

Tính chất hóa lý và điện hóa của hệ điện giải trên cơ sở chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur 1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium

- Lê Mỹ Loan Phụng
- Ngô Hoàng Phương Khanh
- Võ Duy Thanh
- Trần Văn Mẫn

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 09 tháng 06 năm 2016, nhận đăng ngày 02 tháng 12 năm 2016)

TÓM TẮT

Để thay thế các hệ điện giải trên cơ sở dung môi hữu cơ có nguy cơ gây cháy nổ, chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium được nghiên cứu để định hướng ứng dụng làm hệ điện giải cho pin sạc lithium. Tính chất hóa lý, điện hóa của ILs tổng hợp được khảo sát và so sánh với các chất điện giải thương mại và chất lỏng ion trên nền imidazolium và ammonium tứ cấp, các tính chất như: nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ

phân hủy (T_d), khối lượng riêng, độ nhớt, độ dẫn ion và độ bền oxy hóa khử. Chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur 1-ethyl-3-methylimidazolium có độ bền nhiệt và độ bền oxy hóa lớn hơn so với hệ điện giải thương mại và chất lỏng ion imidazolium, tuy nhiên độ nhớt của chất lỏng ion tăng lên đáng kể. Do vậy, dung môi phân cực hữu cơ ethylene carbonate (EC) được thêm vào chất lỏng ion để cải thiện độ nhớt, độ dẫn điện và tính năng phóng sạc của hệ điện giải.

Từ khóa: độ dẫn điện, chất lỏng ion, pin lithium, độ bền oxy hóa, độ nhớt

MỞ ĐẦU

Hệ điện giải trong pin sạc lithium thương mại chủ yếu gồm hỗn hợp các dung môi carbonate (ethylene carbonate, dimethyl carbonate...) hòa tan với muối lithium LiPF_6 (hexafluorophosphat lithium). Đặc điểm của hệ điện giải này là có độ dẫn điện tốt, độ bền oxy hóa khử thích hợp với nhiều loại vật liệu điện cực và đảm bảo tính năng phóng sạc ổn định trong pin. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của hệ dung môi hữu cơ là độc hại, không thân thiện với môi trường, dễ bay hơi, dễ phân hủy nên là nguyên nhân chính dẫn đến cháy nổ trong pin [1]. Để khắc phục nhược điểm này, chất lỏng ion được xem là ứng viên tiềm năng để thay thế hệ dung

môi hữu cơ do khả năng hòa tan tốt nhiều loại muối lithium, có thể phân li thành ion nên có độ dẫn ở trạng thái tinh khiết, có cửa sổ oxy hóa khử rộng nên tương thích với nhiều loại vật liệu điện cực và không bay hơi hay không bắt cháy dễ dàng [2]. Nhiều nghiên cứu gần đây tập trung phát triển các hệ điện giải trên cơ sở chất lỏng ion cũng như phát triển các chất lỏng ion có độ nhớt thấp nhất hoặc sử dụng phối trộn dung môi hữu cơ để tăng tính năng phóng sạc ở nhiệt độ thấp [3, 4].

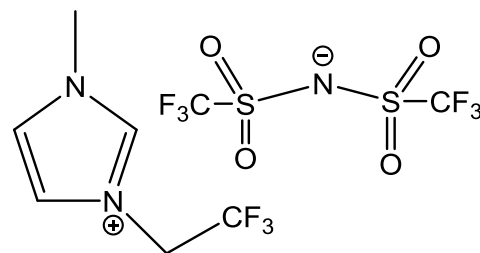
Chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-ethyl-3-methylimidazolium được nghiên cứu ứng dụng làm chất điện giải trong pin

sạc hay siêu tụ điện hóa [5-7]. Chất lỏng có độ nhớt khá thấp ở nhiệt độ phòng, độ bền oxy hóa gần với các hệ điện giải thương mại, nhưng nhược điểm chính là khả năng dễ khử của carbon C1 trên cấu trúc vòng imidazolium [8]. Để khắc phục nhược điểm này, chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium được tổng hợp và khảo sát tính chất hóa lý và điện hóa để định hướng ứng dụng trong pin sạc điện thế cao. Ý tưởng thay thế nhóm $-CH_3$ bằng nhóm $-CF_3$ được đề xuất từ LML. Phung và các cộng sự cho các chất lỏng ion có cation ammonium tứ cấp, pyrrolidinium và piperidinium [9-11]. Sự thay thế nhóm 1-ethyl bằng nhóm 1-(2,2,2-trifluoroethyl) được dự đoán là làm tăng độ bền oxy hóa và khử của chất lỏng ion, tuy nhiên bên cạnh đó cũng làm tăng đáng kể độ nhớt của dung dịch này. Trong nghiên cứu này, chúng tôi cũng khảo sát ảnh hưởng sự phối trộn của dung môi hữu cơ ethylene carbonate (EC) để cải thiện độ nhớt và tính năng phóng sạc của vật liệu trong hệ điện giải với chất lỏng ion. Kết quả hóa lý và điện hóa của hệ điện giải với chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium được so sánh với hệ điện giải thương mại và chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-ethyl-3-methylimidazolium.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tổng hợp chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-ethyl-3-methylimidazolium

Chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-ethyl-3-methylimidazolium (cấu trúc như trong Hình 1) đã được tổng hợp và xác định cấu trúc theo quy trình của nhóm đã được công bố trước đây [9].



