

Đặc trưng điện hóa của điện cực Fe₂O₃ trong dung dịch kiềm

Electrochemical Characteristics of Fe₂O₃ Electrode in Alkaline Solution

Bùi Thị Hằng

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 02-4-2018; chấp nhận đăng: 20-3-2019

Tóm tắt

Để tìm ra vật liệu phù hợp ứng dụng làm điện cực âm trong pin sắt-khí, trong nghiên cứu này điện cực Fe₂O₃ đã được chế tạo sử dụng vật liệu Fe₂O₃ thương mại của Aldrich. Kích thước và hình thái học của vật liệu Fe₂O₃ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất điện hóa của điện cực Fe₂O₃ trong dung dịch kiềm được nghiên cứu sử dụng phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS). Tốc độ phản ứng oxy hóa-khử của sắt còn chậm, điện trở của điện cực Fe₂O₃ tăng lên trong quá trình phóng nạp. Ảnh hưởng của chất phụ gia K₂S trong dung dịch điện ly đến đặc trưng điện hóa của điện cực Fe₂O₃ cũng được khảo sát. Các kết quả thu được cho thấy chất phụ gia K₂S đã ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực Fe₂O₃ như cải thiện tốc độ phản ứng oxy hóa-khử và khả năng chu trình hóa của sắt, giảm điện trở của điện cực Fe₂O₃.

Từ khóa: Hạt Fe₂O₃, điện cực Fe₂O₃, chất phụ gia K₂S, pin sắt-khí.

Abstract

To find the suitable materials for Fe/air battery anode, in this study Fe₂O₃ electrodes were prepared using commercial Fe₂O₃ materials of Aldrich. The size and morphology of Fe₂O₃ materials were observed by scanning electron microscope (SEM). The electrochemical properties of the Fe₂O₃ electrodes in alkaline solution were investigated using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The redox reaction rate of iron was slow, resistance of Fe₂O₃ electrodes increased during cycling. The effects of K₂S additive in electrolyte solution on the electrochemical properties of Fe₂O₃ electrodes were also investigated. The obtained results show that K₂S additive strongly affected on the electrochemical characteristics of Fe₂O₃ electrode such as improving redox reaction rate and cyclability, decreasing the electrochemical impedance of Fe₂O₃ electrode.

Keywords: Fe₂O₃ particles, Fe₂O₃ electrode, K₂S additive, Fe-air battery.

1. Mở đầu

Ngày nay cùng với sự phát triển của khoa học và công nghệ, các thiết bị dùng pin cũng được phát triển không ngừng. Để đáp ứng được nhu cầu thực tiễn của cuộc sống, nghiên cứu về pin cũng không ngừng phát triển. Trong những năm gần đây pin sắt-khí thu hút rất nhiều sự quan tâm chú ý của các nhà khoa học do chúng có mật độ năng lượng lý thuyết cao, thời gian sống dài, thân thiện với môi trường và có thể ứng dụng trong các loại xe điện và xe điện hybrid [1-5]. Mặc dù nghiên cứu gần đây về loại pin này đã đạt được những thành công đáng kể, tuy nhiên do thách thức về mặt công nghệ nên điện cực sắt vẫn còn một số tồn tại cần khắc phục như tính thụ động gây ra bởi lớp Fe(OH)₂ được hình thành trong quá trình phóng điện, khí hydro sinh ra đồng thời với phản ứng khử sắt dẫn đến hiệu suất sử dụng của điện cực sắt thấp, dung lượng, hiệu suất thực tế đạt được chưa cao. Để khắc phục những tồn tại của điện cực

sắt các chất phụ gia cho điện cực [6-11], chất phụ gia cho dung dịch điện ly [12-15] hoặc cả hai loại phụ gia [16-17] đã được sử dụng.

Kết quả nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi khi sử dụng các bon làm chất phụ gia cho điện cực sắt [18] đã chỉ ra khả năng chu trình hóa của sắt đã được cải thiện đáng kể do lớp Fe(OH)₂ được phân bố trên bề mặt các bon, làm hạn chế tính thụ động của nó, giúp lớp sắt bên trong tiếp tục tham gia phản ứng do vậy nâng cao được hiệu suất sử dụng của điện cực sắt. Tuy nhiên hạn chế của điện cực sắt vẫn chưa được giải quyết triệt để như dung lượng của nó vẫn suy giảm dần theo số chu kỳ phóng-nạp. Do vậy các chất phụ gia trên cơ sở S²⁻ cho dung dịch điện ly với các nồng độ khác nhau đã được sử dụng và những hạn chế của điện cực sắt đã được khắc phục phần nào [14]. Để đáp ứng được yêu cầu ứng dụng thực tế thì dung lượng, hiệu suất của điện cực sắt vẫn cần phải cải thiện thêm nữa. Để tìm ra vật liệu phù hợp làm điện cực âm trong pin sắt-khí, trong nghiên cứu này chúng tôi sẽ áp dụng phương pháp nghiên cứu để chế tạo vật liệu Fe₂O₃ có các hạt ô xít sắt tiếp xúc chặt chẽ

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 2438680787

Email: hang.buithi@hust.edu.vn/hang@itims.edu.vn

với nhau nhằm làm tăng độ dẫn điện của vật liệu và hỗ trợ phản ứng oxy hóa khử của Fe₂O₃. Ngoài ra kể thừa các kết quả nghiên cứu trước đây, chất phụ gia trong dung dịch điện ly K₂S cũng được sử dụng để khắc phục những tồn tại của điện cực sắt.

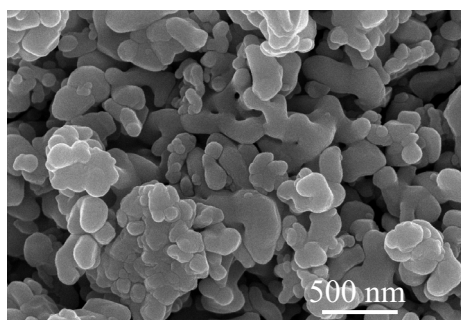
2. Thực nghiệm

Trong nghiên cứu này bột Fe₂O₃ của hãng Aldrich và K₂S của hãng Wako Pure Chemical Co. được sử dụng làm chất hoạt động điện hóa và chất phụ gia cho dung dịch điện ly tương ứng. Điện cực Fe₂O₃ được chế tạo bằng cách nghiền trộn 90% bột Fe₂O₃ với 10% chất kết dính polytetrafluoroethylene (PTFE; Daikin Co.) sau đó cán mỏng ra thành lá điện cực với độ dày khoảng 1mm. Các điện cực Fe₂O₃ được cắt ra từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn mỏng, đường kính 1cm. Điện cực Fe₂O₃ 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.

Để nghiên cứu tính chất điện hoá của điện cực Fe₂O₃ trong dung dịch kiềm, phép đo quét thế vòng tuần (cyclic voltammetry-CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS) được thực hiện sử dụng cell ba điện cực trong đó Fe₂O₃ là điện cực làm việc, lưới Pt là điện cực đối, Hg/HgO là điện cực so sánh và dung dịch điện ly là KOH 8M. Ảnh hưởng của chất phụ gia K₂S trong dung dịch điện ly đến đặc trưng điện hóa của điện cực composit Fe₂O₃ được nghiên cứu sử dụng dung dịch điện ly KOH 7.99M+ K₂S 0.01M. Phép đo phổ tổng trở điện hóa (EIS) cũng được thực hiện trên cell ba điện cực sử dụng hệ Auto Lab với thế xoay chiều 10mV và dải tần số 100 mHz đến 2.10⁵ Hz. Các phép đo CV được thực hiện ở tốc độ quét 2 mV s⁻¹ và khoảng thế quét từ -1.3 V đến -0.1 V.

3. Kết quả và thảo luận

Để quan sát được hình dạng, kích thước của các hạt Fe₂O₃, phép đo SEM của mẫu Fe₂O₃ đã được thực hiện và kết quả được biểu diễn trên Hình 1.

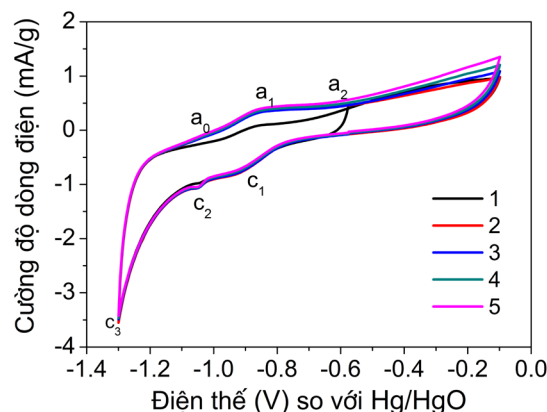


Hình 1. Ảnh SEM của mẫu bột Fe₂O₃ (Aldrich)

