

So sánh khả năng phóng điện của cặp điện cực Pb-PbO₂ trong dung dịch axit metaxsunfonic và axit floroxilixic

Ngô Thị Lan^{1,3}, Doãn Anh Tú², Đoàn Tiến Phát¹, 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 6-4-2016; Chấp nhận đăng 25-10-2016

Abstract

The HBF₄ and H₂SiF₆ acids are often used as electrolyte for lead reserves batteries, but these are relatively durable acids and harmful to the environment. Meanwhile CH₃SO₃H acid is biodegradable to form sulfate ions (SO₄²⁻) and carbon dioxide (CO₂) in the natural environment, thus it's more environmentally friendly. This paper presents the results of using CH₃SO₃H acid as electrolyte for lead batteries in different temperatures, acid concentrations and rate of number of acid moles/number of PbO₂ moles, in comparison to H₂SiF₆ acid. In the some determined conditions, CH₃SO₃H acid can be use as an electrolyte for lead reserves batteries. The 30 % CH₃SO₃H solution, rates of number of acid moles/number of PbO₂ moles is 5.0 and the working temperature > 20 °C are suitable conditions for using as liquid electrolyte of the reserve battery. While discharging at 30 °C, we received the E_{bat.} = 1897 mV, the maximum discharge voltage = 1694 mV and discharge time = 251s (with discharge voltages ≥ 1650 mV).

Keywords. CH₃SO₃H acid, environment-friendly electrolyte, reserve battery.

1. MỞ ĐẦU

Trong các nguồn điện chì dự trữ, điện cực dương PbO₂, điện cực âm là Pb tinh khiết [1, 2], dung dịch chất điện ly thường được sử dụng là HClO₄, HBF₄, H₂SiF₆ nồng độ cao [3, 4]. Sản phẩm phản ứng khi phóng điện là các chất dễ tan, có tác dụng làm giảm sự phân cực trên điện cực, vì vậy phản ứng xảy ra nhanh, hoàn toàn trên bề mặt các điện cực. Nguồn điện có thể phóng điện ở mật độ dòng cao, ở nhiệt độ thấp và điện thế ổn định. Tuy nhiên, HBF₄ thủy phân thành HBO₃ và HF, H₂SiF₆ thủy phân thành H₂SiO₃ và HF có ảnh hưởng không tốt đến môi trường [5]. Axit metaxsunfonic (CH₃SO₃H) được thử nghiệm làm chất điện ly trong pin tuần hoàn dung dịch điện li (flow battery) hệ Pb | CH₃SO₃H | PbO₂ [6], hệ pin này có thể cung cấp điện thế ổn định [7]. Axit metaxsunfonic là axit mạnh (pKa = -1,9×10⁴), khi phản ứng với các hợp chất của chì tạo muối Pb(CH₃SO₃)₂ dễ tan trong nước, độ tan của Pb(CH₃SO₃)₂ ở 25 °C là 143,3 g/L, cao hơn so với độ tan của PbSiF₆ là 133,7 g/L [5]. Axit metaxsunfonic dễ bị phân hủy sinh học để tạo thành ion sunfat (SO₄²⁻) và khí cacbonic (CO₂). Sử dụng axit metaxsunfonic có ưu điểm hơn axit HBF₄ và H₂SiF₆ về mặt môi trường [5]. Trong nghiên cứu

này, chúng tôi tiến hành thử nghiệm, thăm dò khả năng sử dụng axit metaxsunfonic làm chất điện ly trong pin chì dự trữ hệ Pb | CH₃SO₃H | PbO₂, so sánh với dung dịch H₂SiF₆ làm việc trong pin Pb | H₂SiF₆ | PbO₂ ở cùng điều kiện.

2. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Đánh giá chất lượng phóng điện của pin được thực hiện trên máy đo điện hóa đa năng IVIUM Technologies. Cường độ dòng điện được duy trì 300 ±1,5 mA. Phép đo điện thế có độ chính xác ±1 mV. Pin được ghép từ một điện cực dương và một điện cực âm. Điện cực dương PbO₂ có kích thước 33 mm × 23 mm, được kết tủa điện hóa trên nền thép [8-10] trong dung dịch chứa 0,75 mol/L Pb(NO₃)₂; 0,15 mol/L Cu(NO₃)₂; 10⁻³ mol/L HNO₃, nhiệt độ dung dịch 20°C, mật độ dòng áp đặt là 10 mA/cm² trong thời gian 1920 s. Khối lượng lớp PbO₂ trên điện cực dương là 0,175±0,02 g. Điện cực âm là chì tinh khiết được dùng dư so với điện cực dương, khối lượng chì là 0,40±0,02 g. Chì được mạ trên nền thép có cùng kích thước với điện cực dương từ dung dịch có thành phần 225 g Pb(BF₄)₂, 12 g HBF₄, 70 g H₃BO₃, mật độ dòng 1 A/dm² [11]. Ngăn cách giữa điện cực âm và điện cực dương là tấm cách bằng vải

