

Chế Tạo và Đặc Tính Của Chất Điện Ly Rắn Gốm Thủy Tinh Li_4SnS_4 Pha Tạp CaI_2

Vũ Anh Quang^{1,2}, Vương Vĩnh Đạt^{1,2}, Trần Việt Toàn^{1,2}, Phạm Tấn Thi^{2,3}, Lưu Tuấn Anh^{1,2}, Trần Anh Tú^{1,2,4}, Nguyễn Hữu Huy Phúc^{1,2,4,*}



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

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chất điện ly rắn gốm thủy tinh Li_4SnS_4 pha tạp CaI_2 được chế tạo bằng phương pháp xử lý nhiệt các mẫu thí nghiệm thủy tinh thu được sau khi nghiền bi hành tinh. Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng – phân tích nhiệt vi sai được sử dụng để xác định nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh – gốm thủy tinh. Kết quả phân tích cho thấy mẫu chất điện ly rắn Li_4SnS_4 pha tạp CaI_2 chuyển từ cấu trúc vô định hình sang pha lục giác và trực thoi lần lượt tại 240 và 368 °C. Cấu trúc tinh thể của các mẫu gốm thủy tinh được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X kết hợp tinh chỉnh Rietveld. Độ dẫn ion của các mẫu thí nghiệm $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7, 10$ và 15 mol) sau khi xử lý nhiệt ở 390°C trong 1h trong môi trường khí Argon khô được đo bằng phổ tổng trở điện hóa EIS (electrochemical impedance spectroscopy). Mẫu $x = 7$ có độ dẫn ion tại 25°C cao nhất trong các mẫu thí nghiệm và đạt giá trị $2,97 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Độ dẫn ion của Li_4SnS_4 trực thoi được tăng lên khi pha tạp CaI_2 vì sự hình thành các lỗ trống giúp tăng số lượng ion thực hiện thành công bước nhảy sang vị trí khác. Đáng chú ý là giá trị năng lượng hoạt hóa E_a bao gồm hai thành phần E_f (năng lượng hoạt hóa cho sự hình thành ion) và E_m (năng lượng hoạt hóa cho ion di chuyển). Giá trị E_m giảm đến mức nhỏ nhất tại $x = 7$ và tăng trở lại, chứng tỏ rằng sự pha tạp CaI_2 giúp cho ion Li^+ di chuyển dễ dàng hơn.

Từ khóa: Chất điện rắn, Li_4SnS_4 , Gốm thủy tinh, Độ dẫn ion

MỞ ĐẦU

Pin Li-ion thể rắn (SSB) là một công nghệ đầy hứa hẹn thay thế chất điện ly dạng lỏng hoặc dạng gel trong pin Li-ion thông thường bằng chất điện ly dạng rắn. SSB có những ưu điểm như độ an toàn, mật độ năng lượng cao hơn và khả năng sạc nhanh hơn pin Li-ion sử dụng chất điện ly dạng lỏng^{1,2}. Chất điện ly thể rắn (SE) là thành phần chủ chốt trong quá trình chuyển đổi sang SSB. Trong những thập kỷ gần đây, nhiều nỗ lực đã được thực hiện để phát triển chất điện ly thể rắn có độ dẫn ion cao, chẳng hạn như SE gốc oxit, gốc sunfua, gốc polyme và gốc halogen³. Trong số đó, SE gốc sunfua thường thể hiện độ dẫn ion tốt ở nhiệt độ phòng và các đặc tính cơ học thuận lợi^{4,5}. Tuy nhiên, việc thương mại hóa SSB gốc sunfua phải đối mặt với những thách thức lớn, chẳng hạn như độ nhạy với độ ẩm, cửa sổ điện hóa hẹp và khoảng cách lớn giữa nghiên cứu cơ bản và thiết kế kỹ thuật thực tế⁶⁻⁸.

Hầu hết các SE gốc sunfua giải phóng H_2S khi tiếp xúc với độ ẩm không khí nhưng Li_4SnS_4 trải qua cấu trúc hydrat hóa, sau đó được chuyển thành Li_4SnS_4 khi xử lý nhiệt^{9,10}. Do đó, Li_4SnS_4 đã thu hút sự chú ý và được coi là ứng cử viên đầy hứa hẹn cho ứng

dụng SSB quy mô lớn^{11,12}. Li_4SnS_4 trực thoi có độ dẫn ion khoảng $7,1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ở 25°C¹³. Li_4SnS_4 lục giác có độ dẫn ion khoảng $1,1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng và năng lượng hoạt hóa là 0,338 eV¹⁴. Sự thay thế đồng hình Sn trong Li_4SnS_4 bằng As làm tăng độ dẫn ion lên mức $1,39 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ở 25°C và năng lượng hoạt hóa là 0,21 eV. Sự thay thế đồng hình Sn trong Li_4SnS_4 bằng Sb làm tăng độ dẫn ion lên mức $4,6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ở 25°C và năng lượng hoạt hóa là 0,43 eV trong $\text{Li}_{3,85}\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{S}_4$ ¹⁵. Kết quả nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng gốm thủy tinh $\text{Li}_{4,025}\text{Sn}_{0,975}\text{Bi}_{0,025}\text{S}_4$ thể hiện độ dẫn ion là $1,35 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng với năng lượng hoạt hóa là 0,275 eV¹⁶. Li_4SnS_4 gần như vô định hình thể hiện độ dẫn ion khoảng $8,9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ở 25°C¹⁷. Đáng chú ý, độ dẫn ion của $0,4\text{LiI}-0,6\text{Li}_4\text{SnS}_4$ đạt mức $4,1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ở 25°C, tương đương với độ dẫn ion của các SE có chứa Li_4SnS_4 tinh thể^{17,18}. Việc bổ sung LiI là một cách hiệu quả để tăng cường độ dẫn ion của dung dịch rắn $\text{Li}_4\text{SnS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ và độ dẫn ion của $0,43\text{LiI}-0,57(0,6\text{Li}_4\text{SnS}_4-0,4\text{Li}_3\text{PS}_4)$ đạt giá trị $5,1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng¹⁹.

Kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy việc pha tạp CaI_2 có tác dụng nâng cao độ dẫn ion của Li_4SnS_4 cấu trúc

¹Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

²Đại Học Quốc Gia Tp Hồ Chí Minh, Phường Trường Thọ, Tp Hồ Chí Minh

³Khoa Khoa Học Ứng Dụng, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

⁴Phòng thí nghiệm Trọng điểm ĐHQG-HCM Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

Liên hệ

Nguyễn Hữu Huy Phúc, Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

Đại Học Quốc Gia Tp Hồ Chí Minh, Phường Trường Thọ, Tp Hồ Chí Minh

Phòng thí nghiệm Trọng điểm ĐHQG-HCM Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

Email: nhphuc@hcmut.edu.vn

Trích dẫn bài báo này: Quang V A, Đạt V V, Toàn T V, Thi P T, Anh L T, Tú T A, Huy Phúc N H. **Chế Tạo và Đặc Tính Của Chất Điện Ly Rắn Gốm Thủy Tinh Li_4SnS_4 Pha Tạp CaI_2** . VNUHCM J. Eng. Technol. 2026; 9(3): 3244-3254.

