

# Vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kích thước nanomet tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và đặc trưng điện hóa của chúng

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomaterials Synthesized by Sol-gel Method and Their Electrochemical Properties

**Bùi Thị Hằng**

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

Đến Tòa soạn: 24-5-2019; chấp nhận đăng: 20-01-2020

## Tóm tắt

Trong nghiên cứu này bột nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ nguyên vật liệu ban đầu Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O và axit oxalic C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O nhằm tìm ra vật liệu phù hợp có thể ứng dụng làm điện cực âm cho pin sạc Fe-khí. Cấu trúc tinh thể, kích thước, hình thái học của vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thu được được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất điện hóa của vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã được khảo sát thông qua phép đo quét thế vòng tuần hoàn. Ảnh hưởng của chất phụ gia các bon AB trong điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB cũng được khảo sát để đánh giá khả năng ứng dụng của nó trong pin sạc Fe-khí. Kết quả cho thấy vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chế tạo được có các đỉnh oxy hóa – khử rõ ràng, đặc biệt điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB cho dòng oxy hóa khử lớn chứng tỏ khả năng chu trình hóa tốt hơn khi có mặt AB trong điện cực. Chất phụ gia AB đã làm tăng độ dẫn điện của điện cực sắt và cải thiện khả năng chu trình hóa của nó. Bên cạnh đó, chất phụ gia dung dịch điện ly K<sub>2</sub>S giúp làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa của sắt, giảm lượng khí hydro sinh ra dẫn đến tăng cường độ dòng oxy hóa – khử, do vậy cải thiện dung lượng, hiệu suất phóng nạp của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB.

Từ khóa: Vật liệu nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB, phương pháp sol-gel, pin sạc sắt-khí.

## Abstract

In this study, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder was synthesized by sol-gel method from the raw materials Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O and oxalic acid C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O to find the suitable materials applying for rechargeable Fe-air battery anode. The structure, size and morphology of the obtained Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials were determined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Electrochemical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials have been investigated via cyclic voltammetry measurement. The effect of carbon additive (AB) in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB electrodes was also investigated to evaluate its applicability in the rechargeable Fe-air battery. The results showed that the fabricated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials had clear redox peaks, especially Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB electrode provided high redox current suggesting that its cyclability was better when AB was added in the electrode. The additive AB increased the electrical conductivity of the electrode and improved the cyclability of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB electrode. Beside that, K<sub>2</sub>S additive in electrolyte facilitated the redox reaction rate of iron, reduced hydrogen evolution, leading to increased redox current, and thus improved the capacity and cycling efficiency of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB electrode.

Keywords: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterials, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB electrode, sol-gel method, rechargeable Fe-air battery.

## 1. Mở đầu

Trong những năm gần đây pin sạc điện cực sắt như pin Fe-khí, pin Fe-Ni thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học vì sắt có nhiều trên trái đất, là nguyên liệu tương đối rẻ, thân thiện với môi trường và có mật độ năng lượng lý thuyết cao [1-5]. Mặc dù pin sạc điện cực sắt ít xuất hiện trong các ứng dụng thông thường nhưng do chúng có những đặc điểm độc đáo hơn các loại pin sạc khác khiến chúng hấp dẫn và phù hợp với các yêu cầu mới nổi của các hệ tích trữ năng lượng lớn [6-7]. Pin sạc Fe-khí là loại pin tiềm năng ứng dụng cho các

phương tiện chạy điện như xe máy điện, ô tô điện thay thế cho pin sạc Li-ion rất đắt đỏ hiện nay vì chúng có mật độ năng lượng lý thuyết cao, thân thiện môi trường, giá thành rẻ. Đặc biệt chỉ có vật liệu điện cực âm là sắt được chứa trong pin nên dung lượng của pin Fe-khí được xác định bởi vật liệu điện cực sắt. Phản ứng điện hóa của điện cực sắt trong dung dịch kiềm bao gồm quá trình oxy hóa-khử của sắt theo phương trình sau:



Phản ứng theo chiều thuận xảy ra trong quá trình phóng trong khi chiều ngược lại là quá trình nạp.

