

Nghiên cứu đặc trưng hóa học và cấu trúc của vật liệu cathode thu hồi từ pin lithium-ion thải

Chemical and Structural Characterization of Cathode Materials Recovered from Spent Lithium-Ion Batteries

Lê Văn Thuận^{a, b*}, Hoàng Hiền Ý^{a, b}, Phạm Viết Trí^b, Tạ Hiền Thy^b
Le Van Thuan^{a, b*}, Hoang Hien Y^{a, b}, Pham Viet Tri^b, Ta Hien Thy^b

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Danang, 550000, Vietnam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Faculty of Environment and Natural Sciences (ENS), School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

(Ngày nhận bài: 11/3/2026, ngày phản biện xong: 10/6/2026, ngày chấp nhận đăng: 01/8/2026)

Tóm tắt

Pin lithium-ion (LIB) thải từ các thiết bị điện tử là nguồn tài nguyên thứ cấp quan trọng chứa các kim loại có giá trị như Li, Ni, Mn và Co. Trong nghiên cứu này, vật liệu điện cực dương (cathode) thu hồi từ ba loại pin LIB thải gồm pin từ đèn năng lượng mặt trời (SLB), pin từ máy tính xách tay (LB) và pin từ sạc dự phòng (PB) đã được đặc trưng nhằm xác định thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể của chúng. Các pin thải được xả điện trong dung dịch NaCl 10% trong 24 giờ, sau đó được tháo dỡ cơ học để tách các điện cực. Bột vật liệu cathode sau khi thu hồi được phân tích bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét kết hợp phổ tán xạ năng lượng tia X (SEM-EDX), huỳnh quang tia X (XRF) và khối phổ plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS). Kết quả XRD cho thấy các mẫu đều có cấu trúc lớp đặc trưng của các oxide kim loại chuyển tiếp sử dụng làm cathode trong pin LIB. Phân tích SEM-EDX cho thấy hai mẫu SLB và PB chứa đồng thời các kim loại Ni, Mn và Co, trong khi mẫu LB chủ yếu chứa Co. Kết quả định lượng từ XRF và ICP-MS cho thấy tỷ lệ mol Ni : Mn : Co của các mẫu SLB và PB lần lượt khoảng 5,2 : 2,4 : 2 và 5,3 : 2,4 : 2, tương ứng với vật liệu Li(Ni,Mn,Co)O₂ có thành phần gần với NMC532. Trong khi đó, mẫu LB có hàm lượng Co chiếm ưu thế, đặc trưng cho vật liệu LiCoO₂ (LCO). Kết quả nghiên cứu cung cấp cơ sở khoa học quan trọng cho việc phân loại vật liệu cathode trong pin LIB thải và định hướng các nghiên cứu tái chế kim loại có giá trị từ rác thải điện tử.

Từ khóa: pin lithium-ion thải, vật liệu cathode, đặc trưng hóa học, đặc trưng cấu trúc, phân tích thành phần nguyên tố

Abstract

Waste lithium-ion batteries (LIBs) from electronic devices represent an important secondary resource of valuable metals such as Li, Ni, Mn, and Co. In this study, cathode materials recovered from three types of discarded LIBs, including solar light batteries (SLB), laptop batteries (LB), and power bank batteries (PB), were systematically characterized to identify their chemical composition and crystal structure. The spent batteries were first discharged in a 10% NaCl solution for 24 h, followed by mechanical dismantling to separate the electrode materials. The obtained cathode powders were analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). XRD results showed that all samples have a layered structure characteristic of transition metal oxides used as cathodes in LIBs. SEM-EDX analysis revealed that SLB and PB samples contain Ni, Mn, and Co simultaneously, while LB sample primarily contains Co. Quantitative results from XRF and ICP-MS show the molar ratio of Ni : Mn : Co for SLB and PB samples is approximately 5.2 : 2.4 : 2 and 5.3 : 2.4 : 2, corresponding to the material Li(Ni,Mn,Co)O₂ with composition close to NMC532. In contrast, LB sample has a dominant Co content, characteristic of LiCoO₂ (LCO). The study results provide scientific basis for LIB waste classification and guide research on recycling valuable metals from electronic waste.

*Tác giả liên hệ: Lê Văn Thuận

Email: levantuan3@duytan.edu.vn

(ICP–MS). XRD patterns revealed that all samples possessed a layered crystal structure characteristic of transition metal oxides used in LIB cathodes. SEM–EDX results indicated that the SLB and PB samples contained Ni, Mn, and Co simultaneously, while Co was the dominant transition metal in the LB sample. Quantitative analysis by XRF and ICP–MS confirmed that the SLB and PB samples exhibited Ni : Mn : Co molar ratios of approximately 5.2 : 2.4 : 2 and 5.3 : 2.4 : 2, respectively, corresponding to $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ materials with compositions close to NMC532. In contrast, the LB sample showed a dominant Co content, indicating a LiCoO_2 (LCO) cathode. These findings provide valuable insights into the chemical characteristics of cathode materials in discarded LIBs and offer important information for developing efficient recycling strategies for valuable metals from electronic waste.

