

ẢNH HƯỞNG CỦA MẬT ĐỘ DÒNG, NỒNG ĐỘ CHÌ NITRAT VÀ NHIỆT ĐỘ CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LÝ ĐẾN HÌNH THÁI, CẤU TRÚC CỦA LỚP PbO_2 KẾT TỦA ĐIỆN HÓA TRÊN VẬT LIỆU NỀN THÉP

Ngô Thị Lan^{1,4}, Doãn Anh Tú², Tô Thanh Loan³, Đinh Thị Mai Thanh^{4*}

¹Khoa Hóa-Lý Kỹ thuật, Học Viện Kỹ thuật Quân sự, Bộ Quốc phòng

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

³Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

⁴Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 13-7-2015; Chấp nhận đăng 21-12-2015

Abstract

In this work, results of morphology, phase composition of PbO_2 layers on mild steel covered by Fe_3O_4 film formed by electrochemical method in NaOH media ($PbO_2/Fe_3O_4/ĐH/steel$) were shown. Different parameters such as current density, concentration of lead nitrat, temperature of electrolyte, at pH = 4 were optimized. In the range of concentration from 0.25 mol/L to 1 mol/L of $Pb(NO_3)_2$, two phases of α - PbO_2 and β - PbO_2 were formed with the compact tetragonal shapes and different dimensions. However, β - PbO_2 form dominated, the percent of β - PbO_2 form increases when concentration of $Pb(NO_3)_2$ in elctrolyte rises. Phase composition of PbO_2 layers were affected strongly by temperature of electrolyte, at 15 °C, β - PbO_2 form reached 81.87 % and α - PbO_2 only 14.92 %. However, at 50 °C, α - PbO_2 form dominated with 91.93 %, and β - PbO_2 only 4.33 %.

Keywords. Electrodeposition, β - PbO_2 , α - PbO_2 , mild steel.

1. MỞ ĐẦU

Chì đioxit (PbO_2) có thể tổng hợp bằng phương pháp oxi hóa hóa học [1], phương pháp oxi hóa điện hóa [2] và phương pháp kết tủa điện hóa [3-9]. Phương pháp kết tủa chì đioxit có thể thực hiện trên nhiều vật liệu nền khác nhau như vàng [3], platin [4], titan [5], cacbon [6], nhôm [7], thép [11], thép không rỉ [8]... từ nhiều dung dịch muối chì như chì nitrat [9,10], chì peclorat [3,10], chì metasunfonat [6], chì floroborat [10], chì plumbat [7] và chì axetat [10]. Khi thay đổi điều kiện tổng hợp như thành phần dung dịch, nhiệt độ và mật độ dòng có thể tạo được lớp chì đioxit có cấu trúc pha thay đổi [4, 6, 8] và hình thái phong phú kích thước nano [2], micromet hay ở dạng vật liệu compozit [10] với những tính chất vật lý và tính chất hóa học đặc biệt.

Điện cực $PbO_2/Fe_3O_4/ĐH/thép$ được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa PbO_2 từ dung dịch $Pb(NO_3)_2$ trên nền thép có phủ màng Fe_3O_4 tạo thành bằng phương pháp oxi hóa điện hóa ($Fe_3O_4/ĐH/thép$), có nhiều ưu điểm vượt trội về độ bám dính và khả năng phóng điện so với điện cực PbO_2 được kết tủa trên vật liệu nền là thép ($PbO_2/thép$) và thép có phủ màng Fe_3O_4 được tạo thành bằng phương pháp oxi hóa hóa học

($PbO_2/Fe_3O_4/ĐH/thép$) [12-14]. Trong phần trước [12], chúng tôi đã khảo sát điện thế kết tủa PbO_2 trong dung dịch chì nitrat, khả năng làm việc của điện cực $PbO_2/Fe_3O_4/ĐH/thép$ ở mật độ dòng kết tủa điện hóa xác định.