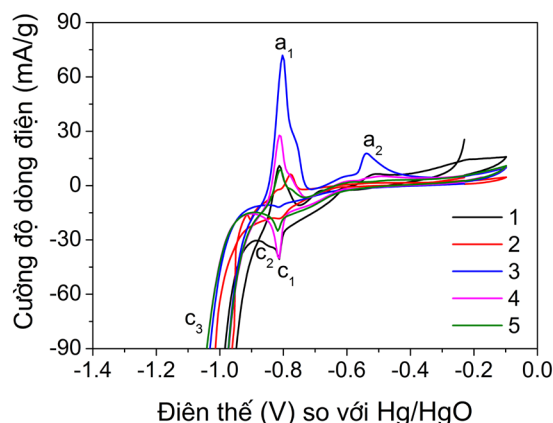
Quan sát ảnh SEM trên hình 1 ta thấy các hạt Fe₂O₃ tương đối lớn, hình dạng không đồng đều. Một số hạt có dạng tròn dẹt trong khi đa phần

các hạt có dạng mảnh tron nhẵn, với kích thước từ vài trăm nano mét đến vài micro mét. Kích thước và hình dạng khác nhau của các hạt Fe₂O₃ sẽ ảnh hưởng khác nhau đến tính chất điện hóa của điện cực Fe₂O₃.

Để khảo sát đặc trưng điện hóa của mẫu Fe₂O₃ phép đo quét thế vòng tuần hoàn được thực hiện trong dung dịch KOH 8M, kết quả được biểu diễn trên hình 2.



Hình 2. Kết quả đo CV của điện cực Fe₂O₃ trong dung dịch KOH



Hình 3. Kết quả đo CV của điện cực Fe₂O₃ trong dung dịch KOH+K₂S.

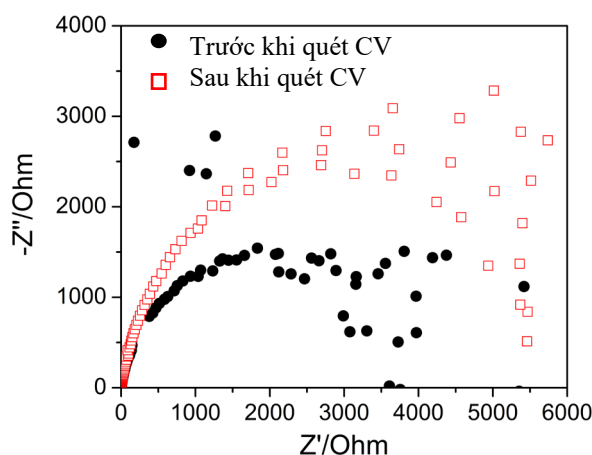
Khi quét thế theo chiều tăng từ -1.3 V đến -0.1 V chỉ có một đỉnh oxy hóa xuất hiện ở thế khoảng -0.8V (a₁) và đỉnh khử tương ứng ở thế khoảng -1.0 V (c₂) cùng với đỉnh sinh khí hydro c₃ ở thế khoảng -1.2 V theo chiều quét ngược lại. Cặp đỉnh a₁/c₂ này tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử Fe/Fe(II). Ta không quan sát thấy cặp đỉnh tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử Fe(II)/Fe(III) (a₂/c₁). Đáng chú ý là đỉnh khử của Fe(II) tạo thành Fe(c₁) tách biệt hoàn toàn khỏi phản ứng sinh hydro (c₃). Đây là yếu tố có lợi cho dung lượng nạp của điện cực Fe₂O₃. Tuy nhiên các cặp đỉnh oxy hóa-khử này rất nhỏ chứng tỏ

tốc độ phản ứng oxy hóa-khử thấp. Khi quét thể tuần hoàn từ chu kỳ thứ 2 đến chu kỳ thứ 5, cường độ dòng dưới các cặp đỉnh oxy - khử tăng nhẹ rồi giảm dần chứng tỏ khả năng chu trình hóa của sắt bị giảm dần.