Tuy nhiên điện cực sắt vẫn có những hạn chế nhất định như hiệu suất nạp của nó thấp do khí hydro

\* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 2438680787  
Email: hang.buithi@hust.edu.vn/hang@itims.edu.vn

sinh ra cạnh tranh với quá trình nạp theo phương trình (2):



Phản ứng sinh khí hydro xuất hiện vì thế điện cực của phản ứng này dương hơn một chút so với phản ứng điện cực sắt theo phương trình (1). Do vậy pin điện cực sắt dễ xảy ra hiện tượng quá phóng và việc sinh khí hydro này gây mất nước của dung dịch điện ly cũng như làm giảm hiệu suất nạp của pin. Vì vậy việc khử khí hydro sinh ra trên điện cực sắt là rất cần thiết để tăng hiệu suất phóng - nạp, giảm chi phí cũng như tăng khả năng ứng dụng của pin điện cực sắt trong tích trữ năng lượng quy mô lớn. Một hạn chế khác của pin điện cực sắt là khả năng phóng của nó ở tốc độ cao rất kém do tính thụ động của lớp  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  không dẫn điện hình thành trong quá trình phóng (phương trình 1). Nhiều nghiên cứu được thực hiện để cải thiện những hạn chế nêu trên của điện cực sắt như thay đổi cấu trúc điện cực [8], sử dụng chất phụ gia cho điện cực [8-14], chất phụ gia cho dung dịch điện ly [15-18] hoặc cả hai loại phụ gia [19-20].

Mặc dù những nghiên cứu về pin điện cực sắt 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 khử khí hydro sinh ra và nâng cao tốc độ phóng. Các nhà nghiên cứu cũng chỉ ra rằng tối ưu hóa cấu trúc điện cực sắt về độ xốp, kích thước lỗ xốp và độ dày điện cực giúp cải thiện khả năng chu trình hóa, hiệu suất phóng - nạp của nó [8]. Ngoài ra sử dụng chất phụ gia các bon và  $\text{S}^{2-}$  cũng ngăn chặn sự sinh khí hydro giúp cải thiện hơn nữa hiệu suất nạp và tốc độ phóng của sắt. Các nghiên cứu trước của chúng tôi cũng chỉ ra kích thước hạt sắt, chất phụ gia điện cực và phụ gia dung dịch điện ly có ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực sắt [17, 21, 22]. Vì vậy trong nghiên cứu này  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel nhằm tạo ra vật liệu oxit sắt có kích thước, hình dạng mong muốn dùng để tạo điện cực âm trong pin sạc Fe-khí. Ngoài ra ảnh hưởng của  $\text{K}_2\text{S}$  đến đặc trưng điện hóa của điện cực  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cũng được khảo sát nhằm tìm ra vật liệu điện cực tốt nhất cho pin Fe-khí.

## 2. Thực nghiệm

Bột  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel như sau: Hòa tan  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, độ sạch trên 98%) và axit oxalic  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, độ sạch trên 99%) trong dung môi ethanol, tiếp theo dung dịch axit được nhỏ từ từ vào dung dịch muối sắt. Hỗn hợp dung dịch sau đó được duy trì ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$  cho đến khi gel được hình thành. Các gel này được lọc rửa sạch, sấy khô ở  $60^\circ\text{C}$  và ủ ở nhiệt độ  $400^\circ\text{C}$  trong 2 giờ để thu được bột sắt oxit.

Cấu trúc tinh thể vật liệu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  chế tạo được được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và hình thái học của chúng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Để xác định tính chất điện hoá của oxit sắt vừa tổng hợp được, lá điện cực đã được chế tạo bằng cách nghiền trộn 90% bột  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  và 10% chất kết dính polytetrafluoroethylene (PTFE; Daikin Co.) sau đó cán mỏng ra với độ dày khoảng 1mm. Điện cực AB cũng được tạo với tỷ lệ AB:PTFE = 90:10 % để kiểm tra khả năng tham gia phản ứng của nó trong dung dịch điện ly kiềm. Các điện cực  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , AB được cắt từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn mỏng có đường kính 1cm. Đĩa điện cực sau đó được ép lên vật liệu dẫn dòng là lưới Titanium với lực ép khoảng  $150 \text{ kg/cm}^2$  để gắn chặt điện cực vào lưới Titanium.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của chất phụ gia cacbon Acetylene Black (AB) đến đặc trưng điện hóa của của điện cực  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , điện cực  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$  được chế tạo bằng phương pháp tương tự với tỷ lệ % khối lượng như sau  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{AB}:\text{PTFE} = 45:45:10$  %. Các điện cực  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$  này cũng được cắt ra từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn có đường kính 1cm sau đó cũng được ép lên lưới Titanium với lực ép khoảng 150 kg.