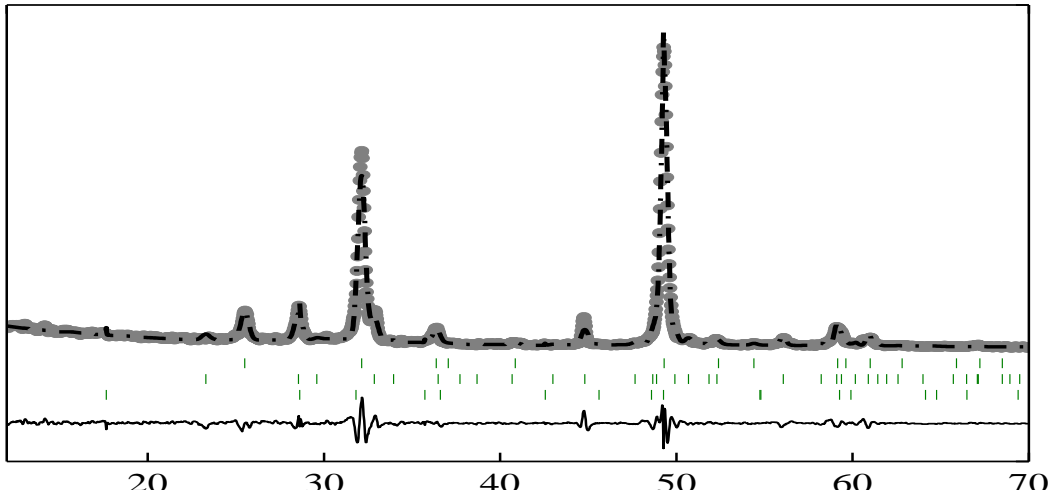
Bài báo này tiếp tục trình bày kết quả nghiên cứu hình thái, cấu trúc pha của lớp PbO_2 được kết tủa điện hóa từ dung dịch muối chì nitrat trên nền thép mềm phủ màng oxit Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp điện hóa, khi thay đổi mật độ dòng, nồng độ Pb^{2+} , nhiệt độ.

2. THỰC NGHIỆM

Quá trình kết tủa điện hóa được thực hiện trong bình chứa 500 ml dung dịch $Pb(NO_3)_2$ với hệ 3 điện cực: điện cực đối thép 316 kích thước 16 cm², 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 × 7 cm. Điện cực thép sau khi tẩy sạch dầu mỡ được tạo màng oxit bằng phương pháp điện hoá, rửa bằng nước cất, sấy khô và sử dụng keo epoxy giới hạn diện tích làm việc 1 cm². Quá trình áp dòng được thực hiện trên máy Potentiostat Autolab PGSTAT 30 (Hà Lan).

Nhiệt độ dung dịch được duy trì bằng thiết bị ổn nhiệt WEB 21282 GRM, độ chính xác ±0,5 °C. Trong quá trình kết tủa điện hóa, dung dịch được khuấy trộn bằng máy khuấy từ IKA (Đức).

Ảnh SEM bề mặt được chụp trên máy S4800-NIHE Hitachi (Nhật Bản). Phổ XRD được ghi trên máy SIMENS D5005 (BRUKER-Đức) với catốt Cu, bước sóng λ = 1,54056 Å.



Hình 1: Kết quả phân tích Rietveld trên mẫu.

— : Số liệu thu được từ thực nghiệm; : Kết quả tính; — — — : Sai số tính toán.
||| : Vị trí các đỉnh nhiễu xạ

Thành phần và tỉ lệ các pha trong mẫu được xác định theo phương pháp Rietveld [15], sử dụng chương trình FullProf [16]. Phổ tính toán được mô hình hóa và làm khớp với phổ XRD thu được từ thực nghiệm. Tỷ lệ của α-PbO₂ và β-PbO₂ trong mẫu được xác định với α-PbO₂ có dạng cấu trúc trực thoi, nhóm không gian *Pbcn*, các thông số mạng *a* = 4,947 Å, *b* = 5,951 Å và *c* = 5,497 Å. β-PbO₂ có dạng cấu trúc tứ phương, nhóm không gian *P4₂/mnm* với *a* = 4,958 Å và *c* = 3,388 Å. Ngoài ra, trong các mẫu còn khảo sát pha PbO (cấu trúc tứ phương, nhóm không gian *P4/nmm*, các thông số mạng *a* = 3,974 Å và *c* = 5,022 Å). Giá trị χ² và hệ số R_{wp} trong phương trình 1 và 2 đánh giá độ tin cậy của kết quả thu được.

$$\chi^2 = \sum_i w_i (I_i^{obs} - I_i^{calc})^2, w_i = \frac{1}{I_i^{obs}} \quad (1)$$

$$R_{wp} = (\sum w_i (I_i^{obs} - I_i^{calc})^2 / \sum w_i I_i^{obs^2})^{1/2} \quad (2)$$

Trong đó: *I_i^{obs}* là cường độ thu được từ thực nghiệm. *I_i^{calc}* là cường độ tính toán.

Kết quả xử lý Rietveld được đánh giá tốt khi χ² phải tiến dần đến 1 và hệ số R_{wp} ≤ 10 %.

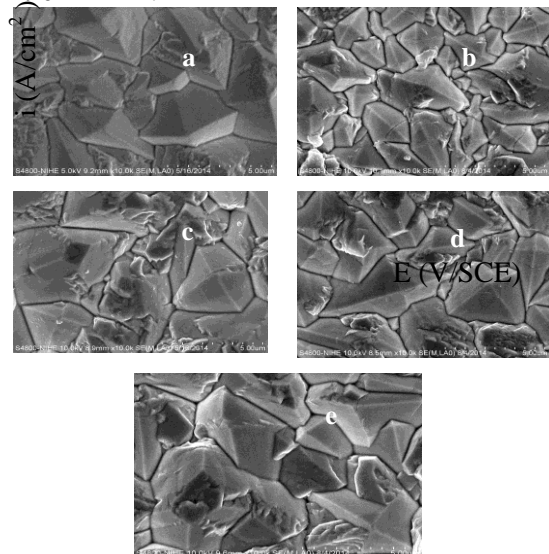
Màng oxit điện hóa (Fe₃O₄/ĐH) được tạo thành bằng cách phân cực thép trong dung dịch NaOH 480 g/L, nhiệt độ 45 °C, ở mật độ dòng 30 mA/cm², trong 40 phút [14].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tủa điện hóa PbO₂

3.1.1. Ảnh hưởng của mật độ dòng

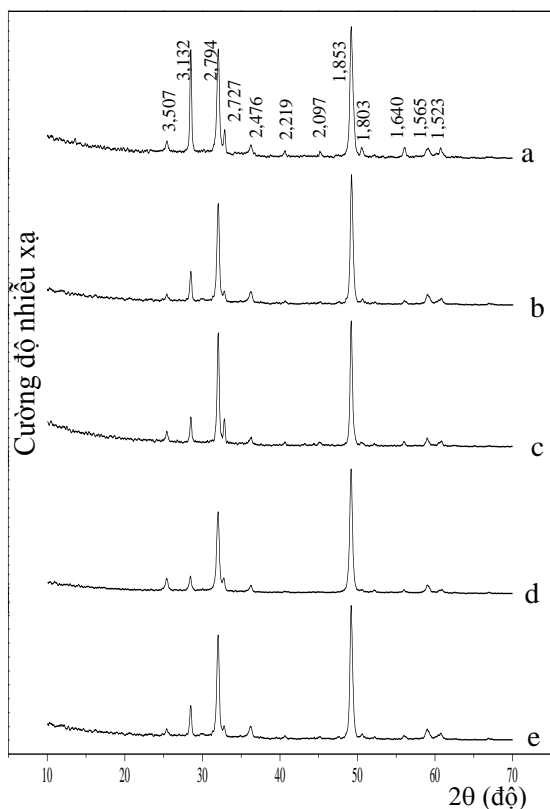
Mật độ dòng có ảnh hưởng lớn tới độ phản ứng, hình thái bề mặt và thành phần pha của PbO₂ tạo thành [10]. Hình thái bề mặt của lớp PbO₂ tổng hợp trên nền thép mềm có phủ màng oxit Fe₃O₄ ở mật độ dòng áp đặt 5, 10, 20, 30 và 40 mA/cm² được thể hiện trên hình 2.



Hình 2: Ảnh SEM bề mặt lớp PbO₂ tổng hợp trong dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,5M; nhiệt độ 30°C; pH = 4; mật độ dòng thay đổi (mA/cm²): a. 5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40

Kết quả cho thấy, hình dạng của PbO_2 gần như không bị ảnh hưởng bởi mật độ dòng tổng hợp, các tinh thể có dạng hình chóp.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu PbO_2 tổng hợp ở mật độ dòng khác nhau được trình bày ở hình 3. Các mẫu PbO_2 hình thành ở mật độ dòng 5, 10, 20, 30 và 40 mA/cm^2 đều xuất hiện vạch nhiễu xạ với cường độ mạnh tại $49,15^\circ$ ($d = 1,853$), $32,00^\circ$ ($d = 2,794$) và các vạch có cường độ yếu hơn tại $25,38^\circ$ ($d = 3,507$); $36,27^\circ$ ($d = 2,476$) đặc trưng cho $\beta\text{-PbO}_2$ [17], các vạch nhiễu xạ tại $28,48^\circ$ ($d = 3,132$); $32,81^\circ$ ($d = 2,727$); $40,63^\circ$ ($d = 2,219$) và $56,08^\circ$ ($d = 1,640$) đặc trưng cho $\alpha\text{-PbO}_2$, các vạch với cường độ thấp $59,00^\circ$ ($d = 1,565$); $60,77^\circ$ ($d = 1,523$); $43,10^\circ$ ($d = 2,097$); $50,57^\circ$ ($d = 1,803$) đặc trưng cho PbO (hình 3). Tuy nhiên, ở mật độ dòng tổng hợp thấp 5 mA/cm^2 các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho $\alpha\text{-PbO}_2$ và PbO xuất hiện với cường độ mạnh hơn (hình 3a).

