

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU HÌNH THÁI, TÍNH CHẤT CỦA LỚP PHỦ PbO_2 KẾT TỦA ĐIỆN HÓA TRÊN NỀN THÉP MỀM VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC TRONG PIN CHÌ DỰ TRỮ

Ngô Thị Lan^{1,3}, Doãn Anh Tú², Nguyễn Văn Kỳ¹, Đinh Thị Mai Thanh^{3*}

¹Bộ môn Hóa, Học Viện Kỹ thuật Quân sự, Bộ Quốc phòng

²Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga, Bộ Quốc phòng

³Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 19-01-2015; Chấp nhận đăng 20-6-2015

Abstract

Lead dioxide electrodeposition has been carried out at constant currents from lead nitrate solution 0.5 mol/L on mild steel substrate; Fe_3O_4 films coating on steel substrate that prepared by electrochemical oxidation method ($Fe_3O_4ĐH$) and chemical oxidation method (Fe_3O_4HH) in hot alkaline solution. The morphology and structure analysis of the PbO_2 layers were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction techniques. PbO_2 /steel, $PbO_2/Fe_3O_4ĐH$ /steel, PbO_2/Fe_3O_4HH /steel electrodes were tested the electrochemical behaviors with the role of the positive electrodes in Pb/HSiF₆/PbO₂ reserve battery. When synthesized in the conditions: 0.5 M $Pb(NO_3)_2$ solution, the imposed current density from 5 to 40 mA/cm², temperature 30 °C, pH 4; PbO_2 coatings formed on the mild steel substrate mainly with beta- PbO_2 crystals of tetrahedral structure with different sizes and tight, solid arrangement. The best adhesion PbO_2 coatings had obtained on mild steel substrate with Fe_3O_4 conversion layer, which formed by electrochemical methods ($Fe_3O_4ĐH$). Results of discharge test showed that the stable discharge times at maximum voltage decreased if current density, which was used in electrodeposition of PbO_2 increased. In the electrodeposition of PbO_2 at imposed current density of 10 mA/cm², the obtained $PbO_2/Fe_3O_4ĐH$ /steel electrodes have the stable discharge times up to 390 seconds at potentials 1.69-1.7 Volts.

Keywords. Electrodeposition, PbO_2 , mild steel, reserve battery.

1. MỞ ĐẦU

Điện cực trên cơ sở PbO_2 /vật liệu nền được ứng dụng trong tổng hợp điện hóa [1], oxi hóa các hợp chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp [2, 3] và sử dụng làm anốt trong bảo vệ catốt bằng dòng ngoài cho thép cacbon trong môi trường đất [4]. Một trong những ứng dụng quan trọng khác của điện cực PbO_2 /vật liệu nền là dùng làm điện cực dương cho ác quy chì [5, 6], pin xạc dòng [7, 8] và pin chì dự trữ dùng một lần [9, 10].

Trong pin chì dự trữ dung dịch điện li và khối điện cực được dễ tách rời. Pin được đưa vào sử dụng bằng cách hoạt hóa khối điện cực (đưa dung dịch điện li vào khối điện cực để pin có thể làm việc). Có thể hoạt hóa pin bằng nhiều cách khác nhau như đập vỡ ampun chứa chất điện li [10], làm thủng ampun chứa chất điện li bằng khí nén hoặc bằng lực quay ly tâm [9]. Do khối điện cực và ampun dễ tách biệt nên pin chì dự trữ có thể bảo quản được trong thời gian rất dài.

Trong pin chì dự trữ, điện cực dương là PbO_2 được kết tủa điện hóa trên vật liệu nền và điện cực âm là Pb tinh khiết [9, 10]. Khác với ác quy chì sử dụng chất điện ly H_2SO_4 , chất điện ly trong pin chì dự trữ là axit $HClO_4$, HBF_4 hoặc H_2SiF_6 tạo sản phẩm phản ứng là chất tan khi pin phóng điện, làm giảm sự phân cực trên điện cực, phản ứng xảy ra nhanh trên bề mặt các điện cực [11, 12]. Các điện cực được chế tạo có độ xốp thấp, do đó chúng có kích thước nhỏ và có thể chế tạo gọn nhẹ hơn acquy chì thông thường có cùng dung lượng. Pin chì dự trữ dùng một lần được gắn vào thiết bị kỹ thuật và làm việc trong các điều kiện khắc nghiệt như tốc độ quay rất lớn, nhiệt độ -32 ± 60 °C [9, 10].

Vật liệu nền, thành phần dung dịch và các điều kiện kết tủa điện hóa có ảnh hưởng lớn đến tính chất hóa lý, cấu trúc pha, độ bền, cũng như khả năng làm việc của điện cực PbO_2 [8, 10]. Vật liệu nền để chế tạo điện cực trong pin dự trữ thường mỏng, nhẹ với diện tích bề mặt lớn [9, 10]. Pin chì dự trữ chỉ dùng một lần nên thường sử dụng vật liệu nền có giá

thành rỗ, dễ cán mỏng như thép [10]. Việc xử lý vật liệu nền trước khi kết tủa điện hoá PbO_2 làm tăng độ bám dính của lớp PbO_2 , tăng độ bền cơ học cho điện cực và khả năng phóng điện của pin. Khi sử dụng thép là vật liệu nền, thép có thể được mạ một lớp Ni mỏng khoảng 6 μm [10], hoặc tạo một lớp vật liệu trung gian oxit Fe_3O_4 [14]. Màng Fe_3O_4 có thể được tạo thành trực tiếp trên nền thép bằng phương pháp hóa học [15, 16] hoặc bằng phương pháp điện hóa [17, 18]. Màng oxit Fe_3O_4 có độ dày từ 1,2÷1,6 μm được phát triển trực tiếp trên nền thép có độ bám dính tốt với nền và không làm tăng khối lượng của vật liệu nền [15, 17].

Bài báo này trình bày kết quả khảo sát hình thái, cấu trúc của lớp PbO_2 được kết tủa điện hóa từ dung dịch muối chì nitrat trên nền thép mềm, nền thép mềm phủ màng oxit Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp hóa học (Fe_3O_4 HH/thép) [15], nền thép mềm phủ màng oxit Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp điện hóa (Fe_3O_4 ĐH/thép) [17], đồng thời đánh giá khả năng làm việc của các điện cực PbO_2 /thép, PbO_2/Fe_3O_4 HH/thép, PbO_2/Fe_3O_4 ĐH/thép trong pin chì dự trữ $Pb|H_2SiF_6|PbO_2$.

2. THỰC NGHIỆM

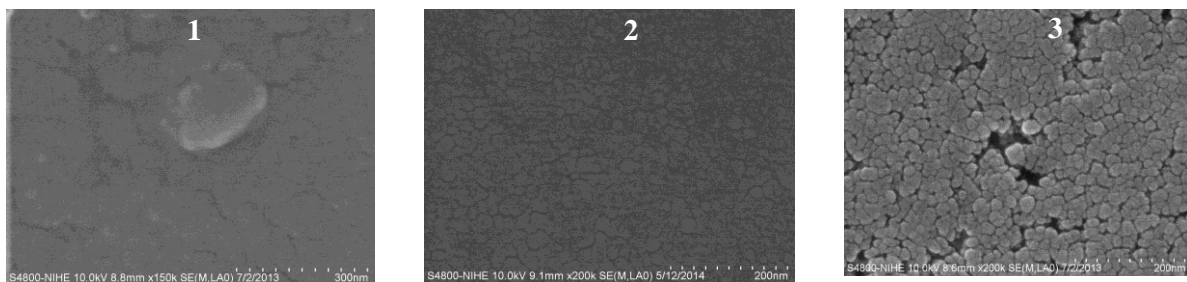
Quá trình kết tủa điện hóa được thực hiện trong bình chứa 500 mL dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,5 mol/L

với hệ 3 điện cực: điện cực đối thép 316 kích thước 16 cm^2 , điện cực so sánh calomen bão hòa KCl, điện cực làm việc là thép mềm có thành phần 0,056 % C, 0,02 % Si, 0,48 % Mn, 0,06 % Ni, dày 0,05 mm, kích thước 1 cm \times 7 cm. Điện cực thép sau khi tẩy sạch dầu mỡ, tạo màng oxit, được rửa bằng nước cất, sấy khô và sử dụng keo epoxy giới hạn điện tích làm việc 1 cm^2 . Quá trình quét thế, áp dòng được thực hiện trên máy Potentiostat Autolab PGSTAT 30 (Hà Lan), khoảng quét thế từ 0 V đến 2,5 V/SCE, tốc độ quét 1 mV/s. Nhiệt độ dung dịch được duy trì bằng thiết bị ổn nhiệt WEB 21282 GRM, độ chính xác $\pm 0,5^\circ C$.

Phổ XRD được ghi trên máy SIMENS D5005 BRUKER (Đức). Hình ảnh SEM bề mặt được chụp trên máy S4800-NIHE Hitachi (Nhật Bản).

Màng oxit hóa học (Fe_3O_4 HH) nhẵn, mịn có hình thái tinh thể đơn pha dạng hình cầu với đường kính khoảng 20 nm, có độ dày trung bình 1,29 μm được tạo thành trên nền thép mềm bằng cách oxi hóa thép trong dung dịch NaOH 500 g/L, $NaNO_3$ 100 g/L, $NaNO_2$ 200 g/L, ở nhiệt độ 120 $^\circ C$ trong thời gian 40 phút (hình 1-3) [15].

Màng oxit điện hóa (Fe_3O_4 ĐH) cấu trúc tinh thể đơn pha dạng hình cầu với đường kính khoảng 20 nm, có độ dày trung bình 1,85 μm được tạo thành bằng cách phân cực thép mềm trong dung dịch NaOH 480 g/L, nhiệt độ 45 $^\circ C$, ở mật độ dòng 30 mA/ cm^2 , trong 40 phút (hình 1-3) [17].



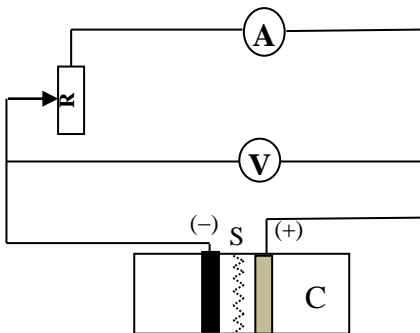
Hình 1: Ảnh SEM bề mặt của vật liệu nền trước khi kết tủa điện hóa của 1. Thép; 2. Fe_3O_4 HH/thép [15]; 3. Fe_3O_4 ĐH/thép [17]

Độ bám dính của lớp PbO_2 được xác định bằng phương pháp cắt (TCVN 2097-1993) trên thiết bị Cross Hatch adhesion tester-Neurtek instruments (Tây Ban Nha). Sử dụng dao 5 lưỡi, khoảng cách giữa các lưỡi dao là 2 cm, rạch trên bề mặt mẫu các đường vuông góc sâu tới nền thép. Dùng băng dính chuyên dụng dán trên bề mặt mẫu sau khi cắt và giật theo hướng ngược lại tạo góc 180 $^\circ$ so với bề mặt mẫu. Năm cấp độ bám dính được phân loại từ A, B, C, D, E tương ứng với độ bám dính giảm dần, nhiệt độ thử nghiệm $25 \pm 1^\circ C$. Ảnh của mẫu sau khi cắt

xác định độ bám dính được chụp trên máy Microscope 06EGS89500.

