

ẢNH HƯỞNG CỦA HÌNH THÁI, CẤU TRÚC PHA CỦA LỚP PbO_2 KẾT TỦA ĐIỆN HÓA TRÊN NỀN THÉP ĐẾN KHẢ NĂNG LÀM VIỆC CỦA ĐIỆN CỰC PbO_2 TRONG PIN CHÌ DỰ TRỮ

Ngô Thị Lan^{1,3}, Doãn Anh Tú², Lương Trung Sơn¹, 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 27-01-2016; Chấp nhận đăng 10-6-2015

Abstract

In this work, the effects of morphology, phase composition of PbO_2 layers on mild steel covered by Fe_3O_4 film were tested as the role of positive electrodes of lead acid reserve battery $Pb|H_2SiF_6|PbO_2$. Different parameters such as current density, concentration of lead nitrate, ion H^+ , temperature of electrolyte were optimized to obtain higher capacity of these electrodes. Maximum capacity was observed when the electrolyte contained 0.75 mol/L $Pb(NO_3)_2$, 10^{-3} mol/L ion H^+ , current density of 10 mA/cm², 20 °C. At the current density of 40 mA/cm², the open circuit voltage was 1840 mV and the maximum voltage was 1720 mV.

Keywords. Electrodeposition, PbO_2 , Fe_3O_4 film, reserve battery.

1. MỞ ĐẦU

Trong các nguồn điện chì dự trữ, điện cực dương PbO_2 và điện cực âm là Pb tinh khiết [1, 2]. Điện cực dương thường được tổng hợp bằng cách kết tủa điện hóa PbO_2 trên nền thép không gỉ [3], niken [4], sắt mạ niken [2], hoặc nền thép có phủ màng oxit [5,6] từ nhiều loại dung dịch muối chì khác nhau như chì nitrat [2], chì plumbat [3], chì metaxsunfonat [7,8], chì axetat, chì peclorat [4]... Khi thay đổi thành phần dung dịch tổng hợp PbO_2 , nồng độ dung dịch, mật độ dòng, nhiệt độ thì khả năng làm việc của các điện cực thay đổi [4]. Tùy theo mục đích sử dụng và điều kiện thử nghiệm như: dung dịch điện ly, nhiệt độ thử nghiệm mà điện cực PbO_2 làm việc trong pin có thể cung cấp cường độ dòng và điện thế và sức điện động khác nhau [9, 10].

Trong nghiên cứu trước [11], chúng tôi đã khảo sát hình thái, cấu trúc pha của lớp PbO_2 trên nền thép mềm phủ màng oxit Fe_3O_4 tạo thành bằng phương pháp oxi hóa điện hóa Fe trong môi trường kiềm ($PbO_2/Fe_3O_{4DH}/Fe$) bằng việc kết tủa điện hóa từ dung dịch muối chì nitrat khi thay đổi mật độ dòng, nồng độ Pb^{2+} , nhiệt độ của dung dịch kết tủa điện hóa. Bài báo này tiếp tục xem xét những ảnh hưởng của hình thái, cấu trúc pha của lớp PbO_2 khi thay đổi các điều kiện kết tủa điện hóa đến khả năng làm của

điện cực $PbO_2/Fe_3O_{4DH}/Fe$ 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 $Pb(NO_3)_2$ 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. 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. 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 $\pm 0,5$ °C. Điện lượng trong quá trình kết tủa điện hóa PbO_2 được duy trì không đổi 18 C/cm². Nồng độ ion H^+ được duy trì bằng cách bơm tuần hoàn dung dịch kết tủa điện hóa qua ngăn chứa PbO.

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). Ảnh của mẫu sau khi cắt xác định độ bám dính được chụp trên máy Microscope 06EGS89500.

