



## Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến cấu trúc và đặc tính của vật liệu catốt LiCoPO<sub>4</sub>

### The study on the effect of hydrothermal temperature on the structure and characteristics of olivine LiCoPO<sub>4</sub> cathode materials

Nguyễn Thị Tuyết Mai, Đặng Thị Minh Huệ, Phạm Thị Thúy, Lê Thị Thu Thảo, Đặng Huy Hoàng, Hoàng Ngọc Tuấn, Trịnh Việt Dũng, Huỳnh Đăng Chính\*

*Viện Kỹ thuật Hóa Học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1- Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam*

*\*Email: chinh.huynhdang@hust.edu.vn*

#### ARTICLE INFO

Received: 05/6/2020

Accepted: 30/6/2020

#### Keywords:

Energy materials, cathode materials, Li-ion batteries, olivine LiCoPO<sub>4</sub>

#### ABSTRACT

The experiment was conducted to research and fabricate single phase olivine LiCoPO<sub>4</sub> materials with nano-meter structure by hydrothermal method at different temperatures of 190°C, 200°C and 240°C. Methods of determining the structure and characteristics of materials include: XRD, FTIR, SEM. The ion conductivity of the LiCoPO<sub>4</sub> powder materials suspension was measured on a conductivity meter (Hana Instruments HI2314). The results showed that, when the hydrothermal temperature increased from 190-240°C, the crystal formation and development gradually increased. The average crystal sizes of the samples were about 23.04 nm, 25.75 nm and 30.19 nm which were gradual increase with hydrothermal temperature. The wave vibrations in the FTIR spectra showed the bounding vibrations of the O-P-O that were of the tetrahedron PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and bonding vibrations of metal-O. The ionic conductivity of the olivine LiCoPO<sub>4</sub> powder samples suspension increases when the hydrothermal temperature of samples increases of 190, 200 and 240°C. The maximum electrical conductivity was ~39.4 μS/cm obtained by olivine LiCoPO<sub>4</sub> sample which was hydrothermal at 200°C.

#### Giới thiệu chung

Ắc quy Lithium-ion (Li-ion, LIBs) đã được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử cầm tay, xe điện và lưu trữ năng lượng hàng không. Trong đó, vật liệu catốt là một trong những thành phần quan trọng của ắc quy Li-ion, nó đóng vai trò quyết định trong việc cải thiện hiệu suất điện hóa và giảm chi phí cho toàn bộ hệ ắc quy [1-3]. Đối với các ứng dụng thực tế thì loại vật liệu catốt mới cần có dung lượng cao và mật độ năng lượng theo yêu cầu. Các loại vật liệu cấu trúc olivine

của hợp chất cơ sở phosphat LiMPO<sub>4</sub> (M= Fe, Ni, Co, Mn, V,...) được xem là loại vật liệu hấp dẫn hơn so với loại vật liệu LiCoO<sub>2</sub> và LiMnO<sub>3</sub> trong hệ ắc quy Li-ion bởi tính độc thấp, độ bền cao, chi phí vật liệu thấp, thân thiện với môi trường [2-4]. Gần đây, vật liệu catốt olivine LiCoPO<sub>4</sub> được chú ý nhiều trong các nghiên cứu chế tạo vật liệu catốt, bởi vật liệu này có dung lượng riêng lý thuyết cao (~170mAh/g) và có thể đạt tới tiệm cận dung lượng lý thuyết này [5-8]. Nhược điểm của vật liệu catốt LiCoPO<sub>4</sub> là có độ dẫn điện tử và độ dẫn điện ion thấp (~10<sup>-14</sup>-10<sup>-15</sup> S/cm) [4,6,9]. Để có nhiều

biện pháp khắc phục nhược điểm làm nâng cao tính dẫn của vật liệu nhằm nâng cao tiềm năng sử dụng tốt vật liệu catốt olivine  $\text{LiCoPO}_4$  cho những ứng dụng thực tế của hệ ắc quy Li-ion như: chế tạo vật liệu  $\text{LiCoPO}_4$  cấu trúc nano-mét; chế tạo vật liệu có độ xốp cao; chế tạo vật liệu composite  $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$  (M= Fe, Ni, Mn, V, Mg,...) [3,4,6,7-10]. Tuy nhiên, các nghiên cứu cũng vẫn chỉ mang tính chất cục bộ và vẫn cần có nhiều công trình nghiên cứu tiếp tục cho hệ vật liệu catốt họ olivine để xây dựng các công trình nghiên cứu theo tính hệ thống.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày về phần: “Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến cấu trúc và đặc tính của vật liệu catốt olivine  $\text{LiCoPO}_4$ ”.