Hình 1. Cấu trúc của chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-ethyl-3-methylimidazolium

Khảo sát tính chất hóa lý và điện hóa

Tính chất nhiệt của chất lỏng ion gồm nhiệt độ nóng chảy (T_m), nhiệt độ kết tinh (T_c), nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g), nhiệt độ phân hủy (T_d) của chất lỏng ion được xác định bằng phương pháp đo nhiệt trọng lượng (TGA) trên thiết bị Q500 TA Instrument (Mỹ) và phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC) trên thiết bị 1 STAR METTLER TOLEDO (Thụy Sĩ). Khối lượng mẫu sử dụng khoảng 5 mg. Tốc độ gia nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường khí nitrogen (N_2). Trong phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC), mẫu được gia nhiệt đến 300°C để quan sát được đầy đủ quá trình kết tinh, nóng chảy và chuyển pha của chất lỏng ion. Trong phương pháp đo nhiệt trọng lượng (TGA), mẫu được gia nhiệt đến 700°C để quan sát quá trình phân hủy hoàn toàn của chất lỏng ion.

Độ nhớt của chất lỏng ion được xác định bằng nhớt kế Ostwald CANON I50 ở nhiệt độ phòng. Phép đo độ nhớt được thực hiện trong buồng chân không đối lưu khí argon. Thực hiện đo thời gian chảy của chất lỏng ion ba lần lặp lại trong nhớt kế và ghi nhận thời gian chảy trung bình để xác định độ nhớt động học của chất lỏng ion. Tỷ trọng của chất lỏng ion được xác định bằng phương pháp khối lượng ở nhiệt độ phòng, trên cân phân tích OHAUS (Mỹ) có độ chính xác 1 mg.

Tính chất điện hóa của chất lỏng ion và hệ chất điện giải gồm chất lỏng ion kết hợp với dung môi ethylene carbonate (EC) và muối lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur (LiTFSI) được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic Voltammetry – CV) và phương pháp đo phóng sác với dòng cố định (Galvanostatic cycling with Potential Limitation). Độ bền oxy hóa khử của chất lỏng ion và hệ điện giải được thực hiện trong hệ đo điện hóa gồm ba điện cực: điện cực làm việc là điện cực khối platin, đường kính là 1 mm, điện cực so sánh là Ag/AgNO₃ (0,001 M)/TPAB (0,01 M), điện cực đối là thanh platin (Pt). Chất lỏng ion được đưa vào hệ đo ba điện cực, thể tích 2 mL và thực hiện quét thế vòng tuần hoàn trong vùng thế từ -1 – 2,5 V vs Ag⁺/Ag. Phép đo phóng sác được thực hiện với pin mô hình Swagelok hình trụ bằng nhựa Teflon có đường kính trong là 12 mm với điện cực âm là màng lithium kim loại (Aldrich), điện cực dương là vật liệu màng LiMn₂O₄ và màng ngăn sử dụng là sợi thủy tinh (glass fiber, Whatman). Pin được phóng sác với dòng không

đổi C/10 trong khoảng thế khảo sát là 3,5-4,3 V trên thiết bị điện hóa MGP2 Biologic (Pháp) sử dụng phần mềm EC-Lab phiên bản V10.36.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất nhiệt của chất lỏng ion và hệ điện giải trên cơ sở bis(trifluoromethanesulfonyl)-imidur-1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium

Đối với chất lỏng ion họ imidazolium, sự thay đổi cấu trúc của anion hay cation cấu thành sẽ làm thay đổi tính chất nhiệt của ILs. Theo kết quả phân tích nhiệt cho thấy chất lỏng ion [EfMI][TFSI] có nhiệt độ nóng chảy -12 °C, nên chất ILs [EfMI][TFSI] có trạng thái lỏng ở nhiệt độ phòng.

Tính chất nhiệt của chất lỏng ion khi phối trộn x % dung môi EC được khảo sát trong khoảng nhiệt độ từ -80 °C đến 100 °C cho thấy chỉ có nhiệt độ nóng chảy (T_m), không nhìn thấy nhiệt độ kết tinh (T_c) và nhiệt độ thủy tinh hóa (T_g) (Bảng 1).