Phần thử nghiệm đánh giá chất lượng phóng điện của các điện cực PbO_2 /thép, PbO_2/Fe_3O_4 HH/thép, PbO_2/Fe_3O_4 ĐH/thép được thực hiện trên thiết bị có sơ đồ mạch điện như hình 2. Bình phóng điện có kích thước dài \times rộng \times cao: 38mm \times 9mm \times 28mm. Điện cực dương PbO_2 có kích thước 33mm \times 23mm, dày $0,12 \pm 0,01$ mm, khối lượng lớp PbO_2 trên điện cực dương là 0,175 gam (tính theo lý thuyết hiệu suất dòng là 100 %). Dung dịch

điện ly H_2SiF_6 45 % được sử dụng cho một lần phóng điện là 3 ml. Pin được ghép từ một điện cực dương và một điện cực âm. Ngăn cách giữa điện cực âm và điện cực dương là tấm cách điện dạng lưới bằng nhựa PE có độ dày 0,4 mm, 14 lỗ/1 cm^2 , đường kính lỗ 1,5 mm. Điện cực âm là chì tinh khiết, khối lượng Pb là $0,4 \pm 0,02$ g được mạ lên nền thép có cùng kích thước với điện cực dương từ dung dịch có thành phần 225 g $Pb(BF_4)_2$, 12 g HBF_4 , 70 g H_3BO_3 , mật độ dòng 1 A/dm^2 [19]. Sự thay đổi thể phóng điện của pin theo thời gian được ghi lại tự động trên Thiết bị kiểm tra nguồn điện đặc chủng Model KTN 9.2.10 (Việt Nam). Nhiệt độ thử nghiệm 25 °C.

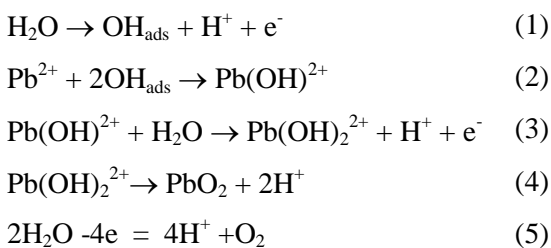


Hình 2: Sơ đồ mạch điện thiết bị thử nghiệm.
A: ampe kế; V: Thiết bị đo và ghi lại sự thay đổi điện thế theo thời gian; R: Điện trở mạch ngoài; C: Bình phóng điện thử nghiệm; S: Tấm cách điện; (-) Điện cực âm Pb; (+) Điện cực dương PbO_2

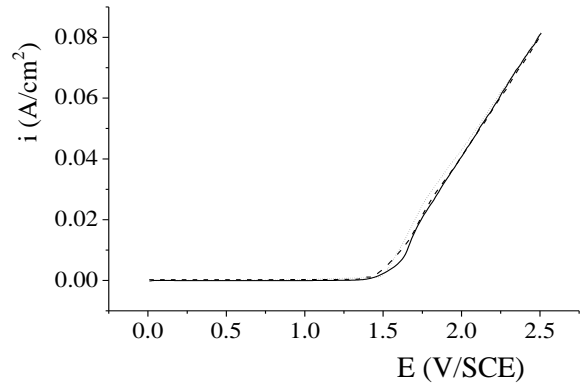
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định điện thế kết tủa PbO_2 trong dung dịch $Pb(NO_3)_2$

Hình 3 giới thiệu đường cong phân cực anốt của điện cực thép, điện cực $Fe_3O_4HH/thép$ và điện cực $Fe_3O_4ĐH/thép$ trong dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,5 M. Trong vùng quét thế từ 0 V đến 2,5 V/SCE đường cong phân cực của 3 điện cực hầu như không có sự khác biệt. Ở điện thế khoảng 1,50 V, mật độ dòng bắt đầu tăng mạnh và tuyến tính, tương ứng với quá trình oxy hoá ion Pb^{2+} thành PbO_2 (phản ứng 1-4). Bên cạnh đó, còn có thể xảy ra quá trình oxi hoá H_2O tạo thành O_2 (phản ứng 5) [20].



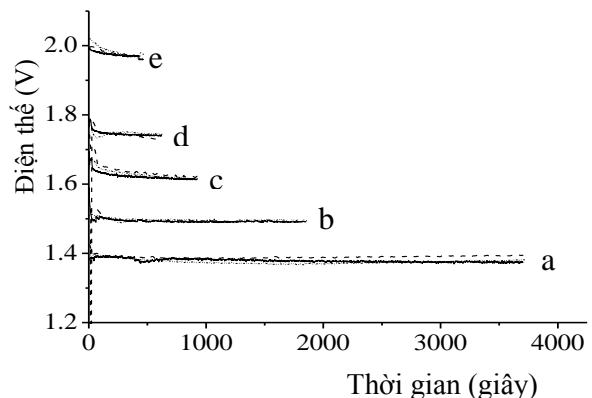
Tổng hợp và nghiên cứu hình thái, tính chất của...