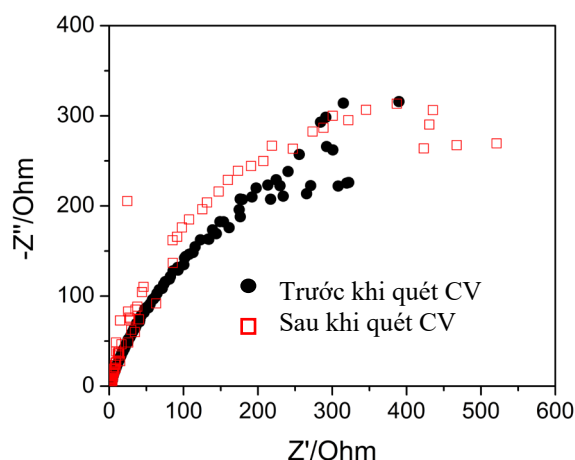
Để khảo sát ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly đến khả năng chu trình hóa của điện cực Fe_2O_3 , phép đo CV của mẫu Fe_2O_3 trong dung dịch $KOH + K_2S$ được thực hiện và kết quả được biểu diễn trên hình 3. Khi có K_2S trong dung dịch điện ly, cả hai cặp đỉnh a_1/c_2 và a_2/c_1 đều xuất hiện trên đường phóng- nạp cùng với đỉnh sinh khí hydro c_3 , các đỉnh này đều sắc nhọn hơn, rõ ràng hơn so với mẫu Fe_2O_3 trong KOH (hình 2). Bên cạnh đó ta còn quan sát thấy một đỉnh oxy hóa a_0 tương đối lớn. Đỉnh a_0 được cho là phản ứng oxy hóa sắt thành $Fe(OH)_{ad}$ [12,20] trước khi tạo thành $Fe(OH)_2$. Đáng chú ý là các đỉnh oxy hóa-khử của Fe_2O_3 trong $KOH+K_2S$ sắc nhọn hơn trong KOH và đỉnh khử $Fe(II)$ thành sắt cũng tách biệt khỏi phản ứng sinh khí hydro c_3 . Điều đó chứng tỏ K_2S đã thúc đẩy tốc độ phản ứng của các cặp phản ứng $Fe/Fe(I)$, $Fe/Fe(II)$ và $Fe(II)/Fe(III)$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả nghiên cứu đã được công bố [10,13,19]. Như 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 . Tuy nhiên khi tăng số chu kỳ quét lên, ban đầu cường độ dòng điện tăng lên sau đó giảm đi. 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 [20,21] và làm tăng độ dẫn điện của điện cực [9,13,19] do đó cải thiện khả năng chu trình hóa của sắt. Khi K_2S có mặt trong dung dịch điện ly, ban đầu tốc độ phản ứng của cặp $Fe/Fe(II)$ và $Fe(II)/Fe(III)$ được tăng lên, sau đó khi số vòng quét tăng lên, do lớp $Fe(OH)_2$ dày lên nên sự thụ động lần át sự tăng tốc độ của phản ứng oxy hóa-khử do K_2S nên cường độ dòng oxy hóa-khử lại bị giảm đi. Sự dày lên của lớp thụ động theo chu kỳ phóng-nạp dẫn đến nội điện trở của mẫu tăng lên lại gây ra sự suy giảm dung lượng của điện cực Fe_2O_3 .

Một trong những đặc trưng điện hóa quan trọng của điện cực sắt là tổng trở điện hóa. Phổ tổng trở điện hóa của của điện cực Fe_2O_3 đo ở thể mạch hở (OCP) trước và sau 5 chu kỳ phóng nạp trong dung dịch KOH được biểu diễn trên hình 4. Phổ tổng trở bao gồm một đường bán nguyệt ở vùng tần số cao đặc trưng cho lớp tiếp xúc giữa bề mặt điện cực và dung dịch điện ly tiếp đến là một đường thẳng ở vùng tần số thấp tương ứng với quá trình khuếch tán Warburg. Do giới hạn của hệ đo chỉ đo được đến tần số 100 MHz nên số liệu ở tần số thấp hơn không thu được do vậy đường thẳng tương ứng với tổng trở quá trình khuếch tán Warburg bị nhiễu. Trước khi chu trình

hóa, đường bán nguyệt của các mẫu trong dung dịch KOH có đường kính nhỏ hơn so với mẫu sau khi chu trình hóa. Điều đó chứng tỏ rằng điện trở của điện cực Fe_2O_3 tăng lên trong quá trình phóng nạp. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả đo CV thể hiện ở dòng oxy hóa-khử giảm đi khi tăng số chu kỳ phóng nạp lên (hình 2).