Bảng 1. Nhiệt độ nóng chảy (T_m) của [EfMI][TFSI] tinh khiết và hỗn hợp ILs/EC ở các tỷ lệ thể tích dung môi (% tt.) phối trộn khác nhau

Hỗn hợp	T _m (°C)
[EfMI][TFSI]	-12
[EfMI][TFSI] + 10 % tt. EC	-29
[EfMI][TFSI] + 15 % tt. EC	-26
[EfMI][TFSI] + 20 % tt. EC	-38
[EfMI][TFSI] + 25 % tt. EC	-30
[EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI	-
[EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI + 20 % tt. EC	-

Khi phối trộn EC vào trong chất lỏng ion tinh khiết, tính chất nhiệt của chất lỏng ion thay đổi khá phức tạp. Ở hàm lượng EC là 10 % tt., hỗn hợp có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiệt độ của ILs tinh khiết, hàm lượng EC lớn hơn 10 % tt., nhiệt độ nóng chảy có khuynh hướng thay đổi không đáng kể (Bảng 1).

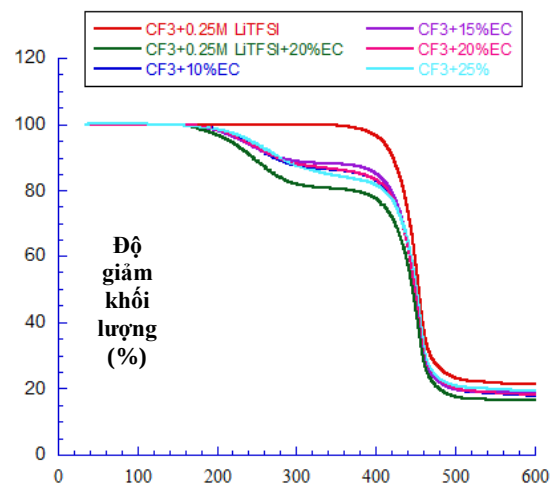
Tiếp tục tăng tỷ lệ dung môi lên 25 % tt. EC thì nhiệt độ T_m giảm. So với tỷ lệ 20 % tt. EC nhiệt độ nóng chảy tăng lên về phía giá trị dương hơn. Kết quả này cho thấy ở tỷ lệ EC phối trộn lớn, trong cấu trúc của hỗn hợp sẽ hình thành các pha riêng biệt. Giá trị nhiệt độ nóng chảy có khuynh hướng tăng dần về giá trị dương cho thấy các pha tách biệt liên kết có tương tác lưỡng cực-

lượng cực của dung môi chiếm ưu thế, nghĩa là tồn tại những tiểu phân EC tự do không tương tác với chất lỏng ion (Bảng 1).

Với chất lỏng ion [EfMI][TFSI] khi pha trộn muối LiTFSI vào thì dung dịch thể hiện tính vô định hình trong cấu trúc (không có T_c , T_m). Thêm muối LiTFSI vào hỗn hợp làm tăng hàm lượng ion, bên cạnh đó làm gia tăng “tính hỗn độn” bên trong cấu trúc hoặc có thể cation Li^+ , anion $[TFSI]^-$ đã tham gia tương tác với các tiểu phân EC tự do tách biệt trong ILs. Tương tác của dung môi EC thêm vào cũng thay đổi khác nhau tùy thuộc vào cấu trúc của cation phân tử chất lỏng ion. Nhìn chung, khi hàm lượng EC thêm vào vừa đủ sẽ có tác dụng “đeo hóa” cấu trúc chất lỏng ion, làm giảm nhiệt độ nóng chảy T_m . Sự giảm T_m là do tương tác giữa ion-ion của chất lỏng ion giảm đi đáng kể, hình thành nên các tương tác mới ion-lưỡng cực và lưỡng cực-lưỡng cực. Nếu hàm lượng EC vượt qua ngưỡng sẽ dẫn đến sự tách pha (nano-phase separation) với tương tác lưỡng cực-lưỡng cực chiếm ưu thế do một số tiểu phân EC tự do không liên kết với ILs.

Độ bền nhiệt của chất lỏng ion được xác định bằng phương pháp nhiệt trọng lượng. Nhiệt độ phân hủy của chất lỏng ion và hỗn hợp ILs/dung môi hữu cơ thể hiện rõ trên giản đồ Hình 2. Dựa vào giản đồ, chất lỏng ion [EfMI][TFSI] phân hủy qua một giai đoạn và nhiệt độ phân hủy là 417 °C, lớn hơn so với các dung môi hữu cơ. Mẫu [EfMI][TFSI] + 10 % tt. EC phân hủy qua hai giai đoạn: nhiệt độ phân hủy ở giai đoạn 1 là 259,5 °C (độ giảm khối lượng 12,94 %), nhiệt độ phân hủy ở giai đoạn 2 là 456 °C. Nhiệt độ phân hủy ở giai đoạn 1 tương ứng với quá trình hóa hơi của EC. Như vậy một phần EC có tương tác lưỡng cực và EC tự do không liên kết sẽ phân hủy trước. Với hàm lượng phối trộn EC tăng lên, ứng với nhiệt độ phân hủy giai đoạn 1 giảm là do sự hình thành các pha tách biệt trong cấu trúc, tại đó các tiểu phân EC tự do không liên kết với ILs

ngày càng chiếm ưu thế. Nhiệt độ phân hủy ở giai đoạn 2 của [EfMI][TFSI] + x % tt. EC tăng lên so với nhiệt độ phân hủy ở giai đoạn 2 của [EfMI][TFSI] tinh khiết.



