

BƯỚC ĐẦU ĐIỀU CHẾ VÀ KHẢO SÁT TÍNH NĂNG ĐIỆN DUNG CỦA ĐIỆN CỰC DIOXÍT MANGAN/PHỤ GIA CHO PIN SẠC

Phạm Quốc Trung⁽²⁾, Nguyễn Thị Phương Thoa⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG- HCM

(2) Công ty in-bao bì LIKSIN

(Bài nhận ngày 24 tháng 01 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 21 tháng 10 năm 2007)

TÓM TẮT: Từ lâu dioxit mangan đã được sử dụng làm cực dương cho nguồn điện hóa học sơ cấp truyền thống. Hiện nay nhiều nghiên cứu tập trung cải thiện tính năng điện hóa của MnO_2 nhằm sử dụng nó làm cực dương cho các pin sạc do tính sẵn có và thân thiện môi trường của MnO_2 so với các vật liệu khác.

Trong công trình này đã đồng kết tủa điện hóa hệ MnO_2 và phụ gia trên anod graphit từ dung dịch acetat mangan (II). Hình thái học bề mặt và cấu trúc tinh thể được khảo sát bằng các kỹ thuật Hiển vi điện tử quét (SEM), Hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và Phổ Nhiễu xạ tia X (XRD). Phương pháp Quét thế vòng tuần hoàn (CV) được sử dụng để đánh giá các tính năng điện dung của những điện cực được chế tạo. Kết quả nghiên cứu cho thấy một số phụ gia carbon bột mịn đã làm tăng điện dung và cải thiện tính năng điện hóa của điện cực dioxit mangan.

Từ khóa: Dioxit mangan, điện dung riêng, carbon, điện cực tổ hợp, pin sạc.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cùng với sự bùng nổ các thiết bị kỹ thuật số cầm tay như laptop, camera, điện thoại di động,... pin sạc ngày càng được sử dụng rộng rãi. Các nhà khoa học tại Trung tâm nghiên cứu điện tử - điện từ (LEES) thuộc Viện công nghệ MIT (Mỹ) đã tập trung vào việc sử dụng cấu trúc nano để cải thiện hiệu quả của các thiết bị lưu năng lượng, hay còn gọi là “siêu tụ điện” (ultra-capacitor). Nhóm nghiên cứu khẳng định: “Siêu tụ điện” dùng công nghệ nano sẽ kết hợp được cả tuổi thọ và các đặc tính hiệu suất cao của ultra-capacitor thương mại trên thị trường với mật độ lưu điện cao mà chỉ pin hóa học hiện nay mới có [1].

Có nhiều phương pháp được đề xuất để nâng cao các tính năng của pin sạc: cải thiện dung lượng, tính ổn định, hiệu suất coulomb, tuổi thọ ... nhằm đáp ứng cả yêu cầu cao về tính chất siêu tụ điện lẫn những tiêu chí an toàn và thân thiện môi trường. Trong những năm gần đây, hợp chất mangan dioxit (MnO_2) [2-9] được biến tính bằng carbon được xem là một trong những vật liệu dùng để chế tạo cực dương cho pin sạc được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu do nguồn nguyên liệu của vật liệu này sẵn có từ thiên nhiên và cũng vì tính thân thiện môi trường của hợp chất này.

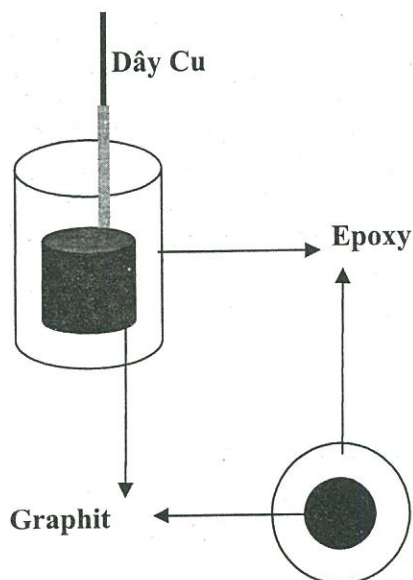
Công trình này bước đầu điều chế điện cực MnO_2 nhằm thỏa mãn các tiêu chí của cực dương cho pin sạc. Mục tiêu của công trình bao gồm: a) Tìm điều kiện tối ưu kết tủa màng MnO_2 có kích thước hạt mịn (micron hay nano mét) trên đế graphit; b) Lựa chọn phụ gia carbon thích hợp để cải thiện tính chất điện hoá của màng MnO_2 .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo điện cực mangan dioxit MnO_2 và mangan dioxit biến tính bởi các phụ gia carbon MnO_2/C

