

# Tổng quan về pin sạc lithium-ion thể rắn

Nguyễn Hữu Huy Phúc<sup>1,2,3,\*</sup>, Trần Anh Tú<sup>1,2,3</sup>, Lưu Tuấn Anh<sup>1,3</sup>, Nguyễn Thị Mỹ Anh<sup>1,3</sup>, Lê Văn Thăng<sup>1,2,3</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Pin sạc Li-ion thể rắn có tiềm năng ứng dụng cho các thiết bị di động và xe điện trong tương lai gần để đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng về mật độ lưu trữ năng lượng cao. Nghiên cứu về pin sạc Li-ion thể rắn có lịch sử lâu dài và có dấu hiệu tăng tốc trong thời gian gần đây. Chất điện li rắn là thành phần quan trọng nhất khi dịch chuyển sang pin toàn chất rắn. Có thể chia chất điện li rắn thành các nhóm sau: nhóm oxit (Perovskite  $\text{Li}_{3,3}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ , NASICON  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , LISICON  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ , và garnet  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ), nhóm sun – phit ( $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$  và  $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{M}_x\text{S}$ ), nhóm hy- đrit ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4\text{-LiX}$  ( $\text{X}=\text{Cl, Br or I}$ ),  $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ ,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  và  $\text{Li}_2\text{NH}$ ), nhóm halogen ( $\text{LiI}$ , spinel  $\text{Li}_2\text{ZnLi}_4$  và anti-perovskite  $\text{Li}_3\text{OCl}$ ), và nhóm polymer (chủ yếu là polyethylene). Mặc dù các chất điện ly có độ dẫn ion tốt đã được sử dụng, khả năng hoạt động của pin sạc Li-ion thể rắn vẫn còn kém xa pin sạc Li-ion sử dụng chất điện ly thể lỏng. Cùng với sự phát triển của khoa học và công nghệ, rất nhiều vấn đề về mặt khoa học - kỹ thuật trong pin sạc Li-ion thể rắn đã được các nhà nghiên cứu phát hiện và đang tập trung rất nhiều nguồn lực để giải quyết. Trong bài tổng quan này, chúng tôi sẽ trình bày các vấn đề nổi trội của pin sạc Li-ion thể rắn: bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu hoạt động điện cực (active material, AM) và chất điện ly rắn (solid electrolyte, SE), sự lão hóa bề mặt tiếp xúc giữa các hạt chất rắn trong pin sạc Li-ion thể rắn, cấu trúc của điện cực, và phương pháp chế tạo.

**Từ khóa:** Pin Li-ion, Pin thể rắn, Quy trình chế tạo pin thể rắn, Bề mặt tiếp xúc rắn – rắn

## LỜI MỞ ĐẦU

Pin sạc Li ion (Lithium ion battery, LIBs) được nghiên cứu từ nhiều thập niên trước và thương mại hóa lần đầu vào năm 1991 bởi công ty Sony<sup>1</sup>. LIBs được sử dụng đầu tiên trong điện thoại di động và ứng dụng trong hầu hết các thiết bị điện tử cầm tay sau này. Hiện nay nhiều quốc gia trên thế giới hướng đến sự phát triển bền vững bằng cách hạn chế khí thải CO<sub>2</sub> nên LIBs đang được ứng dụng trong các xe ô tô điện như Tesla, Nissan Leaf và được các tập đoàn hàng đầu thế giới như Panasonic, Toyota, Samsung, và LG đầu tư nghiên cứu và phát triển một cách mạnh mẽ<sup>2</sup>. LIBs được cải tiến liên tục và hầu như sắp đạt tới giá trị giới hạn (giá trị tối ưu) của mật độ năng lượng dành cho pin Li ion<sup>3</sup>. Cấu trúc đơn giản của LIBs gồm có: vật liệu hoạt động ở điện cực dương (thông thường là  $\text{LiCoO}_2$ ), vật liệu hoạt động ở điện cực âm (thông thường là than chì), vật liệu dẫn điện tử (thông thường là muối than), vách ngăn giữa điện cực âm và dương, dung dịch điện li dẫn ion Li (bao gồm dung môi hữu cơ, muối của Li và phụ gia), điện cực dương (nhóm), điện cực âm (đồng) (Hình 1).

Pin sạc Li ion thể rắn (All-solid-state Lithium ion battery, SS-LIBs) được nghiên cứu từ nhiều thập niên về trước nhưng đã đầu tư nhiều vào khoảng 10 năm gần đây. Về cơ bản, SS-LIBs sử dụng chất điện li rắn thay vì dung dịch điện li (Hình 1)<sup>4</sup>. Việc thay đổi từ dung

dịch điện li sang chất điện li rắn có thể làm cho pin chất rắn có thể hoạt động ở nhiệt độ cao và có mật độ năng lượng cao hơn so với pin thông dụng<sup>3</sup>. Một số công ty lớn đã công bố nhiều dự án sản xuất và ứng dụng pin thể rắn như Toyota, Panasonic (Nhật Bản), Samsung, Hyundai (Hàn Quốc), BMW, VW (Đức)<sup>5</sup>. Tiềm năng của SS-LIBs hấp dẫn nhiều tập đoàn hàng đầu thế giới nên các tổ chức tài trợ nghiên cứu lớn trên thế giới đã và đang đầu tư rất nhiều kinh phí cho việc phát triển SS-LIBs<sup>6</sup>. Cùng với sự phát triển của khoa học và công nghệ, rất nhiều vấn đề về mặt khoa học - kỹ thuật trong SS-LIBs đã được các nhà nghiên cứu phát hiện và đang tập trung nguồn lực để giải quyết. Trong bài tổng quan này, chúng tôi sẽ trình bày các vấn đề nổi trội của pin sạc Li-ion thể rắn:

- bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu hoạt động điện cực (active material, AM) và chất điện ly rắn (solid electrolyte, SE)
- sự lão hóa bề mặt tiếp xúc giữa các hạt chất rắn trong SS-LIBs
- cấu trúc của điện cực
- phương pháp chế tạo

## SỰ HÌNH THÀNH BỀ MẶT TIẾP XÚC GIỮA CÁC HẠT AM VÀ SE

Trong nhiều thập kỷ, độ dẫn ion thấp của SE được quan tâm nhiều nhất và được xem là nguyên nhân

<sup>1</sup>Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Phòng thí nghiệm Trọng điểm ĐHQG-HCM Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, Tp Hồ Chí Minh

### Liên hệ

**Nguyễn Hữu Huy Phúc**, Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh

Phòng thí nghiệm Trọng điểm ĐHQG-HCM Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh

Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, Tp Hồ Chí Minh

Email: nhphuc@hcmut.edu.vn

### Lịch sử

- Ngày nhận: 15-8-2022
- Ngày chấp nhận: 15-3-2023
- Ngày đăng: 31-3-2023

### DOI:

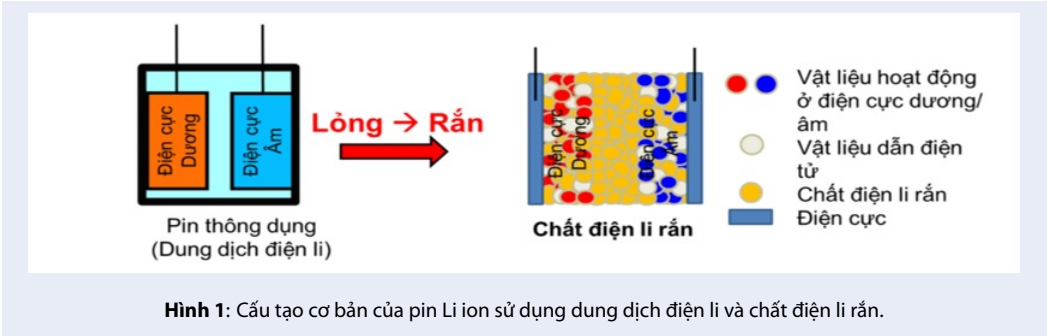
<https://doi.org/10.32508/stdjet.v6i1.1036>



**Trích dẫn bài báo này:** Phúc N H H, Tú T A, Anh L T, Anh N T M, Thăng L V. **Tổng quan về pin sạc lithium-ion thể rắn.** *Sci. Tech. Dev. J. - Eng. Tech.*; 6(1):1759-1771.

Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Hình 1: Cấu tạo cơ bản của pin Li ion sử dụng dung dịch điện li và chất điện li rắn.

quan trọng nhất khiến cho SS-LIBs hoạt động kém hơn LIBs. Độ dẫn ion của SE được cải thiện rất nhiều và đạt đến mức tương đương với dung dịch điện ly nhưng hiệu suất hoạt động của SS-LIBs vẫn kém hơn nhiều so với LIBs. Nguyên nhân chính của sự yếu kém này được xác định do bề mặt tiếp xúc giữa các hạt vật liệu hoạt động điện cực và chất điện ly rắn (AM-SE)<sup>7</sup>. LIBs sử dụng dung dịch điện ly nên bề mặt tiếp xúc lỏng – rắn giữa dung dịch điện ly và các hạt vật liệu hoạt động điện cực được tạo thành một cách tự nhiên và gần như hoàn hảo. Trong SS-LIBs, việc chế tạo bề mặt tiếp xúc rắn – rắn giữa AM và SE mang yếu tố cốt lõi; do đó, nhiều vấn đề công nghệ phát sinh trong quá trình này. Có 3 quan điểm khác nhau về bề mặt tiếp xúc AM-SE đang được quan tâm hiện nay: vùng điện tích - khoảng trống hoặc lớp điện tích - khoảng, hai lớp điện tích (lớp điện tích kép), và lớp tiếp xúc tạo thành do phản ứng giữa chất điện ly rắn và chất hoạt động điện cực<sup>8-10</sup>.