Hình 2. Giản đồ TGA của [EfMI][TFSI] tinh khiết và hỗn hợp ILs/EC ở các tỷ lệ khác nhau

Đối với mẫu [EfMI][TFSI] + 20 % tt. EC + 0,25 M LiTFSI phân hủy xảy ra ở 2 giai đoạn: nhiệt độ phân hủy ở giai đoạn 1 tại 260 °C với độ giảm khối lượng 19 %. Nhiệt độ phân hủy ở giai đoạn 2 là 454,9 °C. Khi có sự hiện diện của muối LiTFSI, nhiệt độ giai đoạn phân hủy 1 tăng lên chứng tỏ trong đó có sự thay đổi về cấu trúc bên trong chất lỏng ion, cụ thể là thay đổi về bản chất tương tác của nó. Sự thêm vào muối có độ phân ly cao tạo các cation, anion tự do sẽ giúp cho quá trình solvate hóa với các vùng có tiểu phân EC tự do không liên kết trong chất lỏng ion trở nên hiệu quả hơn. Chính quá trình này đã giúp cho nhiệt độ hóa hơi của EC tăng lên đáng kể cũng như giai đoạn phân hủy 2 ứng với chất lỏng ion cũng được cải thiện. Sự giảm khối lượng ở các giai đoạn và nhiệt độ phân hủy ở giai đoạn 1 và 2 được tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả phân tích TGA của ILs [EfMI][TFSI] tinh khiết và hỗn hợp ILs/EC ở các tỷ lệ khác nhau

Mẫu	Giai đoạn 1		Giai đoạn 2	
	Nhiệt độ phân hủy (°C)	Khối lượng bị phân hủy (%)	Nhiệt độ phân hủy (°C)	Khối lượng bị phân hủy (%)
[EfMI][TFSI]	-	-	417	
[EfMI][TFSI] + 10 % tt.EC	260	13	456	Khối lượng phân hủy các mẫu ở giai đoạn 2 là hoàn toàn.
[EfMI][TFSI] + 15 % tt.EC	250	12	455	
[EfMI][TFSI] + 20 % tt.EC	246	13	456	
[EfMI][TFSI] + 25 % tt.EC	247	15	457	
[EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI	-	-	456	
[EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI + 20 % tt.EC	260	19	455	

Tính chất hóa lý của chất lỏng ion và hệ điện giải trên cơ sở bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur 1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium

Trong Bảng 3, tính chất hóa lý của chất lỏng ion [EfMI][TFSI] tổng hợp được so sánh với hệ điện giải thương mại và các chất lỏng ion khác trên nền cation imidazolium hay ammonium tứ cấp. Kết quả cho thấy, so với hệ điện giải thương mại (LiPF₆/EC:DMC 1:1), [EfMI][TFSI] có tỉ trọng cao và độ nhớt lớn gấp tám lần. Độ nhớt và tỉ trọng lớn gây cản trở khả năng di chuyển của các ion trong dung dịch, dẫn đến độ dẫn điện mol của dung dịch giảm đáng kể, chỉ bằng một nửa so

với hệ điện giải thương mại. Các hệ điện giải thương mại trên thị trường chủ yếu sử dụng dung môi hữu cơ để hòa tan các loại muối lithium. Nhược điểm của dung môi là dễ bị phân hủy ở nhiệt độ cao và dễ kết tinh. Ưu điểm lớn nhất của chất lỏng ion nói chung hay [EfMI][TFSI] nói riêng chính là độ bền nhiệt, nhiệt độ phân hủy của phần lớn các chất lỏng ion thường trên 400 °C. Nhiệt độ phân hủy của [EfMI][TFSI] hay [EMI][TFSI] thấp hơn so với các chất lỏng ion ammonium tứ cấp chứa cùng anion TFSI. Vậy nhiệt độ phân hủy của chất lỏng ion là do tính chất của cation quyết định.

