

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU MnO_2 /GRAPHENE COMPOSITE VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC DƯƠNG CHO PIN KIM LOẠI Zn

Đến tòa soạn 10-05-2024

Trần Thị Hương Giang^{1*}, Nguyễn Ngọc Khánh², Tạ Bảo Châu², Đoàn Tiến Phát³,
Trần Thị Kim Chi¹

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

² Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

³ Học viện kỹ thuật quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, Cổ Nhuế 1, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

*Email: giangtth@ims.vast.ac.vn

SUMMARY

RESEARCH ON THE FABRICATION OF MnO_2 /GRAPHENE COMPOSITE MATERIALS AND CAPABILITY OF APPLICATION AS CATHODE MATERIALS FOR ZINC METAL BATTERIES

This report presents the synthesis of MnO_2 by the chemical precipitation method and graphene oxide by improved Hummers' method. Graphene was produced by reducing graphene oxide. TEM observation and X-ray diffraction confirmed that the synthesized MnO_2 has a nanorod form with an $\alpha\text{-MnO}_2$ structure. Graphene oxide formation was verified through Raman scattering spectroscopy with two characteristic peaks at 1344 cm^{-1} and 1591 cm^{-1} . When combining MnO_2 with graphene to form a cathode for zinc-ion batteries, the results indicated the potential of this composite as a cathode, showing an initial specific capacity of 40 mAh/g after 3 cycles.

Keywords: MnO_2 , graphene, positive electrode materials, multivalent metal ion battery

1. GIỚI THIỆU

Đời sống con người cần năng lượng. Do đó, các nghiên cứu chế tạo và phát triển các nguồn năng lượng luôn được quan tâm cùng với thời gian. Trong đó, pin là dạng nguồn năng lượng đang được sử dụng phổ biến trong đời sống hàng ngày để cung cấp năng lượng cho các thiết bị cá nhân như laptop, điện thoại thông

minh, xe điện, hay cho những trạm tích trữ năng lượng để đảm bảo an toàn lưới điện... Sau khi ra mắt thị trường cách đây ba thập kỷ, pin sạc lithium ion (LIB) đã thu hút được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu vì mật độ dự trữ năng lượng cao và độ bền chu kỳ sạc/xả cao. Cho đến nay, pin LIB và pin axit chì (LAB) đang thống trị thị trường thiết bị lưu trữ năng

lượng cho điện tử tiêu dùng, xe ô tô, hệ thống cấp điện liên tục, viễn thông cũng như dự trữ năng lượng tái tạo [1-4]. Tuy nhiên, do nhu cầu tiêu dùng có sử dụng LIBs ngày càng cao, và chắc chắn còn tăng vọt do nhu cầu sử dụng ô tô điện gần đây, nên nguồn cung cấp nguyên tố Li trở nên một thách thức lớn cho ngành sản xuất pin. Để có thể đạt được mật độ dự trữ năng lượng cao hơn, các nghiên cứu khám phá về công nghệ “vượt ra ngoài pin Li-ion”, chẳng hạn như pin Li-O₂ và Li-S hay pin dựa trên các ion kim loại khác đã được thúc đẩy. Có nhiều dự đoán cho một bước nhảy vọt của công nghệ pin để đạt được khả năng dự trữ năng lượng lớn cũng như tính an toàn, tiết kiệm chi phí và thân thiện với môi trường. Trong đó pin sạc của các kim loại đa hóa trị với các vật liệu cathode vô cơ lai hóa graphene nổi bật như là một thể hệ pin hứa hẹn sẽ là các lựa chọn thay thế cho LIB và LAB do chi phí thấp và sự phong phú của các kim loại đa hóa trị.

Vật liệu điện cực dương trong pin ion kẽm đã được nhóm của Chunshen Wang (Đại học Công nghệ Nam Trung Quốc, Trung Quốc) nghiên cứu chế tạo vật composite trên cơ sở MnO₂ và vải cacbon (MnO₂/CFP) [5], vật liệu cung cấp dung lượng riêng đạt 300 mAh/g tại mật độ dòng 90 mA/g (0,3 C) trong khoảng thế từ 1 - 1,8 V; duy trì 90 % dung lượng sau 300 chu kỳ tại mật độ dòng 1,3 C. Đặc trưng điện hóa của vật liệu tương đương với ắc-quy liti-ion, tuy nhiên điện áp làm việc thấp (vùng làm việc chính là 1,2 V). Nhóm nghiên cứu của Sonti Khamsanga (Đại học Chulalongkorn, Thái Lan) đã sử dụng vật liệu δ-MnO₂ ứng dụng làm điện cực cathode trong pin ion kẽm [6]. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, δ-MnO₂ cho phép chèn/chiết các ion Zn²⁺ thuận nghịch và thể hiện khả năng lưu trữ cao của các ion Zn²⁺. Tuy nhiên, độ dẫn kém của δ-MnO₂, cũng như các dạng tinh thể khác,