Keywords: spent lithium-ion batteries, cathode materials, chemical characterization, structural characterization, elemental composition analysis

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của các thiết bị điện tử cầm tay như điện thoại thông minh, máy tính xách tay, máy tính bảng và các thiết bị lưu trữ năng lượng di động đã dẫn đến nhu cầu ngày càng gia tăng đối với pin lithium-ion (LIB). Nhờ có nhiều ưu điểm vượt trội như mật độ năng lượng cao, tuổi thọ dài, hiệu suất sạc–xả tốt và trọng lượng nhẹ, pin LIB đã trở thành nguồn cung cấp năng lượng chủ yếu cho các thiết bị điện tử hiện đại cũng như nhiều ứng dụng công nghệ khác [1,2].

Tuy nhiên, cùng với sự gia tăng nhanh chóng của việc sử dụng pin LIB là sự phát sinh ngày càng lớn của lượng pin thải sau khi hết vòng đời sử dụng. Pin LIB thải chứa nhiều kim loại có giá trị như lithi (Li), niken (Ni), coban (Co) và mangan (Mn), đồng thời cũng có thể chứa các kim loại và hợp chất có khả năng gây ô nhiễm môi trường nếu không được xử lý đúng cách. Do đó, việc nghiên cứu thành phần hóa học, cấu trúc vật liệu và đặc điểm của các loại cathode trong pin LIB thải là bước quan trọng nhằm định hướng cho các quá trình tái chế và thu hồi kim loại có giá trị [3].

Trong pin LIB, vật liệu cathode đóng vai trò quyết định đến hiệu suất và đặc tính điện hóa của pin. Các vật liệu cathode phổ biến hiện nay bao gồm LiCoO_2 (LCO), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) với các tỷ lệ khác nhau của Ni, Mn và Co, cũng như một số hệ vật liệu khác. Mỗi loại vật liệu cathode có thành phần nguyên tố và cấu trúc tinh thể khác nhau, do đó việc xác định chính xác loại

vật liệu cathode trong pin thải là rất cần thiết cho các nghiên cứu tái chế và xử lý sau này [4, 5].

Để đặc trưng hóa vật liệu cathode, nhiều kỹ thuật phân tích hiện đại thường được sử dụng như nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc tinh thể, huỳnh quang tia X (XRF) và phổ tán xạ năng lượng tia X (SEM–EDX) để xác định thành phần nguyên tố, cũng như khối phổ plasma cảm ứng cao tần (ICP–MS) để định lượng chính xác hàm lượng các kim loại trong mẫu [6]. Việc kết hợp các phương pháp phân tích này cho phép đánh giá toàn diện về thành phần hóa học và cấu trúc của vật liệu cathode trong pin LIB thải.

Trong nghiên cứu này, các mẫu vật liệu cathode được thu hồi từ pin LIB thải của các thiết bị điện tử tiêu dùng. Thành phần nguyên tố và cấu trúc tinh thể của các mẫu được phân tích bằng các phương pháp XRF, ICP–MS, SEM–EDX và XRD. Mục tiêu của nghiên cứu là xác định loại vật liệu cathode, đánh giá tỷ lệ mol của các kim loại chuyển tiếp Ni–Mn–Co, đồng thời cung cấp cơ sở khoa học cho các nghiên cứu tiếp theo về tái chế và thu hồi kim loại có giá trị từ pin LIB thải.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp

2.1. Thu thập và chuẩn bị mẫu

Trong nghiên cứu này, pin LIB thải được thu thập từ ba nguồn thiết bị điện tử tiêu dùng khác nhau, bao gồm: pin dạng hình trụ 18650 từ đèn năng lượng mặt trời (ký hiệu SLB), pin từ máy tính xách tay Dell (LB), và pin từ thiết bị sạc dự phòng (PB). Các pin này đều là pin đã qua sử dụng và được thu hồi từ các thiết bị thải bỏ.

Để đảm bảo an toàn trong quá trình tháo dỡ, các pin được ngâm trong dung dịch NaCl 10% (w/v) trong 24 giờ nhằm xả hoàn toàn điện tích còn lại. Sau đó, pin được lấy ra, để ráo tự nhiên và tiến hành tháo dỡ bằng phương pháp cơ học trong điều kiện an toàn. Các thành phần bên

trong pin được tách riêng, trong đó vật liệu cathode và anode được thu hồi và làm sạch. Các điện cực sau khi tách được nghiền nhỏ thành bột vật liệu. Bột thu được sau đó được sấy khô ở 60°C qua đêm nhằm loại bỏ độ ẩm trước khi tiến hành các phân tích đặc trưng hóa học và cấu trúc.



