

Tổng hợp vật liệu Fe₂O₃ dạng khối đa diện ứng dụng cho pin nạp lại Synthesizing Fe₂O₃ Polyhedral Applying for Rechargeable Batteries

Bùi Thị Hằng*, Trịnh Tuấn Anh

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

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

Tóm tắt

Vật liệu Fe₂O₃ dạng khối đa diện được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Cấu trúc, kích thước, hình thái học của chúng được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét. Đặc trưng điện hóa của điện cực Fe₂O₃ được nghiên cứu thông qua phép đo quét thế vòng tuần hoàn. Ảnh hưởng của chất phụ gia đến đặc trưng điện hóa của điện cực cũng được nghiên cứu. Kết quả chỉ ra rằng vật liệu Fe₂O₃ dạng khối đa diện chế tạo được cho các đỉnh oxy hóa-khử rõ ràng. Kết hợp với chất phụ gia điện cực nano các bon và phụ gia dung dịch điện ly K₂S, điện cực composit Fe₂O₃/C cho dòng oxy hóa-khử cao hơn, các đỉnh oxy hóa-khử rộng hơn. Điều đó chứng tỏ vai trò quan trọng của chất phụ gia như nano các bon làm tăng độ dẫn điện và tăng diện tích bề mặt hoạt động của điện cực, trong khi K₂S làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa-khử của sắt, cải thiện khả năng chu trình hóa của ôxit sắt do vậy tăng dung lượng phóng của Fe₂O₃/C. Vật liệu Fe₂O₃ dạng khối đa diện tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong pin nạp lại.

Từ khóa: Fe₂O₃ khối đa diện, nano các bon, điện cực composit Fe₂O₃/C, phụ gia K₂S, pin nạp lại

Abstract

Polyhedral Fe₂O₃ materials were synthesized by hydrothermal method. Their structure, size, and morphology were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The electrochemical characteristics of Fe₂O₃ electrodes were studied via cyclic voltammetry measurement. The effects of the additives on the electrochemical properties of the electrode were also studied. The results show that the synthesized polyhedral Fe₂O₃ presented the clear redox peaks. Combined with electrode additive nanocarbon and electrolyte additive K₂S, the Fe₂O₃/C composite electrodes gave higher redox current, larger redox peaks. This demonstrates the important role of additives such as nanocarbon increased the electrical conductivity and the active surface area of the electrode, while K₂S enhanced the redox reaction rate of iron, improved the cycleability of iron oxide, and thus increased the discharge capacity of Fe₂O₃/C electrodes. Polyhedral Fe₂O₃ synthesized via hydrothermal route has a potential applying as negative electrode in rechargeable batteries.

Keywords: Polyhedral Fe₂O₃, nanocarbon, Fe₂O₃/C composite electrode, K₂S additive, rechargeable battery

1. Mở đầu

Hiện nay tại các thành phố lớn của các nước đang phát triển trong đó có Việt Nam không khí đang bị ô nhiễm nặng do khí thải từ các phương tiện tham gia giao thông và các nguồn ô nhiễm khác, ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người. Nhiều quốc gia đã áp dụng giải pháp tương đối hiệu quả để giải quyết vấn đề này là sử dụng các loại xe điện, xe hybrid điện, xe tiết kiệm nhiên liệu, sử dụng nhiên liệu sạch... Vì vậy các loại pin/ắc qui dùng cho xe điện cũng đang được cải tiến và phát triển không ngừng. Yêu cầu của loại pin/ắc qui cho các loại xe này là kích thước nhỏ gọn, nhẹ, cung cấp điện áp ổn định, mật độ năng lượng cao, an toàn, chi phí thấp... Pin kim loại/khí thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học vì chúng có độ an toàn cao, bền hơn, chi phí thấp hơn các loại pin khác đang được sử