Kết tủa màng MnO_2 và MnO_2/C bằng phương pháp điện phân thế-thời (chronopotentiometry) ở những mật độ dòng khác nhau từ 0,1 đến 1,0 mA/cm^2 trong bình ba điện cực, sử dụng máy Potentio-Galvanostat PGS-HH6D (Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam).

Lõi than graphit được cung cấp bởi Công ty Pin acquy miền Nam PINACO. Bề mặt phẳng của lõi than được dùng làm điện cực làm việc và có diện tích là 0,5 cm^2 , phần còn lại của lõi than được bao bọc bởi nhựa epoxy (Hình 1). Một sợi dây dẫn bằng đồng được nối ra ngoài để thuận tiện trong khi đo điện hoá.



Hình 1: Điện cực graphit (trên) và mặt cắt ngang (dưới).

Trước mỗi thí nghiệm điện cực làm việc được mài bằng giấy nhám nước mịn P2000, rửa sạch bằng nước, ngâm mẫu trong dung dịch H_2SO_4 0,2 M trong 10 phút và tiếp tục rửa bằng nước cất. Sau đó ngâm mẫu trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10 phút và cuối cùng đánh siêu âm trong nước cất 10 phút. Mẫu được để khô trong không khí ở nhiệt độ phòng và sấy ở 100°C trong 2 giờ. Mẫu được lưu trong bình hút ẩm 24 giờ trước khi xác định khối lượng điện cực trước khi điện phân bằng cân vi lượng Satorius độ chính xác 0,01 mg (BP 211D, Germany).

Mẫu sau khi xử lý và xác định khối lượng mt được lắp đặt vào hệ điện phân chứa dung dịch acetat mangan (II) 0,16 M trong nước với mật độ dòng i không đổi trong suốt quá trình điện phân. Tổng điện lượng qua điện cực bằng 1 C.

Mẫu sau khi điện phân tạo màng MnO_2 được rửa nhiều lần bằng nước cất, để khô ngoài không khí ở nhiệt độ phòng, sau đó sấy mẫu ở 100°C trong 2 giờ. Lưu mẫu trong bình hút ẩm 24 giờ trước khi xác định khối lượng điện cực sau điện phân ms. Khối lượng m hoạt chất MnO_2 kết tủa trên điện cực được tính theo công thức:

$$m = m_s - m_t \quad (1)$$

Các phụ gia được sử dụng để biến tính MnO_2 bao gồm: cacbon nano tube (CNT) từ SUNANO – China; cacbon nano lông (CNL) nồng độ 17% của Khu công nghệ cao Thành phố Hồ Chí Minh (SGHP); cacbon black (Cb) và carbon nhão (Csl), nồng độ 30% cung cấp từ công ty cổ phần mực in SAIGONMIC; cacbon graphit (Cgr) cung cấp bởi Công ty Pin-Ắcquy miền Nam – PINACO; ion Ni^{2+} lấy từ muối NiSO_4 . Để đồng kết tủa với MnO_2 phụ gia được

cho vào dung dịch điện phân với nồng độ 0,2 g/l đối với phụ gia cacbon và 1% so với nồng độ Mn^{2+} đối với phụ gia Ni^{2+} .

2.2.Đánh giá điện cực

Hình thái học bề mặt của mẫu và kích cỡ hạt của các phụ gia và MnO_2 tạo thành được đánh giá bởi ảnh chụp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JSM 6480LV, Jeol Co., Nhật Bản (Phòng TN Nano – ĐHQG-HCM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEM 1010, Jeol Co., Nhật Bản (Viện Vệ sinh Dịch tễ - Hà Nội) với điện áp được gia tốc từ 10 - 30 kV. Cấu trúc màng MnO_2 tạo thành được nghiên cứu bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD), D8 Advance, Bruker, Đức (Phòng TN Polymer – ĐH Bách khoa, ĐHQG-HCM)/

