

Tổng hợp vật liệu Fe_2O_3 kích thước nanomet ứng dụng làm điện cực âm pin sạc lại

Bùi Thị Hằng*, Trần Văn Đáng, Nguyễn Văn Quy

Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 20/4/2021; ngày chuyển phản biện 23/4/2021; ngày nhận phản biện 24/5/2021; ngày chấp nhận đăng 31/5/2021

Tóm tắt:

Điện cực sắt đóng vai trò quan trọng trong pin sắt - khí. Việc làm chủ công nghệ chế tạo vật liệu điện cực này là bước quan trọng để cải thiện dung lượng, hiệu suất phóng - nạp, và giảm giá thành của pin thương phẩm. Phương pháp sol-gel được biết đến là một phương pháp đơn giản, dễ thực hiện để chế tạo vật liệu kích thước nanomet. Trong nghiên cứu này, hạt nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ với các hình dạng khác nhau đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel để làm điện cực âm cho pin sắt - khí. Phép đo đặc trưng điện hóa thực hiện trên điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ sử dụng các vật liệu nano Fe_2O_3 tổng hợp được đã chỉ ra kích thước, hình thái học của hạt sắt ảnh hưởng mạnh đến khả năng chu trình hóa của chúng. Tối ưu hóa quy trình chế tạo để thu được kích thước, hình dạng hạt Fe_2O_3 cho đặc trưng điện hóa tốt nhất đã được thực hiện. Ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly lên đặc trưng điện hóa của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ cũng được nghiên cứu.

Từ khóa: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kích thước nanomet, phương pháp sol-gel, pin sắt - khí.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Trong thời gian gần đây, xe điện đang được phát triển nhanh ở nhiều quốc gia trên thế giới, trong đó có Việt Nam. Sử dụng xe điện thay thế các phương tiện dùng nhiên liệu hóa thạch sẽ là xu thế tất yếu trên thế giới, góp phần làm giảm tình trạng ô nhiễm môi trường đang diễn ra ở nhiều quốc gia. Hiện nay, hầu hết các xe điện đều sử dụng pin Li-ion, loại pin này có chi phí cao, không an toàn và khả năng tích trữ năng lượng của nó đã đạt mức tới hạn [1]. Vì vậy, việc phát triển một thế hệ pin mới thay thế pin Li-ion ứng dụng cho xe điện như pin kim loại - khí, pin rắn, pin kim loại - ion đa hóa trị... đang là nhiệm vụ rất cấp bách. Trong số các loại pin mới này, pin kim loại - khí thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của đông đảo các nhà khoa học vì chúng có năng lượng lý thuyết cao hơn, chi phí thấp hơn pin Li-ion [2, 3]. Có nhiều loại pin kim loại - khí như pin nhôm - khí, sắt - khí, kẽm - khí, Liti - khí [4-8]... nhưng pin sắt - khí được kỳ vọng hơn cả vì dung lượng lý thuyết cao, tuổi thọ dài, độ ổn định điện hóa cao, an toàn môi trường và chi phí phù hợp do sắt là nguồn vật liệu rẻ, có nhiều trên trái đất [9]. Tuy nhiên, ứng dụng thực tế của pin sắt - khí bị giới hạn bởi tính không ổn định nhiệt động lực học của sắt trong môi trường kiềm [4]. Phản ứng sinh khí hydro xảy ra đồng thời với phản ứng khử $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong quá trình nạp, dẫn đến gây mất nước của dung dịch điện ly cũng như làm giảm hiệu suất nạp của pin [10].

Các kết quả nghiên cứu trước đây của nhóm nghiên cứu cho thấy kích thước, hình thái học, hàm lượng của hạt sắt ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực sắt [11-13]. Cụ thể, với cùng tỷ lệ các thành phần trong điện cực, hạt sắt có hình dạng khác nhau, cho các đặc trưng điện hóa khác nhau. Tỷ lệ thành

phần các chất cấu thành điện cực cũng ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của nó như hạt sắt kích thước nanomet cần lượng chất kết dính nhiều hơn hạt sắt kích thước micromet. Các chất phụ gia cho điện cực như nano các bon và chất phụ gia cho dung dịch điện ly như K_2S đều có tác động tích cực đến khả năng chu trình hóa của điện cực sắt, giúp cải thiện dung lượng, năng lượng, hiệu suất của pin sắt - khí [14-16]. Do vậy, việc chủ động tạo ra vật liệu ô-xít sắt có kích thước, hình thái học phù hợp cho ứng dụng làm điện cực âm trong pin sắt khí là rất quan trọng.

