

Điều chế vật liệu $Fe_3O_4@SnO_2$ và $Na_xFeFe(CN)_6$ ứng dụng làm điện cực anode và cathode trong pin sạc Na-ion hoàn chỉnh

Phùng Viêt Đức^{1,2}, Thiều Quang Quốc Việt³, Nguyễn Anh Tiến⁴, Nguyễn Tuấn Lợi^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Viện Nghiên cứu Khoa học cơ bản và ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân, Việt Nam

²Khoa Môi trường và Công nghệ Hóa, Trường Đại học Duy Tân, Việt Nam

³Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

⁴Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

Nguyễn Tuấn Lợi, Viện Nghiên cứu Khoa học cơ bản và ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân, Việt Nam

Khoa Môi trường và Công nghệ Hóa, Trường Đại học Duy Tân, Việt Nam

Email: nguyentuanloi@duytan.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 21/6/2021
- Ngày chấp nhận: 22/9/2021
- Ngày đăng: 06/11/2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i4.1091



Bản quyền

© ĐHQG TP.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu anode $Fe_3O_4@SnO_2$ được điều chế bằng phương pháp thay thế điện hóa. Vật liệu cathode $Na_xFeFe(CN)_6$ chứa các khối lập phương ở kích thước micromet được tạo thành bằng phương pháp acid hóa. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X, ảnh hiển vi điện tử truyền qua và phổ tán sắc năng lượng tia X cho thấy rằng vật liệu $Fe_3O_4@SnO_2$ gồm các hạt Fe_3O_4 và SnO_2 có kích thước nhỏ hơn 10 nm, và hàm lượng của Fe_3O_4 chiếm 8,04% về khối lượng. Khi được ứng dụng làm điện cực anode và cathode trong các bán pin sạc Na-ion, cả hai vật liệu đều thể hiện sự ổn định cao của dung lượng phóng/sạc với hiệu suất Coulombic gần 100%. Vật liệu anode $Fe_3O_4@SnO_2$ và vật liệu cathode $Na_xFeFe(CN)_6$ thể hiện dung lượng phóng ở chu kỳ thứ 50 lần lượt là 250 mAh/g và 98,8 mAh/g, tương ứng với hiệu suất Coulombic là 98,8% và 99,7% trong các bán pin sạc Na-ion. Hiệu điện thế làm việc của các bán pin sạc Na-ion sử dụng anode $Fe_3O_4@SnO_2$ và cathode $Na_xFeFe(CN)_6$ lần lượt là 0,6 V và 3,0 V. Hơn thế nữa, pin sạc Na-ion hoàn chỉnh được tạo thành bởi sự kết hợp của anode $Fe_3O_4@SnO_2$ và cathode $Na_xFeFe(CN)_6$ đã cho thấy những đặc tính điện hóa tốt như: hiệu điện thế làm việc đạt 2,4 V, hiệu suất Coulombic cao, dung lượng phóng/sạc ổn định, và mật độ năng lượng đạt 120 Wh/kg. Những kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, pin sạc Na-ion hoàn chỉnh ($Fe_3O_4@SnO_2 || Na_xFeFe(CN)_6$) có nhiều tiềm năng cho các ứng dụng trong thực tế.

Từ khóa: SnO₂ anode, Prussian blue cathode, pin sạc Na-ion hoàn chỉnh, thay thế điện hóa, acid HCl

MỞ ĐẦU

Ngày nay, nhiều nguồn năng lượng tái tạo sạch như năng lượng gió, mặt trời và sóng... đã được tạo ra ngày càng nhiều để thay thế nhiên liệu hóa thạch truyền thống và giảm khí thải nhà kính. Do đó, việc phát triển các thiết bị có vai trò lưu trữ và chuyển hóa năng lượng một cách hiệu quả là rất cần thiết. Và pin sạc Li-ion đang lựa chọn đầy hứa hẹn để lưu trữ năng lượng điện ở mọi quy mô do tính linh hoạt, hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao và bảo trì đơn giản. Tuy nhiên, trữ lượng của Li rất giới hạn và không thể đáp ứng được nhu cầu ngày càng tăng của nhân loại, đặc biệt là trong bối cảnh các thiết bị điện sử dụng pin sạc Li-ion đang phát triển ồ ạt. Vì thế, yêu cầu cấp thiết đặt ra là phải nghiên cứu, sử dụng và thay thế dần thành phần Li bằng những nguyên tố khác, có hiệu quả tương đương và sẵn có. Pin sạc Na-ion được coi là ứng cử viên tốt nhất vì Na có sẵn, trữ lượng nhiều và thể hiện tính chất hóa học tương tự như của Li¹⁻³. Hơn thế nữa, pin sạc Na-ion có khả năng thân thiện với môi trường và dễ tái chế hơn, cũng như rẻ hơn so với pin sạc Li-ion^{4,5}. Vì thế, pin sạc Na-ion đang hứa hẹn như sự lựa chọn thay thế cho thế hệ pin sạc tiếp theo trong tương lai rất gần. Thành phần, hình thái và cấu trúc của vật

liệu làm điện cực anode và cathode sẽ đóng vai trò vô cùng quan trọng đối với các đặc tính điện hóa của pin sạc Na-ion như dung lượng, chu kỳ sống, mật độ năng lượng, hiệu điện thế làm việc. Do đó, việc thiết kế các vật liệu có thành phần, hình thái và cấu trúc phù hợp để ứng dụng làm điện cực anode và cathode trong pin sạc Na-ion là rất quan trọng. Hơn nữa, rất nhiều nghiên cứu hiện đang tập trung vào việc phát triển và đánh giá các vật liệu như những điện cực đơn trong bán pin sạc Na-ion (half-cell), rất ít những nghiên cứu về hiệu năng cho sự kết hợp của những điện cực đơn thành một pin sạc Na-ion hoàn chỉnh (full-cell). Hầu hết các pin sạc Na-ion hoàn chỉnh hiện tại đều bị suy giảm dung lượng nhanh chóng khi chu kỳ hoạt động kéo dài. Do đó, việc nghiên cứu và tạo ra các loại pin sạc hoàn chỉnh mới cho pin sạc Na-ion trong nghiên cứu này là hướng nghiên cứu rất đáng được quan tâm trước khi pin sạc Na-ion được thương mại hóa. Gần đây, có rất nhiều loại vật liệu với thành phần và cấu trúc khác nhau đã được nghiên cứu và ứng dụng làm anode cho pin sạc Na-ion như: SnO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 ... Trong các loại vật liệu anode, SnO_2 có nhiều tiềm năng ứng dụng vì sở hữu dung lượng lý thuyết rất cao (1378 mAh/g)⁶. Tuy nhiên, hiện tượng