Tính chất điện hóa của các điện cực được đánh giá bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic voltammetry, CV) trong bình ba điện cực với dung dịch điện ly là KCl 2 M, ở nhiệt độ phòng, sử dụng máy AutoLab® PGS STAT30 (EcoChemie, Hà Lan). Tốc độ quét thế từ 5–50 mV/s trong khoảng thế 0–1 V. Điện cực làm việc là màng MnO_2 hay MnO_2 /phụ gia mới được chế tạo. Điện cực đối là lưới Ni 4 x 5 (cm²). Điện cực so sánh là điện cực calomel bão hoà (SCE). Tất cả các giá trị thế trong công trình này đều so với SCE.

Các hóa chất sử dụng đều là tinh khiết phân tích (Merck). Các dung dịch được pha trong nước cất hai lần, một số dung dịch phụ gia có sử dụng siêu âm và một lượng nhỏ ethanol khi chuẩn bị.

3.KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1. MnO_2 kết tủa anốt trên nền graphit

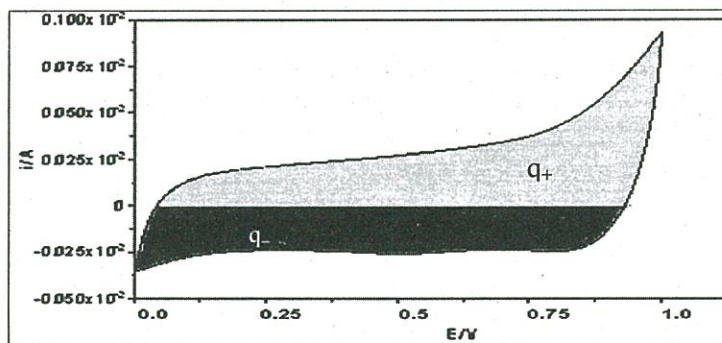
Màng MnO_2 được hình thành trực tiếp trên anot graphit theo phản ứng [10]:



Giản đồ CV của mẫu MnO_2 trình bày trong Hình 2 cho thấy không có peak nào xuất hiện trong quá trình nạp - phóng của điện cực này trong vùng thế 0 – 1,0 V (SCE). Từ đường cong CV có thể tính điện dung (F/g) cho quá trình nạp (C_+), phóng (C_-) và điện dung trung bình của MnO_2 qua công thức:

$$C_+ = \frac{q_+}{m \times \Delta E} \quad C_- = \frac{q_-}{m \times \Delta E} \quad C_{tb} = \frac{C_+ + C_-}{2}$$

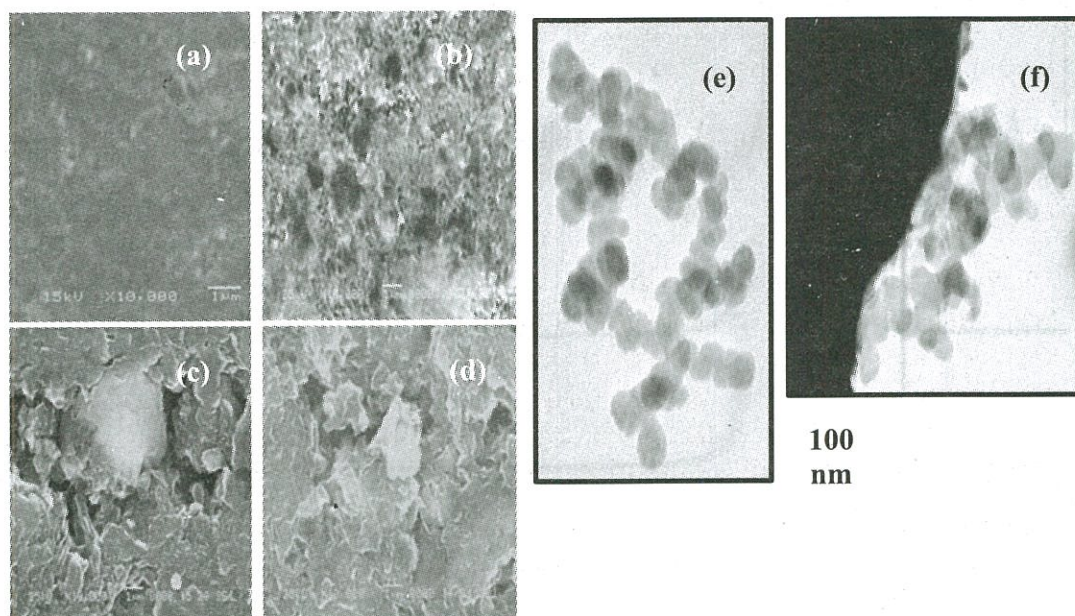
trong đó q_+ và q_- lần lượt là điện lượng (C) của quá trình nạp và phóng, m là khối lượng (g) hoạt chất kết tủa trên bề mặt nền graphit, ΔE là khoảng thế (V) khảo sát và trong thí nghiệm này là 1,0 V (quét thế từ 0 đến 1,0 V theo SCE).