Kết quả phân tích thành phần và tỉ lệ các pha trong mẫu PbO₂ được xác định theo phương pháp

Rietveld, sử dụng chương trình FullProf [12, 13] được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích tỷ lệ các pha trong mẫu PbO₂ tổng hợp từ dung dịch Pb(NO₃)₂ khi thay đổi mật độ dòng áp đặt, nồng độ Pb(NO₃)₂, nhiệt độ dung dịch điện ly và nồng độ theo phương pháp Rietveld

Điều kiện tổng hợp PbO ₂					Số liệu phân tích của mẫu PbO ₂		
Mật độ dòng tổng hợp (mA/cm ²)	Thời gian tổng hợp (sec)	Nồng độ Pb ²⁺ (mol/L)	Nhiệt độ (°C)	Nồng độ H ⁺ (mol/L)	β-PbO ₂ (%)	α-PbO ₂ (%)	PbO (%)
5	3600	0,50	30	10 ⁻⁴	60,18	34,43	5,39
10	1800				71,55	25,43	3,02
20	900				79,21	17,15	3,64
30	600				73,28	23,21	3,41
40	450				73,36	23,20	3,44
10	1800	0,25	30	10 ⁻⁴	67,24	29,17	3,59
		0,50			71,55	25,43	3,02
		0,75			75,71	21,47	2,82
		1,00			77,56	20,41	2,03
10	1800	0,75	15	10 ⁻⁴	82,44	14,92	2,64
			20		79,64	17,15	3,21
			30		75,71	21,47	2,82
			40		60,16	37,21	2,63
			50		4,33	91,93	3,74
10	1800	0,75	20	10 ⁻⁴	79,64	17,15	3,21
				10 ^{-3,5}	81,87	15,52	2,61
				10 ⁻³	82,65	14,85	2,50
				10 ^{-2,5}	85,03	12,61	2,36
				10 ⁻²	86,09	11,48	2,43

Phần thử nghiệm đánh giá chất lượng phóng điện của điện cực PbO₂/Fe₃O_{4DH}/thép được thực hiện trên máy đo điện hóa đa năng IVIUM technologies. Phép đo điện thế có độ chính xác ±1 mV. Bình phóng điện có kích thước dài × rộng × cao: 38 mm × 9 mm × 28 mm. Điện cực dương PbO₂ và điện cực âm Pb có cùng kích thước 33 mm × 23 mm. Điện cực âm chì tinh khiết, có khối lượng Pb là 0,4±0,02 gam được mạ trên nền thép có cùng kích thước với điện cực dương từ dung dịch có thành phần 225 gam Pb(BF₄)₂, 12 gam HBF₄, 70 gam H₃BO₃, mật độ dòng 1 A/dm² [14].

Dung dịch điện ly H₂SiF₆ 42 % 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 cm², đường kính lỗ 1,5 mm. Nhiệt độ thử nghiệm 25 °C.

Cường độ dòng điện trong suốt quá trình phóng điện được duy trì không đổi 40±1 mA/cm². Điện thế

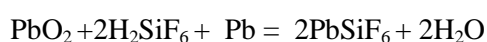
phóng điện nhỏ nhất của một pin gồm 1 điện cực âm và 1 điện cực dương trong điều kiện dung dịch chất điện ly được dùng dư là 1650 mV. Thời gian pin phóng điện duy trì điện thế trên mức điện thế 1650 mV (t_{1650mV}) được tính là thời gian làm việc của pin.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

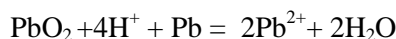
3.1. Ảnh hưởng của mật độ dòng kết tủa điện hóa đến khả năng làm việc của điện cực tổng hợp

Điện cực PbO₂/Fe₃O_{4DH}/thép tổng hợp ở mật độ dòng áp đặt 5, 10; 20; 30; 40 mA/cm² được sử dụng làm anốt trong pin dự trữ.

Phản ứng trong pin xảy ra như sau:



Hay



Điện thế phóng điện theo thời gian của các điện cực được thể hiện trên hình 1, sức điện động (E_{pin}),

điện thế phóng điện cực đại (U_{max}) và thời gian phóng điện (t_{1650mV}) được thể hiện trong bảng 2.

Kết quả cho thấy, khi mật độ dòng áp đặt tăng từ 5 mA/cm² đến 40 mA/cm² sức điện động và điện thế cực đại tăng. Ở mật độ dòng tổng hợp 5 mA/cm², sức điện động của pin đạt 1812 mV, điện thế phóng điện cực đại đạt 1678 mV. Khi mật độ dòng tổng hợp tăng lên 20 mA, sức điện động của pin tăng lên 1830 mV, điện thế cực đại có giá trị tương ứng là 1687 mV.

