

TÍNH CHẤT GIẢ ĐIỆN DUNG CỦA MÀNG OXIT HỖN HỢP Mn-Fe TỔNG HỢP THEO PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Đến tòa soạn 15/12/2016

Nguyễn Thị Lan Anh

Khoa Kỹ thuật Phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Nguyễn Tiến Khí

Trung tâm Ứng dụng Kỹ thuật phân tích, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

Mạc Đình Thiết

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

PSEUDOCAPACITIVE BEHAVIOR OF Mn-Fe MIXED OXIDE FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD

In this study, Mn-Fe mixed oxides with promising pseudocapacitive behavior were synthesized by sol-gel method. The oxide films were deposited on nickel substrates by spin-coating technique and were annealed at different temperatures ranged from 200 to 500 °C. Pseudocapacitive characteristics and electrochemical properties of the oxide electrodes were investigated by cyclic voltammetry (CV), chronopotentiometry (CP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. The results showed that in 2M KCl solution, these oxide films exhibited pseudocapacitive behavior with typical isosceles triangle shape of galvanostatic charge/discharge curves. Among the heat treated oxide films, the film annealed at 300 °C performed the highest specific capacitance of 341 F/g. After 500 cycle test, at the charge/discharge current density of 0.5 mA/cm² this material maintained 73% the first capacitance with 97.3% coulombic efficiency. Electrochemical impedance spectroscopy results also demonstrated that annealing at high temperature lead to increases of charge transfer resistance and also diffusion impedances of the binary oxide materials.

Keywords: *sol-gel, mixed oxides, pseudocapacitor, supercapacitor*

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu phát triển các nguồn tích trữ năng lượng mới là hướng đi được nhiều nhà

khoa học tập trung nghiên cứu, trong đó có siêu tụ (*supercapacitor*). Siêu tụ là thiết bị tích trữ điện tích có mật độ tích trữ lớn và thời gian sống dài hơn so với

pin, mặt khác nó lại có mật độ năng lượng cao hơn rất nhiều so với tụ điện thông thường. Dựa trên cơ chế hoạt động của siêu tụ người ta thường chia siêu tụ thành hai loại: siêu tụ lớp kép (hoạt động dựa trên nguyên lý tích trữ điện tích lớp kép, năng lượng tích trữ dưới dạng tĩnh điện) và siêu tụ giả điện dung (hoạt động dựa trên nguyên lý của phản ứng oxi hoá khử, năng lượng tích trữ dưới dạng hoá năng) [1-8].

Khác với điện dung lớp kép có nguồn gốc là dòng không Faraday, giả điện dung phát sinh có nguồn gốc là dòng Faraday liên quan đến sự chuyển điện tích qua lớp kép. Tương tự như trong quá trình phóng điện và tích điện của ắc quy nhưng điện dung sinh ra do mối quan hệ đặc biệt giữa lượng điện tích tích được (Δq) và sự thay đổi điện thế (ΔE) để có tỷ số $d(\Delta q)/d(\Delta E)$ chính là điện dung (C).

Hiện nay, oxit mangan được sử dụng làm vật liệu điện cực siêu tụ có đặc tính giả điện dung khá tốt. Tuy nhiên dung lượng riêng và tuổi thọ chưa được cao. Để cải thiện điều này, có nhiều phương pháp được đề xuất nghiên cứu, trong đó hướng nghiên cứu pha tạp oxit mangan với oxit của một số kim loại chuyển tiếp như Mo, V, Co, Ni,... đã thu được kết quả đáng chú ý [2,3].

Để mở rộng phạm vi nghiên cứu pha tạp làm biến tính vật liệu oxit mangan chúng tôi tiến hành tổng hợp màng oxit hỗn hợp mangan - sắt theo phương pháp sol-gel [4]. Các kết quả nghiên cứu tính chất giả điện dung của vật liệu được trình bày

trong bài báo này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng nghiên cứu có độ sạch PA, do hãng Merck của Đức sản xuất như: KCl, HCl, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, acid citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), polyetylen glycol (PEG) và điện cực niken.

2.2. Thiết bị

Một số thiết bị được sử dụng nghiên cứu gồm: Máy khuấy từ, máy spin-coating, cân phân tích có độ chính xác $\pm 10^{-5}\text{g}$, tủ sấy, lò nung và máy Potentiostat ImeX6.