Lịch sử

- Ngày nhận: 15-08-2025
- Ngày sửa đổi: 30-12-2025
- Ngày chấp nhận: 24-06-2026
- Ngày đăng: 03-09-2026

DOI : <https://doi.org/10.32508/vnuhcmj-et.v9i3.1539>



Bản quyền

© Tạp chí 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.

thủy tinh²⁰. Trong nghiên cứu này, chất điện ly rắn có cấu trúc thủy tinh Li_4SnS_4 pha tạp CaI_2 được xử lý nhiệt để tạo thành hợp chất có cấu trúc tinh thể trực thoi. Cấu trúc tinh thể của chất điện ly sau khi xử lý nhiệt được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X kết hợp tinh chỉnh Rietveld. Kết quả thu được từ phép đo tổng trở điện hóa EIS cho thấy mẫu thí nghiệm $x = 7$ có độ dẫn ion cao nhất trong số các mẫu $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7, 10$ và 15 mol) đã chế tạo và có độ dẫn ion ở 25°C là $2,97 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Việc pha tạp CaI_2 làm giảm năng lượng hoạt hóa cho sự di chuyển của ion Li^+ và do đó làm tăng độ dẫn ion Li_4SnS_4 trực thoi.

THỰC NGHIỆM

Li_2S (99,9%, Sigma-Aldrich), SnS_2 (99,9%, Sigma-Aldrich) và CaI_2 (99,9%, Sigma-Aldrich) đã được mua và sử dụng mà không cần tinh chế thêm. Trong quá trình tổng hợp theo mẻ thông thường, 3 g nguyên liệu thô với tỷ lệ thích hợp các thành phần được cân và trộn bằng cối chày trong khoảng 15 phút, sau đó cho vào cối zirconia (45 mL) có chứa 30 g bi zirconia (ϕ 5 mm). Cối được quay ở tốc độ 500 vòng/phút trong 18 giờ bằng máy Pulverisette 7 (Fritsch). Các mẫu được thu hồi và xử lý nhiệt ở 390°C trong 1h trong môi trường khí Argon để thu được mẫu kết tinh. Cấu trúc của các mẫu thí nghiệm đã tổng hợp được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng – phân tích nhiệt vi sai (TG-DTA; EVO II, Rigaku), nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker X8), phổ Raman (Horiba Xplora) và SEM (S4800, Hitachi) và EDS (ULTIM MAX, Oxford Instrument). TG-DTA được thực hiện trong dòng khí N_2 với tốc độ gia nhiệt 5 K min^{-1} . Phổ Raman được ghi lại bằng bức xạ kích thích 532 nm. Hệ thống được hiệu chuẩn bằng tinh thể silic (đỉnh ở 520 cm^{-1}). Tổng trở điện hóa của các mẫu đã tổng hợp được ghi lại bằng phổ trở kháng dòng điện xoay chiều (PGSTAT302N, Autolab, Modular, Thụy Sĩ) từ 9 MHz đến 10 Hz trong dòng khí N_2 khô tương tự như phương pháp đã công bố trước đây²¹. Tất cả các thí nghiệm đều được thực hiện trong glovebox (chứa khí Ar, $[\text{H}_2\text{O}] < 0,1 \text{ ppm}$) hoặc hộp đựng mẫu kín khí.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Hình 1a thể hiện các đường cong TG-DTA của mẫu bột Li_4SnS_4 chưa qua xử lý nhiệt. Đường cong TG cho thấy khối lượng mẫu giảm khoảng 1,3% trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ bình thường đến 450°C . Trong khoảng nhiệt độ thấp hơn 110°C , độ giảm khối lượng khoảng 0,1%. Khối lượng của mẫu thử giảm mạnh, khoảng 1%, trong vùng nhiệt độ từ 110 đến 290°C . Sự giảm khối lượng của mẫu bột Li_4SnS_4 chưa qua xử lý

hiệt có thể do quá trình bay hơi của các phân tử nước bám trên bề mặt của các hạt Li_4SnS_4 . Đường cong DTA thể hiện một pic thu nhiệt nhỏ bắt đầu tại 220°C và hai pic tỏa nhiệt có đỉnh tại 240 và 368°C . Pic thu nhiệt thể hiện sự chuyển hóa thủy tinh T_g của mẫu bột. Pic tỏa nhiệt thể hiện sự kết tinh của mẫu thử; trong đó, pic tại 240°C thể hiện sự hình thành tinh thể Li_4SnS_4 cấu trúc lục giác và pic tại 368°C thể hiện sự hình thành tinh thể Li_4SnS_4 cấu trúc trực thoi^{14,19}. Hình 1b thể hiện đường cong DTA của các mẫu bột $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 5, 7$ và 10) chưa qua xử lý nhiệt. Đường DTA của các mẫu Li_4SnS_4 pha tạp CaI_2 thể hiện rõ hai pic tỏa nhiệt và một pic thu nhiệt tương tự như mẫu thử không pha tạp. Tuy nhiên, vị trí đỉnh các pic tỏa nhiệt của mẫu có pha tạp CaI_2 dịch chuyển về phía nhiệt độ thấp hơn so với mẫu không pha tạp và tỷ lệ pha tạp càng lớn thì độ dịch chuyển càng nhiều. Điều này thể hiện rằng sự pha tạp CaI_2 có ảnh hưởng đến nhiệt độ thủy tinh và nhiệt độ kết tinh của Li_4SnS_4 vô định hình. Từ các kết quả TG-DTA đã đo trên các mẫu thực nghiệm, chúng tôi chọn nhiệt độ 390°C để thực hiện việc xử lý nhiệt các mẫu bột thu được sau quá trình nghiền bi hành tinh.

Hình 2 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 5, 10$ và 15) sau khi xử lý nhiệt ở 390°C trong 1h trong môi trường khí Argon khô. Các pic của mẫu $x = 0$ gần như trùng khớp với phổ chuẩn của Li_4SnS_4 trực thoi (ICSD-290832). Do đó, Li_4SnS_4 trực thoi được hình thành trong mẫu $x = 0$ sau xử lý nhiệt. Kết quả này cũng phù hợp với các thông tin trong các bài báo khoa học đã được công bố^{12,15,22}. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $x = 5, 10$ và 15 sau khi xử lý nhiệt thể hiện các pic có vị trí tương tự như mẫu $x = 0$. Thêm vào đó, gần như không tìm thấy pic thể hiện sự tồn tại của CaI_2 trong các mẫu thí nghiệm này.

Hình 3 trình bày ảnh chụp SEM và EDS của $90\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}10\text{CaI}_2$ đã qua xử lý nhiệt. Ảnh SEM thể hiện các hạt sơ cấp kết tụ mạnh tạo thành các hạt thứ cấp có kích thước vài micromet. Bản đồ EDS xác nhận sự tồn tại của Sn, S, Ca và I trong mẫu thử. Phổ Raman của các $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 5, 7$ và 10) sau khi xử lý nhiệt ở 390°C trong 1h trong môi trường khí Argon khô được thể hiện trong Hình 4. Đỉnh cường độ cao tại 345 cm^{-1} trong phổ của $x = 0$ xuất hiện từ dao động kéo giãn của ion SnS_4^{4-} ^{14,17}. Đỉnh tại 342 cm^{-1} được quy cho dao động của ion SnS_4^{4-} trong các mẫu pha tạp CaI_2 . Đỉnh này hơi dịch chuyển so với mẫu không pha tạp. Đáng chú ý, việc bổ sung LiI không ảnh hưởng đến dao động của ion SnS_4^{4-} trong các dung dịch rắn $\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-LiI}$ và $\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4\text{-LiI}$ ^{17,19}. Sự dịch chuyển nhẹ ở đỉnh của ion SnS_4^{4-} đối với các mẫu pha tạp CaI_2 so với

mẫu $x = 0$ cho thấy việc pha tạp Ca^{2+} đã ảnh hưởng đến độ dao động của ion SnS_4^{4-} . Có thể kết luận một cách hợp lý rằng CaI_2 được phân tán tốt trong $90\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}10\text{CaI}_2$ dựa trên dữ liệu XRD, phổ Raman và bản đồ EDS.