Phương pháp sol-gel được biết đến là một phương pháp đơn giản, dễ thực hiện để chế tạo vật liệu có kích thước nanomet cho các ứng dụng khác nhau. Kế thừa, phát triển các kết quả đã đạt được của các nghiên cứu trước [11-15], đồng thời với mong muốn góp phần làm giảm giá thành pin thương phẩm trên thị trường, trong công trình này, chúng tôi sử dụng phương pháp sol-gel để chế tạo vật liệu Fe_2O_3 với kích thước, hình dạng có thể điều khiển cho phù hợp với ứng dụng trong pin sắt - khí nhằm cải thiện khả năng chu trình hóa của điện cực sắt.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) được sử dụng làm nguồn sắt và axit oxalic ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich) được sử dụng làm phân tử phối tử (ligand molecules) trong quy trình tổng hợp bột nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp sol-gel. Trước tiên, muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 100 ml dung môi ethanol để tạo các dung dịch 0,1 M tương ứng. Tiếp theo, nhỏ dung dịch axit vào dung dịch muối sắt đang được khuấy đều. Hỗn hợp dung dịch sau đó được duy trì

*Tác giả liên hệ: Email: hang@itims.edu.vn

Synthesis of Fe₂O₃ nanomaterials for a rechargeable battery anode

Thi Hang Bui*, Van Dang Tran, Van Quy Nguyen

International Training Institute for Materials Science,
Hanoi University of Science and Technology

Received 20 April 2021; accepted 31 May 2021

Abstract:

Iron electrode plays an important role in iron-air batteries. Mastering the fabrication technology of this electrode material is a key step in improving capacity, cycling efficiency, and lowering the cost of commercial batteries. The sol-gel method is known to be simple and easy to implement for producing nanomaterials. In this study, α -Fe₂O₃ nanoparticles with various shapes were synthesised by the sol-gel method for iron-air battery anodes. Electrochemical characteristic measurements performed on Fe₂O₃/AB electrodes using synthesised Fe₂O₃ nanomaterials showed that the size and morphology of iron particles strongly affect their cycleability. Optimisation of the fabrication process to obtain the suitable Fe₂O₃ particle size and shape for the best electrochemical properties was performed. Additionally, the effect of the K₂S additive in electrolyte solution on the electrochemical properties of the Fe₂O₃/AB electrode was also studied.

Keywords: α -Fe₂O₃ nanomaterials, iron-air battery, sol-gel method.

Classification number: 2.5

ở nhiệt độ 60°C cho đến khi gel được hình thành. Trong quá trình này, độ pH của dung dịch được điều chỉnh ở các giá trị khác nhau để thu được các mẫu khác nhau. Các gel này được lọc rửa sạch, sấy khô ở 60°C và ủ ở nhiệt độ 400°C hoặc 600°C trong 2 giờ để thu được bột sắt oxit. Danh sách các mẫu chế tạo bằng phương pháp sol-gel này ở các điều kiện khác nhau được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Danh sách các mẫu Fe₂O₃ chế tạo bằng phương pháp sol-gel trong các điều kiện khác nhau.

TT	Ký hiệu mẫu	Điều kiện chế tạo
1	pH3	Fe(NO ₃) ₃ +C ₂ H ₂ O ₄ , pH=3, t _{nung} =400°C
2	pH7	Fe(NO ₃) ₃ +C ₂ H ₂ O ₄ , pH=7, t _{nung} =400°C
3	pH11	Fe(NO ₃) ₃ +C ₂ H ₂ O ₄ , pH=11, t _{nung} =400°C
4	pH11-600C	Fe(NO ₃) ₃ +C ₂ H ₂ O ₄ , pH=11, t _{nung} =600°C

Cấu trúc hạt α -Fe₂O₃ chế tạo được được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và kích thước, hình thái học của chúng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Để khảo sát đặc trưng điện hoá của vật liệu oxit sắt vừa tổng hợp được, lá