Trích dẫn bài báo này: Đức P V, Việt T Q Q, Tiến N A, Lợi N T. Điều chế vật liệu $Fe_3O_4@SnO_2$ và $Na_xFeFe(CN)_6$ ứng dụng làm điện cực anode và cathode trong pin sạc Na-ion hoàn chỉnh. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1642-1650.

trường nở thể tích xảy ra trong quá trình phóng/sạc là rất lớn đối với vật liệu SnO₂, điều này dẫn tới sự suy giảm các đặc tính điện hóa một cách nhanh chóng⁶⁻⁸. Do đó, để vượt qua vấn đề này, việc bổ sung thêm một vài thành phần khác vào vật liệu SnO₂ tạo thành những vật liệu lai có các đặc tính hình thái khác nhau như SnO₂@TiO₂⁶, SnO₂/rGO⁹, Sn/SnO₂/C¹⁰, SnO₂/SnSe₂¹¹, Fe₂O₃@SnO₂@C¹², C/SnO₂/NiO¹³..., được đề xuất là một trong những phương pháp hiệu quả để nâng cao hiệu năng của SnO₂ anode trong pin sạc Na-ion. Cùng phương pháp tiếp cận để giảm sự suy giảm dung lượng của SnO₂, trong nghiên cứu này vật liệu lai chứa SnO₂ và Fe₃O₄ ở kích thước nano sẽ được nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp thay thế điện hóa^{14,15}, và ứng dụng làm điện cực anode trong pin sạc Na-ion.

Prussian blue và các chất cùng họ đã được nghiên cứu làm cathode trong pin sạc Na-ion trong những năm gần đây vì các đặc tính nổi bật như: (i) Dễ tổng hợp và sửa đổi cấu trúc^{16,17}; (ii) Cấu trúc rất bền¹⁸; (iii) Cấu trúc dạng khung mở lớn giúp cho các ion Na⁺ di chuyển nhanh và dễ dàng hơn¹⁹; (iv) Dung lượng lý thuyết cao 170 mAh g⁻¹ thông qua sự thuận nghịch của hai điện tử trong các phản ứng điện hóa²⁰; (v) Tính không độc hại, chi phí thấp và tính đa ứng dụng²¹. Nhiều phương pháp tổng hợp cathode từ Prussian blue đã được nghiên cứu để có thể điều chỉnh và kiểm soát tốt hình thái bề mặt, thành phần cũng như bộ khung của vật liệu. Trong số các phương pháp tổng hợp, axit hóa trong nước nóng là một cách tiếp cận đơn giản để xây dựng cấu trúc của vật liệu, trong đó tác nhân axit đóng vai trò là chất ăn mòn để xây dựng cấu trúc xốp^{22,23}. Bằng cách kiểm soát cả lượng axit, bổ sung tác nhân và thời gian phản ứng một cách hợp lý, các nhà nghiên cứu có thể thu được các cấu trúc mong muốn của vật liệu Prussian blue. Trong nghiên cứu này, phương pháp axit hóa sẽ được sử dụng để tổng hợp vật liệu cathode Prussian blue Na_xFeFe(CN)₆.

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Hóa chất được sử dụng bao gồm: FeCl₃.6H₂O (Sigma-Aldrich, 97%), SnCl₂.2H₂O (Sigma-Aldrich, 98%), NaBH₄ (Alfa Aesar, 98%), poly-(2-ethyl-2-oxazoline) (PEtOx, Sigma-Aldrich), polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma-Aldrich), triethylene glycol (TEG, Sigma-Aldrich, 99%), Na₄Fe(CN)₆.10H₂O (Sigma-Aldrich, ≥ 98%).

Tổng hợp vật liệu Fe₃O₄@SnO₂

Fe₃O₄@SnO₂ được tổng hợp bằng phương pháp thay thế điện hóa giữa Sn và FeCl₃ trong dung môi TEG ở

hiệu suất cao. Quy trình tổng hợp trải qua 2 giai đoạn như Hình 1.

Sn được tổng hợp trong giai đoạn 1 bằng phản ứng oxy hóa khử giữa SnCl₂ và NaBH₄. Đầu tiên, 5,20 g PVP và 2,30 g PETox được hòa tan trong 100 mL TEG ở 170°C tạo thành dung dịch A trong bình cầu với môi trường khí Ar và khuấy trộn bằng cá từ. Dung dịch B chứa 10 mL TEG và 1,00 g SnCl₂.2H₂O, dung dịch C chứa 40 mL TEG và 2,03 g NaBH₄ được chuẩn bị đồng thời với dung dịch A trong những cốc thủy tinh riêng biệt. Sau khi 2 dung dịch A và B trở nên đồng nhất, tiến hành cho từ từ dung dịch B vào dung dịch A để tạo thành dung dịch D. Sau đó, cho từ từ dung dịch C vào dung dịch D để hình thành nên kết tủa của Sn. Sau khi thêm hết dung dịch D vào dung dịch C, hệ thống phản ứng tiếp tục duy trì thêm 2 giờ. Sau khi dừng phản ứng, dung dịch được để nguội đến nhiệt độ phòng và được ly tâm ở tốc độ 10000 vòng/phút trong 15 phút để thu kết tủa Sn. Kết tủa Sn được rửa 3 lần với ethanol để loại bỏ tạp chất. Sau đó, kết tủa Sn được phân tán trở lại trong 70 ml TEG bằng máy siêu âm để tạo thành dung dịch phân tán E.