Hình 35a – d thể hiện kết quả tinh chỉnh Rietveld (sử dụng phần mềm Fullprof) của kết quả đo nhiễu xạ tia X các mẫu bột $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 5, 10$ và 15) sau khi xử lý nhiệt ở 390°C trong 1h trong môi trường khí Argon khô. Mẫu $x = 0$ thể hiện cấu trúc trực thoi với nhóm không gian Pnma (Hình 3a) và kết quả tinh chỉnh ($R_p = 6,5\%$, $R_{wp} = 8,2\%$, $\chi^2 = 3,411$) phù hợp tốt với dữ liệu thực nghiệm. Các tham số mạng là $a = 13,3621(1)$ Å, $b = 7,6897(9)$ Å, $c = 6,1555(5)$ Å và $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Hình 3b cho thấy kết quả tinh chỉnh XRD của mẫu $x = 5$ gần giống với dữ liệu thực nghiệm ($R_p = 6,3\%$, $R_{wp} = 10,4\%$ và $\chi^2 = 4,7$), trong khi Hình 3c cho thấy sự phù hợp tương tự đối với $x = 10$ ($R_p = 10,6\%$, $R_{wp} = 14,2\%$ và $\chi^2 = 5,17$). Với mẫu $x = 15$, quá trình tinh chỉnh đã tiết lộ sự hiện diện hai pha (Li_4SnS_4 và CaI_2) với các thông số tinh chỉnh sau: $R_p = 11,0\%$, $R_{wp} = 14,9\%$ và $\chi^2 = 4,94$ (Hình 3d). Các tham số mạng và thể tích ô đơn vị của các mẫu thí nghiệm được biểu diễn theo giá trị x trong Hình 3e. Các thông số mạng tinh thể và thể tích ô đơn vị của các mẫu pha tạp CaI_2 nhỏ hơn so với $x = 0$, cho thấy ảnh hưởng của sự pha tạp CaI_2 lên cấu trúc tinh thể của Li_4SnS_4 . Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng máy nhiễu xạ dùng trong phòng thí nghiệm để đo mẫu nên độ sáng của nguồn tia X thấp hơn nhiều so với bức xạ synchrotron. Do đó, kết quả phân tích, chẳng hạn như lượng các pha tạp chất CaI_2 và vị trí nguyên tử, không đủ chính xác. Vì vậy, chúng tôi chỉ thảo luận về hằng số mạng tinh thể.

Hình 6a–f biểu diễn sự phụ thuộc của phần thực σ'_w độ dẫn điện của $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7, 10$ và 15) vào tần số ở các nhiệt độ khác nhau. Đường đẳng nhiệt độ dẫn điện của các mẫu thử thể hiện sự phụ thuộc vào nhiệt độ. Các đường đẳng nhiệt này thể hiện sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào tần số ở vùng tần số thấp (vùng phân cực) và tần số cao (vùng dẫn điện cảm ứng, σ_w), và một khoảng ổn định ở vùng tần số trung gian (vùng dẫn điện một chiều, σ_{DC}). Phân tích độ dẫn điện một chiều cho thấy sự vận chuyển ion tầm xa và sự phụ thuộc vào nhiệt độ cho thấy nồng độ hạt mang điện tích tăng theo nhiệt độ. Độ dẫn điện ở vùng tần số trung gian và cao được phân tích bằng phương trình lũy thừa Jonscher²³:

$$\sigma_\omega = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (1)$$

trong đó σ_{DC} là độ dẫn điện một chiều, A là hệ số tiền tố, và n là số mũ tần số. σ_{DC} liên quan đến A và tần số nhảy w trong phương trình sau:

$$\sigma_{DC} = A\omega_{pn} \quad (2)$$

trong đó ω_p là tần số nhảy, kết nối các vùng tần số trung gian và cao. Mỗi quan hệ giữa σ_ω , A , ω_p , σ_{DC} và n được thu được từ các phương trình (1) và (2) như sau:

$$\sigma_\omega = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right] \quad (3)$$

Giá trị của σ_{DC} và ω_p được tính bằng cách hồi qui các biểu đồ độ dẫn điện của tất cả các mẫu ở các nhiệt độ khác nhau (Hình 6a–f) theo phương trình (3).

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ dẫn ion (σ_{DC}) của các mẫu thí nghiệm được thể hiện trong hình 4 7a. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ dẫn ion của các mẫu thử gần như là đường thẳng với tất cả độ tương thích R^2 đều lớn hơn 0,99 nên phương trình Arrhenius được áp dụng để tính toán năng lượng hoạt hóa cho sự vận chuyển ion Li trong viên nén $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7, 10$ và 15). Độ dẫn ion tại 25°C được nội suy từ phương trình đường hồi qui tuyến tính. Sự phụ thuộc của độ dẫn ion tại 25°C vào hàm lượng CaI_2 pha tạp được thể hiện tại ảnh chèn trong Hình 7a. Kết quả thu được từ phép đo tổng trở điện hóa cho thấy mẫu thí nghiệm $x = 0, 2, 5, 7, 10$ và 15 có độ dẫn ion ở 25°C lần lượt là $1,15 \times 10^{-4}$; $1,53 \times 10^{-4}$; $2,17 \times 10^{-4}$; $2,97 \times 10^{-4}$; $9,91 \times 10^{-5}$ và $3,09 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$. Mẫu $x = 7$ có độ dẫn ion tại 25°C cao nhất trong tất cả các mẫu thí nghiệm. Bảng 1 liệt kê độ dẫn ion tại 25°C của Li_4SnS_4 có cấu trúc tinh thể khác nhau và một số chất điện ly được chế tạo bằng cách pha tạp Li_4SnS_4 . Bảng 1 cho thấy mẫu $x = 0$ có độ dẫn ion tại 25°C cao hơn so với Li_4SnS_4 trực thoi đã được công bố và mẫu $x = 7$ có độ dẫn ion cao hơn so với $\text{Li}_{4,025}\text{Sn}_{0,975}\text{Bi}_{0,025}\text{S}_4$. Hơn nữa, các mẫu $0 \leq x \leq 10$ đều có độ dẫn ion cao hơn so với mẫu Li_4SnS_4 vô định hình có pha tạp CaI_2 . Độ dẫn ion tại 25°C của $x = 15$ thấp nhất trong các mẫu thí nghiệm; điều này chứng tỏ rằng sự tồn dư của CaI_2 làm giảm độ dẫn ion của Li_4SnS_4 . Hình 7b thể hiện mối tương quan giữa giá trị độ dẫn ion tại 25°C , năng lượng hoạt hóa cho sự di chuyển của ion Li và hệ số tần số với giá trị x trong $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-}x\text{CaI}_2$. Thông thường, việc pha tạp vào Li_4SnS_4 sẽ làm tăng độ dẫn ion và giảm năng lượng hoạt hóa^{16,24}. Kết quả cho thấy $x = 7$ có giá trị độ dẫn ion cao nhất nhưng cũng có giá trị năng lượng hoạt hóa cao nhất. Tuy nhiên, sự gia tăng giá trị của hệ số tần số chứng tỏ số lượng ion Li thực hiện thành công bước nhảy tăng lên khi x tăng từ 0 đến 7. Điều này chứng tỏ sự hình các vị trí trống khi pha tạp CaI_2 giúp tăng giá trị của hệ số tần số từ đó làm tăng độ dẫn ion của Li_4SnS_4 .