Ở mật độ dòng tổng hợp là 30 mA/cm² và 40 mA/cm², các thông số làm việc của điện cực khác nhau không nhiều, sức điện động của pin đạt 1833 mV, điện thế cực đại là 1698 mV và 1699 mV. Sức điện động và điện thế của pin có thể bị ảnh hưởng bởi hàm lượng tạp chất PbO, Pb₂O₃ trong lớp PbO₂ [15,16]. Khi hàm lượng PbO, Pb₂O₃ trong mẫu tăng, chỉ số x trong PbO_x giảm, làm giảm số điện tích trao đổi (n) theo phương trình Nerst [7,16] và làm giảm sức điện động của pin

$$E_{pin} = E_{pin}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H^+})^4}{(a_{Pb^{2+}})^2} \quad (3)$$

Trong đó:

R là hằng số khí lý tưởng

T là nhiệt độ thử nghiệm

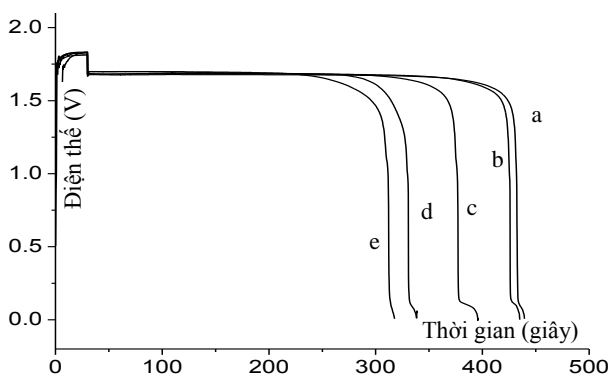
n là số điện tích trao đổi

E_{pin}^0 là sức điện động tiêu chuẩn của pin

E_{pin} là sức điện động của pin đo ở điều kiện thí nghiệm.

a_{H^+} là hoạt độ của ion H⁺

$a_{Pb^{2+}}$ là hoạt độ của ion Pb²⁺.



Hình 1: Kết quả phóng điện của điện cực PbO₂/Fe₃O_{4DH}/thép tổng hợp từ dung dịch chứa 0,5 mol/L Pb(NO₃)₂; 10⁻⁴ mol/L H⁺, nhiệt độ 30 °C; mật độ dòng tổng hợp (mA/cm²): (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40

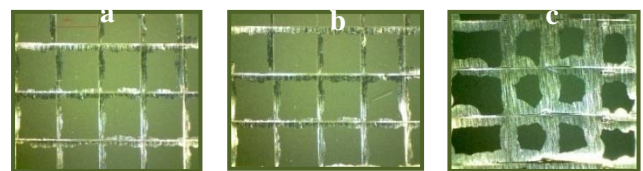
PbO có điện trở của lớn [16], do đó lớp PbO₂ lẫn PbO có thể làm điện trở nội của điện cực tăng và làm giảm điện thế phóng điện của pin.

Bảng 2: Số liệu phóng điện của điện cực PbO₂/Fe₃O_{4DH}/thép tổng hợp ở điều kiện mật độ dòng thay đổi

Mật độ dòng tổng hợp (mA)	Thông số làm việc của pin		
	Sức điện động E _{pin} (mV)	Điện thế cực đại U _{max} (mV)	Thời gian phóng điện t _{1650mV} (giây)
5	1812	1678	342
10	1825	1684	340
20	1830	1687	296
30	1833	1698	258
40	1833	1699	223

Khi tăng mật độ dòng tổng hợp PbO₂, thời gian phóng điện của điện cực giảm (bảng 2). Ở mật độ dòng tổng hợp thấp 5 và 10 mA/cm², thời gian làm việc của điện cực là 342 và 340 giây, sau đó giảm nhanh khi hoạt chất trên cực dương đã phản ứng gần hết (hình 1a, 1b). Khi mật độ dòng tổng hợp tăng lên 40 mA/cm² thời gian đạt là 223 giây (hình 1d). Một phần PbO₂ chưa phản ứng hết bị bong và rơi xuống đáy hộp phóng quan sát được trong quá trình phóng điện.