2.3. Tổng hợp và tạo màng oxit hỗn hợp Mn-Fe

Quá trình tạo màng oxit hỗn hợp Mn-Fe được thực hiện như sau:

Tổng hợp dung dịch sol: Trộn dung dịch gồm $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M và $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,5M được dung dịch I. Trộn hỗn hợp gồm axit citric 1M và PEG 2% được dung dịch II. Trộn dung dịch I vào II theo tỉ lệ mol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 : \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ là 9 : 1 : 20 với tổng thể tích dung dịch hỗn hợp là 150 ml. Hỗn hợp dung dịch được khuấy trộn bằng máy khuấy từ, đun hồi lưu gia nhiệt ở $60 \div 70^\circ\text{C}$ nhằm mục đích cho phản ứng thủy phân xảy ra hoàn toàn. Hỗn hợp dung dịch được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Tiếp tục khuấy trộn dung dịch trên trong khoảng 24 giờ để ổn định sol.

Chuẩn bị điện cực: Điện cực niken được khắc mòn trong dung dịch HCl 10% khoảng 20 phút, sau đó rửa sạch bằng nước cất, sấy khô và dùng quay phủ.

Tạo màng: Sol thu được ở trên được sử dụng để chế tạo màng bằng phương pháp phun phủ quay. Tiến hành phủ lần lượt ba lớp màng sol lên điện cực nền niken, mỗi lần phủ trong thời gian 30 giây, tốc độ quay lần lượt là 400 vòng/phút, 600 vòng/phút, 800 vòng/phút. Giữa mỗi lần phủ lấy mẫu ra sấy sơ bộ ở 80 °C trong 2 giờ.

Xử lý nhiệt: Màng sau khi quay phủ được xử lý nhiệt để tăng khả năng kết tinh và tính chất của vật liệu. Nhiệt độ xử lý lần thứ nhất là sấy 80 °C trong 2 giờ. Lần xử lý nhiệt tiếp theo thay đổi trong khoảng từ 200 ÷ 500 °C trong thời gian 2 giờ. Kết quả thu được màng mỏng oxit hỗn hợp Mn-Fe bằng phương pháp spin-coating với chiều dày màng khoảng 20 ÷ 30 µm [4].

Tính chất điện hóa và giả điện dung của các màng oxit hỗn hợp Mn-Fe được nghiên cứu bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV), tổng trở điện hóa (EIS) thực hiện trên hệ thống bình điện hóa gồm ba điện cực với dung dịch điện ly KCl 2M, sử dụng máy Potentiostat ImeX6, tốc độ quét thế 25 mV/s trong khoảng điện thế 0 ÷ 0,8 V. Điện cực làm việc là các màng oxit hỗn hợp Mn-Fe, điện cực đối là lưới Platin (Pt), điện cực so sánh là điện cực calomel bão hòa (SCE). Đo thế theo thời gian ở dòng không đổi (CP), khảo sát tại các mật độ dòng từ 0,5 mA/cm² đến 2,0 mA/cm².

Dung lượng riêng của vật liệu được tính theo công thức: $C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta E}$ (1); Trong

đó: C- dung lượng riêng (F/g); I- cường độ dòng phóng, nạp trung bình (A); Δt- khoảng thời gian quét một chu kỳ (giây); ΔE- khoảng quét thế (Vôn); m- khối lượng của vật liệu (gam).

Hiệu suất culong của vật liệu:

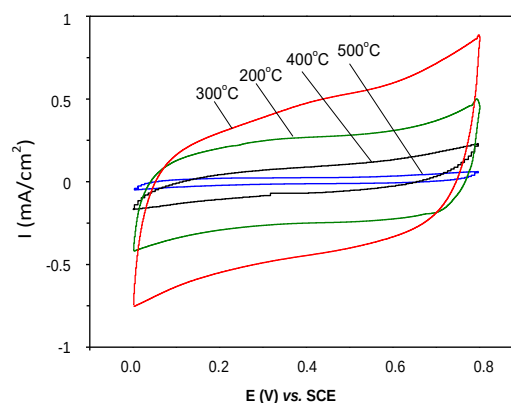
$$\eta = \frac{Q_p}{Q_n} \times 100\% \quad (2); \text{ Trong đó: } Q_n - \text{điện}$$

lượng nạp, Q_p - điện lượng phóng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đo CV

Hình 1 biểu diễn đường cong CV của màng oxit hỗn hợp Mn-Fe được xử lý nhiệt nung từ 200 ÷ 500 °C trong dung dịch điện ly KCl 2M tại tốc độ quét thế 25 mV/s.