polyeste, kích thước lỗ $0,143 \text{ mm} \times 0,245 \text{ mm}$ và $0,305 \text{ mm} \times 0,245 \text{ mm}$, dày $0,100 \text{ mm}$. Để so sánh khả năng làm việc của điện cực trong các dung dịch điện ly khác nhau, chúng tôi lựa chọn thông số suất điện động của pin $\text{Pb} | \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} | \text{PbO}_2$ và $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SiF}_6 | \text{PbO}_2$ (E_{pin}), giá trị điện thế lớn nhất của điện cực PbO_2 khi phóng điện (U_{max}) và thời gian duy trì điện thế lớn hơn 1650 mV ($t_{1650\text{mV}}$) làm tiêu chuẩn đánh giá.

Để làm rõ quá trình hình thành lớp thụ động hóa trên bề mặt điện cực, các mẫu điện cực sau 100 s phóng điện trong H_2SiF_6 45 % và $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 45 % được rửa nhanh bằng nước cất trong cùng điều kiện và tiến hành chụp phổ tán xạ tia X theo năng lượng trên máy OXFORD ISIS (Anh). Ảnh SEM được chụp trên máy S4800-NIHE Hitachi (Nhật Bản).

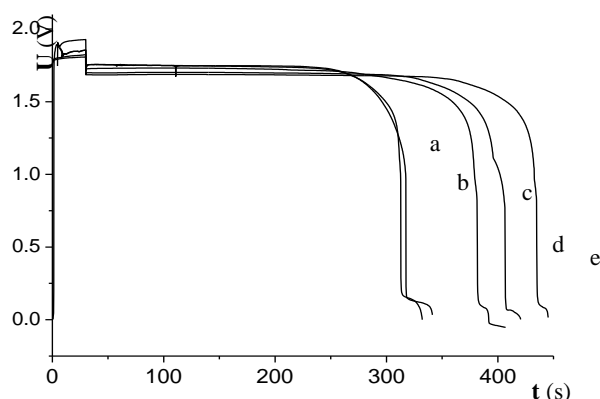
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch điện ly đến điện thế phóng điện

Khi phóng điện trong dung dịch H_2SiF_6 và $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ở nhiệt độ 20°C , thể tích dung dịch điện ly sử dụng là 4 mL , phản ứng xảy ra như sau [3, 6]:



Điện thế phóng điện theo thời gian của các điện cực trong dung dịch H_2SiF_6 được thể hiện trên hình 1. Suất điện động, điện thế phóng điện cực đại và thời gian phóng điện được đưa ra trong bảng 1. Suất điện động của pin được tính theo phương trình Nernst [7, 12].



Hình 1: Đường phóng điện của điện cực PbO_2 trong dung dịch H_2SiF_6 ở nồng độ (%): (a) 45; (b) 40; (c) 35; (d) 30; (e) 25

Khi nồng độ axit giảm từ 45 % xuống 25 %, suất điện động, điện thế làm việc cực đại của pin giảm

tương ứng. Ở nồng độ H_2SiF_6 45 % suất điện động của pin là 1928 mV và điện thế cực đại là 1757 mV , thời gian điện cực làm việc đạt 247 s . Khi nồng độ dung dịch giảm xuống 25 % suất điện động của pin và điện thế cực đại đều giảm (lần lượt là 1808 mV và 1668 mV), thời gian điện cực làm việc tăng (331 s).

Bảng 1: Kết quả phóng điện của điện cực PbO_2 trong dung dịch H_2SiF_6 khi thay đổi nồng độ

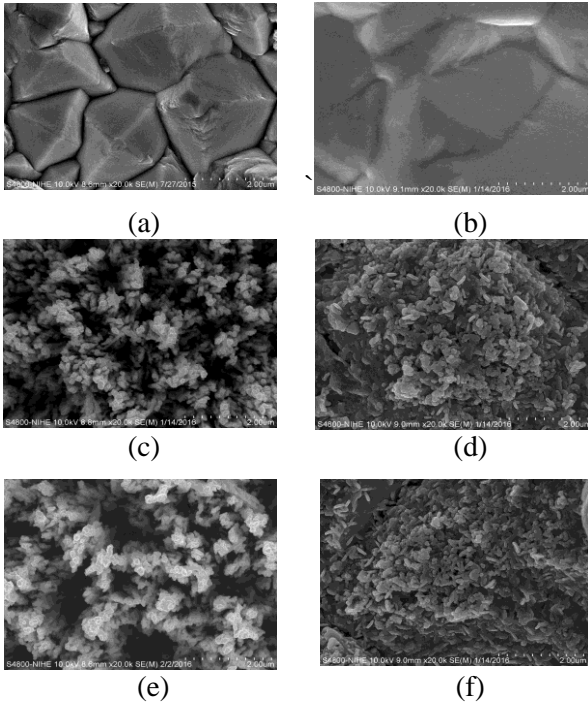
Nồng độ H_2SiF_6 (%)	Thông số làm việc của pin		
	Suất điện động E_{pin} (mV)	Điện thế cực đại của điện cực PbO_2 U_{max} (mV)	Thời gian phóng điện $t_{1650\text{mV}}$ (s)
45	1928	1757	247
40	1855	1755	246
35	1855	1732	282
30	1823	1702	301
25	1808	1668	331