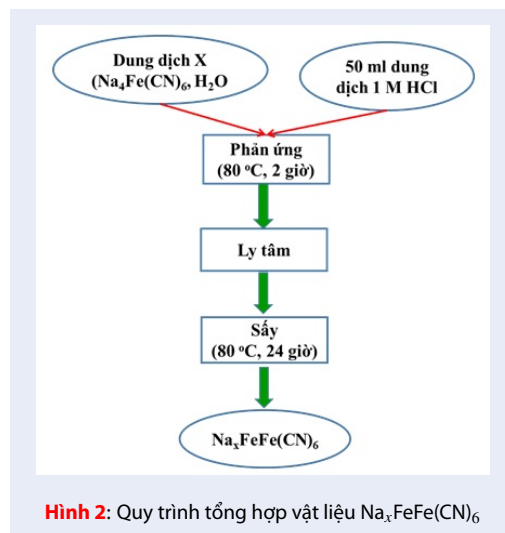
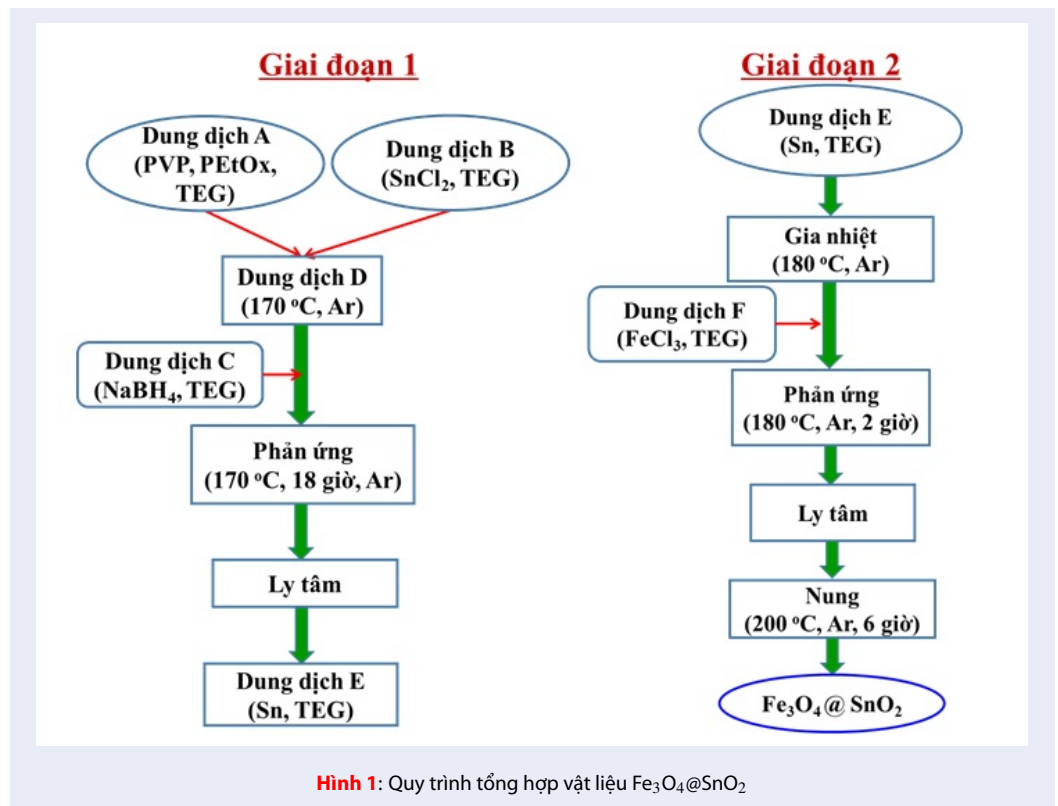
Trong giai đoạn 2, dung dịch E được gia nhiệt tới 180°C trong môi trường khí Ar và khuấy trộn bằng cá từ. Sau đó, dung dịch F chứa 0,96 g FeCl₃.6H₂O trong 30 mL TEG được thêm từ từ vào dung dịch E. Sau khi hoàn thành thêm E, hệ thống phản ứng được tiếp tục duy trì trong 18 giờ để thu được hoàn toàn các kết tủa. Các kết tủa thu được bằng phương pháp ly tâm ở 10000 vòng/phút trong 15 phút. Kết tủa được rửa 3 lần với nước cất để loại bỏ các tạp chất. Sau đó, kết tủa được sấy và nung ở 200°C trong 6 giờ trong môi trường khí Ar. Mẫu bột thu được sau khi nung được nghiền mịn và kí hiệu là Fe₃O₄@SnO₂.

Tổng hợp vật liệu Na_xFeFe(CN)₆

Prussian blue, Na_xFeFe(CN)₆, được tổng hợp bằng phương pháp đơn giản sử dụng axit HCl như Hình 2. Đầu tiên, dung dịch X chứa 50 mL nước cất và 2,00 g Na₄Fe(CN)₆.10H₂O trong bình cầu được khuấy bằng cá từ ở 80°C. Sau đó, 50 mL dung dịch HCl với nồng độ 1 M được thêm từ từ vào dung dịch X. Hệ thống phản ứng được tiến hành trong 2 giờ, sau đó, dung dịch trong bình cầu được để nguội và tiến hành ly tâm ở 6000 vòng/phút trong 15 phút để thu kết tủa. Sau đó, kết tủa được rửa với nước cất và ethanol để loại bỏ các tạp chất, và sấy ở 80°C trong 24 giờ để thu được mẫu bột. Mẫu bột được nghiền mịn và được ký hiệu là Na_xFeFe(CN)₆.