Hình 1. Đường cong CV của oxit hỗn hợp Mn-Fe ở các nhiệt độ nung

Kết quả cho thấy các đường CV của vật liệu có dạng hình chữ nhật. Sóng anot và sóng catot đối xứng nhau chứng tỏ vật liệu có tính thuận nghịch tốt. Vật liệu được nung ở 300 °C có vùng diện tích hình chữ nhật lớn nhất thể hiện dung lượng của vật liệu lớn nhất. Nhiệt độ nung mẫu ảnh hưởng đến dung lượng riêng của vật liệu được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Dung lượng riêng của oxit hỗn hợp Mn-Fe ở nhiệt độ nung khác nhau

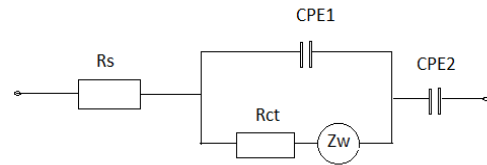
T _{nung} (°C)	C (F/g)
200	196
300	341
400	74
500	11

Trong các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất điện hóa của vật liệu tổng hợp theo phương pháp sol-gel, nhiệt độ nung mẫu là yếu tố có ảnh hưởng đáng kể. Khi nung ở nhiệt độ thấp, vật liệu chưa hoàn toàn ở dạng oxit, còn lẫn hợp chất hữu cơ do chưa cháy hết nên hoạt tính điện hoá không tốt. Song khi nung ở nhiệt độ cao, vật liệu có độ dẫn điện kém, cấu trúc đường hầm bị phá vỡ và kết quả là tính chất điện hoá của vật liệu giảm [3,4].

3.2. Kết quả đo EIS

Tổng trở điện hóa (EIS) của màng oxit

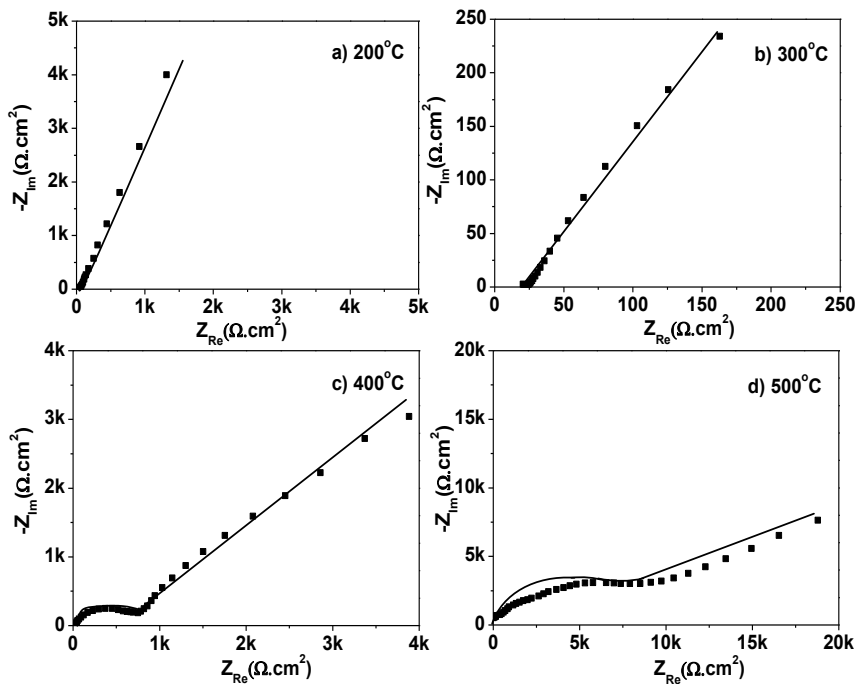
hỗn hợp Mn-Fe được đo trong dung dịch KCl 2M, sử dụng dòng xoay chiều có biên độ nhỏ $U_0 = 5$ mV, tần số biến thiên từ 100 mHz ÷ 100 kHz. Theo [5,7] và số liệu thực nghiệm thu được, xây dựng sơ đồ mạch tương đương như Hình 2.



Hình 2. Sơ đồ mạch tương đương

Trong đó: R_s - Điện trở dung dịch giữa điện cực nghiên cứu và điện cực so sánh; R_{ct} - Điện trở chuyển điện tích; Z_w - Tổng trở khuếch tán; CPE_1 - Hằng số pha đặc trưng cho điện dung lớp kép; CPE_2 - Hằng số pha đặc trưng cho đặc tính giả điện dung.