Hình 1. Nguồn pin LIB thải từ các thiết bị điện tử khác nhau và các phương pháp phân tích đặc trưng

2.2. Phân tích đặc trưng vật liệu

Cấu trúc tinh thể của các mẫu vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị Shimadzu XRD-6100 (Nhật Bản) với bức xạ Cu-K α ($\lambda = 1,5406$ Å). Phổ nhiễu xạ được ghi nhận trong khoảng góc 2 θ từ 10 đến 70° ở nhiệt độ phòng. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của mẫu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp với phổ tán xạ năng lượng tia X (SEM-EDX) trên hệ thiết bị TESCAN VEGA3 (TESCAN, Cộng hòa Séc). Thành phần nguyên tố tổng thể của các mẫu vật liệu từ pin LIB thải được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X phân tán năng lượng (XRF) sử dụng thiết bị Shimadzu EDX-8000 (Nhật Bản), trang bị nguồn tia X anode Rh hoạt động ở điện áp 50 kV trong môi trường khí

helium. Hàm lượng các kim loại trong mẫu được xác định bằng phương pháp khối phổ plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS) sử dụng thiết bị Agilent 7700 Series (Hoa Kỳ). Trước khi phân tích, mẫu được phá hủy trong môi trường axit bằng phương pháp hỗ trợ siêu âm. Cụ thể, 0,01 g bột mẫu được cho vào cốc thủy tinh, sau đó thêm 6 mL HNO₃ (69%), 2 mL HCl (37%) và 1 mL H₂O₂ (30%). Hỗn hợp được siêu âm trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng nhằm hòa tan hoàn toàn các thành phần kim loại trong mẫu. Sau quá trình phá mẫu, dung dịch được chuyển vào bình định mức 50 mL và định mức đến vạch bằng dung dịch HNO₃ 2% trước khi tiến hành phân tích ICP-MS. Quy trình chuẩn bị mẫu và các phương pháp phân tích đặc trưng vật liệu được minh họa trong Hình 1.

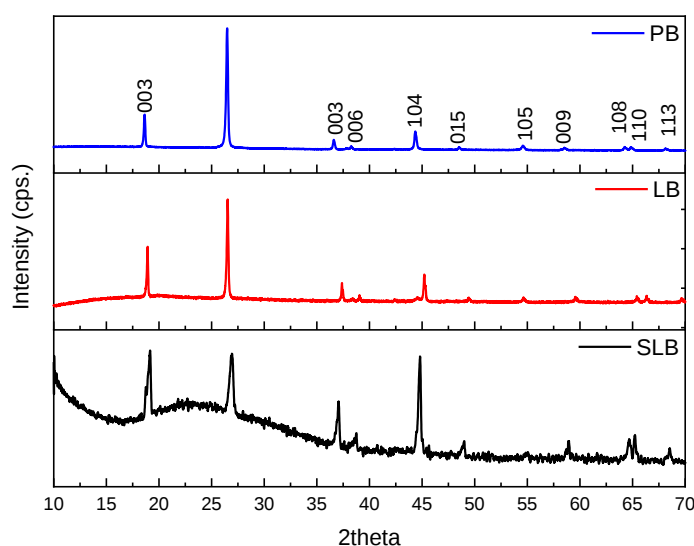
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích XRD

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu vật liệu cathode thu hồi từ pin LIB thải SLB, LB và PB được trình bày trong Hình 2. Các mẫu đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại vùng góc 2θ khoảng $18\text{--}70^\circ$, cho thấy sự tồn tại của cấu trúc tinh thể có trật tự trong các vật liệu này.

Đối với mẫu SLB, các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các vị trí $2\theta = 19,1^\circ, 26,9^\circ, 37,0^\circ, 38,7^\circ,$

$44,8^\circ, 48,9^\circ, 55,0^\circ, 58,9^\circ, 64,6^\circ, 65,3^\circ$ và $68,5^\circ$. Tương tự, mẫu LB cho các đỉnh tại $18,9^\circ, 26,5^\circ, 37,3^\circ, 39,0^\circ, 45,2^\circ, 49,5^\circ, 54,7^\circ, 59,6^\circ, 65,4^\circ, 66,3^\circ$ và $69,7^\circ$, trong khi mẫu PB thể hiện các đỉnh tại $18,6^\circ, 26,4^\circ, 36,6^\circ, 38,3^\circ, 44,4^\circ, 48,5^\circ, 54,6^\circ, 58,5^\circ, 64,3^\circ, 64,9^\circ$ và $68,1^\circ$. Các vị trí đỉnh nhiễu xạ của ba mẫu có sự tương đồng cao, cho thấy các vật liệu cathode này có cấu trúc tinh thể tương tự nhau.