Hình 2: Đường cong thế vòng tuần hoàn của mẫu MnO_2 với mật độ dòng kết tủa 0,20 mAcm⁻² trong dung dịch KCl, tốc độ quét 5 mV/s.

Bảng 1: Điện dung của điện cực MnO₂ kết tủa trên nền graphit với mật độ dòng điện phân (i) khác nhau.

i, mA/cm	E _{kết tủa} , V	Điện dung riêng, F/g					
		Tốc độ quét thế 5 mV/s			Tốc độ quét thế 50 mV/s		
		C ₊	C ₋	C _{tb}	C ₊	C ₋	C _{tb}
0,15	0,400	55,0	40,6	47,8			
0,20	0,410	118,3	113,7	116,0	75,2	72,8	74,0
0,40	0,440	91,2	89,8	90,5	54,0	51,6	52,8
0,60	0,467	85,0	81,7	83,3	42,3	39,0	40,7
1,00	0,520	79,1	76,3	77,7	32,0	30,0	31,5

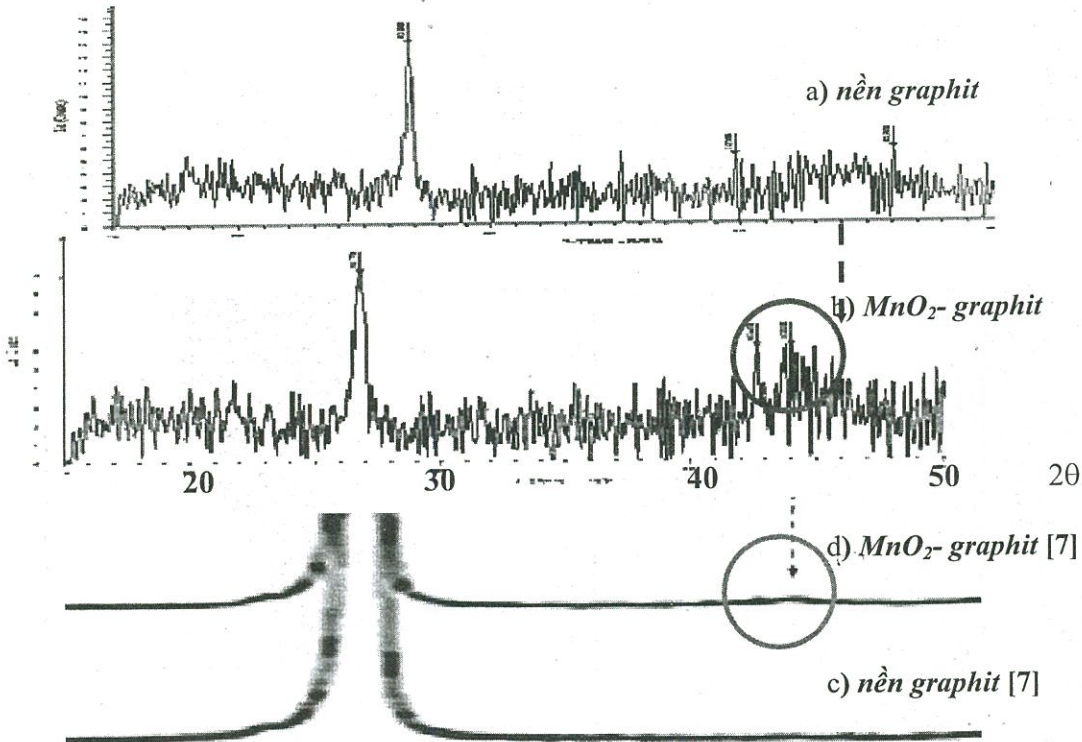


Hình 3: Ảnh SEM của MnO₂ tạo thành trên nền graphit với các mật độ dòng khác nhau: a) 0,2; b) 0,4; c) 0,6; d) 1,0 mA/cm². Ảnh TEM của mẫu MnO₂ kết tủa ở i = 0,2 mA/cm²: e) bề mặt và f) mặt cắt ngang.