- Vùng điện tích - khoảng trống hoặc lớp điện tích - khoảng trống là một vùng cách điện trong một vật liệu bán dẫn, nơi các hạt mang điện đã di chuyển ra xa do khuếch tán hoặc bị hấp dẫn bởi điện trường cường bức. Phần còn lại trong vùng không gian (khoảng trống) này là các chất cho đã bị ion hóa hoặc các tạp chất. Trong SS-LIBs, lớp khoảng trống - điện tích (space-charge layer, SPL) được tạo thành do sự chênh lệch nồng độ ion Li tại bề mặt tiếp xúc AM-SE<sup>11</sup>.
- Hai lớp điện tích là một cấu trúc xuất hiện trên bề mặt của một vật thể khi vật thể đó tiếp xúc với chất lỏng (lưu chất). Vật thể có thể là một hạt rắn, một bong bóng khí, một giọt chất lỏng hoặc một vật thể xốp. Hai lớp điện tích để cập đến hai lớp điện tích song song bao quanh vật thể. Lớp đầu tiên, điện tích bề mặt (dương hoặc âm), bao gồm các ion bị hấp phụ vào vật thể do tương tác hóa học. Lớp thứ hai bao gồm các ion bị hút vào điện tích bề mặt thông qua lực

Coulomb. Lớp thứ hai này liên kết yếu với vật thể. Lớp thứ hai được tạo ra từ các ion tự do di chuyển trong chất lỏng dưới tác động của lực hút tĩnh điện và chuyển động nhiệt nên không được cố định. Do đó, lớp này được gọi là "lớp khuếch tán". Lớp điện tích kép là hiện tượng xảy ra tại bề mặt hạt vật liệu hoạt động điện cực và dung dịch chất điện ly. Mặc dù khái niệm này được nghiên cứu mở rộng để áp dụng cho SS-LIBs, các kết quả thu được cho thấy không có nhiều khác biệt so với SPL<sup>9</sup>.

- Bắt nguồn từ sự khác biệt về thế oxy hóa – khử của cặp AM – SE, phản ứng giữa chất điện ly rắn và chất hoạt động điện cực xảy ra và hình thành sản phẩm phản ứng tồn tại ở bề mặt tiếp xúc. Điều này dẫn đến sự hình thành một lớp 'đệm' ngăn cách sự tiếp xúc trực tiếp giữa hai loại vật liệu AM-SE này<sup>12</sup>.

Nói chung, các hạt SE và AM trung hòa về điện khi tồn tại ở trạng thái độc lập. Trong điều kiện lý tưởng đó, các ion Li<sup>+</sup> và các e<sup>-</sup> phân bố đồng đều trong toàn bộ thể tích của hạt SE và AM. Khi một điện thế một chiều được áp dụng lên một phần tử của SE hoặc AM, sự phân cực bắt đầu xảy ra và sinh ra dòng di chuyển của Li<sup>+</sup> và e<sup>-</sup>. Li<sup>+</sup> di chuyển về phía có điện thế thấp hơn trong khi e<sup>-</sup> di chuyển về phía có điện thế cao hơn. Hiện tượng tương tự xảy ra khi chúng ta tạo ra sự tiếp xúc giữa SE với AM (điện thế cao) và Li kim loại (điện thế thấp). Khi đó, Li<sup>+</sup> trong SE sẽ di chuyển về phía Li kim loại, e<sup>-</sup> trong SE sẽ di chuyển về phía AM. Sự dịch chuyển này làm cho nồng độ Li<sup>+</sup> của SE tại bề mặt tiếp xúc với AM sẽ bị giảm so với phía bên trong hạt SE. Ngược lại, sự gia tăng của nồng độ e<sup>-</sup> của SE tại bề mặt tiếp xúc với AM tạo ra một điện trường mang điện tích âm và thu hút ion Li<sup>+</sup> của AM, và nồng độ Li<sup>+</sup> của AM tại bề mặt tiếp xúc với SE sẽ bị giảm so với phía bên trong hạt AM. Do vậy, lớp điện tích - khoảng trống được hình thành. Giản đồ trong Hình 2a thể hiện sự tồn tại của SPL. Hơn nữa, sự tồn

tại của SPL đã được quan sát trực tiếp tại bề mặt tiếp xúc giữa LiCoO<sub>2</sub> (LCO) và chất điện ly rắn Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (LPSCl) bằng phương pháp DPC-STEM (Hình 2b)<sup>13</sup>. Chất điện ly rắn Li<sub>1,5</sub>Al<sub>0,5</sub>Ge<sub>1,5</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (LAGP) và ba hợp chất hoạt động LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>0,2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> được sử dụng làm hợp chất mẫu để nghiên cứu định lượng về sự di chuyển của Li<sup>+</sup> ngang qua SPL xuất hiện tại bề mặt tiếp xúc LAGP-Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>14</sup>. Sự dịch chuyển của Li<sup>+</sup> được định lượng bằng phương pháp quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân hai chiều (2D NMR exchange, EXSY). Phương pháp đo này có khả năng ghi nhận sự trao đổi ion Li tự phát tồn tại trong hai môi trường khác nhau. Phương pháp này ghi lại một cách hiệu quả phổ của các nguyên tử <sup>6</sup>Li ở  $t = 0$  s, cho phép  $t_{diffuse}$  để sự trao đổi Li<sup>+</sup> diễn ra, sau đó ghi lại phổ của các nguyên tử <sup>6</sup>Li này tại  $t = t_{diffuse}$ . Tín hiệu xuất hiện trên đường chéo phản ánh phổ 1D NMR trong các Hình 2c-A, E và I, đại diện cho các nguyên tử <sup>6</sup>Li có cùng môi trường trước và sau  $t_{diffuse}$ . Ngược lại, tín hiệu ngoài đường chéo đại diện cho các nguyên tử <sup>6</sup>Li đã trao đổi giữa môi trường Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> và LAGP trong thời gian khuếch tán  $t = t_{diffuse}$ . Đối với thời gian trộn ngắn 0,5 ms (Hình 2c-B và F), hầu như không có sự trao đổi ion Li<sup>+</sup> và do đó, không đủ ion Li<sup>+</sup> đi qua giao diện Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP để đo bằng phương pháp này. Trong thời gian trộn lâu hơn,  $t_{diffuse} = 1$  s, các đỉnh chéo xuất hiện rõ ràng trong phổ trao đổi 2D của cả hỗn hợp LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP và Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP. Cường độ đỉnh chéo của hỗn hợp Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP yếu hơn có nghĩa là sự trao đổi ion Li<sup>+</sup> ít hơn đáng kể so với cường độ trong LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP, như thể hiện trong Hình 2c-D và H. Cường độ đỉnh chéo mạnh hơn đối với hỗn hợp LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP cho thấy sự khuếch tán ion Li<sup>+</sup> qua giao diện LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP xảy ra dễ dàng hơn. Đối với hỗn hợp Li<sub>0,2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP, không có sự xuất hiện của đỉnh chéo nào ở thời gian trộn dài  $t_{diffuse} = 1$  s, Hình 2c-J, thậm chí cả ở nhiệt độ cao 363 K; Hình 2c-K, điều này chỉ ra rằng sự vận chuyển Li tự phát giữa Li<sub>0,2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> và LAGP là nhỏ nhất trong ba hỗn hợp.

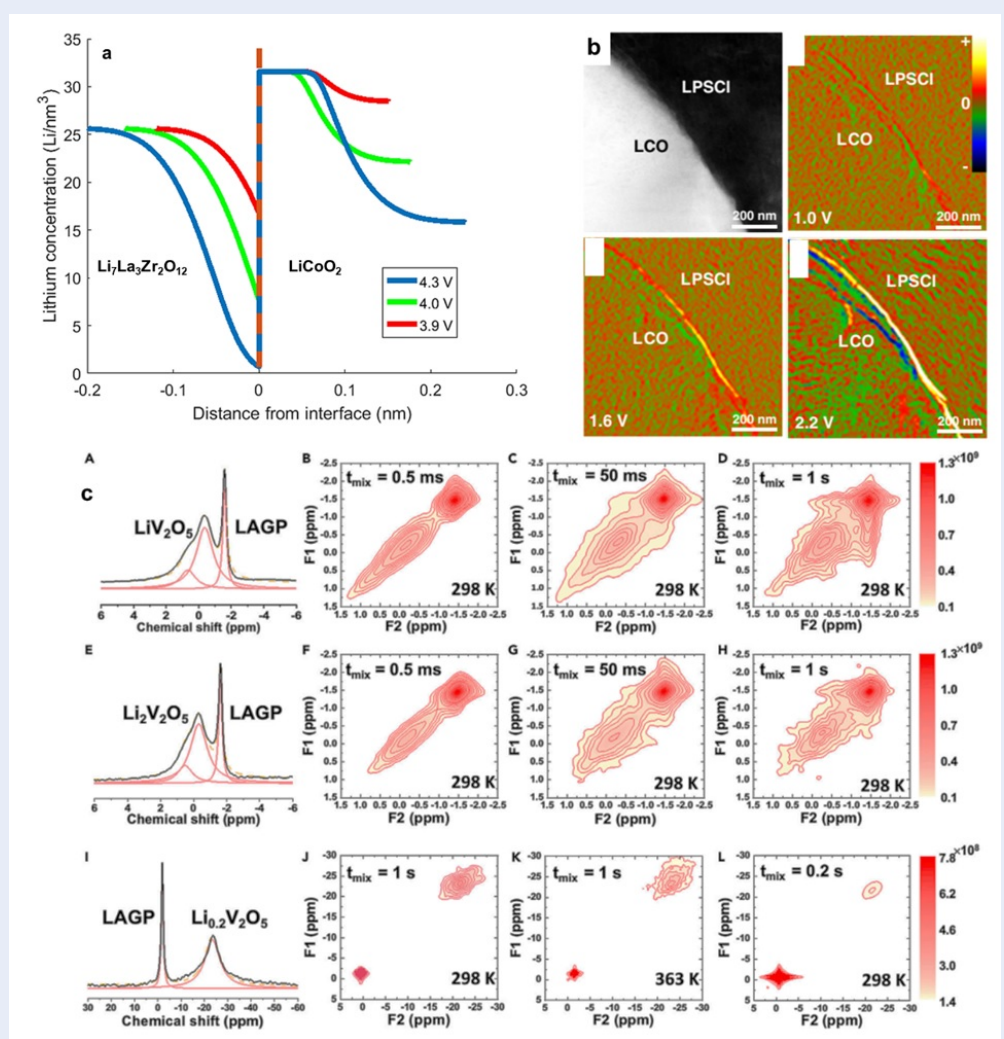
Khả năng hoạt động kém của SS-LIBs sử dụng chất điện ly rắn gốc sun-phit được giải thích do sự hiện diện của SPL trong một thời gian dài. Cùng với sự phát triển của ngành hóa tính toán và phương pháp thực nghiệm, phản ứng giữa chất điện ly rắn gốc sulfide và chất hoạt động điện cực cũng như sự hình thành của lớp đệm tại bề mặt tiếp xúc giữa hai loại vật liệu này đã được công nhận rộng rãi<sup>17-19</sup>. Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>I phản ứng với kim loại Li và các sản phẩm của phản ứng này tạo thành một bề mặt ngăn cách sự tiếp xúc trực tiếp giữa Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>I với Li kim loại<sup>20</sup>. Do vậy, phản ứng giữa hai loại vật liệu này bị dập tắt. Phản ứng giữa chất

