24 giờ được ký hiệu tương ứng là M8 và M24. Ngoài các đỉnh nhiễu xạ chính phù hợp với cấu trúc  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (JCPDS 82-1495), vẫn còn một lượng nhỏ NiO (JCPDS 47-1049) tồn tại trong vật liệu thành phẩm. Các phân tích thành phần từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy hàm lượng tạp NiO trong các mẫu M8 và M24 tương ứng là 4,9% và 1,5%. Rõ ràng là, tăng thời gian nghiền sơ bộ đã giúp cải thiện đáng kể độ tinh khiết của vật liệu thành phẩm. Trên thực tế, tăng thời gian nghiền sơ bộ là một trong những giải pháp thông dụng nhất thường được sử dụng để tăng hiệu quả tổng hợp vật liệu bằng phương pháp phản ứng pha rắn [22].



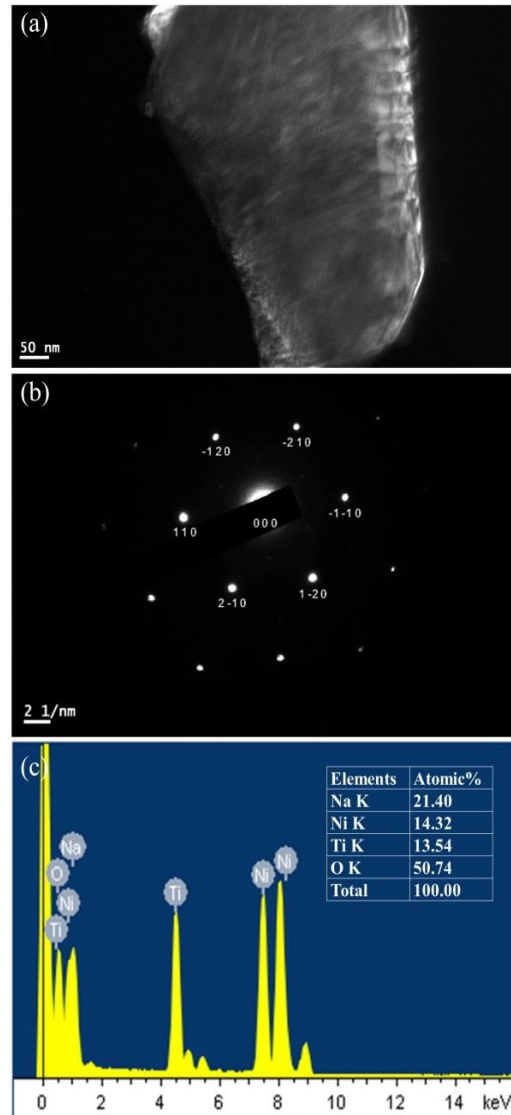
Hình 2. Kết quả phân tích các giản đồ XRD thực nghiệm - vi chỉnh cấu trúc bằng phương pháp Rietveld của các vật liệu thành phẩm  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  được tổng hợp từ các vật liệu tiền chất có thời gian nghiền khác nhau.

Các tham số cấu trúc thu được từ phân tích Rietveld giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu M24 được trình bày trong Bảng 1. Nhìn chung, vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  tổng hợp được có cấu trúc mặt thoi (Rhombohedral) thuộc nhóm không gian  $R\text{-}3m$  (166) với các hằng số mạng a và c tương ứng là 3,0068 và 16,1228 Å. Các kết quả này khá phù hợp với công bố trước đó [12-14].

Bảng 1. Các tham số cấu trúc thu được từ kết quả phân tích các giản đồ XRD thực nghiệm - vi chỉnh cấu trúc bằng phương pháp Rietveld của vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  (M24)

Tham số cấu trúc	Giá trị tính toán
Nhóm không gian	$R-3m$ (166)
$a$ (Å)	3,0068
$c$ (Å)	16,1228
$\text{Na}$ ( $x; y; z$ )	(0; 0; 1/2)
$\text{Ni/Ti}$ ( $x; y; z$ )	(0; 0; 0)
$\text{O}$ ( $x; y; z$ )	(0; 0; 0,2646)
Khoảng cách giữa các mặt (110) (Å)	1,5034
Kích thước tinh thể (nm)	89
$R_{wp}$ (%)	9,7
$R_{exp}$ (%)	8,98
$\chi^2$	1,1668
$R_{Bragg}$	1,0802