làm hạn chế các ứng dụng tiềm năng của nó. Để khắc phục nhược điểm này, Sonti Khamsanga đã tổng hợp δ-MnO₂ với cấu trúc bông nano trên nền graphit vảy than chì (δ-MnO₂/graphit). Pin ion kẽm sử dụng catốt δ-MnO₂/graphit thể hiện công suất xả ban đầu cao là 235 mAh/g ở mật độ dòng điện 200 mA/g, cao hơn nhiều so với δ-MnO₂ (130 mAh/g tại mật độ dòng 200 mA/g). Kết quả thu được mở đường cho việc cải thiện tính dẫn điện của MnO₂ bằng cách sử dụng chất hỗ trợ vảy than chì.

Ở trong nước, nhóm tác giả Nguyễn Mạnh Tường và cộng sự [7] đã tổng hợp hỗn hợp GO/MnO₂ dựa trên tiền chất oxide graphene và các hạt nano MnO₂ bằng phương pháp kết tủa. Hỗn hợp thu được tiếp tục được sử dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ các ion kim loại nặng từ dung dịch nước như Pb(II), Cu(II), Ni(II). Kết quả của họ đã chứng minh rằng vật liệu tổ hợp GO/MnO₂ thể hiện khả năng hấp phụ tốt ion kim loại nặng với dung lượng hấp phụ cực đại là 333,3 mg/g; 208,3 mg/g và 99,0 mg/g tương ứng cho Pb(II), Ni(II) và Cu(II). Một số nhóm khác đã chế tạo vật liệu điện cực ứng dụng làm siêu tụ điện. Nhóm tác giả Trần Viết Thứ và cộng sự [8] đã phát triển một loại polymer dẫn polypyrrole Ppy trên nền tổ hợp vật liệu lai hóa graphen - MnFe₂O₄. Do đó sự kết hợp giữa Ppy và tổ hợp vật liệu graphene - MnFe₂O₄ làm tăng hiệu suất điện dung cao và tính ổn định của vật liệu.

Việc nghiên cứu về vật liệu tổ hợp MnO₂/graphene làm vật liệu điện cực dương trong nước chưa có nhiều nhóm tác giả quan tâm, chủ yếu dùng tổ hợp vật liệu này để hấp phụ các kim loại nặng [7,8]. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu chế tạo vật liệu MnO₂ bằng phương pháp kết tủa hóa học; graphene được chế tạo bằng cách khử graphene oxit. Hai vật liệu MnO₂ và graphene sau

đó được tổ hợp với nhau để thử nghiệm làm điện cực dương trong pin ion kim loại kẽm (Zn). Kết quả bước đầu cho thấy khả năng làm điện cực dương trong pin kim loại đa hóa trị kẽm của tổ hợp này khi dung lượng riêng đạt hơn 40mAh/g sau 3 chu kỳ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

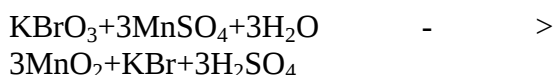
2.1.1. Hóa chất

KMnO₄, KBrO₃, MnCl₂, MnSO₄, H₂SO₄, H₃PO₄, H₂O₂, NaHCO₃, HI, C₃H₇OH (IPA), C₂H₅OH (ethanol), CH₃COOH (axit axetic) (các hóa chất có nguồn gốc từ Trung Quốc), than chì dạng vảy, nước cất 2 lần.

2.1.2. Tổng hợp vật liệu MnO₂

KBrO₃ và MnSO₄ được trộn theo tỷ lệ 1:3, khuấy trong 6 giờ tại 40 °C. Sau khi kết thúc thí nghiệm thu được kết tủa MnO₂ màu đen. Sản phẩm được lọc rửa nhiều lần trong nước cất để loại bỏ các tạp chất, sau đó được sấy khô 80 độ trong 12 giờ.

Phản ứng diễn ra theo phương trình:



2.1.3. Tổng hợp vật liệu graphene oxit (GO)

60 ml H₂SO₄, 6,5 ml H₃PO₄ và 6,5 g bột than chì dạng vảy được đưa vào bình ba cổ, khuấy trong 10 phút. Sau đó KMnO₄ được thêm từ từ vào bình và khuấy mạnh (trong điều kiện nước đá) thu được dung dịch màu xanh đen. Nâng nhiệt độ phản ứng đến 50 °C và khuấy liên tục trong 12 giờ, dung dịch chuyển màu tím xám. Giảm nhiệt độ phản ứng xuống 5 °C bằng cách ngâm vào đá lạnh. Tiếp tục rót từ từ 120 ml nước vào bình phản ứng, dung dịch chuyển màu nâu đen. Sau đó, thêm H₂O₂ dung dịch sẽ chuyển sang vàng cam.

GO thu được được rửa bằng nước cất trong màng điện di.

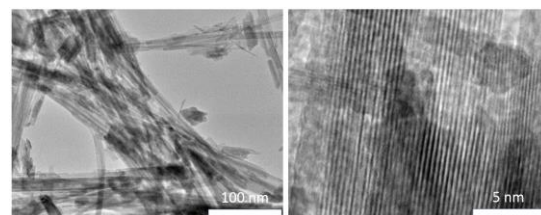
Graphene thu được bằng cách khử GO bằng phương pháp khử hóa học sử dụng axit axetic. Cho 0,2g graphene oxit phân tán trong 75ml axit axetic, rung siêu âm trong 1 giờ. Thêm từ từ HI, tiếp tục siêu âm trong vòng 30 phút. Nâng nhiệt độ lên 60°C, khuấy mạnh trong 40 giờ. Cuối cùng, dung dịch NaHCO₃ được thêm vào để trung hòa lượng axit dư. Sấy khô thu được graphene

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hình thái của vật liệu MnO₂, GO và graphene và được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (JEM 2100 Jeol, Nhật Bản). Cấu trúc của vật liệu được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD-Equinox5000), phương pháp quang phổ tán xạ Raman (Xplora Plus, Horiba). Hiệu suất điện hóa của vật liệu MnO₂ kết hợp graphene được đánh giá thông qua phương pháp nạp xả dòng không đổi (GCD), trên thiết bị phóng điện tự động Neware.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

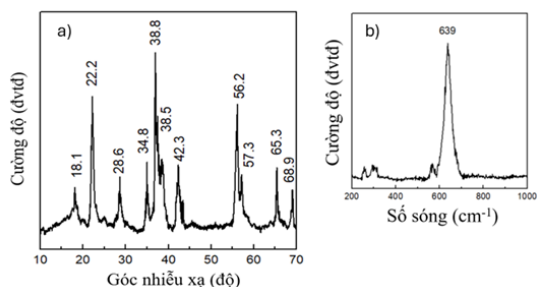
Hình 1 là ảnh TEM của MnO₂ ở các độ phóng đại khác nhau. Kết quả cho thấy MnO₂ có dạng thanh, bề rộng trong khoảng (13-20) nm, chiều dài thanh cỡ (200-300) nm. Khoảng cách mặt mạng 0.49 nm tương đương mặt phẳng mạng (110) điển hình của MnO₂.



Hình 1. Ảnh TEM của mẫu MnO₂

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ Raman của MnO₂ chế tạo được. Kết quả hình 2a cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 22°, 28°, 34°, 38°, 42°, 56°,

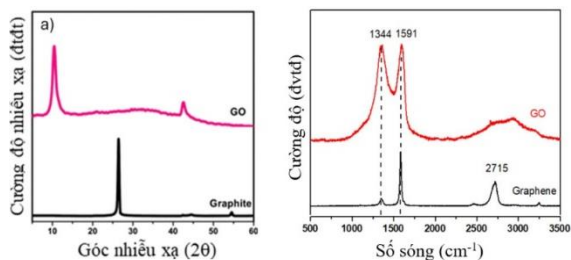
65⁰, 68⁰ đặc trưng cho cấu trúc α -MnO₂. Các đỉnh này tương ứng với mặt phẳng (213), (211), (122), (110), (111), (200), (221), (211) theo thẻ chuẩn JCPDS 44-0141 [9-11].



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X (a) và phổ tán xạ Raman (b) của vật liệu MnO₂

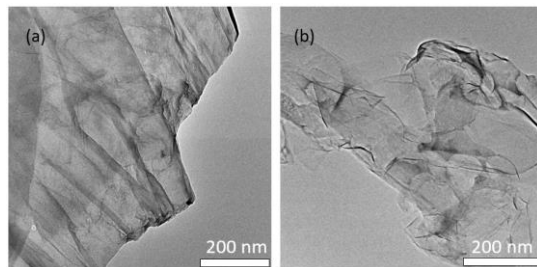
Phổ tán xạ Raman (hình 2b) cho thấy một đỉnh sắc nét ở 639 cm⁻¹ được quy cho là các dao động kéo giãn Mn–O đối xứng của bát diện MnO₆ trong MnO₂ [12-14].

Giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu của GO, graphite (than chì dạng vẩy) như trong Hình 3a cho thấy đỉnh nhiễu xạ tại góc 2 θ =10,5⁰ tương ứng với mặt phẳng mạng (001) của graphene oxit (GO). Phổ tán xạ Raman (hình 3b) của GO chế tạo bằng phương pháp Hummer cải tiến, sử dụng màng điện di để lọc rửa, sấy lạnh ở nhiệt độ -93 ⁰C xuất hiện các đỉnh G (tại 1344 cm⁻¹) và đỉnh D (tại 1591 cm⁻¹) đặc trưng cho các mode dao động GO [15-17]. Với mẫu graphene còn xuất hiện thêm đỉnh 2D (tại 2715 cm⁻¹) của graphene. Tỷ lệ giữa các đỉnh D và đỉnh G hay tỷ lệ giữa đỉnh G và đỉnh 2D trong phổ tán xạ Raman là minh chứng rõ ràng cho việc hình thành graphene.



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X (a) và Phổ tán xạ Raman (b) của vật liệu GO

Ảnh TEM phân giải cao của các mẫu GO và graphene thể hiện trên hình 4. Kết quả cho thấy sự thay đổi rất rõ ràng về hình dạng màng từ GO (màng dày nhiều lớp) cho tới khi vật liệu graphene được hình thành (các lớp mỏng hơn, một số vị trí còn cho thấy một vài lớp nguyên tử cacbon). MnO₂ và graphene sau khi chế tạo thành công được thử nghiệm làm điện cực dương.



Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao của các mẫu GO (a) và graphene (b)

Để có thể kiểm tra khả năng làm điện cực, qui trình làm điện cực dương và điện cực âm được thực hiện, trong đó điện cực dương được chế tạo bằng cách trộn MnO₂, graphene, PVDF (Polyvinylidene fluoride) với tỉ lệ về khối lượng là 8:1:1. Hỗn hợp này được nghiền trộn đều bằng cối mã nã. Sau đó một lượng nhỏ dung môi NMP (N-Methylpyrrolidone) được thêm vào và trộn đều đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất. Hỗn hợp này được phủ lên trên bề mặt bản cực bằng Ni-foam (đã được chuẩn bị trước), sau đó được sấy chân không trong 12 giờ, thu được điện cực dương. Điện cực dương được cách ly với điện cực âm, sau đó dung dịch điện ly được thêm vào cho đến khi ngập 2 điện cực.

Đánh giá hiệu suất điện hóa của vật liệu chế tạo được và khả năng làm điện cực dương trong pin ion kim loại đa hóa trị kẽm, phương pháp nạp xả dòng không đổi (GCD) được sử dụng. Kết quả phép đo nạp xả dòng không đổi (GCD) của 3 chu kì đầu tiên với mẫu MnO₂/graphene được thể hiện trong hình 5. Dung lượng riêng