Xác định các đặc trưng của vật liệu

Các thành phần trong các mẫu vật liệu anode và cathode được xác định bằng phương pháp XRD (Bruker-D8, Cu K α) trong khoảng 2 θ = 20-80°. Ảnh SEM



được chụp trên máy Hitachi (S-4800), ảnh TEM được chụp trên máy JEOL (JEM-2100F) để xác định các đặc tính hình thái và kích thước hạt của các vật liệu.

Tạo điện cực

Màng điện cực được làm như sau: trộn đều 70% vật liệu Fe₃O₄@SnO₂ (hoặc Na_xFeFe(CN)₆) với 15% car-

bon Super P và 15% polyvinylidene fluoride, sau đó thêm một ít dung môi N-methyl-2-pyrrolidone vào hỗn hợp bột trên và tiến hành khuấy trộn 12 giờ bằng cá từ ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp đồng nhất thu được sau khi khuấy được phủ đều lên lá Cu (hoặc lá Al cho cathode) với bề dày lớp phủ thích hợp (bằng dụng cụ doctor blade) để tạo thành tấm màng điện cực. Màng điện cực sau đó được sấy ở 120 °C trong chân không trong 12 giờ. Cuối cùng, màng điện cực được cắt thành hình tròn đường kính 12 mm để sử dụng cho quá trình lắp ráp pin sạc sau đó.

Tạo bán pin sạc Na-ion

Loại pin nút áo (CR-2032) được chọn để nghiên cứu các đặc tính điện hóa của các điện cực anode và cathode. Pin sạc Na-ion được lắp ráp trong buồng thao tác chân không bơm đầy khí Ar với các thông tin cụ thể như sau: điện cực làm việc là điện cực anode hoặc cathode (được chế tạo từ các vật liệu tổng hợp), điện cực tham khảo là Na kim loại, màng ngăn giữa 2 điện cực được sử dụng là màng sợi thủy tinh, chất điện giải được dùng là NaClO₄ (1 M) trong hỗn hợp dung môi EC và PC với tỷ lệ 1:1 theo thể tích với 2% phụ gia FEC.

Tạo pin sạc Na-ion hoàn chỉnh

Pin sạc Na-ion hoàn chỉnh được tạo thành từ 2 bán pin sạc Na-ion sử dụng anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$. Sau khi hoàn thành 3 chu kỳ phóng/sạc đầu tiên (chu kỳ phóng thứ 4 đối với bán pin sạc sử dụng anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$), các bán pin sạc được dừng phóng/sạc và được mở lấy điện cực anode và cathode trong buồng thao tác chân không để lắp thành pin sạc Na-ion hoàn chỉnh sau đó. Tỷ lệ khối lượng giữa anode và cathode là 1:2 trong pin sạc Na-ion hoàn chỉnh.

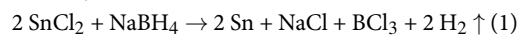
Đo đạc các đặc tính điện hóa

Phép đo phóng/sạc thực hiện liên tục ở chế độ dòng không đổi để xác định dung lượng phóng/sạc của pin sạc Na-ion. Phép đo này được thực hiện trên máy kiểm tra đặc tính pin (WBCS3000, WonAtech). Bán pin sạc Na-ion sử dụng anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ được phóng/sạc ở mật độ dòng 100 mA/g trong khoảng hiệu điện thế 0,01-2,00 V (vs Na^+/Na). Bán pin sạc Na-ion sử dụng cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ thì được phóng/sạc ở mật độ dòng 50 mA/g giữa 2,00-4,00 V (vs Na^+/Na). Trong khi đó, pin sạc Na-ion hoàn chỉnh được đo phóng/sạc ở mật độ dòng 25 mA/g (dựa trên khối lượng cathode) ở hiệu điện thế giữa 0,50-4,00 V.

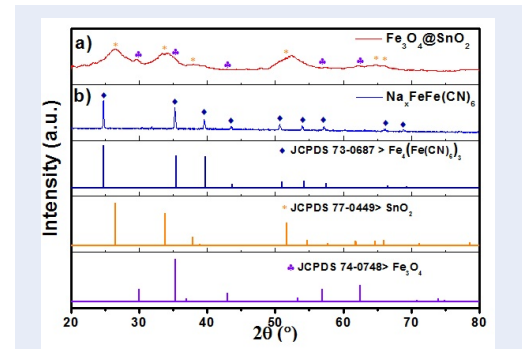
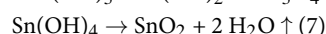
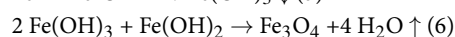
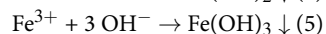
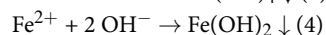
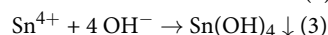
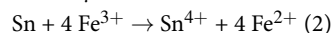
KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Sự khác nhau về thế oxy hóa khử của Sn (Sn^{2+}/Sn , -0,91 V), $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, -0,93 V) và Fe ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 0,771 V)) là động lực để phản ứng thay thế điện hóa giữa Sn và Fe^{3+} trong dung môi TEG xảy ra. Các mũi nhiễu xạ trong giản đồ XRD của vật liệu anode được thể hiện trong Hình 3a, những mũi nhiễu xạ hoàn toàn trùng khớp với các mũi nhiễu xạ của hai pha chuẩn SnO_2 (JCPDS 77-0449) với cấu trúc tinh thể bốn phương (hằng số mạng $a = b = 4,7421 \text{ \AA}$, $c = 3,1901 \text{ \AA}$), và Fe_3O_4 (JCPDS 74-0748) với cấu trúc lập phương (hằng số mạng $a = 8,3941 \text{ \AA}$), kết quả này chứng tỏ sự tồn tại của SnO_2 và Fe_3O_4 pha trong vật liệu anode. Từ kết quả XRD, có thể dự đoán anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ được hình thành trong quá trình tổng hợp theo các phản ứng như sau:

Giai đoạn 1:



Giai đoạn 2:

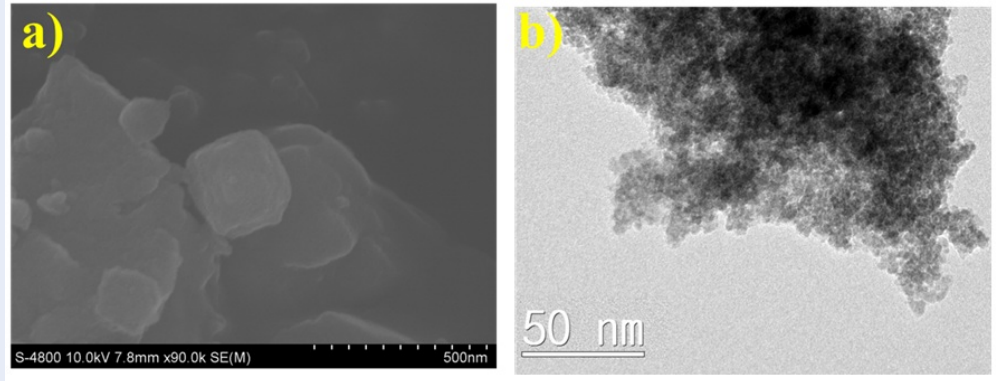


Hình 3: Giản đồ XRD của (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và (b) $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ với các giản đồ XRD chuẩn của $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, SnO_2 và Fe_3O_4

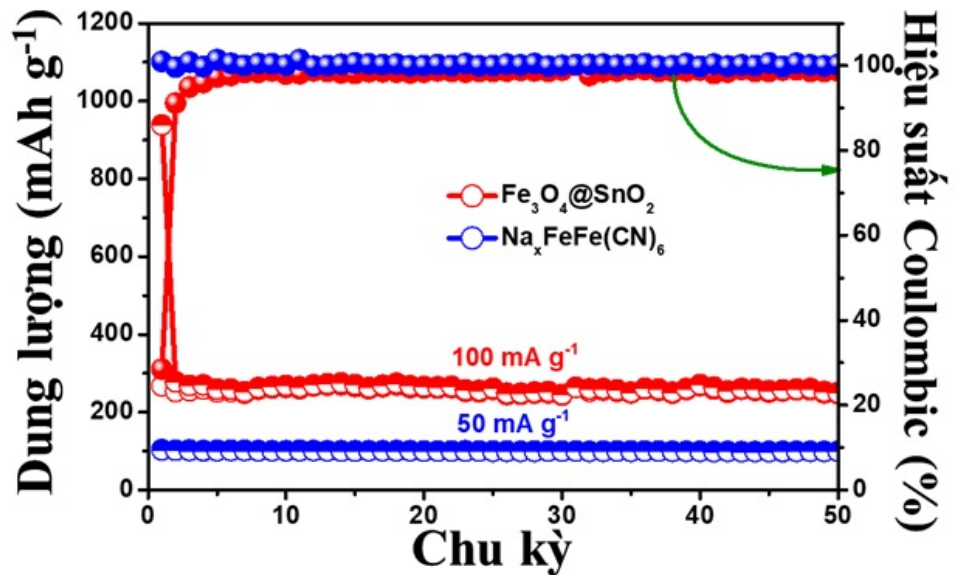
Kết quả XRD của vật liệu $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ thể hiện trên Hình 3b cho thấy các mũi nhiễu xạ rất nhọn với cường độ cao, và hoàn toàn trùng khớp với các mũi nhiễu xạ của $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (JCPDS 73-0687) với cấu trúc lập phương (hằng số mạng $a = 10,13 \text{ \AA}$), chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu cathode Prussian blue $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$. Ảnh SEM của vật liệu $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ trong Hình 4a cho thấy rằng các khối vật liệu có dạng khối hình lập phương, kích thước không đồng nhất và ở kích thước micromet, đặc biệt, các bề mặt của khối vật liệu rất thô do bị ăn mòn bởi ion H^+ trong quá trình phản ứng hình thành nên Prussian blue $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$. Trong khi đó, ảnh TEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ trong Hình 4b thể hiện rằng vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ bao gồm rất nhiều hạt có kích thước nhỏ hơn 10 nm kết tụ lại với nhau. Phần trăm khối lượng của Fe_3O_4 trong $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ được tính toán là 8,04% dựa trên kết quả EDS trong quá trình chụp ảnh TEM. Các hạt Fe_3O_4 và SnO_2 có kích thước rất nhỏ, thêm vào đó tỉ lệ phần trăm của Fe_3O_4 rất bé so với SnO_2 , chính vì thế các mũi nhiễu xạ của pha Fe_3O_4 rất yếu so với pha SnO_2 và phần lớn bị chôn lấp bởi pha SnO_2 như trong Hình 3a.

Dung lượng và hiệu suất Coulombic theo số chu kỳ phóng/sạc của các vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ trong các bán pin sạc Na-ion được đo trong 50 chu kỳ và trình bày trên Hình 5.

