

# Tổng hợp nano ZnO sử dụng làm điện cực âm trong nguồn điện bạc - kẽm

Nguyễn Văn Tú<sup>1,2,\*</sup>, Nguyễn Bá Cường<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Viện Hoá học-Vật liệu, Viện Khoa học, Công nghệ Quân sự*

<sup>2</sup>*Viện Khoa học Vật liệu, Đại học Công nghệ Vũ Hán, Vũ Hán, Trung Quốc*

<sup>3</sup>*Khoa Hóa lý, Học viện Kỹ thuật Lê Quý Đôn*

Nhận ngày 20 tháng 6 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 24 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Trong bài báo này, tổng hợp thành công nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt. Các tính chất hóa lý của nano ZnO được nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích phổ Ronghen (XRD), kính hiển vi trường điện từ (FESEM), phân tích phổ phân tán năng lượng tia X (EDS) và nghiên cứu khả năng phóng điện trong hệ pin Zn/Ag<sub>2</sub>O. Với điện cực nano ZnO, giúp cải thiện hiệu suất cũng như số chu kỳ phóng nạp cho hệ pin bạc-kẽm. Đối với điều kiện công nghệ chế tạo, nano ZnO điện cực có khả năng phóng/nạp tại mật độ dòng cao (0,5 C) và có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong pin bạc- kẽm.

*Từ khóa:* Nano ZnO, pin kẽm-bạc, vật liệu anode.

## 1. Mở đầu

Kẽm oxit là một trong các vật liệu có các ứng dụng khoa học và công nghệ quan trọng nhiều lĩnh vực như quang xúc tác, quang điện, huỳnh quang, cảm biến khí và điện tử [1-2]. Vật liệu có kích thước nano có diện tích bề mặt cao tăng động lực học và mức độ của các phản ứng ôxi hóa khử, do đó dẫn đến công suất và năng lượng riêng cao. Việc giảm kích thước hạt của ZnO làm thay đổi tính chất vật lý và hóa học của nó do diện tích bề mặt tăng và giảm năng lượng lượng tử [3-4]. Hệ điện hóa Zn/Ag<sub>2</sub>O đã được ứng dụng trong việc chế tạo nguồn điện

hóa học từ rất lâu, đặc biệt ứng dụng thành công trong quân sự, hàng không, vũ trụ [5]. Trong ắc qui bạc-kẽm thường sử dụng điện cực kẽm dạng xốp là hỗn hợp bột kẽm-kẽm ôxít được ép lên các lưới dẫn điện. Do vậy, thời gian gần đây việc chế tạo và ứng dụng kẽm ôxít có kích thước nano vào lĩnh vực tích trữ năng lượng tập trung thu hút các nhà nghiên cứu điện hóa, chuyên gia nguồn điện hóa học [6-8].

Trong nghiên cứu này nano kẽm ôxít đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và được sử dụng để chế tạo điện cực âm trong ắc qui bạc- kẽm. Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp nano ZnO và khảo sát tính năng điện hóa của điện cực ZnO khi làm vật liệu anot trong hệ ắc qui bạc-kẽm.

\* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-989939268  
Email: nguyenvantu882008@yahoo.com

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Chuẩn bị mẫu nghiên cứu

#### 2.1.1. Chuẩn bị mẫu cực âm (anốt)

Nano kẽm ôxít được chế tạo từ phương pháp thủy nhiệt từ hỗn hợp dung dịch 20 ml  $Zn(CH_3COO)_2$  (0,01M) + 20 ml dung dịch ethylene glycol (tỷ lệ nước: ethylene glycol là 1:2), trong thời gian 24 giờ ở 180 °C trong bình chịu áp suất (autoclave) [4]. Sau khi thu được nano ZnO, mẫu được nung trong môi trường không khí ở 350 °C, trong 10 giờ để loại bỏ các tạp chất hữu cơ.

Mẫu cực âm được chế tạo có thành phần 89% chất hoạt động, 1% HgO, 5% phụ gia CMC, 5% bột kẽm, ép lên lưới niken dày 0,1 mm, mắt lưới 1 mm, đường kính 12 mm (có diện tích 1,13 cm<sup>2</sup>), có trọng lượng trung bình 0,5 mg.

Công thức tính dung lượng lý thuyết của pin (tính theo dung lượng của ZnO, điện cực dương Ag<sub>2</sub>O được lấy dư 150 %):

$$C_{pin} = m_{ZnO} \times C_{ZnO} \quad (1)$$

Trong đó:  $m_{ZnO}$  là khối lượng thực của ZnO trong thành phần điện cực ( $m_{ZnO} = m_{ox} \% C_{ZnO} = 0,5 \times 0,89 = 0,445$  mg),  $C_{ZnO}$ -dung lượng lý thuyết của ZnO, bằng 661,7 mAh/g. Thay vào công thức (1) ta tính được dung lượng lý thuyết của pin là: 0,294 mAh. Từ đó suy ra mật độ dòng phóng tương ứng với các chế độ phóng 0,1 C và 0,5 C tương ứng là 0,026 và 0,13 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 2.1.2. Chuẩn bị mẫu cực dương (catốt).