Kết quả chụp ảnh SEM bề mặt của điện cực dương và điện cực âm trước khi phóng điện (hình 2a, 2b) so với sau khi phóng điện 100 s (hình 2c, 2e, 2d, 2f) có sự thay đổi lớn. Ở nồng độ H_2SiF_6 là 45 % và 25 %, bề mặt điện cực âm có hình dạng giống nhau, lớp Pb còn lại tương đối đồng đều (hình 2d, 2f).

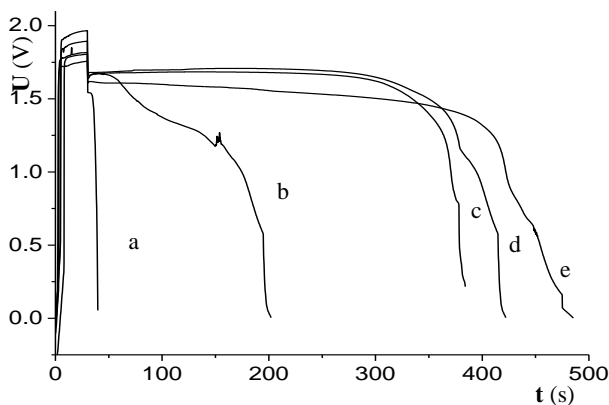
Tuy nhiên, ở nồng độ 45 % trên điện cực dương quá trình phóng điện tạo nhiều điểm sâu hơn, phân bố đồng đều trên bề mặt điện cực, làm tăng diện tích bề mặt phản ứng (hình 2c). Ở nồng độ này pin cung cấp điện thế làm việc lớn nhất.

Khi nồng độ axit giảm xuống 25 %, tốc độ phản ứng chậm hơn, lớp PbO_2 phản ứng không đồng đều trên bề mặt điện cực (hình 2e), diện tích bề mặt điện cực giảm so với dung dịch nồng độ 45 %. Nồng độ axit trong dung dịch giảm, làm giảm hoạt độ ion H^+ trong dung dịch điện ly, do đó làm giảm suất điện động của pin theo phương trình Nernst [7, 12]. Bên cạnh đó, nồng độ ion H^+ giảm làm chậm tốc độ phản ứng trên bề mặt điện cực, làm giảm điện thế làm việc của pin.

Kết quả phóng điện của điện cực trong dung dịch $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ở một số nồng độ khác nhau được thể hiện trên hình 3 và bảng 2. Khả năng làm việc của pin bị ảnh hưởng mạnh khi nồng độ dung dịch $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ thay đổi. Ở nồng độ 45 % điện thế mạch hở đạt tới 1967 mV . Tuy nhiên, điện thế của pin chỉ đạt 1544 mV và giảm rất nhanh về 0 mV sau thời gian phóng điện 40 s (hình 3a), điện cực bị thụ động ngay sau khi phản ứng phóng điện diễn ra.



Hình 2: Ảnh bề mặt điện cực 1. Trước khi phóng điện: (a) Điện cực dương; (b) Điện cực âm; 2. Phóng điện trong dung dịch H₂SiF₆ 45 %: (c) Điện cực dương; (d) Điện cực âm; 3. Phóng điện trong dung dịch H₂SiF₆ 25 %: (e) Điện cực dương; (f) Điện cực âm



Hình 3: Đường phóng điện của điện cực PbO₂ trong dung dịch CH₃SO₃H ở nồng độ (%): (a) 45; (b) 40; (c) 35; (d) 30; (e) 25