Cả hai vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ đều thể hiện sự ổn định cao cho cả dung lượng và hiệu suất Coulombic. Đặc biệt, vật liệu $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ thể hiện hiệu suất Coulombic dao động quanh 100%, chứng tỏ quá trình vào/ra $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ của ion Na^+ mang tính thuận nghịch cao, phù hợp với các kết quả nghiên cứu về vật liệu cathode Prussian blue²³⁻²⁵. Đối với vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$, hiệu suất Coulombic ở chu kỳ đầu tiên rất thấp, chỉ 28,5%, kết quả này liên quan



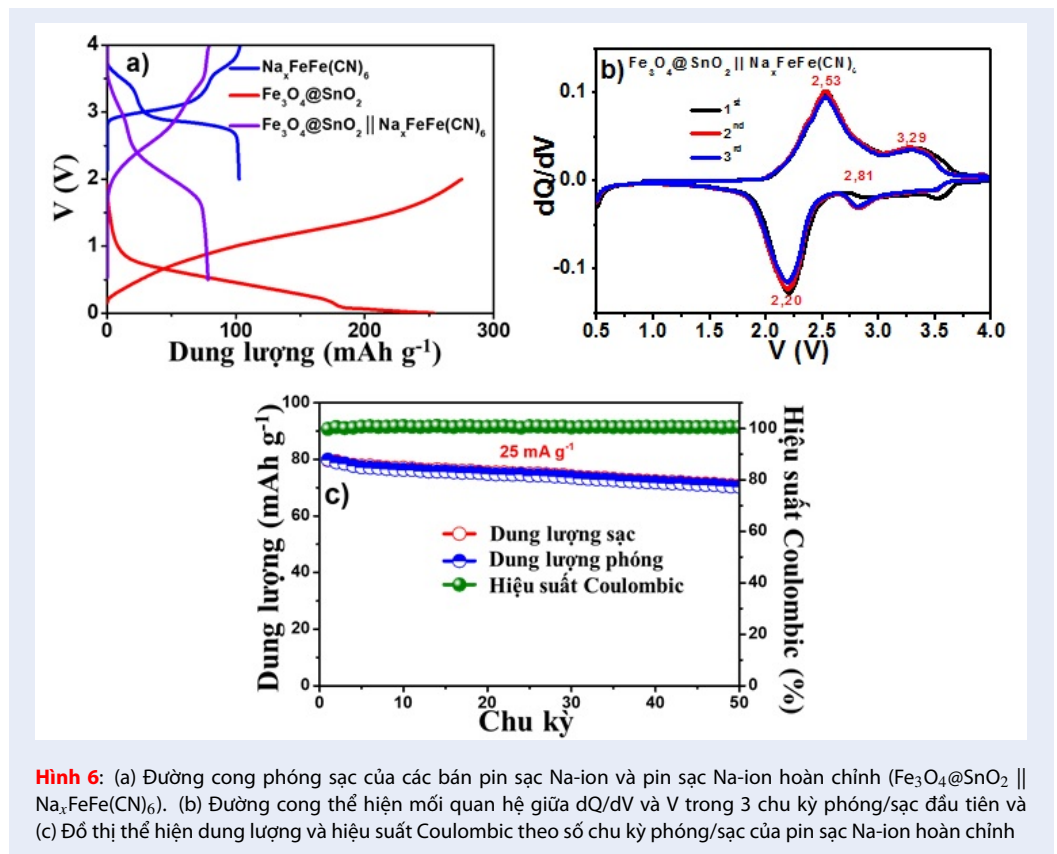
Hình 4: (a) Ảnh SEM của $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$, (b) Ảnh TEM của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$



Hình 5: Đồ thị thể hiện dung lượng và hiệu suất Coulombic theo số chu kỳ phóng/sạc của các vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ trong bán pin sạc Na-ion

đến kích thước nano (làm tăng bề mặt phản ứng và sự hình thành của lớp SEI) và các phản ứng chuyển hóa của oxit kim loại (SnO_2 và Fe_3O_4) với ion Na^+ không có tính thuận nghịch cao. Sau chu kỳ đầu tiên, hiệu suất Coulombic của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ tăng đều đặn và đạt 98% ở chu kỳ thứ 5. Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ thể hiện dung lượng phóng/sạc là 250/247 mAh/g ở chu kỳ thứ 50. Trong khi đó, dung lượng phóng/sạc của vật liệu $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ ở chu kỳ 50 là 98,8/98,5 mAh/g. Cả hai vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ rõ ràng thể hiện khả năng thuận nghịch rất cao cho quá trình phóng/sạc, chứng tỏ hai vật liệu này rất thích hợp để làm pin sạc Na-ion hoàn chỉnh.

Để làm tăng hiệu suất Coulombic ở chu kỳ đầu tiên của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh, các bán pin sạc Na-ion sử dụng điện cực $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ được cho phóng/sạc vài chu kỳ đầu tiên. Đường cong phóng/sạc của các bán pin sạc Na-ion (trước khi các pin được mở để làm pin sạc hoàn chỉnh) và của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh được thể hiện trong Hình 6a. Hiệu điện thế làm việc (giao điểm của đường phóng và sạc) của bán pin sạc chứa cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ và bán pin chứa anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ lần lượt là 3,0 V và 0,6 V, khi kết hợp anode và cathode để tạo thành một pin sạc Na-ion hoàn chỉnh thì hiệu điện thế làm việc của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh này khoảng 2,4



V như trong Hình 6a. Pin sạc Na-ion hoàn chỉnh có hiệu điện thế làm việc khá cao sẽ góp phần nâng cao mật độ năng lượng của pin sạc, do đó, pin sạc Na-ion hoàn chỉnh trong nghiên cứu này rất phù hợp cho các ứng dụng thực tiễn. Để hiểu rõ cơ chế hoạt động của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh, đường cong DCP (different capacity plots) thể hiện mối quan hệ giữa dQ/dV và V được khảo sát (Hình 6b). Hai cặp peak (2,53/2,20 V và 3,29/2,81 V) thể hiện cho quá trình oxi hóa khử của Fe (ở trạng thái spin cao và spin thấp) trong quá trình ra/vào cathode của ion Na^+ được quan sát rõ trên Hình 6b^{23,26,27}. Mức độ chồng lấp giữa các đường cong với nhau là rất cao, chứng tỏ quá trình ra/vào cathode của ion Na^+ rất thuận nghịch và sự ổn định của cấu trúc điện cực cathode trong quá trình phóng/sạc.

