

Chế tạo và tính chất vật liệu composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

Bùi Thị Hằng^{1*}, Doãn Hà Thắng²

¹Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Văn phòng Ủy ban Vũ trụ Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ, 113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 1/3/2023; ngày chuyển phản biện 3/3/2023; ngày nhận phản biện 27/3/2023; ngày chấp nhận đăng 30/3/2023

Tóm tắt:

Biến đổi khí hậu hiện đang là một trong những vấn đề nghiêm trọng nhất mà thế giới đang phải đối mặt. Trong nghiên cứu này, bột oxit sắt Fe_3O_4 được sử dụng làm vật liệu hoạt động điện cực, nano carbon được dùng làm chất phụ gia để chế tạo vật liệu composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nhằm ứng dụng trong hệ tích trữ năng lượng. Kích thước, hình thái học của oxit sắt và nano carbon được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh hưởng của chất phụ gia, hàm lượng các thành phần điện cực đến đặc trưng điện hóa của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ đã được nghiên cứu bằng phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV). Kết quả chỉ ra rằng, hàm lượng của các thành phần điện cực ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực. Vai trò quan trọng của chất phụ gia carbon trong điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ được khẳng định: nano carbon làm tăng độ dẫn điện của điện cực, do vậy tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của sắt. Ảnh hưởng tích cực của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly được chứng minh bằng việc tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của sắt, cải thiện khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 , giảm lượng khí H_2 sinh ra, do vậy tăng dung lượng phóng của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Từ khóa: điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, hệ tích trữ năng lượng, nano carbon, phụ gia K_2S .

Chỉ số phân loại: 2.5

1. Mở đầu

Các phương tiện sử dụng nhiên liệu hóa thạch ngày càng tăng và thải ra một lượng lớn khí CO_2 là một trong những nguyên nhân gây nên tình trạng biến đổi khí hậu [1]. Việc tìm kiếm một giải pháp thay thế bền vững cho các phương tiện này là rất cấp bách và xe điện (EV) là một ứng cử viên hàng đầu do chúng sử dụng pin/ắc quy làm nguồn điện. Yêu cầu của pin/ắc quy dùng trong xe điện phải có kích thước nhỏ gọn, an toàn, cung cấp điện áp ổn định, mật độ năng lượng cao. Nhiều loại pin trên thị trường có thể ứng dụng cho xe điện như pin Li-ion, Ni-MH, chì axit, tuy nhiên xét về hiệu quả chi phí, độ bền và thân thiện môi trường thì các loại pin này đều chưa đáp ứng được tất cả các tiêu chí. Đối với vật liệu làm pin, vật liệu trên cơ sở sắt có ưu thế về mặt chi phí, nguyên liệu dồi dào, không độc hại và có dung lượng lý thuyết cao. Vì vậy, trong những năm gần đây, pin điện cực sắt đã được tập trung nghiên cứu [2-4]. Trong số đó, pin Fe/khí đã nhận được sự quan tâm đáng kể do dung lượng lý thuyết cao, tuổi thọ dài, độ ổn định điện hóa cao, giá thành rẻ và thân thiện với môi trường [5-9]. Tuy nhiên, điện cực sắt trong loại pin này có một số hạn chế như hiệu quả sử dụng thấp, tính thụ động điện cực, lượng khí H_2 sinh ra cạnh tranh với phản ứng khử sắt, tự phóng điện cao, mật độ năng lượng và dung lượng thấp [6, 10-13]. Một trong những hạn chế chính của điện cực sắt là sự thụ động điện cực gây ra bởi hydroxit sắt hình thành trong quá trình phóng điện ngăn cản phản ứng của lớp sắt ở bên trong dẫn đến hiệu suất phóng nạp thấp ở tốc độ phóng điện cao [6]. Để cải thiện những hạn chế của pin Fe/khí, cấu trúc của

điện cực sắt đã được thay đổi bằng cách sử dụng điện cực dạng composit với bột oxit sắt làm chất hoạt động điện hóa, carbon làm chất phụ gia điện cực và S^{2-} làm chất phụ gia trong dung dịch điện ly [14-16].