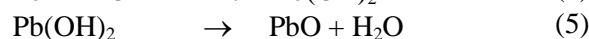
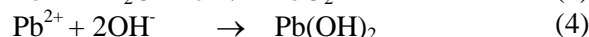


Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của lớp PbO_2 tổng hợp trong dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M, nhiệt độ 30°C ; pH = 4. Mật độ dòng (mA/cm^2): a. 5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40

Các kết quả tính thành phần tỷ lệ của $\alpha\text{-PbO}_2$ và $\beta\text{-PbO}_2$ bằng phương pháp Rietveld cho thấy ở mật độ dòng 5 mA/cm^2 hàm lượng $\alpha\text{-PbO}_2$ là 34,43 %, $\beta\text{-PbO}_2$ là 60,18 % và hàm lượng PbO là 5,39 %. Khi thay đổi mật độ dòng khảo sát tăng từ 10 đến 40

mA/cm^2 , hàm lượng $\alpha\text{-PbO}_2$ có xu hướng giảm và $\beta\text{-PbO}_2$ tăng lên. Ở mật độ dòng 10 mA/cm^2 , hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ là 71,55 %; $\alpha\text{-PbO}_2$ là 25,43 % và PbO là 3,02 %. Ở mật độ dòng 40 mA/cm^2 , hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ là 73,36 %; $\alpha\text{-PbO}_2$ là 23,20 % và PbO là 3,44 %. Như vậy, tăng mật độ dòng thì hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ tăng, ngoài các dạng thù hình của PbO_2 trên bề mặt bản cực còn có sự tạo thành của PbO .

Khi kết tủa điện hóa, PbO_2 và PbO có thể được hình thành trong dung dịch chì nitrat, pH = 4 [18, 19] theo phản ứng như sau:



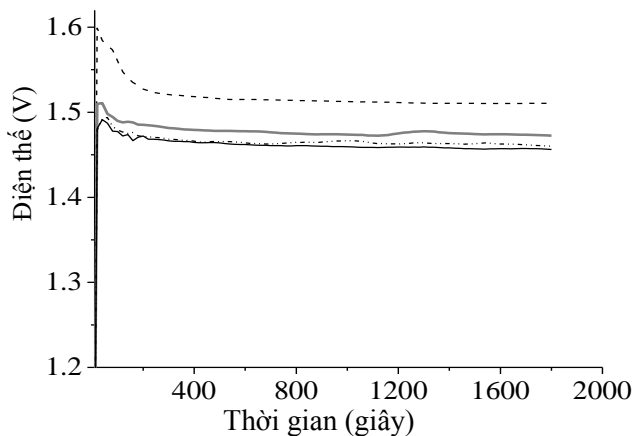
Với mật độ dòng tổng hợp lớn, tốc độ tạo thành PbO_2 tăng lên (phản ứng 3) dẫn đến nồng độ H^+ sinh ra ngay sát bề mặt điện cực cũng tăng lên làm thúc đẩy quá trình tạo thành $\beta\text{-PbO}_2$ [10]. Tuy nhiên ở mật độ dòng tổng hợp lớn (30 và 40 mA/cm^2), các tinh thể PbO_2 hình thành nhanh, bám dính với vật liệu nền kém là nguyên nhân gây hiện tượng bong, nứt ở phần mép ngoài của điện cực [19]. Do đó, để tạo lớp PbO_2 bám dính tốt với vật liệu nền và hàm lượng PbO thấp, trong các khảo sát tiếp theo chúng tôi chọn mật độ dòng là 10 mA/cm^2 .

