

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

TRẦN NHUNG HIỀN PHƯƠNG ⁽¹⁾, DOÃN ANH TÚ ⁽²⁾, NGÔ THỊ LAN ⁽¹⁾

1. MỞ ĐẦU

Chì dioxit đã được nghiên cứu và sử dụng làm vật liệu cho điện cực do khả năng chống ăn mòn cao [1], khả năng dẫn điện tốt [2], ổn định, thời gian làm việc dài và giá thành rẻ [1]. Điện cực chì dioxit (PbO_2) có thể tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa trên nhiều vật liệu nền khác nhau như nền vàng [3, 4], platin [1], titan [5], cacbon thủy tinh [6], nhôm [7], nền Cu [8]... từ nhiều dung dịch muối chì như chì plumbat [7], chì nitrat [8], chì peclorat [9], chì floroborat [10]. Tuy nhiên, sử dụng vật liệu nền mới, lựa chọn dung dịch điện ly thân thiện với môi trường để kết tủa điện hóa chế tạo điện cực chì dioxit luôn là vấn đề được các nhà khoa học quan tâm. Gần đây nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới đã công bố về việc sử dụng chì metasunfonat $Pb(CH_3SO_3)_2$ thân thiện hơn với môi trường [11] làm chất điện ly trong pin chì dòng chảy [6, 12], nghiên cứu về cơ chế kết tủa PbO_2 từ dung dịch muối chì metasunfonat $Pb(CH_3SO_3H)_2$ [3], ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} và các điều kiện kết tủa điện hóa để tiết kiệm năng lượng trong quá trình kết tủa PbO_2 trên nền Pt [13].

Trong các nghiên cứu trước, nhóm tác giả đã tiến hành thử nghiệm vật liệu nền thép mềm có phủ màng Fe_3O_4 tạo thành bằng phương pháp oxi hóa điện hóa (Fe_3O_4 đh/thép) để kết tủa PbO_2 chế tạo điện cực [14], nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hình thái, cấu trúc pha của lớp PbO_2 tổng hợp trong dung dịch muối $Pb(NO_3)_2$ [15] và thử nghiệm khả năng ứng dụng của điện cực chế tạo được làm điện cực dương cho nguồn điện chì dự trữ [16].

Bài báo này trình bày kết quả khảo sát khả năng kết tủa PbO_2 từ dung dịch $Pb(CH_3COO)_2$ lên vật liệu nền thép mềm có phủ màng Fe_3O_4 và ảnh hưởng của nồng độ muối chì metasunfonat, ảnh hưởng của mật độ dòng, pH và nhiệt độ đến hình thái, cấu trúc pha của lớp PbO_2 được kết tủa điện trên nền thép mềm phủ màng oxit Fe_3O_4 tổng hợp bằng phương pháp điện hóa.

2. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Quá trình kết tủa điện hóa được thực hiện trong bình chứa 500 mL dung dịch $Pb(CH_3SO_3)_2$ với hệ 3 điện cực: điện cực đối Pt kích thước 2 cm × 2,5 cm, 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, tạo màng oxit, được rửa bằng nước cất, sấy khô và sử dụng keo epoxy giới hạn diện tích làm việc 1 cm². Quá trình quét thế, áp dòng được thực hiện trên máy Potentiostat Autolab PGSTAT 30 (Hà Lan), khoảng quét thế từ 0V 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 ±0,5°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).

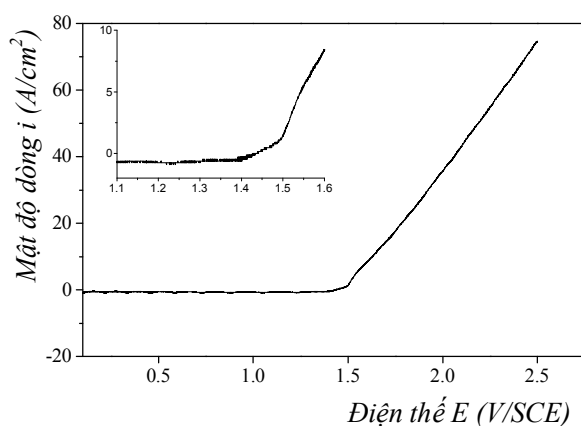
Màng oxit điện hóa (Fe_3O_4 đh/thép) được tạo thành bằng cách phân cực thép mềm trong dung dịch NaOH 480 g/L, nhiệt độ 45°C , ở mật độ dòng 30 mA/cm^2 , trong 40 phút [14].

Nhiệt độ dung dịch được duy trì bằng thiết bị ổn nhiệt WEB 21282 GRM, độ chính xác $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Trong quá trình kết tủa điện hóa, dung dịch được khuấy trộn bằng máy khuấy từ IKA (Đức).

Hình ảnh SEM bề mặt được chụp trên máy S4800-NIHE Hitachi (Nhật Bản). Giảm đồ XRD được ghi trên máy SIMENS D5005 Bruker (Đức) với catốt Cu, bước sóng $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

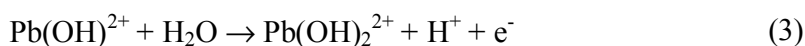
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định điện thế kết tủa PbO_2 trong dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$



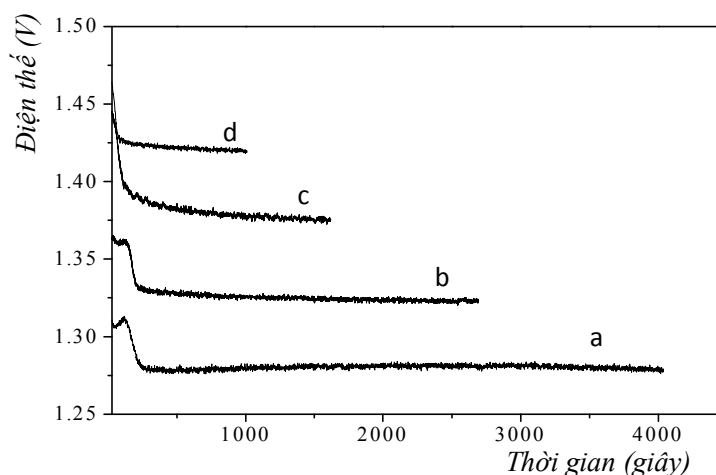
Hình 1. Đường cong phân cực của anốt Fe_3O_4 đh/thép trong dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5M; pH=3; nhiệt độ 26°C

Hình 1 giới thiệu đường cong phân cực anốt của điện cực Fe_3O_4 đh/thép trong dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5M, nhiệt độ 26°C . Ở điện thế khoảng 1,50V, mật độ dòng bắt đầu tăng mạnh và tuyến tính, tương ứng với quá trình oxy hoá ion Pb^{2+} thành PbO_2 và quá trình oxi hóa nước (phản ứng 1÷5) [3].



3.2. Ảnh hưởng của mật độ dòng

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 [4], ảnh hưởng đến quá trình kết tủa điện hóa của PbO_2 . Trong phần này, PbO_2 được kết tủa điện hóa ở 4 giá trị mật độ dòng: 2; 3; 5; 8 mA/cm^2 . Hình 2 biểu diễn sự biến đổi điện thế theo thời gian của quá trình tổng hợp PbO_2 trên nền Fe_3O_4 đh/thép. Ở mật độ dòng kết tủa điện hóa thấp 2; 3 mA/cm^2 (hình 2a; 2b), 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 giảm nhanh do các ion Pb^{2+} tham gia vào các phản ứng oxi hóa ion Pb^{2+} ở điện cực [3] và đạt giá trị ổn định ở khoảng 1,28; 1,33V/SCE. Khi kết tủa điện hóa ở mật độ dòng cao hơn 5; 8 mA/cm^2 quá trình hình thành lớp điện kép xảy ra nhanh, điện thế đạt giá trị ổn định ở khoảng 1,38V và 1,42V (hình 2c, 2d) [3]. Tuy nhiên, khi kết tủa điện hóa PbO_2 ở mật độ dòng cao hơn, lớp PbO_2 hình thành không bám tốt vào nền thép oxi hóa.



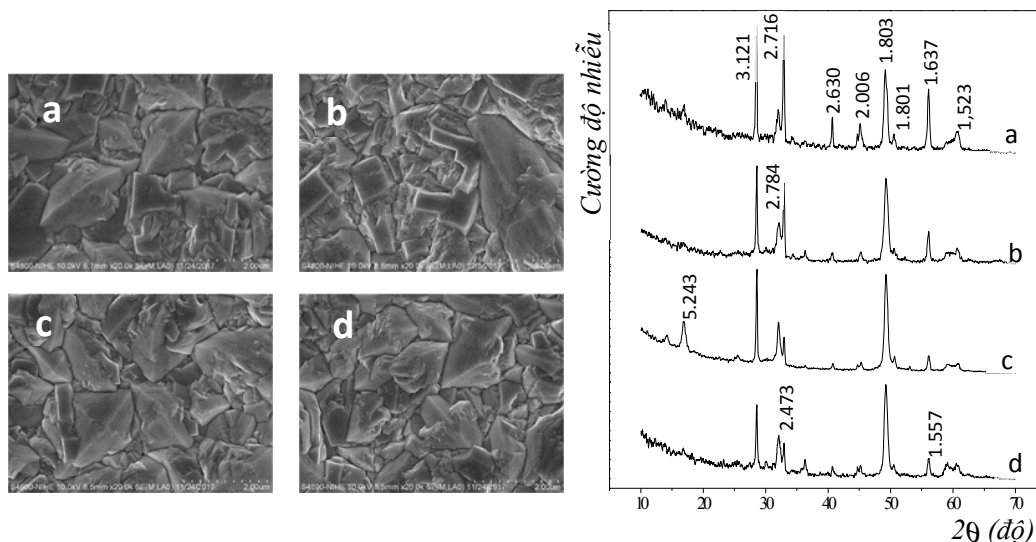
Hình 2. Đồ thị điện thế phụ thuộc thời gian của quá trình điện kết tủa $\text{PbO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ đh/thép trong dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,4M; pH = 3; nhiệt độ 25°C ; mật độ dòng i (mA/cm^2): a. 2; b. 3; c. 5; d. 8

Hình thái bề mặt của lớp oxit PbO_2 tổng hợp trên nền Fe_3O_4 đh/thép ở mật độ dòng tổng hợp 2, 3, 5 và 8 mA/cm^2 được thể hiện trên ảnh SEM (hình 3). Kết quả cho thấy, ở trong vùng mật độ dòng khác nhau là 2, 3, 5 và 8 mA/cm^2 hầu như không ảnh hưởng đến hình thái của lớp PbO_2 . Các tinh thể có hình dạng khác nhau, sắp xếp chặt chẽ.

Kết quả xác định cấu trúc pha bằng phân tích nhiễu xạ tia X trong khoảng 2θ từ 10° - 70° của các mẫu $\text{PbO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ đh/thép được trình bày ở hình 4.

Giải đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu PbO_2 trên vật liệu nền hình thành ở mật độ dòng 2, 3, 5 và 8 mA/cm^2 đều xuất hiện vạch nhiễu xạ với cường độ mạnh tại $28,58^\circ$ ($d=3,121$ Å), $56,14^\circ$ ($d=1,637$ Å); và các vạch yếu hơn tại $34,06^\circ$ ($d=2,630$) $59,30^\circ$ ($d=1,557$ Å) đặc trưng cho $\alpha\text{-PbO}_2$ (hình 4a, 4b, 4c và 4d). Bên cạnh đó, trên

giản đồ cũng xuất hiện các vạch nhiễu xạ với cường độ mạnh tại $50,58^\circ$ ($d=1,803 \text{ \AA}$) và các vạch có cường độ yếu hơn tại $32,12^\circ$ ($d=2,784 \text{ \AA}$); $60,76^\circ$ ($d=1,523 \text{ \AA}$) đặc trưng cho $\beta\text{-PbO}_2$ và vạch tại $45,16^\circ$ ($d=2,006 \text{ \AA}$) đặc trưng của nền sắt [17]. Tuy nhiên, khi càng tăng mật độ dòng, cường độ các pic nhiễu xạ đặc trưng cho $\beta\text{-PbO}_2$ càng mạnh, đồng thời các pic đặc trưng của $\alpha\text{-PbO}_2$ giảm dần. Điều này có thể là do khi mật độ dòng tăng, phản ứng xảy ra ở các điện cực nhanh, nồng độ ion H^+ sát bề mặt điện cực tăng, thuận lợi cho quá trình hình thành $\beta\text{-PbO}_2$.



Hình 3. Ảnh SEM của $\text{PbO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ đh/thép kết tủa trong dung dịch $\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,4M; pH = 3; nhiệt độ 26°C ; mật độ dòng i (mA/cm^2): a. 2; b. 3; c. 5; d. 8

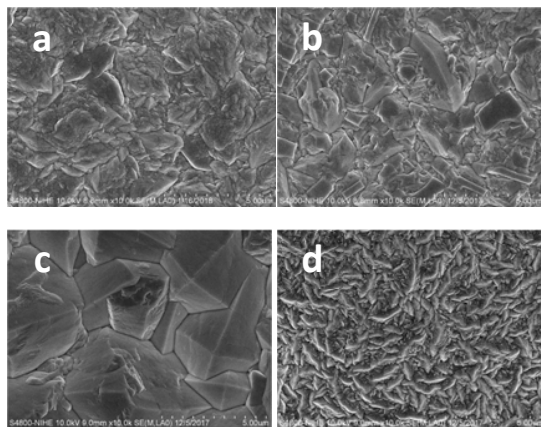
Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của $\text{PbO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ đh/thép, dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,4M; pH = 3; nhiệt độ 26°C ; mật độ dòng i (mA/cm^2): a. 2; b. 3; c. 5; d. 8

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+}

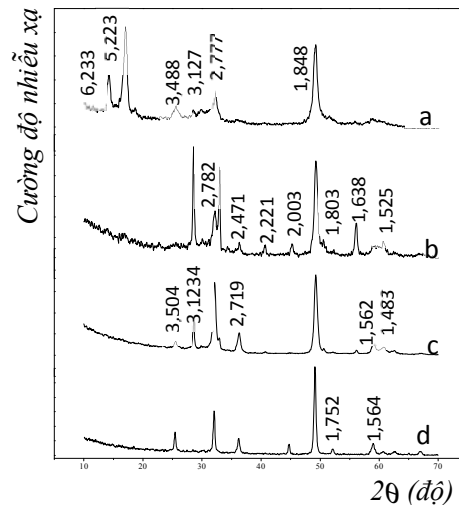
Nồng độ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ trong dung dịch có ảnh hưởng lớn đến độ dẫn điện của dung dịch điện ly, hình thái và thành phần pha của PbO_2 tạo thành [3]. Vì vậy, sự hình thành của PbO_2 được khảo sát trong các dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ có nồng độ thay đổi: 0,2; 0,4; 0,6 và 8 M.

Hình thái của lớp oxit tổng hợp ở nồng độ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ khác nhau được thể hiện trên hình ảnh SEM (hình 5). Kết quả cho thấy, với nồng độ thấp (0,2 và 0,4M), lớp kết tủa chì đioxit trên bề mặt điện cực có hình thái tương đối giống nhau, các tinh thể PbO_2 có cấu trúc không rõ ràng (hình 5a, 5b). Tuy nhiên, ở nồng độ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,6M các tinh thể PbO_2 có dạng hình chóp xấp xỉ xếp chặt khít (hình 5c). Ở nồng độ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,8M các tinh thể PbO_2 có dạng hạt gạo (hình 5d).

Thành phần pha của lớp chì đioxit kết tủa điện hóa trên bề mặt điện cực không có sự thay đổi rõ khi nồng độ ion Pb^{2+} thay đổi (hình 6). Ở nồng độ $Pb(CH_3SO_3)_2$ 0,2; 0,4 và 0,6 M trên phổ xuất hiện vạch nhiễu xạ với cường độ mạnh tại $28,56^\circ$ ($d=3,123 \text{ \AA}$), đặc trưng cho $\alpha\text{-PbO}_2$ và vạch $25,40^\circ$ ($d=3,504 \text{ \AA}$) đặc trưng cho $\beta\text{-PbO}_2$. Tuy nhiên ở điều kiện này phổ còn xuất hiện các pic chân rộng tại $32,21^\circ$ ($d=2,777 \text{ \AA}$) có thể là pic gộp hai vị trí gồm cả $d=2,800 \text{ \AA}$ của $\alpha\text{-PbO}_2$ và $2,740 \text{ \AA}$ của $\beta\text{-PbO}_2$ và $49,27^\circ$ ($d=1,848 \text{ \AA}$) gộp hai vị trí gồm cả $d=1,840 \text{ \AA}$ của $\alpha\text{-PbO}_2$ và $1,856 \text{ \AA}$ của $\beta\text{-PbO}_2$. Ở nồng độ 0,8M trên phổ xuất hiện các pic chủ yếu tại $25,40^\circ$ ($d=3,504 \text{ \AA}$), $31,94^\circ$ ($d=2,800 \text{ \AA}$); $36,33^\circ$ ($d=2,471 \text{ \AA}$); $49,18^\circ$ ($d=1,851 \text{ \AA}$) đặc trưng cho $\beta\text{-PbO}_2$.



Hình 5. Ảnh SEM của PbO_2/Fe_3O_4 đh/thép kết tủa trong dung dịch pH = 3; nhiệt độ 26°C ; mật độ dòng 3 mA/cm^2 , nồng độ $Pb(CH_3SO_3)_2$ thay đổi (mol/L): a. 0,2; b. 0,4; c. 0,6; d. 0,8



Hình 6. Biểu đồ nhiễu xạ tia X của PbO_2/Fe_3O_4 đh/thép trong dung dịch pH = 3; nhiệt độ 26°C ; mật độ dòng 3 mA/cm^2 ; Nồng độ $Pb(CH_3SO_3)_2$ (mol/L): a. 0,2; b. 0,4; c. 0,6; d. 0,8

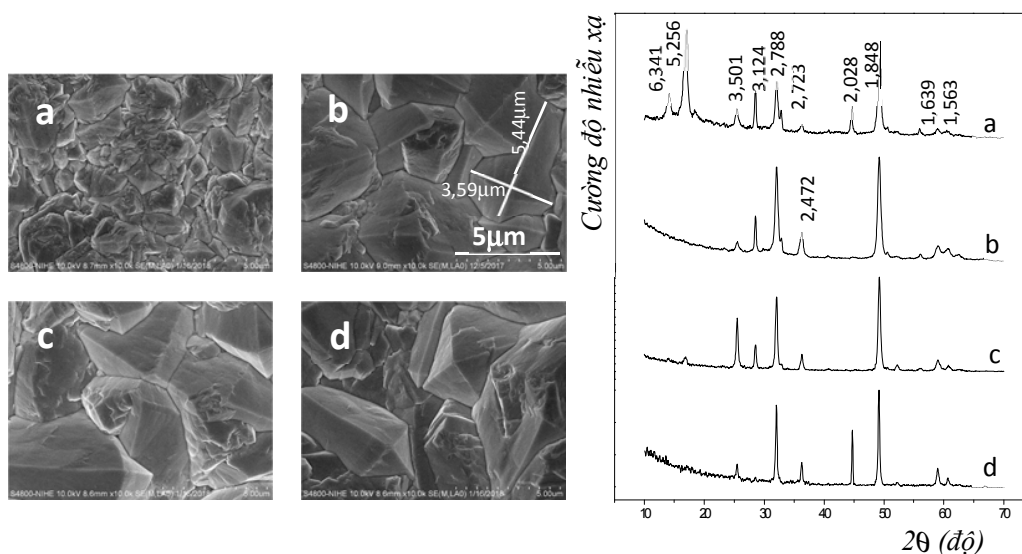
3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến tốc độ của các phản ứng, ảnh hưởng đến hình thái, thành phần pha của lớp PbO_2 tạo thành [10]. Vì vậy, khảo sát sự hình thành lớp PbO_2 được thực hiện trong dung dịch điện ly có nồng độ 0,6M và nhiệt độ khác nhau là: 16, 26, 36, và 46°C . Hình thái của lớp oxit tổng hợp được thể hiện trên hình 7.

Ở nhiệt độ thay đổi từ thấp (16°C) các tinh thể PbO_2 có kích thước nhỏ hình thái không đồng nhất, định hướng ngẫu nhiên (hình 7a). Tuy nhiên, khi nhiệt độ dung dịch điện ly tăng các tinh thể có cấu trúc hình chóp, tương đối đồng nhất, kích thước lớn nhất đạt $5,44 \times 3,59 \text{ \mu m}$ (hình 7b).

Kết quả xác định cấu trúc pha bằng nhiễu xạ tia X (hình 8) cho thấy nhiệt độ cũng ảnh hưởng tới thành phần pha của lớp PbO_2 .

Khi tăng nhiệt độ, thành phần α - PbO_2 có xu hướng giảm và thành phần β - PbO_2 tăng dần (hình 8). Tại nhiệt độ 16°C , trên phổ xuất hiện các pic tại $28,55^\circ$ ($d=3,123 \text{ \AA}$) và $32,86^\circ$ ($d=2,723 \text{ \AA}$) đặc trưng cho α - PbO_2 và các pic tại $d = 3,501^\circ$ ($d=25,420 \text{ \AA}$); $32,08^\circ$ ($d = 2,788 \text{ \AA}$); $36,31^\circ$ ($d= 2,472 \text{ \AA}$) đặc trưng cho β - PbO_2 . Tuy nhiên, khi nhiệt độ dung dịch điện ly tăng, cường độ các pic đặc trưng cho α - PbO_2 giảm. Ở nhiệt độ 46°C , trên phổ chỉ còn xuất hiện các pic đặc trưng cho β - PbO_2 (các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho thành phần tinh thể PbO cũng không còn). Để lựa chọn tổng hợp được lớp PbO_2 ít tạp chất, có khả năng dẫn điện tốt và dễ thực hiện thí nghiệm, nhiệt độ dung dịch 36°C được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 7. Ảnh SEM của $\text{PbO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ đh/thép kết tủa trong dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,6M; pH = 3; mật độ dòng $i = 3 \text{ mA/cm}^2$; nhiệt độ dung dịch thay đổi ($^\circ\text{C}$): 16; 26; 36; 46

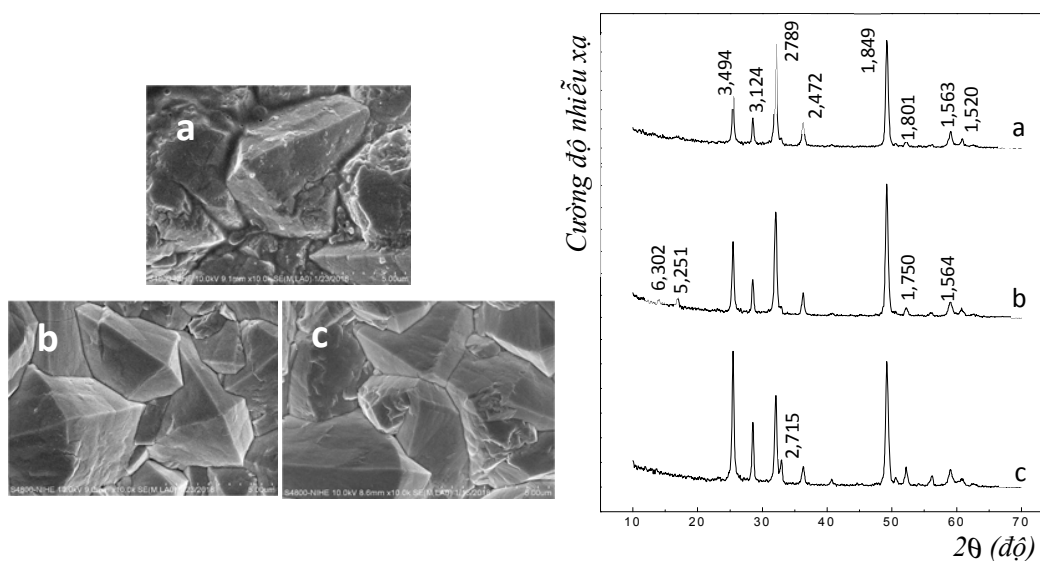
Hình 8. Giải đồ nhiễu xạ tia X của $\text{PbO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ đh/thép trong dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,6 M; pH = 3; mật độ dòng 3 mA/cm^2 ; nhiệt độ thay đổi ($^\circ\text{C}$): a.16; b. 26; c. 36 và d. 46

3.5. Ảnh hưởng của pH

Nồng độ ion H^+ có ảnh hưởng đến phản ứng 1÷5, do đó ảnh hưởng đến tốc độ kết tủa điện hóa, hình thái, thành phần pha của lớp PbO_2 và khả năng làm việc của điện cực. Trong môi trường axit, nền thép và màng oxit cũng có thể bị hòa tan, ảnh hưởng đến độ bền của vật liệu nền [17]. Sự hình thành lớp PbO_2 trong dung dịch điện li có pH thay đổi được khảo sát là : 4, 3 và 2. Hình thái của lớp PbO_2 tổng hợp được trong dung dịch có pH khác nhau được thể hiện trên hình 9.

Khi pH của dung dịch giảm từ 4 đến 2 các tinh thể PbO_2 đều có dạng hình chóp. Tại pH = 3 và 4 tinh thể phát triển đồng đều, có trật tự với cấu trúc tinh thể xít chặt đã tạo cho lớp PbO_2 có độ bám dính tốt với nền thép.

Thành phần pha của chì đioxit cũng bị ảnh hưởng khi thay đổi pH của dung dịch chất điện ly. Trong giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 10), khi pH tăng, các vạch nhiễu xạ của α - PbO_2 và PbO tăng, β - PbO_2 giảm. Do các tinh thể α - PbO_2 được hình thành chủ yếu trong môi trường kiềm, quá trình hình thành tinh thể α - PbO_2 sẽ kèm theo sự phát triển của PbO [3]. Khi bề mặt lớp PbO_2 bị lẫn thêm thành phần tạp chất PbO sẽ gây ảnh hưởng đến tính trợ của điện cực vì PbO rất dễ tan trong axit hay kiềm đặc. Tại pH = 4, các vạch tại $28,55^\circ$ ($d = 3,124 \text{ \AA}$); $59,06^\circ$ ($d = 1,563 \text{ \AA}$) là các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể α - PbO_2 , còn các pic đặc trưng cho PbO tại $50,64^\circ$ ($d = 1,801 \text{ \AA}$); $59,05^\circ$ ($d = 1,563 \text{ \AA}$).



Hình 9. Ảnh SEM của $\text{PbO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ đh/thép kết tủa trong dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,6M; nhiệt độ 36°C ; mật độ dòng $i = 3 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$; pH của dung dịch thay đổi: a. 2; b. 3; c. 4

Hình 10. Ảnh SEM của $\text{PbO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ đh/thép kết tủa trong dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,6M; nhiệt độ 36°C ; mật độ dòng $i = 3 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$; pH của dung dịch thay đổi: a. 2; b. 3; c. 4

Bằng việc phân tích kết quả từ các phương pháp SEM và XRD và đồ thị sự phụ thuộc điện thế vào thời gian, pH được lựa chọn là 3. Tại pH này hình thái học tinh thể PbO_2 có kích thước đồng đều sắp xếp chặt xít và có thành phần pha bao gồm β - PbO_2 , α - PbO_2 và tạp chất PbO ít.

4. KẾT LUẬN

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, nhiệt độ và pH của dung dịch điện ly đến hình thái, thành phần pha của lớp PbO_2 kết tủa trên nền thép có phủ màng oxit Fe_3O_4 tạo thành bằng phương pháp điện hóa. Ở nồng độ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, 0,6M, nhiệt độ 36°C ; pH = 3, lớp PbO_2 chủ yếu là dạng β - PbO_2 và một phần α - PbO_2 dạng tinh thể hình chóp với kích thước không đồng đều, sắp xếp chặt chẽ trên các vật liệu nền.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bohao Yu, Ruidong Xu, Yiyang Li, Jingshi Zhang, Ziyang Qin, *Study of Pb(II) Effect on Electrosynthesis of lead dioxide in more environmentally electrolyte of methanesulfonic acid*, Journal of Electrochemical Science, 2017, **12**:8059-8069.
2. Carr J.P., Hampson N.A., *The lead dioxide electrode*, Chemiscal Reviews, 1972, **72**(6):679-703.
3. Velichenko A.B., Amadelli R., