Ảnh hưởng của phụ gia S^{2-} lên đặc trưng điện hóa của vật liệu tổ hợp Fe_3O_4/C

Lê Quang Phong[1], Nguyễn Văn Hợp[2], Trịnh Tuấn Anh[3], Vũ Mạnh Thuần[4], Doãn Hà Thắng[4], Bùi Thị Hằng[5*]

[1]Khoa Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bạch Mai, Hà Nội, Việt Nam
[2]Nhà máy sản xuất pin, Tổ hợp nhà máy VinFast, đặc khu Cát Hải, TP Hải Phòng, Việt Nam
[3]Trường Đại học Điện lực, 235 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam
[4]Văn phòng Ủy ban Vũ trụ Việt Nam, 113 Trần Duy Hưng, phường Yên Hòa, Hà Nội, Việt Nam
[5]Khoa Vật liệu Điện tử và Linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bạch Mai, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 30/12/2024; ngày chuyển phản biện 2/1/2025; ngày nhận phản biện 19/1/2025; ngày chấp nhận đăng 25/1/2025

Tóm tắt:

Vật liệu ôxit sắt có nhiều trên Trái Đất, được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, trong đó có sản xuất pin sắt/khí. Trong nghiên cứu này, nano ôxit sắt Fe_3O_4 được sử dụng làm vật liệu hoạt động điện hóa, nano carbon acetylene black (AB) dùng làm chất phụ gia tăng độ dẫn điện để chế tạo vật liệu tổ hợp Fe_3O_4/AB, ứng dụng làm điện cực âm trong pin sắt/khí. Chất phụ gia trên cơ sở S^{2-} được kết hợp vào điện cực và chất điện ly để nghiên cứu ảnh hưởng của chúng đối với hiệu suất phóng - nạp của Fe_3O_4/AB. Đặc trưng điện hóa của điện cực tổ hợp Fe_3O_4/AB được khảo sát bằng phép đo quét thế vòng tuần hoàn và tổng trở điện hóa. Kết quả cho thấy, chất phụ gia chứa S^{2-} có ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực tổ hợp Fe_3O_4/AB. Sự có mặt của S^{2-} trong điện cực tổ hợp Fe_3O_4/AB làm tăng tốc độ phản ứng ôxy hóa - khử của sắt dẫn đến cải thiện dung lượng và hiệu suất phóng - nạp của điện cực. Vai trò quan trọng của chất phụ gia S^{2-} trong dung dịch điện ly được thể hiện qua việc cải thiện tính thụ động của điện cực sắt, hạn chế sinh khí hyđrô, tăng tốc độ phản ứng ôxy hóa - khử của sắt, do vậy cải thiện khả năng chu trình hóa và dung lượng của điện cực Fe_3O_4/AB.

Từ khóa: **điện cực tổ hợp Fe_3O_4/C, pin sắt/khí, vật liệu nano Fe_3O_4, vật liệu tổ hợp Fe_3O_4/C.**

Chỉ số phân loại: **2.4, 2.5**

Effect of S^{2-} additives on electrochemical properties of Fe_3O_4/C composite materials

Quang Phong Le[1], Van Hop Nguyen[2], Tuan Anh Trinh[3], Manh Thuan Vu[4], Ha Thang Doan[4], Thi Hang Bui[5*]

[1]School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Mai Ward, Hanoi, Vietnam
[2]Battery Factory, VinFast Factory Complex, Cat Hai Special Zone, Hai Phong City, Vietnam
[3]Electric Power University, 235 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam
[4]Vietnam Space Committee, Ministry of Science and Technology, 113 Tran Duy Hung Street, Yen Hoa Ward, Hanoi, Vietnam
[5] Department of Electronic Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Mai Ward, Hanoi, Vietnam

Received 30 December 2024; received 19 January 2025; accepted 25 January 2025

Abstract:

Iron oxide materials are abundant on Earth and are widely used in various fields, including iron/air batteries. In this study, iron oxide (Fe_3O_4) nanomaterials are employed as electrochemically active materials, while acetylene black (AB) carbon nanomaterials serve as electrode additives to fabricate Fe_3O_4/AB composites for use as negative electrodes in iron/air batteries. S^{2-} based additives are incorporated into both the electrode and the electrolyte to examine their effects on the charge - discharge performance of Fe_3O_4/AB. The electrochemical properties of the Fe_3O_4/AB composite electrodes are evaluated through the cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results indicate that the S^{2-} additives significantly influence the electrochemical performance of the Fe_3O_4/AB composite electrode. The presence of S^{2-} in the Fe_3O_4/AB composite electrode enhances the rate of iron redox reactions, thereby improving the capacity and charge - discharge efficiency of the Fe_3O_4/AB electrode. The S^{2-} additive in the electrolyte solution plays a crucial role by improving the passivation of the iron electrode, reducing hydrogen evolution, and accelerating iron redox reactions, thereby enhancing the cycleability and capacity of the Fe_3O_4/AB electrode.

Keywords: **Fe_3O_4/C composite electrode, Fe_3O_4/C composite material, Fe_3O_4 nanomaterials, iron/air battery.**

Classification numbers: **2.4, 2.5**

[*]Tác giả liên hệ: Email: hang@itims.edu.vn, hang.buithi@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, ô nhiễm môi trường đang là vấn đề cấp bách cần giải quyết do ảnh hưởng nghiêm trọng đến cuộc sống con người và hệ sinh thái. Sự gia tăng khí thải từ các phương tiện giao thông sử dụng nguyên liệu hoá thạch là nguyên nhân chính gây ra ô nhiễm không khí, hiệu ứng nhà kính và biến đổi khí hậu. Trước thực trạng này, việc tìm kiếm những giải pháp bền vững là điều tất yếu. Sử dụng nguồn năng lượng tích trữ là một trong những giải pháp không thể bỏ qua. Pin sắt/khí gần đây được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu rộng rãi nhờ vào những ưu điểm của chúng so với các hệ pin khác như dung lượng và năng lượng lý thuyết cao, giá thành rẻ, thân thiện với môi trường [1, 2]. Tuy nhiên, với những hạn chế hiện có của điện cực sắt như sự hình thành lớp thụ động $Fe(OH)_2$ trong quá trình phóng và sự sinh khí H_2 đồng thời với phản ứng khử sắt gây ra sự suy giảm hiệu suất của pin [3, 4]. Do đó, việc tìm ra các giải pháp để cải thiện tình trạng này là rất cần thiết. Một số các nghiên cứu trước đã chỉ ra rằng, việc thay đổi cấu trúc điện cực, thay đổi vật liệu hoạt động điện cực ô xít sắt sẽ làm cải thiện hiệu suất của pin sắt/khí [4-8]. Mặc dù, đặc trưng điện hoá của điện cực sắt đã được cải thiện nhưng các nhược điểm của pin sắt/khí vẫn chưa khắc được phục triệt để. Có thể tăng hiệu suất phóng-nạp của điện cực sắt bằng cách thay đổi vật liệu hoạt động điện cực, thành phần điện cực, tỷ lệ các thành phần cấu thành điện cực, sử dụng chất phụ gia cho điện cực, phụ gia cho chất điện ly… Một số nghiên cứu khác đã sử dụng chất phụ gia S^{2-} vào vật liệu để cải thiện những nhược điểm mà điện cực sắt đang gặp phải [3, 4, 9-11]. Nano carbon là chất có độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt lớn, thường được chọn làm chất phụ gia điện cực để tăng độ dẫn điện của điện cực trong pin [12-14].

Trong nghiên cứu này, AB được sử dụng làm chất dẫn điện nhằm tăng độ dẫn điện của điện cực, trong khi Bi_2S_3 và K_2S được sử dụng như những chất phụ gia điện cực và phụ gia dung dịch điện ly tương ứng để cải thiện đặc trưng điện hóa của sắt. Việc kết hợp vật liệu tổ hợp Fe_3O_4/AB với Bi_2S_3 và K_2S trong nghiên cứu này được kỳ vọng sẽ giúp cải thiện tính chất điện hóa cũng như khắc phục những điểm còn tồn tại của điện cực âm trong pin sắt/khí.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

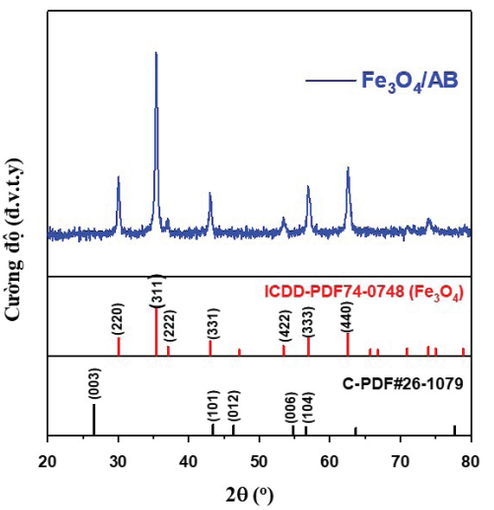
Bột Fe_3O_4 (Aldrich) được sử dụng làm vật liệu hoạt động điện cực và AB (Denki Kagaku Co. Ltd) được thêm vào làm chất phụ gia của điện cực để làm tăng độ dẫn điện của điện cực. Lá điện cực Fe_3O_4/AB được chế tạo bằng cách nghiền trộn bột Fe_3O_4 với AB và chất kết dính polytetraflouroethylene (PTFE; Daikin Co.) theo tỷ lệ khối lượng Fe_3O_4:AB:PTFE=45:45:10%, sau đó được cán mỏng với độ dày khoảng 0,1 cm. Lá điện cực Fe_3O_4/AB chứa 2% Bi_2S_3 cũng được chế tạo bằng cách tương tự. Điện cực nghiên cứu được cắt ra từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn mỏng với đường kính 1 cm, sau đó ép lên vật liệu dẫn dòng là lưới titan.

Hình thái học của vật liệu Fe_3O_4 được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Đặc trưng cấu trúc vật liệu Fe_3O_4/AB được nghiên cứu thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD).

Để nghiên cứu tính chất điện hoá của điện cực tổ hợp Fe_3O_4/AB trong dung dịch kiềm, phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện trên hệ AutoLab sử dụng cell 3 điện cực với Fe_2O_3/AB là điện cực làm việc (WE), Pt là điện cực đối (CE) và Hg/HgO là điện cực so sánh (RE). Dung dịch điện ly là KOH 8M hoặc KOH 8 M + K_2S 0,05 M. Các phép đo CV được thực hiện với tốc độ quét 1 mV/s và thế quét trong khoảng thế từ -1,3 đến -0,1 V. Phép đo phổ tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện trước và sau phép đo CV, cell được dừng ở điện thế mạch hở rồi thực hiện phép đo phổ tổng trở với dòng điện xoay chiều (AC) 10 mV và dải tần số từ 10^{-2} đến $2x10^5$ Hz.

3. Kết quả và bàn luận

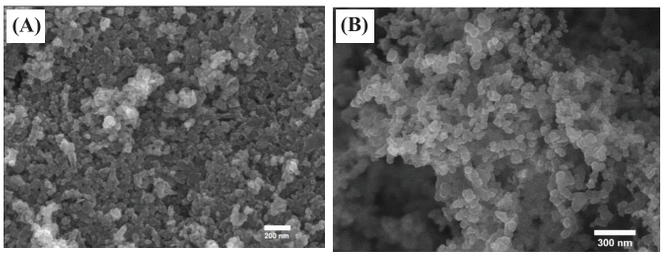
3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_3O_4/AB.

Kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu Fe_3O_4/AB được mô tả ở hình 1. Trên giản đồ nhiễu xạ có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ~18,41; 30,29; 35,68; 37,32; 43,36; 53,81; 57,36 và 63,00, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (220), (311), (222), (331), (422), (333) và (440). Các đỉnh nhiễu xạ này đặc trưng cho phổ nhiễu xạ của vật liệu Fe_3O_4 theo phổ chuẩn ICDD-PDF74-0748. Đỉnh (311) là đỉnh mạnh nhất, khẳng định Fe_3O_4 là pha chủ đạo trong mẫu. Carbon AB thường có cấu trúc vô định hình, do đó, không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ sắc nét. Trong phổ XRD của composit Fe_3O_4/AB, các đỉnh nhiễu xạ của AB có thể trùng với nền nhiễu.

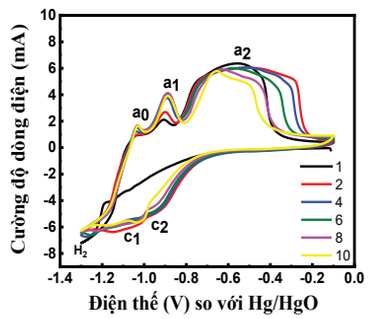
3.2. Hình thái học của vật liệu Fe_3O_4 và carbon AB



Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu (A) Fe_3O_4 và (B) AB.

Ảnh SEM của vật liệu carbon AB và Fe_3O_4 được biểu diễn ở hình 2. Kết quả cho thấy, hạt ô xít sắt Fe_3O_4 có kích thước dưới 100 nm, không đồng đều. Một số hạt nhỏ có hiện tượng kết đám lại thành hạt to. Đa phần các hạt có dạng hình cầu trong khi một số hạt dạng mảnh. AB có dạng hình cầu tương đối đồng đều với kích thước trung bình dưới 100 nm. Khi kết hợp thành vật liệu tổ hợp Fe_3O_4/AB, chất phụ gia AB sẽ làm tăng độ dẫn điện của điện cực Fe_3O_4/AB đồng thời là môi trường để phân tán mảnh sắt hòa tan hình thành trong quá trình phóng - nạp, do vậy, làm tăng khả năng chu trình hoá của điện cực sắt.

3.3. Đặc trưng điện hóa của điện cực tổ hợp Fe_3O_4/AB



Hình 3. Đặc trưng phép đo quét thế vòng tuần hoàn của điện cực Fe_3O_4/AB trong dung dịch KOH 8 M.

Đặc trưng CV của các điện cực composit Fe_3O_4/AB (Fe_3O_4:AB:PTFE=45:45:10%) trong dung dịch KOH 8 M được thể hiện ở hình 3. Các cặp đỉnh ôxy hoá - khử với cường độ dòng điện tương đối lớn xuất hiện rõ ràng. Đỉnh ôxy hoá a_1 (Fe/Fe(II)) xuất hiện ở thế khoảng -0,9 V (a_1) và đỉnh ôxy hoá a_2 (Fe(II)/Fe(III)) xuất hiện ở thế khoảng -0,6 V (a_2). Khi quét thế theo chiều ngược lại, đỉnh khử c_2 (Fe(III)/Fe(II)) xuất hiện ở thế khoảng -0,95 V (c_2) và đỉnh khử c_1 (Fe(II)/Fe) xuất hiện ở thế khoảng -1,05 V (c_1). Đỉnh c_1 bị che phủ một phần bởi đỉnh sinh khí H_2 do thế của phản ứng sinh khí H_2 gần với thế của phản ứng khử Fe(II)/Fe(c_1). Ngoài ra, ta còn quan sát thấy một đỉnh ôxy hóa nhỏ a_0 ở điện thế khoảng -1,05 V là do sắt hấp phụ nhóm OH^- tạo thành $[Fe(OH)]_{ad}$ theo phương trình phản ứng (1) [15-17]:

$$Fe + OH^- \rightleftharpoons [Fe(OH)]_{ad} + e^- \quad (1)$$

Như vậy, a_1/c_1 là cặp phản ứng ôxy hóa - khử của Fe/Fe(II) theo phương trình phản ứng (2) [15-17]:

$$Fe + 2OH^- \underset{\text{Nạp}}{\overset{\text{Phóng}}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2 + 2e^- \quad (2)$$

E^0 = -0,975 V so với Hg/HgO

và a_2/c_2 là cặp phản ứng ôxy hóa - khử của Fe(II)/Fe(III) theo phương trình phản ứng (3) hoặc (4) [15-17]:

$$Fe(OH)_2 + OH^- \underset{\text{Nạp}}{\overset{\text{Phóng}}{\rightleftharpoons}} FeOOH + H_2O + e^- \quad (3)$$

E^0 = -0,658 V so với Hg/HgO

$$3Fe(OH)_2 + 2OH^- \underset{\text{Nạp}}{\overset{\text{Phóng}}{\rightleftharpoons}} Fe_3O_4.4H_2O + 2e^- \quad (4)$$

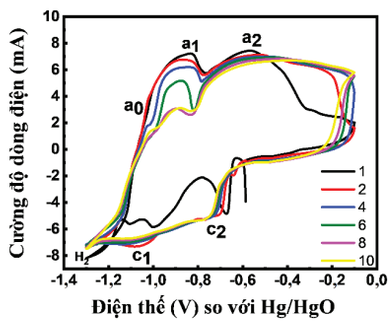
E^0 = -0,758 V so với Hg/HgO

Tuy nhiên, đỉnh ôxy hoá a_1 lại nhỏ hơn khá nhiều so với đỉnh ôxy hoá a_2 chứng tỏ đỉnh ôxy hoá a_2 xảy ra cả 2 cặp phản ứng Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III).

Ở các chu kỳ tiếp theo, đỉnh ôxy hoá có xu hướng thu hẹp lại, dòng điện dưới các đỉnh ôxy hoá - khử có xu hướng giảm nhẹ. Điều này có thể giải thích là do lớp thụ động $Fe(OH)_2$ hình thành trong chu trình điện hoá gây cản trở phản ứng ôxy hoá của sắt ở lớp bên trong. Đây chính là một vấn đề của điện cực sắt mà các nhà nghiên cứu đang cố gắng cải thiện.

3.4. Ảnh hưởng của Bi_2S_3

Phép đo điện hoá của điện cực Fe_3O_4/AB (Fe_3O_4:AB:PTFE=45:45:10%) với 2% chất phụ gia Bi_2S_3 trong dung dịch điện ly KOH 8 M (hình 4). Các đỉnh ôxy hoá của các cặp phản ứng Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III) có thể quan sát ở thế khoảng -0,85 V (a_1) và -0,55 V (a_2) theo chiều quét thuận và các đỉnh khử tương ứng xuất hiện ở thế khoảng -0,7 V (c_2) và -1,1V (c_1) theo chiều quét ngược lại. Đỉnh a_0 rất nhỏ gần như bị bao trùm bởi đỉnh a_1 chứng tỏ sự hấp phụ nhóm OH^- theo phương trình (1) xảy ra nhanh và phản ứng Fe/Fe(II) theo phương trình (2) được tăng cường. Kết quả này chứng tỏ tốc độ phản ứng của Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III) đã được tăng lên.



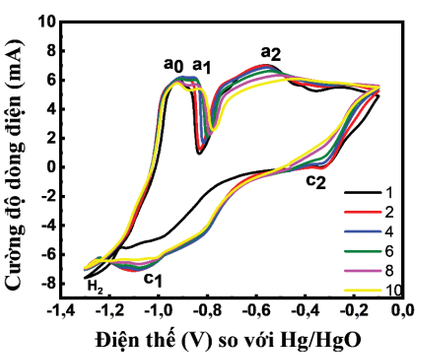
Hình 4. Đặc trưng phép đo quét thế vòng tuần hoàn của điện cực Fe_3O_4/AB+2% Bi_2S_3 trong dung dịch KOH.

So với đường đặc trưng CV của mẫu Fe_3O_4/AB (hình 3), đường đặc trưng CV của điện cực Fe_3O_4/AB có Bi_2S_3 cho thấy, các đỉnh ôxy hoá - khử rộng hơn, cường độ dòng điện lớn hơn chứng tỏ các phản ứng ôxy hoá - khử của sắt được tăng cường bởi Bi_2S_3. Đỉnh c_1 xuất hiện rõ ràng, tách biệt khỏi đỉnh sinh khí H_2. Đỉnh khử c_2 cũng

dịch chuyển về phía dương hơn chứng tỏ quá thế của cặp ôxy hoá - khử Fe(II)/Fe(III) đã giảm đi. Điều này sẽ dẫn đến dung lượng và hiệu suất phóng - nạp của điện cực Fe_3O_4/AB+Bi_2S_3 được cải thiện đáng kể. Kết quả này cho thấy ảnh hưởng tích cực của Bi_2S_3 trong điện cực Fe_3O_4/AB.

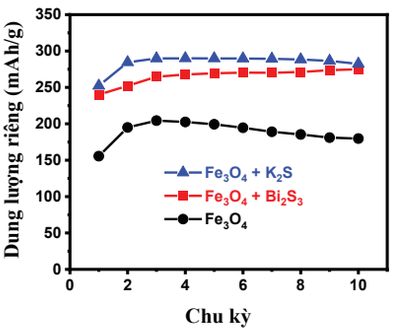
3.5. Ảnh hưởng của K_2S

Phép đo điện hoá của điện cực Fe_3O_4/AB (Fe_3O_4:AB:PTFE=45:45:10%) được thực hiện 10 chu kỳ đầu trong dung dịch điện ly KOH 8M + K_2S 0,05M và kết quả được biểu diễn ở hình 5. So với kết quả CV của mẫu Fe_3O_4/AB (Fe_3O_4:AB:PTFE=45:45:10%) (hình 3) cho thấy, khi đưa K_2S vào trong dung dịch điện ly các đỉnh ôxy hóa - khử a_1, a_2, c_1, c_2 vẫn xuất hiện ở các khoảng thế tương tự -0,85 V (a_1) và -0,55 V (a_2) theo chiều quét thuận và -0,3 V (c_2) và -1,1 V (c_1) theo chiều ngược lại. Tuy nhiên, đỉnh ôxy hoá a_0 gần như bị bao phủ bởi đỉnh a_1 trong khi các đỉnh ôxy hoá a_1, a_2 đã được mở rộng về phía dương hơn theo chiều quét thuận. Điều này chứng tỏ, tốc độ phản ứng ôxy hoá của Fe/Fe(I)(a_0) và Fe/Fe(II)(a_1) đã được tăng lên nhiều, nghĩa là tính thụ động của $Fe(OH)_2$ đã được hạn chế bởi S^{2-} có trong dung dịch điện ly. Đỉnh a_0 trong trường hợp này cũng gần như bị bao trùm bởi đỉnh a_1 chứng tỏ sự hấp phụ nhóm OH^- theo phương trình (1) và phản ứng Fe/Fe(II) theo phương trình (2) diễn ra nhanh, tuần tự dưới dự tác động của S^{2-} trong dung dịch điện ly. Đỉnh c_2 xuất hiện ở điện thế dương hơn so với mẫu Fe_3O_4/AB trong KOH (hình 3) làm giảm quá thế của cặp phản ứng Fe(II)/Fe(III) dẫn đến tăng hiệu suất phóng - nạp của điện cực Fe_3O_4/AB trong KOH+K_2S. Ngoài ra, đỉnh khử c_1 cũng xuất hiện rõ ràng hơn và không bị che lấp bởi đỉnh sinh khí hyđrô. Đó có thể là do sự hấp phụ của các ion S^{2-} trên bề mặt điện cực giúp hạn chế sự hấp phụ của các nguyên tử hyđrô dẫn đến hạn chế khí hyđrô sinh ra. Tuy nhiên, khi tăng số chu kỳ quét, vẫn quan sát thấy sự giảm nhẹ của dòng điện. Việc thêm chất phụ gia K_2S vào trong dung dịch điện ly KOH đã giúp tăng cường độ dòng điện tại các đỉnh ôxy hoá - khử và đặc biệt là các cặp phản ứng a_1/c_1 và a_2/c_2 diễn ra nhanh hơn so với điện cực Fe_3O_4/AB trong dung dịch điện ly KOH. Tuy nhiên, việc hình thành lớp thụ động $Fe(OH)_2$ vẫn diễn ra nhưng với tốc độ chậm hơn dẫn đến sự suy giảm của dòng điện cũng chậm hơn.



Hình 5. Đặc trưng phép đo quét thế vòng tuần hoàn của điện cực Fe_3O_4/AB trong dung dịch KOH+K_2S.

Từ kết quả đo CV, có thể tính được dung lượng riêng của tất cả các mẫu theo phương trình $C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$ [18], trong đó I (A) là cường độ dòng điện; Δt (s) là thời gian phóng điện, m (g) là khối lượng vật liệu hoạt động của điện cực làm việc, ΔV (V) là cửa sổ điện thế trong quá trình phóng điện (hình 6).



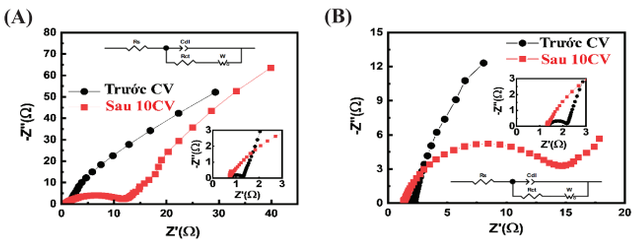
Hình 6. Dung lượng riêng của điện cực Fe_3O_4/AB, Fe_3O_4/AB+2% Bi_2S_3 trong dung dịch KOH và điện cực Fe_3O_4/AB trong dung dịch KOH+K_2S.

Dung lượng riêng của các mẫu sử dụng chất phụ gia Bi_2S_3 và K_2S đều cao hơn mẫu Fe_3O_4 không có chất phụ gia S^{2-}. Các mẫu có chất phụ gia S^{2-} đều duy trì dung lượng riêng tốt theo chu kỳ quét trong khi mẫu Fe_3O_4 không chất phụ gia S^{2-} có dung lượng riêng giảm nhanh theo chu kỳ quét. So sánh giữa mẫu Fe_3O_4 không chất phụ gia và Fe_3O_4 có chất phụ gia Bi_2S_3 và K_2S cho thấy mẫu dùng K_2S có dung lượng riêng cao hơn mẫu dùng Bi_2S_3 cụ thể dung lượng phóng cực đại của điện cực tổ hợp Fe_3O_4/AB tăng từ khoảng 200 lên 275 mAh/g khi có S^{2-} trong điện cực và lên 290 mAh/g khi có S^{2-} trong dung dịch điện ly KOH (hình 6). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả đo CV thu được ở trên. Như vậy, trong số các điện cực nghiên cứu, mẫu với tỷ lệ Fe_3O_4:AB:PTFE=45:45:10% đo trong dung dịch điện ly KOH 8M + K_2S 0,05M cho dung lượng cao nhất, độ ổn định tốt nhất.