Vật liệu Fe_3O_4 có dung lượng lý thuyết cao (926 mA.h.g^{-1}), giá thành rẻ, nguồn nguyên liệu phong phú, thân thiện môi trường nên rất có tiềm năng ứng dụng trong pin sạc lại cho xe điện. Để góp phần khắc phục những hạn chế của điện cực sắt, trong nghiên cứu này, bột Fe_3O_4 được sử dụng làm vật liệu hoạt động điện cực, nano carbon được sử dụng làm chất phụ gia để chế tạo điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ với các tỷ lệ thành phần khác nhau nhằm cải thiện độ dẫn điện và khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 . Ngoài ra, K_2S cũng được sử dụng làm chất phụ gia trong dung dịch điện ly để cải thiện hơn nữa dung lượng, hiệu suất phóng nạp của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$.

2. Thực nghiệm

Để nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực composit Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, trong nghiên cứu này, bột Fe_3O_4 (Wako Pure Chemical Co.) được sử dụng làm vật liệu hoạt động điện cực, carbon acetylene black (AB, Denki Kagaku Co. Ltd) được sử dụng làm chất phụ gia điện cực và polytetrafluoroethylene (PTFE, Daikin Co.) được sử dụng làm chất kết dính để chế tạo lá điện cực. Tỷ lệ khối lượng của các thành phần lá điện cực Fe_3O_4 với Fe_3O_4 :PTFE là 90:10%. Các thành phần này được nghiền trộn, sau đó cán mỏng tạo thành lá điện cực Fe_3O_4 . Lá điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ cũng được tạo bằng cách tương tự với 2 tỷ lệ thành phần khác nhau là: Fe_3O_4 :AB:PTFE theo tỷ lệ

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

Fabrication and properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite materials

Thi Hang Bui^{1*}, Ha Thang Doan²

¹International Training Institute for Materials Science,
Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street,
Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Vietnam Space Committee Office, Ministry of Science and Technology,
113 Tran Duy Hung Street, Trung Hoa Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 1 March 2023; revised 27 March 2023; accepted 30 March 2023

Abstract:

Climate change is currently one of the most serious problems facing the world. In this study, Fe_3O_4 powder was used as electrode active material, nanocarbon was used as an additive to fabricate $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composites applying for energy storage systems. The size and morphology of iron oxide and nanocarbon were investigated by scanning electron microscopy. The effects of the additive, the content of the electrode components on the electrochemical properties of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite electrode have been studied by cyclic voltammetry. The results showed that the content of the electrode components strongly affects the electrochemical characteristics of the electrode. The important role of the carbon additive in the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite electrode was confirmed: Nanocarbon increases the electrical conductivity of the electrode thereby enhancing the redox reaction rate of iron. The positive effect of the K_2S additive in electrolyte was demonstrated by increased redox reaction rate of iron, improved cyclability of Fe_3O_4 , reduced hydrogen evolution, and thus increased the discharge capacity of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Keywords: energy storage systems, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite electrode, K_2S additive, nanocarbon.

Classification number: 2.5

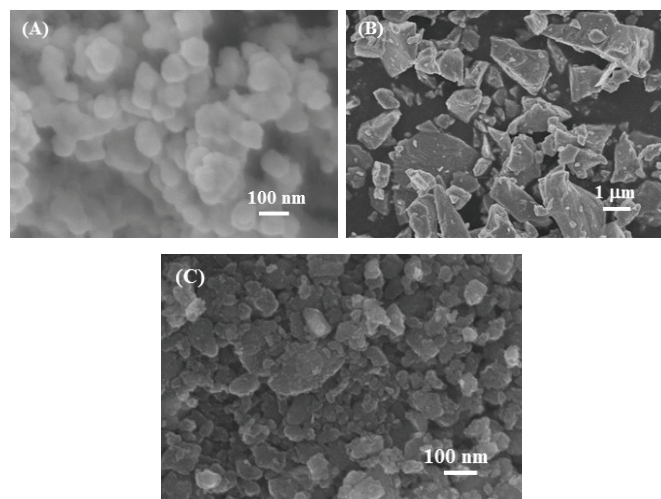
45:45:10% và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ theo tỷ lệ 70:20:10%. Các điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ được cắt ra từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn mỏng, đường kính 1 cm, sau đó được ép lên lưới titan để tạo thành điện cực nghiền cứu.