3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

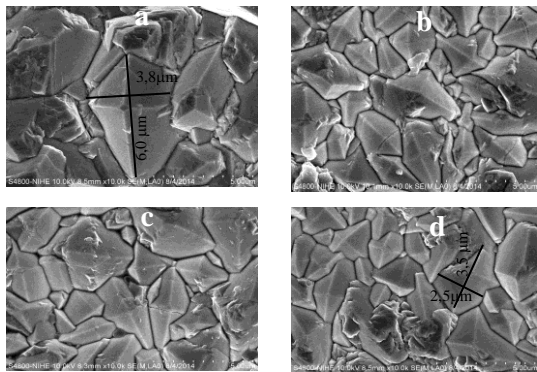
Nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ trong dung dịch có ảnh hưởng lớn đến độ dẫn điện của dung dịch điện ly, hình thái và thành phần pha của PbO_2 tạo thành [10, 18]. Vì vậy, chúng tôi khảo sát sự hình thành của PbO_2 trong các dung dịch có nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ thay đổi: 0,25; 0,5; 0,75 và 1 mol/L. Sự biến đổi điện thế theo thời gian của quá trình tổng hợp PbO_2 được thể hiện trên hình 4. Nhìn chung, các đường biến đổi thế có dạng tương tự nhau, trong khoảng 1,45 V/SCE đến 1,51V/SCE. Đầu tiên, điện thế tăng mạnh về phía dương tương ứng với quá trình tích tụ lớp điện kép của ion Pb^{2+} , sau đó điện thế đạt giá trị ổn định 1,51; 1,48; 1,46 và 1,45V/SCE tương ứng với quá trình tổng hợp PbO_2 ở nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ là 0,25; 0,5; 0,75 và 1 mol/L.

Hình thái của lớp oxit tổng hợp ở nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ khác nhau được thể hiện trên hình ảnh SEM (hình 5). Kết quả cho thấy, ở nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol/L các tinh thể PbO_2 có dạng hình chóp xấp xỉ chặt chẽ, kích thước tinh thể lớn nhất là $6,0 \mu\text{m} \times 3,8 \mu\text{m}$ (hình 5a). Khi tăng nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ từ 0,5 mol/L đến 1 mol/L các tinh thể hình chóp với kích thước nhỏ hơn được hình thành. Ở

nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 mol/L kích thước tinh thể giảm còn là $3,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ (hình 5b, 5c, 5d).



Hình 4: Sự biến đổi điện thế theo thời gian của điện cực thép/ Fe_3O_4 , 10 mA/cm^2 , 30 °C; pH = 4; nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mol/L):
 ----: 0,25;: 0,5; -.-.-: 0,75; —: 1



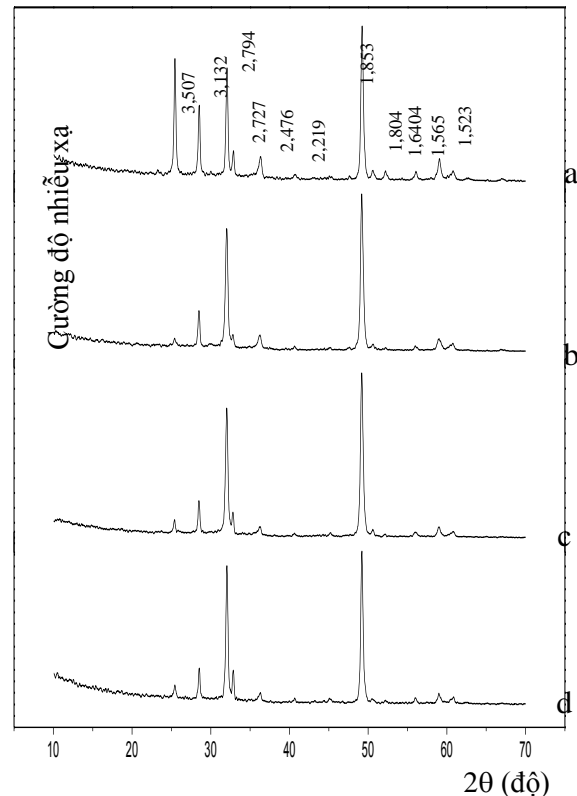
Hình 5: Ảnh SEM bề mặt lớp PbO_2 , ở 30 °C; pH = 4; 10 mA/cm^2 ; dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ (mol/L): a. 0,25; b. 0,5; c. 0,75; d. 1,0

Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu PbO_2 hình thành ở nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,25; 0,5; 0,75 và 1 mol/L đều xuất hiện vạch nhiễu xạ tại $49,15^\circ$ ($d = 1,853$); $32,00^\circ$ ($d = 2,794$); $25,38^\circ$ ($d = 3,507$) và $36,27^\circ$ ($d = 2,476$) đặc trưng $\beta\text{-PbO}_2$.