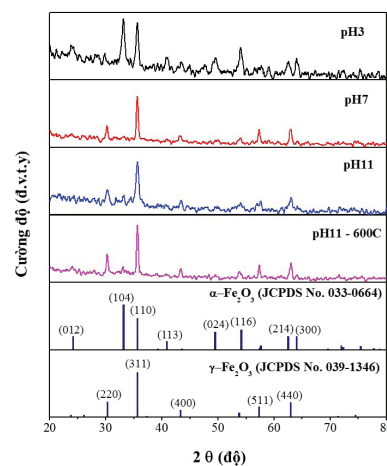
điện cực được chế tạo bằng cách nghiền trộn 45% bột α -Fe₂O₃, 45% chất phụ gia cacbon acetylene black (AB) và 10% chất kết dính polytetrafluoroethylene (PTFE; Daikin Co.), sau đó cán mỏng ra với độ dày khoảng 1 mm. Chất phụ gia AB được dùng để làm tăng độ dẫn điện của điện cực composit Fe₂O₃/AB. Các điện cực Fe₂O₃/AB được cắt từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn mỏng có đường kính 1 cm. Đĩa điện cực sau đó được ép lên vật liệu dẫn dòng là lưới titanium với lực ép khoảng 150 kg/cm² để gắn chặt điện cực vào lưới titanium. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất phụ gia trong dung dịch điện ly K₂S được thực hiện với nồng độ K₂S 0,01 M.

Các phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trên cell 3 điện cực với Fe₂O₃/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 8 M hoặc KOH 7,99 M + K₂S 0,01 M. Các phép đo CV được thực hiện với tốc độ quét 5 mV/s và thế quét trong khoảng từ -1,3 đến -0,1 V.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể vật liệu

Để xác định cấu trúc vật liệu oxit sắt tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel, phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện, kết quả được biểu diễn trên hình 1. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ta thấy ở các mẫu các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện ở các góc $2\theta=24,13^\circ, 33,11^\circ, 35,61^\circ, 40,83^\circ, 49,41^\circ, 53,99^\circ, 57,49^\circ, 62,38^\circ$ và $63,96^\circ$ thể hiện cho các mặt (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) và (300) tương ứng. Các đỉnh nhiễu xạ này trùng với các đỉnh nhiễu xạ của phổ chuẩn α -Fe₂O₃ theo JCPDS số 033-0664. Bên cạnh đó, đỉnh nhiễu xạ ở $30,24^\circ$ và $35,63^\circ$ trùng với các đỉnh nhiễu xạ của phổ chuẩn γ -Fe₂O₃ theo JCPDS số 039-1346. Hai đỉnh chính xuất hiện ở $2\theta=33,11^\circ$ và $35,61^\circ$, trong đó, đỉnh chính thứ hai ở $35,61^\circ$ có thể do pha α -Fe₂O₃ hoặc γ -Fe₂O₃ và không có đỉnh lạ nào thể hiện tạp chất xuất hiện trong phổ nhiễu xạ. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện trên giản đồ đều chứng tỏ α -Fe₂O₃ là pha chính trong vật liệu tổng hợp được. Như vậy, vật liệu α -Fe₂O₃ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel và có độ sạch tương đối cao.

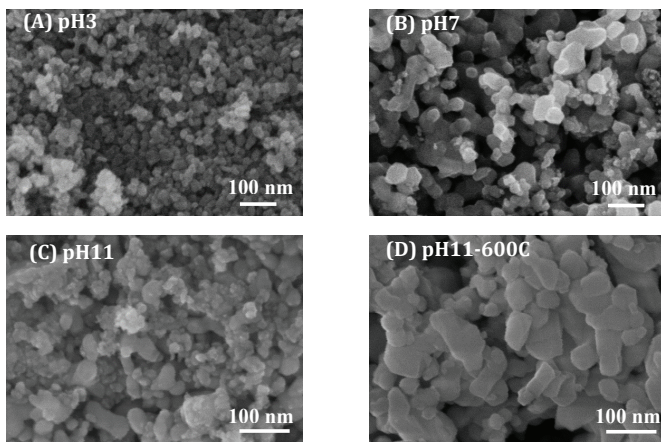


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe₂O₃ chế tạo ở các điều kiện khác nhau.