của 3 chu kỳ đầu tiên của mẫu $\text{MnO}_2/\text{graphene}$ thứ nhất (M1) lần lượt là 66,5; 44,7 và 35,7 mAh g^{-1} (hình 5a). Dung lượng riêng của 3 chu kỳ đầu tiên của mẫu $\text{MnO}_2/\text{graphene}$ thứ hai (M2) lần lượt là 55,8; 44,4 và 43,7 mAh g^{-1} (hình 5b). Mẫu M1 có dung lượng cao nhất ở chu kỳ 1 với 66,5 mAh g^{-1} , tuy nhiên lại sụt giảm dung lượng nhanh chóng ở các chu kỳ 2 và 3. Mẫu M2 có dung lượng ở chu kỳ 1 thấp hơn so với mẫu M1 khi chỉ đạt 55,8 mAh g^{-1} , tuy nhiên khi sang đến chu kỳ 2 và 3 thì giữ được sự ổn định về dung lượng. Điều này có thể thấy xu hướng mẫu M2 sẽ có tính chu kỳ ổn định hơn so với mẫu M1.

Tuy nhiên, kết quả này so sánh với các mẫu tương tự trong các nghiên cứu trước đây thì còn khá khiêm tốn. Trong báo cáo của mình, Ning Zhang và các cộng sự đã chế tạo được mẫu MnO_2 sử dụng trong pin Zn-ion có dung lượng đạt được là 120 mAh g^{-1} cùng với hệ dung dịch điện ly ($\text{ZnSO}_4 + \text{MnSO}_4$), còn với dung dịch điện ly là ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 + \text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) dung lượng còn đạt được là 275 mAh g^{-1} [18]. Kết quả này chứng tỏ, quá trình chế tạo

vật liệu, cũng như quá trình chuẩn bị điện cực và chế tạo pin cần được cải thiện thêm trong, để đạt được kết quả cao hơn. Mặc dù vậy với những kết quả ban đầu này cho thấy khả năng làm điện cực dương của $\text{MnO}_2/\text{graphene}$ composite cho pin ion kim loại kẽm (Zn).

4. KẾT LUẬN

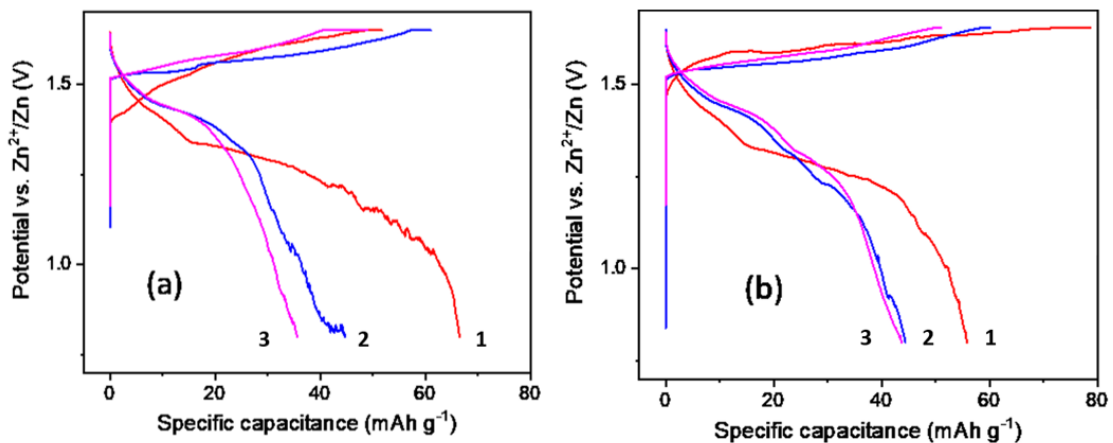
Chúng tôi đã chế tạo được vật liệu MnO_2 bằng phương pháp kết tủa hóa học và graphene oxit bằng phương pháp Humer cải tiến. Graphene được tạo thành bằng cách khử graphene oxit. Các kết quả khi tổ hợp MnO_2 với graphene làm điện cực dương cho pin ion kim loại kẽm đã cho thấy khả năng làm điện cực dương của tổ hợp này với kết quả bước đầu: dung lượng riêng 40 mAh/g sau 3 chu kỳ.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả cảm ơn đề tài ĐTĐLCN.60/22 đã tài trợ kinh phí nghiên cứu.

CAM KẾT

Các tác giả xin cam đoan đây là công trình chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.



Hình 5. Dung lượng riêng của 3 chu kỳ của mẫu M1 (a) và mẫu M2 (b)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Huang J, Boles S-T. and Tarascon J- M, (2022). Sensing as the key to battery lifetime and sustainability. *Nat Sustain*, 5, 194-204.