Hình 3: Đường cong phân cực trong dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,5 M, nhiệt độ 30 °C; pH = 4 của các anốt: —: Thép; ----: Fe_3O_4HH/Fe ; ...: $PbO_2ĐH/Fe_3O_4$

3.2. Tổng hợp điện hoá PbO_2

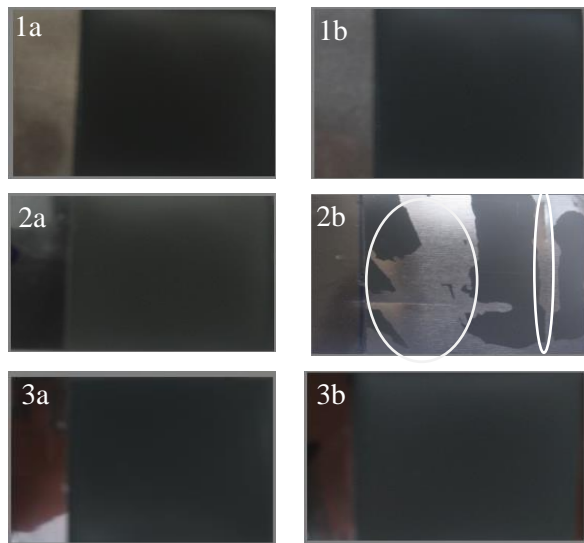
Ở những điện thế khác nhau ứng với giá trị mật độ dòng khác nhau, tốc độ các phản ứng từ 1 đến 5 cũng khác nhau [20], do đó ảnh hưởng đến quá trình kết tủa điện hóa của PbO_2 . Trong phần này chúng tôi kết tủa điện hóa PbO_2 ở 5 giá trị mật độ dòng: 5, 10; 20; 30 và 40 mA/cm^2 , điện lượng duy trì không đổi 18 C/cm^2 . Hình 4 biểu diễn sự biến đổi điện thế theo thời gian của quá trình tổng hợp PbO_2 trên nền thép mềm, $Fe_3O_4HH/thép$ và $Fe_3O_4ĐH/thép$. Nhìn chung, các đường biến đổi thế đều có dạng tương tự nhau. Ở cùng mật độ dòng áp đặt hầu như không có sự khác biệt về điện thế kết tủa PbO_2 .



Hình 4: Sự biến đổi điện thế theo thời gian trong dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,5 M, 30 °C, pH = 4 của điện cực: — :Thép; ----: $Fe_3O_4HH/thép$; ...: $Fe_3O_4ĐH/thép$
Mật độ dòng áp đặt khác nhau (mA/cm^2): a.5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40

Điện thế ổn định ở khoảng 1,38; 1,49; 1,64; 1,73 và 1,97 V/SCE tương ứng với mật độ dòng áp đặt ở

5;10; 20; 30 và 40 mA/cm², đây là quá trình hình thành PbO₂ [20]. Như vậy, sự có mặt của màng oxit Fe₃O₄ trên nền thép theo hai phương pháp khác nhau đều không gây ra sự biến đổi đáng kể nào về điện thế kết tủa của PbO₂ so với nền thép không có màng oxit. Quan sát bằng mắt thường, trong khoảng mật độ dòng khảo sát, PbO₂ bám dính tốt với nền thép và nền Fe₃O₄ĐH/thép (hình 5-1a, 5-1b, 5-3a và 5-3b). Tuy nhiên, trên nền Fe₃O₄HH/thép, lớp PbO₂ chỉ bám tốt ở mật độ dòng tổng hợp thấp và trung bình 5, 10, 20 mA/cm² (hình 5-2a). Ở mật độ dòng tổng hợp cao (30 mA/cm²) lớp PbO₂ đã bắt đầu có hiện tượng bong, nứt và ở mật độ dòng 40 mA/cm² lớp PbO₂ bị bong khỏi vật liệu nền (hình 5-2b).



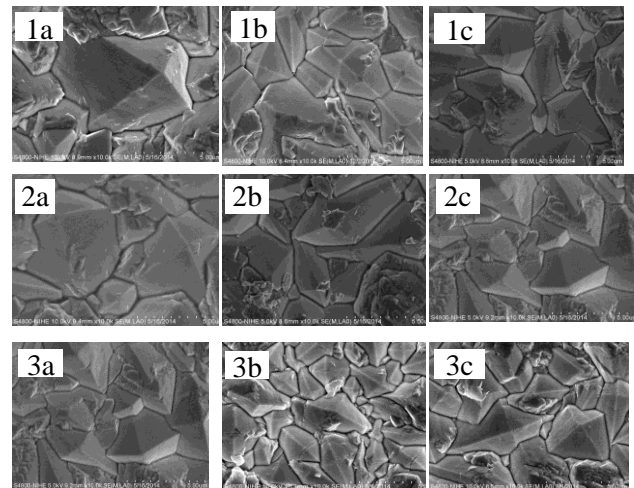
Hình 5: Ảnh bề mặt lớp PbO₂ tổng hợp trong dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,5 M, ở 30 °C; pH = 4; trên vật liệu nền: 1. Thép; 2. Fe₃O₄HH/thép; 3. Fe₃O₄ĐH/thép. Mật độ dòng thay đổi: (mA/cm²): a. 5; b. 40

3.3. Phân tích hình thái và thành phần pha của màng oxit

Hình thái của màng oxit tổng hợp trên các vật liệu nền khác nhau ở mật độ dòng áp đặt 5, 10 và 30 mA/cm² được thể hiện trên hình ảnh SEM (hình 6). Kết quả cho thấy, khi thay đổi vật liệu nền và ở mật độ dòng khác nhau là 5, 10 và 30 mA/cm² hầu như không ảnh hưởng đến hình thái của lớp PbO₂. Các tinh thể có dạng hình chóp với kích thước không đồng đều, xếp xếp chặt chẽ (hình 6).