Hình 8a biểu diễn sự phụ thuộc của w_p vào nhiệt độ đối với tất cả các mẫu thử. Giá trị w_p giảm khi nhiệt độ tăng, cho thấy quá trình di chuyển nhảy là một quá

trình được kích hoạt bởi nhiệt và tuân theo định luật Arrhenius.

$$\omega_p = \omega_e \exp \left[-\frac{E_m}{k_B T} \right], \quad (4)$$

trong đó E_m là năng lượng hoạt hóa của quá trình di chuyển nhảy và ω_e là tần số nỗ lực hiệu quả bao gồm cả số hạng entropy. Giá trị E_m được tính bằng cách hồi qui tuyến tính số liệu trong Hình 8a theo hàm logarit của phương trình (4).

Hơn nữa, độ dẫn ion (σ_{DC}) của một vật liệu nhất định có thể được mô tả như sau:

$$\sigma_{DC} = c \frac{z^2 F^2}{k_B T} \gamma \alpha_0^2 \omega_p \quad (5)$$

trong đó c là nồng độ của các ion di động, z là điện tích trên mỗi ion, F là hằng số Faraday, k_B là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ tuyệt đối, γ là hệ số hình học và α_0 là khoảng cách bước nhảy²⁵. Hệ số nồng độ các hạt mang điện được định nghĩa bằng phương trình sau đây:

$$C = c \frac{z^2 F^2}{k_B} \gamma \alpha_0^2$$

Từ đó, phương trình (5) trở thành:

$$\sigma_{DC} T = C \omega_p \quad (6)$$

Giá trị C của tất cả các mẫu thí nghiệm được tính toán và biểu diễn trong Hình 8b. Có thể thấy rằng, mẫu $x = 5$ và $x = 7$ có giá trị C cao hơn $x = 0$, trong khi mẫu $x = 10$ và $x = 15$ có giá trị C thấp hơn $x = 0$ trong khoảng nhiệt độ khảo sát. Điều này chứng tỏ việc pha tạp CaI_2 với nồng độ thích hợp làm tăng nồng độ Li^+ tự do trong mẫu thí nghiệm. Hơn nữa, vì C phụ thuộc vào nhiệt độ (Hình 8c) nên nó tuân theo định luật Arrhenius:

$$C = C_e \exp \left[-\frac{E_f}{k_B T} \right], \quad (7)$$

trong đó E_f biểu thị năng lượng hoạt hóa cho sự hình thành Li^+ tự do và C_e là hệ số nồng độ chất mang hiệu dụng bao gồm cả số hạng entropy. Đáng chú ý, giá trị của $\log_{10} C$ phụ thuộc gần như tuyến tính vào nghịch đảo của nhiệt độ, tuân theo phương trình Arrhenius (phương trình (7)).

Hình 8c thể hiện giá trị E_a , E_m , E_f và tổng ($E_m + E_f$) theo giá trị x trong $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7$ và 10). Có thể thấy rằng giá trị của E_a , E_f và tổng ($E_m + E_f$) có cùng xu hướng phụ thuộc vào giá trị x , tăng đến cực đại tại $x = 0$ và giảm xuống sau đó. Đáng chú ý là giá trị E_a gần bằng với tổng ($E_m + E_f$), thể hiện rằng năng lượng hoạt hóa E_a bao gồm hai thành phần E_f (năng lượng hoạt hóa cho sự hình thành ion) và E_m (năng lượng hoạt hóa cho ion di chuyển). Giá trị E_m giảm đến mức nhỏ nhất tại $x = 7$ và tăng trở lại, chứng tỏ rằng sự pha tạp CaI_2 giúp cho ion Li^+ di chuyển dễ dàng hơn.

Giá trị độ dẫn ion tại 25°C ($\sigma_{25^\circ\text{C}}$), E_f và E_m được biểu diễn theo giá trị x trong $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7$ và 10) trong hình 8d. Có thể thấy rõ rằng giá trị $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ có cùng xu hướng thay đổi giá trị với E_f và ngược xu hướng với E_m khi x thay đổi từ 0 đến 10. Như vậy, việc pha tạp CaI_2 làm giảm năng lượng hoạt hóa cho sự di chuyển của ion Li^+ (E_m) và do đó làm tăng độ dẫn ion so với mẫu $x = 0$.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chất điện ly rắn $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7, 10$ và 15) dạng gốm thủy tinh được chế tạo bằng phương pháp nghiền bi hành tinh kết hợp xử lý nhiệt ở 390°C trong 1h trong môi trường khí Argon khô. Kết quả TG-DTA cho thấy việc pha tạp CaI_2 làm giảm nhẹ nhiệt độ kết tinh của mẫu thí nghiệm thu được sau khi nghiền bi hành tinh. Kết quả từ phép đo nhiễu xạ tia X và tinh chỉnh Rietveld cho thấy các mẫu thử có cấu trúc trực thoi. Việc pha tạp CaI_2 làm giảm nhẹ kích thước ô đơn vị. Mẫu $x = 7$ có độ dẫn ion tại 25°C cao nhất trong các mẫu thí nghiệm và đạt giá trị $2,97 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Độ dẫn ion của Li_4SnS_4 trực thoi được tăng lên khi pha tạp CaI_2 vì sự hình thành các lỗ trống giúp tăng số lượng ion thực hiện thành công bước nhảy sang vị trí khác.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số: 562-2023-20-01.

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

Ý tưởng và thiết kế nghiên cứu (VAQ, NHHP), Thực nghiệm/Thu thập dữ liệu (VVD, TVT, TAT, NHHP), Phân tích và xử lý dữ liệu (PTT, NHHP), Viết bản thảo (NHHP), Chính sửa và hoàn thiện (VAQ, PTT), Tài trợ/Quản lý dự án (NHHP, TAT).

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

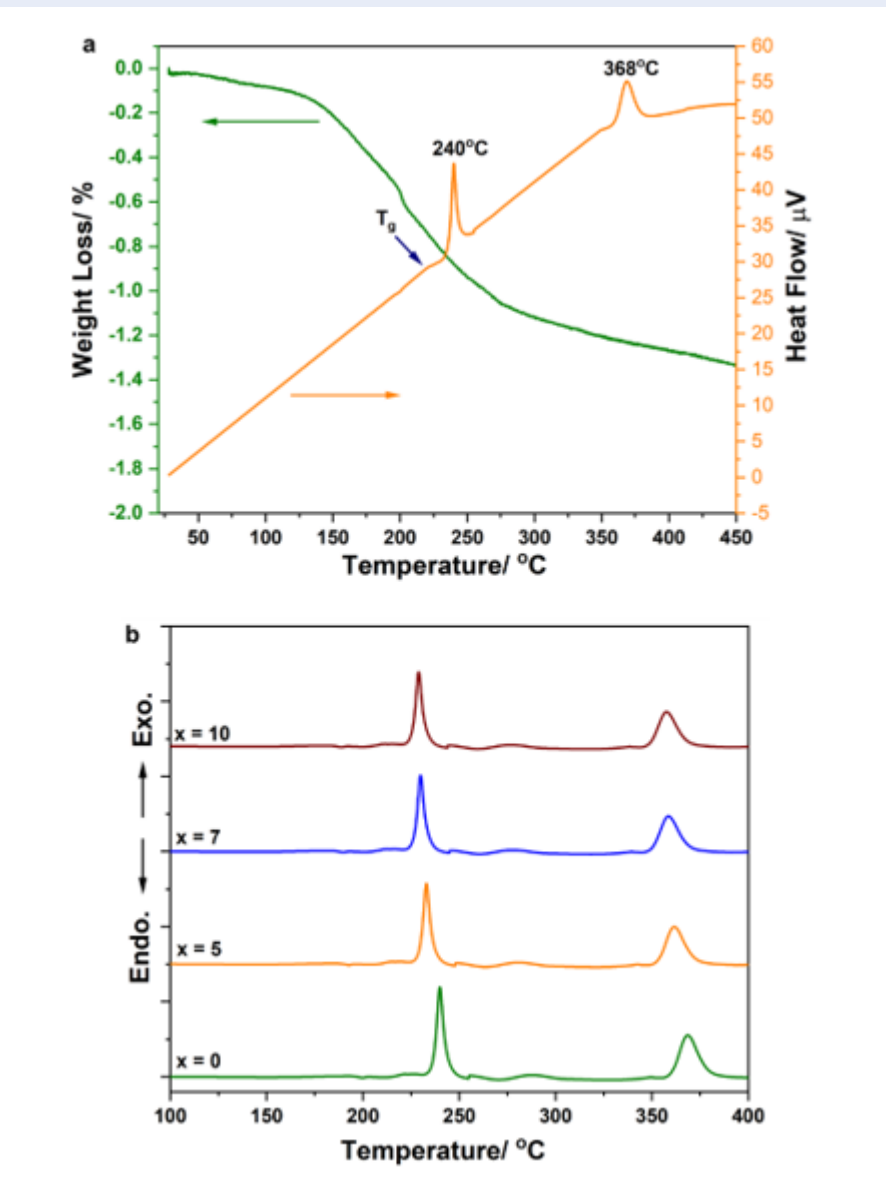
EIS: phổ tổng trở điện hóa (electrochemical impedance spectroscopy)
 E_a : năng lượng hoạt hóa
 E_f : năng lượng hoạt hóa cho sự hình thành ion
 E_m : năng lượng hoạt hóa cho ion di chuyển
SSB: Pin Li-ion thể rắn
SE: chất điện ly thể rắn
TG-DTA: phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng – phân tích nhiệt vi sai
XRD: phương pháp nhiễu xạ tia X