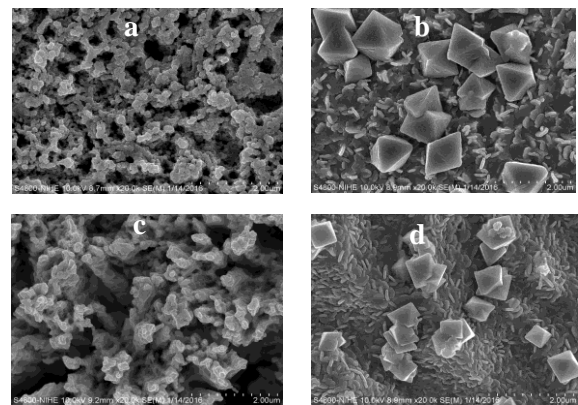
Kết quả chụp ảnh SEM cho thấy, ở nồng độ CH₃SO₃H 45 %, bề mặt của điện cực dương phản ứng không đều, phần lớn PbO₂ chưa bị hòa tan, một số điểm phản ứng sâu xuống lớp PbO₂ (hình 4a). Trên điện cực âm, xuất hiện nhiều tinh thể hình chóp (hình 4b). Khi nồng độ axit CH₃SO₃H giảm xuống 40 %, vẫn quan sát thấy sự phân cực trên điện cực trong quá trình phóng điện (hình 3b). Thời gian

phóng điện của điện cực chỉ đạt 24 s, điện thế cực đại 1672 mV. Ở nồng độ CH₃SO₃H 30÷35 %, không quan sát thấy sự phân cực điện cực, điện thế cực đại đạt 1684 mV và 1708 mV trong thời gian 249 s và 269 s.

Bảng 2: Số liệu phóng điện của điện cực PbO₂ trong dung dịch CH₃SO₃H khi nồng độ thay đổi

Nồng độ CH ₃ SO ₃ H (%)	Thông số làm việc của pin		
	Suất điện động E _{pin} (mV)	Điện thế cực đại của điện cực PbO ₂ U _{max} (mV)	Thời gian phóng điện t _{1650mV} (s)
45	1967	1542	-
40	1894	1672	24
35	1817	1684	249
30	1806	1708	269
25	1758	1618	-

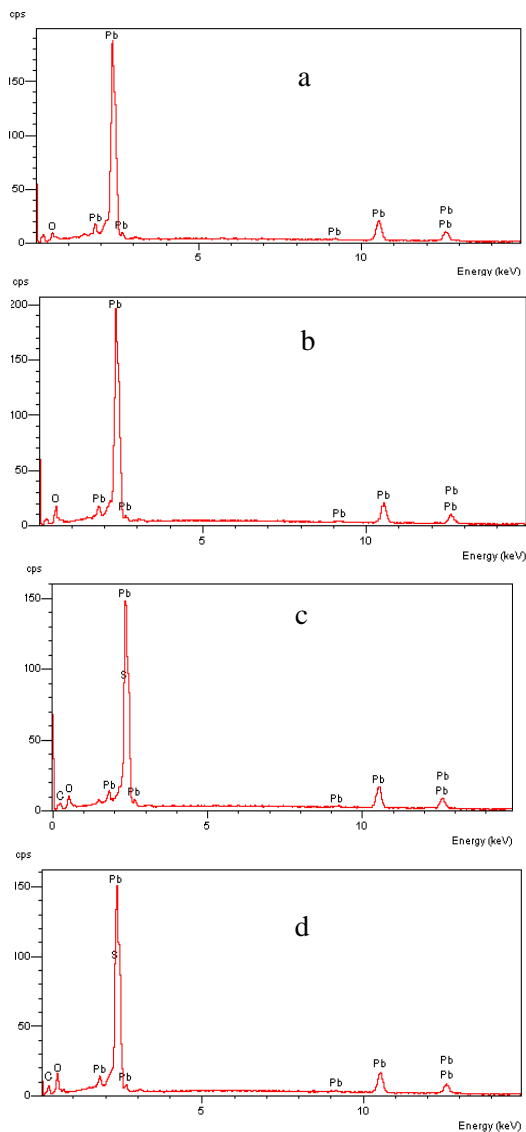
Ảnh SEM bề mặt điện cực phóng điện ở nồng độ CH₃SO₃H 30 % cho thấy điện cực dương đã phản ứng nhiều hơn, lớp PbO₂ bị hòa tan tạo những hốc sâu trên bề mặt (hình 4c). Trên điện cực âm xuất hiện các tinh thể hình chóp với số lượng và kích thước nhỏ hơn (hình 4d).



Hình 4: Ảnh bề mặt điện cực phóng điện trong dung dịch CH₃SO₃H ở nồng độ: 1. 45 %: (1a) Điện cực dương; (1b) Điện cực âm; 2. 30 %: (2c) Điện cực dương; (2d) Điện cực âm

Khi giảm nồng độ CH₃SO₃H xuống 25 %, suất điện động, điện thế phóng điện của pin giảm, điện thế cực đại của pin là 1618 mV, thấp hơn mức yêu cầu của pin.