Tính chất điện hoá của điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ được nghiên cứu thông qua CV thực hiện trên 3 khoang điện cực, trong đó Fe_3O_4 hoặc $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ là điện cực làm việc, Pt là điện cực đối và Hg/HgO là điện cực so sánh. Dung dịch điện ly là KOH 8 M hoặc KOH + 0,01 M K_2S . Các phép đo CV được thực hiện trong khoảng thế từ -1,3 đến -0,1 V với tốc độ quét 5 mV.s^{-1} . Phép đo phổ tổng trở điện hóa (EIS) cũng được tiến hành trên cell 3 điện cực ở thế mạch hở, sử dụng hệ đo AutoLAB với điện áp xoay chiều là 10 mV và dải tần số từ 10^{-2} đến 2×10^5 Hz.

3. Kết quả và bàn luận

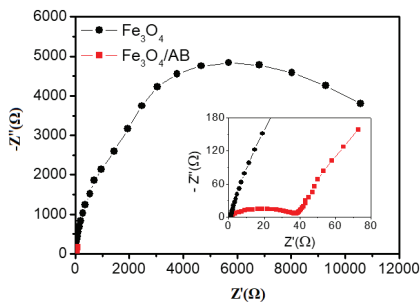
3.1. Hình thái học của AB, Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$

Ảnh SEM (Scanning electron microscope) của vật liệu Fe_3O_4 và AB được thể hiện ở hình 1 cho thấy, các hạt AB (hình 1A) có dạng hình cầu, kích thước khoảng 100 nm, tương đối đồng đều. Diện tích bề mặt thực tế của AB khoảng $68 \text{ m}^2/\text{g}$ và mật độ thực tế khoảng 2 g/cm^3 . AB được sử dụng làm chất phụ gia một mặt để nâng cao độ dẫn điện của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, mặt khác làm tăng khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 . Ảnh SEM của mẫu Fe_3O_4 (hình 1B) cho thấy, Fe_3O_4 có dạng khối đa diện, kích thước không đồng đều. Từ ảnh SEM ta thấy kích thước hạt Fe_3O_4 nằm trong khoảng từ vài trăm nano mét đến vài micro mét.



Hình 1. Ảnh SEM mẫu AB (A), Fe_3O_4 (B) và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%) (C).

Sau khi AB được nghiền trộn với bột Fe_3O_4 theo tỷ lệ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% để tạo vật liệu điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, mẫu được tiến hành chụp SEM, kết quả được thể hiện ở hình 1C. Ảnh SEM cho thấy không còn hình dạng đặc trưng của hạt AB và Fe_3O_4 (hình 1A, 1B), chứng tỏ hạt Fe_3O_4 được bao quanh bởi AB tương đối đồng đều. Cấu trúc như vậy sẽ làm tăng diện tích bề mặt vật liệu hoạt động điện hóa của ôxit sắt, tăng khả năng tiếp xúc của ôxit sắt với dung dịch điện ly, do đó làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của nó. Như vậy, sự phân bố này sẽ làm chậm sự hình thành của lớp thụ động hydroxit sắt, giúp cải thiện khả năng chu trình hóa của sắt, do đó nâng cao hiệu suất phóng - nạp của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. Khi Fe_3O_4 được trộn với AB, độ dẫn điện của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ sẽ tăng lên. Để kiểm tra giả thiết này, phép đo EIS được thực hiện trên điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ (hình 2). Để dễ dàng quan sát, so sánh tổng trở của 2 mẫu, chúng tôi đã vẽ EIS ở thang điện trở nhỏ hơn của 2 mẫu ở bên trong hình 2.

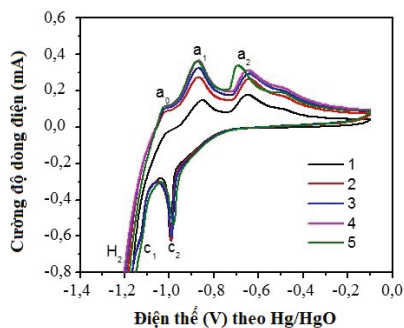


Hình 2. EIS của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%) trong dung dịch điện ly KOH. Hình nhỏ bên trong thể hiện EIS ở thang điện trở nhỏ hơn.