Hình thái học vật liệu

Vật liệu Fe₂O₃ tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel ở các điều kiện khác nhau được tiến hành chụp SEM và kết quả thể hiện trên hình 2. Khi pH=3 (hình 2A), nhiệt độ ủ 400°C, hạt Fe₂O₃ thu được rất nhỏ (cỡ vài chục nanomet) và trong đó đồng đều. Khi tăng pH lên 7 (hình 2B), giữ nguyên nhiệt độ ủ 400°C, hiện tượng hạt kết đám bắt đầu xuất hiện làm kích thước hạt Fe₂O₃ tăng lên và không đồng đều. Tiếp tục tăng pH lên 11 (hình 2C) và nhiệt độ ủ mẫu không thay đổi, hạt bị kết đám nhiều hơn, kích thước không đồng đều, có những hạt nhỏ vài chục nanomet và những hạt to vài trăm nanomet. Giữ nguyên pH=11 và tăng nhiệt độ ủ mẫu từ 400 lên 600°C (hình 2D) hạt Fe₂O₃ chuyển thành những mảnh dẹt to hơn, bề mặt trơn nhẵn, kích thước từ vài chục đến vài trăm nanomet.

Hạt Fe₂O₃ có kích thước, hình dạng khác nhau sẽ thể hiện đặc trưng điện hóa khác nhau. Nói cách khác, kích thước, hình thái học khác nhau của các mẫu Fe₂O₃ chế tạo ở các điều kiện khác nhau sẽ ảnh hưởng khác nhau đến đặc trưng điện hóa của chúng. Như vậy, bằng việc thay đổi các điều kiện chế tạo mẫu bằng phương pháp sol-gel ta có thể thay đổi được hình dạng, kích thước của hạt Fe₂O₃ để đạt được đặc trưng điện hóa mong muốn.

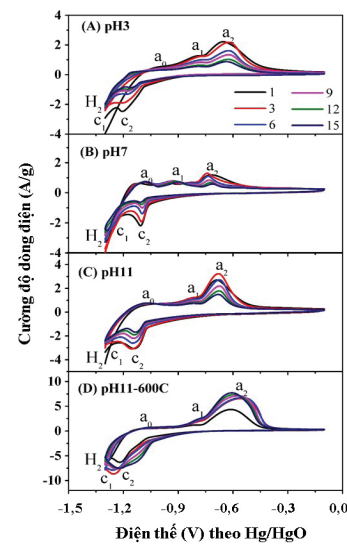


Hình 2. Ảnh SEM của mẫu Fe₂O₃ chế tạo ở các điều kiện khác nhau: (A) pH3, (B) pH7, (C) pH11 và (D) pH11-600C.

Đặc trưng điện hóa

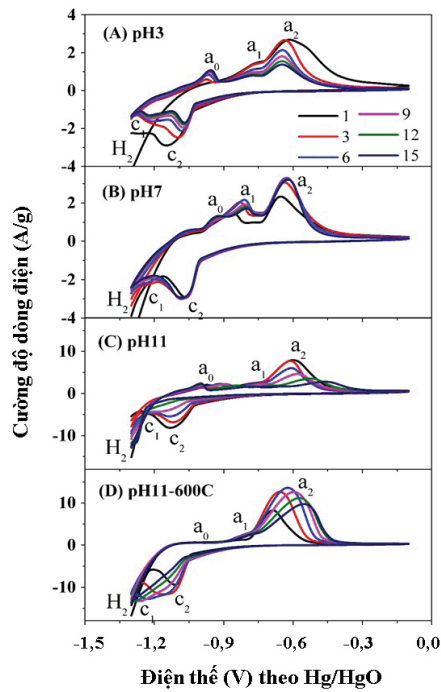
Kết quả đo CV của điện cực Fe₂O₃/AB sử dụng các mẫu Fe₂O₃ chế tạo bằng phương pháp sol-gel ở các điều kiện khác nhau trong dung dịch KOH 8 M được thể hiện trên hình 3. Khi quét thế theo chiều tăng từ -1,3 đến -0,1 V và ngược lại, đường CV của tất cả các mẫu pH3 (hình 3A), pH7 (hình 3B), pH11 (hình 3C) và pH11-600C (hình 3D) đều xuất hiện các đỉnh oxy hóa - khử theo chiều phóng - nạp. Các đỉnh oxy hóa xuất hiện ở thế khoảng -1,0 V (a₀), -0,8 V (a₁) và -0,6 V (a₂), trong khi chỉ có một đỉnh khử xuất hiện ở thế khoảng -1,1 V (c₂) cùng với đỉnh sinh khí hydro theo chiều quét ngược lại. Đỉnh khử sắt Fe(II)/Fe(c₁) bị che phủ hoàn toàn bởi đỉnh sinh khí hydro (H₂) ở các mẫu, ngoại trừ mẫu pH11-600C (hình 3D). Đỉnh a₀ xuất hiện do sự hấp phụ nhóm OH⁻ của điện cực sắt tạo thành Fe(OH)_{ad} trước khi xảy ra phản ứng oxy hóa sắt ở đỉnh

