

TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA ĐƠN GIẢN VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP GRAPHEN/Fe₂O₃ CHO ỨNG DỤNG SIÊU TỤ

Nguyễn Long Tuyên^{1*}, Nguyễn Thị Nguyệt Nga¹

¹Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hùng Vương, Phú Thọ

Ngày nhận bài: 26/5/2024; Ngày chỉnh sửa: 06/6/2024; Ngày duyệt đăng: 13/6/2024

DOI: <https://doi.org/10.59775/1859-3968.198>

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp điện hóa như một kỹ thuật đơn giản, đơn bước để chế tạo vật liệu nano tổ hợp Fe₂O₃/graphen. Quá trình phóng điện được thực hiện đồng thời với quá trình kết tủa để bóc tách graphen và đóng vai trò nhân tố kết hợp graphen với các hạt nano Fe₂O₃. Các phép đo quang phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phép đo xác định diện tích bề mặt (BET),... đã được thực hiện để xác định đặc trưng của mẫu. Điện dung của mẫu xác định thông qua các phép đo quét thế tuần hoàn (CV), phóng/ nạp (GCD) thể hiện độ ổn định tốt. Sự kết hợp graphen với các hạt nano ô-xít sắt trong mẫu tổ hợp làm tăng đáng kể điện dung riêng của các điện cực tổ hợp so với khi không có graphen (gấp ~ 1,5 lần).

Từ khóa: Vật liệu nano tổ hợp, graphen, siêu tụ, phương pháp điện hóa.

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, việc phát triển các thiết bị có khả năng lưu trữ năng lượng lớn có ý nghĩa quan trọng. Trong đó, siêu tụ điện có thể coi là một thiết bị lưu trữ đầy hứa hẹn do có mật độ công suất cao, vòng đời dài, điện trở nối tiếp tương đương thấp,... [1-2]. Do vậy, nhiều nghiên cứu về vật liệu siêu tụ điện đã được báo cáo. Các siêu tụ có thể được phân loại thành ba nhóm chính: tụ điện lớp kép (EDLC), giả tụ và tụ điện hỗn hợp. Trong đó, điện dung của tụ điện lớp kép được tạo ra bởi sự tích tụ điện tích ở bề mặt phân cách điện cực - chất điện phân; giả tụ là loại tụ trong đó điện dung tạo ra bởi các phản ứng oxy hóa

khử và tụ điện hỗn hợp cung cấp điện dung theo cả hai cơ chế nêu trên.

Nhiều ô-xít kim loại khác nhau đã được nghiên cứu làm vật liệu điện cực siêu tụ như MnO₂ [3], RuO₂ [4], CoO [5],... Trong đó, RuO₂ được đánh giá là vật liệu điện cực có các đặc tính điện hóa tuyệt vời. Tuy nhiên, sự khan hiếm cũng như giá thành cao là yếu tố cản trở sự có mặt của RuO₂ trên thị trường. Các vật liệu ô-xít khác có trữ lượng lớn, giá thành rẻ, thân thiện với môi trường, đang từng bước được quan tâm nghiên cứu cho các ứng dụng năng lượng. Ngoài chi phí thấp và thân thiện với môi trường, do có điện dung riêng theo lý thuyết cao nên Fe₂O₃ có