SEM: Kính hiển vi điện tử quét
EDS: Phổ tán sắc năng lượng tia X

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyen HH, Tran AT, Luu TA, Nguyen TM, Le VT. Solid state lithium-ion rechargeable batteries: An overview. *Science & Technology Development Journal - Engineering and Technology*; 2023.
2. Xing C, Chen H, Qian S, Wu Z, Nizami A, Li X. Regulating liquid and solid-state electrolytes for solid-phase conversion in Libatteries. *Chem*. 2022;8(5):1201–30.
3. Zhao Q, Stalin S, Zhao CZ, Archer LA. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries. *Nat Rev Mater*. 2020;5(3):229–52.
4. Wang C, Liang J, Zhao Y, Zheng M, Li X, Sun X. All-solid-state lithium batteries enabled by sulfide electrolytes: from fundamental research to practical engineering design. *Energy Environ Sci*. 2021;14(5):2577–619.
5. Xu C, Chen L, Wu F. Unveiling the power of sulfide solid electrolytes for next-generation all-solid-state lithium batteries. *Next Mater*. 2025;6:6.
6. Zhang L, Liu G, Zhang N, Yu H, Yao X. Li₄1P0.9Sn0.1S₄ Solid Electrolyte with Favorable Air Stability for All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Appl Energy Mater*. 2024;7(10):4565–71.
7. Tran AT, Bui TT, Khai TV, Quang VA, Tam LH, Phuc NH. Fabrication of the Li₆PS₅Cl Composite for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *ACS Appl Energy Mater*. 2025;8(5):2963–72.
8. Du H, Zhang X, Yu H. Design of high-energy-density lithium batteries: Liquid to all solid state. *eTransportation*. 2025;23.
9. Morino Y, Otoyama M, Okumura T, Kuratani K, Shibata N, Ito D. Concerted Influence of H₂O and CO₂: Moisture Exposure of Sulfide Solid Electrolyte Li₄SnS₄. *ACS Omega*. 2024;9(37):38523–31.
10. Morino Y, Otoyama M, Okumura T, Kuratani K, Takemoto S, Ito D. Elucidating the Reductive Decomposition Mechanism in Sulfide Solid Electrolyte Li₄SnS₄. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2024;16(18):23169–77.
11. Liang J, Li X, Wang C, Kim JT, Yang R, Wang J. Current Status and Future Directions in Environmental Stability of Sulfide Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Energy Material Advances*; 2023.
12. Kimura T, Nakano T, Sakuda A, Tatsumisago M, Hayashi A. Hydration and Dehydration Behavior of Li₄SnS₄ for Applications as a Moisture-Resistant All-Solid-State Battery Electrolyte. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces*. 2023;127(3):1303–9.
13. Sahu G, Lin Z, Li J, Liu Z, Dudney N, Liang C. Air-stable, high-conduction solid electrolytes of arsenic-substituted Li₄SnS₄. *Energy Environ Sci*. 2014;7(3):1053–8.
14. Kanazawa K, Yubuchi S, Hotehama C, Otoyama M, Shimono S, Ishibashi H. Mechanochemical Synthesis and Characterization of Metastable Hexagonal Li₄SnS₄ Solid Electrolyte. *Inorg Chem*. 2018;57(16):9925–30.
15. Kwak H, Park KH, Han D, Nam KW, Kim H, Jung YS. Li⁺ conduction in air-stable Sb-Substituted Li₄SnS₄ for all-solid-state Li-ion batteries. *J Power Sources*. 2020;446:446.
16. Zheng L, Shi J, Ren G, Tang T, Yang Y, Shen S. Enhanced Ionic Conductivity toward Air-Stable Li₄SnS₄ Solid Electrolytes Achieved by Soft Acid Bi³⁺ Doping. *Energy Fuels*. 2024;38(4):3470–6.
17. Park KH, Oh DY, Choi YE, Nam YJ, Han L, Kim JY. Solution-Processable Glass LiI-Li₄SnS₄ Superionic Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Adv Mater*. 2016;28(9):1874–83.
18. Choi YE, Park KH, Kim DH, Oh DY, Kwak HR, Lee YG. Coat-able Li₄SnS₄ Solid Electrolytes Prepared from Aqueous Solutions for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem*. 2017;10(12):2605–11.
19. Otoyama M, Kuratani K, Kobayashi H. Mechanochemical synthesis of air-stable hexagonal Li₄SnS₄-based solid electrolytes containing LiI and Li₃PS₄. *RSC Adv*. 2021;11(61):38880–8.
20. Phuc NHH, Quang VA, Anh LT, Tu TA. Ionic conductivity of amorphous CaI₂ doped Li₄SnS₄ solid electrolyte. *Ceram Int*. 2025;.
21. Tran AT, Pham TT, Nguyen HH. Synthesis of Na₃SbS₄ solid electrolyte from aqueous solution and its application in solid state rechargeable batteries. *Science & Technology Development Journal - Engineering and Technology*; 2023.
22. Zhang Z, Zhang J, Sun Y, Jia H, Peng L, Zhang Y. Li₄-xSbxSn_{1-x}S₄ solid solutions for air-stable solid electrolytes. *J Energy Chem*. 2020;41:171–6.
23. Jonscher AK. The 'universal' dielectric response. *Nature*. 1977;267(5613):673–9.
24. Otoyama M, Kuratani K, Kobayashi H. A systematic study on structure, ionic conductivity, and air-stability of xLi₄SnS₄·(1-x)Li₃PS₄ solid electrolytes. *CeramInt*. 2021;47(20):28377–83.
25. Chauhan S, Bala R, Yadav D, Sharma D, Gaur S, Rani S. Electrical Conduction and Dielectric Relaxation in Bismuth-Modified Lithium Lead Borate Glasses. *J Electron Mater*. 2023;52(12):7952–61.