Kết quả xác định cấu trúc pha bằng phân tích nhiễu xạ tia X trong khoảng 2θ từ 10÷70° của các mẫu PbO₂/thép, PbO₂/Fe₃O₄HH/thép, PbO₂/Fe₃O₄ĐH/thép được trình bày ở hình 7. Giảm độ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu PbO₂ trên 3 vật liệu nền hình thành ở mật độ dòng 5, 10, 30 mA/cm² đều xuất hiện vạch nhiễu xạ với cường độ mạnh tại

49,15° (d = 1,853), 32,00° (d = 2,794) và các vạch có cường độ yếu hơn tại 25,38° (d = 3,507); 36,27° (d = 2,476) đặc trưng β-PbO₂. Bên cạnh đó, trên phổ cũng xuất hiện các vạch nhiễu xạ tại 28,48° (d = 3,132), 32,81° (d = 2,727), 44,77° (d = 2,0112) và 56,08° (d = 1,6404) đặc trưng cho α-PbO₂ [21]. Như vậy, trong thành phần pha của lớp PbO₂ kết tủa điện hóa trên ba loại vật liệu nền cho thấy chủ yếu là β-PbO₂ và một lượng nhỏ α-PbO₂.



Hình 6: Ảnh SEM bề mặt lớp PbO₂ tổng hợp trong dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,5 M, ở 30 °C; pH = 4; trên vật liệu nền: 1. Thép; 2. Fe₃O₄HH/thép; 3. Fe₃O₄ĐH/thép. Mật độ dòng thay đổi: (mA/cm²): a. 5; b. 10; c. 30

3.4. Kết quả đo độ bám dính

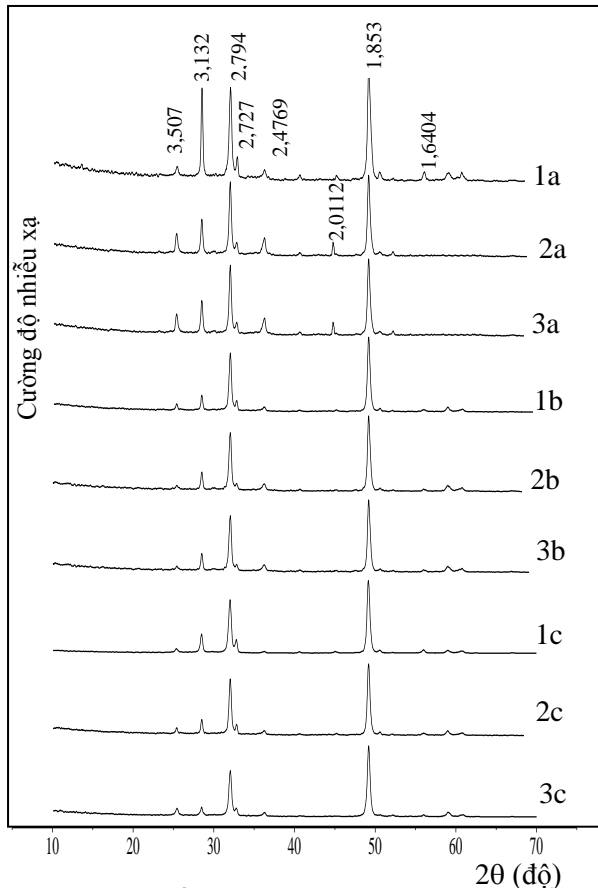
Độ bám dính của PbO₂ trên vật liệu nền ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng làm việc và độ bền của điện cực được tổng hợp. Việc đo độ bám dính được chúng tôi thực hiện trên 15 mẫu điện cực PbO₂ tổng hợp ở mật độ dòng 10 mA/cm². Kết quả đánh giá được trình bày trong bảng 1. Ảnh bề mặt mẫu sau khi thử độ bám dính thể hiện trên hình 8.

Bảng 1: Độ bám dính của lớp PbO₂ tổng hợp trong dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,5 M; mật độ dòng 10 mA/cm²; nhiệt độ 30 °C; pH = 4 trên nền thép, nền Fe₃O₄HH/thép và nền Fe₃O₄ĐH/thép

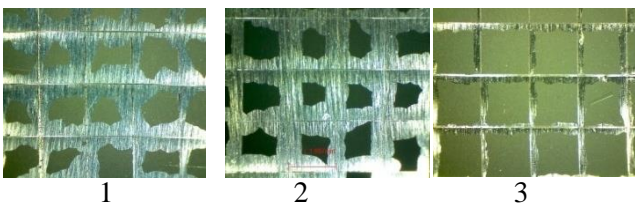
Vật liệu nền	Kí hiệu mẫu/Độ bám dính				
	1	2	3	4	5
Thép	E	E	E	E	E
Thép/Fe ₃ O ₄ HH	E	E	E	E	E
Thép/Fe ₃ O ₄ ĐH	C	C	C	C	C

Kết quả thử nghiệm cho thấy, 5 mẫu điện cực PbO₂/Fe₃O₄ĐH/thép có độ bám dính tốt nhất. Lớp

PbO₂ chỉ bị bong tróc dọc theo vị trí dao cắt với diện tích bong khoảng 10-15%, mức C (hình 8-3). Trên mẫu điện cực PbO₂/thép và PbO₂/Fe₃O₄HH/thép, lớp PbO₂ bị bong dọc theo vết cắt và vùng sát vết cắt, diện tích bong đến khoảng 60 % với PbO₂/thép và khoảng 70-80 % với PbO₂/Fe₃O₄HH/thép mức E (hình 8-1 và 8-2).