Hình 2. Phổ XRD của các mẫu SLB, LB và PB

Các đỉnh nhiễu xạ chính tại khoảng $18\text{--}19^\circ, 37\text{--}39^\circ, 44\text{--}45^\circ, 48\text{--}49^\circ, 54\text{--}55^\circ, 58\text{--}60^\circ$ và $64\text{--}66^\circ$ có thể được gán cho các mặt phẳng tinh thể (003), (101), (104), (015), (105), (018) và (110) đặc trưng của cấu trúc lớp dạng $\alpha\text{-NaFeO}_2$ với nhóm không gian $R\bar{3}m$. Đây là cấu trúc tinh thể điển hình của các vật liệu cathode trong pin LIB như LiCoO_2 (LCO) và $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) [7–9]. Ngoài ra, một đỉnh nhiễu xạ tại khoảng $2\theta \approx 26^\circ$ được quan sát trong cả ba mẫu, tương ứng với mặt phẳng (002) của carbon dạng graphitic [10, 11]. Đỉnh này có thể xuất phát từ carbon dẫn điện hoặc các thành phần carbon còn sót lại trong điện cực của pin LIB sau quá trình tháo dỡ [12].

Sự tương đồng trong các phổ XRD của ba mẫu cho thấy các vật liệu cathode thu hồi đều có

cấu trúc lớp điển hình của hệ vật liệu oxide kim loại chuyển tiếp dùng trong pin LIB. Tuy nhiên, do cấu trúc tinh thể của các vật liệu LCO và NMC khá tương đồng, việc phân biệt chính xác loại vật liệu cathode chỉ dựa trên phổ XRD là khó khăn. Do đó, các phương pháp phân tích thành phần nguyên tố như XRF, SEM–EDX và ICP–MS được sử dụng bổ sung để xác định chính xác thành phần kim loại và tỷ lệ mol Ni–Mn–Co của các mẫu vật liệu.

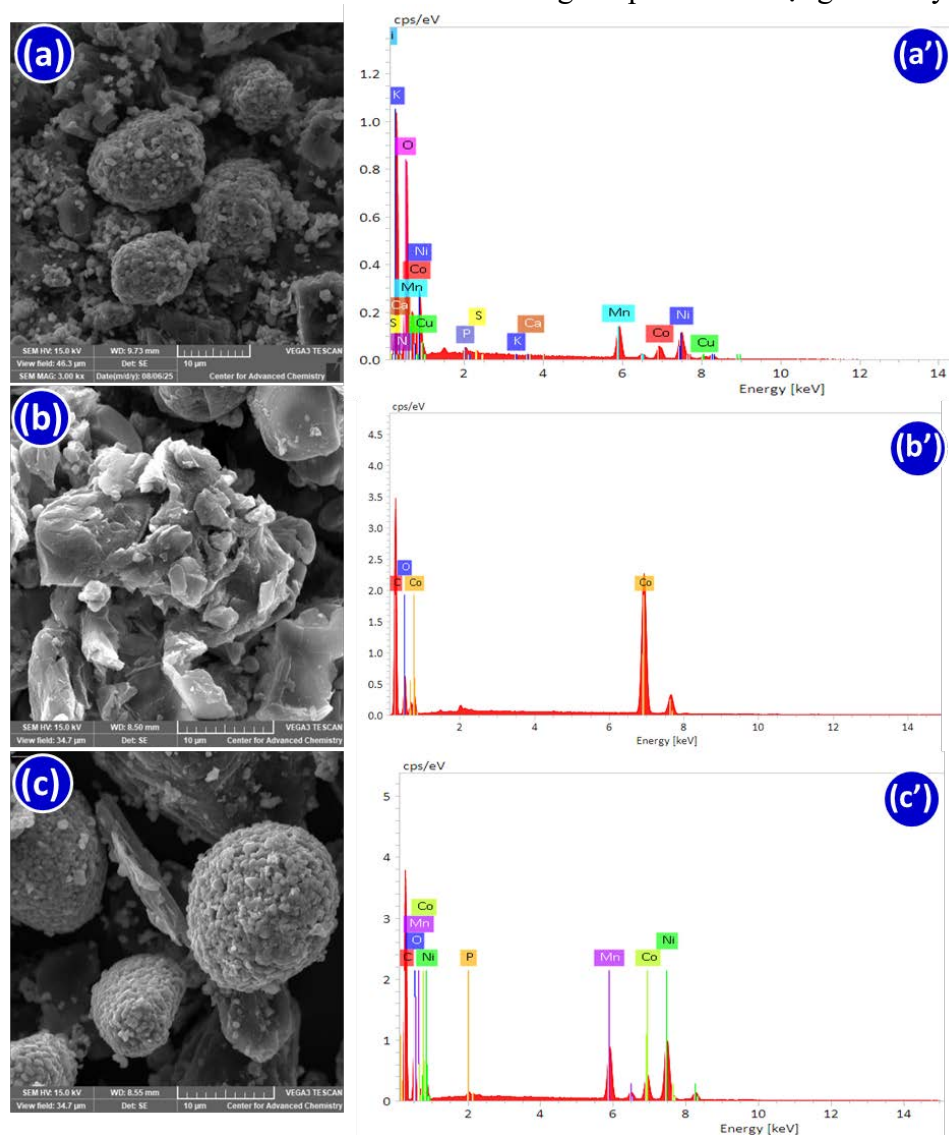
3.2. Phân tích SEM–EDX

Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của các mẫu vật liệu cathode thu hồi từ pin LIB thải được khảo sát bằng SEM kết hợp EDX, kết quả được trình bày trong Hình 3 và Bảng 1. Ảnh SEM của mẫu SLB (Hình 3a) cho thấy vật liệu