dụng rộng rãi trên thị trường [1-3]. Pin kim loại/khí đặc biệt là pin Fe/khí là nguồn điện đầy tiềm năng cho xe điện vì chúng có mật độ năng lượng riêng cao, thời gian sống dài, thân thiện môi trường, chi phí sản xuất thấp [4-10]. Tuy nhiên loại pin này vẫn có một số nhược điểm cần phải khắc phục như quá thế lớn dẫn đến lượng tản nhiệt nhiều, sự thụ động của điện cực gây ra bởi hydroxit sắt hình thành trong quá trình phóng làm giảm dung lượng pin [11]. Ngoài ra khí H₂ sinh ra đồng thời với phản ứng khử sắt làm giảm hiệu suất phóng-nạp của pin [12-14]. Trong pin kim loại/khí, điện cực âm đóng vai trò quan trọng, quyết định dung lượng, năng lượng, thời gian sống và hiệu suất của pin. Để cải thiện những hạn chế của pin Fe/khí, thành phần, cấu trúc của điện cực sắt đã được cải tiến rất nhiều. Điện cực dạng composit sử dụng bột sắt thay cho tấm sắt đã được sử dụng. Ngoài ra một số chất phụ gia được đưa vào điện cực hoặc dung dịch điện ly hoặc cả hai nhằm làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa-khử,

giảm tốc độ sinh khí hydro, dẫn đến cải thiện dung lượng, hiệu suất của pin [15-19].

Các nghiên cứu trước của chúng tôi chỉ ra rằng việc sử dụng bột Fe_2O_3 và chất phụ gia các bon cho điện cực cũng như chất phụ gia cho dung dịch điện ly đã cải thiện khả năng chu trình hóa, tăng tốc độ phản ứng oxy hóa-khử, giảm lượng hydro sinh ra và cải thiện dung lượng phóng của điện cực sắt [17-19]. Vật liệu Fe_3O_4 có tiềm năng ứng dụng trong pin sắt/khí do chúng có dung lượng lý thuyết cao (926 mAhg⁻¹), độ dẫn điện tương đối tốt, thân thiện môi trường và có chi phí thấp. 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 cải thiện độ dẫn điện và khả năng chu trình hóa của Fe_3O_4 .

2. Thực nghiệm

Vật liệu Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt như sau: Hòa tan 0,01 mol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ vào 30ml nước khử ion, sau đó đổ từ từ vào 15ml dung dịch NaOH 2M khuấy đều thu được dung dịch chứa kết tủa màu nâu đỏ. Lọc rửa bằng nước cất nhiều lần để loại bỏ các ion Cl^- và Na^+ ta thu được kết tủa nâu đỏ. Cho 40ml dung dịch NaOH nồng độ 25M vào kết tủa và khuấy mạnh hỗn hợp trong 30 phút sau đó đưa dung dịch thu được vào bình thủy nhiệt và duy trì quy trình thủy nhiệt trong 20 giờ ở nhiệt độ 160 °C. Hỗn hợp thu được được lọc rửa bằng nước khử ion cho đến khi pH của dung dịch hỗn hợp bằng 7. Chất kết tủa được sấy khô ở 60 °C trong 12 giờ ta thu được bột Fe_2O_3 .

Cấu trúc vật liệu Fe_2O_3 chế tạo được được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), kích thước và hình thái học của chúng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Bột Fe_2O_3 tổng hợp được được sử dụng làm vật liệu hoạt động điện hóa và các bon acetylene black (AB) của Denki Kagaku Co. Ltd được sử dụng làm chất phụ gia điện cực. Lá điện cực Fe_2O_3 được chế tạo bằng cách nghiền trộn bột Fe_2O_3 với chất kết dính polytetrafluoroethylene (PTFE, Daikin Co) theo tỷ lệ khối lượng Fe_3O_4 :PTFE = 90 : 10% sau đó cán mỏng ra. Lá điện cực composit Fe_3O_4 /AB cũng được tạo bằng cách tương tự với hai tỉ lệ thành phần khác nhau, đó là Fe_2O_3 :AB:PTFE = 45:45:10% và Fe_2O_3 :AB:PTFE = 70:20:10%. Các điện cực Fe_2O_3 và Fe_2O_3 /AB được cắt ra từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn mỏng có đường kính 1 cm và độ dày khoảng 0.1 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.

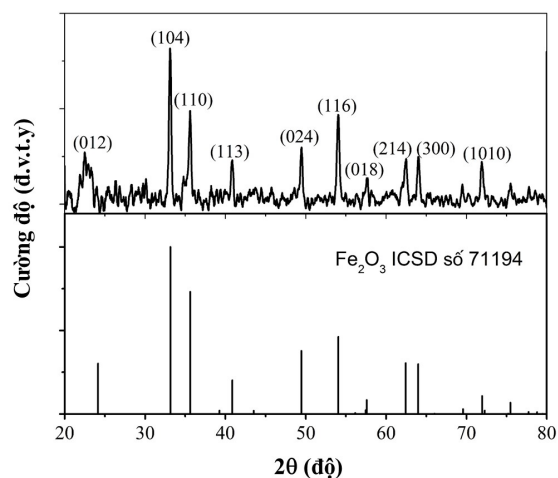
Để nghiên cứu tính chất điện hoá của điện cực Fe_2O_3 và Fe_2O_3 /AB trong dung dịch kiềm, phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện sử dụng cell ba điện cực trong đó Fe_2O_3 hoặc Fe_2O_3 /AB

là điện cực làm việc (WE), lưới Pt là điện cực đối (CE) và Hg/HgO là điện cực so sánh (RE). Dung dịch điện ly là dung dịch cơ bản KOH 8M hoặc dung dịch chứa chất phụ gia KOH 8M + 0,01 M K₂S. Các phép đo CV được thực hiện với tốc độ quét 5 mV s⁻¹ và khoảng thế quét từ -1,3 V đến -0,1 V.

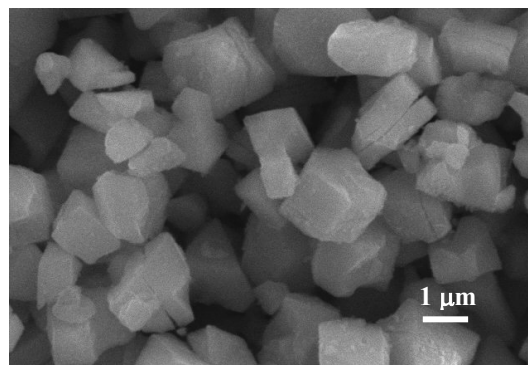
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái học của Fe_2O_3

Để xác định cấu trúc vật liệu ôxit sắt tổng hợp được, phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện, kết quả được biểu diễn trên Hình 1. Biểu đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện ở các góc $2\theta = 24,15^\circ, 33,16^\circ, 35,63^\circ, 40,86^\circ, 49,46^\circ, 54,07^\circ, 57,59^\circ, 62,44^\circ, 64^\circ$ và $71,94^\circ$ tương ứng với các mặt (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300) và (1010). So sánh với dữ liệu chuẩn, các đỉnh này đặc trưng cho cấu trúc α - Fe_2O_3 theo ICSD - 71194. Ngoài các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc này không có bất kỳ đỉnh lạ nào xuất hiện trong phổ nhiễu xạ XRD chứng tỏ bột Fe_2O_3 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt và có độ sạch tương đối cao. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nhọn, độ rộng nửa đỉnh nhiễu xạ hẹp, do đó hạt Fe_2O_3 chế tạo được có kích thước tương đối lớn.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt



Hình 2. Ảnh SEM mẫu Fe_2O_3

Ảnh SEM của vật liệu Fe₂O₃ chế tạo được bằng phương pháp thủy nhiệt được biểu diễn trên Hình 2. Các hạt Fe₂O₃ là các khối đa diện không đồng đều, phần lớn có kích thước trên 1 μm, một số hạt có kích thước dưới 1 μm.

3.2. Đặc trưng điện hóa của Fe₂O₃

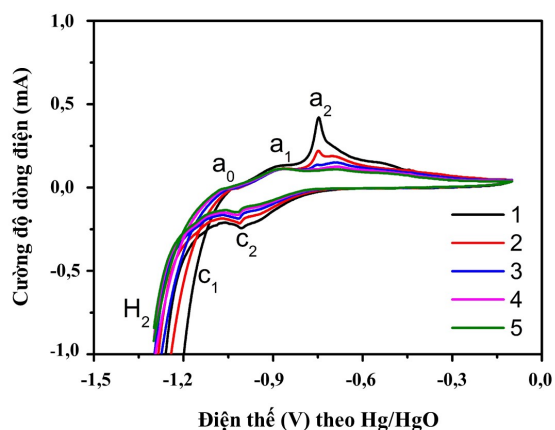
Đường đặc trưng CV của mẫu Fe₂O₃ trong dung dịch KOH 8M được thể hiện trên Hình 3.

Một số đỉnh có thể quan sát được bao gồm các đỉnh oxy hóa a₀, a₁, a₂ ở thế khoảng -1,05 V (a₀), -0,9 V (a₁), -0,7 V (a₂) theo chiều quét thuận và các đỉnh khử c₂ ở thế khoảng -1,0 V (c₂), đỉnh sinh khí hydro ở thế khoảng -1,2 V theo chiều quét ngược lại. Đỉnh khử c₁ không quan sát được do bị che lấp bởi khí hydro sinh ra, đặc trưng này gây bất lợi cho hiệu suất nạp của điện cực sắt. Cặp đỉnh a₁/c₁ tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử Fe/Fe(II) trong khi cặp đỉnh a₂/c₂ tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử Fe(II)/Fe(III). Đỉnh oxy hóa nhỏ a₀ được cho là đỉnh hấp phụ nhóm OH⁻ của sắt tạo thành [Fe(OH)]_{ad} trước khi bị oxy hóa thành Fe(OH)₂ tại a₁ [20]. Các đỉnh oxy hóa-khử của mẫu Fe₂O₃ tổng hợp được tương đối sắc nhọn và rõ ràng. Khi tăng số vòng quét, dòng điện ở các đỉnh oxy hóa-khử giảm dần và tương đối nhỏ. Để cải thiện tình trạng này, chất phụ gia nano các bon AB được đưa vào điện cực với tỉ lệ Fe₂O₃: AB: PTFE = 45:45:10%. Kết quả đo CV của điện cực Fe₂O₃/AB được thể hiện trên Hình 4.

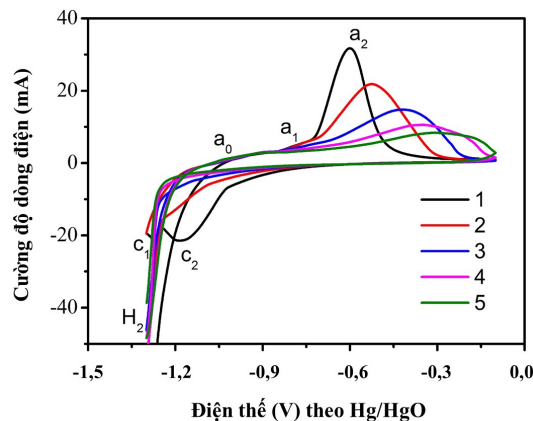
Khi quét thế theo chiều oxy hóa của điện cực Fe₃O₄/AB (Hình 4) một số đỉnh có thể quan sát bao gồm đỉnh oxy hóa của Fe/Fe(II) (a₁) và Fe(II)/Fe(III)(a₂) xuất hiện ở thế khoảng -0,75 V và -0,6 V và các đỉnh khử tương ứng Fe(III)/Fe(II)(c₂) và Fe(II)/Fe(c₁) xuất hiện ở thế khoảng -1,15 V và -1,25 V theo chiều quét ngược lại. Đỉnh sinh khí hydro xuất hiện ở thế khoảng -1,3 V và nó bao trùm gần như toàn bộ đỉnh khử c₁. Từ chu kỳ thứ 2 các đỉnh oxy hóa bị dịch về phía điện thế dương hơn và và đỉnh khử bị dịch về phía điện thế âm hơn gây nên

sự tăng quá thế của các cặp phản ứng Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III). Sự tăng quá thế này không có lợi cho quá trình phóng-nạp của điện cực. Bên cạnh đó ta còn quan sát thấy một đỉnh oxy hóa rất nhỏ của Fe/Fe(I)(a₀) ở thế khoảng -1,1 V do sự hấp phụ nhóm OH⁻ của sắt trước khi tạo thành Fe(II) tại a₁. Đặc biệt cường độ dòng điện của cặp đỉnh Fe(II)/Fe(III) (a₂/c₂) lớn hơn nhiều cặp đỉnh Fe/Fe(II) (a₁/c₁) chứng tỏ cặp đỉnh (a₂/c₂) bao gồm cả hai phản ứng Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III). Kết quả này hoàn toàn hợp lý vì Fe(OH)₂ được hình thành thông qua phản ứng oxy hóa của Fe/Fe(II) tại a₁ có tính thụ động sẽ ngăn cản phản ứng oxy hóa của lớp sắt bên trong, làm tăng quá thế của cặp Fe/Fe(II) và dẫn đến phản ứng Fe/Fe(II) diễn ra tại đỉnh a₂.

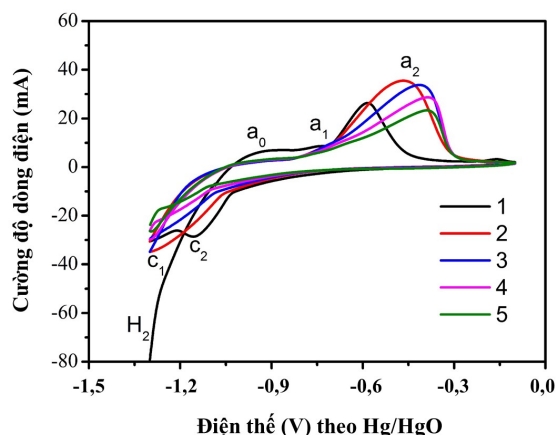
Khi có AB trong điện cực Fe₂O₃/AB các đỉnh oxy hóa-khử rất cao và rộng xuất hiện (Hình 4), cường độ dòng oxy hóa-khử tại các đỉnh lớn hơn nhiều so với các dòng oxy hoá-khử của điện cực Fe₂O₃ không chứa AB (Hình 3). Điều đó chứng tỏ tốc độ phản ứng oxy hóa-khử của sắt được tăng lên, khả năng chu trình hóa của Fe₂O₃ được cải thiện khi có AB trong điện cực. Đó là do chất phụ gia AB có độ dẫn điện lớn, kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn, dễ dàng 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) dẫn đến tăng diện tích bề mặt hoạt động của sắt do đó làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa-khử của điện cực Fe₂O₃/AB. Tuy nhiên các đỉnh oxy hóa bị dịch về phía thế dương hơn trong khi các đỉnh khử bị dịch về phía thế âm hơn khi lặp lại các chu kỳ gây nên sự tăng quá thế của các cặp phản ứng Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III) dẫn đến làm giảm hiệu suất phóng nạp của điện cực Fe₂O₃/AB. Như vậy bên cạnh những ảnh hưởng tích cực thì việc sử dụng AB làm chất phụ gia cũng có thể gây ra những ảnh hưởng không mong muốn cho điện cực sắt.



Hình 3. Đặc trưng CV của điện cực Fe₂O₃ (Fe₂O₃: PTFE = 90: 10%) trong dung dịch KOH



Hình 4. Đặc trưng CV của điện cực Fe₂O₃/AB (Fe₂O₃:AB:PTFE= 45:45:10%) trong dung dịch KOH



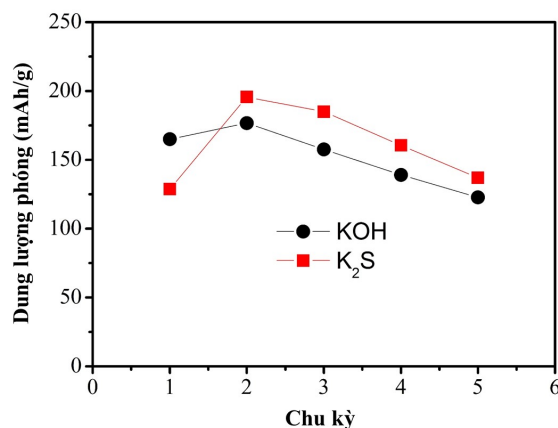
Hình 5. Đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{AB}:\text{PTFE} = 45:45:10\%$) trong dung dịch $\text{KOH} + \text{K}_2\text{S}$

Để khảo sát ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly đến đặc trưng điện hóa của điện cực sắt, phép đo CV của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ được thực hiện trong dung dịch điện ly $\text{KOH}+\text{K}_2\text{S}$, kết quả được biểu diễn trên Hình 5.

K_2S trong dung dịch điện ly KOH làm cho các đỉnh oxy hóa-khử của điện cực composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ cao hơn, rộng hơn (Hình 5) so với điện cực đo trong KOH (Hình 4) chứng tỏ tốc độ phản ứng oxy hóa-khử của các cặp phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$ (a_1/c_1) và $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ (a_2/c_2) được cải thiện rõ rệt. Kết quả này cũng tương tự như các kết quả nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi thực hiện trên điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ [19]. Nguyên nhân được cho là do ion S^{2-} kết hợp vào mạng ôxít sắt và tương tác với Fe(I) , Fe(II) hoặc Fe(III) trong lớp màng ôxít, phá vỡ lớp thụ động gây ra bởi Fe(OH)_2 tạo điều kiện cho lớp sắt bên trong tham gia phản ứng do đó cải thiện khả năng chu trình hóa của sắt. Khi K_2S có mặt trong dung dịch điện ly, ion S^{2-} hấp phụ trên bề mặt điện cực làm cho các ion H^+ trên bề mặt điện cực bị giảm đi, dẫn đến giảm lượng H_2 sinh ra trong quá trình nạp. Tuy nhiên đỉnh khử sắt $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$ (c_1) vẫn bị bao phủ bởi đỉnh sinh khí hydro do quá thế của cặp phản ứng này tăng lên. Khi lặp lại các chu kỳ, quá thế của các cặp oxy hóa-khử $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$ và $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ vẫn bị tăng lên nhưng tốc độ tăng chậm hơn so với điện cực đo trong dung dịch không có K_2S (Hình 4). Đây cũng là một ảnh hưởng tích cực của chất phụ gia K_2S đến quá trình phóng-nạp của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$.

Dung lượng phóng của điện cực composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ trong dung dịch điện ly KOH và $\text{KOH}+\text{K}_2\text{S}$ được tính toán từ phép đo CV (Hình 4 và 5), kết quả được biểu diễn trên Hình 6.