Phổ tổng trở của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ bao gồm một hình bán nguyệt ở vùng tần số cao là tín hiệu phản hồi của lớp tiếp xúc điện cực - dung dịch điện ly, tiếp sau đó là một đường thẳng ở vùng tần số thấp hơn tương ứng với trở kháng Warburg. Phổ tổng trở của điện cực Fe_3O_4 chỉ có một hình bán nguyệt ở vùng tần số cao là tín hiệu thể hiện trở kháng của lớp tiếp xúc điện cực - dung dịch điện ly mà không có đường thẳng thể hiện trở kháng Warburg ở tần số thấp hơn. Hơn nữa, đường kính hình bán nguyệt của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ nhỏ hơn nhiều đường kính hình bán nguyệt của điện cực Fe_3O_4 , chứng tỏ trở kháng mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ nhỏ hơn mẫu Fe_3O_4 . Kết quả này chứng minh sự có mặt của AB trong điện cực Fe_3O_4 đã làm giảm điện trở của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. Điều này có tác dụng tích cực đối với điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ như làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của sắt, nâng cao hiệu suất phóng - nạp của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$.

3.2. Đặc trưng CV của điện cực Fe_3O_4

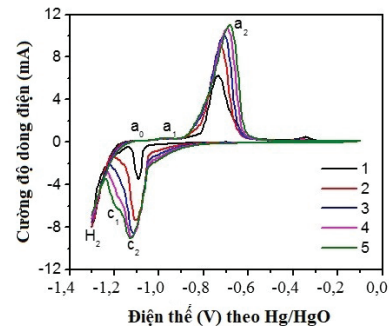
Kết quả đo CV của mẫu Fe_3O_4 trong dung dịch điện ly cơ bản KOH 8 M được thể hiện ở hình 3. Khi thực hiện quét thế tuần hoàn theo chiều thuận từ -1,3 đến -0,1 V rồi quay ngược lại, ta thấy có 2 cặp đỉnh oxy hóa - khử a_1/c_1 xuất hiện ở điện thế khoảng -0,8 V (a_1), -1,1 V (c_1) và a_2/c_2 ở điện thế khoảng -0,65 V (a_2), -1,0 V (c_2) cùng với đỉnh sinh khí H_2 ở điện thế khoảng -1,2 V theo chiều quét ngược lại. Ngoài ra, có một đỉnh oxy hóa rất nhỏ a_0 xuất hiện ở điện thế khoảng -1,0 V là do sự hấp phụ nhóm OH của sắt tạo thành $[\text{Fe}(\text{OH})]_{\text{ad}}$ trước khi bị oxy hóa thành $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Cặp phản ứng oxy hóa - khử của $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ tương ứng với cặp đỉnh oxy hóa - khử a_1/c_1 trong khi cặp phản ứng oxy hóa - khử của $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ tương ứng với cặp đỉnh (a_2/c_2). Tuy nhiên, đỉnh khử $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ gần như bị che lấp bởi đỉnh sinh khí H_2 , điều này dẫn đến hiệu suất nạp thấp của điện cực Fe_3O_4 . Các đỉnh oxy hóa - khử của mẫu Fe_3O_4 xuất hiện rõ ràng. Khi lặp lại vòng quét, dòng oxy hóa - khử ở các đỉnh tăng dần nhưng dòng điện vẫn tương đối nhỏ.



Hình 3. Đặc trưng CV của điện cực Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{PTFE}$ là 90:10%) trong dung dịch điện ly KOH. 1, 2, 3, 4, 5: số vòng quét.

3.3. Ảnh hưởng chất phụ gia AB và hàm lượng Fe_3O_4 đến đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$

Để khảo sát vai trò của chất phụ gia carbon AB trong điện cực Fe_3O_4 cũng như ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}$ đến khả năng chu trình hóa của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, các điện cực với tỷ lệ $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% và $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 70:20:10% được đo CV (hình 4 và 5). Đối với 2 loại điện cực này, hàm lượng chất kết dính PTFE luôn giữ cố định ở 10%.