có dạng các hạt gần cầu với kích thước vài micromet, bề mặt hạt tương đối nhám và được cấu thành từ nhiều tinh thể nhỏ kết tụ lại với nhau. Hình thái này là đặc trưng thường gặp của các vật liệu cathode dạng lớp trong pin LIB, đặc biệt là các vật liệu thuộc hệ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) [13–15]. Phổ EDX tương ứng (Hình 3a') cho thấy sự hiện diện đồng thời của các nguyên tố Ni, Mn và Co, cùng với các nguyên tố phụ như O, P, S và Cu. Kết quả định lượng trong Bảng 1 cho thấy hàm lượng các kim loại chuyển tiếp lần lượt là Ni 33,49 wt.%, Mn 17,83 wt.% và Co 14,72 wt.%, tương ứng với tỷ lệ nguyên tử Ni 19,23 at.%, Mn 10,93 at.% và Co 8,41 at.%. Tỷ lệ mol Ni : Mn : Co xấp xỉ 5 : 2,8 : 1, cho thấy

vật liệu cathode của mẫu SLB có thành phần gần với hệ NMC532.

Đối với mẫu LB, ảnh SEM (Hình 3b) cho thấy các hạt vật liệu có dạng phiến hoặc mảnh không đồng đều, kích thước micromet và có xu hướng kết tụ thành các khối lớn hơn. Phổ EDX (Hình 3b') cho thấy Co là nguyên tố kim loại chuyển tiếp chiếm ưu thế trong mẫu, trong khi Ni và Mn không được phát hiện hoặc nằm dưới giới hạn phát hiện của phương pháp EDX. Kết quả định lượng trong Bảng 1 cho thấy hàm lượng Co đạt 18,16 wt.% (4,59 at.%), chứng tỏ vật liệu cathode của mẫu LB có khả năng thuộc hệ LiCoO_2 (LCO), vốn là vật liệu cathode phổ biến trong các pin LIB sử dụng cho máy tính xách tay.



Hình 3. Ảnh SEM (a, b, c) và phổ EDX (a', b', c') của mẫu SLB (a, a'), LB (b, b') và PB (c, c')

Ảnh SEM của mẫu PB (Hình 3c) cho thấy các hạt vật liệu có hình dạng gần cầu tương tự mẫu SLB, với bề mặt cấu trúc dạng hạt thứ cấp được hình thành từ nhiều hạt tinh thể nhỏ. Phổ EDX (Hình 3c') xác nhận sự hiện diện của các nguyên tố Ni, Mn và Co, cùng với một số nguyên tố khác như C, O và P. Kết quả định lượng cho thấy hàm lượng các kim loại chuyển tiếp lần lượt là Ni 7,73 wt.%, Mn 3,91 wt.% và Co 3,00 wt.%, tương ứng với Ni 1,93 at.%, Mn 1,04 at.% và Co 0,74 at.%. Tỷ lệ mol Ni : Mn : Co thu được xấp xỉ 5 : 2,7 : 1,9, cho thấy vật liệu cathode của mẫu PB cũng thuộc hệ NMC, với thành phần gần với NMC532.

Kết quả SEM–EDX cho thấy các mẫu vật liệu cathode thu hồi từ pin LIB thải có hình thái và thành phần kim loại chuyển tiếp khác nhau tùy theo nguồn thiết bị. Hai mẫu SLB và PB chứa đồng thời các nguyên tố Ni, Mn và Co, đặc trưng cho vật liệu cathode hệ NMC, trong khi mẫu LB chủ yếu chứa Co, phù hợp với vật liệu LiCoO_2 . Tuy nhiên, do phương pháp EDX chỉ cung cấp thông tin định lượng tương đối tại vùng phân tích, các phương pháp phân tích định lượng chính xác cao như ICP–MS và XRF được sử dụng tiếp theo nhằm xác định hàm lượng kim loại và tỷ lệ mol của các vật liệu cathode.