Vật liệu Ag<sub>2</sub>O sử dụng làm catốt được điều chế từ bột bạc theo phương pháp khử bạc nitrat (AgNO<sub>3</sub>) bằng bột kẽm kim loại (Zn) [5].

Mẫu cực dương được chế tạo có thành phần 85 % chất hoạt động, 5 % phụ gia CMC, 10 % bột cacbon dẫn điện, ép lên lưới niken

dày 0,1 mm, mắt lưới 1 mm, đường kính 14 mm (có diện tích 1,538 cm<sup>2</sup>), có trọng lượng trung bình 1,50 mg.

Điện cực được xử lý nhiệt bằng cách nung trong hỗn hợp khí trơ N<sub>2</sub>, ở nhiệt độ 400 °C trong thời gian 10 giờ.

Lắp thành pin tiêu chuẩn CR2032, tấm cách sử dụng là cellophane (02 lớp), với chất điện ly: dung dịch KOH 8 M + 100 g/l ZnO + 20 g/l phụ gia.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu cấu trúc vật liệu, trạng thái bề mặt bằng phương pháp phân tích Ronghen (Siemen- D5005) và kính hiển vi trường điện tử (FESEM, JSM-6700F), phân tích nguyên tố bằng phương pháp phân tích phổ phân tán năng lượng tia X (EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

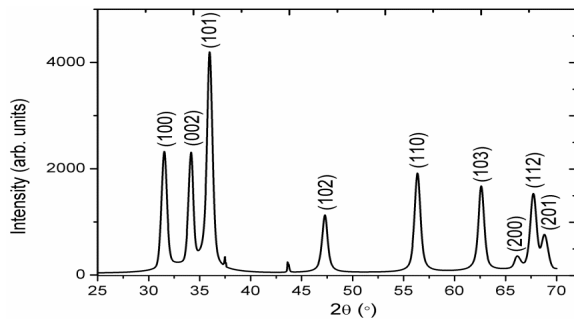
Nghiên cứu khả năng phóng/nạp điện được phóng trên thiết bị chuyên dụng Bland 2000 (Wu Han), có kết nối máy tính xử lý số liệu.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Phân tích cấu trúc nano ZnO

#### 3.1.1. Phân tích XRD

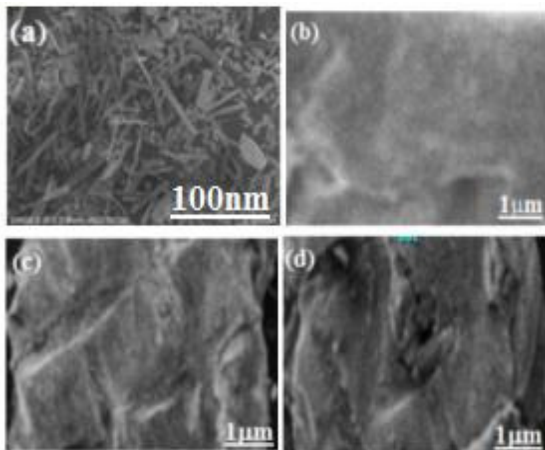
Phổ Ronghen của mẫu nano ZnO được chỉ ra trên hình 1. Trên hình 1 có thể chỉ rõ được các vạch đặc trưng (100); (002); (101); (102); (110); (103); (112); (201) tương ứng phổ nhiễu xạ ZnO (cấu trúc wurtzite).



Hình 1. Phổ XRD của nano ZnO tổng hợp.

### 3.1.2. Phân tích ảnh FESEM

Kết quả phân tích ảnh FESEM được chỉ ra ở trên hình 1. Trên hình 2(a) cho thấy mẫu kẽm ôxít có cấu trúc nano dạng sợi, chiều dài khoảng 100 nm, đường kính khoảng 30-50 nm.



Hình 2. Ảnh FESEM của mẫu nano ZnO tổng hợp và mẫu điện cực ZnO sau khi phóng. (a) Ảnh SEM mẫu nano ZnO; (b) Điện cực ZnO sau khi phóng 5 chu kỳ; (c) Điện cực ZnO sau khi phóng 10 chu kỳ; (d) Điện cực ZnO sau khi phóng 20 chu kỳ.

Trên hình 2(b, c, d), cho thấy mẫu điện cực nano ZnO có kích thước hạt tăng dần, theo số chu kỳ phóng/nạp điện. Nghĩa là trong quá trình phóng/nạp, cũng như các tác động của dung dịch chất điện ly, mẫu điện cực âm có kích thước tăng dần. Điều này có thể liên quan tới các quá trình điện hóa (phóng/nạp điện), sự

điện phân tạo thành kẽm kim loại trên điện cực âm.

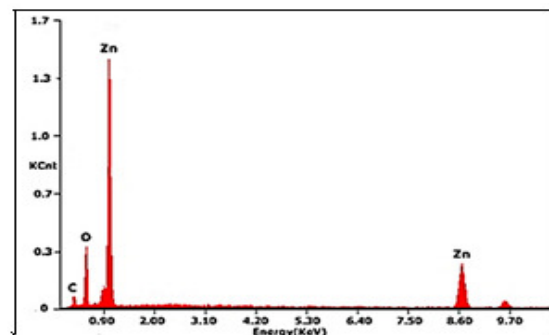
Như chúng ta đã biết, trong hệ ắc qui bạc-kẽm, ở điện cực âm, có hiện tượng nhánh cây của điện cực kẽm, trong quá trình phóng nạp điện, dẫn đến giảm tuổi thọ của điện cực. Việc ổn định số chu kỳ phóng nạp của điện cực kẽm là có ý nghĩa thực tiễn trong công nghệ chế tạo, chất lượng, tuổi thọ của ắc qui bạc-kẽm. Sự ổn định của điện cực nano ZnO, ảnh hưởng của thành phần chất điện ly, phụ gia sẽ được chúng tôi tiếp tục nghiên cứu và sẽ công bố trong công trình khác.

### 3.1.3. Phân tích EDS

Mẫu nano ZnO sau khi điều chế và nung, thành phần hóa học bề mặt được phân tích theo phương pháp EDS. Kết quả được chỉ ra trên hình 3 và bảng 1. Từ kết quả trên chỉ ra, trên bề mặt nano ZnO thu được rất tinh khiết, đạt 99,99 %, tạp chất cacbon bị lẫn ở đây có thể là do bị hấp thụ khí CO<sub>2</sub> từ không khí hoặc quá trình phân hủy các chất hữu cơ chưa hoàn toàn.

Bảng 1. Kết quả phân tích EDS

Nguyên tố	Lý thuyết	Kết quả
Zn	80,34	80,32
O	19,66	19,67
Tổng	100	99,99



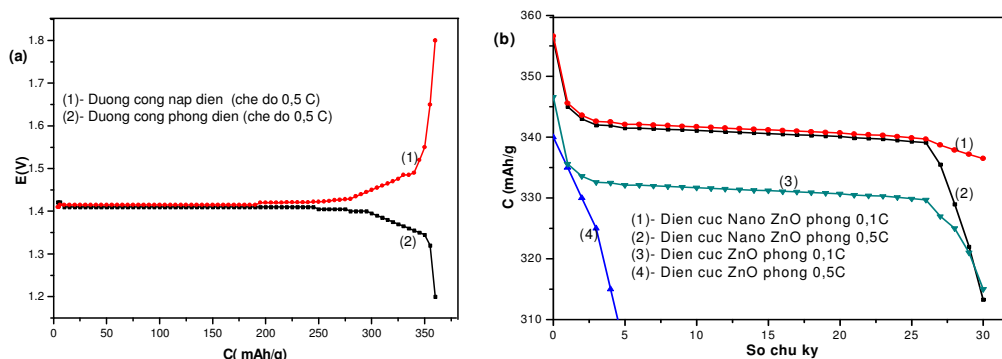
Hình 3. Phổ EDS vật liệu điện cực sau khi nung ở 350 °C, thời gian 10 giờ.

### 3.2. Khả năng phóng- nạp

Khả năng phóng điện của mẫu vật liệu nano ZnO được chỉ ra ở trên hình 4. Trên hình 4(a) cho thấy điện cực chế tạo có khả năng phóng nạp ở chế độ mật độ dòng cao (0,5 C) và có cấu trúc điện cực ổn định. So với điện cực ZnO thông thường, cho phép phóng với dòng lớn rất rõ nét. Đối với mẫu điện cực được chế tạo từ bột ZnO (có kích thước qua sàng 50  $\mu\text{m}$ ), việc tăng mật độ dòng phóng có hiện tượng giảm dung lượng rất nhanh, trong khi đó sự thay đổi dung lượng của điện cực nano ZnO rất ít, ở mật độ phóng theo chế độ 0,1 C và 0,5 C.