Kết quả thử nghiệm độ bám dính của lớp PbO₂ trên vật liệu nền cho thấy, ở mật độ dòng tổng hợp thấp 5 mA/cm² và 10 mA/cm² lớp PbO₂ có độ bám dính của tốt, PbO₂ chỉ bị bong tróc dọc theo vị trí dao cắt với diện tích bong khoảng 10-15 % (hình 2a, 2b).



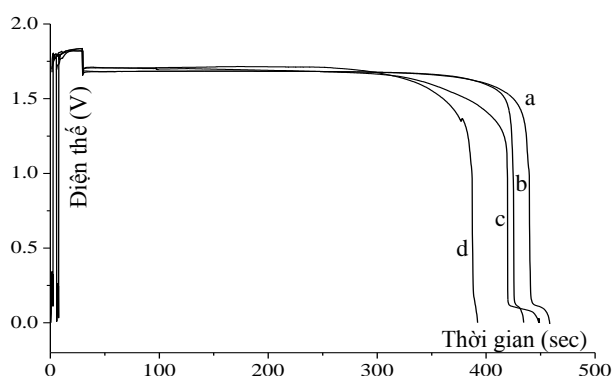
Hình 2: Ảnh bề mặt sau khi thử nghiệm độ bám dính của điện cực PbO₂/Fe₃O_{4DH}/thép tổng hợp ở mật độ dòng tổng hợp khác nhau (mA/cm²): (a) 5, (b) 10, (c) 40

Khi mật độ dòng tổng hợp 40 mA/cm², lớp PbO₂ bong đến khoảng 60 % diện tích thử nghiệm (hình 2c). Như vậy, khi kết tủa PbO₂ ở mật độ dòng lớn (40 mA/cm²) độ bám dính của lớp PbO₂ với vật liệu nền kém, các tinh thể PbO₂ hình thành nhanh, liên kết với nhau không chặt chẽ [5, 8], dễ bị bong trong quá trình phóng điện làm giảm thời gian phóng điện của điện cực.

Để tạo lớp PbO₂ bám dính tốt với vật liệu nền và hàm lượng tạp chất PbO thấp, trong phân khảo sát tiếp theo chúng tôi chọn mật độ dòng tổng hợp là 10 mA/cm².

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ $Pb(NO_3)_2$ trong dung dịch kết tủa điện hóa đến khả năng làm việc của điện cực tổng hợp

Điện cực $PbO_2/Fe_3O_{4DH}/thép$ tổng hợp trong dung dịch $Pb(NO_3)_2$ có nồng độ là 0,25; 0,5; 0,75 và 1,0 mol/L được phóng điện thử nghiệm. Điện thế phóng điện của các điện cực theo thời gian được thể hiện trên hình 3. Sức điện động, điện thế phóng điện cực đại và thời gian phóng điện được thể hiện trong bảng 3. Kết quả cho thấy, khi nồng độ dung dịch $Pb(NO_3)_2$ tăng từ 0,25 mol/L đến 1,0 mol/L sức điện động và điện thế phóng điện của pin tăng nhẹ, hàm lượng $\alpha-PbO_2$ giảm và hàm lượng $\beta-PbO_2$ tăng (bảng 1). Ở nồng độ $Pb(NO_3)_2$ 0,25 mol/L, sức điện động của pin đạt 1821 mV và điện thế làm việc lớn nhất là 1684 mV. Khi nồng độ $Pb(NO_3)_2$ trong dung dịch là 1,0 mol/L, sức điện động của pin tăng là 1837 mV, điện thế cực đại đạt 1716 mV (hình 3a, 3d). Về mặt lý thuyết, sự thay đổi của hàm lượng $\alpha-PbO_2$ và $\beta-PbO_2$ trong lớp PbO_2 có thể ảnh hưởng đến khả năng làm việc của pin, ở nhiệt độ 25°C thế điện cực (E°) của $\alpha-PbO_2$ là 1698 mV, thế điện cực của $\beta-PbO_2$ là 1690 mV [1,15]. Tuy nhiên, dạng $\alpha-PbO_2$ có khả năng hoạt động kém hơn so với $\beta-PbO_2$ [1] do các tinh thể $\alpha-PbO_2$ tỷ khối 9,8 g/cm³, lớn hơn so với dạng $\beta-PbO_2$ là 9,67 g/cm³, vì vậy dạng $\alpha-PbO_2$ có cấu trúc chặt chẽ hơn, diện tích bề mặt nhỏ hơn dạng $\beta-PbO_2$ [1, 15].