Để làm rõ quá trình hình thành lớp thụ động hóa trên bề mặt điện cực, các mẫu điện cực sau 100 s phóng điện trong H₂SiF₆ 45 % và CH₃SO₃H 45 %



Hình 5: Phổ tán xạ năng lượng tia X của điện cực
 1. Trong dung dịch: H₂SiF₆ 45 % (a) Điện cực dương; (b) Điện cực âm;
 2. Trong dung dịch CH₃SO₃H 45 %: (c) Điện cực dương; (d) Điện cực âm

được rửa nhanh bằng nước cất trong cùng điều kiện và tiến hành phân tích phổ tán xạ tia X theo năng lượng. Kết quả cho thấy khi sử dụng dung dịch điện ly H₂SiF₆ 45 %, chỉ xuất hiện các pic đặc trưng cho O, Pb (hình 5a, 5b). Tuy nhiên, trên cả hai mẫu và điện cực dương phóng điện trong dung dịch CH₃SO₃H 45 % ngoài Pb và O còn xuất hiện thêm các pic đặc trưng cho sự có mặt của C và S (hình 5c, 5d), ở dạng Pb(CH₃SO₃)₂ [13].

Như vậy ở cùng điều kiện xử lý mẫu như nhau, trên điện cực phóng điện trong dung dịch CH₃SO₃H 45 % vẫn còn lớp muối Pb(CH₃SO₃)₂ chưa bị rửa trôi, trong khi trên điện cực phóng điện trong dung dịch H₂SiF₆ không lưu lại các sản phẩm dạng muối PbSiF₆. Theo chúng tôi mặc dù muối Pb(CH₃SO₃)₂ có khả năng hòa tan tốt hơn (58,9 % ở 25 °C) so với

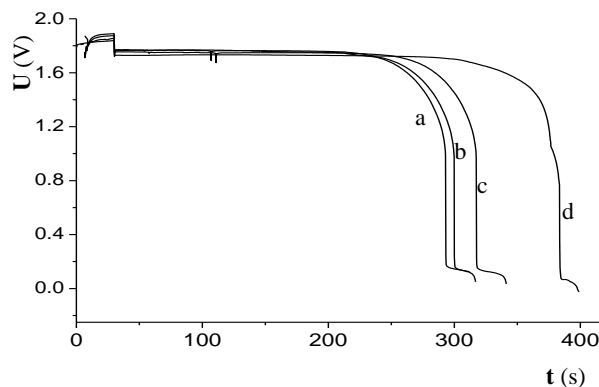
PbSiF₆ (57,2 % ở 25 °C) [5], nhưng do phân tử có nhóm hữu cơ (CH₃SO₃⁻) có cấu trúc lớn hơn làm giảm khả năng khuếch tán của muối. Bên cạnh đó, dạng Pb(CH₃SO₃)⁻ và Pb(CH₃SO₃)₃⁻ hình thành ở nồng độ dung dịch lớn hơn 1 mol/L gây cản trở sự khuếch tán của muối vào dung dịch trong quá trình phóng điện [13].

Như vậy, điện cực PbO₂ phóng điện trong dung dịch điện ly H₂SiF₆ cho điện thế làm việc cao, ổn định. Suất điện động và điện thế làm việc đạt giá trị cao nhất ở nồng độ dung dịch 40÷45 %.

Điện cực PbO₂ phóng điện trong dung dịch CH₃SO₃H cho suất điện động và điện thế thấp hơn. Suất điện động, điện thế làm việc của pin đạt giá trị cao nhất khi nồng độ dung dịch khoảng 30÷35 %. Trong các khảo sát tiếp theo axit H₂SiF₆ được chọn có nồng độ là 40 % và axit CH₃SO₃H là 30 %.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch điện ly đến điện thế phóng điện

Điện thế phóng điện theo thời gian của các điện cực trong 4 mL dung dịch H₂SiF₆ 40 % ở các nhiệt độ 10, 20, 30, 40 °C được thể hiện trên hình 6 và bảng 3.