a₁. Cặp đỉnh a₁/c₁ tương ứng với quá trình oxy hóa - khử của Fe(I)/Fe(II), trong khi cặp đỉnh a₂/c₂ tương ứng với quá trình oxy hóa - khử của Fe(II)/Fe(III). Đỉnh oxy hóa a₂ cao hơn nhiều so với đỉnh a₁, chứng tỏ đỉnh a₂ bao gồm cả hai quá trình oxy hóa Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III). Đó là do lớp thụ động Fe(OH)₂ hình thành tại đỉnh a₁ gây ra sự tăng quá thế của cặp phản ứng Fe/Fe(II), dẫn đến cả hai cặp phản ứng oxy hóa xảy ra tại đỉnh a₂. Dòng điện tại các đỉnh giảm dần theo số chu kỳ quét ở các mẫu pH3 (hình 3A), pH7 (hình 3B), pH11 (hình 3C). Đáng chú ý, ở mẫu pH11-600C (hình 3D), các đỉnh oxy hóa - khử xuất hiện rõ ràng hơn, đỉnh khử c₁ tách biệt với đỉnh sinh khí hydro và cường độ dòng oxy hóa - khử tăng theo số chu kỳ quét. Điều này chứng tỏ mẫu pH11-600C cho khả năng chu trình hóa tốt hơn những mẫu còn lại.

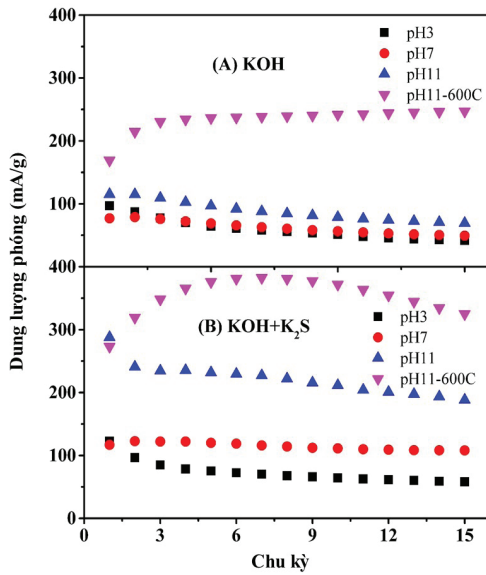


Hình 3. Đặc trưng CV của điện cực Fe₂O₃/AB (Fe₂O₃:AB:PTFE=45:45:10%) sử dụng Fe₂O₃ chế tạo ở các điều kiện khác nhau trong dung dịch KOH 8 M.

So sánh đường đặc trưng CV của các mẫu Fe₂O₃ chế tạo được với nhau ta thấy, mẫu pH11-600C (hình 3D) cho cặp đỉnh oxy hóa - khử a₂/c₂ cao hơn, rộng hơn các mẫu còn lại. Như vậy, cùng một tỷ lệ thành phần Fe₂O₃:AB:PTFE=45:45:10%, các mẫu thể hiện đặc trưng điện hóa khác nhau, chứng tỏ kích thước, hình thái học của hạt Fe₂O₃ chế tạo được đã ảnh hưởng mạnh đến khả năng chu trình hóa của sắt. Quan sát ảnh SEM của các mẫu tương ứng trên hình 2 cho thấy, mẫu pH11-600C (hình 2D) có dạng mảnh dẹt, trong khi các mẫu khác có dạng hình cầu (hình 2A) và dạng hạt tự do (hình 2B, 2C). Các mẫu đều có kích cỡ hạt nanomet nhưng pH11-600C có kích thước hạt lớn hơn các mẫu còn lại. Điều này chứng tỏ, hình dạng và kích thước hạt Fe₂O₃ ảnh hưởng mạnh đến khả năng chu trình hóa của nó. Trong điều kiện thí nghiệm này, dạng mảnh dẹt của Fe₂O₃ (mẫu pH11-600C) khi chế tạo điện cực Fe₂O₃:AB:PTFE=45:45:10% cho đường CV tốt nhất chứng tỏ hình dạng, kích thước này của Fe₂O₃ là phù hợp nhất. Đó có thể do các mảnh dẹt nano Fe₂O₃ có bề mặt trơn nhẵn, mỏng khi nghiền trộn với AB sẽ tạo thành điện cực có liên kết giữa các hạt Fe₂O₃ với AB và giữa các hạt Fe₂O₃ với nhau chặt chẽ hơn, giúp cho quãng đường dịch chuyển của các điện tử giữa các hạt sắt thuận tiện hơn so với các mẫu khác.