Hình 3: Kết quả phóng điện của điện cực $PbO_2/Fe_3O_{4DH}/thép$ tổng hợp từ dung dịch 10^{-4} mol/L H^+ ; nhiệt độ 30 °C; $i = 10$ mA/cm²; nồng độ $Pb(NO_3)_2$ thay đổi (mol/L): (a) 0,25, (b) 0,5, (c) 0,75, (d) 1,00

Bên cạnh đó kích thước tinh thể PbO_2 giảm khi nồng độ $Pb(NO_3)_2$ tăng từ 0,25 mol/L đến 1 mol/L [7] làm tăng diện tích hoạt động của bề mặt điện cực, do đó làm tăng điện thế phóng điện và điện thế phóng điện cực đại của pin.

Bảng 3: Số liệu phóng điện của điện cực PbO_2 tổng hợp ở điều kiện nồng độ $Pb(NO_3)_2$ thay đổi

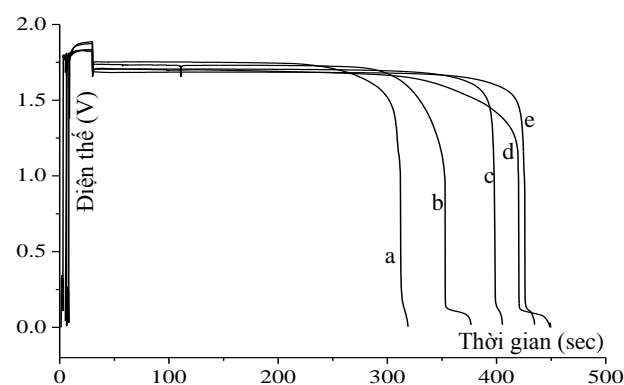
Nồng độ $Pb(NO_3)_2$ (mol/L)	Thông số làm việc của điện cực		
	Sức điện động E_{pin} (mV)	Điện thế cực đại U_{max} (mV)	Thời gian phóng điện t_{1650mV} (sec)
0,25	1821	1684	336
0,50	1825	1 684	340
0,75	1835	1711	290
1,00	1837	1716	286

Để thu được lớp PbO_2 có hàm lượng tạp chất nhỏ, định hướng tạo thành $\beta-PbO_2$, quá trình kết tủa điện hóa thuận lợi khi thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau và tránh sự kết tinh $Pb(NO_3)_2$ ở nhiệt độ thấp, chúng tôi chọn dung dịch $Pb(NO_3)_2$ nồng độ 0,75 mol/L cho các khảo sát tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch kết tủa điện hóa đến khả năng làm việc của điện cực tổng hợp

Điện cực $PbO_2/Fe_3O_{4DH}/thép$ được tổng hợp từ dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,75 mol/L, nhiệt độ dung dịch thay đổi 15; 20; 30; 40 và 50 °C được phóng điện thử nghiệm. Điện thế phóng điện của các điện cực theo thời gian được thể hiện trên hình 4, sức điện động, điện thế phóng điện cực đại và thời gian phóng điện được thể hiện trong bảng 4.

Kết quả cho thấy, khi nhiệt độ dung dịch kết tủa điện hóa tăng sức điện động và điện thế phóng điện của pin giảm.



Hình 4: Kết quả phóng điện của điện cực $PbO_2/Fe_3O_{4DH}/thép$ tổng hợp từ dung dịch 0,75 mol/L $Pb(NO_3)_2$; 10^{-4} mol/L H^+ ; $i = 10$ mA/cm²; nhiệt độ dung dịch (°C) (a) 15, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50

Ở nhiệt độ dung dịch kết tủa điện hóa thấp 15 °C, sức điện động của pin đạt 1887 mV, điện thế làm việc lớn nhất đạt 1743 mV. Khi nhiệt độ dung dịch

tăng lên 20 °C sức điện động đạt 1875 mV, điện thế làm việc lớn nhất đạt 1737 mV. Tuy nhiên khi tăng nhiệt dung dịch điện ly lên 50 °C, sức điện động của pin đạt 1827 mV và điện thế cực đại là 1688 mV (hình 4d). Kích thước tinh thể PbO₂ giảm khi giảm nhiệt độ của dung dịch điện ly [7], làm tăng diện tích của bề mặt điện cực, vì vậy làm tăng điện thế phóng điện và điện thế phóng điện cực đại của pin.