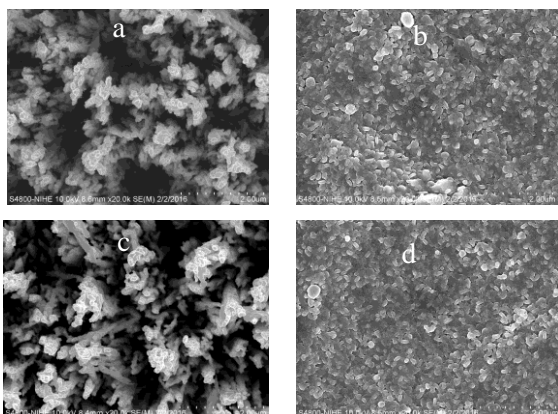


Hình 6: Đường phóng điện của điện cực PbO₂ trong dung dịch H₂SiF₆ 40 % khi nhiệt độ thay đổi (°C): (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40

Bảng 3: Số liệu phóng điện của điện cực PbO₂ trong dung dịch H₂SiF₆ 40 % khi thay đổi nhiệt độ

Nhiệt độ dung dịch điện ly (°C)	Thông số làm việc của điện cực		
	Suất điện động E _{pin} (mV)	Điện thế cực đại của điện cực PbO ₂ U _{max} (mV)	Thời gian phóng điện t _{1.650mV} (s)
10	1838	1730	296
20	1855	1755	246
30	1875	1767	230
40	1890	1770	225

Kết quả cho thấy, khi tăng nhiệt độ dung dịch H_2SiF_6 40 %, suất điện động và điện thế phóng điện cực đại của pin tăng. Ở 10 °C suất điện động của pin là 1838 mV và điện thế cực đại là 1730 mV, thời gian điện cực làm việc đạt 296 s (hình 6d). Khi nhiệt độ tăng lên 40°C suất điện động của pin tăng lên 1890 mV và điện thế cực đại 1770 mV, thời gian điện cực làm việc là 225 s (hình 6a). Ảnh SEM bề mặt của điện cực âm phóng điện ở nhiệt độ 10 °C và 40 °C được đưa ra trong hình 7.



Hình 7: Ảnh bề mặt điện cực phóng điện trong dung dịch H_2SiF_6 40 % ở nhiệt độ:

- 10 °C: (a) Điện cực dương; (b) Điện cực âm
- 40 °C: (c) Điện cực dương; (d) Điện cực âm

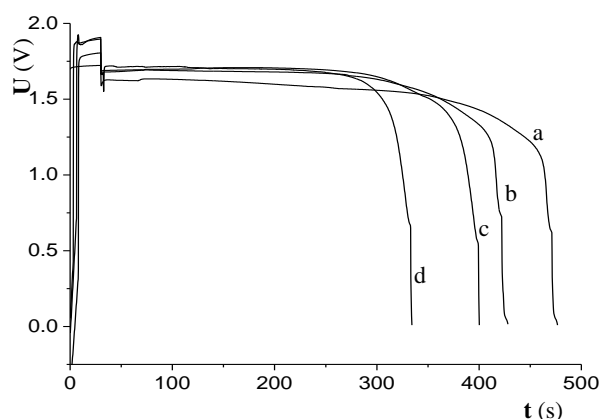
Ảnh SEM cho thấy, lớp Pb trên điện cực âm phản ứng đồng đều, có cấu trúc tương tự nhau (hình 7b, 7d). Tuy nhiên, bề mặt điện cực dương bị ăn mòn nhiều hơn, đồng đều hơn ở nhiệt độ 40 °C (hình 7a) so với bề mặt điện cực dương phóng điện ở 10 °C (hình 7c).

Kết quả phóng điện trong dung dịch $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 30 % được trình bày trong hình 8 và bảng 4. Khi nhiệt độ dung dịch tăng, suất điện động và điện thế phóng điện cực đại của pin tăng mạnh. Ở 10 °C suất điện động của pin đạt 1722 mV, điện thế cực đại pin chỉ là 1628 mV (hình 8a), thấp hơn tiêu chuẩn đánh giá khả năng làm việc của điện cực. Khi nhiệt độ dung dịch điện ly tăng lên 40 °C suất điện động của pin là 1908 mV và điện thế cực đại của điện cực PbO_2 là 1719 mV, thời gian điện cực làm việc là 243 s.

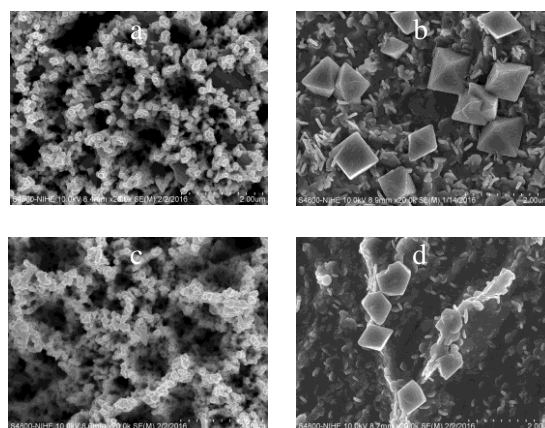
Ảnh SEM bề mặt của điện cực dương và điện cực âm ở nhiệt độ 10 °C và 40 °C trong dung dịch $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 30 % được trình bày ở hình 9. Ở 40 °C lớp PbO_2 trên điện cực dương bị tan nhiều hơn, bề mặt điện cực phản ứng đồng đều hơn (hình 9a) so với khi nhiệt độ dung dịch là 10°C (hình 9c).