Hình 4. Phổ tổng trở của của điện cực Fe_2O_3 trong dung dịch KOH



Hình 5. Phổ tổng trở của của điện cực Fe_2O_3 trong dung dịch $KOH + K_2S$

Tương tự phép đo CV, để khảo sát ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly đến đặc trưng tổng trở điện hóa của điện cực Fe_2O_3 , phổ tổng trở điện hóa của chúng được đo trong dung dịch điện ly $KOH + K_2S$ trước và sau 5 chu kỳ phóng nạp và kết quả được biểu diễn trên hình 5.

Khác với trường hợp điện cực Fe_2O_3 đo trong KOH , phổ tổng trở điện hóa của điện cực Fe_2O_3 trong dung dịch điện ly chứa K_2S (hình 5) chỉ có một đường bán nguyệt ở vùng tần số cao đặc trưng cho

lớp tiếp xúc giữa bề mặt điện cực và dung dịch điện ly nhưng đường thẳng ở vùng tần số thấp tương ứng với quá trình khuếch tán Warburg không quan sát được. Một điểm giống điện cực Fe_2O_3 đo trong KOH là trước khi chu trình hóa, đường bán nguyệt của mẫu Fe_2O_3 cũng có đường kính nhỏ hơn so với mẫu sau khi chu trình hóa. Điều này có nghĩa điện trở của điện cực cũng bị tăng lên trong quá trình phóng nạp. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả đo CV thể hiện ở dòng oxy hóa-khử giảm đi khi tăng số chu quét lên (hình 3).

So sánh phổ tổng trở của điện cực Fe_2O_3 trong KOH (hình 4) và trong KOH+ K_2S (hình 5) với nhau ta thấy đường kính vòng bán nguyệt trước và sau chu trình hóa của điện cực trong dung dịch KOH+ K_2S đều nhỏ hơn so với đường kính vòng bán nguyệt trước và sau chu trình hóa tương ứng của mẫu Fe_2O_3 đo trong dung dịch KOH. Kết quả này chứng tỏ rằng điện trở của điện cực Fe_2O_3 trong dung dịch KOH + K_2S nhỏ hơn trong dung dịch KOH. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do ion S^{2-} trong dung dịch điện ly đã hấp phụ lên bề mặt của điện cực Fe_2O_3 làm cho điện trở lớp tiếp xúc giữa bề mặt điện cực và dung dịch điện ly giảm đi dẫn đến làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa-khử của điện cực Fe_2O_3 . Điều này hoàn toàn phù hợp với sự xuất hiện của các cặp đỉnh oxy hóa-khử sắc nhọn hơn, rõ ràng hơn khi có mặt của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly. Như vậy sự có mặt của K_2S trong dung dịch điện ly có thể làm giảm điện trở của điện cực Fe_2O_3 và cải thiện tốc độ phản ứng oxy-khử của điện cực Fe_2O_3 .

4. Kết luận

Điện cực Fe_2O_3 đã được chế tạo bằng phương pháp nghiền trộn sử dụng vật liệu Fe_2O_3 kích thước hạt micro mét. Tính chất điện hóa của điện cực Fe_2O_3 trong dung dịch điện ly KOH đã được đo đạc để đánh giá khả năng ứng dụng làm điện cực âm trong pin Fe-khí. Ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly lên đặc trưng điện hóa điện cực Fe_2O_3 cũng được khảo sát. Các kết quả thu được chứng tỏ chất phụ gia K_2S ảnh hưởng tích cực đến tốc độ phản ứng oxy hóa khử và khả năng chu trình hóa của Fe_2O_3 như làm tăng tốc độ phản ứng của các cặp $Fe/Fe(II)$, $Fe(II)/Fe(III)$ và làm giảm tính thụ động của điện cực Fe_2O_3 . Tổng trở điện hóa của điện cực Fe_2O_3 trong dung dịch điện ly chứa K_2S nhỏ hơn so với trong dung dịch điện ly cơ bản KOH chứng tỏ sự có mặt của K_2S trong dung dịch điện ly cũng làm giảm điện trở của điện cực Fe_2O_3 . Điện trở của điện cực Fe_2O_3 sau phóng nạp tăng lên so với trước phóng nạp trong cả hai dung dịch điện ly.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2017-PC-173.