khả năng ứng dụng rộng rãi làm vật liệu điện cực của siêu tụ điện. Tuy nhiên, vì đặc tính dễ kết tụ và độ ổn định sạc/xả thấp nên vật liệu này bị hạn chế ứng dụng. Để khắc phục vấn đề này, các hạt nano ô-xít sắt được sử dụng kết hợp với vật liệu có tính dẫn điện tốt như graphen, nhằm tăng cường độ dẫn điện và cải thiện khả năng truyền điện tích của vật liệu [2]. Nhóm nghiên cứu của Kaliyappan Karthikeyan và cộng sự đã chế tạo Fe₃O₄-graphen bằng phương pháp chiếu xạ vi sóng có hỗ trợ u-rê được sử dụng làm vật liệu điện cực [6]. Ở mật độ dòng 3,75 A.g⁻¹, điện dung riêng với điện cực đối xứng đạt được là 72 F.g⁻¹. So sánh hiệu suất điện hóa cho thấy vật liệu tổ hợp lớn hơn so với vật liệu ô-xít Fe₃O₄ không chứa graphen. Hongying Quan và cộng sự cũng chế tạo vật liệu tổ hợp α-Fe₂O₃/rGO bằng quy trình thủy nhiệt đơn giản cho các ứng dụng siêu tụ điện [7]. Hạt nano α-Fe₂O₃ được bọc trong các tấm rGO cho thấy điện dung riêng rất lớn, lên đến 903 F.g⁻¹ ở mật độ dòng 1 A.g⁻¹. So sánh với vật liệu ô-xít α-Fe₂O₃ không chứa graphen, vật liệu tổ hợp thể hiện điện dung riêng lớn hơn. Trong các nghiên cứu này, các tấm graphen không chỉ đóng vai trò là chất dẫn hạt tải mà còn giúp ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt nano ô-xít sắt, từ đó nâng cao điện dung của tụ điện và cải thiện độ ổn định sạc/xả.

Có nhiều phương pháp khác nhau đã được thực hiện để chế tạo vật liệu tổ hợp dựa trên graphen: trộn dung dịch, đồng kết tủa [8], sol-gel, lắng đọng điện hóa, thủy nhiệt [9],... Các phương pháp tổng hợp vật liệu tổ hợp ô-xít kim loại/graphen sẽ quyết định các tính chất vật lý, hóa học, cơ học và cấu trúc của chúng. Mỗi một phương pháp khác nhau sẽ có ưu điểm và nhược điểm riêng. Tuy nhiên, hầu như các phương pháp trên đều sử dụng vật liệu tiền chất là graphen ô-xít (GO) hoặc graphen ô-xít đã bị khử (rGO) được tổng hợp

thông phương pháp Hummer, sinh ra nhiều ô nhiễm thứ cấp do sử dụng nhiều hóa chất có đặc tính oxy hóa (khử) mạnh như H₂SO₄, KMnO₄... Một số nhược điểm khác có thể kể đến là thời gian phản ứng dài (ví dụ như phương pháp thủy nhiệt, sol-gel), khó khăn trong việc loại bỏ dung môi (ví dụ như tự tổ hợp, trộn dung dịch,...). Do đó, nghiên cứu tìm ra phương pháp chế tạo vật liệu tổ hợp thực hiện ở điều kiện thường, phản ứng nhanh, sử dụng các thiết bị đơn giản, ít gây ô nhiễm thứ cấp vẫn là một thách thức.

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano tổ hợp Fe₂O₃/graphen được chế tạo thông qua phương pháp điện hóa plasma, kết hợp giữa phóng điện bóc tách graphen và phương pháp đồng kết tủa. Hiệu suất điện hóa của vật liệu cũng được nghiên cứu bằng các phép đo quét thế tuần hoàn và phóng/ nạp. Hiệu suất điện hóa của nano tổ hợp Fe₂O₃/graphen cũng được so sánh với vật liệu ô-xít trong cùng điều kiện chế tạo.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Tất cả các hóa chất được sử dụng đều là loại phân tích: Graphit (99,999%, Sigma-Aldrich), kali hydroxide (90%, Merck), iron (II) sulfate hydrate (99%, Merck), Carbon black (99,9%, Sigma-Aldrich), PVDF, 1-Methyl pyrrolidinone (Sigma-Aldrich). Các hóa chất khác: nước cất 2 lần, còn tuyệt đối (>99%).

2.2. Chế tạo mẫu

2.2.1. Fe₂O₃

Fe₂O₃ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa: bình đựng dung dịch KOH (10%, 200 ml) được để trong một bể rung siêu âm, dung dịch muối kim loại là

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ 0,1M được nhỏ giọt với tốc độ 1 giọt/s vào trong bình KOH. Dung dịch thu được tiếp tục được rung siêu âm trong 30 phút để thu được hỗn hợp dung dịch đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp chứa vật liệu được tách ra khỏi dung dịch thông qua quá trình lọc hỗ trợ bơm chân không. Vật liệu được rửa sạch bằng nước cất 2 lần cho đến khi đạt pH trung tính. Mẫu được sấy khô ở 80°C trong 24 giờ và được bảo quản cho các thí nghiệm tiếp theo.