Bảng 1. Hàm lượng kim loại chuyển tiếp xác định bằng SEM–EDX (wt.% và at.%)

Nguyên tố	SLB	LB	PB
Ni (wt.%)	33,49	–	7,73
Mn (wt.%)	17,83	–	3,91
Co (wt.%)	14,72	18,16	3,00
Ni (at.%)	19,23	–	1,93
Mn (at.%)	10,93	–	1,04
Co (at.%)	8,41	4,59	0,74
Tỷ lệ mol Ni : Mn : Co	5 : 2,8 : 1	Co chiếm ưu thế	5 : 2,7 : 1,9
Định danh cathode	NMC gần 532	LiCoO_2 (LCO)	NMC gần 532

(–: không phát hiện hoặc dưới giới hạn phát hiện của EDX)

3.3. Phân tích XRF

Thành phần nguyên tố tổng thể của các vật liệu cathode thu hồi từ pin LIB thải được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF), kết quả được trình bày trong Bảng 2. Kết quả phân tích cho thấy mẫu SLB chứa các nguyên tố kim loại chuyển tiếp chính bao gồm Ni, Mn và Co, với hàm lượng lần lượt là 45,24 at.%, 23,92 at.% và 18,28 at.%. Ngoài ra, mẫu

còn chứa một lượng đáng kể Cu (10,27 at.%), cùng với các nguyên tố phụ như P, S và Ca. Sự xuất hiện của Cu có thể liên quan đến sự lẫn tạp từ lớp lá dẫn điện (current collector) của điện cực trong quá trình tháo dỡ pin. Dựa trên tỷ lệ nguyên tử của các kim loại chuyển tiếp, tỷ lệ mol Ni : Mn : Co được ước tính xấp xỉ 5 : 2,6 : 2, cho thấy vật liệu cathode của mẫu SLB có thành phần gần với hệ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC), đặc biệt là dạng NMC532.

Bảng 2. Hàm lượng các nguyên tố của vật liệu cathode xác định bằng XRF (at.%)

Nguyên tố	SLB (at.%)	LB (at.%)	PB (at.%)
Ni	45,24	–	51,90
Mn	23,92	–	24,32
Co	18,28	96,30	20,26
Cu	10,27	–	–

P	1,61	2,81	2,64
S	0,63	0,67	0,78
Ca	0,06	–	0,11
Ti	–	0,15	–
Fe	–	0,07	–
Tỉ lệ mol Ni : Mn : Co	5 : 2,6 : 2	Co chiếm ưu thế	5: 2,3: 2
Định danh cathode	NMC gần 532	LiCoO ₂ (LCO)	NMC gần 532

Đối với mẫu LB, kết quả XRF cho thấy Co là nguyên tố kim loại chuyển tiếp chiếm ưu thế tuyệt đối với hàm lượng 96,30 at.%, trong khi Ni và Mn không được phát hiện. Ngoài ra, một lượng nhỏ các nguyên tố P, S, Ti và Fe cũng được ghi nhận. Thành phần nguyên tố này phù hợp với vật liệu cathode LiCoO₂ (LCO), vốn là loại vật liệu cathode phổ biến trong pin LIB sử dụng cho các thiết bị điện tử như máy tính xách tay.

Trong khi đó, mẫu PB cũng cho thấy sự hiện diện đồng thời của ba kim loại chuyển tiếp Ni, Mn và Co với hàm lượng lần lượt là 51,90 at.%, 24,32 at.% và 20,26 at.%. Ngoài ra, các nguyên tố phụ như P, S và Ca cũng được phát hiện với hàm lượng nhỏ. Tỷ lệ mol Ni : Mn : Co được xác định khoảng 5 : 2,3 : 2, cho thấy vật liệu cathode

của mẫu PB cũng thuộc hệ NMC và có thành phần gần với NMC532.

Như vậy, kết quả XRF phù hợp với các kết quả thu được từ phân tích SEM–EDX, trong đó hai mẫu SLB và PB chứa đồng thời các kim loại chuyển tiếp Ni, Mn và Co, đặc trưng cho vật liệu cathode hệ NMC, trong khi mẫu LB chủ yếu chứa Co, đặc trưng cho vật liệu LiCoO₂.

3.4. Phân tích ICP–MS

Hàm lượng các kim loại trong vật liệu cathode được xác định bằng phương pháp khối phổ plasma cảm ứng cao tần (ICP–MS), kết quả được trình bày trong Bảng 3. Phương pháp này cho phép định lượng chính xác các nguyên tố kim loại trong mẫu sau quá trình phá mẫu axit.

Bảng 3. Hàm lượng kim loại trong vật liệu cathode xác định bằng ICP–MS

Nguyên tố	SLB (mg/g)	LB (mg/g)	PB (mg/g)
Li	32,05	27,28	28,42
Ni	135,15	0,53	114,26
Mn	59,76	0,21	48,49
Co	52,00	159,03	43,11
Fe	5,03	1,63	1,92
Al	6,33	6,18	7,63
Cu	22,05	0,43	0,23
Tỉ lệ mol Ni : Mn : Co	5,2 : 2,4 : 2	Co chiếm ưu thế	5,3 : 2,4 : 2
Định danh cathode	NMC gần 532	LiCoO ₂ (LCO)	NMC gần 532

Kết quả cho thấy mẫu SLB chứa hàm lượng đáng kể các kim loại chuyển tiếp Ni, Mn và Co với nồng độ lần lượt là 135,15 mg/g, 59,76 mg/g và 52,00 mg/g. Ngoài ra, mẫu còn chứa các nguyên tố khác như Li, Fe, Al và Cu với hàm lượng thấp hơn. Từ các giá trị này, tỷ lệ mol Ni : Mn : Co được tính toán xấp xỉ 5,2 : 2,4 : 2, cho thấy vật liệu

cathode của mẫu SLB thuộc hệ Li(Ni,Mn,Co)O₂ với thành phần gần với NMC532.