Hình 4. Đặc trưng CV của điện cực Fe_2O_3/AB ($Fe_2O_3:AB:PTFE=45:45:10\%$) sử dụng Fe_2O_3 chế tạo ở các điều kiện khác nhau trong dung dịch $KOH+K_2S$.



Hình 5. Sự thay đổi dung lượng phóng theo số chu kỳ phóng - nạp của điện cực Fe_2O_3/AB trong dung dịch (A) KOH và (B) $KOH+K_2S$.

Để khảo sát ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S đối với điện cực composit Fe_2O_3/AB , phép đo CV của các mẫu được thực hiện trong dung dịch điện ly $KOH+K_2S$, kết quả được thể hiện trên hình 4. Khi có K_2S trong dung dịch điện ly, các đỉnh oxy hóa cao hơn, nhọn hơn và đỉnh khử c_1 đã bắt đầu được tách khỏi đỉnh sinh khí H_2 ở mẫu có độ pH thấp (hình 4A, 4B) so với mẫu Fe_2O_3/AB tương ứng trong dung dịch KOH (hình 3). Các đỉnh

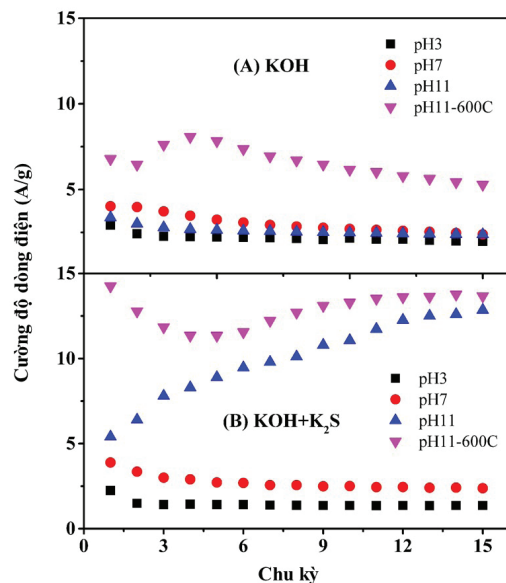
oxy hóa cao hơn chứng tỏ tốc độ phản ứng oxy hóa của sắt tăng lên, tuy nhiên, cường độ dòng điện vẫn suy giảm dần theo chu kỳ quét. Đối với mẫu pH11 và pH11-600C, các đỉnh oxy hóa dịch dần về phía thế dương hơn, trong khi đỉnh khử dịch dần về phía thế âm hơn, gây nên sự tăng quá thế. Điều này ảnh hưởng không tốt đến quá trình phóng - nạp của điện cực. Tuy vậy, sự có mặt của K_2S trong dung dịch điện ly đã có ảnh hưởng tích cực đến khả năng chu trình hóa của điện cực Fe_2O_3/AB . Đó có thể do ion S^{2-} kết hợp vào mạng oxit sắt và tương tác với Fe(I), Fe(II) hoặc Fe(III) trong lớp màng oxit để kích thích sự phân hủy của sắt [17, 18] và làm tăng độ dẫn điện của điện cực [19-21], do đó cải thiện khả năng chu trình hóa của sắt.

Để thấy rõ ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly đối với điện cực Fe_2O_3/AB , dung lượng phóng của điện cực được tính toán từ kết quả đo CV của điện cực Fe_2O_3/AB trong KOH (hình 3) và trong $KOH+K_2S$ (hình 4), kết quả được biểu diễn trên hình 5.