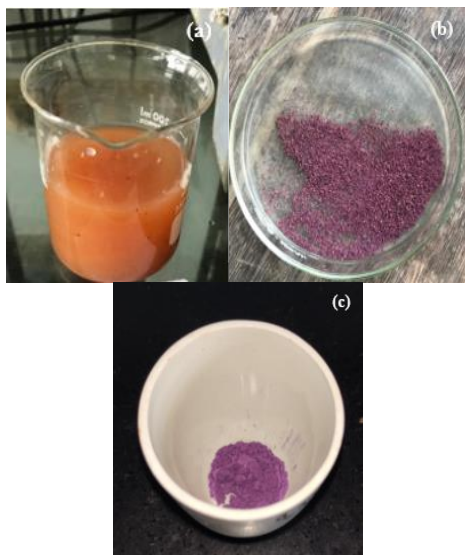
## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Các hóa chất sử dụng bao gồm: Liti hydroxit monohydrat  $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck); muối  $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99,8\%$ , AR-Chine); Axit citric monohydrat  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99,5\%$ , AR-Chine); Dung dịch amoniac  $\text{NH}_3$  (25-28%, AR-Chine); Nước cất 2 lần.

### Quy trình chế tạo

Một dung dịch hỗn hợp A gồm 5 mol acid citric, 1 mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$  và 1 mol  $\text{CoSO}_4$  cho khuấy đồng đều ở nhiệt độ phòng 15 phút.



Hình 1: Hình ảnh của các mẫu vật liệu chế tạo olivine  $\text{LiCoPO}_4$  sau thủy nhiệt  $200^\circ\text{C}$  (a), sau sấy khô (b) và sau nung  $800^\circ\text{C}$  (c)

Một dung dịch B gồm 3 mol acid citric và 3 mol  $\text{LiOH}$  cho khuấy đồng đều cũng ở nhiệt độ phòng 15 phút. Rót từ dung dịch B vào dung dịch A, khuấy với tốc độ vừa

phải 250 rpm trong 2 giờ, dung dịch hỗn hợp gia nhiệt ở nhiệt độ  $75-80^\circ\text{C}$ . Tiếp theo thêm từ từ lượng dung dịch  $\text{NH}_3$  25% để điều chỉnh  $\text{pH} \sim 6$ . Dung dịch hỗn hợp này được đem thủy nhiệt ở các nhiệt độ khảo sát là  $190^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  và  $240^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. Bột nhão sau thủy nhiệt được để nguội tự nhiên rồi rửa mẫu bằng ly tâm 3 lần với nước cất 2 lần. Sản phẩm hạt rắn thu được đem sấy ở  $80^\circ\text{C}$  đến khi bay hết hơi nước, mẫu bột sau khi sấy đem nghiền nhẹ. Sau đó, các mẫu bột đem nung qua 2 giai đoạn nung, nung lần 1 ở  $350^\circ\text{C}$  trong 4 giờ và nung lần 2 ở  $800^\circ\text{C}$  trong 6 giờ. Sản phẩm sau nung thu được là các mẫu bột vật liệu olivine  $\text{LiCoPO}_4$ . Ký hiệu mẫu sản phẩm sau nung tương ứng theo các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau  $190^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  và  $240^\circ\text{C}$  là:  $\text{LiCoPO}_4-190$ ,  $\text{LiCoPO}_4-200$ ,  $\text{LiCoPO}_4-240$ . Hình 1 là hình ảnh của các mẫu vật liệu chế tạo olivine  $\text{LiCoPO}_4$  sau thủy nhiệt  $200^\circ\text{C}$ , sau sấy khô và sau nung.

### Các phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu đặc trưng cấu trúc của vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) mẫu bột trên hệ nhiễu xạ Bruker D8 Advance với bức xạ  $\text{CuK}\alpha$  bước sóng  $\lambda = 1,54056\text{\AA}$  ở nhiệt độ phòng. Hình thái học vật liệu được xác định bằng hình chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM, HITACHI TM4000 Plus). Phổ hồng ngoại FTIR được đo trên quang phổ kế hồng ngoại Shimadzu IR prestige 21 trong khoảng số sóng  $300-3000\text{ cm}^{-1}$ . Độ dẫn điện ion của huyền phù vật liệu được đo trên máy đo độ dẫn điện Hana Instruments HI2314.