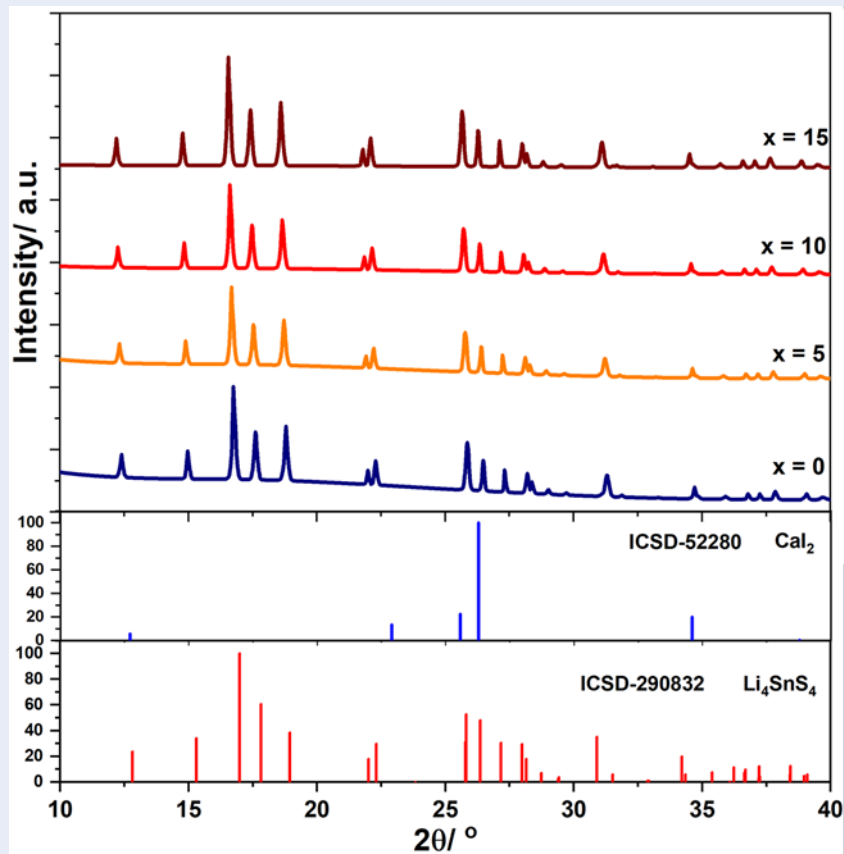
DANH SÁCH CHÚ THÍCH HÌNH ẢNH



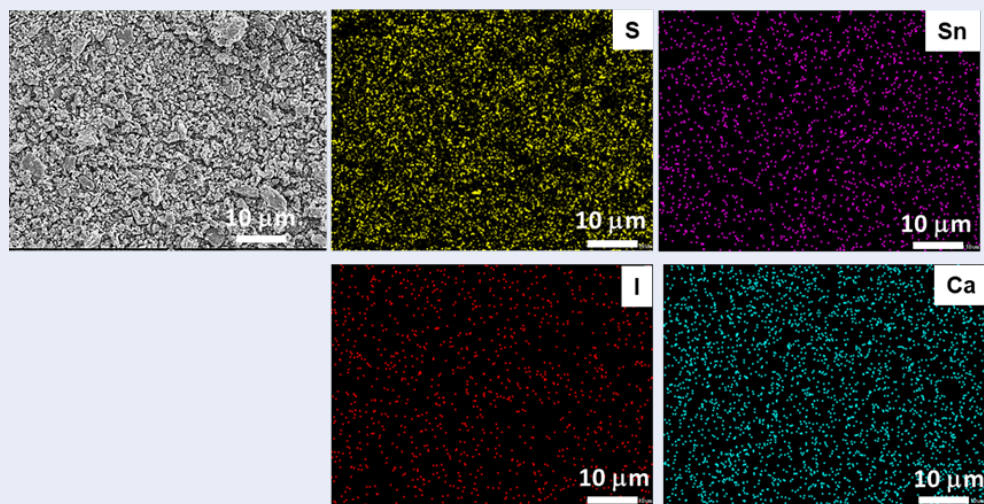
Hình 1: a) Đường cong TG-DTA của mẫu bột Li_4SnS_4 chưa qua xử lý nhiệt; b) Đường cong DTA của các mẫu bột $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 5, 7$ và 10) chưa qua xử lý nhiệt.

Bảng 1: Tóm tắt độ dẫn ion tại 25°C và năng lượng hoạt hóa của một số chất điện ly dẫn xuất của Li_4SnS_4

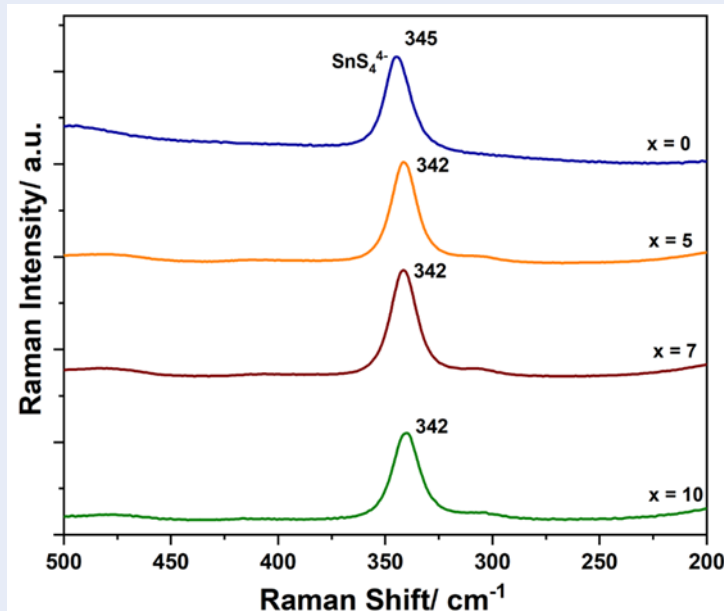
Công thức hóa học	Cấu trúc tinh thể	Độ dẫn ion tại 25°C/ S cm-1	Năng lượng hoạt hóa Ea/ eV	Tài liệu tham khảo
$93\text{Li}_4\text{SnS}_4-7\text{CaI}_2$	Trực thoi	$2,97 \times 10^{-4}$	0,470	Nghiên cứu này
Li_4SnS_4	Trực thoi	$1,15 \times 10^{-4}$	0,378	Nghiên cứu này
Li_4SnS_4	Trực thoi	$7,1 \times 10^{-5}$	0,390	(13)
Li_4SnS_4	Lục giác	$1,1 \times 10^{-4}$	0,338	(14)
$\text{Li}_{4,025}\text{Sn}_{0,975}\text{Bi}_{0,025}\text{S}$	Trực thoi	$1,35 \times 10^{-4}$	0,275	(16)
$90\text{Li}_4\text{SnS}_4-10\text{CaI}_2$	Vô định hình	$8,15 \times 10^{-5}$	0,646	(20)