Cả hai trường hợp dung lượng phóng đều tăng lên sau đó giảm dần. Dung lượng phóng của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ trong dung dịch điện ly chứa K_2S lớn hơn dung lượng phóng của điện cực trong dung dịch điện ly cơ bản KOH . Điều này khẳng định vai trò quan



Hình 6. Dung lượng phóng của điện cực composit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$

trọng của K_2S như giúp tăng tốc độ phản ứng oxy hóa-khử của $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$, cải thiện khả năng chu trình hóa của Fe_2O_3 do vậy làm tăng dung lượng phóng của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$. Tuy nhiên sự suy giảm dung lượng của điện cực vẫn diễn ra ở các chu kỳ quét tiếp theo. Nguyên nhân được cho là do ban đầu khi K_2S có mặt trong dung dịch điện ly, tốc độ phản ứng của các cặp phản ứng $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ được tăng lên, sau đó khi số vòng quét tăng lên, lớp Fe(OH)_2 dày lên nên sự thụ động lại lần ất sự tăng tốc độ của phản ứng oxy hóa-khử do K_2S nên cường độ dòng oxy hóa-khử lại bị giảm đi. Hoàn thiện quy trình chế tạo vật liệu để nâng cao dung lượng phóng, cũng như cải thiện hơn nữa khả năng duy trì dung lượng phóng của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$, vật liệu Fe_2O_3 dạng khối đa diện tổng hợp được bằng phương pháp thủy nhiệt này rất có tiềm năng ứng dụng trong các pin điện cực sắt dùng cho các loại xe điện và các linh kiện có kích thước lớn khác.

4. Kết luận

Vật liệu Fe_2O_3 dạng khối đa diện đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Các hạt Fe_2O_3 có kích thước micromet, không đồng đều, độ sạch tương đối cao. Điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ sử dụng vật liệu Fe_2O_3 tổng hợp được cho các đỉnh oxy hóa-khử cao hơn, rộng hơn, khả năng chu trình hóa tốt hơn điện cực Fe_2O_3 . Điều này khẳng định vai trò quan trọng của chất phụ gia các bon trong điện cực như làm tăng độ dẫn điện của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$, tăng diện tích bề mặt hoạt động của sắt do đó làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa-khử của $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$ và $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$.

Ảnh hưởng của chất phụ gia K_2S trong dung dịch điện ly lên đặc trưng điện hóa điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ cũng được khảo sát để đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu này trong pin điện cực sắt. Các kết quả chỉ ra chất phụ gia K_2S ảnh hưởng hưởng tích cực đến khả năng chu trình hóa của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ như làm tăng tốc độ phản ứng của các cặp $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$,

Fe(II)/Fe(III), tăng dung lượng phóng của điện cực Fe₂O₃/AB. Tuy nhiên K₂S cũng làm tăng quá thế của các cặp phản ứng này gây nên sự che phủ của đỉnh khử Fe(II)/Fe bởi khí hydro sinh ra. Với việc cải thiện hơn nữa dung lượng phóng, vật liệu Fe₂O₃ dạng khối đa diện tổng hợp được bằng phương pháp thủy nhiệt rất có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong các pin nạp lại.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2020-SAHEP-018.