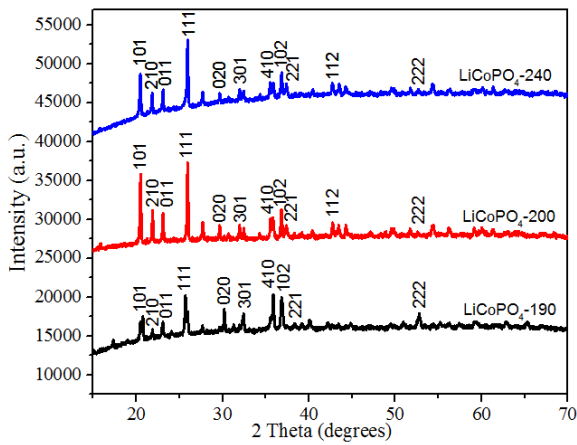
## Kết quả và thảo luận

### Đặc trưng nhiễu xạ tia X

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu  $\text{LiCoPO}_4$  ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau  $190^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  và  $240^\circ\text{C}$  (các mẫu  $\text{LiCoPO}_4-190$ ,  $\text{LiCoPO}_4-200$ ,  $\text{LiCoPO}_4-240$ ). Trên giản đồ cho thấy, các mẫu vật liệu chế tạo  $\text{LiCoPO}_4-190$ ,  $\text{LiCoPO}_4-200$ ,  $\text{LiCoPO}_4-240$  đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở các vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta \approx 21^\circ, 22,5^\circ, 24^\circ, 26^\circ, 29^\circ, 32,5^\circ, 36^\circ, 37^\circ, 40^\circ, 42,5^\circ, 52,5^\circ$  tương ứng với các họ mặt mạng tinh thể (101), (210), (011), (111), (020), (301), (410), (102), (221), (112), (222) của tinh thể  $\text{LiCoPO}_4$  [JCPDS 00-000-1809] [6,7]. Ngoài ra không thấy xuất hiện pic của tạp chất. Như vậy có thể thấy, các mẫu chế tạo  $\text{LiCoPO}_4-190$ ,  $\text{LiCoPO}_4-200$ ,  $\text{LiCoPO}_4-240$  là các olivine  $\text{LiCoPO}_4$  đơn pha với nhóm không gian orthorhombic Pnma (JCPDS 00-000-1809).

$\text{LiCoPO}_4$ , áp dụng phương trình Scherrer:  $D = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$  (1) (trong đó: D là kích thước tinh thể

trung bình;  $\lambda$  là bước sóng của tia tới X,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ;  $\beta$  là độ bán mở rộng của pic có cường độ mạnh nhất thuộc mặt tinh thể (111);  $\theta$  là góc nhiễu xạ). Để tính kích thước hạt tinh thể trung bình của vật liệu.



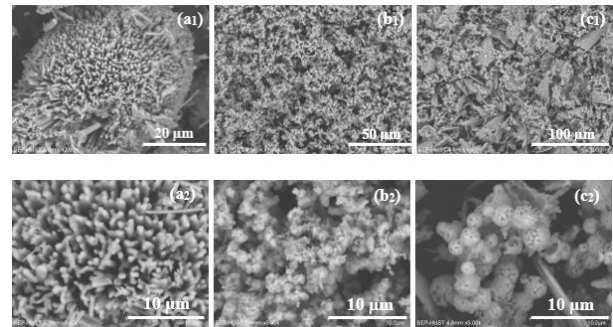
Hình 2: Giảm nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240

Xác định được kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240 tương ứng là: 23,04 nm, 25,75 nm và 30,19 nm. Ở đây có thể thấy, khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng dần 190, 200, 240°C thì vật liệu olivine  $\text{LiCoPO}_4$  có sự hình thành và phát triển tinh thể lớn dần lên, kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240 tăng dần theo thứ tự 23,04 nm, 25,75 nm và 30,19 nm. Mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -190 đạt được kích thước tinh thể nhỏ nhất 23,04 nm và mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -240 đạt được kích thước tinh thể lớn nhất 30,19 nm.