Giá trị điện dung của các mẫu MnO₂ kết tủa với một điện lượng không đổi 1 C ở các mật độ dòng khác nhau được trình bày trong Bảng 1. Rõ ràng khi tăng mật độ dòng kết tủa thì giá trị điện dung giảm, C_{tb} đạt giá trị cao nhất tại mật độ dòng 0,20 mA/cm². Với một điện lượng không đổi, mật độ dòng quá lớn làm cho các phân tử MnO₂ kết tủa nhanh trên nền graphit có thể không đủ thời gian sắp xếp cấu trúc, dẫn tới bề mặt kém đồng nhất và hệ quả là tính chất điện hoá không cao. Quan sát ảnh SEM ở Hình 3 cũng nhận thấy mẫu kết tủa với i = 0,20 mA/cm² có độ mịn và độ xốp cao, kích thước hạt kết tủa vào khoảng 30-70 nm (Hình 3, ảnh e và f).

Hình 4 so sánh kết quả phân tích phổ XRD của màng do chúng tôi kết tủa anot từ dung dịch mangan acetat (Hình 4 a và 4b) với phổ tương tự của tác giả W.T. Tsai (Hình 4c và 4d) [7]. Bên cạnh những peak nhiễu xạ rất mạnh của nền graphit, các mẫu điện cực MnO₂ (Hình 4b và 4d) có một số peak rộng với cường độ rất thấp tại góc nhiễu xạ 2 theta khoảng 40-45°.

Theo các tác giả [6,8,10] những peak yếu này được ghi nhận là do sự đóng góp của mangan oxit ngậm nước. Tất cả các phổ đồ XRD đều cho thấy cấu trúc tinh thể rất yếu của MnO_2 kết tủa anod vì các peak rộng đặc trưng nhận được đều có cường độ rất yếu, chúng tỏ dioxit mangan kết tủa có cấu trúc chủ yếu là vô định hình.



Hình 4: Phổ XRD của nền graphit (a) và MnO_2 kết tủa (b) ở mật độ dòng $0,20 \text{ mA/cm}^2$; (c, d) là phổ XRD trích dẫn từ công trình [8].

3.2. Điện cực MnO_2 /phụ gia

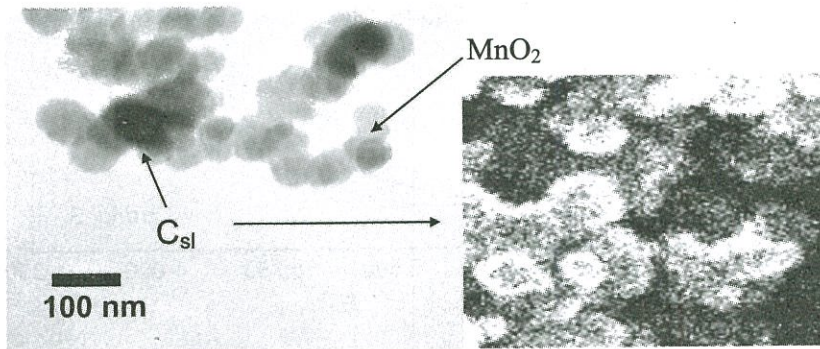
Các phụ gia (graphit - Cgr, C black - Cbl, carbon nanotube - CNT, carbon nano lông - CNL, carbon nhão (bán thành phẩm mực in) - Csl và $NiSO_4$) lần lượt được cho trực tiếp vào dung dịch $Mn(COOCH_3)_2$ để điện phân tạo điện cực hỗn hợp MnO_2 /phụ gia. Từ kết quả trong phần 1 mật độ dòng anot $i = 0,20 \text{ mA/cm}$ đã được chọn cho chuỗi thí nghiệm này.

Từ giá trị điện dung trình bày trong Bảng 2 nhận thấy C_{s1} là phụ gia tốt nhất vì phụ gia này cải thiện điện dung của điện cực MnO_2 tại tất cả các tốc độ quét thế. Các phụ gia CNT, CNL và Ni^{2+} có làm tăng điện dung của MnO_2 ở tốc độ quét thế thấp nhưng tính chất này bị mất đi khi tốc độ quét thế tăng lên.

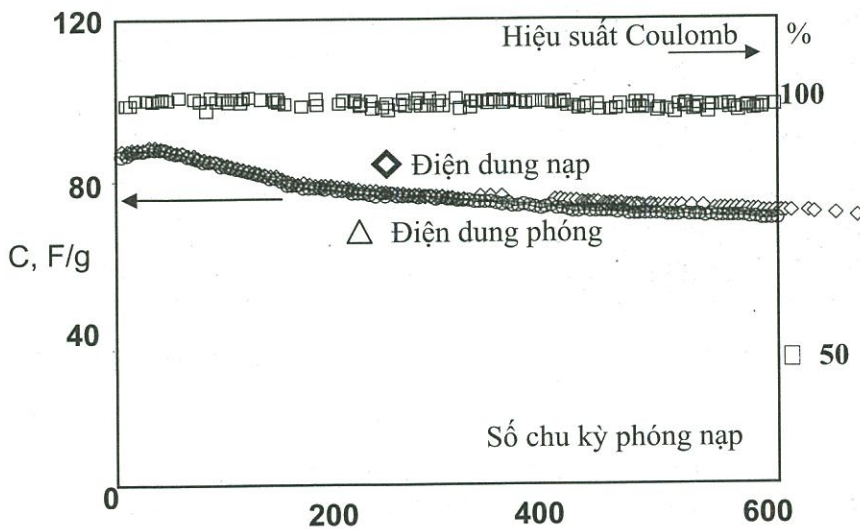
Ảnh SEM và TEM của mẫu điện cực MnO_2/C_{s1} cho thấy C_{s1} đã cùng kết tủa với MnO_2 tạo nên dạng composite MnO_2-C_{s1} có độ xốp tăng đáng kể (Hình 5), có thể chính nhờ vậy mà C_{s1} đã cải thiện tính chất điện hoá của MnO_2 - làm tăng điện dung. Điều này cũng giải thích cho hiện tượng các phụ gia carbon có kích thước lớn (Cgr và Cbl) không những không cải thiện được tính năng điện hóa cho điện cực MnO_2 mà còn làm giảm điện dung [11].

Bảng 2: Điện dung của điện cực MnO₂ khi được biến tính bằng các phụ gia khác nhau. Trong ngoặc là kích thước hạt phụ gia.

Mẫu	Điện dung C _{tb} , F/g			
	5	10	20	50
MnO ₂	116,0	110,0	90,0	74,0
MnO ₂ -C _{gr} (3-4 μm)	79,6	67,3	46,9	22,4
MnO ₂ -C _{bl} (1 μm)	83,3	68,8	60,4	50,0
MnO ₂ -C _{NT} (chức nanomét)	127,1	104,2	85,4	64,6
MnO ₂ -C _{NL} (trăm nanomét)	134,0	108,5	91,5	72,3
MnO ₂ -C _{sl} (trăm nanomét)	144,4	128,9	104,4	84,4
MnO ₂ -NiSO ₄	143,1	119,6	100,0	64,7