2.2.2. Vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$

Dung dịch điện phân là KOH (10%, 200 ml). Các điện cực (cực âm: thanh graphit, cực dương: lá platin) nối với nguồn điện một chiều có hiệu điện thế ~120V. Thanh graphit được mài nhọn và đặt cách bề mặt dung dịch điện phân khoảng 1 mm đến 2 mm. Điện cực dương được nhúng vào dung dịch điện phân ở độ sâu 4 cm. Toàn bộ hệ thống điện hóa: hai điện cực, bình đựng dung dịch điện phân được đặt trong bể rung siêu âm. Đầu nhọn của thanh graphit được điều chỉnh thích hợp, tạo vùng plasma giữa điện cực với bề mặt chất điện phân làm bóc tách các lớp graphen ra khỏi bề mặt điện cực. Dung dịch muối kim loại là $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$, 0,1M được thêm vào dung dịch điện phân với tốc độ 1 giọt/s đồng thời với quá trình phóng điện và rung siêu âm. Thí nghiệm này được thực hiện trong 120 phút. Hỗn hợp sau phản ứng thu được có dạng dung dịch huyền phù phân tán khá đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp này được lọc bằng giấy lọc PVDF, rửa lại nhiều lần bằng nước cất 2 lần đến trung tính và đem sấy khô chân không tại 80°C trong 24 giờ. Vật liệu tổ hợp sau sấy khô được cất trữ trong bình hút ẩm đến khi sử dụng.

2.3. Xác định đặc trưng của mẫu

Phân tích hình thái và cấu trúc được thực hiện thông qua nhiễu xạ tia X (X-D₂, khoảng

góc 2-theta: 10° - 80°), kính hiển vi điện tử quét (LabRam HR 800). Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ trên máy TriStar-3000.

2.4. Các phép đo điện hóa

Các phép đo quét thế tuần hoàn (CV), phóng/ nạp (GCD) được thực hiện trên máy đo điện hóa đa năng AUTOLAB/PGSTAT302N + FRA2. Các thí nghiệm điện hóa được thực hiện với bình thủy tinh 3 điện cực, dung dịch điện phân NaOH 3M.

Từ đường cong CV, điện dung riêng C (F.g⁻¹) có thể được tính bằng phương trình sau:

$$C = \frac{S}{2mv(U_f - U_i)} \quad (1)$$

Trong đó, m là khối lượng vật liệu bám trên điện cực (g), v là tốc độ quét thế (V.s⁻¹), U_i và U_f là điện thế ban đầu và điện thế cuối, U_f - U_i = DV là khoảng thế (V), S là diện tích tạo bởi hai đường nạp/xả (AV).

Từ đường GCD, điện dung riêng C (F.g⁻¹) được tính theo phương trình sau:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (2)$$

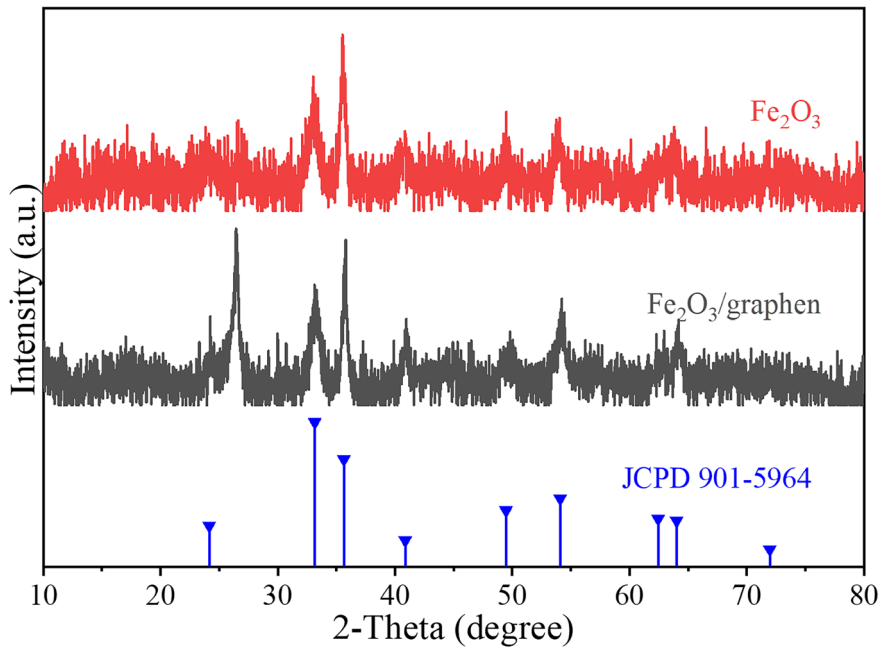
Trong đó I là dòng xả (A), Dt là thời gian xả (s).