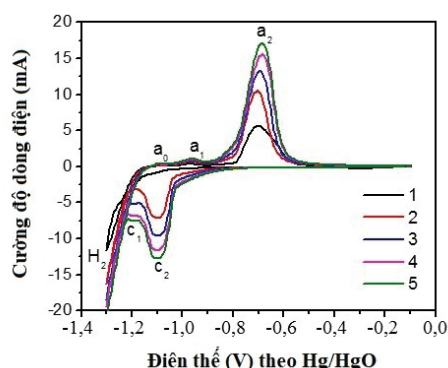


Hình 4. Đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%) trong dung dịch điện ly KOH. 1, 2, 3, 4, 5: số vòng quét.

Với điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% (hình 4), khi có carbon AB trong điện cực các đỉnh oxy hóa - khử của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ xuất hiện rõ ràng, cường độ dòng oxy hóa - khử tại các đỉnh lớn hơn nhiều so với điện cực Fe_3O_4 (hình 3). Khi phép đo CV được thực hiện theo chiều oxy hóa - khử trên điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ (hình 4), các đỉnh oxy hóa của $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ (a_1) và $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ (a_2) xuất hiện ở điện thế khoảng -0,95 và -0,7 V, trong khi các đỉnh khử tương ứng $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ (c_2) và $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{I})$ (c_1) quan sát được ở điện thế khoảng -1,1 và -1,2 V. Tương tự như điện cực Fe_3O_4 , đỉnh oxy hóa nhỏ a_0 của cặp $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{I})$ tạo thành $[\text{Fe}(\text{OH})]_{\text{ad}}$ xuất hiện ở điện thế khoảng -1,1 V và đỉnh sinh khí H_2 xuất hiện ở điện thế khoảng -1,3 V nhưng nó che phủ một phần đỉnh khử c_1 . Khi có mặt AB trong điện cực, cặp đỉnh a_2/c_2 cao hơn nhiều so với cặp đỉnh a_1/c_1 , chứng tỏ phản ứng oxy hóa - khử diễn ra tại a_2/c_2 bao gồm cả 2 cặp phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ và $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$. Kết quả này chứng tỏ việc sử dụng AB như một chất phụ gia điện cực ngoài việc làm tăng độ dẫn điện của điện cực còn giúp tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử, cải thiện khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 .

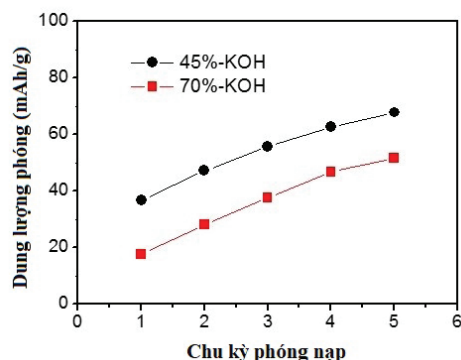
Khi tăng số chu kỳ quét lên thì dòng oxy hóa - khử tăng lên. So sánh với mẫu Fe_3O_4 không có AB (hình 3) ta thấy các đỉnh của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ (hình 4) sắc nhọn hơn, cường độ dòng lớn hơn. Đặc biệt, cường độ dòng điện của cặp đỉnh $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ (a_2/c_2) lớn hơn nhiều cặp đỉnh $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ (a_1/c_1), chứng tỏ cặp đỉnh (a_2/c_2) bao gồm cả 2 phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ và $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$. Đó là do khi lớp thụ động $\text{Fe}(\text{OH})_2$ được hình thành tại đỉnh a_1 sẽ làm tăng quá thế của cặp phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ dẫn đến phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{II})$ tiếp theo sẽ diễn ra tại đỉnh a_2 . Hơn nữa, sự có mặt của AB cũng làm tăng quá thế phản ứng sinh khí H_2 thể hiện bằng việc đỉnh sinh khí H_2 xuất hiện ở điện thế âm hơn (-1,3 V), do vậy ta có thể quan sát thấy một phần đỉnh khử $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{I})$ (c_1). Kết quả này đã khẳng định ảnh hưởng tích cực của AB trong điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ và việc sử dụng AB làm chất phụ gia điện cực Fe_3O_4 là hoàn toàn

phù hợp. Đáng chú ý khi lặp lại các vòng quét, các đỉnh oxy hóa bị dịch về phía điện thế dương hơn trong khi các đỉnh khử bị dịch về phía điện thế âm hơn, chứng tỏ quá thế của các cặp phản ứng Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III) bị tăng lên khi AB có trong điện cực. Như vậy, ngoài những ảnh hưởng tích cực của chất phụ gia AB như làm tăng độ dẫn điện, tăng khả năng chu trình hóa, tăng hiệu suất phóng nạp của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, việc sử dụng chất phụ gia AB cũng gây ra những ảnh hưởng không mong muốn cho điện cực Fe_3O_4 .