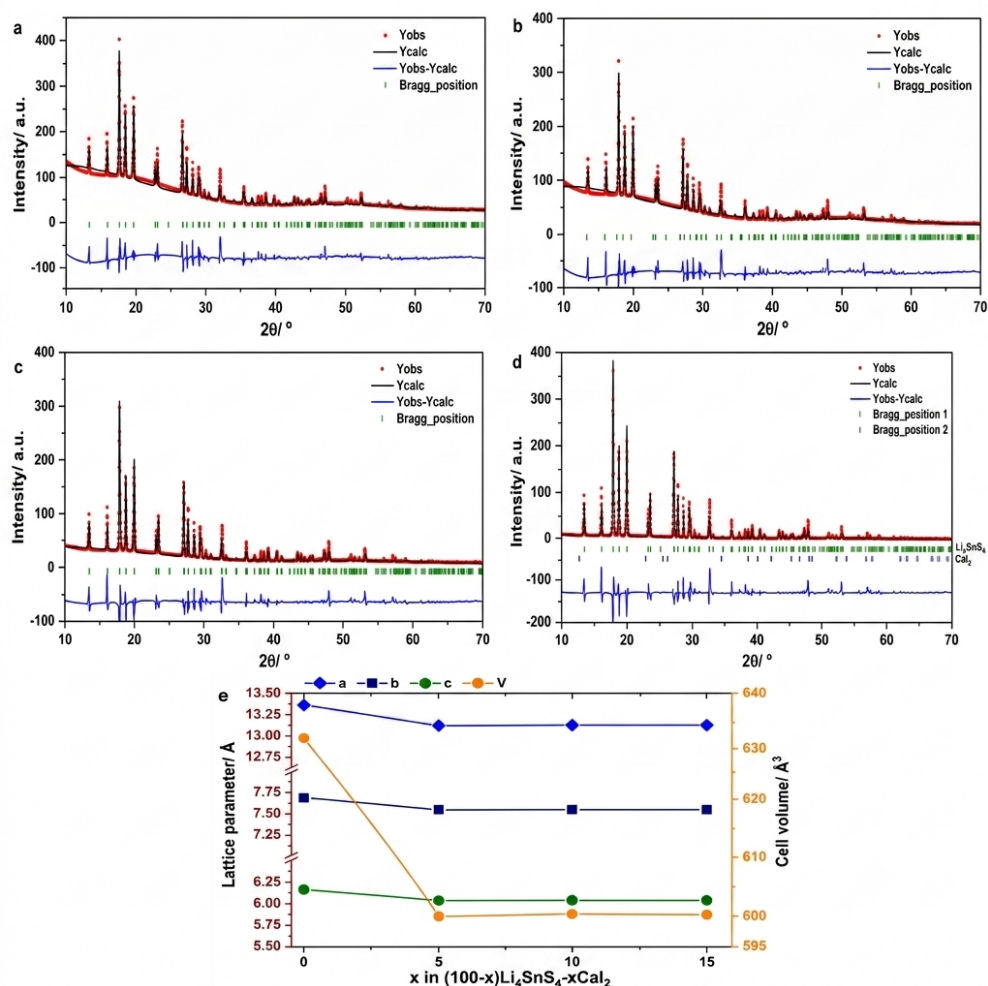
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu bột $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 5, 10$ và 15) sau khi xử lý nhiệt ở 390°C trong 1h trong môi trường khí Argon khô.



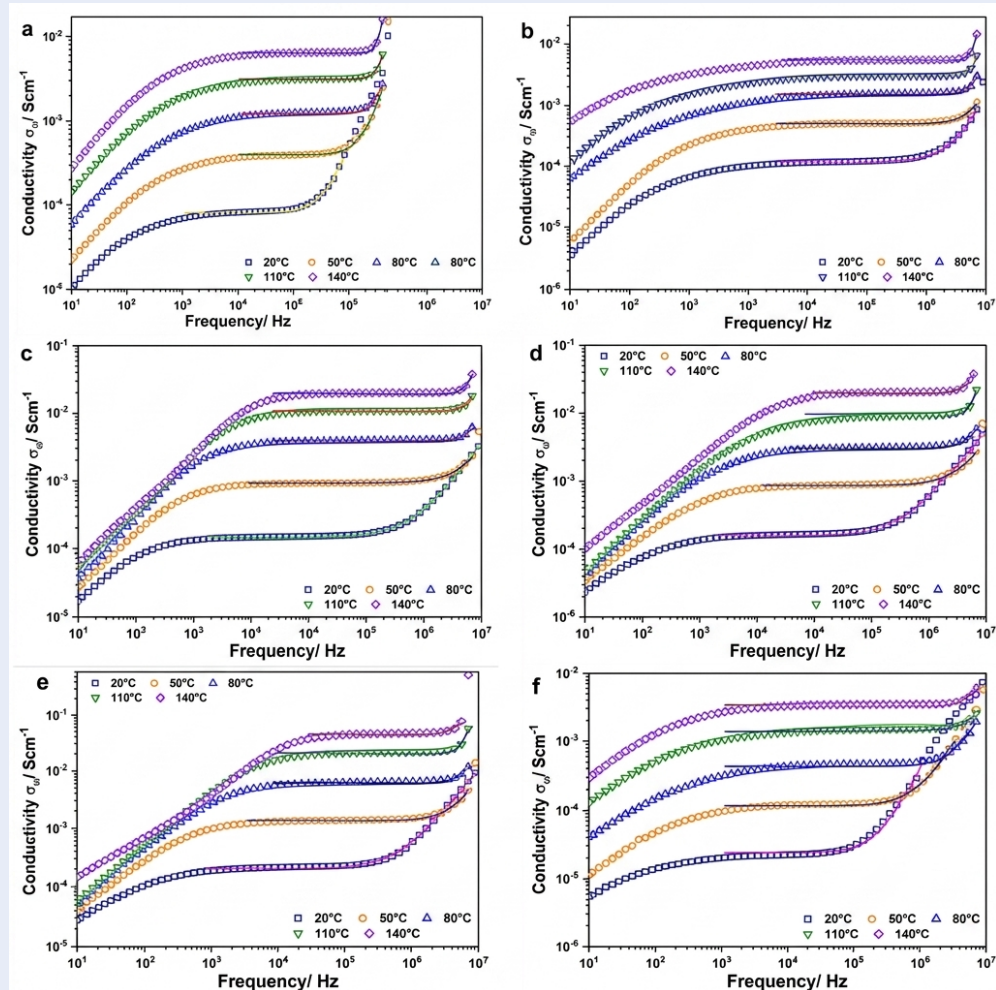
Hình 3: Ảnh chụp SEM và bản đồ EDS của $90\text{Li}_4\text{SnS}_4-10\text{CaI}_2$ đã qua xử lý nhiệt.



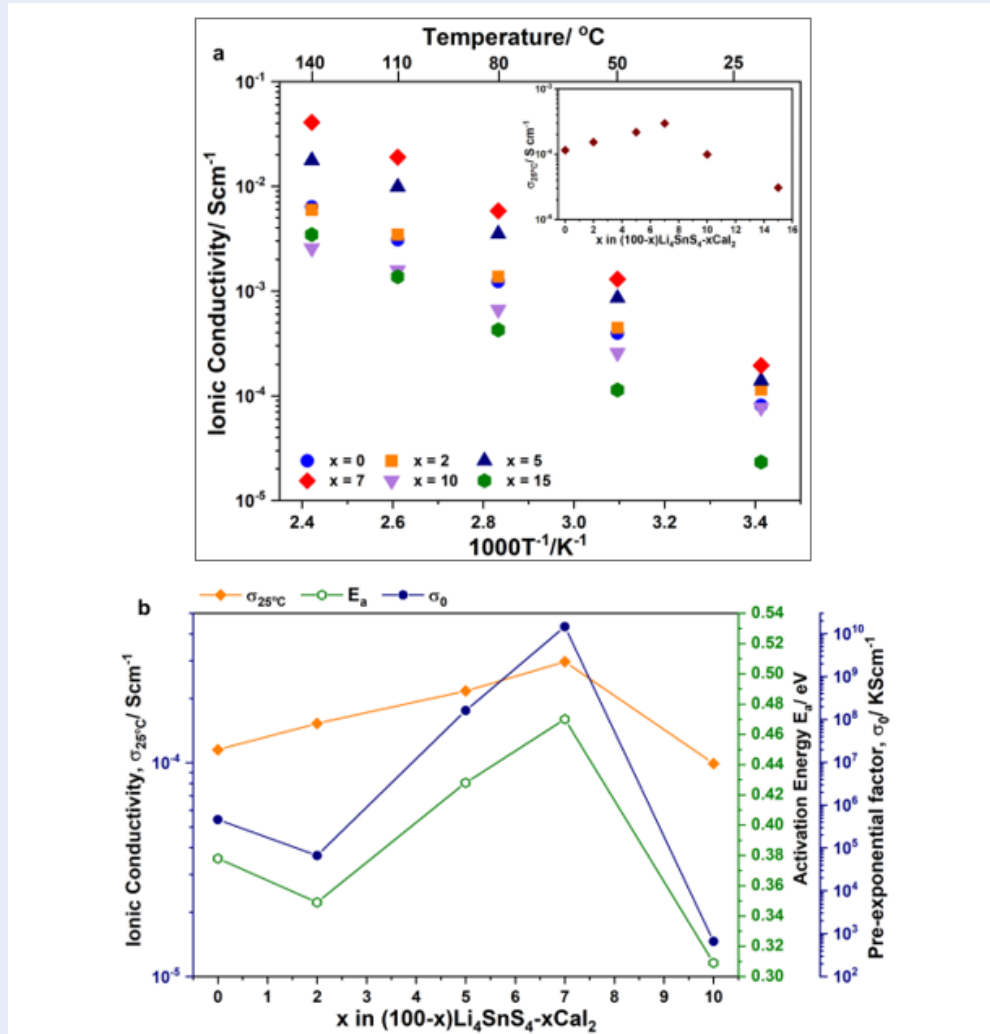
Hình 4: Phổ Raman của các mẫu bột $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaS}_2$ ($x = 0, 5, 7$ và 10) đã xử lý nhiệt.