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định các pha tinh thể và đánh giá kích thước tinh thể. Hình 1 là giản đồ XRD của các vật liệu được chế tạo. Tất cả các mẫu đều có các đỉnh nhiễu xạ tại các giá trị 2θ là 24,2°; 33,2°; 35,6°; 40,9°;

49,5°; 54,1°, 62,4°; và 64,1° có thể được lần lượt gán cho các mặt tinh thể ($10\bar{2}$); (104); (210); ($2\bar{1}3$); (204); ($2\bar{1}6$); ($3\bar{1}4$); và (300) của Fe_2O_3 với tinh thể cấu trúc lập phương (JCPDS Card No. 00-901-5964). Ngoài ra, mẫu tổ hợp Fe_2O_3 /graphen còn có đỉnh 2 θ ở 26° đặc trưng cho mặt (002)

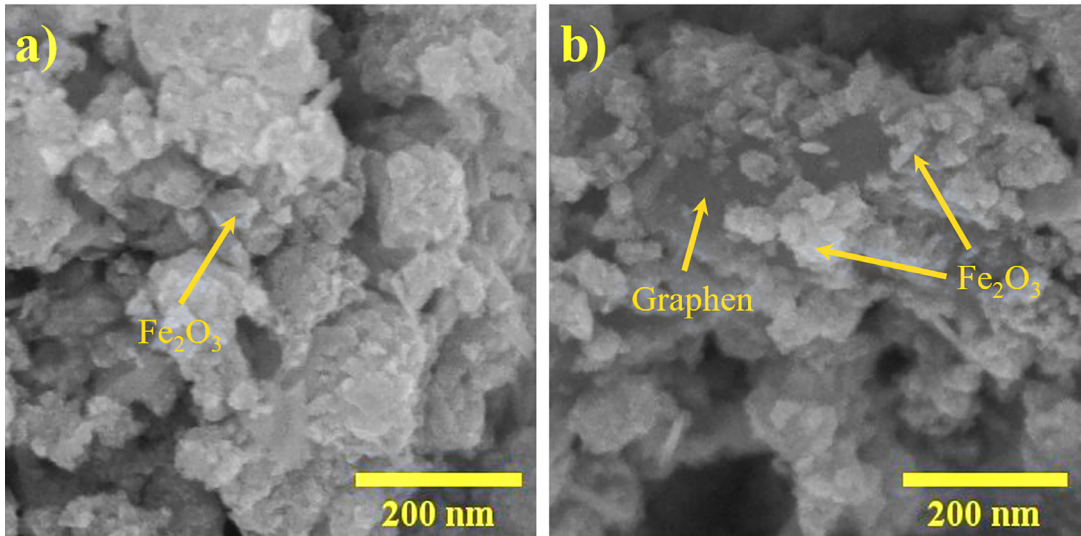
của graphen. Điều này chứng tỏ rằng trên mẫu tổ hợp có 2 thành phần: ô-xít sắt Fe_2O_3 và graphen. Các cực đại nhiễu xạ tương đối sắc nét trong cả hai mẫu Fe_2O_3 và mẫu tổ hợp chứng tỏ sự kết tinh tốt của ô-xít Fe_2O_3 .



