

Tính chất điện hóa của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ trong dung dịch kiềm

Vũ Mạnh Thuần¹, Doãn Hà Thắng¹, Bùi Thị Hằng^{2*}

¹Văn phòng Ủy ban Vũ trụ Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ

²Viện Đào tạo quốc tế về Khoa học vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 23/9/2019; ngày chuyển phản biện 25/9/2019; ngày nhận phản biện 28/10/2019; ngày chấp nhận đăng 31/10/2019

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nano vàng được sử dụng làm chất phụ gia cho điện cực sắt nhằm cải thiện khả năng chu trình hóa của nó trong dung dịch kiềm. Hình thái học của hạt nano vàng được khảo sát thông qua phép đo hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Để đánh giá vai trò chất phụ gia của nano vàng trong điện cực sắt, phép đo quét thế tuần hoàn (CV) đã được thực hiện trên các điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ (AB - acetylene black) sử dụng lượng nano vàng khác nhau. Kết quả cho thấy, lượng nano vàng và AB ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực sắt. AB giúp tăng độ dẫn điện của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$, trong khi nano vàng thể hiện ảnh hưởng tích cực đến phản ứng oxy hóa - khử của sắt.

Từ khóa: điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$, nano vàng, pin sắt - khí, vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Công nghệ nano đang phát triển mạnh mẽ là nhờ sự phát triển của vật liệu nano và các ứng dụng to lớn trong các lĩnh vực khác nhau, ví dụ như phân phối thuốc [1], cải thiện chẩn đoán ung thư [2], hay các lĩnh vực khác như chất xúc tác [3], pin nhiên liệu [4], phát hiện kim loại nặng [5], trị liệu [6]... Trong lĩnh vực y học, hạt nano vàng (GNP) thu hút được nhiều sự chú ý nhờ hiệu quả hấp thụ ánh sáng cũng như khả năng phân phối thuốc với hiệu quả cao [7] lại ít độc tính [8].

Trong lĩnh vực tích trữ và chuyển đổi năng lượng, việc sử dụng các vật liệu nano làm chất xúc tác cũng thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Theo các nghiên cứu trước đây, hiệu quả của pin sắt - khí bị hạn chế do hiệu suất phóng - nạp thấp và tốc độ tự phóng cao. Tuy nhiên, pin sắt - khí có dung lượng lý thuyết cao nên hiện nay việc cải thiện, nâng cao năng lượng, hiệu suất của pin sắt - khí đang được nghiên cứu rộng rãi, với nhiều ý tưởng được triển khai cho kết quả tương đối khả quan. Các biện pháp sử dụng chất phụ gia, thay đổi hình dạng, kích thước hạt sắt đã cải thiện đáng kể hiệu suất của pin sắt - khí [9-11].

Nhiều nghiên cứu sử dụng cấu trúc nano làm vật liệu hoạt động điện cực hay chất phụ gia, giúp rút ngắn quãng đường khuếch tán của các ion và điện tử, đã cải thiện đáng kể năng lượng và hiệu suất của pin [12-15]. Vật liệu nano vàng với hoạt tính xúc tác cao so với kim loại khối [16] được hy vọng sẽ cải thiện được những hạn chế của điện cực

sắt. Do vậy trong nghiên cứu này, hạt nano vàng cùng với nano cacbon (AB) được sử dụng làm chất phụ gia cho điện cực sắt để cải thiện khả năng chu trình hóa, hiệu suất phóng - nạp của nó.

Thực nghiệm

Hỗn hợp bột oxit sắt và nano vàng ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$) được chế tạo như sau: cho 1 g Fe_2O_3 kích thước nanomet (Aldrich) vào dung dịch nano vàng (Au) với các lượng thể tích khác nhau (30, 50, 100 ml). Hỗn hợp được khuấy từ với tốc độ 200 vòng/phút trong 2 h, sau đó được sấy khô ở 60°C trong 24 h, thu được hỗn hợp sản phẩm $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$.

Để đo tính chất điện hóa của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ thu được, chúng tôi chế tạo lá điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ bằng cách nghiền trộn 90% khối lượng vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ và 10% khối lượng chất kết dính polytetrafluoroethylene (PTFE), sau đó cán mỏng. Lá điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ cũng được chế tạo tương tự với 45% khối lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$, 45% khối lượng AB và 10% khối lượng PTFE.

Các điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ được cắt ra từ lá điện cực thành dạng viên mỏng có đường kính 1 cm và độ dày khoảng 0,1 cm. Viên 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.