điện ly rắn Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl và vật liệu hoạt động điện cực LiCoO<sub>2</sub> (LCO), LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (NMC111), hoặc LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) cũng được nghiên cứu chi tiết bằng các phương pháp phổ chuyên dụng phân tích bề mặt vật liệu như quang phổ điện tử Auger và quang phổ quang điện tử tia X (XPS)<sup>15</sup>. Hình 3a thể hiện phổ XPS của S 2p và P 2p trong Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl trong composite điện cực với NMC111 tại thời điểm ban đầu, sau lần sạc đầu tiên, sau một chu kỳ và sau 300 chu kỳ. Hỗn hợp điện cực Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl-NMC111 được thu hồi sau 300 chu kỳ và được phân tích bằng XPS trước và sau khi bề mặt của điện cực được mài 5 μm. Sự oxy hóa của argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl diễn ra không rõ ràng sau lần sạc đầu tiên vì hầu như không có sự khác biệt nào được quan sát thấy giữa điện cực ban đầu và điện cực sau một chu kỳ. Tuy nhiên, sau lần sạc đầu tiên, cường độ peak của thành phần polysulfide S 2p ở 163,5 eV mạnh hơn sau một chu kỳ khép kín. Do đó, quá trình oxy hóa argyrodite xảy ra khi tích điện và một phần có thể được khôi phục khi phóng điện. Từ đó, có sự tích lũy dần dần các sản phẩm oxy hóa của argyrodite sau các chu kỳ lặp lại. Nguyên tố lưu huỳnh, polysulfua P<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, và photphat hiện diện trên bề mặt điện cực composit NMC111 sau 300 chu kỳ sạc/ xả. Sau khi bề mặt điện cực NMC111 được mài xuống 5 μm, lượng S, Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, P<sub>2</sub>S<sub>x</sub> và PO<sub>4</sub> không thay đổi đáng kể. Thay vào đó, chỉ có lượng sulfide và sulfate giảm, kết quả này khẳng định rằng những cấu trúc này hình thành do sự oxy hóa bởi oxy từ không khí, trong khi các cấu trúc khác (bao gồm cả photphat) là kết quả của phản ứng bề mặt giữa argyrodite và NMC111.

Sự hình thành của lớp tiếp xúc giữa LCO và chất điện ly rắn Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> vô định hình (cấu trúc thủy tinh) cũng được quan sát một cách chi tiết bằng các phương pháp quang phổ SEM, STEM và EDS<sup>16</sup>. Hình 3b thể hiện sự tiếp xúc giữa hạt LCO và lớp chất điện ly rắn Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Hình 3c cho thấy hình ảnh HAADF-STEM của lớp tiếp xúc (interfacial layer) LiCoO<sub>2</sub> / Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>; EDX xác định sự tồn tại theo tỷ lệ của các nguyên tố Co, S và P dọc theo đường màu vàng. Sự xuất hiện đồng thời các nguyên tố Co, S và P ở lớp tiếp xúc cho thấy các nguyên tố của LiCoO<sub>2</sub> và Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> khuếch tán lẫn nhau. Trong đó, nổi bật là sự khuếch tán Co từ LCO sang Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>; nguyên tố Co được phát hiện ngay cả ở khoảng cách 50 nm từ lớp tiếp xúc. Hơn nữa, hình dạng của đường EDX cho thấy sự khuếch tán một lượng S nhỏ vào LCO. Sự khuếch tán lẫn nhau của Co, S và P có liên quan đến sự hình thành của lớp tiếp xúc.

## SỰ LÃO HÓA BỀ MẶT TIẾP XÚC GIỮA CÁC HẠT CHẤT RẮN TRONG SS-LIBS

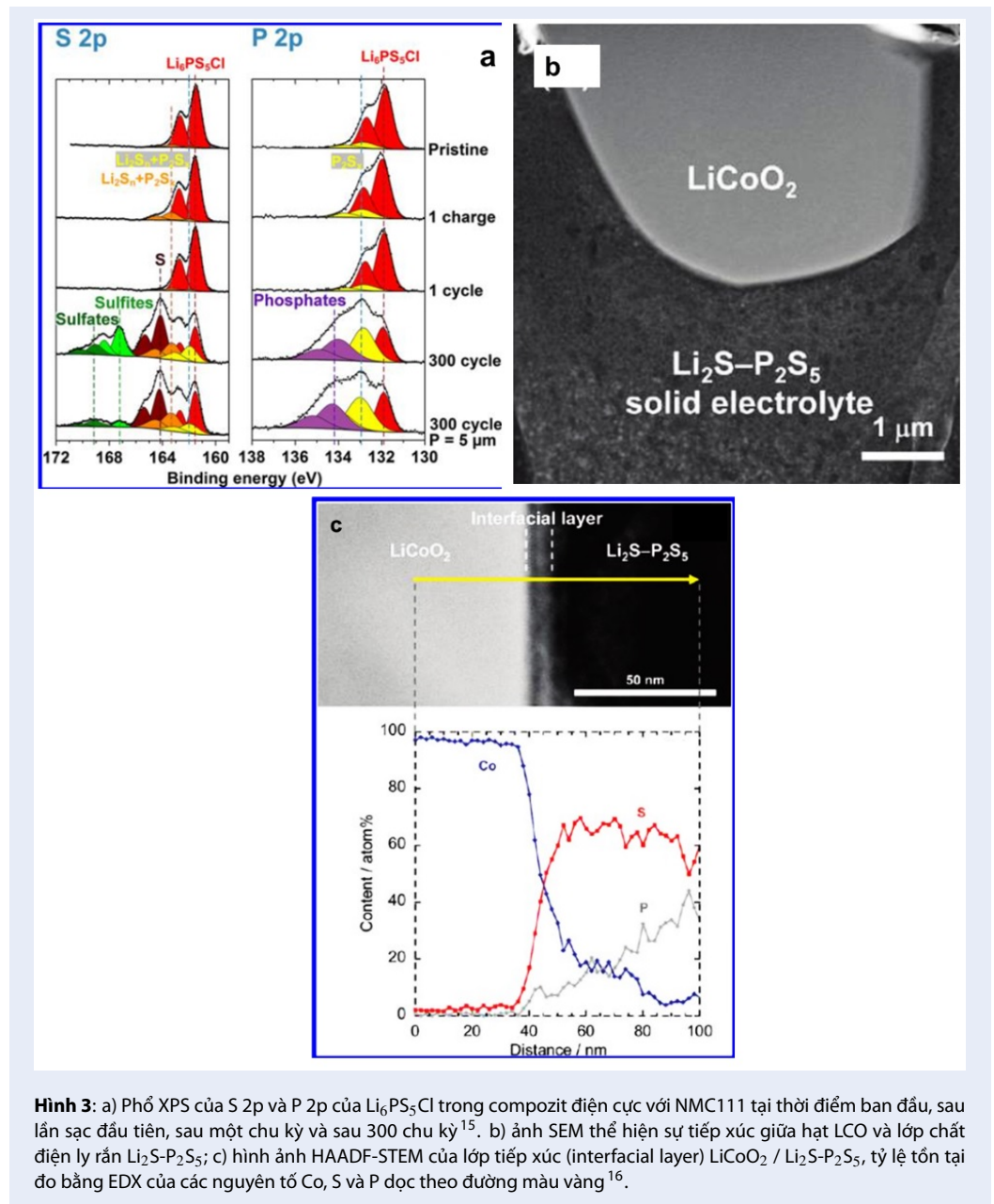
Pin sạc Li-ion hoạt động dựa trên nguyên lý thuận nghịch của quá trình tồn trữ ion Li trong vật liệu điện