Bảng 3. So sánh tính chất hóa lý và nhiệt độ phân hủy của chất lỏng ion tinh khiết và hệ điện giải thương mại [2]

Dung dịch	T _d (°C)	d (g.cm ⁻³)	η (mPa.s)	Λ (mS.cm ² .mol ⁻¹)
LiPF ₆ /EC:DMC (1:1)	-	1,230	3,10	4,50
[EMI][TFSI]	414	1,480	24,9	2,35
[EfMI][TFSI]	417	1,540	55,1	0,54
N ₁₁₂₃ TFSI	452	1,220	50,7	1,09
N ₁₁₂₄ TFSI	446	1,390	70,4	0,58

Tuy nhiên, khi so sánh với các chất lỏng ion khác chứa cùng anion TFSI, chỉ thay đổi cation trên nền imidazolium hoặc ammonium tứ cấp thì [EMI][TFSI] lại cho thấy rõ lợi thế về độ nhớt và

độ dẫn điện mol. Khi thay nhóm CH₃ trên cation 1-alkyl-3-methylimidazolium bằng nhóm CF₃, các thông số về nhiệt và tỉ trọng của chất chứa fluorine có khác biệt nhưng không đáng kể, trong

khi độ nhớt tăng gấp đôi, dẫn đến độ dẫn điện mol giảm 4 lần so với [EMI][TFSI]. Mặt khác, khi so sánh với nhóm chất lỏng ion chứa cation ammonium tứ cấp, tuy nhiệt độ phân hủy có phần trội hơn, [EMI][TFSI] lại chiếm ưu thế về độ nhớt thấp và độ dẫn điện mol cao gấp 4 lần.

Một trong những nhược điểm cần được cải thiện để đưa chất lỏng ion vào ứng dụng chính là độ nhớt của dung dịch. Khi thêm dung môi hữu cơ vào chất lỏng ion thì độ dẫn tăng lên đáng kể do độ nhớt của ILs khi đó giảm đi nhiều so với chất lỏng ion tinh khiết. Sự tăng độ dẫn của phân

tử được giải thích do sự pha loãng dung dịch, các phân tử lưỡng cực EC đã làm giảm đi lực tương tác tĩnh điện ion-ion và thay vào đó là lực tương tác ion-lưỡng cực, lưỡng cực-lưỡng cực. Thông thường, các cation imidazolium phân tử sẽ tương tác yếu với các dung môi phân cực như EC, acetonitril (ACN) hơn so với tương tác lưỡng cực-lưỡng cực hoặc giữa lưỡng cực với các ion có kích thước nhỏ (Li^+ ...). Các số liệu về độ dẫn điện riêng và độ nhớt của ILs [EfMI][TFSI] tinh khiết và ILs/EC ở các tỷ lệ khác nhau ở 30 °C được thể hiện ở Bảng 4.

Bảng 4. Độ dẫn và độ nhớt ở 30 °C của ILs [EfMI][TFSI] tinh khiết và hỗn hợp ILs/EC ở các tỷ lệ khác nhau

Dung dịch	Độ dẫn ở 30 °C (mS.cm ⁻¹)	Độ nhớt ở 30 °C (mPa.s)	Khối lượng riêng ở 30 °C (g.cm ⁻³)
LiPF ₆ /EC:DMC (1:1)	4,490	3,1	1,230
[EfMI][TFSI]	1,459	55,1	1,540
[EfMI][TFSI] + 10 % EC	1,603	50,0	1,532
[EfMI][TFSI] + 15 % EC	1,729	43,8	1,518
[EfMI][TFSI] + 20 % EC	5,661	33,9	1,506
[EfMI][TFSI] + 25 % EC	7,350	30,6	1,468
[EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI	1,416	60,8	1,670
[EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI + 20 % EC	7,165	38,3	1,503

Khi phối trộn EC, hỗn hợp ILs/EC có độ dẫn tăng lên đáng kể. Tỷ lệ dung môi hữu cơ EC thêm vào từ 10 %, 15 %, 20 %, 25 % vol thì độ dẫn càng tăng do khi đó độ nhớt giảm xuống (Bảng 4).

Khi thêm một lượng nhỏ 10 % EC vào [EfMI][TFSI] tinh khiết độ dẫn tăng 1,1 lần so với không có EC, độ nhớt giảm từ 55,1 mPa.s xuống còn 50,0 mPa.s. Đặc biệt khi thêm 20 % EC vào ILs cho thấy độ dẫn của [EfMI][TFSI] tăng lên gấp 3,9 lần, trong khi đó độ nhớt giảm 1,6 lần so với ILs tinh khiết và khi phối trộn ILs với 25 % vol EC thì độ dẫn tăng 5 lần so với chất lỏng ion tinh khiết.