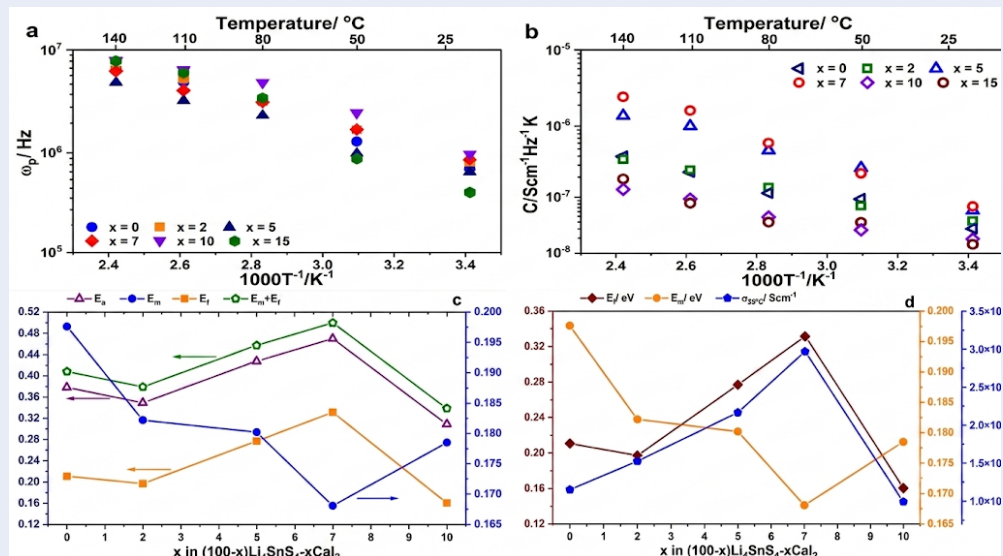
Hình 5: a – d) Kết quả tinh chỉnh Rietveld (sử dụng phần mềm Fullprof) của kết quả đo nhiễu xạ tia X các mẫu bột $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaS}_2$ ($x = 0, 5, 10$ và 15) sau khi xử lý nhiệt ở 390°C trong 1h trong môi trường khí Argon khô; e) Tham số mạng và thể tích ô đơn vị của các mẫu thí nghiệm được biểu diễn theo giá trị x .



Hình 6: Đường đẳng nhiệt sự phụ thuộc của phần thực σ' độ dẫn điện của $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7, 10$ và 15) vào tần số ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 7: a) Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ dẫn ion của các mẫu thí nghiệm (Sự phụ thuộc của độ dẫn ion tại 25°C vào hàm lượng CaI_2 pha tạp được thể hiện tại ảnh chèn); b) mối tương quan giữa giá trị độ dẫn ion tại 25°C, năng lượng hoạt hóa cho sự di chuyển của ion Li và hệ số tần số với giá trị x trong $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$



Hình 8: a) Sự phụ thuộc của giá trị ω_p vào nhiệt độ; b) Sự phụ thuộc của giá trị C vào nhiệt độ; c) Biểu diễn giá trị E_a , E_m , E_x và tổng ($E_m + E_x$) theo giá trị x trong $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7$ và 10); d) Giá trị độ dẫn ion tại 25°C ($\sigma_{25^\circ\text{C}}$), E_x và E_m biểu diễn theo giá trị x trong $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{CaI}_2$ ($x = 0, 2, 5, 7$ và 10).

Fabrication and Characterization of Ca_{12} -Doped Li_4SnS_4 Glass-Ceramic Solid Electrolyte

Vu Anh Quang^{1,2}, Vuong Vinh Dat^{1,2}, Tran Viet Toan^{1,2}, Pham Tan Thi^{2,3}, Luu Tuan Anh^{1,2}, Tran Anh Tu^{1,2,4}, NguyenHuu Huy Phuc^{1,2,4}



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

¹Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, 268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

²Ho Chi Minh City National University, Truong Tho Ward, Ho Chi Minh City

³Faculty of Applied Science, Ho Chi Minh City University of Technology, 268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

⁴VNUHCM Key Laboratory of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, 268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

History

- Received: 15-08-2025
- Revised: 30-12-2025
- Accepted: 24-06-2026
- Published Online: 03-09-2026

DOI : <https://doi.org/10.32508/vnuhcmj-et.v9i3.1539>



Check for updates

Copyright

© VNUHCM Journal. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

ABSTRACT

In this study, Ca_{12} -doped Li_4SnS_4 glass-ceramic solid electrolytes were prepared by heat treatment of glassy samples which were obtained by planetary ball-milling method. Thermogravimetric analysis – differential thermal analysis was used to determine the glass-ceramic transition temperature. The results showed that the Ca_{12} -doped solid electrolyte Li_4SnS_4 transformed from an amorphous structure to a hexagonal and orthorhombic phases at 240 and 368 °C, respectively. The crystal structure of the glass-ceramic samples was determined by X-ray diffraction combined with Rietveld refinement. The ionic conductivity of the experimental samples $(100-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4-x\text{Ca}_{12}$ ($x = 0, 2, 5, 7, 10$ and 15) after heat treatment at 390°C for 1h in dry Argon atmosphere was measured by alternating current electrochemical impedance spectroscopy. Sample $x = 7$ had the highest ionic conductivity at 25°C among the prepared samples and reached a value of $2.97 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. The ionic conductivity of orthorhombic Li_4SnS_4 is increased by Ca_{12} doping because the formation of holes increases the number of ions that successfully make the jump to neighbor site. Notably, the activation energy E_a includes two components: E_f (activation energy for ion formation) and E_m (activation energy for ion movement). The E_m value decreases to a minimum at $x = 7$ and then increases again, indicating that the Ca_{12} doping promotes the movement of Li^+ ions.

Key words: Solid electrolyte, Li_4SnS_4 , Glass ceramic, Ionic conductivity

Cite this article : Quang V A, Dat V V, Toan T V, Thi P T, Anh L T, Tu T A, Huy Phuc N. **Fabrication and Characterization of Ca_{12} -Doped Li_4SnS_4 Glass-Ceramic Solid Electrolyte.** VNUHCM J. Eng. Technol. 2026; 9(3):3244-3254.