Đối với mẫu LB, hàm lượng Co được xác định ở mức rất cao (159,03 mg/g), trong khi hàm lượng Ni và Mn chỉ ở mức vết (0,53 mg/g và 0,21 mg/g). Thành phần này cho thấy Co là kim loại chuyển tiếp chiếm ưu thế trong vật liệu

cathode của mẫu LB. Kết quả này phù hợp với vật liệu LiCoO_2 , vốn là loại cathode phổ biến trong pin LIB sử dụng cho máy tính xách tay.

Trong khi đó, mẫu PB cũng cho thấy sự hiện diện của ba kim loại chuyển tiếp Ni, Mn và Co với hàm lượng lần lượt 114,26 mg/g, 48,49 mg/g và 43,11 mg/g. Tỷ lệ mol Ni : Mn : Co được tính toán khoảng 5,3 : 2,4 : 2, cho thấy vật liệu cathode của mẫu PB cũng thuộc hệ NMC và có thành phần gần với NMC532.

Nhìn chung, kết quả ICP–MS phù hợp với các kết quả thu được từ các phương pháp phân tích SEM–EDX và XRF, trong đó hai mẫu SLB và PB chứa đồng thời các kim loại chuyển tiếp Ni, Mn và Co, đặc trưng cho vật liệu cathode hệ NMC, trong khi mẫu LB chủ yếu chứa Co, đặc trưng cho vật liệu LiCoO_2 . Mặc dù tỷ lệ mol Ni–Mn–Co xác định bằng SEM–EDX có sự sai khác nhất định so với các giá trị thu được từ XRF và ICP–MS, xu hướng thành phần của các mẫu vẫn nhất quán giữa các phương pháp phân tích. Sự sai khác này chủ yếu xuất phát từ bản chất bán định lượng của phương pháp SEM–EDX, vốn chỉ phản ánh thành phần nguyên tố tại vùng bề mặt được khảo sát, trong khi XRF và đặc biệt là ICP–MS cung cấp thông tin định lượng đại diện hơn cho toàn bộ mẫu. Do độ chính xác định lượng cao của phương pháp ICP–MS, các tỷ lệ mol Ni–Mn–Co thu được từ phép đo này được sử dụng làm cơ sở chính để định danh loại vật liệu cathode trong các mẫu pin LIB thải.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu cathode từ ba nguồn pin LIB thải gồm pin từ đèn năng lượng mặt trời, pin từ máy tính xách tay và pin từ sạc dự phòng đã được thu hồi và đặc trưng bằng các phương pháp XRD, SEM–EDX, XRF và ICP–MS. Kết quả XRD cho thấy cả ba mẫu đều có cấu trúc tinh thể dạng lớp đặc trưng của các oxide kim loại chuyển tiếp sử dụng làm cathode trong pin LIB. Phân tích SEM–EDX cho thấy các mẫu SLB và PB chứa đồng thời các kim loại

chuyển tiếp Ni, Mn và Co, trong khi mẫu LB chủ yếu chứa Co. Kết quả XRF và ICP–MS tiếp tục xác nhận sự khác biệt về thành phần kim loại giữa các mẫu. Tỷ lệ mol Ni : Mn : Co của các mẫu SLB và PB được xác định và cho thấy các vật liệu này thuộc hệ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ với thành phần gần với NMC532. Trong khi đó, mẫu LB có hàm lượng Co chiếm ưu thế, đặc trưng cho vật liệu LiCoO_2 (LCO). Các kết quả thu được cung cấp cơ sở khoa học quan trọng cho việc phân loại và định hướng các quá trình tái chế kim loại có giá trị từ pin LIB thải trong các nghiên cứu tiếp theo.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong nhiệm vụ mã số NCUD.05-2025.34.