Dựa vào bảng 4, khi phối trộn [EfMI][TFSI] và 0,25 M LiTFSI thì độ dẫn của hỗn hợp thấp hơn [EfMI][TFSI] tinh khiết do khi pha trộn

muối LiTFSI vào ILs thì độ nhớt của hỗn hợp cao hơn so với ILs tinh khiết. Khi phối trộn hỗn hợp [EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI cùng với 20 % vol EC làm tăng độ dẫn và giảm độ nhớt so với [EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI. Với sự có mặt EC trong hỗn hợp có sự hình thành lực tương tác lưỡng cực-ion. Sự tồn tại các tương tác lưỡng cực-ion, làm yếu đi các tương tác tĩnh điện ion-ion là yếu tố giúp giảm độ nhớt và tăng độ dẫn điện (các ion dễ dàng bứt khỏi liên kết lưỡng cực ion là liên kết yếu hơn tương tác tĩnh điện để chuyển động dưới tác động của điện trường). Ở tỷ lệ 20 % và 25 % tt. EC, độ dẫn tương đương với chất điện giải thương mại LiPF₆ (4,49 mS/cm), nên phù hợp cho ứng dụng làm chất điện giải trong pin sạc lithium. Do kết quả về độ dẫn và độ nhớt thu được khá tốt khi phối trộn với lượng dung môi 20 %, 25 % vol EC và 20 % EC

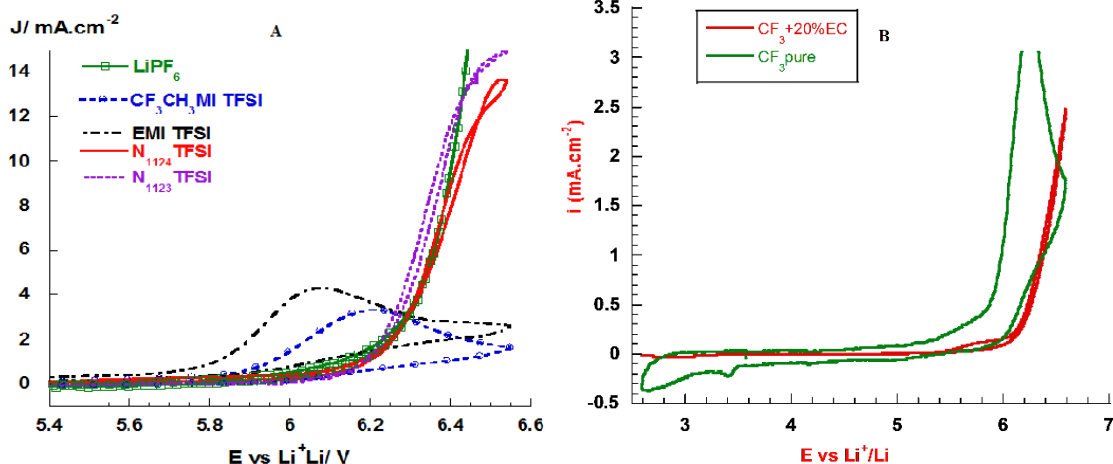
+ 0,25 M LiTFSI nên độ bền oxy hóa khử và tính chất phóng sác của dung dịch điện giải ở các tỷ lệ dung môi này được nghiên cứu sâu hơn để xem xét khả năng ứng dụng của ILs trong pin Li-ion.

Tính chất điện hóa của hệ điện giải trên cơ sở bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur 1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium

Để chất lỏng ion có thể sử dụng được làm chất điện giải trong pin sạc, cửa sổ điện hóa của chất lỏng ion phải lớn và phù hợp với vùng thế hoạt động của vật liệu điện cực. Cửa sổ điện hóa được xác định là thế giới hạn khử (E_{cathode}) và thế giới hạn oxy hóa (E_{anode}) của chất lỏng ion. Thông thường, độ bền oxy hóa khử do anion quyết định, đối với anion TFSI, độ bền khử trong khoảng $0,9 \pm 0,1$ V so với (vs) Li^+/Li . Độ bền

oxy hóa do cấu trúc cation quyết định. Giới hạn bền oxy hóa của chất lỏng ion (E_{anode}) được xác định ở mật độ dòng bằng 10 mA.cm^{-2} . Đối với khảo sát tính bền oxy hóa, so sánh độ bền oxy hóa ILs tinh khiết tổng hợp được, ILs kết hợp với dung môi hữu cơ EC, khi có muối LiTFSI và khi không có muối LiTFSI với chất điện giải thương mại LiPF_6 sử dụng hiện nay (Hình 3).

Chất lỏng ion $[\text{EfMI}][\text{TFSI}]$ tinh khiết nhìn chung có độ bền oxy hóa khá cao, $[\text{EfMI}][\text{TFSI}]$ bắt đầu oxy hóa ở 5,7 V vs Li^+/Li và tương đương với độ bền của muối LiPF_6 (5,5 V vs Li^+/Li). Tuy nhiên mật độ dòng oxy hóa của ILs thấp hơn chất điện giải LiPF_6 do độ dẫn điện của ILs thấp hơn chất điện giải LiPF_6 (Hình 3A).