Hình 7: Giảm đồ nhiễu xạ tia X của lớp PbO₂ tổng hợp trong dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,5 M, nhiệt độ 30 °C; pH = 4; trên vật liệu nền:
1. Thép; 2. Fe₃O₄HH/thép; 3. Fe₃O₄DH/thép
Mật độ dòng thay đổi (mA/cm²): a. 5; b. 10; c. 30



Hình 8: Ảnh bề mặt vật liệu PbO/nền sau khi thử nghiệm độ bám dính
1. PbO₂/thép; 2. PbO₂/Fe₃O₄HH/thép;
3. PbO₂/Fe₃O₄DH/thép

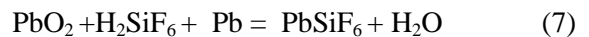
Như vậy, sử dụng vật liệu nền lớp trung gian Fe₃O₄ có cấu trúc xếp tạo thành bằng phương pháp

Tổng hợp và nghiên cứu hình thái, tính chất của...

điện hóa (hình 1-3) làm tăng khả năng bám dính của lớp PbO₂. Trong khi đó, sử dụng trực tiếp nền thép hoặc tạo lớp trung gian có cấu trúc nhẵn mịn (hình 1-1,2) đều làm giảm khả năng bám dính của lớp PbO₂.

3.5. Thử nghiệm phóng điện ba loại điện cực trong pin dự trữ

Ba loại điện cực PbO₂/thép; PbO₂/Fe₃O₄HH/thép; PbO₂/Fe₃O₄DH/thép được tổng hợp ở các mật độ dòng áp đặt khác nhau: 5, 10; 20; 30; 40 mA/cm² được sử dụng làm anốt trong pin dự trữ. Phản ứng trong pin xảy ra như sau:

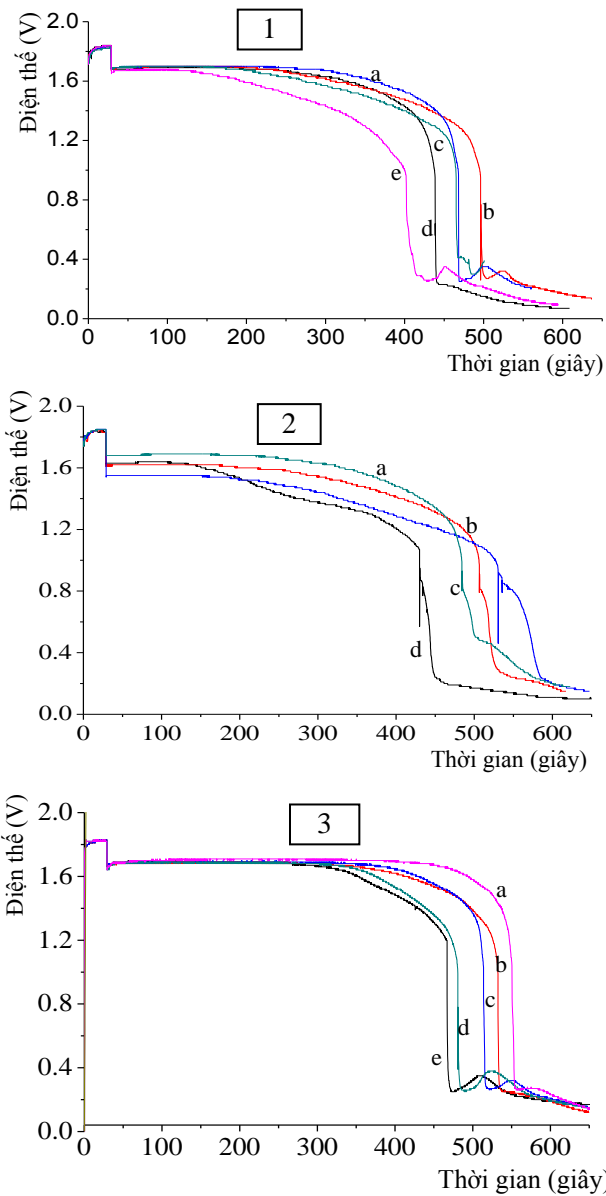


Điện thế phóng điện theo thời gian của các điện cực được thể hiện trên hình 9, điện thế phóng điện cực đại và thời gian đạt điện thế cực đại được thể hiện trên đồ thị hình 10 và 11. Kết quả cho thấy, với 3 loại vật liệu nền khác nhau, các điện cực đều có điện thế mạch hở đạt từ 1,82 V đến 1,83 V. Thời gian phóng điện và điện thế có xu hướng giảm khi mật độ dòng kết tủa điện hóa tăng lên. Ở mật độ dòng áp đặt 5 mA/cm², điện cực PbO₂/thép duy trì điện thế phóng điện cực đại 1,68÷1,7 V trong 200 giây, khi mật độ dòng áp đặt là 40 mA/cm² điện thế phóng điện cực đại giảm xuống còn 1,66÷1,67 V thời gian phóng điện chỉ còn 95 giây (hình 10-1a, 10-1e và hình 11-1a, 11-1e). Thời gian phóng điện của điện cực PbO₂/Fe₃O₄DH/thép cũng có sự khác biệt lớn khi mật độ dòng áp đặt tăng từ 5 mA/cm² đến 40 mA/cm².