**Hình thái học vật liệu**

Hình 3(a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) là hình hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu vật liệu chế tạo  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240 ở các độ phóng đại khác nhau. Kết quả hiển vi điện tử quét cho thấy, các mẫu vật liệu chế tạo  $\text{LiCoPO}_4$  có xu hướng có dạng hình gần cầu, có độ xốp và độ rỗng. Các hạt được phân bố đồng đều trên bề mặt vật liệu. Mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -190 (hình 3(a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>)) cho thấy, các hạt hình cầu nhỏ, độ xốp kém, xu hướng dính kết với nhau giữa các hạt tinh thể, kích thước hạt phát triển dao động trong khoảng ~300-400 nm. Mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -200 (hình 3(b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>)) cho thấy các hạt tinh thể có dạng hình cầu, nhỏ và có độ xốp cao, với kích thước hạt tinh thể phát triển dao động cỡ khoảng ~300-400 nm. Mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -240 (hình 3(c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>)) cho thấy các hạt tinh thể có hình dạng cầu xốp, rỗng trong và được phát triển với kích thước lớn lên, kích thước hạt tinh thể của các cầu rỗng này dao động cỡ khoảng 500-700 nm. Như vậy, các mẫu vật liệu đã chế tạo  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240 đều có hình

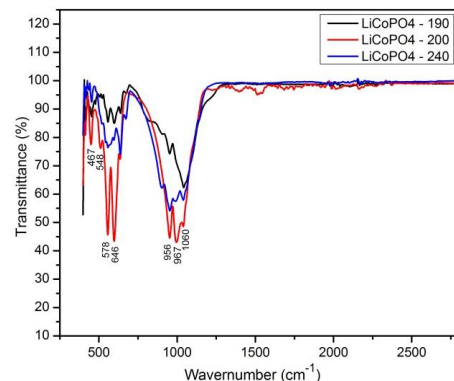
gần cầu và hình dạng hạt hình cầu, được phân bố đồng đều và được phát triển lớn dần về kích thước 300 nm, 400 nm và 500-700 nm khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng dần lên 190, 200 và 240°C.



Hình 3(a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>): Hình hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu vật liệu  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240 với các độ phóng đại khác nhau.

**Phổ FTIR**

Hình 4 là kết quả phổ hồng ngoại FTIR của mẫu vật liệu chế tạo  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240. Theo kết quả được xác định trên hình phổ hồng ngoại FTIR cho thấy, các mẫu vật liệu có xuất hiện các dao động sóng ở xung quanh các vị trí: 1058  $\text{cm}^{-1}$  (tương ứng với kiểu dao động  $\nu_3$ ); 967  $\text{cm}^{-1}$ , 956  $\text{cm}^{-1}$  (tương ứng với kiểu dao động  $\nu_1$ ); 644  $\text{cm}^{-1}$ , 578  $\text{cm}^{-1}$ , 547  $\text{cm}^{-1}$  (tương ứng với kiểu dao động  $\nu_4$ ) và 466  $\text{cm}^{-1}$  (tương ứng với kiểu dao động  $\nu_2$ ) của vật liệu gốc olivine  $\text{LiCoPO}_4$  [5,8-10]. Kiểu dao động  $\nu_1$  và  $\nu_3$  liên quan đến dao động đối xứng của P-O (liên kết kéo nội của anion tứ diện (tetrahedral)  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Kiểu dao động  $\nu_2$  và  $\nu_4$  tương ứng với kiểu liên kết đối xứng của O-P-O với sự đóng góp nhỏ của dao động rung của nguyên tố P. Các dao động sóng trong dải 400-500  $\text{cm}^{-1}$  liên quan đến dao động của kim loại và oxi (kim loại-O) [5,8-10].



Hình 4: Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu vật liệu của mẫu vật liệu chế tạo  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240.