Bên cạnh đó, trên phổ cũng xuất hiện các vạch nhiễu xạ tại $28,48^\circ$ ($d = 3,132$); $32,81^\circ$ ($d = 2,727$) và $56,08^\circ$ ($d = 1,640$) đặc trưng cho $\alpha\text{-PbO}_2$ và các vạch $59,00^\circ$ ($d = 1,565$); $60,77^\circ$ ($d = 1,523$); $50,57^\circ$ ($d = 1,804$) đặc trưng cho PbO (hình 6). Tuy nhiên, ở nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 mol/L các vạch đặc trưng cho $\alpha\text{-PbO}_2$ và PbO xuất hiện nhiều hơn với cường độ mạnh hơn (hình 6a).

Các kết quả tính thành phần pha cho thấy khi nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ trong dung dịch là 0,25 mol/L hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ thấp nhất là 67,24 %; $\alpha\text{-PbO}_2$ là 29,17 %; hàm lượng PbO cao nhất là 3,59 %. Khi

nồng độ thay đổi $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 đến 1 mol/L, hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ không thay đổi nhiều, dao động từ 71,55 % đến 77,56 %, hàm lượng PbO từ 2,03 % đến 3,02 %. Như vậy, khi tăng nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ trong dung dịch điện ly, hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ có xu hướng tăng, còn hàm lượng PbO có xu hướng giảm, kích thước các tinh thể PbO_2 tạo thành giảm.



Hình 6: Giản đồ nhiễu xạ tia X của lớp PbO_2 ; pH = 4; 10 mA/cm^2 ; dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ (mol/L): a.0,25; b. 0,5; c. 0,75; d. 1,0

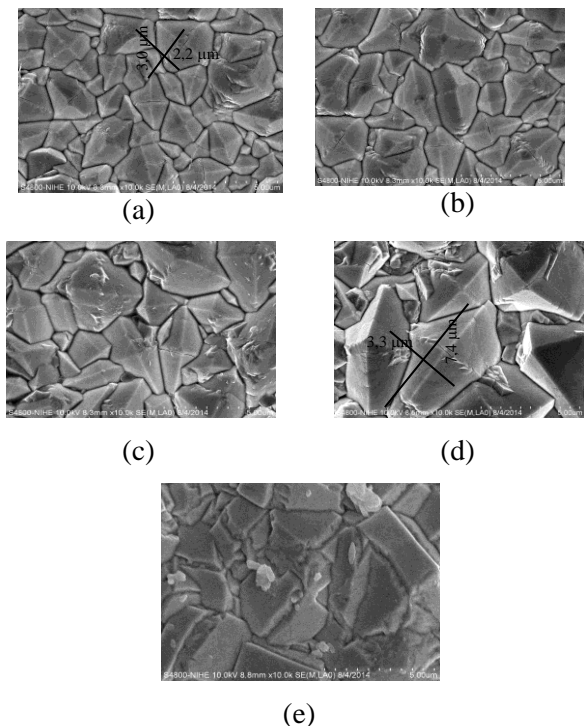
Để thuận lợi cho quá trình kết tủa điện hóa ở nhiệt độ thấp, tránh sự kết tinh của $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, hàm lượng PbO nhỏ, chúng tôi chọn dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ 0,75 mol/L cho các khảo sát tiếp theo.

3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến tốc độ của các phản ứng 3÷5, ảnh hưởng đến hình thái, thành phần pha của lớp PbO_2 tạo thành [10]. Vì vậy, chúng tôi khảo sát sự hình thành lớp oxit ở các giá trị nhiệt độ dung dịch điện ly khác nhau: 15; 20; 30; 40 và 50 °C. Hình thái của lớp oxit tổng hợp được ở các nhiệt độ khác nhau thể hiện trên hình 7.

Kết quả cho thấy, ở nhiệt độ thay đổi từ 15 đến 40 °C các tinh thể PbO_2 đều có dạng hình chóp, kích thước các tinh thể có xu hướng tăng khi nhiệt độ tăng (hình 7a- 7d). Trong điều kiện nhiệt độ thấp 15 °C các tinh thể hình thành với kích thước lớn nhất là

$3,0 \mu\text{m} \times 2,2 \mu\text{m}$ (hình 7a), còn 40°C là $7,4 \mu\text{m} \times 3,3 \mu\text{m}$ (hình 7 d). Đặc biệt, ở nhiệt độ 50°C các tinh thể PbO_2 có dạng hình phiến, nứt vỡ (hình 7e).