Bảng 4: Số liệu phóng điện của điện cực PbO_2 trong dung dịch $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 30 % ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ dung dịch (°C)	Thông số làm việc của điện cực		
	Suất điện động E_{pin} (mV)	Điện thế cực đại của điện cực PbO_2 U_{max} (mV)	Thời gian phóng điện $t_{1650\text{mV}}$ (s)
10	1722	1628	-
20	1806	1708	269
30	1897	1694	251
40	1908	1719	243



Hình 8: Đường phóng điện của điện cực PbO_2 trong dung dịch $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ở nhiệt độ (°C): (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40



Hình 9: Ảnh SEM bề mặt điện cực khi phóng điện trong $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 30 % ở các nhiệt độ (°C):

- 40 °C: (a) Điện cực dương; (b) Điện cực âm
- 10 °C: (c) Điện cực dương; (d) Điện cực âm

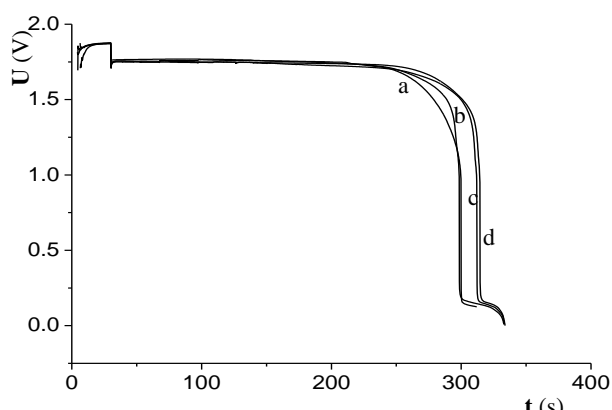
Kết quả khảo sát ở các nhiệt độ khác nhau cho thấy pin chỉ sử dụng dung dịch điện ly $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ có khoảng nhiệt độ làm việc hẹp hơn nhiều khi sử dụng axit H_2SiF_6 .

Ở nhiệt độ thấp, sự phân ly tạo ion H^+ của axit giảm làm giảm suất điện động của pin theo phương

trình Nernst [6, 12]. Nhiệt độ của dung dịch điện ly giảm cũng làm giảm tốc độ phản ứng trên điện cực, vì vậy suất điện động của pin và điện thế phóng điện cực đại thấp hơn khi phóng điện ở nhiệt độ cao. Để kiểm tra khả năng phóng điện của pin ở nhiệt độ phòng, chúng tôi chọn nhiệt độ dung dịch phóng điện là 30 °C cho các khảo sát tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của thể tích dung dịch điện ly đến điện thế phóng điện

Điện thế phóng điện theo thời gian của các điện cực trong dung dịch H_2SiF_6 40 % và CH_3SO_3H 30 % với thể tích thay đổi là 6; 4; 2 và 1 mL ở nhiệt độ 30 °C được thể hiện trên hình 10, 11 và bảng 5 và 6.



Hình 10: Đường phóng điện của điện cực PbO_2 trong dung dịch H_2SiF_6 40 % với thể tích (mL): (a) 6; (b) 4; (c) 2; (d) 1

Bảng 5: Số liệu phóng điện của điện cực PbO_2 trong dung dịch H_2SiF_6 40 % khi thể tích thay đổi

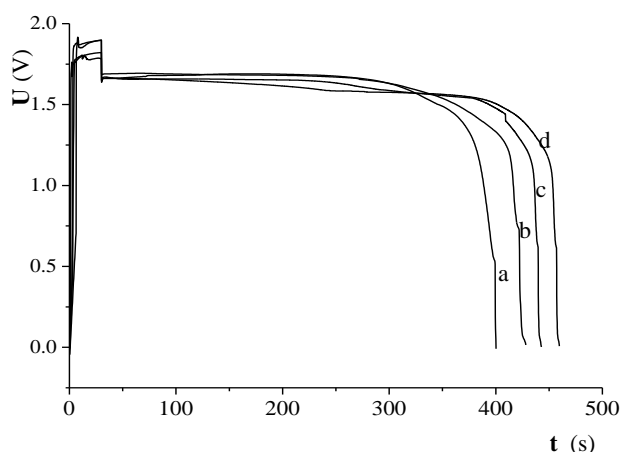
Thể tích dung dịch H_2SiF_6 40% (mL)	Thông số làm việc của điện cực		
	Suất điện động E_{pin} (mV)	Điện thế cực đại của điện cực PbO_2 U_{max} (mV)	Thời gian phóng điện t_{1650mV} (s)
1	1876	1757	248
2	1876	1750	236
4	1875	1767	241
6	1875	1769	230

Khi thể tích dung dịch H_2SiF_6 40 % sử dụng giảm từ 6 mL đến 1 mL khả năng làm việc của điện cực hầu như không đổi, suất điện động của pin dao động từ 1875÷1876 mV, điện thế cực đại của điện cực PbO_2 đạt 1750÷1767 mV trong thời gian 230÷248 s. Ở thể tích 1 mL axit H_2SiF_6 40 %, số mol axit

đã được dùng dư gấp 8 lần với số mol axit cần cho phản ứng.