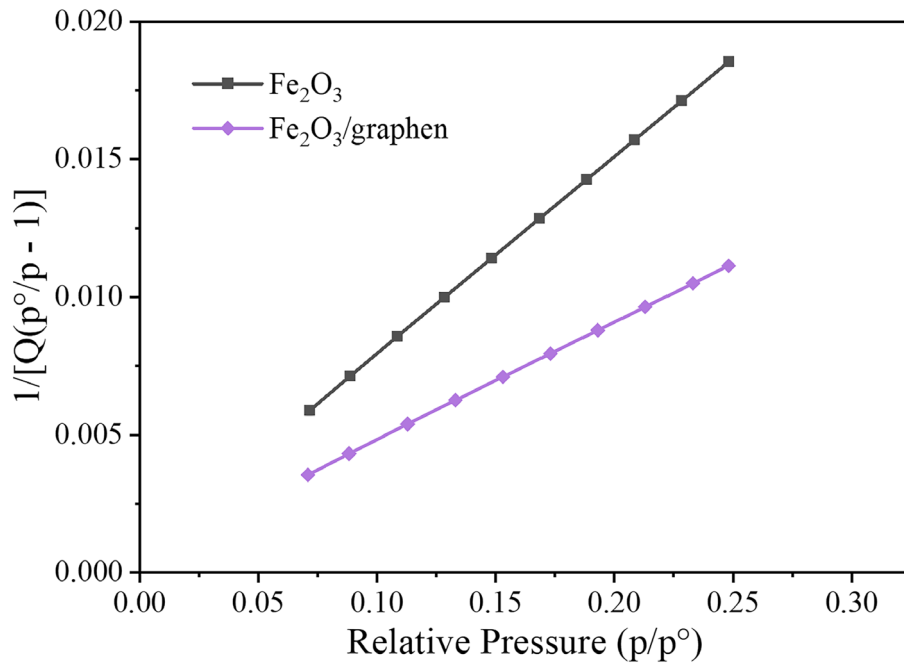
Hình 1. Giảm nhiễu xạ tia X của các mẫu Fe_2O_3 và mẫu tổ hợp Fe_2O_3 /graphen

Ảnh SEM của mẫu Fe_2O_3 và mẫu tổ hợp Fe_2O_3 /graphen được hiển thị trong Hình 2. Các hạt nano Fe_2O_3 có xu hướng kết tụ lại để tạo thành các cụm (Hình 2.a). Với mẫu tổ hợp, các hạt nano Fe_2O_3 được phân bố trên nền graphen như được hiển thị trong Hình 2.b. Các hạt Fe_2O_3 quan sát được trong cả hai mẫu Fe_2O_3 và Fe_2O_3 /graphen có kích thước nằm trong khoảng từ 20 - 50 nm. Hình dạng tương đồng của các hạt nano ô-xít sắt trên cả hai mẫu, kết hợp với kết quả XRD, cho thấy rằng quá trình tổng hợp điện hóa không làm biến đổi cấu trúc và hình thái của mẫu.