**Hình 2:** a) Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của nồng độ ion Liti vào điện thế và khoảng cách từ bề mặt tiếp xúc giữa chất hoạt động điện cực LiCoO<sub>2</sub> và chất điện ly rắn Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub><sup>8</sup>; b) Hình ảnh quan sát bằng *in-situ* DPC-STEM biểu thị đặc điểm phân bố mật độ điện tích tại giao diện của LiCoO<sub>2</sub> (LCO) và chất điện ly rắn Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (LPSCI)<sup>10</sup>; c) Quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân trao đổi hai chiều<sup>6</sup>Li NMR thể hiện sự trao đổi Li<sup>+</sup> giữa Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> và LAGP<sup>14</sup>. (A, E, và I) Phổ 1D <sup>6</sup>Li MAS của (A) hỗn hợp LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP, (E) hỗn hợp Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP, và (I) hỗn hợp Li<sub>0.2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP. (B–D) Phổ <sup>6</sup>Li 2D-EXSY của hỗn hợp LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP tại nhiệt độ phòng đo tại thời gian  $t_{diffuse}$  khác nhau (B) 0.5 ms, (C) 50 ms, và (D) 1 s. (F–H) Phổ <sup>6</sup>Li 2D-EXSY của hỗn hợp Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP tại nhiệt độ phòng đo tại thời gian  $t_{diffuse}$  khác nhau (F) 0.5 ms, (G) 50 ms, và (H) 1 s. (J) Phổ <sup>6</sup>Li 2D-EXSY của hỗn hợp Li<sub>0.2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP tại nhiệt độ phòng đo tại thời gian  $t_{diffuse} = 1$  s. (K) Phổ <sup>6</sup>Li 2D-EXSY của hỗn hợp Li<sub>0.2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP tại 363 K tại thời gian  $t_{diffuse} = 1$  s. (L) Phổ <sup>7</sup>Li 2D-EXSY của hỗn hợp Li<sub>0.2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-LAGP tại nhiệt độ phòng tại thời gian  $t_{diffuse} = 0.2$  s.

cực dương và âm. Do vậy, thể tích của vật liệu điện cực sẽ thay đổi trong suốt quá trình này. Thể tích sẽ tăng khi ion Li được tồn trữ trong vật liệu, ngược lại thể tích sẽ giảm khi Li được tách ra khỏi vật liệu<sup>21</sup>. Vật liệu hoạt động của điện cực dương loại oxit có cấu trúc lớp (LCO, NMC) sẽ thay đổi thể tích khoảng 4% trong quá trình nạp – phóng điện. Vật liệu điện cực âm điển hình than chì sẽ thay đổi thể tích khoảng 10% trong quá trình này. LIBs sử dụng dung dịch chất điện

ly nên sự thay đổi thể tích của các hạt vật liệu điện cực sẽ được bù đắp bằng khả năng chịu nén của chất lỏng hữu cơ. SS-LIBs sử dụng chất điện ly rắn nên đặc tính cơ học của các hợp chất này đóng vai trò rất quan trọng trong việc duy trì độ bền của pin thể rắn thông qua việc duy trì bề mặt tiếp xúc giữa các hạt vật liệu rắn trong pin. Trong phần này chúng ta sẽ tìm hiểu về quá trình phá hủy bề mặt tiếp xúc rắn – rắn giữa các hạt AM-SE trong các chu kỳ nạp-phóng điện.

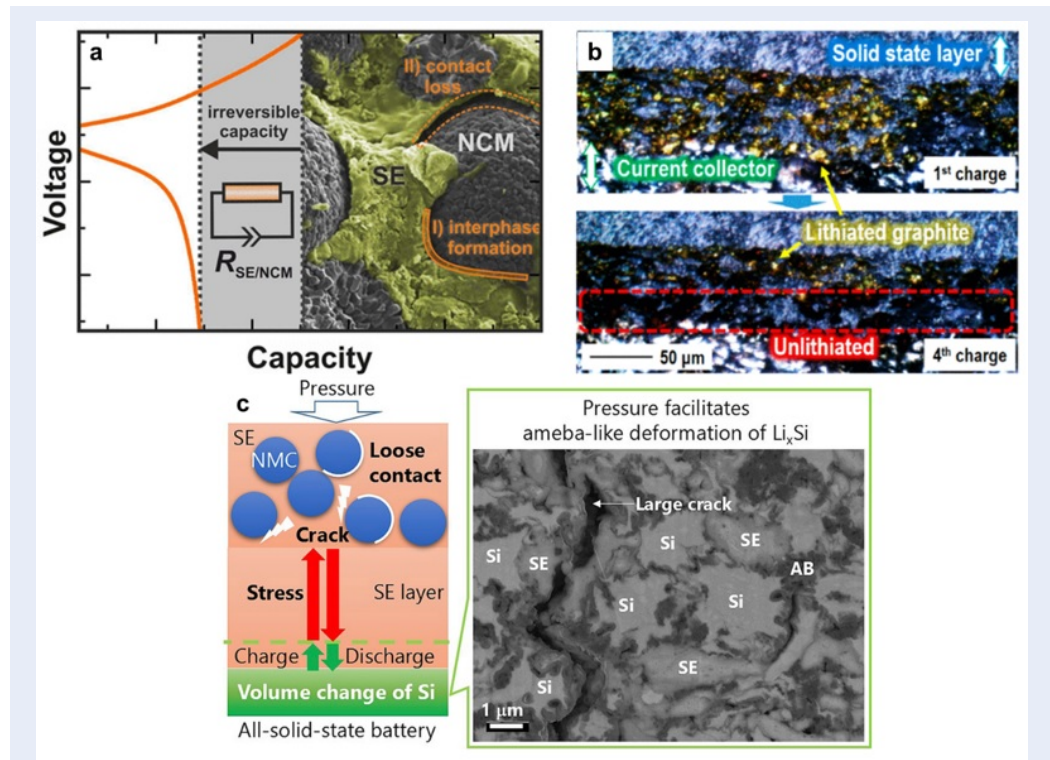


**Hình 3:** a) Phổ XPS của S 2p và P 2p của  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  trong composite điện cực với NMC111 tại thời điểm ban đầu, sau lần sạc đầu tiên, sau một chu kỳ và sau 300 chu kỳ<sup>15</sup>. b) ảnh SEM thể hiện sự tiếp xúc giữa hạt LCO và lớp chất điện ly rắn  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ; c) hình ảnh HAADF-STEM của lớp tiếp xúc (interfacial layer)  $\text{LiCoO}_2 / \text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ , tỷ lệ tồn tại đo bằng EDX của các nguyên tố Co, S và P dọc theo đường màu vàng<sup>16</sup>.

SS-LIBs sử dụng chất điện ly  $\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_{12}$  (LLZ-Ta) có cấu trúc garnet và chất hoạt động điện cực LCO được sử dụng làm mẫu để tìm hiểu trạng thái tiếp xúc rắn – rắn giữa AM-SE, cũng như các hạt AM trong điện cực<sup>22</sup>. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng tế bào pin biểu hiện sự suy giảm không liên tiếp trong các chu kỳ nạp-phóng dưới mật độ dòng điện cao, trong khi sự suy giảm liên tiếp diễn ra ở mật độ dòng điện thấp. Kết quả SEM và AC-EIS (quang phổ trở kháng dòng điện xoay chiều) chỉ ra rằng sự thay đổi thể tích của các hạt  $\text{LiCoO}_2$  tạo ra các vết nứt trong lớp composite

là nguyên nhân dẫn đến sự suy giảm không liên tiếp của tế bào trong quá trình nạp-phóng điện.

Trong một nghiên cứu khác, SS-LIBs sử dụng  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  (NMC-811) với chất điện ly rắn  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$  được sử dụng làm mẫu để tìm hiểu sự thay đổi giao diện tại cực dương và chứng minh vai trò quan trọng của giao diện giữa các vật liệu hoạt động và chất điện ly rắn đối với hiệu suất của pin<sup>10</sup>. Lớp tiếp xúc giữa AM-SE hình thành do sự phân hủy chất  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$  khi sạc và dẫn đến sự mất dung lượng trong chu kỳ đầu tiên. Sự hình thành lớp tiếp xúc giữa AM-SE diễn ra trong chu kỳ đầu tiên, khi điện thế sạc lớn



**Hình 4:** a) Sự phân hủy bề mặt, sự co lại cơ học (giảm thể tích) của vật liệu hoạt động NMC -811 khi Li bị tách ra trong quá trình sạc gây ra sự mất tiếp xúc giữa các hạt  $\beta$ -  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  và NMC -811, làm tăng thêm điện trở bề mặt và giảm dung lượng pin<sup>10</sup>. b) Các khoảng trống và vết nứt trong điện cực được hình thành trong các chu kỳ phóng-sạc của điện cực than chì –  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ <sup>23</sup>. Mô hình thể hiện ảnh hưởng của áp suất ngoài lên độ bền của SS-LIBs<sup>24</sup>.

hơn 3,8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ngoài sự phân hủy bề mặt, sự co lại cơ học (giảm thể tích) của vật liệu hoạt động NMC -811 khi Li bị tách ra trong quá trình sạc gây ra sự mất tiếp xúc giữa các hạt  $\beta$ -  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  và NMC -811, làm tăng thêm điện trở bề mặt và giảm dung lượng pin (Hình 4a).

Các thay đổi của đường dẫn ion trong các điện cực than chì-  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  được quan sát một cách chi tiết bằng kính hiển vi thông qua sự đổi màu của than chì theo quá trình phóng-sạc<sup>23,25</sup>. Đường dẫn ion giảm theo hướng mật cắt của điện cực khi số chu kỳ tăng lên, đồng thời với sự suy giảm dung lượng. Sự phản ứng cục bộ của quá trình phóng-sạc được đánh giá bằng phân tích hình ảnh điện cực ở các trạng thái tích điện khác nhau (state-of-charge, SOC) (Hình 4b). Sự thay đổi độ dày điện cực được xác định bằng kính hiển vi quang học. Kết quả cho thấy rằng các khoảng trống và vết nứt trong điện cực được hình thành trong các chu kỳ phóng-sạc và độ dày điện cực cũng dần dần tăng lên. Những vết nứt và khoảng trống này là một trong những nguyên nhân chính gây ra sự giảm các đường dẫn ion theo bề dày điện cực.