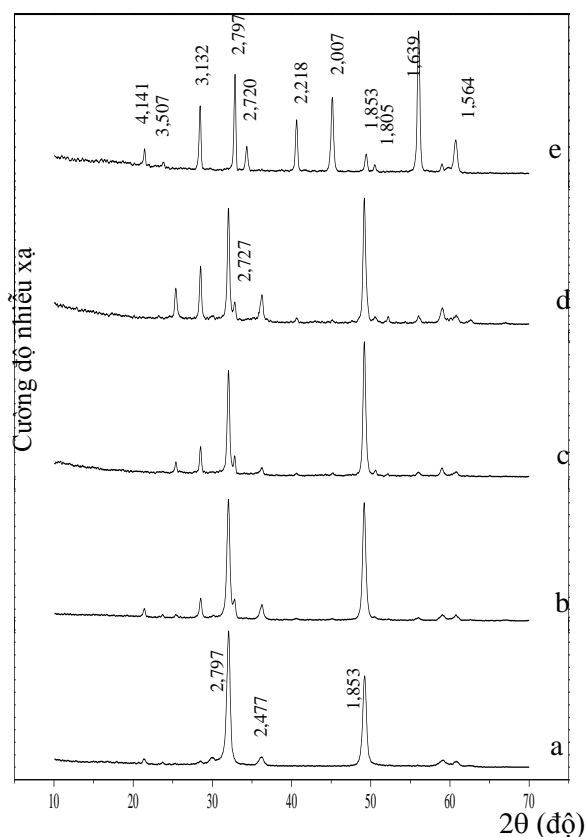


Hình 7: Ảnh SEM bề mặt lớp PbO_2 ; dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,75 mol/L; pH = 4; 10 mA/cm^2 ; nhiệt độ: ($^\circ\text{C}$): a. 15; b. 20; c. 30; d. 40; e. 50

Kết quả xác định cấu trúc pha bằng nhiễu xạ tia X cho thấy mẫu PbO_2 hình thành ở 15°C chỉ xuất hiện các vạch nhiễu xạ với cường độ mạnh tại 32° ($d = 2,797$); $49,41^\circ$ ($d = 1,843$); vạch có cường độ yếu hơn tại $36,19^\circ$ ($d = 2,477$) đặc trưng cho $\beta\text{-PbO}_2$ (hình 8a), hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ đạt tới 82,44 % và hàm lượng $\alpha\text{-PbO}_2$ là 14,92 %. Khi nhiệt độ tăng trên giản đồ xuất hiện thêm các vạch nhiễu xạ tại $28,48^\circ$ ($d = 3,132$); $32,81^\circ$ ($d = 2,727$) đặc trưng cho $\alpha\text{-PbO}_2$ (hình 8b-8d), hàm lượng $\alpha\text{-PbO}_2$ tăng lên 21,47 % và 37,21 % tương ứng với nhiệt độ tổng hợp 30°C và 40°C . Với nhiệt độ tổng hợp 50°C , trên giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ xuất hiện các pic đặc trưng cho $\alpha\text{-PbO}_2$ và các pic đặc trưng cho PbO (hình 8e), hàm lượng $\alpha\text{-PbO}_2$ đạt tới 91,93 %, PbO là 3,74 %.

Như vậy, khi nhiệt độ tăng, kích thước tinh thể tạo thành tăng, tỉ lệ tạp chất PbO tăng, hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ giảm, hàm lượng $\alpha\text{-PbO}_2$ mạnh. Đã nghiên cứu hình thái, thành phần pha của lớp PbO_2 kết tủa điện hóa khi thay đổi nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, nhiệt độ của dung dịch điện ly ở pH = 4, trên các vật liệu nền thép có phủ màng oxit tạo thành bằng phương pháp oxi hóa điện hóa. Khi nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ thay đổi từ 0,25 mol/L đến 1 mol/L thành phần pha của lớp PbO_2 thay đổi, lớp PbO_2 hình thành chủ yếu ở dạng

$\beta\text{-PbO}_2$ và một phần $\alpha\text{-PbO}_2$ với dạng tinh thể hình chóp, kích thước không đồng đều, sắp xếp chặt chẽ trên các vật liệu nền. Hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ tăng khi nồng độ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ khảo sát tăng. Nhiệt độ của dung dịch điện ly cũng có ảnh hưởng mạnh đến thành phần của $\beta\text{-PbO}_2$ và $\alpha\text{-PbO}_2$ trong lớp PbO_2 kết tủa điện hóa. Khi nhiệt độ tăng, hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ giảm và hàm lượng $\alpha\text{-PbO}_2$. Ở nhiệt độ 15°C , hàm lượng $\beta\text{-PbO}_2$ đạt 81,87 %, $\alpha\text{-PbO}_2$ là 14,62 %. Ở nhiệt độ 50°C chủ yếu $\alpha\text{-PbO}_2$ hình thành, chiếm 91,93 %, $\beta\text{-PbO}_2$ chỉ chiếm 4,33 %.