Hình 5. Đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 70:20:10%) trong dung dịch điện ly KOH. 1, 2, 3, 4, 5: số vòng quét.

Khi tăng hàm lượng Fe_3O_4 và giảm hàm lượng phụ gia AB với tỷ lệ $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 70:20:10% trong điện cực (hình 5) ta thấy dáng điệu đường CV của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ không thay đổi. Các cặp đỉnh oxy hóa - khử của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ với $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 70:20:10% (hình 5) vẫn xuất hiện ở các khoảng thế tương ứng với mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% (hình 4). Dòng điện vẫn tăng lên khi lặp lại các vòng quét. Dung lượng phóng của 2 điện cực này được tính toán từ kết quả đo CV ở hình 4 và 5 được thể hiện ở hình 6. Kết quả cho thấy, dung lượng phóng của điện cực Fe_3O_4 70% (AB 20%) thấp hơn dung lượng phóng của điện cực Fe_3O_4 45% (AB 45%). Như vậy, việc giảm hàm lượng chất phụ gia và tăng hàm lượng chất hoạt động điện cực đã làm suy giảm khả năng chu trình hóa của sắt nên hàm lượng Fe_3O_4 phù hợp trong điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ là 45%.



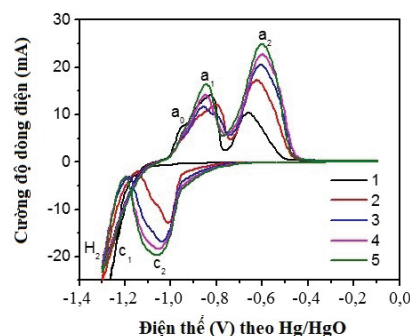
Hình 6. Dung lượng phóng của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ với tỷ lệ Fe_3O_4 và AB khác nhau trong dung dịch điện ly KOH.

Các kết quả đo CV đã cho thấy vai trò quan trọng của chất phụ gia carbon AB trong điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. AB thường được dùng làm chất phụ gia điện cực trong pin sạc lại do đặc trưng nổi trội

của nó như kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn, độ dẫn điện cao. Ngoài ra, đối với điện cực sắt AB còn là môi trường hỗ trợ cho việc phân tán các mảnh sắt được hình thành trong quá trình phóng - nạp do cơ chế kết tủa - hòa tan của phản ứng Fe/Fe(II) giúp tăng diện tích bề mặt hoạt động của sắt dẫn đến tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. Mặt khác, đặc trưng điện hóa của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ cũng phụ thuộc vào hàm lượng của các thành phần cấu thành điện cực. Qua các kết quả đo CV cho thấy, trong điều kiện thí nghiệm này thành phần tối ưu của Fe_3O_4 trong điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ là 45%. Do vậy, chúng tôi sử dụng điện cực với thành phần $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10% cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S đến đặc trưng điện hóa của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$

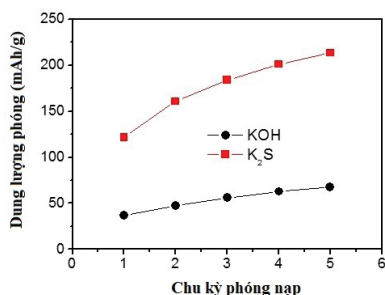
Ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly đến đặc trưng điện hóa của điện cực sắt được thực hiện qua phép đo CV trên mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ với thành phần $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%, kết quả được thể hiện ở hình 7.



Hình 7. Đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{AB}:\text{PTFE}$ là 45:45:10%) trong dung dịch điện ly KOH + K_2S . 1, 2, 3, 4, 5: số vòng quét.