Các phép đo quét thế tuần hoàn được thực hiện trên cell 3 điện cực với $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ hoặc $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ là điện cực làm

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

Electrochemical properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ in alkaline solution

Manh Thuan Vu¹, Ha Thang Doan¹, Thi Hang Bui^{2*}

¹Ministry of Science and Technology

²International Training Institute for Material Science,
Hanoi University of Science and Technology

Received 23 September 2019; accepted 31 October 2019

Abstract:

In this study, gold nanomaterials were used as an additive for iron electrodes to improve its cyclability in alkaline solutions. The morphology of gold nanoparticles was investigated via transmission electron microscopy (TEM) measurement. To evaluate the role of additive gold nanomaterials in iron electrodes, cyclic voltammetry (CV) measurements were performed on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ (AB - acetylene black) electrodes using various amounts of nanogolds. The results show that the amount of nanogolds and AB strongly affects the electrochemical characteristics of the iron electrodes. AB helps increase the electrical conductivity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ electrodes while gold nanoparticles show positive effects on the oxidation reaction of iron.

Keywords: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ electrode, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ material, iron-air battery, nanogold.

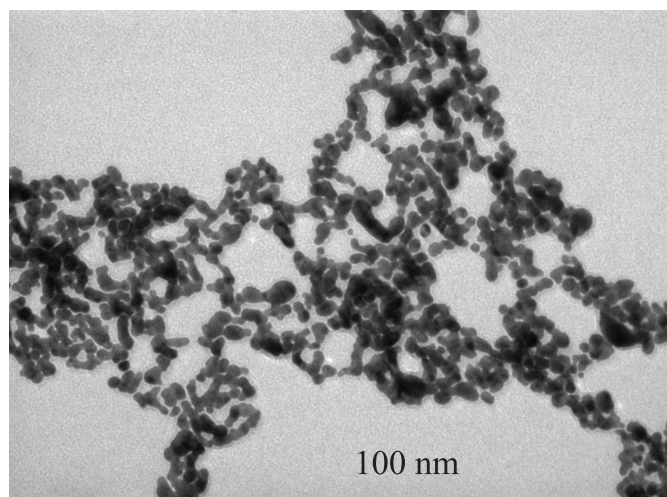
Classification number: 1.4

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 đến -0,1 V.

Kết quả và thảo luận

Hình thái học vật liệu nano vàng

Hình dạng, kích thước của hạt nano vàng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kết quả thể hiện trên hình 1. Các hạt nano vàng rất nhỏ, không đồng đều, có kích thước từ vài đến vài chục nano mét, có xu hướng kết tụ với nhau tạo thành mảng lớn. Hạt nano vàng nhỏ có hoạt tính xúc tác tốt nhưng hiện tượng kết tụ thành đám sẽ làm giảm đặc tính này của chúng.



Hình 1. Ảnh TEM của mẫu nano vàng.

Đặc trưng điện hóa

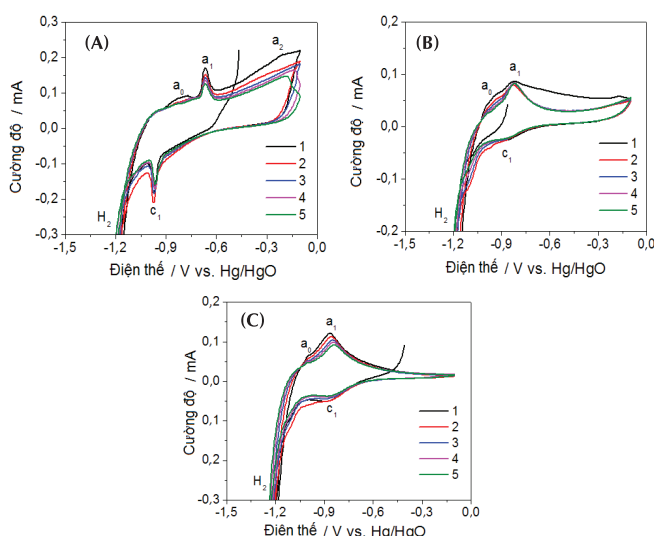
Các kết quả đo CV của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ với lượng nano vàng khác nhau (30, 50 và 100 ml) trong dung dịch điện ly KOH được thể hiện trên hình 2.