Bảng 4: Số liệu phóng điện của điện cực PbO₂ tổng hợp khi nhiệt độ dung dịch thay đổi

Nhiệt độ dung dịch (°C)	Thông số làm việc của pin		
	Sức điện động E _{pin} (mV)	Điện thế cực đại U _{max} (mV)	Thời gian phóng điện t _{1650mV} (giây)
15	1887	1743	246
20	1875	1737	278
30	1835	1711	290
40	1833	1707	331
50	1828	1688	342

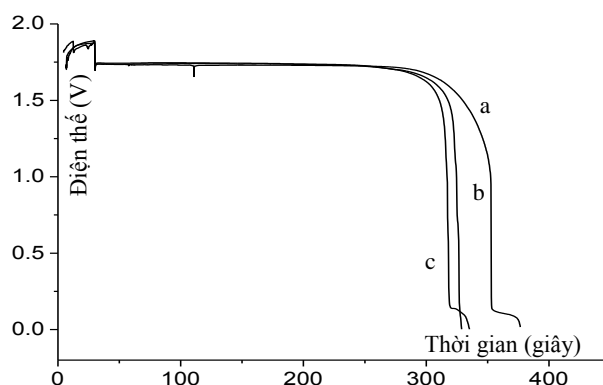
Như vậy, điện cực có hàm lượng β-PbO₂ cao được tạo thành trong điều kiện kết tủa điện hóa ở nhiệt độ thấp có khả năng làm việc tốt hơn điện cực thành phần α-PbO₂ lớn, được tạo thành ở nhiệt độ cao. Sự chênh lệch khả năng phóng điện của các điện cực tổng hợp ở nhiệt độ 15 và 20 khác nhau không nhiều. Để thuận lợi cho các khảo sát tiếp theo chúng tôi chọn nhiệt độ dung dịch để kết tủa điện hóa PbO₂ là 2 °C.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ ion H⁺ trong dung dịch kết tủa điện hóa đến khả năng làm việc của điện cực tổng hợp

Điện cực PbO₂/Fe₃O₄DH/thép được tổng hợp trong dung dịch chứa 0,75 mol/L Pb(NO₃)₂, nhiệt độ dung dịch 20°C, nồng độ ion H⁺ trong dung dịch thay đổi là 10⁻⁴, 10⁻³ và 10⁻² mol/L, được phóng điện thử nghiệm. Điện thế phóng điện theo thời gian của các điện cực được thể hiện trên hình 5, sức điện động, điện thế phóng điện cực đại và thời gian phóng điện của pin được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5: Số liệu phóng điện của điện cực PbO₂ tổng hợp ở điều kiện nồng độ ion H⁺ thay đổi

Nồng độ ion H ⁺ (mol/L)	Thông số làm việc của pin		
	Sức điện động E _{pin} (mV)	Điện thế cực đại U _{max} (mV)	Thời gian phóng điện t _{1650mV} (giây)
10 ⁻⁴	1875	1737	278
10 ⁻³	1884	1741	270
10 ⁻²	1889	1745	265



Hình 5: Kết quả phóng điện của điện cực PbO₂/Fe₃O₄DH/thép tổng hợp từ dung dịch 0,75 mol/L Pb(NO₃)₂; i = 10 mA/cm²; nhiệt độ 20 °C; Nồng độ ion H⁺ (mol/L): 10⁻⁴, 10⁻³ và 10⁻²

Kết quả cho thấy, khi nồng độ ion H⁺ trong dung dịch tăng sức điện động và điện thế phóng điện của pin tăng. Ở nồng độ ion H⁺ trong dung dịch là 10⁻⁴ mol/L, hàm lượng β-PbO₂ trong mẫu là 79,64 %, sức điện động của pin là 1875 mV và điện thế làm việc lớn nhất đạt 1737 mV (hình 5a). Tuy nhiên, nồng độ H⁺ trong dung dịch tăng lên 10⁻² mol/L sức điện động của pin và điện thế phóng điện là 1889 mV và 1745 mV.