Hình 3. Đường cong CV trên điện cực làm việc platin ở tốc độ quét thế 1mV/s của (A) ILs họ imidazolium so với chất điện giải thương mại LiPF_6 và (B) $[\text{EfMI}][\text{TFSI}]$ và $[\text{EfMI}][\text{TFSI}] + 20\%$ EC

Khi thêm % dung môi EC vào ILs ở các tỷ lệ 10 %, 20 % vol EC, quan sát thấy ở Hình 3B thế bền oxy hóa của hỗn hợp ILs+EC lớn hơn so với ILs ion tinh khiết, khoảng 50 mV và bên cạnh đó có sự thay đổi vượt bậc về mật độ dòng điện, tỷ lệ % dung môi càng cao, mật độ dòng điện càng cao chứng tỏ khả năng dẫn điện tốt.

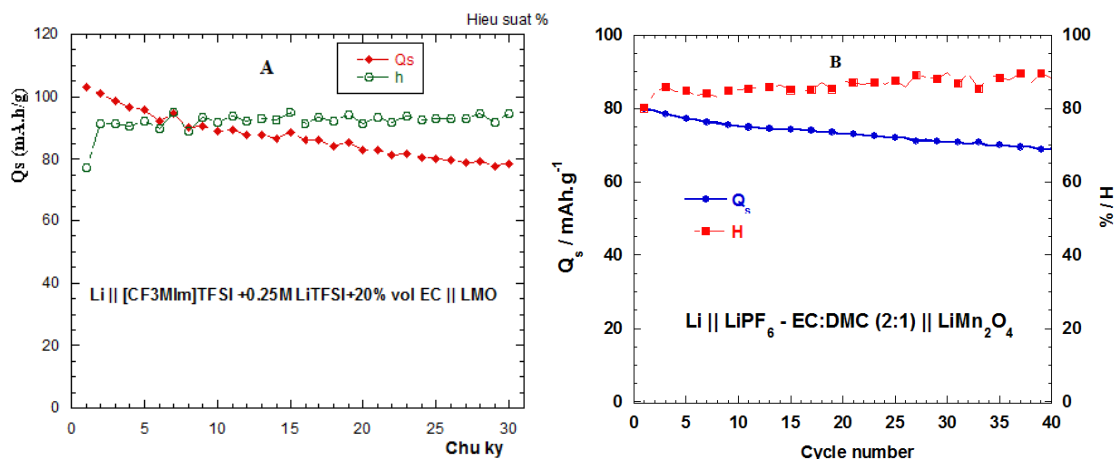
Chất lỏng ion $[\text{EfMI}][\text{TFSI}]$ tỷ lệ dung môi EC là 20 % tt. cho kết quả tốt nhất về độ bền oxy hóa, 6,1 V vs Li^+/Li (Hình 3B). Từ kết quả trên

cho thấy ILs $[\text{EfMI}][\text{TFSI}]$ có độ bền oxy hóa lớn hơn chất điện giải thương mại dùng trong pin sạc lithium, và ở tỷ lệ phối trộn với EC ở 20 % tt. thì hỗn hợp có độ bền oxy hóa tốt. Đây là chất điện giải tiềm năng có thể thay thế cho chất điện giải thương mại.

Hỗn hợp ILs/EC được đưa vào pin để dùng như một hệ điện giải để ứng dụng trong pin. Để đáp ứng được yêu cầu phóng sác với tốc độ tiêu chuẩn C/10, muối LiTFSI được thêm vào hỗn

hợp ILs/EC với nồng độ 0,25 M để tăng khả năng khuếch tán Li^+ giữa hai bản điện cực. Nếu nồng độ muối thêm vào càng lớn thì độ dẫn điện của dung dịch càng giảm do độ nhớt tăng và tương tác của các cặp ion càng mạnh. Trong nghiên cứu này, chỉ khảo sát tính năng phóng sạc của hệ điện

giải ILs + 20 % vol EC + 0,25 M LiTFSI trong pin mô hình Swagelok với vật liệu điện cực dương là LiMn_2O_4 và Li kim loại làm vật liệu điện cực âm. Tính năng của hệ điện giải cũng được so sánh với chất điện giải thương mại là LiPF_6 (Hình 4).



Hình 4. Đường phóng sạc, tốc độ phóng sạc C/10 trong vùng thế 3,5-4,3 V của (A) [EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI + 20% EC và (B) Chất điện giải LiPF_6 + EC + DMC

Kết quả phóng sạc bước đầu cho thấy pin sử dụng hệ điện giải [EfMI][TFSI] + 20 % EC + 0,25 M LiTFSI phóng sạc tốt như hệ điện giải thương mại LiPF_6 . Dung lượng ở chu kỳ ổn định của [EfMI][TFSI] + 20 % EC + 0,25 M LiTFSI đạt được cao hơn hẳn so với LiPF_6 . Pin hoạt động ổn định trong 30 chu kỳ với dung lượng phóng sạc đạt là 78,5-103 mA.h.g^{-1} độ giảm dung lượng sau 30 chu kỳ là 23 %.