Sự thay đổi thể tích của các vật liệu hoạt động (silicon, graphite và NMC111) ở các áp suất nén khác nhau (75 và 50 MPa), hiệu suất điện hóa, điện trở bên trong của tế bào pin và cấu trúc vi mô của full-cell có lớp SE mỏng (dày khoảng 75  $\mu\text{m}$ ) đã được nghiên cứu<sup>24,26</sup>. Sử dụng áp suất nén 75 MPa và sử dụng than chì với tỷ lệ thay đổi thể tích thấp giúp cải thiện dung lượng và giảm thiểu sự suy giảm dung lượng. Biến động thể tích lớn ở điện cực âm (Si) làm tăng điện trở truyền điện tích và hình thành vết nứt trong điện cực dương chứa NMC. Điều này cho thấy rằng hiệu ứng đệm thông qua biến dạng đàn hồi của lớp SE mỏng là không đủ. Áp suất ngoài tạo điều kiện cho biến dạng dẻo của  $\text{Li}_x\text{Si}$  và SE, dẫn đến sự tiếp xúc của chúng được cải thiện, đồng thời các vết nứt vuông góc xuất hiện trên khắp lớp Si-composite, làm giảm ứng suất do sự thay đổi về thể tích của Si một cách hiệu quả (Hình 4c).

Mặc dù các SE họ sulfide hoặc halogen có tính dẻo, nhưng tính không đàn hồi của chúng không đáp ứng được sự phát triển ứng suất bên trong, gây ảnh hưởng đến một số tính chất cơ-điện như sự lão hóa bề mặt tiếp xúc AM-SE, cô lập các hạt AM khỏi SE. Bên cạnh

sự phát triển vật liệu mới, việc sử dụng áp suất bên ngoài để đối ứng với ứng suất bên trong là một trong những giải pháp kỹ thuật đang được quan tâm<sup>27-29</sup>.

## CẤU TRÚC CỦA ĐIỆN CỰC

Mật độ năng lượng của pin phụ thuộc vào dung lượng và thế năng, chủ yếu bị chi phối bởi dung lượng của điện cực dương. Tăng dung lượng vật liệu điện cực âm với hệ số 2 sẽ chỉ làm tăng 15% mật độ năng lượng của pin; trong khi việc sử dụng vật liệu điện cực dương với dung lượng gấp đôi sẽ mang lại mức tăng 57%<sup>30</sup>. Việc tăng tỷ lệ AM trong điện cực dương cũng là một trong những yếu tố ảnh hưởng quan trọng để có được viên pin có mật độ năng lượng cao trên mỗi đơn vị khối lượng và thể tích. Hàm lượng AM trong điện cực dương tăng lên sẽ làm giảm tỷ lệ SE và chất dẫn điện tử, nên việc khảo sát tỷ lệ tối ưu của ba thành phần này cũng như kích thước của các hạt AM và SE là những thông số kỹ thuật cần được khảo sát một cách chi tiết. NMC giàu niken ( $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$ ) hoạt động rất tốt trong LIBs, nhưng hoạt động kém hơn trong SS-LIBs bất chấp những nỗ lực trong việc cải thiện độ dẫn điện và độ ổn định của chất điện ly rắn. Trong lần sạc đầu tiên, các vết nứt bên trong hạt NMC hình thành và được lấp đầy bởi chất điện ly lỏng phân phối bên trong các hạt thứ cấp của NMC; điều này cải thiện đáng kể cả động học khuếch tán hóa học  $\text{Li}^+$  và động học truyền điện tích do hiệu quả của sự tăng diện tích bề mặt hoạt động điện hóa và giảm kích thước hạt. Pin thể rắn không hưởng lợi từ những vết nứt này vì độ cứng cơ học của chất điện ly rắn. Do đó, sự nứt vỡ của hạt NMC cải thiện động học của quá trình nạp – xả lần thứ nhất trong chất điện ly lỏng, nhưng việc này làm suy giảm động học tương ứng trong chất điện ly rắn<sup>31</sup>.

Ảnh hưởng của kích thước hạt  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  (NMC-622) đối với dung lượng của tế bào pin SS-LIBs sử dụng NMC-622 và  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ , tỷ lệ hạt AM không hoạt động, độ dẫn ion, và độ dẫn điện của điện cực dương đã được tìm hiểu chi tiết<sup>32</sup>. Trái ngược với NMC-622 có kích thước vừa và lớn (thường được sử dụng trong LIBs), điện cực chứa các hạt có kích thước trung bình  $\ll 10 \mu\text{m}$  (NMC-S) thể hiện dung lượng trong chu kỳ sạc đầu tiên gần với giá trị công bố thương mại (Hình 5a). Phân tích XRD chỉ ra tương quan giữa dung lượng thấp của hạt NMC-622 vừa và lớn với tỷ lệ các hạt NMC không hoạt động (Hình 5b). Tỷ lệ các hạt NMC không hoạt động có liên quan với việc thiếu các đường dẫn điện tử từ các hạt này (Hình 5c). Ngoài ra, mối liên hệ giữa tỷ lệ kích thước hạt AM trên SE đối với dung lượng và tỷ lệ của AM trong SS-LIBs chế tạo bằng cách ép viên ở nhiệt độ phòng đã được khảo sát chi tiết<sup>33</sup>. Kết quả mô hình

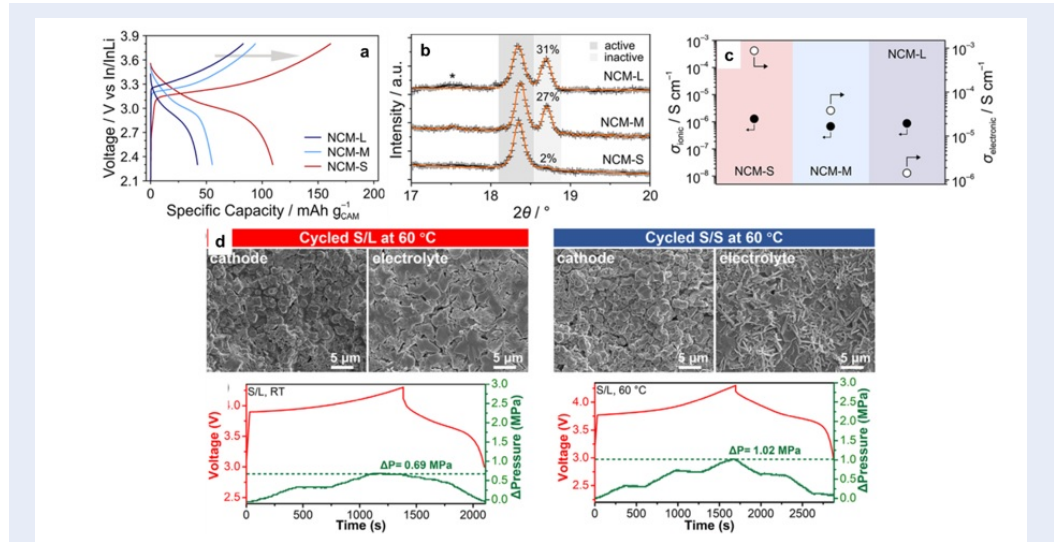
hóa và thí nghiệm đều chỉ ra rằng hiệu suất sử dụng AM có mối liên hệ mật thiết với sự bão hòa đường dẫn ion (percolation) và tỷ lệ kích thước hạt AM/SE lớn làm tăng hàm lượng AM trong điện cực.

Việc sử dụng chất điện ly rắn  $\text{Li}_{5,5}\text{PS}_{4,5}\text{Cl}_{1,5}$  với kích thước nhỏ (khoảng 1 mm, S) dẫn đến tiếp xúc bề mặt rắn-rắn giữa AM và SE trong điện cực dương tốt hơn<sup>35</sup>.  $\text{Li}_{5,5}\text{PS}_{4,5}\text{Cl}_{1,5}$  kích thước lớn hơn (khoảng 60 mm, L) với độ dẫn ion tốt hơn được sử dụng làm màng ngăn. SS-LIBs sử dụng SE kích thước nhỏ trong hỗn hợp điện cực dương và SE kích thước lớn trong lớp chất điện ly thể hiện hiệu suất pin tốt. Tuy nhiên, ứng suất nội và kết quả SEM chỉ ra rằng sự thay đổi ứng suất lớn hơn của SE kích thước lớn ở nhiệt độ cao (60 °C) dẫn đến sự phá hủy bề mặt tiếp xúc rắn-rắn giữa các hạt SE trong lớp chất điện ly; điều này dẫn đến pin SS-LIBs sử dụng chất điện ly có kích thước hạt nhỏ trong điện cực và kích thước hạt lớn trong lớp chất điện ly hoạt động kém hơn pin sử dụng chất điện ly có kích thước hạt nhỏ trong cả điện cực và lớp chất điện ly (Hình 5d).