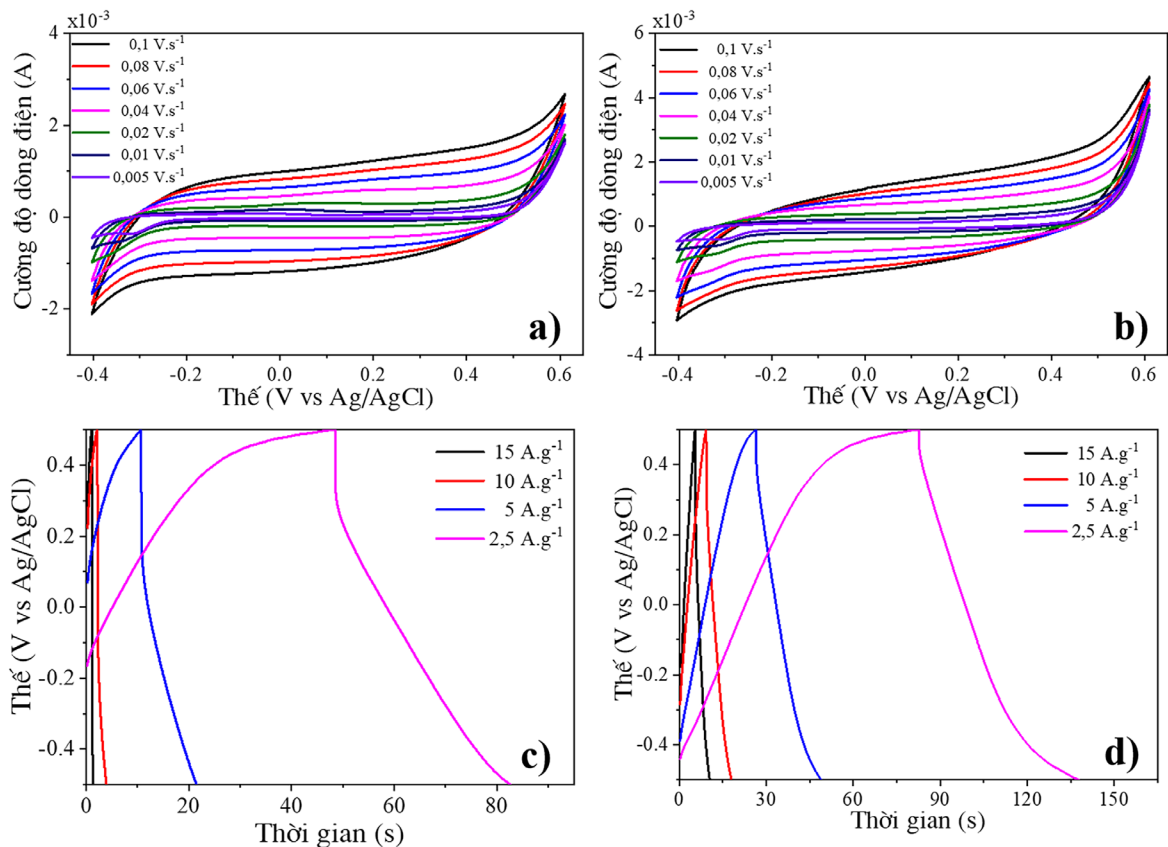
Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được tính toán dựa trên biểu đồ Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Hình 3). Theo đó, diện tích bề mặt riêng được ngoại suy từ biểu đồ BET cho mẫu Fe_2O_3 là $60,16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, trong khi với mẫu tổ hợp Fe_2O_3 /graphen là $100,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Mẫu tổ hợp có diện tích bề mặt riêng cao hơn mẫu ô-xít sắt, chứng tỏ có sự kết hợp tốt giữa các hạt nano ô-xít sắt với graphen. Graphen trong mẫu tổ hợp giúp giảm sự kết tụ và tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu composite.



Hình 2. Ảnh SEM của a) Fe₂O₃, b) Fe₂O₃/graphen



Hình 3. Kết quả phân tích BET của các mẫu Fe₂O₃ và Fe₂O₃/graphen



Hình 4. Đường CV của các điện cực mẫu a) Fe_2O_3 và b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$; đường cong GCD của các điện cực mẫu c) Fe_2O_3 và d) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$

Hình 4.(a,b) cho thấy đồ thị quét thế vòng (CV) của mẫu Fe_2O_3 và mẫu tổ hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$ ở các tốc độ quét khác nhau từ $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ đến $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, với khoảng điện thế từ $-0,4 \text{ V}$ đến $0,6 \text{ V}$. Đường CV của các mẫu đều cho thấy dạng chữ nhật đối xứng. Tuy nhiên, ở tốc độ quét thấp, hình dạng chữ nhật “méo mó” của các đường cong CV là do trạng thái giả điện dung của vật liệu. Có thể thấy rằng diện tích trong của đường cong CV của các mẫu tổ hợp là lớn hơn so với vật liệu ô-xít Fe_2O_3 (Hình 4). Quá trình lưu trữ năng lượng của vật liệu tổ hợp được đóng góp đồng thời của Fe_2O_3 và graphen đã làm cho điện cực có cả hai quá trình: điện tích lớp