Trong dung dịch điện ly cơ bản KOH 8 M (hình 5A), mẫu Fe_2O_3 chế tạo trong điều kiện pH11-600C cho dung lượng phóng cao nhất và tương đối ổn định sau vài chu kỳ đầu. Khi dung dịch điện ly chứa chất phụ gia K_2S (hình 5B), tất cả các mẫu đều cho dung lượng phóng cao hơn so với trong dung dịch điện ly cơ bản KOH 8 M. Kết quả này chứng tỏ ảnh hưởng tích cực của K_2S trong dung dịch điện ly đối với khả năng chu trình hóa, dung lượng của điện cực Fe_2O_3/AB . So sánh dung lượng của các mẫu pH=3, 7, 11 và pH11-600C trong $KOH+K_2S$ (hình 5B) ta thấy mẫu pH11-600C vẫn cho giá trị dung lượng cao nhất. Như vậy, đối với các mẫu Fe_2O_3 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, mẫu Fe_2O_3 chế tạo trong điều kiện pH11-600C có ưu thế vượt trội hơn cả, thể hiện ở các đỉnh oxy hóa - khử cao hơn, rộng hơn, dung lượng phóng của nó lớn hơn các mẫu còn lại. Điều đó chứng tỏ vật liệu này có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong pin sắt - khí.

Một yếu tố quan trọng để đánh giá vai trò của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly là khả năng khử lượng H_2 sinh ra, do vậy lượng H_2 sinh ra của các mẫu được tính toán từ phép đo CV (hình 4) ở tất cả các chu kỳ trong dung dịch có và không có S^{2-} , kết quả được biểu diễn trên hình 6.

Các mẫu Fe_2O_3 chế tạo trong điều kiện pH3 và pH7 có lượng H_2 sinh ra trong dung dịch điện ly chứa K_2S (hình 6B) nhỏ hơn lượng H_2 sinh ra trong dung dịch điện ly không có chất phụ gia (hình 6A), trong khi hiện tượng ngược lại xuất hiện ở các mẫu pH11 và pH11-600C. Kết quả này chứng tỏ, lượng H_2 sinh ra đã bị khử phần lớn trong quá trình phản ứng đối với mẫu pH3 và pH7. Đối với pH11 và pH11-600C, do quá thế phản ứng oxy hóa - khử của sắt tăng lên khi có mặt K_2S làm cho dòng khử không tách biệt với dòng H_2 sinh ra, gây nên sự tăng dòng H_2 . Hiện tượng này có thể quan sát trên đường CV của mẫu pH11 và pH11-600C (hình 3, 4). Như vậy, ảnh hưởng tích cực của K_2S đến đặc trưng điện hóa của điện cực Fe_2O_3/AB vẫn được thể hiện như: làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử, giảm lượng H_2 sinh ra, tăng cường độ dòng điện, dẫn đến cải thiện



Hình 6. Sự thay đổi lượng H_2 sinh ra theo số chu kỳ phóng - nạp của điện cực Fe_2O_3/AB trong dung dịch (A) KOH và (B) KOH+ K_2S .

dung lượng, hiệu suất phóng - nạp của điện cực Fe_2O_3/AB . Qua các phép đo đặc trưng điện hóa ta thấy, trong số các mẫu Fe_2O_3 chế tạo được, mẫu pH11-600C có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm cho pin sắt - khí.

Kết luận

Vật liệu Fe_2O_3 kích thước nanomet với các hình dạng khác nhau đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Khảo sát đặc trưng điện hóa của điện cực Fe_2O_3/AB sử dụng các mẫu Fe_2O_3 đã tổng hợp được chỉ ra kích thước, hình thái học của hạt sắt ảnh hưởng mạnh đến khả năng chu trình hóa của chúng. Bằng việc thay đổi điều kiện chế tạo, kích thước, hình dạng hạt Fe_2O_3 có thể điều khiển được để cho đặc trưng điện hóa tốt nhất cho ứng dụng làm điện cực trong pin sạc lại. Sự có mặt của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly cho thấy ảnh hưởng tích cực của nó đến tính chất điện hóa của điện cực Fe_2O_3/AB như: làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử sắt, tăng dung lượng của điện cực Fe_2O_3/AB và giảm lượng H_2 sinh ra. Trong số các mẫu $\alpha-Fe_2O_3$ chế tạo được bằng phương pháp sol-gel, mẫu nano $\alpha-Fe_2O_3$ chế tạo trong điều kiện pH11-600C có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm cho pin sắt - khí.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo thông qua đề tài mã số B2021-BKA-03. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Hislop Markham (2017), "Solid-state EV battery breakthrough from Li-ion battery inventor John Goodenough", *North American Energy News*, The American Energy News. <http://theamericanenergynews.com/markham-on-energy/solid-state-battery-advance-goodenough>.

[2] L. Binder, W. Odar (1984), "Experimental survey of rechargeable alkaline zinc electrodes", *J. Power Sources*, **13**, pp.9-21.