Như trong Hình 5, dung lượng của anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SnO}_2$ cao hơn 2,5 lần so với dung lượng của cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ trong các bán pin sạc Na-ion, do đó, theo lý thuyết khối lượng vật liệu cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ cần cao hơn 2,5 lần so với khối lượng của vật liệu anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SnO}_2$ để đảm bảo sự cân bằng dung lượng trong quá trình hoạt động của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh ($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SnO}_2 \parallel \text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$). Để giảm sự thiếu hụt ion Na^+

trong quá trình hoạt động của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh¹⁴, trong nghiên cứu này, tỉ lệ khối lượng giữa anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SnO}_2$ và cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ được chọn là 1:2. Sự phụ thuộc của dung lượng (tính dựa trên khối lượng cathode) và hiệu suất Coulombic của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh theo số chu kỳ phóng/sạc được nghiên cứu và thể hiện trên Hình 6c. Dung lượng phóng/sạc của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh giảm đều đặn từ chu kỳ đầu tiên (79,9/79,8 mAh/g) đến chu kỳ thứ 50 (70,3/70,7 mAh/g), trong khi đó, hiệu suất Coulombic luôn luôn duy trì ở mức gần 100% trong suốt quá trình hoạt động. Khả năng duy trì dung lượng phóng/sạc ở chu kỳ 50 so với chu kỳ đầu tiên lần lượt là 88% và 88,6%. Những kết quả đạt được là bằng chứng cho thấy sự hoạt động ổn định và mức độ thuận nghịch cao của quá trình phóng/sạc trong pin sạc Na-ion hoàn chỉnh. Dựa vào các kết quả nghiên cứu, mật độ năng lượng của pin sạc Na-ion hoàn chỉnh, được tính toán dựa trên tích số của dung lượng (tính trên khối lượng tổng của cả anode và cathode) và hiệu điện thế hoạt động, đạt giá trị 120 Wh/kg.

KẾT LUẬN

Vật liệu anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ ở kích thước nano, và vật liệu cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ ở kích thước micromet đã được tổng hợp thành công trong nghiên cứu này bằng các phương pháp đơn giản. Cả hai vật liệu anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ đều thể hiện sự ổn định cao của dung lượng phóng/sạc, hiệu suất Coulombic gần 100% trong quá trình hoạt động của các pin sạc Na-ion. Vật liệu anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và vật liệu cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ thể hiện dung lượng phóng ở chu kỳ thứ 50 lần lượt là 250 mAh/g và 98,8 mAh/g, tương ứng với hiệu suất Coulombic là 98,8% và 99,7% trong các bán pin sạc Na-ion. Pin sạc Na-ion hoàn chỉnh sử dụng anode $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ và cathode $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ đã cho thấy những đặc tính điện hóa tuyệt vời như: hiệu điện thế làm việc đạt 2,4 V, hiệu suất Coulombic cao, dung lượng phóng/sạc ổn định, và mật độ năng lượng đạt 120 Wh/kg. Những kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, pin sạc Na-ion hoàn chỉnh ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2 \parallel \text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$) có nhiều tiềm năng cho các ứng dụng thực tế. Tuy nhiên, những nghiên cứu sâu hơn nhằm tối ưu hóa các đặc tính điện hóa cần được tiến hành để nâng cao hiệu năng của pin sạc Na-ion.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.370.

CÁC TỪ VIẾT TẮT

EC: ethylene carbonate
 PC: propylene carbonate
 FEC: fluoroethylene carbonate
 XRD: X-ray diffraction - Nhiễu xạ tia X
 SEM: Scanning Electron Microscope - Hiển vi điện tử quét
 TEM: Transmission electron microscopy - Hiển vi điện tử truyền qua
 EDS: Energy dispersive X-ray spectroscopy – Phổ tán sắc năng lượng tia X
 SEI: Solid Electrolyte Interface - Lớp liên điện rắn – điện giải

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Phùng Viết Đức thực hiện thí nghiệm, phân tích kết quả và viết bản thảo.

Thiều Quang Quốc Việt thu thập và xử lý số liệu.

Nguyễn Anh Tiến đóng góp ý kiến và chỉnh sửa bản thảo.

Nguyễn Tuấn Lợi thiết kế thí nghiệm, đóng góp ý kiến chuyên môn, chỉnh sửa và hoàn thiện bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yabuuchi N, et al. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, Nature materials, 11 (2012) 512-517; PMID: 22543301. Available from: <https://doi.org/10.1038/nmat3309>.
2. Lu X, et al. Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives, Journal of Power Sources, 195 (2010) 2431-2442; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.120>.
3. Ong SP, et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials, Energy & Environmental Science, 4 (2011) 3680-3688; Available from: <https://doi.org/10.1039/c1ee01782a>.
4. Ellis B, et al. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries, Nature materials, 6 (2007) 749-753; PMID: 17828278. Available from: <https://doi.org/10.1038/nmat2007>.
5. Komaba S, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries, Advanced Functional Materials, 21 (2011) 3859-3867; Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.201100854>.
6. Liang J, et al. Rational design of hollow tubular $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposites as anode of sodium ion batteries, Electrochimica Acta, 341 (2020) 136030; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136030>.
7. Kim Y, et al. High-capacity anode materials for sodium-ion batteries, Chemistry-A European Journal, 20 (2014) 11980-11992; PMID: 25113803. Available from: <https://doi.org/10.1002/chem.201402511>.
8. Klein F, et al. Conversion reactions for sodium-ion batteries, Physical Chemistry Chemical Physics, 15 (2013) 15876-15887; PMID: 23936905. Available from: <https://doi.org/10.1039/c3cp52125g>.
9. Kong Z, et al. Three-dimensional hollow spheres of porous SnO_2/rGO composite as high-performance anode for sodium ion batteries, Applied Surface Science, 479 (2019) 198-208; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.210>.
10. Li X, et al. Rational design of $\text{Sn}/\text{SnO}_2/\text{porous carbon}$ nanocomposites as anode materials for sodium-ion batteries, Applied Surface Science, 412 (2017) 170-176; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.203>.
11. Li P, et al. Nanoconfined $\text{SnO}_2/\text{SnSe}_2$ heterostructures in N-doped carbon nanodeubes for high-performance sodium-ion batteries, Chemical Engineering Journal, 418 (2021) 129501; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129501>.
12. Li F, et al. Rational design and controllable synthesis of multi-shelled $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SnO}_2@\text{C}$ nanodeubes as advanced anode material for lithium-/sodium-ion batteries, ACS applied materials & interfaces, 11 (2019) 36949-36959; PMID: 31535843. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b12012>.
13. Zhang W, et al. Carbon-encapsulated 1D SnO_2/NiO heterojunction hollow nanodeubes as high-performance anodes for sodium-ion batteries, Chemical Engineering Journal, 348 (2018) 599-607; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.024>.
14. Nguyen TL, et al. Tailored synthesis of antimony-based alloy/oxides nanosheets for high-performance sodium-ion battery anodes, Journal of Power Sources, 414 (2019) 470-478; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.033>.