Tài liệu tham khảo

- [1] A. K. Manohar, S. Malkhandi, B. Yang, C. Yang, G.K.S. Prakash, and S.R. Narayanan, A High Performance Rechargeable Iron Electrode for Large Scale Battery Based Energy Storage, *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012) A1209-A1214.
- [2] A. Inoishi, Y. W. Ju, S. Ida, T. Ishihara, Fe-air rechargeable battery using oxide ion conducting electrolyte of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 , *Journal of Power Sources* 229 (2013) 12-15.
- [3] C. Kao, K. Chou, Iron/carbon-black composite nanoparticles as an iron electrode material in a paste type rechargeable alkaline battery, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2399-2404.
- [4] B. Cui, H. Xin, S. Liu, X. Liu, Y. Hao, Q. Guo, and S. Licht, Improved Cycle Iron Molten Air Battery Performance Using a Robust Fin Air Electrode, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2017) A88-A92.
- [5] A. Paulraj, Y. Kiros, B. Skarman, and H. Vidarsson, Core/Shell Structure Nano-Iron/Iron Carbide Electrodes for Rechargeable Alkaline Iron Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) A1665-A1672.
- [6] T.S. Balasubramanian, A.K. Shukla, Effect of metal-sulfide additives on charge/discharge reactions of the alkaline iron electrode, *J. Power Sources* 41 (1993) 99-105.
- [7] J. Cerny, J. Jindra, K. Micka, Comparative study of porous iron electrodes, *J. Power Sources* 45 (1993) 267-279.
- [8] P. Periasamy, B.R. Babu, S.V. Iyer, Performance Characterization of Sintered Iron Electrodes in Nickel/Iron Alkaline Batteries, *J. Power Sources* 62 (1996) 9-14.
- [9] C.A. Caldas, M.C. Lopes, I.A. Carlos, The role of FeS and $(NH_4)_2CO_3$ additives on the pressed type Fe electrode, *J. Power Sources* 74 (1998) 108-112.
- [10] C.A.C. Souza, I.A. Carlos, M.C. Lopes, G.A. Finazzi, M.R.H. de Almeida, Short communication Self-discharge of Fe-Ni alkaline batteries, *J. Power Sources* 132 (2004) 288-290.
- [11] A. Manohar, C. Yang, S. Malkhandi, G.K.S. Prakash, and S.R. Narayanan, Enhancing the Performance of the Rechargeable Iron Electrode in Alkaline Batteries with Bismuth Oxide and Iron Sulfide Additives", *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013) A2078-A2084.
- [12] J. Cerny, K. Micka, Voltammetric study of an iron electrode in alkaline electrolytes, *J. Power Sources* 25 (1989) 111-122.
- [13] P. Periasamy, B.R. Babu, S.V. Iyer, Electrochemical behaviour of Teflon-bonded iron oxide electrodes in alkaline solutions, *J. Power Sources* 63 (1996) 79-85.

- [14] B. T. Hang, T. Watanabe, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, The effect of additives on the electrochemical properties of Fe/C composite for Fe/air battery anode, *J. Power Sources* 155 (2006) 461-469.
- [15] A. K. Manohar, C. Yang, and S.R. Narayanan, The Role of Sulfide Additives in Achieving Long Cycle Life Rechargeable Iron Electrodes in Alkaline Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) A1864-A1872.
- [16] K. Micka, Z. Zabransky, Study of iron oxide electrodes in an alkaline electrolyte, *J. Power Sources* 19 (1987) 315-323.
- [17] M. Jayalakshmi, B.N. Begumi, V.R. Chidambaram, R. Sabapathi, V.S. Muralidharan, Role of activation on the performance of the iron negative electrode in nickel/iron cells, *J. Power Sources* 39 (1992) 113-119.
- [18] B.T. Hang, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, S. Yoon, I. Mochida, The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode, *J. Power Sources* 143 (2005) 256-264.
- [19] K. Vijayamohan, A. K. Shukla and S. Sathyanarayana, Role of Sulfide Additives on the Performance of Alkaline Iron Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 289 (1990) 55-68.
- [20] G. P. Kalaighan, V. S. Muralidharan and K. I. Vasu, Triangular potential sweep voltammetric study of porous iron electrodes in alkali solutions, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 1083-1092.
- [21] D. W. Shoesmith, P. Taylor, M. G. Bailey and B. Ikeda, Electrochemical behaviour of iron in alkaline sulphide solutions, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 903-916.