Ở tất cả các mẫu chỉ có sự xuất hiện của một cặp đỉnh oxy hóa - khử ở thế khoảng -0,6 V (a_1) theo chiều quét thuận và khoảng -0,95 V (c_1) tương ứng theo chiều quét ngược lại. Cặp đỉnh này được xác định là cặp phản ứng oxy hóa - khử của Fe/Fe(II). Như vậy, ta không quan sát thấy cặp đỉnh oxy hóa - khử của Fe(II)/Fe(III). Bên cạnh cặp đỉnh a_1/c_1 , còn có một đỉnh oxy hóa rất nhỏ a_0 xuất hiện ở thế -0,8 V được cho là sự oxy hóa Fe tạo thành $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ad}}$ trước khi tạo thành Fe(II) và đỉnh sinh khí H_2 ở thế -1,2 V.

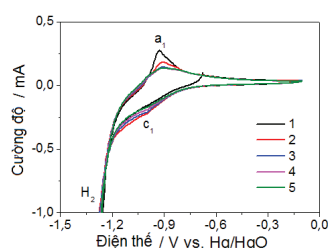
Cặp đỉnh oxy hóa - khử Fe(II)/Fe(III) không xuất hiện có thể do lớp cách điện $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hình thành tại đỉnh a_1 đã làm tăng điện trở điện cực, dẫn đến làm giảm tốc độ phản ứng oxy hóa tiếp theo của Fe(II) tạo thành Fe(III) và tăng quá thế của cặp phản ứng này. Sự tăng quá thế dẫn đến đỉnh

oxy hóa a_2 diễn ra ngoài khoảng thế quét nên không quan sát thấy. Riêng mẫu 30 ml Au, đỉnh a_2 xuất hiện ở thế rất cao, gần thế ngắt -0,1 V nên không xuất hiện đỉnh khử c_2 theo chiều quét ngược lại.

Khi tăng số chu kỳ phóng - nạp, dòng oxy hóa - khử của cả ba mẫu đều bị giảm dần. Đó có thể do lớp thụ động $Fe(OH)_2$ hình thành tại đỉnh a_1 trong quá trình phóng điện làm giảm tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của sắt ở lớp bên trong, gây nên sự giảm dòng oxy hóa - khử ở các chu kỳ tiếp theo.



Hình 2. Đặc trưng CV mẫu Fe_2O_3/Au với (A) 30 ml Au, (B) 50 ml Au và (C) 100 ml Au.

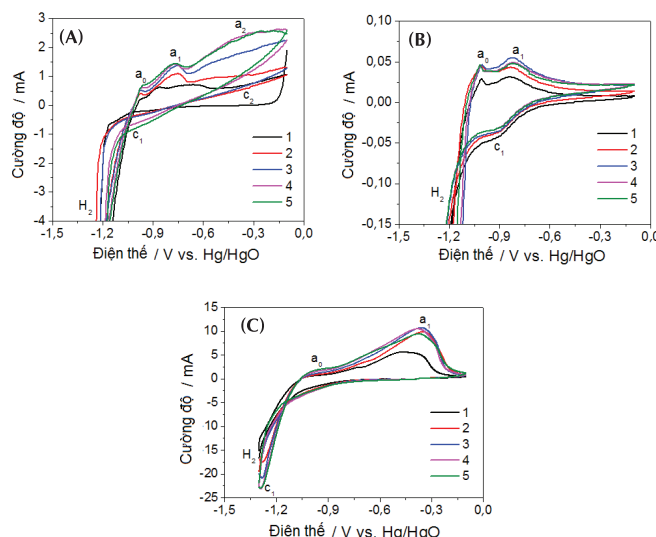


Hình 3. Đặc trưng CV của mẫu Fe_2O_3 thương mại.

Để đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu Fe_2O_3/Au tổng hợp được, phép đo CV của mẫu Fe_2O_3 thương mại đã được thực hiện để so sánh với mẫu tổng hợp, kết quả được thể hiện trên hình 3. Đối với mẫu thương mại, chỉ có một cặp đỉnh oxy hóa a_1/c_1 rất nhỏ ở thế khoảng -0,9 V và -1,0 V tương ứng. So sánh với kết quả đo CV của mẫu Fe_2O_3/Au chế tạo (hình 2) ta thấy kết quả CV của mẫu tổng hợp Fe_2O_3/Au tốt hơn mẫu thương mại được thể hiện ở các đỉnh oxy hóa - khử sắc nhọn, rõ ràng hơn, đặc biệt là mẫu 30 ml Au. Ngoài ra, mẫu tổng hợp Fe_2O_3/Au còn xuất hiện đỉnh a_0 mà trong mẫu thương mại không có. Điều đó chứng tỏ hạt nano vàng kích thích phản ứng oxy hóa - khử của sắt, tăng cường