Sự có mặt của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly KOH giúp cho các đỉnh oxy hóa - khử của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ (hình 7) quan sát được rõ nét hơn, cao hơn, rộng hơn so với điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ đo trong dung dịch điện ly KOH (hình 5). Điều này chứng tỏ tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của các cặp phản ứng oxy hóa - khử a_1/c_1 và a_2/c_2 được cải thiện rõ rệt. Đặc biệt, đỉnh oxy hóa a_1 cao hơn so với đỉnh a_2 , nhưng đỉnh khử Fe(II)/Fe(c_1) gần như bị che phủ hoàn toàn bởi đỉnh sinh khí H_2 . Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do quá thế của cặp phản ứng Fe(II)/Fe bị tăng lên khi có mặt K_2S trong dung dịch điện ly dẫn đến việc không quan sát được đỉnh khử c_1 . Sự khác nhau dễ dàng nhận thấy giữa hai kết quả CV này là cường độ dòng oxy hóa - khử của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ đo trong dung dịch KOH + K_2S lớn hơn nhiều khi đo trong KOH và tăng lên theo số vòng quét. Điều đó chứng tỏ tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của các cặp Fe/Fe(II), Fe(II)/Fe(III) được tăng lên khi sử dụng K_2S làm chất phụ gia trong dung dịch điện ly. Kết quả này cũng được nhóm nghiên cứu phát hiện khi thực hiện trên điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ [16]. Giải thích cho hiện tượng này, các nhà nghiên cứu cho rằng, các ion S^{2-} được kết hợp vào mạng oxit sắt, tương tác với Fe(I), Fe(II) hoặc Fe(III) trong lớp màng oxit để kích thích sự phân hủy của sắt và làm tăng độ dẫn điện của điện cực, do đó cải thiện khả năng chu trình hóa của sắt. Để thấy rõ được vai trò quan trọng của K_2S , dung lượng

phóng của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ trong dung dịch điện ly cơ bản KOH và dung dịch điện ly chứa chất phụ gia K_2S được tính toán từ kết quả phép đo CV (hình 4 và 7), kết quả được thể hiện ở hình 8. Khi sử dụng chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly, dung lượng phóng của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ lớn hơn nhiều dung lượng phóng của điện cực thu được trong chất điện ly cơ bản KOH 8 M. Ở những chu kỳ đầu, dung lượng phóng của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ tăng theo số chu kỳ phóng - nạp. Điều này khẳng định, K_2S có ảnh hưởng tích cực đến khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 cũng như cải thiện tốc độ phản ứng oxy - khử của $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$.



Hình 8. Dung lượng phóng của điện cực composit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ trong dung dịch điện ly KOH và KOH+ K_2S .

Tuy nhiên, khi số chu kỳ quét tăng lên, cường độ dòng điện thường có xu hướng giảm đi. Ban đầu khi K_2S được đưa vào trong dung dịch điện ly, lớp thụ động Fe(OH)_2 mới hình thành còn rất mỏng, tốc độ phản ứng của cặp $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ được tăng lên do các ion S^{2-} tương tác với Fe(I) , Fe(II) hoặc Fe(III) kích thích sự phân hủy của sắt. Khi số vòng quét tăng lên, lớp thụ động Fe(OH)_2 dày hơn nên sự thụ động lại chiếm ưu thế, làm giảm sự phân hủy của sắt do tác động của K_2S dẫn đến cường độ dòng oxy hóa - khử lại bị giảm đi. Để có thể ứng dụng làm vật liệu điện cực cho pin điện cực sắt dùng cho xe điện, các nghiên cứu sâu hơn cần thực hiện để cải thiện hơn nữa dung lượng phóng cũng như khả năng duy trì dung lượng của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$.

4. Kết luận

Điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ đã được chế tạo bằng phương pháp nghiền trộn sử dụng vật liệu Fe_3O_4 làm chất hoạt động điện hóa và carbon AB làm chất phụ gia điện cực. Phép đo CV của điện cực Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ trong dung dịch điện ly cơ bản và dung dịch điện ly chứa chất phụ gia đã khẳng định vai trò quan trọng của các chất phụ gia. Sự có mặt của carbon trong điện cực một mặt làm tăng độ dẫn điện của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$, mặt khác làm tăng diện tích bề mặt hoạt động của sắt, do đó làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của các cặp phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$ và $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$. Chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly cũng ảnh hưởng tích cực đến khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 như làm tăng tốc độ phản ứng của các cặp $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$, giảm lượng H_2 sinh ra, tăng dung lượng phóng của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$. Tuy nhiên, K_2S cũng làm tăng quá thế của các cặp phản ứng oxy hóa - khử $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ làm cho đỉnh khử $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$ bị che phủ bởi phản ứng sinh khí H_2 . Đặc trưng điện hóa của điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ còn phụ thuộc vào hàm lượng của các thành phần cấu thành điện cực. Hàm lượng tối đa của Fe_3O_4 trong điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ có thể tăng lên đến 70%. Với việc nghiên cứu một cách hệ thống để cải thiện hơn