15. Nguyen TL, et al. Cu-SnO₂ nanostructures obtained via galvanic replacement control as high performance anodes for lithium-ion storage, *Applied Surface Science*, 429 (2018) 218-224; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.092>.
16. Lu Y, et al. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries, *Chemical communications*, 48 (2012) 6544-6546; PMID: 22622269. Available from: <https://doi.org/10.1039/c2cc31777j>.
17. Qian J, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries, *Advanced Energy Materials*, 8 (2018) 1702619; Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201702619>.
18. Matsuda T, et al. Two-electron reaction without structural phase transition in nanoporous cathode material, *Journal of Nanotechnology*, 2012 (2012); Available from: <https://doi.org/10.1155/2012/568147>.
19. Moritomo Y, et al. Thin film electrodes of Prussian blue analogues with rapid Li⁺ intercalation, *Applied Physics Express*, 5 (2012) 041801; Available from: <https://doi.org/10.1143/APEX.5.041801>.
20. You Y, et al. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 1643-1647; Available from: <https://doi.org/10.1039/C3EE44004D>.
21. Chen J, et al. Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion, *Energy Storage Materials*, 25 (2020) 585-612; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.024>.
22. Li L, et al. Novel acetic acid induced Na-rich Prussian blue nanocubes with iron defects as cathodes for sodium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 12134-12144; Available from: <https://doi.org/10.1039/C9TA01965K>.
23. Liu Y, et al. Role of acid in tailoring Prussian blue as cathode for high performance sodium-ion battery, *Chemistry-A European Journal*, 23 (2017) 15991-15996; PMID: 28885739. Available from: <https://doi.org/10.1002/chem.201703081>.
24. Chen R, et al. Chemical inhibition method to synthesize highly crystalline Prussian blue analogs for sodium-ion battery cathodes, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 31669-31676; PMID: 27797476. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10884>.
25. Yan C, et al. A low-defect and Na-enriched Prussian blue lattice with ultralong cycle life for sodium-ion battery cathode, *Electrochimica Acta*, 332 (2020) 135533; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135533>.
26. Wu X, et al. Highly crystallized Na₂CoFe(CN)₆ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 5393-5399; PMID: 26849278. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12620>.
27. Fu H, et al. Enhanced storage of sodium ions in Prussian blue cathode material through nickel doping, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 9604-9610; Available from: <https://doi.org/10.1039/C7TA00132K>.

Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ and $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ materials as anode and cathode electrodes for full-cell Na-ion battery

Phung Viet Duc^{1,2}, Thieu Quang Quoc Viet³, Nguyen Anh Tien⁴, Nguyen Tuan Loi^{1,2,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

In this study, anode material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ was synthesized by applying galvanic replacement reaction, while, cathode material $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ containing much micrometer-sized cubes was fabricated via etching process using HCl acid. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy results revealed that the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ material consisted of Fe_3O_4 and SnO_2 particles in nano-sizes (below 10 nm) and the Fe_3O_4 oxides accounted for 8.04% in the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ material. When they were used as anode and cathode electrodes in half-cell Na-ion batteries, they exhibited high stability of discharge/charge capacity with high Coulombic efficiency (~100%). Specifically, the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ anode and $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ cathode electrodes in half-cell Na-ion batteries exhibited a discharge capacity of 250 mAh/g and 98.8 mAh/g at 50th cycle with a Coulombic efficiency of 98.8% and 99.7%, respectively. The working voltages of the half-cell Na-ion batteries using the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ anode and the $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ cathode electrodes were 0.6 V and 3.0 V, respectively. Moreover, a full-cell Na-ion battery formed by the combination of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ anode and $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ cathode showed excellent electrochemical properties such as working voltage of 2.4 V, high Coulombic efficiency, stable discharge/charge capacity, and energy density of 120 Wh/kg. The results revealed that the full-cell Na-ion battery ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2 \parallel \text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$) is a promising candidate for potential practical applications.

Key words: SnO_2 anode, Prussian blue cathode, full-cell Na-ion battery, galvanic replacement reaction, HCl acid

¹Institute of Fundamental and Applied Sciences, Duy Tan University, Vietnam

²Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, Vietnam

³College of Engineering Technology, Can Tho University, Vietnam

⁴Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, Vietnam

Correspondence

Nguyen Tuan Loi, Institute of Fundamental and Applied Sciences, Duy Tan University, Vietnam

Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, Vietnam

Email: nguyentuanloi@duytan.edu.vn

History

- Received: 21/6/2021
- Accepted: 22/9/2021
- Published: 06/11/2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i4.1091



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



VNU-HCM Press

Cite this article : Duc P V, Viet T Q Q, Tien N A, Loi N T. **Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ and $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ materials as anode and cathode electrodes for full-cell Na-ion battery.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1642-1650.