3.6. Phổ tổng trở của điện cực Fe_3O_4/AB

Phổ tổng trở Nyquist của mẫu Fe_3O_4/AB+2% Bi_2S_3 trong dung dịch điện ly KOH và mẫu Fe_3O_4/AB trong dung dịch điện ly KOH+K_2S đo ở thế mạch hở (OCP) được biểu diễn ở hình 7. Phổ tổng trở của mẫu chứa chất phụ gia Bi_2S_3 trong điện cực (hình 7A) và K_2S trong dung dịch điện ly (hình 7B) đều bao gồm một hình bán nguyệt ở vùng tần số trung bình liên quan đến quá trình truyền điện tích và điện dung lớp kép ở lớp tiếp xúc giữa điện cực và dung dịch điện ly. Đoạn thẳng tiếp sau hình bán nguyệt ở tần số thấp liên quan đến quá trình khuếch tán của các ion trong vật liệu trong khi điểm cắt trục thực Z' trong vùng tần số cao tương ứng với điện trở của dung dịch điện ly. Trước khi đo CV, cả hai mẫu đều có đường kính hình bán nguyệt rất nhỏ (hình chèn bên trong hình 7A, 7B) chứng tỏ mẫu có điện trở nhỏ. Sau 10 chu kỳ quét, đường kính hình bán nguyệt của cả hai mẫu đều tăng lên chứng tỏ điện trở truyền điện tích của các phản ứng điện hóa trong hai mẫu đều tăng lên. Đây có thể là một trong những nguyên nhân gây ra sự suy giảm dần dung lượng của điện cực trong quá trình phóng - nạp như đã quan sát thấy ở trên. Ban đầu khi có mặt S^{2-} trong điện

cực hoặc dung dịch điện ly, tốc độ phản ứng điện hóa của sắt được cải thiện, tính thụ động gây ra bởi $Fe(OH)_2$ hình thành trong quá trình phóng được hạn chế, lượng hyđrô sinh ra cũng giảm đi. Tuy nhiên, sau các quá trình phóng - nạp được lặp lại, cấu trúc bề mặt của điện cực có thể đã bị biến đổi, lớp thụ động có thể lại hình thành và dày lên theo chu kỳ làm cản trở quá trình truyền điện tích dẫn đến sự gia tăng trở kháng của mẫu, do đó dung lượng bị giảm dần. Kết quả fit mạch tương đương của 2 mẫu được thể hiện trong hình 7 và bảng 1.



Hình 7. Phổ tổng trở Nyquist của các điện cực Fe_3O_4/AB với các chất phụ gia S^{2-} (A) Fe_3O_4/AB+2% Bi_2S_3 trong dung dịch điện ly KOH và (B) Fe_3O_4/AB trong dung dịch điện ly KOH+K_2S.

Bảng 1. Kết quả fit mạch phổ tổng trở Nyquist của điện cực Fe_3O_4/AB với các chất phụ gia S^{2-}.

	K_2S (trước CV)	Bi_2S_3 (trước CV)	K_2S (sau CV)	Bi_2S_3 (sau CV)
R_s	1,352	0,70243	1,37	0,70795
R_{ct}	0,95	0,63705	12,87	11,72

Kết quả fit mạch cho thấy, điện trở dung dịch R_s của điện cực Fe_3O_4/AB+2% Bi_2S_3 trong dung dịch điện ly KOH và điện cực Fe_3O_4/AB trong dung dịch điện ly KOH+K_2S đều có giá trị nhỏ, thay đổi không đáng kể trước và sau phóng - nạp. Khi có S^{2-} trong dung dịch KOH, điện trở dung dịch R_s và điện trở truyền điện tích R_{ct} của cả hai điện cực đều tăng lên. Sau 10 chu kỳ quét CV, điện trở truyền điện tích R_{ct} của cả hai điện cực đều tăng lên đáng kể so với trước phóng - nạp. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với đường Nyquist đã thảo luận ở trên.

4. Kết luận

Đặc trưng điện hóa của điện cực tổ hợp Fe_3O_4/AB và ảnh hưởng của chất phụ gia trên cơ sở S^{2-} đã được khảo sát. Sự có mặt của chất phụ gia Bi_2S_3 trong điện cực và K_2S trong dung dịch điện ly đã cải thiện tốc độ phản ứng ôxy hóa - khử của sắt, hạn chế tính thụ động của điện cực gây ra bởi $Fe(OH)_2$, giảm lượng khí hyđrô sinh ra và tăng dung lượng riêng của điện cực tổ hợp Fe_3O_4/AB. Cụ thể giá trị dung lượng phóng cực đại của điện cực Fe_3O_4/AB được tăng từ khoảng 200 lên 275 mAh/g khi có Bi_2S_3 trong điện cực và lên 290 mAh/g khi có K_2S trong dung dịch điện ly KOH. Kết hợp chất phụ gia S^{2-} cho cả điện cực và dung dịch điện ly, điện cực tổ hợp Fe_3O_4/AB có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong pin sắt/khí. Trong giai đoạn tiếp theo, các nghiên cứu để tối ưu hóa tỷ lệ chất phụ gia Bi_2S_3 và K_2S sẽ được thực hiện để hướng tới ứng dụng làm điện cực âm trong pin sắt/khí trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] E.J. Rudd, D.W. Gibbons (1994), "High energy density aluminum/oxygen cell", *Journal of Power Sources*, **47(3)**, pp.329-340, DOI: 10.1016/0378-7753(94)87012-8.