Ảnh TEM và giản đồ nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng của vật liệu M24 được trình bày trong các Hình 3 a và 3 b. Mặc dù có thể quan sát thấy các mặt tinh thể song song trong ảnh TEM của vật liệu, kích thước hạt đo được (vào khoảng 400 nm) lớn hơn nhiều so với kết quả tính toán từ phổ XRD (89 nm) cho thấy vật liệu tổng hợp được có dạng đa tinh thể. Phổ SAED, bao gồm các điểm nhiễu xạ có cường độ mạnh và tách bạch rõ ràng (Hình 3 b), cho thấy các tinh thể trong hạt vật liệu có trật tự tinh thể tốt. Phần mềm ProcessDiffraction đã được sử dụng để phân tích các thông tin thu được từ phổ SAED của vật liệu [23]. Kết quả phân tích cho thấy các chấm nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với cấu trúc của vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  (thuộc nhóm không gian  $R-3m$ ). Khoảng cách giữa các mặt (110) tính toán được từ phổ SAED vào khoảng 1,54 Å, lớn hơn một chút so với kết quả tính toán từ phổ XRD. Sự khác biệt này thường được quan sát thấy và có thể giải thích bởi hiệu ứng trung bình hóa của các đỉnh nhiễu xạ thu được từ các hạt có kích thước khác nhau trong phổ XRD của mẫu bột [24]. Kết quả phân tích EDX của vật liệu được thể hiện trên Hình 3 c.

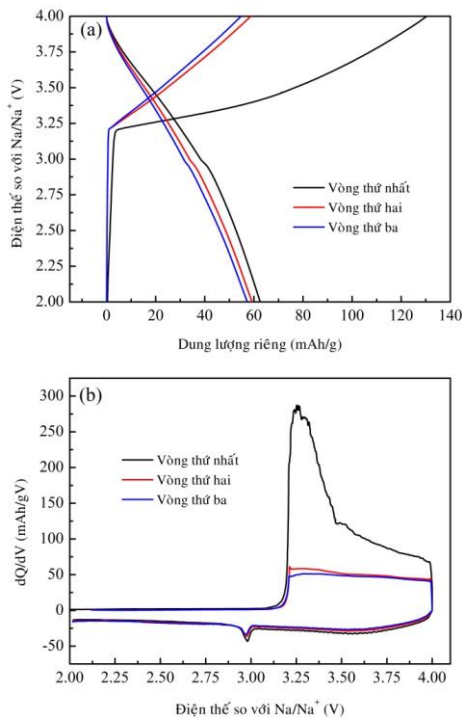


Hình 3. Ảnh TEM (a), giản đồ nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng (b), và phổ EDX (c) của vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ .

Phân tích từ phổ EDX cho thấy tỷ lệ phần trăm nguyên tử Na : Ni : Ti : O tương ứng là 0,75 : 0,5 : 0,47 : 1,77, có sai số khá cao so với tỷ lệ hợp thức 1:0,5:0,5:2 trong vật liệu  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ . Chênh lệch tỷ lệ của Ni/Ti và tỷ lệ thấp của các nguyên tố Na và O có thể giải thích tương ứng bởi sự đóng góp của pha tạp chất NiO và sai số của phép đo. Trên thực tế, các phép đo EDX thường được cho là có độ nhạy kém đối với các nguyên tố nhẹ [25].