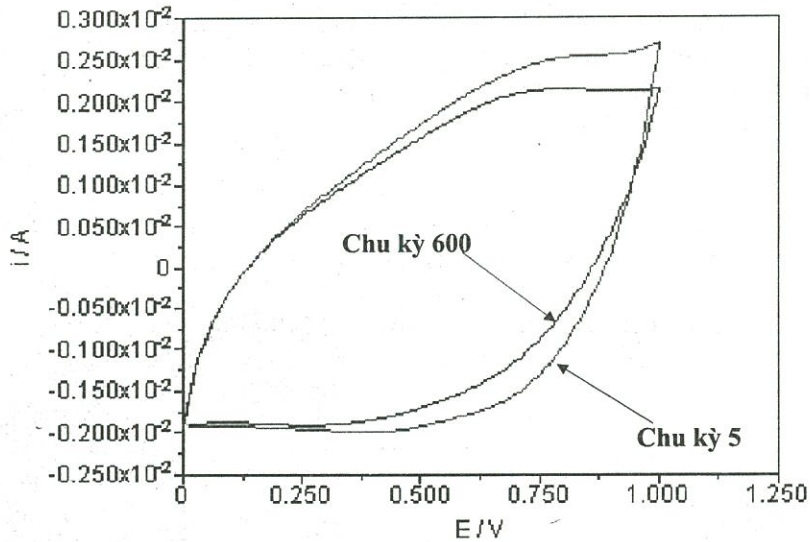


Hình 5: Ảnh TEM của điện cực MnO₂-Csl (trái) và ảnh SEM của phụ gia Csl (phải)

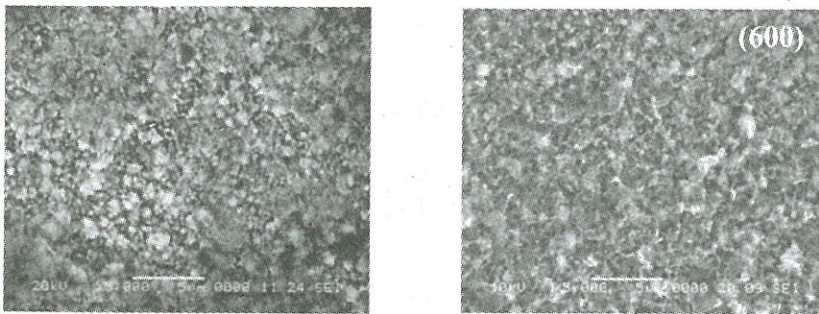


Hình 6: Biến thiên điện dung và hiệu suất coulomb của điện cực MnO₂/Csl theo số vòng quét thế.

Hiệu suất coulomb - giá trị $[C+/C-] \times 100\%$ của điện cực MnO_2/C_{sl} hầu như không thay đổi, trung bình đạt 97,8% sau 600 chu kỳ quét ở tốc độ 50 mV/s (Hình 6). Điều này chứng tỏ mẫu MnO_2/C_{sl} hầu như nạp bao nhiêu thì phóng bấy nhiêu, đây là tính chất điện hoá tốt đối với điện cực của pin sạc. So sánh với các điện cực chế tạo bằng những vật liệu khác như: Fe_2O_3/Ni [12], $LiNi_{0.5}Co_{0.25}Mn_{0.25}O_2$ [13], $Li[Ni_{0.2}Co_{0.6}Mn_{0.2}]O_2$ [14], $Ag-Fe-Sn/Cn$ [15] và $LiCr_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ [16] có hiệu suất culomb tương ứng lần lượt là 95,1; 90,3; 68,8; 97,7; 88,9 (%) thì điện cực MnO_2/C_{sl} do chúng tôi điều chế có ưu điểm đáng kể.



Hình 7: Giản đồ CV của mẫu MnO_2/C_{sl} biến thiên theo số chu kỳ. Tốc độ quét thế 50 mV/s, KCl 2 M, 25°C



Hình 8: Ảnh SEM của điện cực MnO_2/C_{sl} trước (1) và sau 600 chu kỳ quét thế (600). Tốc độ 50 mV/s, KCl 2 M, 25°C.

Đường cong vôn ampe tuần hoàn của chu kỳ quét thứ 5 và 600 (Hình 7) và ảnh SEM của điện cực hỗn hợp MnO_2/C_{sl} trước và sau 600 chu kỳ quét thế (Hình 8) minh họa cho độ ổn định điện dung của điện cực này. Thấy rõ sự phù hợp giữa kết quả đo điện hoá và ảnh chụp SEM là chỉ có sự thay đổi nhẹ về tính chất điện hoá cũng như hình thái bề mặt trước và sau 600 chu kỳ quét thế.

4. KẾT LUẬN

Đã kết tủa MnO_2 dạng vô định hình từ dung dịch acetat mangan (II) 0,16 M bằng phương pháp điện phân với mật độ dòng anod $0,20 \text{ mA/cm}^2$, kích thước hạt thu được biến thiên từ 30-70 nm.