Ở chu kỳ phóng điện đầu tiên cho dung lượng 356,0 mAh/g đạt hiệu suất chuyển hóa 53,8 % (so với dung lượng lý thuyết 661,7 mAh/g, của ZnO) (trong nghiên cứu này dung

lượng của ắc qui tính theo điện cực âm ZnO, điện cực dương  $\text{Ag}_2\text{O}$  được lấy dư 150 % so với dung lượng điện cực kẽm). Sau 30 chu kỳ phóng/nạp, điện cực cho dung lượng đạt 313,3 mAh/g, giảm dung lượng 12% so với dung lượng ban đầu (356,0 mAh/g), trong khoảng điện thế khảo sát từ 1,8 V giảm về 1,20 V (hình 4(b)). So với các kết quả nghiên cứu trước đây [5], hiệu suất phóng điện của điện cực nano ZnO, khả năng phóng và ổn định ở chế độ mật độ dòng cao, điều này được giải thích liên quan đến cấu trúc nano của vật liệu. Do chất hoạt động điện cực ZnO có kích thước nano, làm cho các quá trình trao đổi electron, khuếch tán các ion trên bề mặt điện cực thuận lợi, cho nên hiệu suất chuyển hóa cao, cho phép khả năng phóng điện ở chế độ mật độ dòng cao (0,5 C).



Hình 4. Khả năng phóng điện của vật liệu nano ZnO. Đường cong phóng/nạp của điện cực nano ZnO ở chế độ phóng 0,5 C; (b) So sánh dung lượng điện cực nano ZnO và bột ZnO ở chế độ phóng 0,1 C và 0,5 C.

### 4. Kết luận

Đã điều chế được vật liệu ZnO có cấu trúc nano dạng sợi đường kính trung bình 50 nm, chiều dài 100-200 nm. Kết quả phân tích XRD, EDS chỉ ra ZnO có cấu trúc dạng wurtzite, hàm lượng bề mặt đạt 99,99%..

Với điều kiện tổng hợp trên, nano ZnO được sử dụng làm điện cực âm trong hệ pin

kẽm- bạc, cho dung lượng riêng đạt 53,8 % lý thuyết và có khả năng cho dòng phóng lớn, với chế độ phóng 0,5 C, khả năng phóng-nạp điện ổn định, sau 30 chu kỳ, dung lượng giảm còn 313,3 mAh/g (trung bình giảm 0,6 %/chu kỳ). Nano ZnO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có tiềm năng và ứng dụng hiệu quả trong việc chế tạo điện cực âm trong ắc qui bạc - kẽm.

### Tài liệu tham khảo

- [1] Cao Z, Zhang Z, (2011), "Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle and enhancement of its compatibility with organic compounds by surface-capping with organically modified silica", *Appl Surf Sci* 257, pp 4151-4158.
- [2] Park I, Lim Y, Noh S, Lee D, Meister M (2011), "Enhanced photovoltaic performance of ZnO nanoparticle/poly(phenylenevinylene) hybrid photovoltaic cells by semiconducting surfactant". *Org Electron* 12, pp 424-428.
- [3] Kong J.Z, Li A.D, Li X.Y, Zhai H.F, Zhang W.Q (2010), "Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle". *J Solid State Chem* 183, pp 1359-1364.
- [4] Wang Z. L (2004), "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and application", *J Phys Condens Matter* 16, pp R829-R858.
- [5] A. Fleischer, J. Lander(1971), *Zinc- Silver Oxide Batteries*, John Wiley & Sons, INC New York, pp 99-153.
- [6] Ullah S, Badshah A, Ahmed F, Raza R (2011), "Electrodeposited Zinc Electrodes for High Current Zn/AgO Bipolar Batteries", *Int J Electrochem Sci* 6, pp 3801-3811.
- [7] Karpinski A.P, Makovetski B, Russel SJ, Serenyi JR (1999), "Silver- Zinc: Status of Technology and Applications", *J Power Sources* 80, pp 53-60.
- [8] Wu Z. S, Zhou G. M, Yin L. C, Ren W. R, Li F, Cheng H.M. (2012), "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage", *Nano Energy* 1, pp 107-131.

## Synthesis of Nano ZnO and Used as the Anode Electrode for Zinc - Silver Battery

Nguyen Van Tu<sup>1,2</sup>, Nguyen Ba Cuong<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry and Materials, Military Institute of Science and Technology*

<sup>2</sup>*School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, P. R. China*

<sup>3</sup>*Faculty of Physical Chemistry, Le Quy Don Technical University*

**Abstract:** In this article, nano zinc oxides have been successfully synthesized by hydrothermal method. These nano ZnO were characterized by XRD, FESEM, EDS analysis and galvanostatic charge/discharge studies in Zn/Ag<sub>2</sub>O battery. The samples of nano ZnO electrode have improved cycle life stability to zinc-silver battery. For the technological condition, the nano ZnO electrode may be discharge/charge at high current density (0.5 C) and used as an anode for zinc- silver battery.

*Keywords:* Nano ZnO, zinc-silver battery, anode material.