Tuy nhiên, đối với dung dịch CH_3SO_3H 30%, thể tích dung dịch điện ly có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng làm việc của điện cực.

Khi thể tích dung dịch điện ly lớn 6 mL và 4 mL suất điện động của pin dao động từ 1897 mV÷1899 mV, điện thế cực đại 1690÷1694 mV (số mol axit dùng dư gấp 8 lần và 5 lần so với số mol cần cho phản ứng).



Hình 11: Đường phóng điện của điện cực PbO_2 trong dung dịch CH_3SO_3H 30 % với thể tích (mL):

(a) 6; (b) 4; (c) 2; (d) 1

Bảng 6: Số liệu phóng điện của điện cực PbO_2 trong dung dịch CH_3SO_3H 30 % ở các thể tích khác nhau

Thể tích dung dịch CH_3SO_3H 30 %	Thông số làm việc của điện cực		
	Suất điện động E_{pin} (mV)	Điện thế cực đại của điện cực PbO_2 U_{max} (mV)	Thời gian phóng điện t_{1650mV} (s)
1	1787	1661	153
2	1821	1670	188
4	1897	1694	251
6	1899	1690	256

Khi thể tích dung dịch CH_3SO_3H là 2 mL (số mol axit gấp 2,4 lần), điện thế phóng điện cực đại còn là 1670 mV và điện thế giảm mạnh sau 220 s làm việc. Ở thể tích 1 mL khi thể tích dung dịch CH_3SO_3H là 1 mL (số mol axit gấp 1,7 lần), điện thế phóng điện cực đại còn là 1660 mV và điện thế giảm mạnh sau 150 s phóng điện.

Như vậy, axit CH_3SO_3H làm việc tốt ở nồng độ khoảng 30 % (tương ứng 2 mol/L), phân tử chỉ có một ion H^+ nên lượng dung dịch axit cần dùng lớn. Đối với axit H_2SiF_6 nồng độ dung dịch thích hợp cho

sử dụng là 40 % (6 mol/L) và với thể tích nhỏ hơn khoảng 6 lần so với axit $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 30 %.

4. KẾT LUẬN

Điều kiện thích hợp để sử dụng dung dịch $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ làm chất điện ly trong pin dự trữ $\text{Pb} | \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} | \text{PbO}_2$ là: nồng độ 30 %, lượng axit dùng dư hơn 5 lần so với giá trị tính toán và làm việc ở nhiệt độ lớn hơn 20 °C. Khi phóng điện ở 30 °C, suất điện động của pin đạt 1897 mV, điện thế phóng điện cực đại là 1694 mV trong thời gian 251 s (với điện thế lớn hơn 1650 mV).

Dung dịch H_2SiF_6 có khả năng làm việc tốt ở nồng độ 40 %, nhiệt độ dung dịch 30 °C, trong hệ điện cực $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SiF}_6 | \text{PbO}_2$ suất điện động của pin đạt 1876 mV, điện thế phóng điện cực đại là 1757 mV trong thời gian 248 s.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. 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. 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).
4. 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).
5. Michael D. Gernon, Min Wu, Thomas Buszta and Patrick Janney. *Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages*, Green chemistry, 127-140 (1999).
6. 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**, 103-110 (2009).
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. 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).
9. 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).
10. Doãn Anh Tú, Ngô Thị Lan, Đinh Thị Mai Thanh. *Quy trình sản xuất điện cực dương của pin chì dự trữ năng lượng cao*, Bằng sáng chế, 15371 (2016).
11. *Kirk-othemer encyclopendia of chemical technology*, Interscience publishers, New York, **8**, 61-62 (1964).
12. A. A. A. Darwish, E. F. M. El-Zaidiac, M. M. El-Nahassc, T. A. Hanafy, A. A. Al-Zubaid Di, *Electric and electrical conductivity studies of bulk lead (II) oxide (PbO)*, Journal of Alloys and Compounds, **589**, 393-398 (2014).
13. O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Piletska, A. Velichenko. *Early stages of nucleation and growth of lead dioxide*, Ukrainian State University of Chemical Technology, **4(97)**, 36-39 (2014).

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