**Kết quả khảo sát độ dẫn điện ion của huyền phù bột vật liệu**

Để đo độ dẫn điện của các mẫu huyền phù bột của vật liệu, thực nghiệm đã tiến hành chuẩn bị: bột vật liệu của các mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240 lấy với số gam tương ứng là 0,005g, 0,02g, 0,04g, 0,06g được khuấy trộn đều trong 100mL nước cất 2 lần với tốc độ khuấy trộn đều nhẹ ở trên máy khuấy từ 200rpm. Độ dẫn điện ion của huyền phù bột vật liệu  $\text{LiCoPO}_4$  được đo trên máy đo độ dẫn điện (Hana Instruments HI2314-02, Rumanian 2016). Kết quả khảo sát

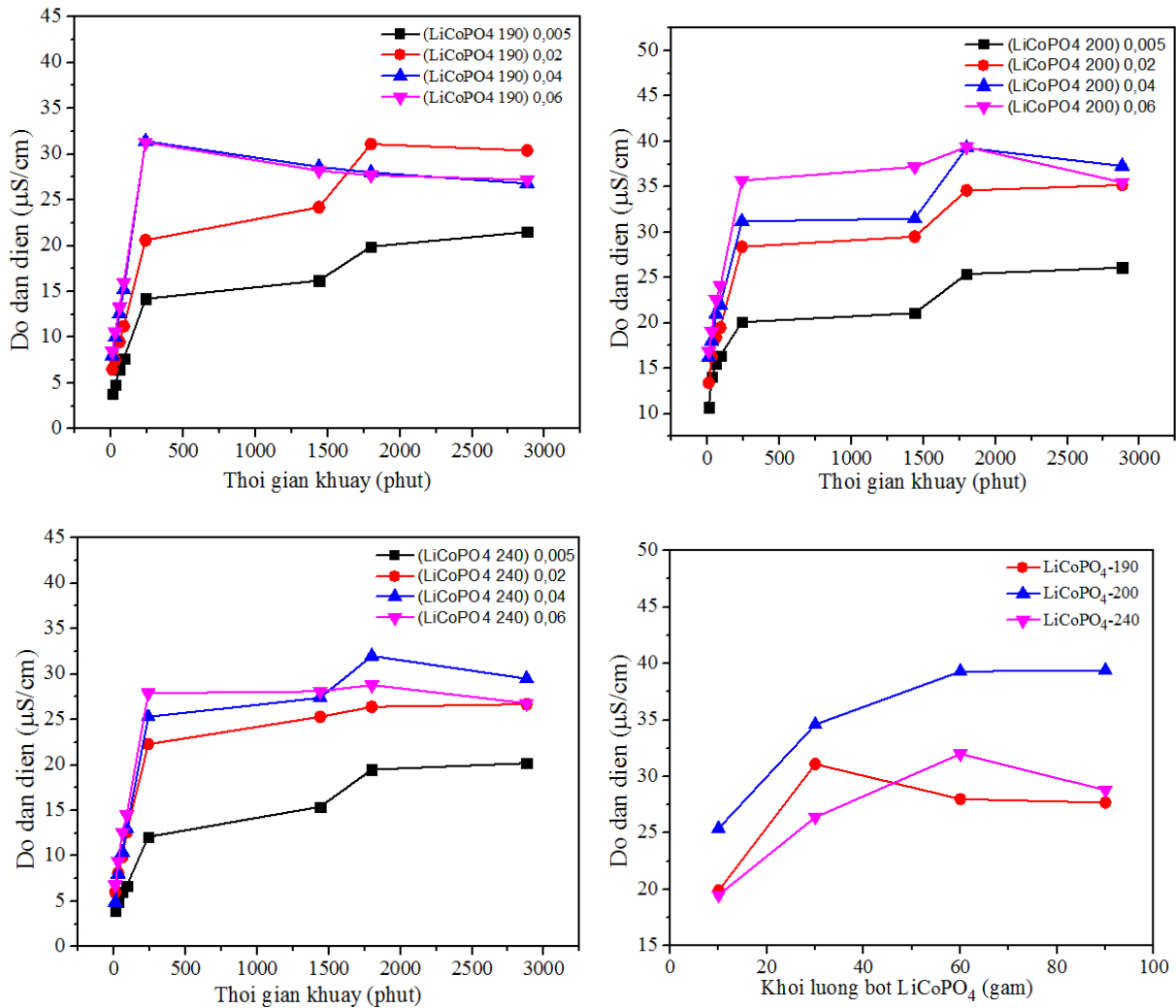
đo độ dẫn điện của huyền phù bột vật liệu chế tạo  $\text{LiCoPO}_4$  theo thời gian khuấy và khối lượng bột vật liệu được thể hiện trong Bảng 1. Trên Hình 5 là các đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ dẫn điện ion huyền phù bột vật liệu chế tạo  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240 theo thời gian khuấy khác nhau và các khối lượng bột khác nhau: 0,005 g, 0,02 g, 0,04 g và 0,06 g.