Kết quả đo EIS và fit mạch được trình bày trên Hình 3, Bảng 2.



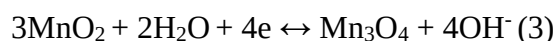
Hình 3. Phổ tổng trở Nyquist của oxit hỗn hợp Mn-Fe ở nhiệt độ nung: a) 200 °C, b) 300 °C, c) 400 °C, d) 500 °C

Bảng 2. Kết quả fit mạch của oxit hỗn hợp Mn-Fe trong dung dịch KCl 2M

T _{nung} (°C)	CPE ₁ (μF)	R _{ct} (Ω.cm ²)	Z _w (Ω.cm ²)	CPE ₂ (μF)
200	15,87	21,63	10,09	4510
300	47,18	18,23	8,31	16870
400	32,48	458,09	264,15	52
500	0,003	3012,8	5173	0,021

Hình 3 nhận thấy trên phổ Nyquist của vật liệu gồm hai phần: (i)- cung nhỏ ứng với quá trình chuyển điện tích (ở vùng tần số cao), (ii)- phần đường thẳng lớn ứng với quá trình khuếch tán (ở vùng tần số thấp). Kết quả fit mạch (Bảng 1) cho thấy hằng số pha CPE₂ đặc trưng cho tính giả điện dung lớn hơn nhiều so với CPE₁ đặc trưng điện dung lớp kép hình thành trên bề mặt của màng oxit. Điều này cho thấy quá trình hoạt động phóng nạp của vật liệu bao gồm hai phản ứng chuyển điện tích chính [5-7]:

(i) phản ứng oxi hoá khử xảy ra trên bề mặt điện cực:



(ii) phản ứng cài và giải cài ion K⁺ theo phản ứng:

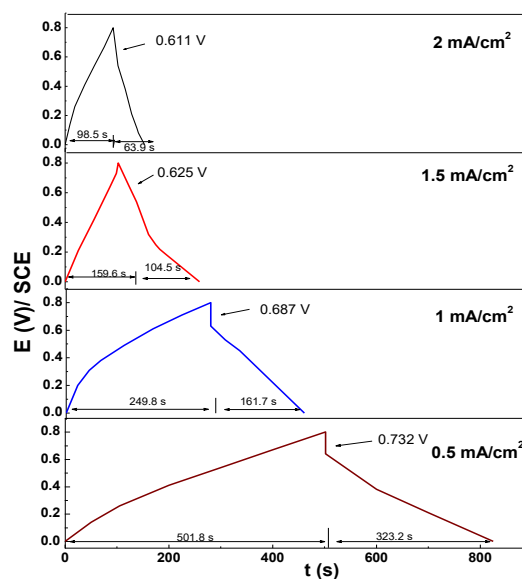


Hai quá trình (i) và (ii) đóng góp vào quá trình chuyển điện tích khi vật liệu phóng nạp, chứng tỏ vật liệu có đặc tính giả điện dung. Ở mẫu oxit nung 300 °C, điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) và tổng trở khuếch tán (Z_w) có giá trị nhỏ nhất, vật liệu có dung lượng riêng lớn nhất. Kết quả này phù hợp với kết quả đo CV ở trên.

3.3. Kết quả đo CP

Để đánh giá độ bền phóng nạp của vật liệu có thể dựa vào sự giảm dung lượng

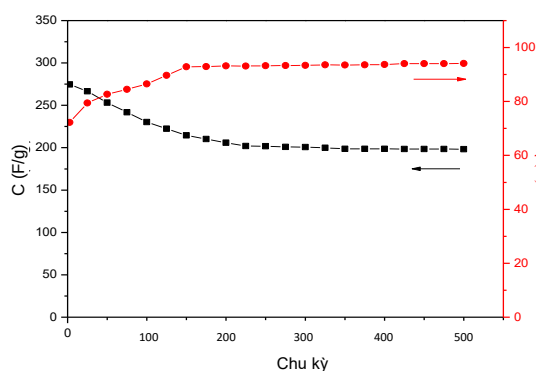
riêng của tụ sau một thời gian làm việc. Trong thí nghiệm phóng nạp này, hệ tụ điện hóa được lắp bởi hai điện cực giống nhau, là vật liệu oxit hỗn hợp Mn-Fe. Vật liệu được nạp tới điện thế 0,8 V, sau đó được phóng bằng dòng một chiều không đổi về điện thế 0 V. Thực hiện phóng nạp ở các mật độ dòng 0,5 mA/cm² đến 2,0 mA/cm².