[2] K.F. Blurton, A.F. Sammells (1979), "Metal/air batteries: Their status and potential - A review", *Journal of Power Sources*, **4(4)**, pp.263-279, DOI: 10.1016/0378-7753(79)80001-4.

[3] A.S. Rajan, S. Sampath, A.K. Shukla (2014), "An *in situ* carbon-grafted alkaline iron electrode for iron-based accumulators", *Energy Environ. Sci.*, **7**, pp.1110-1116, DOI: 10.1039/C3EE42783H.

[4] A.K. Manohar, C. Yang, S. Malkhandi, et al. (2013), "Enhancing the performance of the rechargeable iron electrode in alkaline batteries with bismuth oxide and iron sulfide additives", *J. Electrochem. Soc.*, **160**, pp.A2078-A2084, DOI: 10.1149/2.066311jes.

[5] B.T. Hang, D.H. Thang (2016), "Electrochemical properties of Fe_2O_3 microparticles and their application in Fe/air battery anodes", *J. Alloys Compd.*, **655**, pp.44-49, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2015.09.170.

[6] A.R. Paulraj (2019), *Studies on Rechargeable Fe-air Electrodes in Alkaline Electrolyte*, Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, School of Engineering Sciences in Chemistry.

[7] A. Inoishi, Y.W. Ju, S. Ida, et al. (2013), "Fe-air rechargeable battery using oxide ion conducting electrolyte of Y_2O_3 stabilized ZrO_2", *Journal of Power Sources*, **229**, pp.12-15, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.121.

[8] S. Yang, D.J. Siegel (2015), "Intrinsic conductivity in sodium-air battery discharge phases: Sodium superoxide vs sodium peroxide", *Chem. Mater.*, **27(11)**, pp.3852-3860, DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00285.

[9] H. Kitamura, L. Zhao, B.T. Hang, et al. (2012), "Effect of charge current density on electrochemical performance of Fe/C electrodes in alkaline solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **159(6)**, pp.A720-A724, DOI: 10.1149/2.049206jes.

[10] B.T. Hang, M. Eashira, I. Watanabe, et al. (2005), "The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode", *Journal of Power Sources*, **143(1-2)**, pp.256-264, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.044.

[11] S.M.A.E. Haleem, E.E.A.E. Aal (2008), "Electrochemical behaviour of iron in alkaline sulphide solutions", *Corrosion Engineering Science and Technology*, **43(2)**, pp.173-178, DOI: 10.1179/174327807X234769.

[12] D. Wei, Z. Xu, J. Wang, et al. (2017), "A one-pot thermal decomposition of $C_4H_4ZnO_6$ to ZnO@carbon composite for lithium storage", *J. Alloys Compd.*, **714**, pp.13-19, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.214.

[13] H. Liu, L. Shi, D. Li, et al. (2018), "Rational design of hierarchical ZnO@carbon nanoflower for high performance lithium ion battery anodes", *J. Power Sources*, **387**, pp.64-71, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.047.

[14] X. Yang, J. Qiu, M. Liu, et al. (2020), "A surface multiple effect on the ZnO anode induced by graphene for a high energy lithium-ion full battery", *J. Alloys Compd.*, **824**, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153945.

[15] K. Vijayamohanan, T.S. Balasubramanian, A.K. Shukla (1991), "Rechargeable alkaline iron electrodes", *Journal of Power Sources*, **34(3)**, pp.269-285, DOI: 10.1016/0378-7753(91)80093-D.

[16] J. Černý, K. Micka (1989), "Voltammetric study of an iron electrode in alkaline electrolytes", *Journal of Power Sources*, **25(2)**, pp.111-122, DOI: 10.1016/0378-7753(89)85003-7.

[17] K. Micka, Z. Zábranský (1987), "Study of iron oxide electrodes in an alkaline electrolyte", *Journal of Power Sources*, **19(4)**, pp.315-323, DOI: 10.1016/0378-7753(87)87007-6.

[18] S.X. Yan, S.H. Luo, H. Liu, et al. (2021), "*In-situ* partial reduction-sulfurized Fe_3O_4@FeS based on pickling iron red as a versatile electrode for high-performance lithium ion batteries and supercapacitor devices", *Surf. Coatings Technol.*, **429**, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127980.