Ở điện thế phóng điện cực đại đạt 1,68÷1,7 V với mật độ dòng áp đặt 5 mA/cm², thời gian duy trì đạt 408 giây sau đó giảm nhanh khi hoạt chất trên cực dương đã phản ứng gần hết (hình 9-3a). Tuy nhiên, khi mật độ dòng áp đặt 40 mA/cm² thời gian đạt điện thế cực đại chỉ còn 257 giây (hình 10-3a, 10-3b và hình 11-3a, 11-3b). Điện cực PbO₂/Fe₃O₄HH/thép có khả năng làm việc kém nhất trong 3 điện cực thử nghiệm. Ở mật độ dòng áp đặt 5 mA/cm², điện thế phóng điện cực đại 1,68÷1,7 V duy trì trong thời gian 190 giây. Khi mật độ dòng áp đặt là 10 và 20 mA/cm², điện thế cực đại đạt 1,61 V. Ở mật độ dòng áp đặt 30 mA/cm², điện thế cực đại chỉ đạt 1,54 V (hình 10-2, 11-2), còn ở mật độ dòng 40 mA/cm² lớp PbO₂ bị bong khỏi nền Fe₃O₄HH/thép không đủ điều kiện phóng điện thử nghiệm.

Các kết quả thử nghiệm cũng cho thấy, việc kết tủa điện hóa ở mật độ dòng cao làm PbO₂ hình thành nhanh sẽ bám không tốt với vật liệu nền, đặc biệt với

vật liệu nền với bề mặt nhẵn Fe₃O₄HH/thép. Bên cạnh đó, lớp PbO₂ với độ bám dính không tốt cũng bị bong, tách khỏi điện cực trong quá trình phóng điện làm giảm hiệu suất phản ứng của PbO₂, giảm thời gian phóng điện của pin. Lớp PbO₂ bám dính kém với nền làm điện trở nội của pin tăng là nguyên nhân dẫn đến điện thế phóng điện giảm.

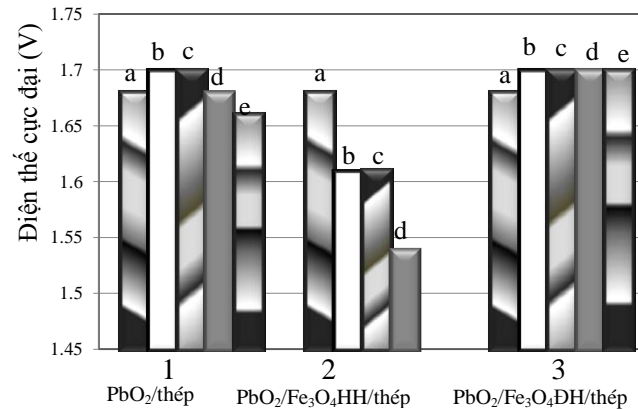


Hình 9: Kết quả phóng điện của điện cực PbO₂ trên vật liệu nền: 1. Thép; 2. Fe₃O₄HH/thép; 3. Fe₃O₄DH/thép; điện trở R = 0,57Ω, đã được tổng hợp từ dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,5 mol/L, mật độ dòng áp đặt: 5(a), 10(b); 20(c); 30(d); 40(e) mA/cm²

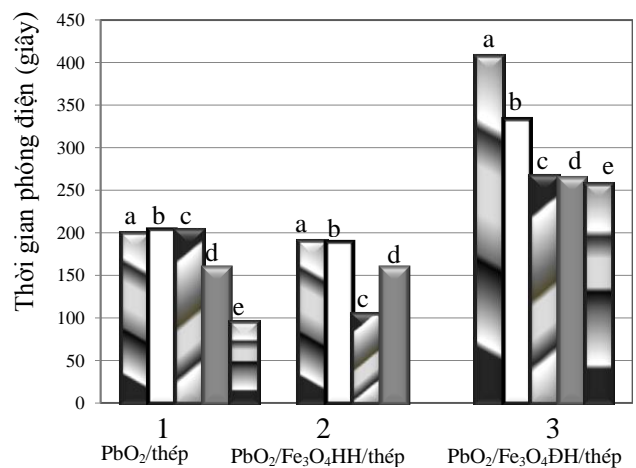
4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công lớp PbO₂ trên nền thép mềm có và không có phủ màng oxit Fe₃O₄ bằng phương pháp dòng áp đặt trong dung dịch Pb(NO₃)₂

0,5 mol/L, nhiệt độ 30 °C; pH = 4. Kết quả phân tích hình thái cấu trúc cho thấy màng oxit trung gian không làm ảnh hưởng đến hình thái cũng như cấu trúc pha của lớp PbO₂ kết tủa điện hóa. Tuy nhiên, độ bám dính của lớp PbO₂ trên nền thép có phủ màng Fe₃O₄ tổng hợp bằng phương pháp điện hóa là tốt nhất. Các thử nghiệm phóng điện cho thấy điện cực PbO₂/Fe₃O₄DH/thép duy trì điện thế phóng điện trong khoảng 1,68÷1,7 V trong thời gian 408 giây; điện cực và điện cực PbO₂/thép chỉ được 200 giây và điện cực PbO₂/Fe₃O₄HH/thép được 190 giây.