Tài liệu tham khảo

- [1] Adebajo, I. T., Eko, J., Agbeyegbe, A. G., Yuk, S. F., Cowart, S. V., Nagelli, E. A., Burpo, F. J., Allen, J. L., Tran, D. T., Bhattarai, N., Shah, K., Hwang, J.-Y., & Sun, H. H. (2025). "A comprehensive review of lithium-ion battery components degradation and operational considerations: A safety perspective". *Energy Adv.*, **4**, 820–877. DOI: 10.1039/D5YA00065C.
- [2] Ngoy, K. R., Lukong, V. T., Yoro, K. O., Makambo, J. B., Chukwuati, N. C., Ibegbulam, C., Eterigho-Ikelegbe, O., Ukoba, K., & Jen, T.-C. (2025). "Lithium-ion batteries and the future of sustainable energy: A comprehensive review". *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **223**, 115971. DOI: 10.1016/j.rser.2025.115971.
- [3] Ali, A., Afrin, S., Asif, A. H., Arafat, Y., & Azhar, M. R. (2025). "A comprehensive review on the recovery of lithium from lithium-ion batteries and spodumene". *J. Environ. Manage.*, **391**, 126512. DOI: 10.1016/j.jenvman.2025.126512.
- [4] Rao, K. D., Rao, K. D., Pavani, P., Prasad, K. V. S. R., Indira, D., & Phaniteja, B. (2025). "A critical review on lithium ion battery modeling, battery management system and thermal runaway issues". *Electr. Eng.*, **107**, 11471–11507. DOI: 10.1007/s00202-025-03102-x.
- [5] Nasajpour-Esfahani, N., Garmestani, H., Bagheritabar, M., Jasim, D. J., Toghraie, D., Dadkhah, S., & Firoozeh, H. (2024). "Comprehensive review of lithium-ion battery materials and development challenges". *Renew.*

- Sustain. Energy Rev., **203**, 114783. DOI: 10.1016/j.rser.2024.114783.
- [6] Lucas, M., Monteiro, I., Pinto, R. S., Serra, J. P., Barbosa, J. C., Lanceros-Mendez, S., Costa, C. M., & Gonçalves, R. (2025). "Characterization methods for lithium-ion batteries". In *Nanostructured Lithium-Ion Batter. Mater.* (pp. 65–84). Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-443-13338-1.00013-7.
- [7] Jumari, A., Setyawati, R. B., Sudaryanto, Hakam, M., & Purwanto, A. (2026). "Single crystal NMC532 from mixed hydroxide precipitate in acetic acid for stable and high discharge rate lithium-ion battery". *Next Mater.*, **10**, 101411. DOI: 10.1016/j.nxmater.2025.101411.
- [8] Farooq, H., & Bandyopadhyay, S. (2025). "Material characterization of NMC black mass from end-of-life lithium-ion batteries for enhanced recycling strategies". *Mater. Adv.*, **6**, 7866–7883. DOI: 10.1039/D5MA00545K.
- [9] Wu, K., Li, Q., Chen, M., Chen, D., Wu, M., Hu, Z., Li, F., & Xiao, X. (2018). "Improving the cycling performance, rate capacity, and thermal stability of LiCoO₂ by doping high-valence ions into the Li⁺ site". *J. Solid State Electrochem.*, **22**, 3725–3734. DOI: 10.1007/s10008-018-4046-4.
- [10] Antil, B., Olhan, S., & Vander Wal, R. L. (2025). "Production of graphitic carbon from renewable lignocellulosic biomass source". *Minerals*, **15**, 262. DOI: 10.3390/min15030262.
- [11] Nuriskasari, I., Syahrial, A. Z., Ivandini, T. A., Sumboja, A., Priyono, B., Yan, Q., Destyorini, F., & Priyono, S. (2024). "Synthesis of graphitic carbon from empty palm oil fruit bunches through single-step graphitization process using K₂FeO₄-KOH catalyst as lithium ion battery anode". *Results Eng.*, **24**, 103273. DOI: 10.1016/j.rineng.2024.103273.
- [12] Choi, S., Yang, I., Lee, B., Kim, T. H., Park, S.-M., & An, J.-C. (2025). "Toward circular carbon: Upcycling coke oven waste into graphite anodes for lithium-ion batteries". *Batteries*, **11**, 365. DOI: 10.3390/batteries11100365.
- [13] Jeong, S., Park, S., Beak, M., Park, J., Sohn, J.-S., & Kwon, K. (2021). "Effect of residual trace amounts of Fe and Al in Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ cathode active material for the sustainable recycling of lithium-ion batteries". *Materials (Basel)*, **14**, 2464. DOI: 10.3390/ma14092464.
- [14] van de Ven, J. J. M. M., Yang, Y., & Abrahams, S. T. (2024). "A closer look at lithium-ion batteries in E-waste and the potential for a universal hydrometallurgical recycling process". *Sci. Rep.*, **14**, 16661. DOI: 10.1038/s41598-024-67507-7.
- [15] Loghavi, M. M., Nahvibayani, A., Moghim, M. H., Babaiee, M., Baktashian, S., & Egra, R. (2022). "Electrochemical evaluation of LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂, LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂, and LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ cathode materials for lithium-ion batteries: From half-coin cell to pouch cell". *Monatshefte Für Chemie - Chem. Mon.*, **153**, 1197–1212. DOI: 10.1007/s00706-022-02995-9.