KẾT LUẬN

Chất lỏng ion bis(trifluoromethanesulfonyl)-imidur 1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium được tổng hợp thành công qua dẫn xuất trung gian tosylate 2,2,2-trifluoroethyl với hiệu suất đạt được khá cao (>80 %). Chất lỏng ion có nhiệt độ nóng chảy và độ nhớt cao hơn so với

bis(trifluoromethane sulfonyl)imidur 1-ethyl-3-methylimidazolium. Sự thay thế nhóm $-\text{CH}_3$ bằng nhóm $-\text{CF}_3$ trên vòng imidazolium đã tăng độ bền oxy hóa khử của vật liệu. Hệ điện giải lỏng [EfMI][TFSI] + 0,25 M LiTFSI + 20 % EC thể hiện độ bền phóng sạc trong 30 chu kỳ khá ổn định và đạt dung lượng tương đương với chất điện giải thương mại LiPF_6 + EC + DMC trong cùng điều kiện khảo sát. Kết quả này giúp xác định tiềm năng ứng dụng của chất lỏng ion để thay thế các dung môi hữu cơ độc hại gây nguy cơ gây cháy nổ.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu thực hiện với sự tài trợ kinh phí từ Đại học Quốc gia TP. HCM thông qua Nhiệm vụ thường xuyên, mã số TX2016-18-04.

Physical chemical and electrochemical study of the electrolyte based on bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur 1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium

- Le My Loan Phung
 - Ngo Hoang Phuong Khanh
 - Vo Duy Thanh
 - Tran Van Man
- University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

In seeking the electrolyte replacing the conventional electrolyte based on organic solvent, bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium ionic liquid was studied for using as electrolyte in lithium batteries. Bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium was synthesized via tosylate 2,2,2-trifluoroethyl by using microwave or ultrasound irradiation. The physico-chemical and electrochemical properties including melting temperature (T_m), degradation temperature (T_d), density, viscosity, ionic conductivity and electrochemical window of synthesized ILs were

Keyword: ionic conductivity, ionic liquid, lithium batteries, oxidation stability, viscosity

characterized and compared to those of commercial electrolyte and electrolytes based on imidazolium and ammonium cations. Bis(trifluoromethanesulfonyl)imidur-1-(2,2,2-trifluoroethyl)-3-methylimidazolium exhibited good thermal stability, excellent electrochemical stability in comparing to the commercial electrolyte and ammonium cation based ILs. However, the high viscosity of ILs is still an obstacle for lithium-ion batteries application. Thus, the addition with small amount of organic solvent is able to improve the viscosity, the cycling behavior without destroying the non-volatility and thermal stability of the ionic liquid.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: status, prospects and future, *J. Power Sources*, 195, 2419 (2010).
- [2]. P. Wasserscheid, Handbook of Green Chemistry: Ionic Liquids, Wiley, Weinheim, 6 (2010).
- [3]. D. Aurbach, V. Baranchugov, E. Markevich, On the possibility of using ionic liquids as electrolyte solutions for rechargeable 5 V Li ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 8, 1331–1334 (2006).
- [4]. L. Lombardo, S. Brutti, M. A. Navarra, S. Panero, P. Reale, Mixtures of ionic liquid e Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 227, 8–14 (2013).
- [5]. K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, Quaternary ammonium room-temperature ionic liquid including an oxygen atom in side chain/lithium salt binary electrolytes: ionic conductivity and ^1H , ^7Li , and ^{19}F NMR studies on diffusion coefficients and local

- motions, *J. Phys. Chem. B*, 112, 1189–1197 (2008).
- [6]. A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources*, 194, 601–609 (2009).
- [7]. H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, T. Kojima, Y. Tamiya, Y. Miyazaki, In Molten Salt XII; Trulove P. C. et al., Eds.; *Electrochem. Society: Pennington, NJ*, 186–192 (2000).
- [8]. H. Sakaebe, H. Matsumoto, *N*-Methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide (PP13-TFSI) – novel electrolyte base for Li battery, *Electrochem. Commun.*, 5, 594–598 (2003).
- [9]. A.N. Tran, T.N.V Do, L. P. M. Le, T.N. Le, Synthesis of new fluorinated imidazolium ionic liquids and their prospective function as the electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Fluor. Chem*, 164, 38–43 (2014).
- [10]. M.L.P. Le, F. Alloin, P. Strobel, J. C. Lepretre, C. P. Valle, P. Judeinstein, Structure-properties relationships of lithium electrolytes based on ionic liquid, *J. Phys. Chem. B*, 114, 894–903 (2010).
- [11]. M.L.P. Le, F. Alloin, P. Strobel, Electrolyte base on fluorinated cyclic quarternary ammonium ionic liquids for lithium battery, *Ionics*, 18, 1–9 (2011).