[3] A. Mukherjee and I.N. Basumallick (1993), "Metallized graphite as an improved cathode material for aluminium/air batteries", *J. Power Sources*, **45(2)**, pp.243-246.

[4] T.S. Balasubramanian, A.K. Shukla (1993), "Effect of metal-sulfide additives on charge/discharge reactions of the alkaline iron electrode", *J. Power Sources*, **41**, pp.99-105.

[5] B.T. Hang, H. Hayashi, S.H. Yoon, S. Okada and J.I. Yamaki (2008) " Fe_2O_3 -filled carbon nanotubes as a negative electrode for an Fe-air battery", *J. Power Sources*, **178(1)**, pp.393-401.

[6] A.S. Rajan, S. Sampath and A.K. Shukla (2014), "An in situ carbon-grafted alkaline iron electrode for iron-based accumulators", *Energy & Environmental Science*, **7**, pp.1110-1116.

[7] S.H. Sahgong, S.T. Senthilkumar, K. Kim, S.M. Hwang and Y. Kim (2015), "Rechargeable aqueous Na-air batteries: highly improved voltage efficiency by use of catalysts", *Electrochem. Commun.*, **61**, pp.53-56.

[8] C.A.C. Souza, I.A. Carlos, M.C. Lopes, G.A. Finazzi, M.R.H. de Almeida (2004), "Self-discharge of Fe-Ni alkaline batteries", *J. Power Sources*, **132**, pp.288-290.

[9] S.U. Falk, A.J. Salking (1971), "Alkaline storage batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **30**, pp.139-140.

[10] N. Jayalakshmi, V.S. Muralidharan (1990), "Electrochemical behaviour of iron oxide electrodes in alkali solutions", *J. Power Sources*, **32**, pp.277-286.

[11] B.T. Hang, S.H. Yoon, S. Okada and J. Yamaki (2007), "Effect of metal-sulfide additives on electrochemical properties of nano-sized Fe_2O_3 -loaded carbon for Fe/air battery anodes", *J. Power Sources*, **168(2)**, pp.522-532.

[12] B.T. Hang and D.H. Thang (2016), "Electrochemical properties of Fe_2O_3 microparticles and their application in Fe/air battery anodes", *Journal of Alloys and Compounds*, **655**, pp.44-49.

[13] B.T. Hang, T.T. Anh and D.H. Thang (2016a), "Effect of Fe_2O_3 morphology on the electrochemical properties of Fe_2O_3/C composite electrode as Fe-air battery anode", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**, pp.7999-8006.

[14] T.T. Anh, V.M. Thuan, D.H. Thang, B.T. Hang (2017), "Effect of Fe_2O_3 and binder on the electrochemical properties of Fe_2O_3/AB (acetylene black) composite electrodes", *Journal of Electronic Materials*, **46**, pp.3458-3462.

[15] B.T. Hang and D.H. Thang (2016b), "Effect of additives on the electrochemical properties of Fe_2O_3/C nanocomposite for Fe/air battery anode", *J. Electroanal. Chem.*, **762**, pp.59-65.

[16] K. Micka, Z. Zabransky (1987), "Study of iron oxide electrodes in an alkaline electrolyte", *J. Power Sources*, **19**, pp.315-323.

[17] G.P. Kalaigan, V.S. Muralidharan and K.I. Vasu (1987), "Triangular potential sweep voltammetric study of porous iron electrodes in alkali solutions", *J. Appl. Electrochem.*, **17**, pp.1083-1092.

[18] D.W. Shoesmith, P. Taylor, M.G. Bailey and B. Ikeda (1978), "Electrochemical behaviour of iron in alkaline sulphide solutions", *Electrochim. Acta*, **23**, pp.903-916.

[19] C.A. Caldas, M.C. Lopes, I.A. Carlos (1998), "The role of FeS and $(NH_4)_2CO_3$ additives on the pressed type Fe electrode", *J. Power Sources*, **74**, pp.108-112.

[20] P. Periasamy, B.R. Babu, S.V. Iyer (1996), "Electrochemical behaviour of Teflon-bonded iron oxide electrodes in alkaline solutions", *J. Power Sources*, **63**, pp.79-85.

[21] K. Vijayamohan, A.K. Shukla and S. Sathyanarayana (1990), "Role of sulfide additives on the performance of alkaline iron electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **289**, pp.55-68.