Nồng độ H⁺ trong dung dịch có ảnh hưởng đến độ bền của màng oxit và nền thép. Khi tổng hợp PbO₂ trong dung dịch có nồng độ H⁺ là 10⁻¹ mol/L, màng oxit và nền sắt bị hòa tan ngay cả khi áp dòng theo phản ứng sau [18]:



Vì vậy, để tránh màng Fe₃O₄ và nền thép bị hòa tan, hàm lượng PbO trong mẫu thấp, nồng độ H⁺ trong dung dịch điện ly được chọn là 10⁻³ mol/L.

4. KẾT LUẬN

Đã lựa chọn được điều kiện thích hợp để tổng hợp điện cực PbO₂ trên nền thép mềm có phủ màng oxit Fe₃O₄ bằng phương pháp dòng tổng hợp từ dung dịch chứa 0,75 mol/L Pb(NO₃)₂, 10⁻³ mol/L H⁺, mật độ dòng 10 mA/cm², nhiệt độ 20 °C. Các thử nghiệm phóng điện cho thấy điện cực PbO₂/Fe₃O₄DH/thép có sức điện động 1884 mV, duy trì điện thế phóng điện trong khoảng 1650 mV÷1841 mV trong thời gian 270 giây ở mật độ dòng 40 mA/cm².

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- David Linden, Thomas B. Reddy. *Handbook of Batteries*, Third edition, McGraw Hill Professional, 1200-1250 (2001).

2. 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).
3. 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 & Coatings Technology, **236**, 341-346 (2013).
4. 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).
5. 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(3)**, 341-347 (2015).
6. Ngô Thị Lan, Doãn 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).
7. C. P. Zhang, S. M. Sharkh, X. Li, F. C. Walsh, C. N. Zhang, J. C. Jiang. *The performance of a soluble lead acid flow battery and its comparison to a static lead - acid battery*, Energy Conversion and Management, **52**, 3391-3398 (2011).
8. Velichenko A. B., R. Amadelli, E. V. Gruzdeva, T. V. Luk'yanenko, Danilov F. I. *Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions*, Journal of Power Sources, **191(1)**, 103-110 (2009).
9. 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).
10. Ngô Thị Lan, Phạm Mạnh Thảo, Doãn Anh Tú. *Khảo sát cấu tạo bộ nguồn 8M- BA của tên lửa X-29T*, Tạp chí Khoa học và Kỹ thuật Học viện Kỹ thuật Quân sự, **148(6)**, 183-189 (2012).
11. Ngô Thị Lan, Doãn Anh Tú, Tô Thanh Loan, Đinh Thị Mai Thanh. *Ảnh hưởng của mật độ dòng, nồng độ chì nitrat và nhiệt độ của dung dịch điện ly đến hình thái, cấu trúc của lớp PbO₂ kết tủa điện hóa trên vật liệu nền thép có phủ màng oxit Fe₃O₄*, Tạp chí Hóa học, **54(1)**, 1-6 (2016).
12. Rietveld H. M. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography, **2**, 65-71 (1969).
13. Rodriguez-Carvajal. *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B Condensed Matter, **192(1-2)**, 55-69 (1993).
14. *Kirk-othemer encyclopedial of chemical technology*, Interscience Publishers, New York, **8**, 61-62 (1964).
15. J. P. Carr, N. A. Hampson, *The lead dioxide electrode*, Chemical Reviews, **72(6)**, 679-702 (1972).
16. A. A. A. Darwish, E. F. M. El-Zaidiac, M. M. El-Nahassc, T. A. Hanafy, A. A. Al-ZubaidD., *Electric and electrical conductivity studies of bulk lead (II) oxide (PbO)*, Journal of Alloys and Compounds, **589**, 393-398 (2014).
17. H. A. Kiehne. *Battery technology handbook*, Germany, third edition, 32 (2003).
18. Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt. *Hóa học Vô cơ*, Nxb. Giáo dục, Hà Nội, 221-229 (2009).

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.