bước oxy hóa Fe thành $Fe(OH)_{ad}$, tạo điều kiện cho bước phản ứng tiếp theo oxy hóa $Fe(OH)_{ad}$ thành $Fe(OH)_2$. Riêng mẫu 30 ml Au, có sự xuất hiện của đỉnh a_2 thể hiện phản ứng $Fe(II)/Fe(III)$ ở thế tương đối cao gần điểm thế dừng -0,1 V của phép đo CV. Trong các mẫu nghiên cứu 30, 50 và 100 ml Au, mẫu 30 ml Au dường như có ảnh hưởng tốt nhất của nano vàng thể hiện trên đặc trưng CV ở hình 2C. Vai trò của nano vàng trong việc kích thích phản ứng oxy hóa Fe(II) thành Fe(III) chưa thể hiện rõ đối với mẫu 50 và 100 ml Au. Đó có thể do bản thân hạt nano vàng có xu hướng kết tụ thành đám nên vai trò xúc tác của nó bị giảm. Mặt khác, khi lớp $Fe(OH)_2$ tạo thành, giá trị nội trở của điện cực tăng lên, dẫn đến giảm tốc độ phản ứng của $Fe(II)/Fe(III)$.

Như vậy, vai trò phụ gia của nano vàng trong các mẫu Fe_2O_3/Au chế tạo chưa thực sự nổi trội. Đó có thể do Fe_2O_3 là chất cách điện, hạt nano vàng đóng vai trò chất phụ gia không chỉ làm giảm nội trở của điện cực, mà còn phát huy hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxy hóa - khử của sắt có xu hướng kết tụ thành đám đã làm giảm tác dụng tích cực của nó. Trong ba mẫu khảo sát 30, 50 và 100 ml Au, mẫu 30 ml Au cho các đỉnh oxy hóa khử tốt hơn. Để làm tăng độ dẫn điện của điện cực, mẫu Fe_2O_3/Au được bổ sung chất phụ gia nano các bon (AB), kết quả đo CV của điện cực $Fe_2O_3/Au/AB$ trong dung dịch KOH 8M được thể hiện trên hình 4.



Hình 4. Đặc trưng CV mẫu $Fe_2O_3/Au/AB$ với (A) 30 ml Au, (B) 50 ml Au và (C) 100 ml Au.

Theo sơ đồ hình 4, chiều quét thuận có sự xuất hiện của các đỉnh oxy hóa a_0, a_1, a_2 ở thế khoảng -1,0; -0,8; -0,3 V trên đường CV của mẫu 30 ml Au, trong khi mẫu 50 và 100 ml Au chỉ có đỉnh oxy hóa a_0, a_1 xuất hiện. Ở chiều quét ngược lại xuất hiện các đỉnh khử tương ứng c_1, c_2 rất nhỏ. Đáng chú ý, mẫu 100 ml Au có các đỉnh oxy hóa a_1 bị dịch nhiều về phía dương và đỉnh khử c_1 bị dịch về phía âm gây nên sự

tăng quá thế dẫn đến đỉnh c_1 không quan sát được do bị che phủ bởi đỉnh sinh khí H_2 .

So sánh với mẫu không có nano các bon AB trong điện cực (hình 2) cho thấy, cường độ dòng điện của mẫu $Fe_2O_3/Au/AB$ đã được cải thiện đáng kể. Tuy nhiên, đỉnh khử c_1 thấp và có xu hướng dịch về phía thế âm trong các mẫu có hàm lượng nano vàng cao, gây tăng quá thế nên bị che phủ bởi đỉnh sinh khí H_2 . Đây là tác dụng không mong muốn khi thêm AB vào điện cực. Như vậy, với sự hỗ trợ của AB, ảnh hưởng tích cực của nano vàng đến tốc độ phản ứng oxy hóa - khử trong điện cực $Fe_2O_3/Au/AB$ đã được cải thiện. Trong số các mẫu nano vàng nghiên cứu, mẫu có lượng nano thấp hơn cho kết quả tốt hơn (mẫu 30 ml Au cho kết quả tốt nhất). Với việc hạn chế tính kết tụ thành đám của các hạt nano vàng, vật liệu Fe_2O_3/Au được hy vọng sẽ cải thiện hơn nữa khả năng chu trình hóa của sắt, giúp nâng cao hiệu suất phóng - nạp của pin sắt - khí.

Kết luận

Vật liệu nano vàng được sử dụng làm chất phụ gia cho điện cực sắt giúp cải thiện khả năng oxy hóa của nó. Các hạt nano vàng có xu hướng kết tụ thành đám, dẫn đến hoạt tính xúc tác của nó bị giảm đi. Lượng nano vàng ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực sắt, lượng nano vàng ít hơn hỗ trợ khả năng oxy hóa sắt tốt hơn. Trong nghiên cứu này, mẫu sử dụng 30 ml Au cho kết quả CV tốt hơn so với mẫu sử dụng 50 và 100 ml Au. Sự hỗ trợ của AB đã giúp cải thiện độ dẫn điện của điện cực, giúp ảnh hưởng tích cực của nano vàng đến tốc độ phản ứng oxy hóa - khử trong điện cực $Fe_2O_3/Au/AB$ được cải thiện.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.02.2018-04. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] W.H. De Jong, P.J.A. Borm (2008), "Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards", *Int. J. Nanomedicine*, **3**, pp.133-149.
- [2] A. Aliosmanoglu, I. Basaran (2012), "Nanotechnology in cancer treatment", *J. Nanomed Biotherapeut Discov.*, **2**, pp.1-3.

- [3] Bing Zhou, Scott Han, Robert Raja, and Gabor A. Somorja (2007), *Nanotechnology in Catalysis*, **3**, Springer, New York.
- [4] S.M. Shinde, M. Sharon (2013), "Electrodes for H_2 and O_2 in alkaline media", *Carbon Materials*, **1538**, pp.52-61.
- [5] K. Youngjin, C.J. Robert, and T.H. Joseph (2001), "Gold nanoparticle-based sensing of spectroscopically silent heavy metalloids", *Nano Lett.*, **1**, pp.165-167.
- [6] B.R. Kinjal, B.P. Mandev, K.P. Parul, R.K. Sejal, V.P. Pranav, S.P. Keyur (2011), "Glimpses of current advances of nanotechnology in therapeutics", *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, **3**, pp.8-12.
- [7] P. Sunil, O. Goldie, M. Ashmi, S. Ritu, T. Mukeshchand, S. Madhuri (2013), "Folic acid mediated synaphic delivery of doxorubicin using biogenic gold nanoparticles anchored to biological linkers", *J. Mater. Chem. B*, **1**, pp.1361-1370.
- [8] C. Yu-Shiun, H. Yao-Ching, L. Ian, G.H. Steve (2009), "Assessment of the in vivo toxicity of gold nanoparticles", *Nanoscale Res. Lett.*, **4**, pp. 858-864.
- [9] S. Goutam, N. Omar, P.V.D. Bossche, J.V. Mierlo (2017), "Chapter two - Review of nanotechnology for anode materials in batteries", *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*, pp.45-82.
- [10] B.T. Hang, M. Eashira, I. Watanabe, S. Okada, J.I. Yamaki, S.H. Yoon, I. Mochida (2005), "The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode", *J. Power Sources*, **143**, pp.256-264.
- [11] T.T. Anh, V.M. Thuan, D.H. Thang, B.T. Hang (2017), "Effect of Fe_2O_3 and binder on the electrochemical properties of Fe_2O_3/AB (acetylene black) composite electrodes", *Journal of Electronic Materials*, **46(6)**, pp.3458-3462.
- [12] S.H. Sahgong, S.T. Senthilkumar, K. Kim, S.M. Hwang, Y. Kim (2015), "Rechargeable aqueous Na-air batteries: Highly improved voltage efficiency by use of catalysts", *Electrochem. Commun.*, **61**, pp.53-56.
- [13] S. Yang (2002), "Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles", *Journal of Power Sources*, **112(1)**, pp.162-173.
- [14] S. Yang, D.J. Siegel (2015), "Intrinsic conductivity in sodium-air battery discharge phases: sodium superoxide vs sodium peroxide", *Chem. Mater.*, **27(11)**, pp.3852-3860.
- [15] X. Zhang, X.G. Wang, Z. Xie, Z. Zhou (2016), "Recent progress in rechargeable alkali metal-air batteries", *Green Energy & Environment*, **1**, pp.14-17.
- [16] J.A.V. Bokhoven, J.T. Miller (2007), "Electron density and reactivity of the d Band as a function of particle size in supported gold catalysts", *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp.9245-9249.