Bảng 1: Độ dẫn điện ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) của huyền phù các mẫu bột vật liệu  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240 theo các khối lượng và thời gian khác nhau.

| Khối lượng mẫu<br>Thời gian | Mẫu $\text{LiCoPO}_4$ -190 |             |             |             | Mẫu $\text{LiCoPO}_4$ -200 |             |             |             | Mẫu $\text{LiCoPO}_4$ -240 |             |             |             |
|-----------------------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
|                             | 0,005<br>(g)               | 0,02<br>(g) | 0,04<br>(g) | 0,06<br>(g) | 0,005<br>(g)               | 0,02<br>(g) | 0,04<br>(g) | 0,06<br>(g) | 0,005<br>(g)               | 0,02<br>(g) | 0,04<br>(g) | 0,06<br>(g) |
| 10 phút                     | 3,8                        | 6,5         | 8,0         | 8,5         | 10,7                       | 13,4        | 16,2        | 16,9        | 4,0                        | 6,0         | 4,9         | 6,8         |
| 30 phút                     | 4,8                        | 7,5         | 10,0        | 10,6        | 14,1                       | 16,3        | 18,0        | 19,1        | 4,9                        | 8,1         | 8,0         | 9,4         |
| 60 phút                     | 6,5                        | 9,5         | 12,6        | 13,3        | 15,5                       | 18,4        | 21,0        | 22,6        | 6,0                        | 9,9         | 10,4        | 12,6        |
| 1,5 giờ                     | 7,7                        | 11,2        | 15,2        | 16,0        | 16,4                       | 19,5        | 22,0        | 24,1        | 6,7                        | 12,6        | 13,0        | 14,5        |
| 6 giờ                       | 14,2                       | 20,6        | 31,4        | 31,3        | 20,1                       | 28,4        | 31,2        | 35,7        | 12,1                       | 22,3        | 25,3        | 27,9        |
| 24 giờ                      | 16,2                       | 24,2        | 28,6        | 28,2        | 21,1                       | 29,5        | 31,5        | 37,2        | 15,4                       | 25,3        | 27,4        | 28,1        |
| 30 giờ                      | 19,9                       | 31,1        | 28,0        | 27,7        | 25,4                       | 34,6        | 39,3        | 39,4        | 19,5                       | 26,4        | 32,0        | 28,8        |
| 48 giờ                      | 21,5                       | 30,4        | 26,8        | 27,2        | 26,1                       | 35,2        | 37,3        | 35,5        | 20,2                       | 26,7        | 29,5        | 26,8        |

Dựa trên kết quả số liệu của Bảng 1 và các đồ thị trên Hình 5 cho thấy, độ dẫn điện ion của huyền phù các mẫu bột vật liệu được tăng lên theo thời gian khuấy 10-48 giờ khuấy và tăng lên khi khối lượng bột vật liệu tăng lên 0,005-0,06 gam. Ở thời gian khuấy dài 30-48 giờ khuấy thì độ dẫn điện ion của huyền phù bột vật liệu  $\text{LiCoPO}_4$  được chứng lại, gần như không tăng nữa. Điều này có thể được giải thích: khi khối lượng bột vật liệu tăng lên từ 0,005-0,06 gam thì đã làm tăng lượng các hạt ion khuếch tán trong huyền phù bột vật liệu, dẫn đến độ dẫn điện ion tăng lên; khi thời gian khuấy tăng lên từ 10-30 giờ thì cũng đã làm tăng lượng các ion tách ra khỏi khối hạt vật liệu và khuếch tán trong huyền phù bột vật liệu, dẫn đến độ dẫn điện ion tăng lên. Khi thời gian khuấy tăng lên tiếp tục 30-48 giờ thì