Carbon nhão C_{sl} là phụ gia thích hợp để biến tính điện cực MnO_2 với giá trị điện dung đạt 145 F/g ở tốc độ quét thế 5 mV/s trong dung dịch KCl 2 M. Điện cực $\text{MnO}_2/\text{C}_{\text{sl}}$ có độ ổn định điện dung khá cao, sau 600 chu kỳ phóng nạp giá trị này còn giữ lại khoảng 80%.

Vật liệu MnO_2 biến tính bằng C_{sl} có hiệu suất coulomb tốt so với một số vật liệu khác đã được nghiên cứu, mà hiệu suất coulomb là một trong các tiêu chí đánh giá hiệu quả sử dụng cho pin sạc, như vậy mẫu $\text{MnO}_2/\text{C}_{\text{sl}}$ thỏa mãn yêu cầu này của pin sạc.

COMPOSITE ELECTRODES MnO_2 /ADDITIVE FOR RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS

Pham Quoc Trung⁽²⁾, Nguyen Thi Phuong Thoa⁽¹⁾

(1)University of Natural Sciences, VNU-HCM

(2)Liksin Ltd.

ABSTRACT: *Manganese dioxide has been considered as a promising candidate of electrode materials for the rechargeable cells because of the natural abundance and environmental compatibility. In order to utilize the advantages of manganese dioxide, several effective methods have been developed to improve the characteristics of the electrode MnO_2/C which had been used conventionally for primary cells.*

In the present work, co-deposition composite MnO_2 /additive electrodes were prepared by introducing the carbon powder into the anodically deposited hydrous manganese dioxide onto a graphite substrate from manganese acetate solutions. The surface morphology and crystal structure of the electrodes have been examined by Scanning electron microscope (SEM), Transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. Cyclic voltammetry (CV) has been applied to evaluate the electrochemical capacitor performance of the prepared electrodes. The results demonstrate that mesoporous carbon powders are effective for increasing the capacitance and improving the electrochemical properties of the manganese dioxide electrodes.

Key words: *Manganese dioxide, specific capacitance, carbon, composite electrode, rechargeable cell*

TÀI LIỆU KHAM KHẢO

- [1]. C.C. Hu, T.W. Tsou, *Electrochim. Acta* 47, 3523-3529 (2002).
- [2]. Y.K. Zhou, B.L. He, F.B. Zhang, H.L. Li, *J Solid State Electrochem* 8, 482-487 (2004) J.H. Jang, S. Han, T. Hyeon, S. M. Oh, *J. Power Sources* 123, 79-85 (2003)
- [3]. J.K. Chang, C.T. Lin, W.T. Tsai, *Electrochem. Comm.* 6, 666-671 (2004)
- [4]. K. Chang, Y.L. Chen, W.T. Tsai, *J. Appl. Electrochem.* 34, 953-957 (2004)
- [5]. J. Yang, T.B. Atwater, J.J. Xu, *J. Power Sources* 139, 274-278 (2004)
- [6]. J.K. Chang, Y.L. Chen, W.T. Tsai, *J. Power Sources* 135, 344-349 (2004).
- [7]. B. Djurfors, J.N. Broughton, M.J. Brett, D.G. Ivey, *Acta Mater*, 53, 957-963 (2005).
- [8]. Y.T.Wu, C.C.Hu, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (12) A2060-A2066 (2004).
- [9]. V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, *J. Power Sources*, 153, 183-187 (2006)
- [10]. Nguyen Thi Phuong Thoa, Pham Quoc Trung, Le My Loan Phung, Tran Van Man. *15th International Conference on Composites or Nano Engineering*, ICCE-15, July 15-21, 2007, Hainan Island, China. CD, p. (687) 694-695 (2007)
- [11]. E. Hosono, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1273-A1278 (2006)
- [12]. J.K. Chang and Wen-Ta Tsai, *J. Electrochem. Soc.* 150, A1333-A1338 (2003)
- [13]. J. P. Zheng, P.-J. Cygon, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 149, 2699-2704 (2002)
- [14]. M. Wada, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* 152, A1341-A1346 (2005)
- [15]. L. Pascual *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* 152, A301-A306 (2005)