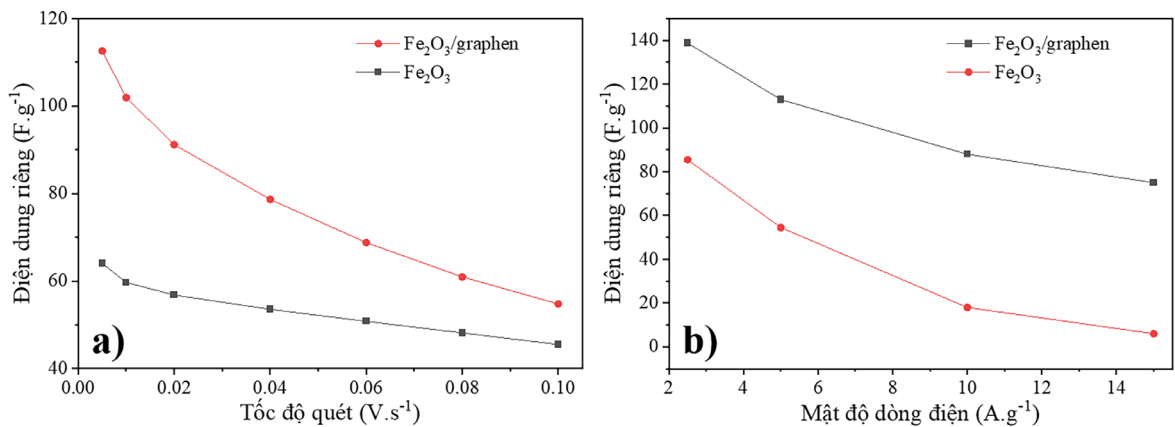
kép và giả điện dung. Điều này có thể giải thích cho diện tích tích phân CV lớn hơn của vật liệu tổ hợp. Giá trị điện dung riêng lớn nhất đối với mẫu Fe_2O_3 tính được ở tốc độ quét thế $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ là $75,08 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Trong khi đó, giá trị điện dung riêng với các mẫu tổ hợp ở cùng một tốc độ quét là $112,59 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ lớn hơn nhiều so với mẫu Fe_2O_3 . Điều này được thể hiện trên Hình 5.a và Bảng 1.

Hình 4.(c,d) cho thấy đường cong nạp/xả tĩnh điện (GCD) của các mẫu Fe_2O_3 và mẫu tổ hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$ với mật độ dòng thay đổi từ $2,5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ đến $15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Có thể quan sát thấy tính phi tuyến của thời gian sạc/xả trên các đường GCD. Thời gian phóng điện của

tất cả các mẫu đều giảm khi mật độ dòng điện tăng. Ở mật độ dòng điện thấp hơn, điện dung riêng tính được là cao hơn, tương ứng với thời gian phóng điện lâu hơn. Thời gian sạc/xả của điện cực tổ hợp lớn hơn đáng kể so với điện cực Fe_2O_3 , cho thấy rằng điện cực tổ hợp có thể sạc/xả nhiều năng lượng hơn so với điện cực ô-xít. Điện dung riêng tính cho điện cực Fe_2O_3 và điện cực tổ hợp lần lượt là $85,5 \text{ F.g}^{-1}$ và $138,75 \text{ F.g}^{-1}$ ở mật độ dòng $2,5$

A.g^{-1} . Điều này được thể hiện trên Hình 5.b và Bảng 1.

Rõ ràng là điện dung riêng của các điện cực tổ hợp đã được cải thiện đáng kể khi kết hợp thêm vật liệu graphen. Graphen không những giúp ngăn ngừa sự kết tụ của các hạt nano Fe_2O_3 mà còn tăng cường đáng kể quá trình vận chuyển/truyền điện tích trong điện cực, giúp tăng cường điện dung riêng của điện cực tổ hợp.



Hình 5. a) So sánh điện dung riêng của các mẫu Fe_2O_3 và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$ ở các tốc độ quét khác nhau; b) So sánh điện dung riêng của các mẫu Fe_2O_3 và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$ ở các mật độ dòng điện khác nhau

Bảng 1. Điện dung riêng của các mẫu Fe_2O_3 và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$ ở các tốc độ quét khác nhau và ở các mật độ dòng điện khác nhau

Tốc độ quét (V.s^{-1})	Điện dung riêng (F.g^{-1})		Mật độ dòng điện (A.g^{-1})	Điện dung riêng (F.g^{-1})	
	Fe_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$		Fe_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{graphen}$
0,1	22,67	54,77	15	6,04	75,01
0,08	23,77	60,96	10	18	88,03
0,06	26,1	68,81	5	54,5	113
0,04	29,95	78,65	2,5	85,5	138,75
0,02	38,64	91,2			
0,01	53,26	101,93			
0,005	75,08	112,59			

4. Kết luận

Vật liệu tổ hợp Fe₂O₃/graphen đã được chế tạo thành công bằng một phương pháp đơn giản, hiệu quả, thân thiện với môi trường. Các đặc tính cấu trúc và hình thái đều cho thấy sự tồn tại đồng thời hai thành phần Fe₂O₃ và graphen trong vật liệu tổ hợp. Sự kết hợp graphen với các hạt nano ô-xít sắt trong vật liệu tổ hợp làm tăng đáng kể điện dung riêng của các điện cực tổ hợp so với vật liệu Fe₂O₃ không có graphen.

Tài liệu tham khảo

- [1] Xu Y., Lu W., Xu G. & Chou T. W. (2021). Structural supercapacitor composites: A review. *Composites Science and Technology*, 204, 108636.
- [2] Wang Y., Zhang L., Hou H., Xu W., Duan G., He S., Liu K. & Jiang S. (2021). Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: A review. *Journal of Materials Science*, 56(1), 173-200.
- [3] Ragupathy P., Vasan H. N. & Munichandraiah N. (2008). Synthesis and Characterization of Nano - MnO₂ for Electrochemical Supercapacitor Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(1), A34.
- [4] Jeon S., Jeong J. H., Yoo H., Yu H. K., Kim B. H. & Kim M. H. (2020). RuO₂ Nanorods on Electrospun Carbon Nanofibers for Supercapacitors. *ACS Applied Nano Materials*, 3(4), 3847-3858.
- [5] Tseng C. A., Sahoo P. K., Lee C. P., Lin Y. T., Xu J. H. & Chen Y. T. (2020). Synthesis of CoO-Decorated Graphene Hollow Nanoballs for High-Performance Flexible Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(36), 40426-40432.
- [6] Karthikeyan K., Kalpapa D., Amaresh S. & Lee Y. S. (2012). Microwave synthesis of graphene/magnetite composite electrode material for symmetric supercapacitor with superior rate performance. *RSC Advances*, 2(32), 12322-12328.
- [7] Quan H., Cheng B., Xiao Y. & Lee S. (2016). One-pot synthesis of α -Fe₂O₃ nanoplates-reduced graphene oxide composites for supercapacitor application. *Chemical Engineering Journal*, 286, 165-173.
- [8] Rehman A., Zulfiqar S., Shakir I., Aboud M. F. A., Shahid M. & Warsi M. F. (2020). Nanocrystalline hematite α -Fe₂O₃ synthesis with different precursors and their composites with graphene oxide. *Ceramics International*, 46(6), 8227-8237.
- [9] Song Z., Liu W., Xiao P., Zhao Z., Liu G. & Qiu J. (2015). Nano-iron oxide (Fe₂O₃)/three-dimensional graphene aerogel composite as supercapacitor electrode materials with extremely wide working potential window. *Materials Letters*, 145, 44-47.

SIMPLE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF GRAPHENE/Fe₂O₃ NANOCOMPOSITE MATERIALS FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Nguyễn Long Tuyền¹, Nguyễn Thị Nguyệt Nga¹

¹*Faculty of Natural Sciences, Hung Vuong University, Phu Tho*

Abstract

In this study, we use electrochemical method as a simple, single-step technique to fabricate Fe₂O₃/graphene nanocomposites. The discharge process is carried out simultaneously with the precipitation process to peel off graphene and act as a factor to combine graphene with Fe₂O₃ nanoparticles. X-ray diffraction spectra (XRD), scanning electron microscopy (SEM), surface area determination measurements (BET), etc. were performed to determine the characteristics of the sample. The capacitance of the sample determined through cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) measurements shows good stability. Combining graphene with iron oxide nanoparticles in the composite sample significantly increases the specific capacitance of the composite electrodes compared to the sample without graphene (approximately 1.5 times).

Keywords: *Composite nanomaterials, graphene, supercapacitors, electrochemical methods.*