Tài liệu tham khảo

- [1] L. Binder, Experimental survey of rechargeable alkaline zinc electrodes, *J. Power Sources*. 13 (1984) 9-21.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(84\)80050-6](https://doi.org/10.1016/0378-7753(84)80050-6)
- [2] A. Mukherjee, I. N. Basumallick, Metallized graphite as an improved cathode material for aluminium/air batteries, *J. Power Sources*. 45 (1993) 243-246.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)87014-T](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)87014-T)
- [3] C.A.C. Souza, I.A. Carlos, M. Lopes, G.A. Finazzi, M.R.H. De Almeida, Self-discharge of Fe-Ni alkaline batteries, *J. Power Sources*. 132 (2004) 288-290.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.043>
- [4] A. Inoishi, T. Sakai, Y.W. Ju, S. Ida, T. Ishihara, Improved cycle stability of Fe-air solid state oxide rechargeable battery using LaGaO₃-based oxide ion conductor, *J. Power Sources*. 262 (2014) 310-315.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.125>
- [5] B. Yang, S. Malkhandi, A.K. Manohar, G.K. Surya Prakash, S.R. Narayanan, Organo-sulfur molecules enable iron-based battery electrodes to meet the challenges of large-scale electrical energy storage, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2753.
<https://doi.org/10.1039/C4EE01454E>
- [6] Q. Fang, C.M. Berger, N.H. Menzler, M. Bram, L. Blum, Electrochemical characterization of Fe-air rechargeable oxide battery in planar solid oxide cell stacks, *J. Power Sources*. 336 (2016) 91-98.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.059>
- [7] J.O. Gil Posada, P.J. Hall, Post-hoc comparisons among iron electrode formulations based on bismuth, bismuth sulphide, iron sulphide, and potassium sulphide under strong alkaline conditions, *J. Power Sources*. 268 (2014) 810-815.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.126>
- [8] A.K. Manohar, C. Yang, S.R. Narayanan, The role of sulfide additives in achieving long cycle life rechargeable iron electrodes in alkaline batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1864-A1872.
<https://doi.org/10.1149/2.0741509jes>
- [9] S. Malkhandi, B. Yang, A.K. Manohar, G.K.S. Prakash, S.R. Narayanan, Self-assembled monolayers of n -alkanethiols suppress hydrogen evolution and increase the efficiency of rechargeable iron battery electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 347-353.
<https://doi.org/10.1021/ja3095119>
- [10] J.O.G. Posada, P.J. Hall, Controlling hydrogen evolution on iron electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.123>
- [11] N. Jayalakshmi, V.S. Muralidharan, Electrochemical behaviour of iron oxide electrodes in alkali solutions, *J. Power Sources*. 32 (1990) 277-286.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)87021-I](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)87021-I)
- [12] C. Chakkaravarthy, P. Periasamy, S. Jegannathan, K.I. Vasu, The nickel/iron battery, *J. Power Sources*. 35 (1991) 21-35.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)80002-F](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)80002-F)
- [13] L. Carlsson, An iron - air vehicle battery, 2 (1977) 287-296.
- [14] S.R. Narayanan, G.K.S. Prakash, A. Manohar, B. Yang, S. Malkhandi, A. Kindler, Materials challenges and technical approaches for realizing inexpensive and robust iron-air batteries for large-scale energy storage, *Solid State Ionics*. 216 (2012) 105-109.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.12.002>
- [15] A.K. Manohar, S. Malkhandi, B. Yang, C. Yang, G.K. Surya Prakash, S.R. Narayanan, A high-performance rechargeable iron electrode for large-scale battery-based energy storage, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1209-A1214.
<https://doi.org/10.1149/2.034208jes>
- [16] A.K. Manohar, C. Yang, S. Malkhandi, G.K.S. Prakash, S.R. Narayanan, Enhancing the performance of the rechargeable iron electrode in alkaline batteries with bismuth oxide and iron sulfide additives, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A2078-A2084.
<https://doi.org/10.1149/2.066311jes>
- [17] B.T. Hang, M. Eashira, I. Watanabe, S. Okada, J.I. Yamaki, S.H. 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.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.11.044>
- [18] B.T. Hang, T. Watanabe, M. Eashira, S. Okada, J.I. Yamaki, S. Hata, S.H. Yoon, I. Mochida, The electrochemical properties of Fe₂O₃-loaded carbon electrodes for iron-air battery anodes, *J. Power Sources*. 150 (2005) 261-271.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.028>
- [19] B.T. Hang, S.-H. Yoon, S. Okada, J. Yamaki, Effect of metal-sulfide additives on electrochemical properties of nano-sized Fe₂O₃-loaded carbon for Fe/air battery anodes, *J. Power Sources*. 168 (2007) 522-532.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.067>
- [20] J. Černý, K. Micka, Voltammetric study of an iron electrode in alkaline electrolytes, *J. Power Sources*. 25 (1989) 111-122.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)85003-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)85003-7)