[2] Njema G-G, Ouma R. B-O, và Kibet J-K, (2024). A Review on the Recent Advances in Battery Development and Energy Storage Technologies. *Journal of Renewable Energy*, 1-35.

- [3] Tan S, Payne D-J, Hallett J P and Kelsall G-H, (2019). Developments in electrochemical processes for recycling lead–acid batteries. *Curr Opin Electrochem*, **16**, 83-89.
- [4] Cui C, Ji X, Wang P-F, Xu G-L, Chen L, Chen J, Kim H, Ren Y, Chen F, Yang C, Fan X, Luo C, Amine K and Wang C, (2020). Integrating Multiredox Centers into One Framework for High-Performance Organic Li-Ion Battery Cathodes. *ACS Energy Lett*, **5**, 224-231.
- [5] Sun W, Wang F, Hou S, Yang C, Fan X, Ma Z, Gao T, Han F, Hu R, Zhu M and Wang C, (2017). Zn/MnO₂ Battery Chemistry With H⁺ and Zn²⁺ Coinsertion. *J Am Chem Soc*, **139**, 9775-9778.
- [6] Khamsanga S, Pornprasertsuk R, Yonezawa T, Mohamad A-A & Kheawhom S, (2019). δ -MnO₂ nanoflower/graphite cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries. *Volume Scientific Reports*, **9**, 8441-8450.
- [7] Hoàng Thị Chi, (2016). Nghiên cứu chế tạo vật liệu nanocomposit Graphen Oxit/MnO₂ và ứng dụng để xử lý một số kim loại nặng trong môi trường nước. Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên-Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [8] Trần Việt Thu, (2019). Mesoporous carbon, vanadium pentoxide and prussian blue for energy storage: a preliminary study. *Electrochim Acta*, **314**, 151-160.
- [9] Devi R, Kumar V, Kumar S, Bulla M, Sharma S và Sharma A, (2023). Electrochemical Analysis of MnO₂ (α , β , and γ)-Based Electrode for High-Performance Supercapacitor Application. *Applied Sciences*, **13(13)**, 7907-7919.
- [10] Young M-J, Holder A-M, George S-M . Musgrave C-B, (2015). Charge Storage in Cation Incorporated α -MnO₂. *Chemistry of Materials*, **27**, 1172-1180.
- [11] Huang X, Cui W, Yu J, Lu S, và Liao X, (2022). Preparation of Mesoporous MnO₂ Catalysts with Different Morphologies for Catalytic Ozonation of Organic Compounds. *Catalysis Letters*, **152(5)**, 1441-1450.
- [12] Sannasi V, & Subbian K, (2020). Influence of Moringa oleifera gum on two polymorphs synthesis of MnO₂ and evaluation of the pseudo-capacitance activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31(19)**, 17120-17132.
- [13] Zhang J, Li Y, Wang L, Zhang C, & He H. (2015). Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures. *Catalysis Science & Technology*, **5(4)**, 2305-2313.
- [14] Nehru L, Chinnathambi S, Fazio E, Neri F, Leonardi S G, Bonavita A, & Neri G, (2020). Electrochemical Sensing of Serotonin by a Modified MnO₂-Graphene Electrode. *Biosensors*, **10(4)**, 33-45.
- [15] Alkhrouzaam A, Abdelrazeq H, Khraisheh M, AlMomani F, Hameed B-H, Hassan M-K, Al-Ghouti M-A, Selvaraj R, (2022). Spectral and Structural Properties of High-Quality Reduced Graphene Oxide Produced via a Simple Approach Using Tetraethylenepentamine. *Nanomaterials*, **12**, 1240-1255.
- [16] Du Z, Chen X, Zhang Y, Que X, Liu P, Zhang X, Ma H-L, và Zhai M, (2020). One-Pot Hydrothermal Preparation of Fe₃O₄ Decorated Graphene for Microwave Absorption. *Materials*, **13(14)**, 3065-3077.
- [17] Gong, Y., Li, D., Fu, Q., & Pan, C, (2015). Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International*, **25(5)**, 379-385.
- [18] Zhang N, Cheng F, Liu J, Wang L, Long X, Liu X, Chen J, (2017). Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities. *Nature Communications*, **8(1)**, 405-414.