Hình 10: Điện thế phóng điện cực đại của điện cực PbO₂ ở mật độ dòng chế tạo (mA/cm²): a. 5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40



Hình 11: Thời gian duy trì điện thế phóng điện cực đại của điện cực PbO₂ ở mật độ dòng chế tạo (mA/cm²): a. 5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Takashi Osuga, Shojiro Fujii, Kiichiro Sugino and Taro Sekine. *Electrolytic production of perchlorate by lead dioxide anodes*, Journal of The Electrochemical Society, **116(2)**, 203-207 (1969).

2. F. J. Recio, P. Herrasti, I. Sirés, A. N. Kulak, D. V. Bavykin, C. Ponce-de-león, F. C. Walsh. *The preparation of PbO₂ coating on reticulated vitreous carbon for the electro-oxidation of organic pollutants*, *Electrochimica Acta*, **56(14)**, 5158-5165 (2011).
3. D. Devilliers, T Baudin, M. T. Dinh Thi, E. Mahé, Q. Le Xuan. *Cr(III) oxidation with lead dioxide-based anodes*, *Electrochimica Acta*, **48(28)**, 4301-4309 (2003).
4. W. von Baeckmann, W. Prinz, W. Schwenk. *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, Elsevier Science, 79-137 (1997).
5. Hassan Karami, Mahboobhe Alipour. *Investigation of organic expanders effects on the electrochemical behaviors of new synthesized nanostructured lead dioxide and commercial positive plates of lead-acid batteries*, *Journal of Power Sources*, **191(2)**, 653-661 (2009).
6. H. A. Kiehne. *Battery Technology Handbook*, Chap 1. *Electrochemical Energy Storage*, Expert Verlag, 72-92 (2003).
7. John Collins, Gareth Kear, Xiaohong Li, C. T. John Low, Derek Pletcher, Ravichandra Tangirala, Duncan Stratton-Campbell, Frank C. Walsh, Caiping Zhang. *A novel flow battery - A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part VIII. The cycling of a 10cm×10cm flow cell*, *Journal of Power Sources*, **195(6)**, 1731-1738 (2010).
8. A. B. Velichenko, R. Amadelli, E. V. Gruzdeva, T. V. Luk'yanenko, F. I. Danilov. *Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions*, *Journal of Power Sources*, **191**, 103-110 (2009).
9. David Linden, Thomas B. Reddy. *Handbook of Batteries*, third edition, McGraw Hill Professional, 1200-1250 (2001).
10. Sang-Hee Yoon, Joong-Tak Son, Jong-Soo Oh. *Miniaturized g- and spin-activated Pb/HBF₄/PbO₂ reserve batteries as power sources for electronic fuzes*, *Journal of Power Sources*, **162**, 1421-1430 (2006).
11. N. A. Hampson, C. J. Bushrod. *The discharge capacity of the lead-lead dioxide couple in fluoboric and hydrofluosilicic acid*, *Journal of applied electrochemistry*, **4**, 1-6 (1974).
12. J. E. Curtis, T. J. Sinclair. *Effect of electrolyte impurity on the electrochemical performance of the lead/ tetrafluoroboric acid/ lead dioxide cell*, *Journal of Power Sources*, **3(3)**, 267-276 (1978).
13. Fritz Beck, Paul Rüetschi. *Rechargeable batteries with aqueous electrolytes*, *Electrochimica Acta*, **45**, 2467-2482 (2000).
14. Ngô Thị Lan, Phạm Mạnh Thảo, Doãn Anh Tú. *Khảo sát bộ nguồn 8M-BA của tên lửa X29T*, *Tạp chí Khoa học và Kỹ thuật*, **148**, 183-189 (2012).
15. Ngô Thị Lan, Doãn Anh Tú, Đinh Thị Mai Thanh. *Tổng hợp và nghiên cứu hình thái cấu trúc, tính chất của màng Fe₃O₄ tạo thành trên nền thép bằng phương pháp oxi hóa hóa học*, *Tạp chí Hóa học*, **53(1)**, 79-83 (2014).
16. N. Arab, M. Rahimi Nezhad Soltani. *A Study of coating process of cast iron blackening*, *Journal of Applied Chemical Research*, **9**, 13-23 (2009).
17. Ngô Thị Lan, Doãn Anh Tú, Đinh Thị Mai Thanh. *Tổng hợp và nghiên cứu hình thái, tính chất của màng Fe₃O₄ trên nền thép bằng phương pháp dòng áp đặt*, *Tạp chí Hóa học*, **51(6ABC)**, 701-705 (2013).
18. T. D. Burleigh, Schmuki, and S. Virtanen. *Properties of the Nanoporous Anodic Oxide Electrochemically Grown on Steel in Hot 50 % NaOH*, *Journal of The Electrochemical Society*, **156(1)**, C45-C53 (2009).
19. *Kirk-othemer encyclopedial of chemical technology*. Interscience publishers, New York, **8**, 61-62 (1964).
20. A. B. Velichenko, D. V. Girenko, F. I. Dalinov. *Mechanism of lead dioxide electro-deposition*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **405**, 127-132 (1996).
21. International Center for Diffraction Data. *Powder diffraction file, alphabetical index, inorganic phases* (1984).

Liên hệ: **Đinh Thị Mai Thanh**

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: dmthanh@itt.vast.vn / thanhvktnd@yahoo.com.