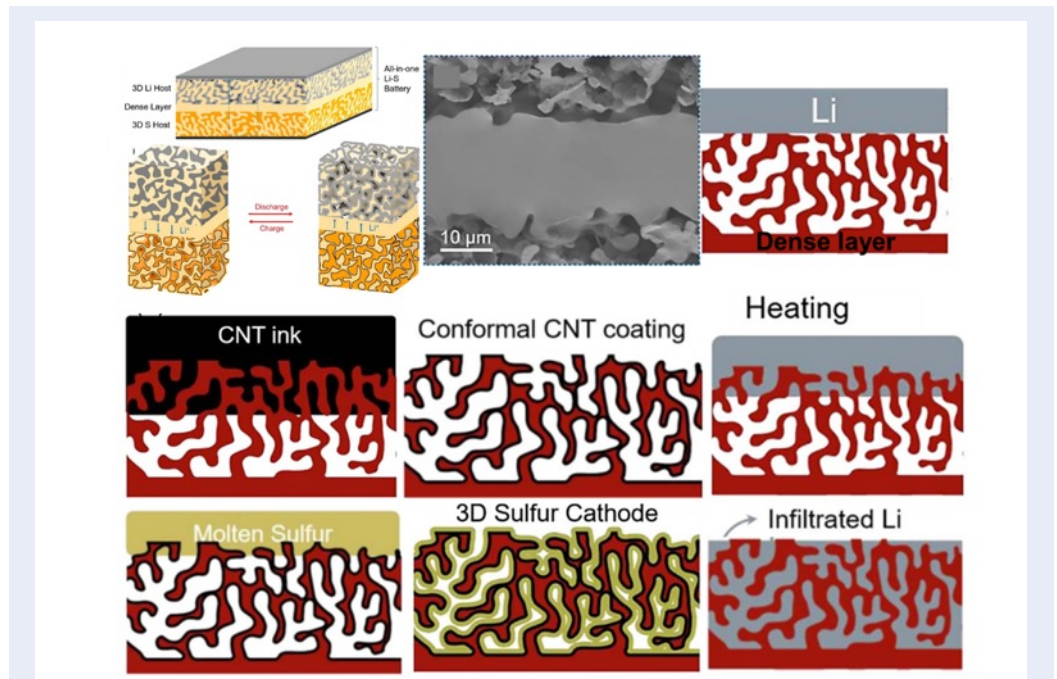
Ngoài ra, sự thay đổi thể tích vô hạn của điện cực Li kim loại, lớp tiếp xúc rắn – rắn giữa chất điện ly và chất hoạt động điện cực liên tục thay đổi là những thách thức lớn trong triển vọng thương mại hóa pin Li – S thể rắn<sup>20</sup>. Thiết kế full-cell 'tất cả trong một' (all in one) dựa trên chất điện ly rắn cấu trúc garnet  $\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{12}$  (LLZN) ba lớp xếp-đặc-xếp được đề xuất nhằm giải quyết các vấn đề nói trên<sup>36,37</sup>. Li kim loại và lưu huỳnh được chứa trong cấu trúc xếp của LLZN và tạo thành pin Li – S toàn chất rắn (Hình 6). Thiết kế 3D của LLZN cung cấp các đường dẫn ion  $\text{Li}^+$  xuyên suốt toàn bộ cell pin, trong khi lớp phủ các ống nano cacbon và kim loại Li tạo thành các đường dẫn liên tục cho điện tử di chuyển. Thiết kế 'tất cả trong một' có những ưu điểm sau: (1) các đường dẫn liên tục cho  $\text{Li}^+$  và các điện tử dẫn đến điện trở thấp hơn, (2) không có phản ứng giữa LLZN và Li kim loại, (3) bề mặt tiếp xúc liền mạch giữa garnet và kim loại Li được xử lý bằng ZnO dẫn đến điện trở lớp tiếp xúc nhỏ, (4) mật độ dòng điện cực bộ thấp do diện tích tiếp xúc cao của cấu trúc xếp 3D, (5) hạn chế ảnh hưởng của sự thay đổi thể tích ở cả cực dương và cực âm, tránh sự hình thành Li chết và S chết, (6) việc sử dụng LLZN cấu trúc đặc làm màng phân tách thể hiện ưu điểm của cấu trúc ba lớp. Cấu trúc này sử dụng  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  cũng được ứng dụng trong SS-LIBs với vật liệu hoạt động điện cực nhóm oxit  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  và kim loại Li<sup>38</sup>.

## PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO

Trong hầu hết các nghiên cứu trước đây, việc chế tạo các SS-LIBs hoàn toàn dựa trên sự pha trộn đơn giản



**Hình 5:** Ảnh hưởng của kích thước hạt NMC-622 đối với: a) dung lượng của cell pin SS-LIBs sử dụng NMC-622 và  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ; b) tỷ lệ hạt AM không hoạt động; c) độ dẫn ion, và độ dẫn điện của điện cực dương<sup>32</sup>. d) Ảnh SEM của mặt cắt ngang điện cực, lớp chất điện ly, và ứng suất nội xảy ra trong quá trình nạp – phóng điện của SS-LIBs sử dụng chất điện ly  $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$  có kích thước S (khoảng 1 mm) và L (khoảng 60 mm)<sup>34</sup>.



**Hình 6:** Thiết kế full-cell 'tất cả trong một' dựa trên chất điện ly rắn cấu trúc garnet  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$  (LLZN) ba lớp xếp-đặc-xốp và hình ảnh mô tả quá trình đưa Li kim loại, sợi nano cacbon, và lưu huỳnh vào cấu trúc xếp để tạo thành pin Li-S thể rắn<sup>36</sup>.



các vật liệu AM, SE và phụ gia cacbon trong điều kiện khô. Tuy nhiên, trong thực tế, việc bổ sung chất kết dính cao phân tử là cần thiết để thu được các điện cực lớn dạng tấm có thể xử lý theo phương pháp roll to roll. Vì vậy, quy trình sử dụng dung môi lỏng để hòa tan các chất kết dính cao phân tử là cần thiết.

Điện cực LIB tổng hợp thông thường và dung dịch SE đồng nhất ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (LPSCl) trong etanol hoặc  $0,4\text{LiI}-0,6\text{Li}_4\text{SnS}_4$  trong metanol) được sử dụng để chế tạo điện cực SS-LIBs<sup>39</sup>. Dung dịch LPSCl thâm nhập vào cấu trúc xốp của điện cực LIB bằng phương pháp nhúng và sau đó dung dịch đông đặc lại, tạo ra các bề mặt tiếp xúc giữa AM và SE (Hình 7). Các điện cực chứa LCO/than chì và LPSCl được chế tạo theo phương pháp này có khả năng hoạt động tốt (dung lượng 141 và 364 mA h g<sup>-1</sup>) ở 0,14 mA cm<sup>-2</sup> (0,1 C) tại 30 °C. Không chỉ vượt trội so với các điện cực chế tạo bằng phương pháp khô và bột nhão thông thường, đặc tính của điện cực SS-LIBs chế tạo bằng phương pháp này có thể so sánh với điện cực LIBs. Điện cực chứa silicon và LPSCl cũng được chế tạo theo phương pháp tương tự<sup>40</sup>.

Trong bài báo khác, một khái niệm mới về kỹ thuật sản xuất SS-LIBs vô cơ giới thiệu công nghệ SE 'nóng chảy-thâm nhập' (melt infiltration)<sup>41,42</sup>. Phương pháp này tương tự cách chế tạo LIBs sử dụng dung dịch chất điện ly; ngoại trừ việc sử dụng SE có điểm nóng chảy thấp ( $\text{Li}_{1,9}\text{OHCl}_{0,9}$ ) để gây ra sự xâm nhập ở trạng thái lỏng vào điện cực ở nhiệt độ cao vừa phải (~ 300 °C trở xuống) và sau đó đông đặc trong quá trình làm mát (Hình 8a). Mật độ năng lượng thể tích cao và sự hình thành các bề mặt tiếp xúc có điện trở thấp giữa SE và AM có thể đồng thời đạt được bằng phương pháp này. Sự xâm nhập của SE nóng chảy vào điện cực diễn ra do tác động của lực mao quản. Hình 8b và c thể hiện ảnh SEM và EDS của mặt cắt điện cực chứa NMC111 và than chì sau khi được bổ sung  $\text{Li}_{1,9}\text{OHCl}_{0,9}$ . Kết quả quan sát cho thấy sự xâm nhập hoàn toàn của SE (đường màu xanh lá cây) trong cấu trúc xốp của điện cực (NMC111, đường màu tím; than chì, đường màu xám nhạt). Quá trình 'nóng chảy-thâm nhập' có tiềm năng ứng dụng trong sản xuất hàng loạt SS-LIBs vô cơ có mật độ năng lượng thể tích cao với chi phí thấp. Việc lắp đặt nhanh chóng SE gồm vào các điện cực cho phép tạo ra giao diện điện cực SE-AM đồng nhất có độ xốp gần như bằng không mà không cần thêm bất kỳ bước thiêu kết nào.

## KẾT LUẬN

Pin sạc Li-ion thể rắn có tiềm năng ứng dụng quy mô lớn trong tương lai gần để đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng về mật độ lưu trữ năng lượng cao cho các thiết bị di động và xe điện. Nghiên cứu về pin sạc Li-ion

thể rắn có lịch sử lâu dài và có dấu hiệu tăng tốc trong thời gian gần đây. Mặc dù các chất điện ly có độ dẫn ion tốt đã được sử dụng, khả năng hoạt động của pin sạc Li-ion toàn chất rắn vẫn còn kém xa pin sạc Li-ion sử dụng dung dịch chất điện ly. Hiệu suất kém hơn này có thể bắt nguồn từ sự truyền điện tích kém ở lớp tiếp xúc rắn - rắn hoặc các lý do khác vẫn chưa được khám phá. Sự thay đổi thể tích của vật liệu hoạt động điện cực, phản ứng giữa chất điện ly và vật liệu điện cực cũng là những nguyên nhân chính gây ra sự lão hóa nhanh chóng của SS-LIBs. Ngoài ra, các lý do kỹ thuật, như phương pháp chế tạo, cũng góp phần lớn vào sự chậm trễ của quá trình thương mại hóa SS-LIBs. Do đó, việc liên kết/ hợp tác giữa các công ty sản xuất và các nhà nghiên cứu là chìa khóa cho việc thương mại hóa pin sạc Li-ion thể rắn.

## LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin cảm ơn Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

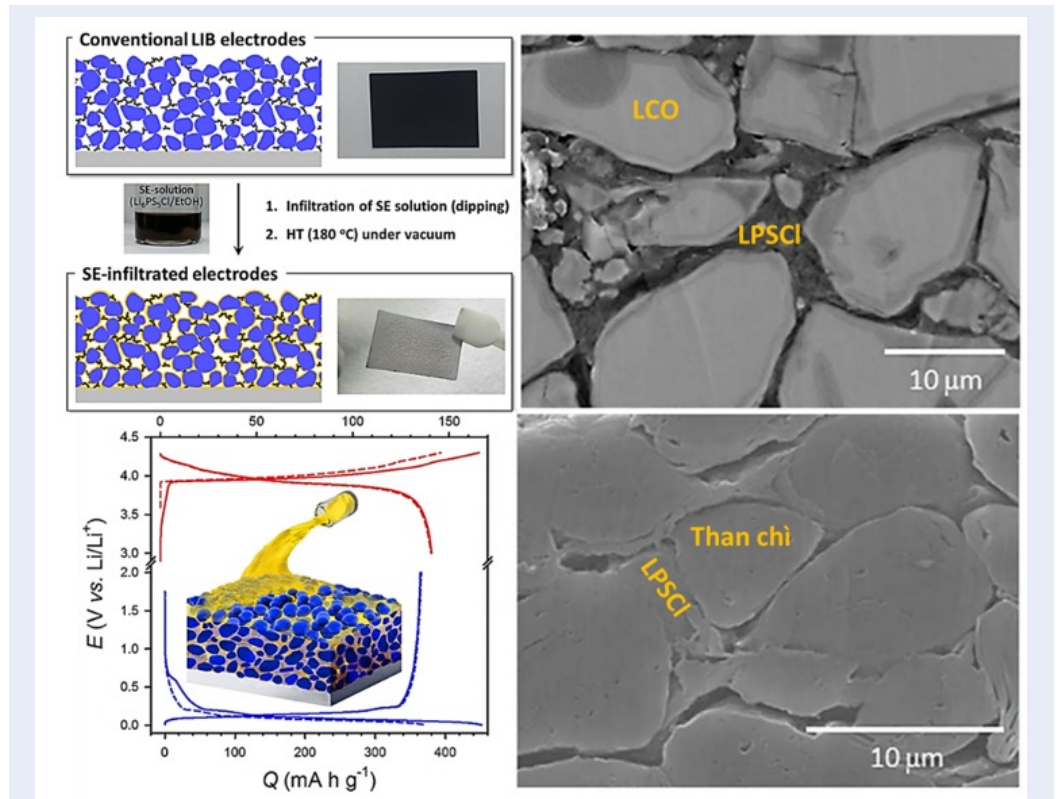
Nhóm tác giả xin cam đoan rằng không có bất kỳ xung đột lợi ích nào trong công bố bài báo.

## ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

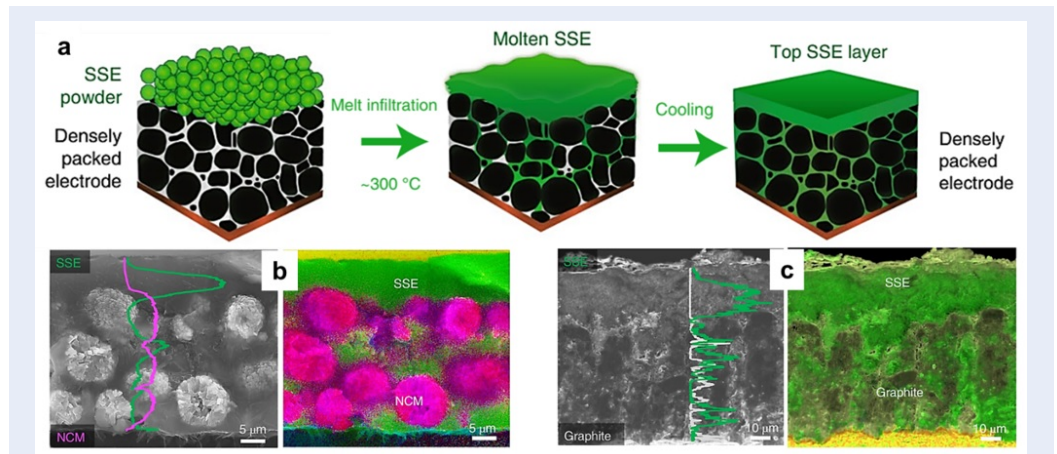
Trần Anh Tú, Nguyễn Hữu Huy Phúc: chuẩn bị tài liệu và viết bản thảo; Lưu Tuấn Anh, Nguyễn Thị Mỹ Anh, Lê Văn Thăng: chỉnh sửa bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yoshino A. The birth of the lithium-ion battery. *Angew Chem*. 2012 Jun 11;51(24):5798-800;PMID: 22374647. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>.
2. Tanja Kaufmann AT, Christoph Neef. Advanced Technologies for Industry - Product Watch Solid-state-lithium-ion-batteries for electric vehicles. Product Watch Report - European Commission. 2022;.
3. Yuki Kato SH, Toshiya Saito, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Akio Mitsui, Masao Yonemura HI, Ryoji Kanno. High-power all-solid-state batteries using sulfide. *Nat Energy*. 2016;1:16030;Available from: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.30>.
4. Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat Rev Mater*. 2017;2(4);Available from: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>.
5. Manthey N. Japan's industry join forces to beat China to solid-state batteries. 2018;Available from: <https://www.electrive.com/2018/06/18/japans-industry-join-forces-to-beat-china-to-solid-state-batteries/>.
6. Corporation GY. GS Yuasa Selected for Participation in NEDO Green Innovation Fund's Next-Generation Storage Battery Development Project. 2022;Available from: [https://www.gs-yuasacom/en/newsrelease/article.php?uicode=gs220409353428\\_1161](https://www.gs-yuasacom/en/newsrelease/article.php?uicode=gs220409353428_1161).
7. Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, et al. A lithium superionic conductor. *Nat Mater*. 2011 Jul 31;10(9):682-6;PMID: 21804556. Available from: <https://doi.org/10.1038/nmat3066>.



**Hình 7:** Phương pháp chế tạo SS-LIBs từ điện cực LIBs thông thường và dung dịch LPSCI; mặt cắt điện cực LCO-LPSCI và than chì – LPSCI; đường cong nạp – xả của điện cực LCO và than chì<sup>39</sup>.



**Hình 8:** Quy trình chế tạo SS-LIBs theo phương pháp SE ‘nóng chảy-thâm nhập’. a) Sự xâm nhập của chất điện ly  $\text{Li}_{1,9}\text{OHCl}_{0,9}$  ở trạng thái lỏng vào điện cực và sau đó đông đặc trong quá trình làm nguội; b-c) Kết quả SEM và EDS của mặt cắt điện cực chứa NMC111 và than chì sau khi được bổ sung  $\text{Li}_{1,9}\text{OHCl}_{0,9}$ <sup>41</sup>.