Các phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trên cell 3 điện cực với  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hoặc  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$  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. Các phép đo CV được thực hiện với tốc độ quét 5 mV/s và thế quét trong khoảng từ  $-1,3\text{V}$  đến  $-0,1 \text{ V}$ . Ảnh hưởng của chất phụ gia  $\text{K}_2\text{S}$  trong dung dịch điện ly đến đặc trưng điện hóa của điện cực composit  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$  được nghiên cứu sử dụng dung dịch điện ly KOH 7.99M+  $\text{K}_2\text{S}$  0.01M.

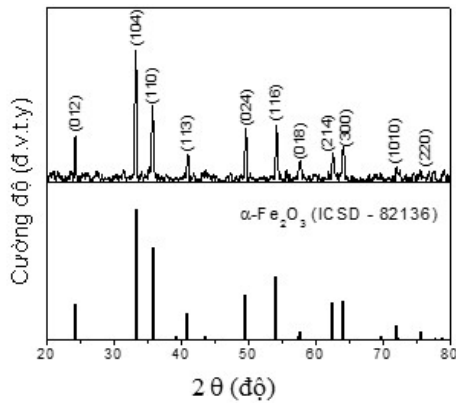
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Cấu trúc tinh thể và hình thái học vật liệu chế tạo

Cấu trúc tinh thể của vật liệu oxit sắt tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel được thực hiện thông qua phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và kết quả được thể hiện trên hình 1.

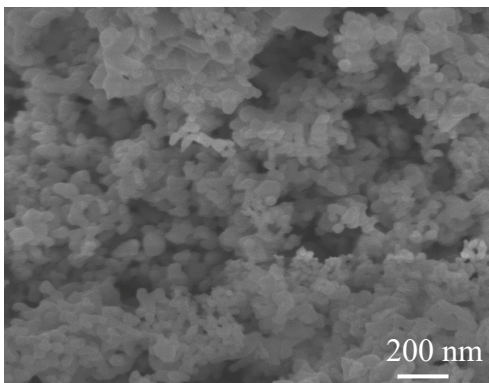
Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ta thấy các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện ở các góc  $2\theta = 24,13^\circ, 33,11^\circ, 35,61^\circ, 40,83^\circ, 49,41^\circ, 53,99^\circ, 57,49^\circ, 62,38^\circ, 63,96^\circ$  và  $71,8^\circ, 75,41^\circ$  tương ứng với các mặt (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300), (1010) và (220). So sánh với dữ liệu chuẩn, các đỉnh này đặc trưng cho cấu trúc tinh thể  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  theo ICSD – 82136. Điều này chứng tỏ vật liệu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Phổ nhiễu xạ tia X trên hình 1 không có bất kỳ đỉnh lạ nào ngoài các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc tinh thể

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chứng tỏ bột  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp được có độ sạch tương đối cao.



**Hình 1.** Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel

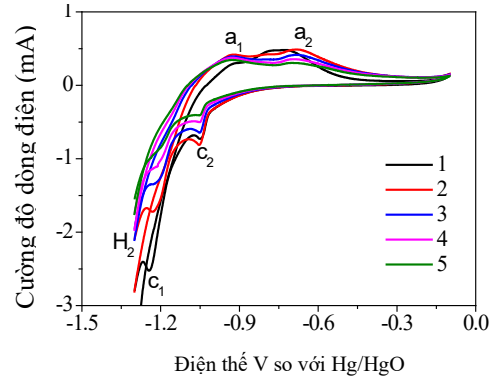
Phép đo SEM thực hiện trên mẫu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp được để quan sát hình dạng, kích thước của các hạt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kết quả được biểu diễn trên Hình 2. Ảnh SEM của mẫu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho thấy các hạt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chế tạo được có kích thước dưới 100 nm, tương đối đồng đều. Kích thước hạt nhỏ của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được hy vọng sẽ giúp cải thiện những hạn chế của điện cực sắt.



**Hình 2.** Ảnh SEM của mẫu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel

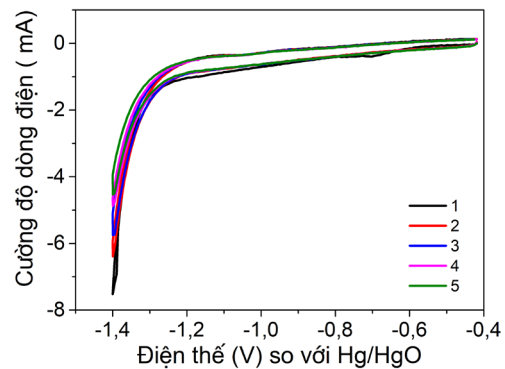
Đặc trưng điện hóa của mẫu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được khảo sát bằng phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong dung dịch KOH 8M, kết quả được biểu diễn trên hình 3. Khi quét thế theo chiều tăng từ -1,3 V đến -0,1 V có hai đỉnh oxy hóa nhỏ xuất hiện ở thế khoảng -0,9V (a<sub>1</sub>) và -0,6V (a<sub>2</sub>) và hai đỉnh khử tương ứng ở khoảng -1,0V (c<sub>2</sub>) và -1,2V (c<sub>1</sub>) theo chiều quét ngược lại. Đỉnh khử c<sub>1</sub> bị che phủ một phần bởi đỉnh sinh khí hydro ở thế khoảng -1.2 V. Cặp đỉnh a<sub>1</sub>/c<sub>1</sub> tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử Fe/Fe(II) và cặp đỉnh a<sub>2</sub>/c<sub>2</sub> tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử của Fe(II)/Fe(III). Đỉnh khử c<sub>1</sub> bị bao phủ bởi đỉnh sinh hydro sẽ làm giảm hiệu suất nạp của điện cực sắt. Tuy nhiên các cặp đỉnh oxy hóa-khử này rất nhỏ chứng tỏ tốc độ phản ứng oxy hóa-khử thấp.

Khi lặp lại số vòng quét từ chu kỳ 2 đến chu kỳ 5, cường độ dòng oxy - khử của các cặp đỉnh bị giảm dần chứng tỏ khả năng chu trình hóa của sắt bị giảm dần theo số vòng quét. Đó có thể do lớp Fe(OH)<sub>2</sub> thụ động hình thành tại đỉnh a<sub>1</sub> làm ngăn cản lớp sắt bên trong tiếp tục phản ứng. Mặt khác lớp Fe(OH)<sub>2</sub> cách điện làm tăng điện trở điện cực dẫn đến giảm tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của sắt.



**Hình 3.** Đặc trưng CV của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong dung dịch KOH

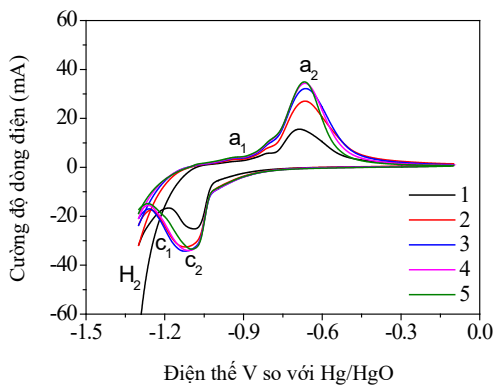
Để cải thiện điện trở của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, chất phụ gia AB được đưa vào trong điện cực một mặt làm tăng độ dẫn điện của điện cực, mặt khác làm môi trường để phân tán hạt sắt hình thành tại đỉnh c<sub>1</sub> thông qua quá trình kết tủa-hòa tan giúp hạn chế sự kết đám lại của hạt sắt. Đặc trưng CV của điện cực AB trên hình 4 cho thấy AB không bị oxy hóa đến -0,4V. Chỉ có dòng cao tốt xuất hiện ở khoảng -1,4V được gây ra bởi phản ứng sinh khí hydro trên bề mặt điện cực. Phản ứng sinh khí diễn ra ở mức thế khá thấp so với phản ứng oxy hóa khử của sắt (Fe(II)/Fe) (phương trình 1), do vậy AB có thể sử dụng làm chất phụ gia cho điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Hình 4.** Đặc trưng CV của điện cực AB trong dung dịch KOH

Đặc trưng CV của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB được thể hiện trên hình 5. Khi quét thế theo chiều thuận, có sự xuất hiện của đỉnh oxy hóa Fe/Fe(II) ở thế khoảng -0,9V(a<sub>1</sub>) và Fe(II)/Fe(III) ở thế khoảng -0,6V(a<sub>2</sub>)

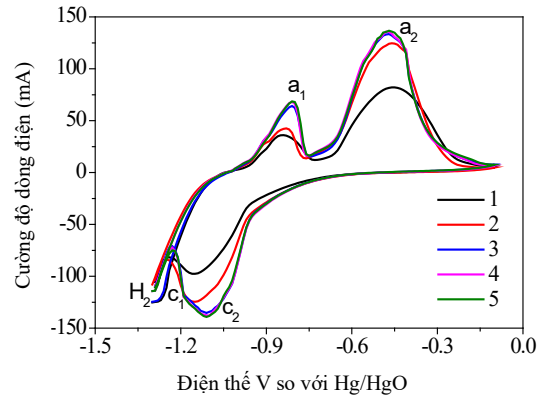
trong khi chỉ có một đỉnh khử Fe(III)/Fe(II) xuất hiện ở thế khoảng  $-1,1V$  ( $c_2$ ) cùng với đỉnh sinh khí hydro theo chiều quét ngược lại. Đỉnh oxy hóa  $a_1$  rất nhỏ so với đỉnh  $a_2$  chứng tỏ đỉnh  $a_2$  bao gồm cả hai cặp phản ứng oxy hóa của Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III). Đỉnh khử Fe(II)/Fe ( $c_1$ ) không quan sát được do bị che phủ bởi đỉnh sinh khí hydro. Khi có carbon AB trong điện cực (hình 5), đường CV của mẫu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB có các đỉnh oxy hóa-khử cao hơn và cường độ dòng oxy hóa-khử lớn hơn nhiều đường CV của mẫu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> không có AB (hình 3). Kết quả này chứng tỏ AB đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện khả năng chu trình hóa của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB. Nguyên nhân chính là do AB có độ dẫn điện cao, kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn, khi có mặt trong điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB, một mặt nó làm tăng độ dẫn điện của điện cực, mặt khác làm tăng diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực dẫn đến tăng tốc độ phản ứng oxy hóa-khử và do vậy tăng dung lượng, hiệu suất phóng- nạp của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB. Như vậy việc sử dụng AB làm chất phụ gia điện cực, khả năng chu trình hóa của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chế tạo bằng phương pháp sol-gel đã được cải thiện đáng kể.



**Hình 5.** Đặc trưng CV của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB trong dung dịch KOH.

Để cải thiện hơn nữa khả năng chu trình hóa, hiệu suất nạp và tốc độ phản ứng của vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp được, chất phụ gia điện cực AB và chất phụ gia K<sub>2</sub>S trong dung dịch điện ly cùng được sử dụng, kết quả được biểu diễn trên hình 6. Khi có K<sub>2</sub>S trong dung dịch điện ly, các đỉnh oxy hóa-khử  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $c_2$  xuất hiện lớn hơn, rộng hơn so với mẫu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB trong dung dịch KOH (hình 5). Điều đó chứng tỏ K<sub>2</sub>S đã làm tăng tốc độ phản ứng của sắt, giúp cải thiện khả năng chu trình hóa của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB. Đặc biệt khi tăng số vòng quét, dòng oxy hóa - khử tăng lên chứng tỏ tốc độ phản ứng của các cặp phản ứng Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III) đã được cải thiện. Tuy nhiên các đỉnh oxy hóa bị dịch về phía âm hơn chứng tỏ quá thế của các cặp phản ứng Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III) tăng lên khi có mặt K<sub>2</sub>S trong dung

dịch điện ly. Hiện tượng tăng quá thế không có lợi cho hiệu suất phóng-nạp của điện cực sắt.



**Hình 6.** Đặc trưng CV của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB trong dung dịch KOH + K<sub>2</sub>S

Bên cạnh ảnh hưởng tích cực như tăng dòng oxy hóa - khử, cải thiện tốc độ phản ứng, giảm lượng hydro sinh ra, K<sub>2</sub>S vẫn có những ảnh hưởng không mong muốn đến đặc trưng điện hóa của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB. Đó có thể do ion S<sup>2-</sup> kết hợp vào mạng oxit sắt và tương tác với Fe(II) hoặc Fe(III) trong lớp màng oxit để kích thích sự phân hủy của sắt [23,24] và làm tăng độ dẫn điện của điện cực [12,16,25] do đó cải thiện khả năng chu trình hóa của sắt. Khi K<sub>2</sub>S 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)<sub>2</sub> dày lên nên sự thụ động lại xuất hiện gây nên sự tăng quá thế của các cặp phản ứng.