Hình 8: Giản đồ nhiễu xạ tia X của lớp PbO_2 tổng hợp trong dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,75 mol/L; pH = 4. $i = 10 \text{ mA/cm}^2$; ở nhiệt độ thay đổi ($^\circ\text{C}$): a. 15; b. 20; c. 30; d. 40; e. 50

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cardarelli. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, Springer, 573 (2008).
2. Shahram Ghasemi, Hassan Karami, Mir Fazlollah Mousavi, Mojtaba Shamsipur. *Synthesis and morphological investigation of pulsed current formed nano-structured lead dioxide*. *Electrochemistry communications*, **7(12)**, 1257-1264 (2005).
3. A. B. Velichenko, D. V. Girenko, F. I. Danilov. *Mechanism of Lead dioxide electrodeposition*,

- Journal of electroanalytical chemistry, **405**, 127-132 (1996).
4. Sheila M. Wong, Luisa M. Brantes. *Lead electrodeposition from very alkaline media*, Electrochimica Acta, **51**, 619-626 (2005).
 5. Yusairie Mohd, Derek Pletcher. *The fabrication of lead dioxide layer on a titanium substrate*, Electrochimica acta, **52(3)**, 786-793 (2006).
 6. Philippe Perret, Zohreh Khani, thierry Brousse, Daniel Be'langer, Daniel Guay. *Carbon/PbO₂ asymmetric electrochemical capacitor based on metansunfonic acid electrolyte*, Electrochimica Acta, **56(24)**, 8122-8128 (2011).
 7. Buming Chen, Zhongcheng Guo, Hui Huang, Xianwan Yan Yuandong Cao. *Morphology of alpha-lead dioxide electrodeposition on aluminum substrate electrode*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **20**, 97-103 (2010).
 8. N. Mohammadi, M. Yari, S. R. Allahkaram. *Characterization of PbO₂ coating electrodeposited onto stainless steel 316L substrate for using as PEMFC's bipolar plates*, Surface and Coatings Technology, **236**, 341-346 (2013).
 9. 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).
 10. S. Tabat, A. Nowacki and B. Szczesniak. *Structure and properties of electrochemically active thin PbO₂ films for reserve batteries*, Journal of power sources, **31(1-4)**, 339-348 (1990).
 11. A. B. Velichenko, V. A. Knysh, T. V. Luk'yanenko, Yu. A. Velichenko, D. Devilliers. *Electrodeposition PbO₂-TiO₂ and PbO₂-ZrO₂ and its physicochemical properties*, Materials Chemistry and Physics, **131(3)**, 686-693 (2012).
 12. Ngô Thị Lan, Doãn Anh Tú, Nguyễn Văn Kỳ, Đinh Thị Mai Thanh. *Tổng hợp và nghiên cứu hình thái, tính chất của lớp phủ PbO₂ kết tủa điện hóa trên nền thép mềm và khả năng ứng dụng làm điện cực trong pin chì dự trữ*, Tạp chí Hóa học, **53(4)** (2015).
 13. 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 (2015).
 14. 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).
 15. Rietveld H. M. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures* Journal of Applied Crystallography, **2**, 65-71 (1969).
 16. Rodriguez-Carvajal. *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B: Condensed Matter, **192(1-2)**, 55-69 (1993).
 17. International Center for Diffraction Data. *Powder diffraction file, alphabetical index, inorganic phases* (1984).
 18. J. P. Carr, N. A. Hampson. *The lead dioxide electrode*, Chemical Reviews, **72(6)**, 679-702 (1972).
 19. Lê Tự Hải, Trương Công Đức, Trần Văn Thắm, *Nghiên cứu quá trình kết tủa PbO₂ trên nền grafit bằng phương pháp oxi hóa anot ion Pb²⁺ trong dung dịch Pb(NO₃)₂*, Tạp chí Khoa học Công nghệ, Đại học Đà Nẵng **5(28)**, 69-75 (2008).

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.