8. Klerk NJJ, Wagemaker M. Space-Charge Layers in All-Solid-State Batteries; Important or Negligible? *ACS Appl Energy Mater.* 2018 Oct 22;1(10):5609-18;PMID: 30406216.
9. Swift MW, Swift JW, Qi Y. Modeling the electrical double layer at solid-state electrochemical interfaces. *Nat Comp Sci.* 2021;1(3):212-20; Available from: <https://doi.org/10.1038/s43588-021-00041-y>.
10. Koerver R, Aygün I, Leichtweiß T, Dietrich C, Zhang W, Binder JO, et al. Capacity Fade in Solid-State Batteries: Interphase Formation and Chemomechanical Processes in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes and Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes. *Chem Mater.* 2017;29(13):5574-82; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00931>.
11. Zahiri B, Patra A, Kiggins C, Yong AXB, Ertekin E, Cook JB, et al. Revealing the role of the cathode-electrolyte interface on solid-state batteries. *Nat Mater.* 2021 Oct;20(10):1392-400;PMID: 34017118. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01016-0>.
12. Zhu Y, He X, Mo Y. Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations. *ACS Appl Mater Inter.* 2015 Oct 28;7(42):23685-93;PMID: 26440586. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517>.
13. Wang L, Xie R, Chen B, Yu X, Ma J, Li C, et al. In-situ visualization of the space-charge-layer effect on interfacial lithium-ion transport in all-solid-state batteries. *Nat Comm.* 2020 Nov 18;11(1):5889. PubMed PMID: 33208730. Pubmed Central PMCID: 7674427;PMID: 33208730. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19726-5>.
14. Cheng Z, Liu M, Ganapathy S, Li C, Li Z, Zhang X, et al. Revealing the Impact of Space-Charge Layers on the Li-Ion Transport in All-Solid-State Batteries. *Joule.* 2020;4(6):1311-23; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.04.002>.
15. Auvergniot J, Cassel A, Ledeuil J-B, Viallet V, Seznec V, Dedryvère R. Interface Stability of Argyrodite Li<sub>6</sub>P<sub>5</sub>SiCl toward LiCoO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Bulk All-Solid-State Batteries. *Chem Mater.* 2017;29(9):3883-90; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04990>.
16. Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M. Interfacial Observation between LiCoO<sub>2</sub> Electrode and Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy. *Chem. Mater.* 2010;22(3):949-56; Available from: <https://doi.org/10.1021/cm901819c>.
17. Phuc NHH, Hirahara E, Morikawa K, Muto H, Matsuda A. One-pot liquid phase synthesis of (100–x)Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>–xLiI solid electrolytes. *J. Power Sources.* 2017;365:7-11; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.065>.
18. Li X, Ren Z, Norouzi Banis M, Deng S, Zhao Y, Sun Q, et al. Unravelling the Chemistry and Microstructure Evolution of a Cathodic Interface in Sulfide-Based All-Solid-State Li-Ion Batteries. *ACS Energy Letters.* 2019;4(10):2480-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.9b01676>.
19. Richards WD, Miara LJ, Wang Y, Kim JC, Ceder G. Interface Stability in Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* 2016;28(1):266-73; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04082>.
20. Nguyen Huu Huy Phuc KH, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda. Recent developments in materials design for all solid state Li S batteries. *Crc Rev Sol State.* 2021:1-26;.
21. Bae Song Y, Kwak H, Cho W, Kim KS, Seok Jung Y, Park K-H. Electrochemo-mechanical effects as a critical design factor for all-solid-state batteries. *Curr Opin Solid St M.* 2022;26(1); Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100977>.
22. Liu T, Zhang Y, Chen R, Zhao S-X, Lin Y, Nan C-W, et al. Non-successive degradation in bulk-type all-solid-state lithium battery with rigid interfacial contact. *Electrochem Commun.* 2017;79:1-4; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.03.016>.
23. Otoyama M, Kowada H, Sakuda A, Tatsumisago M, Hayashi A. Operando Confocal Microscopy for Dynamic Changes of Li(+) Ion Conduction Path in Graphite Electrode Layers of All-Solid-State Batteries. *J Phys Chem Lett.* 2020 Feb 6;11(3):900-4. PubMed PMID: 31951133;PMID: 31951133. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b03456>.
24. Yamamoto M, Terauchi Y, Sakuda A, Kato A, Takahashi M. Effects of volume variations under different compressive pressures on the performance and microstructure of all-solid-state batteries. *J Power Sources.* 2020;473; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228595>.
25. Otoyama M, Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M. Optical microscopic observation of graphite composite negative electrodes in all-solid-state lithium batteries. *Solid State Ionics.* 2018;323:123-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.023>.
26. Kuratani K, Sakuda A, Takeuchi T, Kobayashi H. Elucidation of Capacity Degradation for Graphite in Sulfide-Based All-Solid-State Lithium Batteries: A Void Formation Mechanism. *ACS Applied Energy Materials.* 2020;3(6):5472-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00460>.
27. Bistri D, Afshar A, Di Leo CV. Modeling the chemo-mechanical behavior of all-solid-state batteries: a review. *Meccanica.* 2020;56(6):1523-54; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11012-020-01209-y>.
28. Ohashi A, Kodama M, Xueying S, Hori S, Suzuki K, Kanno R, et al. Stress distribution in the composite electrodes of sulfide all-solid-state lithium-ion batteries. *J Power Sources.* 2020;470:228437; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228437>.
29. Wang MJ, Kazyak E, Dasgupta NP, Sakamoto J. Transitioning solid-state batteries from lab to market: Linking electro-chemo-mechanics with practical considerations. *Joule.* 2021;5(6):1371-90; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.04.001>.
30. Tarascon JM. Key challenges in future Li-battery research. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* 2010 Jul 28;368(1923):3227-41. PubMed PMID: 20566508. Epub 2010/06/23;PMID: 20566508. Available from: <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0112>.
31. Ruess R, Schweidler S, Hemmelmann H, Conforto G, Bielefeld A, Weber DA, et al. Influence of NCM Particle Cracking on Kinetics of Lithium-Ion Batteries with Liquid or Solid Electrolyte. *J Electrochem Soc.* 2020;167(10):100532; Available from: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9a2c>.
32. Strauss F, Bartsch T, de Biasi L, Kim AY, Janek J, Hartmann P, et al. Impact of Cathode Material Particle Size on the Capacity of Bulk-Type All-Solid-State Batteries. *ACS Energy Letters.* 2018;3(4):992-6; Available from: <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.8b00275>.
33. Shi T, Tu Q, Tian Y, Xiao Y, Miara LJ, Kononova O, et al. High Active Material Loading in All-Solid-State Battery Electrode via Particle Size Optimization. *Adv Energy Mater.* 2019;10(1):1902881; Available from: <https://doi.org/10.1002/aem.201902881>.
34. Peng L, Yu C, Zhang Z, Xu R, Sun M, Zhang L, et al. Tuning Solid Interfaces via Varying Electrolyte Distributions Enables High-Performance Solid-State Batteries. *Envirng Environ Mater.* 2022; Available from: <https://doi.org/10.1002/eem2.12308>.
35. Cronau M, Duchardt M, Szabo M, Roling B. Ionic Conductivity versus Particle Size of Ball-Milled Sulfide-Based Solid Electrolytes: Strategy Towards Optimized Composite Cathode Performance in All-Solid-State Batteries. *Batteries & Supercaps.* 2022;5(6); Available from: <https://doi.org/10.1002/batt.202200041>.
36. Xu S, McOwen DW, Zhang L, Hitz GT, Wang C, Ma Z, et al. All-in-one lithium-sulfur battery enabled by a porous-dense-porous garnet architecture. *Energy Storage Mater.* 2018;15:458-64; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.08.009>.
37. Fu K, Gong Y, Hitz GT, McOwen DW, Li Y, Xu S, et al. Three-dimensional bilayer garnet solid electrolyte based high energy density lithium metal-sulfur batteries. *Enrg Environ Sci.* 2017;10(7):1568-75; Available from: <https://doi.org/10.1039/C7EE01004D>.

38. Yi E, Shen H, Heywood S, Alvarado J, Parkinson DY, Chen G, et al. All-Solid-State Batteries Using Rationally Designed Garnet Electrolyte Frameworks. *ACS Appl Energ Mater*. 2020;3(1):170-5; Available from: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02101>.
39. Kim DH, Oh DY, Park KH, Choi YE, Nam YJ, Lee HA, et al. Infiltration of Solution-Processable Solid Electrolytes into Conventional Li-Ion-Battery Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Nano Letters*. 2017 May 10;17(5):3013-20; PMID: 28362097. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00330>.
40. Kim DH, Lee HA, Song YB, Park JW, Lee S-M, Jung YS. Sheet-type Li<sub>6</sub>P<sub>5</sub>S<sub>5</sub>Cl-infiltrated Si anodes fabricated by solution process for all-solid-state lithium-ion batteries. *J Power Sources*. 2019;426:143-50; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.028>.
41. Xiao Y, Turcheniuk K, Narla A, Song AY, Ren X, Magasinski A, et al. Electrolyte melt infiltration for scalable manufacturing of inorganic all-solid-state lithium-ion batteries. *Nat Mater*. 2021 Jul;20(7):984-90; PMID: 33686276. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00943-2>.
42. Han X, Zhou W, Chen M, Luo L, Gu L, Zhang Q, et al. Liquid-phase sintering enabling mixed ionic-electronic interphases and free-standing composite cathode architecture toward high energy solid-state battery. *Nano Res*. 2022;15(7):6156-67; Available from: <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4242-5>.

# Solid state lithium-ion rechargeable batteries: An overview

Nguyen Huu Huy Phuc<sup>1,2,3,\*</sup>, Tran Anh Tu<sup>1,2,3</sup>, Luu Tuan Anh<sup>1,3</sup>, Nguyen Thi My Anh<sup>1,3</sup>, Le Van Thang<sup>1,2,3</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

Rechargeable solid-state Li-ion batteries have potential for applications in mobile devices and electric vehicles in the near future to meet the growing demand for high energy storage. Research on rechargeable solid-state Li-ion batteries has a long history and has been accelerating recently. Solid electrolytes are the most important component in the all-solid-state batteries. Solid electrolytes can be divided into the following groups: oxide groups (Perovskite  $\text{Li}_{3,3}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ , NASICON  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , LISICON  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ , and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnets), sulfide groups ( $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$  and  $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{M}_x\text{S}$ ), hydride group ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4 - \text{LiX}$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  or  $\text{I}$ ),  $\text{LiBH}_4 - \text{LiNH}_2$ ,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  and  $\text{Li}_2\text{NH}$ ), halogen group ( $\text{LiI}$ , spinel  $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$  and anti-perovskite  $\text{Li}_3\text{OCl}$ ), and polymer group (mainly polyethylene). Although electrolytes with good ionic conductivity have been used, the performance of solid-state rechargeable Li-ion batteries is still far behind that of the ones using liquid electrolytes. Along with the development of science and technology, many scientific and technical problems in solid-state rechargeable Li-ion batteries have been discovered. In this review, the major issues of solid-state rechargeable Li-ion batteries will be briefly documented: the interface between the active material (AM) and the solid electrolyte (SE), aging of the solid-solid interface, electrode structure, and fabrication methods.

**Key words:** Li-ion batteries, Solid-state batteries, Solid-state battery manufacturing process, Solid-solid interface

<sup>1</sup>Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Str., Dist. 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>2</sup>VNU-HCM Key Laboratory for Material Technologies, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Str., Dist. 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>3</sup>Vietnam National University Ho Chi Minh City, Linh Trung Ward, Thu Duc Dist., Ho Chi Minh City, Vietnam

## Correspondence

**Nguyen Huu Huy Phuc**, Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Str., Dist. 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

VNU-HCM Key Laboratory for Material Technologies, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Str., Dist. 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Linh Trung Ward, Thu Duc Dist., Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: nhphuc@hcmut.edu.vn

**Cite this article :** Phuc N H H, Tu T A, Anh L T, Anh N T M, Thang L V. **Solid state lithium-ion rechargeable batteries: An overview.** *Sci. Tech. Dev. J. – Engineering and Technology*; 2023, 6(1):1759-1771.