Đây là những kết quả ban đầu chế tạo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng phương pháp sol-gel. Với việc nghiên cứu chi tiết hơn để tối ưu hóa quy trình chế tạo và cải thiện hơn nữa khả năng chu trình hóa của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel rất có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong pin sắt-khí.

#### 4. Kết luận

Vật liệu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kích thước nanomet đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Kết quả đo đạc cho thấy vật liệu tổng hợp được có độ sạch cao, hạt tương đối đồng đều. Phép đo điện hóa chứng tỏ vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp được có chu trình hóa tốt thể hiện ở các đỉnh oxy hóa khử xuất hiện rõ ràng. Ảnh hưởng của chất phụ gia các bon AB lên tính chất điện hóa của điện cực  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB đã được khảo sát. Sự có mặt của AB trong điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> một mặt làm tăng độ dẫn điện của điện cực, mặt khác cải thiện khả năng chu trình hóa và dung lượng của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB. Vai trò của chất phụ gia K<sub>2</sub>S trong dung dịch điện ly cũng được nghiên cứu chi tiết. Các kết quả thu được chứng tỏ chất phụ gia K<sub>2</sub>S ảnh hưởng hưởng tích cực đến tốc

độ phản ứng oxy hóa khử của các cặp Fe/Fe(II), Fe(II)/Fe(III) và làm giảm tính thụ động của điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dẫn đến nâng cao dung lượng, hiệu suất phóng- nạp của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB. Hiện tượng tăng quá thế của các cặp phản ứng oxy hóa-khử của sắt vẫn xuất hiện trong điện cực Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AB khi sử dụng K<sub>2</sub>S.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2018-PC-072.

### Tài liệu tham khảo

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] A. Inoishi, Y. W. Ju, S. Ida, T. Ishihara, Fe-air rechargeable battery using oxide ion conducting electrolyte of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub>, *Journal of Power Sources* 229 (2013) 12-15.
- [5] 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.
- [6] S. R. Narayanan, G. K. Surya Prakash, A. Manohar, B. Yang, S. Malkhandi, and A. Kindler, Materials challenges and technical approaches for realizing inexpensive and robust iron-air batteries for large scale energy storage, *Solid State Ionics*, 216 (2011)105-109.
- [7] S. R. Narayanan, G. K. Surya Prakash, and A. Kindler, Iron-air rechargeable battery, US Patent 2010-366696P, WO2012012731.
- [8] 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 (8) (2012) A1209-A1214.
- [9] 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.
- [10] J. Cerny, J. Jindra, K. Micka, Comparative study of porous iron electrodes, *J. Power Sources* 45 (1993) 267-279.
- [11] 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.
- [12] C.A. Caldas, M.C. Lopes, I.A. Carlos, The role of FeS and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additives on the pressed type Fe electrode, *J. Power Sources* 74 (1998) 108-112.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] J. Cerny, K. Micka, Voltammetric study of an iron electrode in alkaline electrolytes, *J. Power Sources* 25 (1989) 111-122.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] K. Micka, Z. Zabransky, Study of iron oxide electrodes in an alkaline electrolyte, *J. Power Sources* 19 (1987) 315-323.
- [20] 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.
- [21] Bui Thi Hang, Electrochemical characteristics of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrode in alkaline solution, *Journal of Science and Technology (Technical Universities)*, 133 (2019) 68-72.
- [22] Trinh Tuan Anh, Doan Ha Thang, Bui Thi Hang, The influence of carbon additive on the electrochemical behaviors of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C electrodes in alkaline solution, *Vietnam Journal of Science and Technology*, Vol. 56 (2018) pp. 24-30.
- [23] G. P. Kalaigan, 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.
- [24] D. W. Shoosmith, P. Taylor, M. G. Bailey and B. Ikeda, Electrochemical behaviour of iron in alkaline sulphide solutions, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 903-916.
- [25] 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.