Hình 4. Đường phóng nạp của oxit hỗn hợp Mn-Fe ở mật độ dòng 0,5 ÷ 2 mA/cm²

Hình 4 thể hiện mối quan hệ giữa điện thế và thời gian của vật liệu cho thấy có dạng hình tam giác cân đặc trưng cho tụ lý tưởng, tức là vật liệu có đặc tính thuận nghịch tốt. Hơn nữa, giá trị điện thế rơi tăng nhanh theo mật độ dòng phóng, điện thế rơi nhỏ nhất là 68 mV (ở mật độ dòng

0,5 mA/cm²) và cao nhất là 189 mV (ở mật độ dòng 2 mA/cm²). Điều này có thể giải thích là do khi cho tụ phóng ở dòng lớn, quá trình giải cài các ion từ dung dịch điện ly không kịp thoát ra, gây tắc nghẽn trong cấu trúc đường hầm của vật liệu dẫn đến sự sụt thế. Ở mật độ dòng 0,5 mA/cm² thời gian phóng nạp tương đối lớn, tiến hành khảo sát độ bền phóng nạp của các tụ ở giá trị mật độ dòng này sau 500 chu kỳ phóng nạp, kết quả được trình bày trên Hình 5.



Hình 5: Sự biến đổi dung lượng riêng và hiệu suất culong của oxit hỗn hợp Mn-Fe ở mật độ dòng 0,5 mA/cm²

Trong 150 chu kỳ đầu, hiệu suất culong tăng nhanh do thời gian đầu vật liệu làm việc chưa ổn định và 150 chu kỳ này có thể được coi là phóng nạp luyện tập cho vật liệu. Từ sau chu kỳ thứ 150 trở đi, vật liệu làm việc ổn định, hiệu suất culong ít biến đổi và dung lượng riêng có xu hướng giảm từ từ. Sau 500 chu kỳ phóng nạp dung lượng riêng của tụ giảm 27%, hiệu suất culong đạt 97,3%.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu tính chất điện hóa của màng oxit hỗn hợp Mn-Fe trong dung dịch điện ly KCl 2M cho thấy vật liệu có đặc tính

giả điện dung, hoạt động có tính thuận nghịch cao, dung lượng riêng đạt được lớn nhất 341 F/g khi nung ở nhiệt độ 300 °C. Kết quả tổng trở điện hóa cho thấy phản ứng phóng nạp của vật liệu gồm hai quá trình là chuyển điện tích và khuếch tán. Khi tăng nhiệt độ nung mẫu, điện trở chuyển điện tích và tổng trở khuếch tán tăng dẫn đến dung lượng riêng của vật liệu giảm. Sau 500 chu kỳ phóng nạp ở dòng không đổi, vật liệu có dung lượng riêng duy trì 73% so với ban đầu và hiệu suất culong đạt 97,3%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. E. Conway, Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical EnergyStorage, *J. Electrochem. Soc.*, 138(24), 1539-1548 (1991).
2. C. Pang, M. A. Anderson, T. W. Chapman, “Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel derived and electrodeposited manganese dioxide”, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 444-449 (2000).
3. C. D. Lokhande, D. P. Dubal, Oh-Shim Joo “Metal oxide thin film based supercapacitors”, *Current Applied Physics*, 11, 255-270 (2011).
4. Nguyễn Thị Lan Anh, Mai Thanh Tùng, “Tổng hợp vật liệu oxit hỗn hợp mangan-kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni) bằng phương pháp sol-gel ứng dụng cho siêu tụ”, *Tạp chí Hóa học*, 53 (4e2), 166-169 (2015).

5. M. T. Lee, J. K. Chang, W. T. Tsai, "Effects of iron addition on material characteristics and pseudo-capacitive behavior of Mn-oxide electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 154(9), A875-A881 (2007).
6. S. L. Kuo, J. F. Lee, N. L. Wu, "Study on pseudocapacitance mechanism of aqueous MnFe_2O_4 supercapacitor", *Journal of the Electrochemical Society*, 154, 34-39 (2007).
7. C. C. Chen, C. Y. Yang, C. K. Lin, "Improved pseudo-capacitive performance of manganese oxide films synthesized by the facile sol-gel method with iron acetate addition", *Ceramics International*, 39, 7831-7838 (2013).
8. W. J. Liu, Y. M. Dai, J. M. Jehng, "Synthesis, characterization and electrochemical properties of Fe/MnO_2 nanoparticles prepared by using sol-gel reaction", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 475-480 (2014).