các hạt ion tách ra đã bão hòa, không được tiếp tục tách ra khỏi khối hạt trong huyền phù bột vật liệu, dẫn đến độ dẫn điện ion bắt đầu chững lại, không tăng lên nữa. Theo kết quả khảo sát thấy rằng, độ dẫn điện ion của mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -200 cao hơn so với mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -190 và mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -240. Mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -190 có độ dẫn điện ion lớn nhất đạt  $\sim 27,7$ - $28 \mu\text{S}/\text{cm}$  đạt được ở khối lượng bột vật liệu 0,04g và 0,06g với thời gian khuấy 30 giờ. Mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -200 có độ dẫn điện ion lớn nhất đạt  $\sim 39,4 \mu\text{S}/\text{cm}$  đạt được ở khối lượng bột vật liệu 0,06g với thời gian khuấy 30 giờ. Mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -240 có độ dẫn điện ion lớn nhất đạt  $\sim 28,8 \mu\text{S}/\text{cm}$  đạt được ở khối lượng bột vật liệu 0,06g và cũng với thời gian khuấy 30 giờ.



Hình 5: Sự phụ thuộc của độ dẫn điện ion theo thời gian khuấy và theo khối lượng bột vật liệu của các mẫu  $\text{LiCoPO}_4$ -190,  $\text{LiCoPO}_4$ -200,  $\text{LiCoPO}_4$ -240

## Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu olivine  $\text{LiCoPO}_4$  đơn pha có cấu trúc nano-mét theo phương pháp thủy nhiệt. Ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau tăng dần 190, 200 và 240°C thì vật liệu olivine  $\text{LiCoPO}_4$  có sự hình thành và phát triển tinh thể lớn dần lên với kích thước tinh thể trung bình đạt được lần lượt là 23,04 nm, 25,75 nm và 30,19 nm. Hình vi điện tử quét SEM cho thấy, các mẫu vật liệu chế tạo olivine  $\text{LiCoPO}_4$  có hình dạng hạt hình cầu, phân bố đồng đều và được phát triển lớn dần về kích thước 300 nm, 400 nm và 500-700 nm khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên 190-240°C. Các dao động sóng trong phổ FTIR thể hiện được dao động của liên kết O-P-O của tứ diện  $\text{PO}_4^{3-}$  và các dao động thể hiện liên kết của kim loại-O. Độ dẫn điện ion của huyền phù các mẫu bột vật liệu olivine  $\text{LiCoPO}_4$  tăng lên khi nhiệt độ thủy nhiệt chế tạo

mẫu tăng dần 190, 200 và 240°C. Độ dẫn điện ion lớn nhất có giá trị là  $\sim 39,4 \mu\text{S/cm}$  đạt được ở vật liệu olivine  $\text{LiCoPO}_4$ -200 với khối lượng bột vật liệu 0,06g và thời gian khuấy 30 giờ.

## Lời cảm ơn

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

## Tài liệu tham khảo

1. Xue Qin, Xiaohui Wang, Huimin Xiang, Jie Xie, Jingjing Li, and Yanchun Zhou, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 16806-16812.
2. Jiezi Hu, Jian Xie, Xinbing Zhao, Hongming Yu, Xin Zhou, Gao Shao Cao, Jiang Ping Tu, Journal of

- Materials Science and Technology 25 (2009) 405-409
3. O. Le Bacq & A. Pasturel, Philosophical Magazine (2013). <https://www.tandfonline.com/loi/tphm20>
  4. O. A. Podgornova and N. V. Kosova, Chemistry for Sustainable Development 22 (2014) 53-59
  5. R. Sharabi, E. Markevich, V. Borgel, G. Salitra, G. Gershinsky, D. Aurbach, G. Semrau, M.A. Schmidt, N. Schall, C. Stinner, Journal of Power Sources 203 (2012) 109-114
  6. The Nam Long Doan, Izumi Taniguchi, Journal of Power Sources 196 (2011) 5679-5684
  7. Yuto Yamada, Yusaku Noda, Hirokazu Munakata, Shuhei Yoshida, Daisuke Shibata, and Kiyoshi Kanamura, The Electrochemical Society of Japan (2018). <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.17-00066>
  8. S. Brutti, J. Manzi, A. De Bonis, D. Di Lecce, F. Vitucci, A. Paolone, F. Trequattrini, S. Panero, Materials Letters 145 (2015) 324-327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.137>
  9. Daniele Di Lecce Jessica Manzi Francesco M. Vitucci Angela De Bonis Stefania Panero Sergio Brutti, Electrochimica Acta (2015) 25910. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2015.10.107>.
  10. Carlos Eduardo Alarcón Suesca, Technischen Universität München (2017). <https://doi.org/10.3390/inorganics4040035>