nữa dung lượng phóng cũng như sự duy trì dung lượng, vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AB}$ rất có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong các pin điện cực sắt.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội thông qua đề tài mã số T2022-PC-089. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] U.S. Environmental Protection Agency (2018), *Greenhouse Gas Emissions from a Typical Passenger Vehicle*, <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=P100U8YT.pdf>, 5pp, accessed 15 October 2022.
- [2] A.K. Manohar, S. Malkhandi, B. Yang, et al. (2012), "A high-performance rechargeable iron electrode for large-scale battery-based energy storage", *J. Electrochem. Soc.*, **159**(8), pp.A1209-A1214, DOI: 10.1149/2.034208jes.
- [3] A.S. Rajan, M.K. Ravikumar, K.R. Priolkar, et al. (2014), "Carbonyl-iron electrodes for rechargeable-iron", *Electrochemical Energy Technology*, **1**(1), pp.2-9, DOI: 10.1515/eetech-2014-0002.
- [4] D. Mitra, A.S. Rajan, A. Irshad, et al. (2021), "High performance iron electrodes with metal sulfide additives", *J. Electrochem. Soc.*, **168**(3), DOI: 10.1149/1945-7111/abe9c7.
- [5] A. Inoishi, S. Ida, S. Uratani, et al. (2012), "High capacity of an Fe-air rechargeable battery using LaGaO_3 -based oxide ion conductor as an electrolyte", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**(37), pp.12818-12822, DOI: 10.1039/C2CP42166F.
- [6] S.R. Narayanan, G.K.S. Prakash, A. Manohar, et al. (2012), "Materials challenges and technical approaches for realising inexpensive and robust iron-air batteries for large-scale energy storage", *Solid State Ionics*, **216**, pp.105-109, DOI: 10.1016/j.ssi.2011.12.002.
- [7] R.D. McKerracher, C.P.D. Leon, R.G.A. Wills, et al. (2015), "A review of the iron-air secondary battery for energy storage", *Chempluschem.*, **80**(2), pp.323-335, DOI: 10.1002/cplu.201402238.
- [8] B. Cui, H. Xin, S. Liu, et al. (2017), "Improved cycle iron molten air battery performance using a robust fin air electrode", *J. Electrochem. Soc.*, **164**(2), pp.A88-A92, DOI: 10.1149/2.0341702jes.
- [9] H.A. Figueredo-Rodríguez, R.D. McKerracher, M. Insausti, et al. (2017), "A rechargeable, aqueous iron air battery with nanostructured electrodes capable of high energy density operation", *J. Electrochem. Soc.*, **164**(6), pp.A1148-A1157, DOI: 10.1149/2.0711706jes.
- [10] 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**(11), pp.A2078-A2084, DOI: 10.1149/2.066311jes.
- [11] 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**(3), pp.1110-1116, DOI: 10.1039/c3ee42783h.
- [12] P. Periasamy, B.R. Babu, S.V. Iyer (1996), "Performance characterisation of sintered iron electrodes in nickel/iron alkaline batteries", *J. Power Sources.*, **62**(1), pp.9-14, DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02391-9.
- [13] C.A.C. Souza, I.A. Carlos, M. Lopes, et al. (2004), "Self-discharge of Fe-Ni alkaline batteries", *J. Power Sources.*, **132**(1-2), pp.288-290, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.043.
- [14] 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", *J. Power Sources*, **143**(1-2), pp.256-264, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.044.
- [15] B.T. Hang, T. Watanabe, M. Eashira, et al. (2005), "The electrochemical properties of Fe_2O_3 -loaded carbon electrodes for iron-air battery anodes", *J. Power Sources*, **150**(1), pp.261-271, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.028.
- [16] B.T. Hang, S.H. Yoon, S. Okada, et al. (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, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.067.