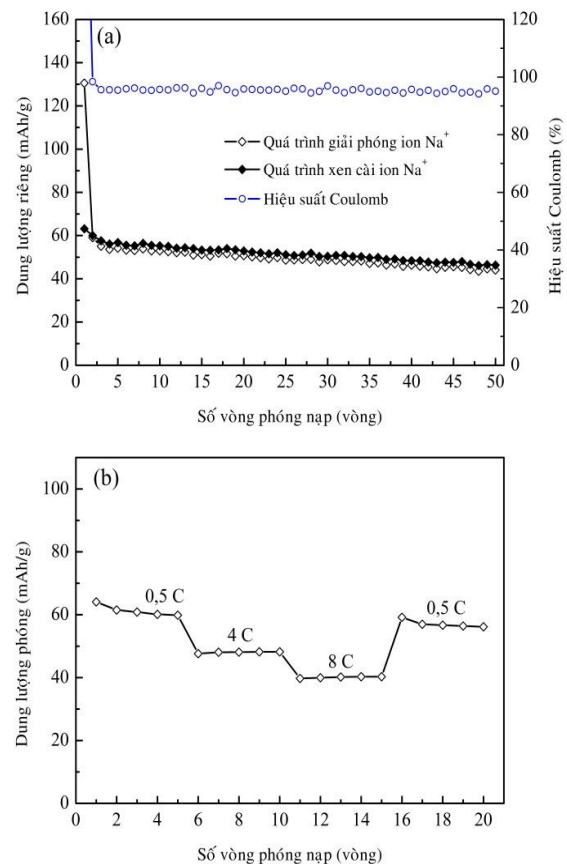
### 3.2. Đặc trưng điện hóa

Đặc trưng phóng nạp của điện cực dương sử dụng vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  được thể hiện trong Hình 4a. Ở tốc độ 0,5 C, dung lượng phóng và nạp đặc trưng ở vòng đầu tiên của vật liệu đạt các giá trị tương ứng là 62 và 130 mAh/g. Sau vòng đầu tiên, vật liệu có đặc trưng phóng nạp ổn định hơn với dung lượng phóng và nạp đặc trưng ở vòng thứ 2 đạt các giá trị tương ứng là 59 và 60 mAh/g. Có thể thấy điện dung bị mất mát rất lớn sau vòng nạp đầu tiên (khoảng 54%). Do quá trình nạp tương ứng với quá trình giải phóng ion  $\text{Na}^+$  ra khỏi vật liệu, sự sụt giảm điện dung này có thể giải thích do quá trình di chuyển bất thuận nghịch của một phần các ion  $\text{Ti}^{4+}$  tại vị trí 3a (0, 0, 0) sang vị trí 3b (0, 0, 1/2) bị bỏ trống của các ion  $\text{Na}^+$ . Trên thực tế, hiện tượng tương tự đã được quan sát thấy trong các vật liệu điện cực cho pin LIB có cấu trúc và thành phần tương tự như  $\text{Li}_{0,9}\text{Ni}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_2$  [26] và  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  [27].



Hình 4. Các đường đặc trưng phóng nạp tại 3 vòng đầu tiên ở tốc độ 0,5C của điện cực sử dụng vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  (a), và đồ thị vi phân dung lượng theo điện thế ( $dQ/dV$ ) tương ứng (b).

Để quan sát đặc trưng oxy hóa khử của vật liệu, đồ thị vi phân điện dung theo điện thế ( $dQ/dV$ ) đã được sử dụng. Mặc dù không phổ biến như đặc trưng thế quét vòng (CV), đồ thị  $dQ/dV$  vẫn thường được sử dụng rộng rãi trong các phân tích đặc trưng điện hóa của các vật liệu điện cực cho pin sạc [28]. Lợi thế của phép phân tích này là các đồ thị  $dQ/dV$  có thể được tính toán trực tiếp từ các đường đặc trưng phóng nạp của điện cực mà không cần thêm các phép đo bổ sung khác. Như có thể thấy trên Hình 4 b, phổ vi phân điện dung của vật liệu chỉ cho thấy một cặp đỉnh oxy hóa khử duy nhất. Các đỉnh này có thể quy cho phản ứng của cặp oxy hóa khử  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , như đã được xác nhận bởi Y. G. Guo và đồng nghiệp khi phân tích đặc trưng điện hóa của vật liệu dương cực  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  [29].



Hình 5. Độ ổn định phóng nạp ở tốc độ 0,5C (a), và khả năng đáp ứng dòng (b) của điện cực sử dụng vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  (M24).



Độ ổn định phóng nạp của vật liệu điện cực được đo ở tốc độ 0,5 C trong 50 vòng. Kết quả thể hiện trong hình 5a cho thấy vật liệu có độ ổn định tốt với chỉ khoảng 23% dung lượng bị mất mát (so với vòng thứ 2) sau 50 vòng phóng nạp. Ngoài ra, kết quả đo khả năng đáp ứng dòng của vật liệu được trình bày ở hình 5b còn cho thấy vật liệu thể hiện khả năng đáp ứng dòng xuất sắc. Cụ thể, vật liệu có thể giữ lại tới 80% và 60% dung lượng phóng khi tăng tốc độ tương ứng lên 8 lần (tốc độ 4 C) và 16 lần (tốc độ 8 C).

#### 4. Kết luận

Vật liệu  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$  có hàm lượng tạp thấp đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nghiền sơ bộ kết hợp với nung thiêu kết. Khảo sát cho thấy tăng thời gian nghiền sơ bộ giúp giảm đáng kể hàm lượng tạp trong vật liệu thành phẩm. Các phép đo đặc trưng điện hóa cho thấy vật liệu thu được có độ ổn định phóng nạp tốt và khả năng chịu dòng xuất sắc. Tuy nhiên, hiện tượng mất mát dung lượng lớn sau vòng phóng nạp đầu tiên cho thấy cần phải tiến hành thêm nhiều nghiên cứu bao gồm pha tạp hoặc thay đổi tỷ lệ các kim loại chuyển tiếp để có thể phát triển và tận dụng những đặc trưng tốt của vật liệu.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài nghiên cứu cơ bản mã số 103.02-2016.43.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. C. Gonzalez, T. Rojo, Na-ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems, *Energy Environ. Sci.*, Vol. 5, 2012, pp. 5884-5901, <https://doi.org/10.1039/C2EE02781J>.
- [2] J. M. Tarascon, Is Lithium the New Gold?, *Nat. Chem.*, Vol. 2, 2010, pp. 510, <https://doi.org/10.1038/nchem.680>.
- [3] S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma, G. Ceder, Voltage, Stability and Diffusion Barrier Differences Between Sodium-ion and Lithium-ion Intercalation Materials, *Energy Environ. Sci.*, Vol. 4, 2011, pp. 3680-3688, <https://doi.org/10.1039/C1EE01782A>.
- [4] P. K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 57, 2018, pp. 102-120, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201703772>.
- [5] M. M. Rahman, I. Sultana, S. Mateti, J. Liu, N. Sharma, Y. Chen, Maricite  $\text{NaFePO}_4/\text{C}$ /graphene: a Novel Hybrid Cathode for Sodium-ion Batteries, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 5, 2017, pp. 16616-16621, <https://doi.org/10.1039/C7TA04946C>.
- [6] X. Jiang, L. Yang, B. Ding, B. Qu, G. Ji, J. Y. Lee, Extending the Cycle Life of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Cathodes in Sodium-ion Batteries Through Interdigitated Carbon Scaffolding, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 4, 2016, pp. 14669-14674, <https://doi.org/10.1039/C6TA05030A>.
- [7] P. Barpanda, G. Liu, C. D. Ling, M. Tamaru, M. Avdeev, S. C. Chung, Y. Yamada, A. Yamada,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ : A Safe Cathode for Rechargeable Sodium-ion Batteries, *Chem. Mater.*, Vol. 25, 2013, pp. 3480-3487, <https://doi.org/10.1021/cm401657c>.
- [8] W. Guan, B. Pan, P. Zhou, J. Mi, D. Zhang, A High Capacity, Good Safety and Low Cost  $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4$ -Based Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 9, 2017, pp. 22369-22377, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02385>.
- [9] A. K. Rai, L. T. Anh, J. Gim, V. Mathew, J. Kim, Electrochemical Properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0.71$ ) Cathode for Rechargeable Sodium-ion Batteries, *Ceram. Int.*, Vol. 40, 2014, pp. 2411-2417, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.013>.
- [10] P. F. Wang, Y. You, Y. X. Yin, Y. G. Guo, An O3-type  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$  Cathode for Sodium-ion Batteries with Improved Rate Performance and Cycling Stability, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 4, 2016, pp. 17660-17664, <https://doi.org/10.1039/C6TA07589D>.
- [11] M. Sathiya, K. Hemalatha, K. Ramesha, J. M. Tarascon, A. S. Prakash, Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of the Layered Sodium Insertion Cathode Material:

- NaNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, *Chem. Mater.*, Vol. 24, 2012, pp. 1846-1853,  
<https://doi.org/10.1021/cm300466b>.
- [12] H. Yu, S. Guo, Y. Zhu, M. Ishida, H. Zhou, Novel Titanium-based O3-type NaTi<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> as a Cathode Material for Sodium Ion Batteries, *Chem. Commun.*, Vol. 50, 2014, pp. 457-459,  
<https://doi.org/10.1039/c3cc47351a>.
- [13] H. Wang, Y. Xiao, C. Sun, C. Lai, X. Ai, A Type of Sodium-ion Full-cell with a Layered NaNi<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Cathode and a Pre-sodiated Hard Carbon Anode, *RSC Adv.*, Vol. 5, 2015, pp. 106519-106522,  
<https://doi.org/10.1039/C5RA21235A>.
- [14] S. Maletti, A. Sarapulova, A. Schökel, D. Mikhailova, Operando Studies on the NaNi<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Cathode for Na-Ion Batteries: Elucidating Titanium as a Structure Stabilizer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 11, 2019, pp. 33923-33930,  
<https://doi.org/10.1021/acscami.9b10352>.
- [15] J. R. Carvajal, FullProf Program: Rietveld, Profile Matching and Integrated Intensities Refinement of X-Ray and/or Neutron Data (Powder and/or Single-Crystal), Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), Release 2007.
- [16] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier, Characterization of a Turbostratic  $\alpha$ -nickel Hydroxide Quantitatively Obtained from an NiSO<sub>4</sub> Solution, *J. Power Sources*, Vol. 35, 1991, pp. 279-290,  
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)80112-B](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)80112-B).
- [17] B. Ohtani, O. O. P. Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline Composition Analysis, Reconstruction from Isolated Pure Particles and Photocatalytic Activity Test, *J. Photochem. Photobiol. A*, Vol. 216, 2010, pp. 179-182,  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>.
- [18] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. MacDougall, Nickel Hydroxides and Related Materials: a Review of Their Structures, Synthesis and Properties, *Proc. R. Soc. A*, Vol. 471, 2014, pp. 1-65,  
<http://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>.
- [19] K. T. Kim, G. Ali, K. Y. Chung, Anatase Titania Nanorods as an Intercalation Anode Material for Rechargeable Sodium Batteries, *Nano Lett.*, Vol. 14, 2014, pp. 416-22,  
<https://doi.org/10.1021/nl402747x>.
- [20] D. Yan, L. Pan, A New Sodium Storage Mechanism of TiO<sub>2</sub> for Sodium Ion Batteries, *Inorg. Chem. Front.*, Vol. 3, 2016, pp. 464-468,  
<https://doi.org/10.1039/C5QI00226E>.
- [21] C. Hou, B. Hu, J. Zhu, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Over TiO<sub>2</sub> Pretreated with Varying Concentrations of NaOH, *Catalysts*, Vol. 8, 2018, pp. 1-13,  
<https://doi.org/10.3390/catal8120575>.
- [22] L. Wang, X. Y. Qin, The Effect of Mechanical Milling on the Formation of Nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Si through Solid-state Reaction, *Scr. Mater.*, Vol. 49, 2003, pp. 243-248,  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00241-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00241-0).
- [23] J. L. Lábár, Consistent Indexing of a (set of) SAED Pattern(s) with the ProcessDiffraction Program, *Ultramicroscopy*, Vol. 103, 2005, pp. 237-249,  
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2004.12.004>.
- [24] S. Uehara, TEM and XRD Study of Antigorite Superstructures, *Can. Mineral.*, Vol. 36, 1998, pp. 1595-1605.
- [25] D. E. Newbury, N. W. M. Ritchie, Performing Elemental Microanalysis with High Accuracy and High Precision by Scanning Electron Microscopy/silicon Drift Detector Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/SDD-EDS), *J. Mater. Sci.*, Vol. 50, 2015, pp. 493-518,  
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>.
- [26] K. Kang, D. Carlier, J. Reed, E. M. Arroyo, G. Ceder, L. Croguennec, C. Delmas, Synthesis and Electrochemical Properties of Layered Li<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>O<sub>2</sub>, *Chem. Mater.*, Vol. 15, 2003, pp. 4503-4507,  
<https://doi.org/10.1021/cm034455+>.
- [27] A. Maazaz, C. Delmas, P. Hagenmuller, A Study of the Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> System by Electrochemical Deintercalation, *J. Incl. Phenom.*, Vol. 1, 1983, pp. 45-51,  
<https://doi.org/10.1007/bf00658014>.
- [28] S. Torai, M. Nakagomi, S. Yoshitake, S. Yamaguchi, N. Oyama, State-of-health Estimation of LiFePO<sub>4</sub>/graphite Batteries Based on a Model Using Differential Capacity, *J. Power Sources*, Vol. 306, 2016, pp. 62-69,  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.070>.
- [29] P. F. Wang, H. R. Yao, X. Y. Liu, J. N. Zhang, L. Gu, X. Q. Yu, Y. X. Yin, Y. G. Guo, Ti-Substituted NaNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Cathodes with Reversible O3-P3 Phase Transition for High-Performance Sodium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, Vol. 29, No. 19, 2017, pp 1-7,  
<https://doi.org/10.1002/adma.201700210>.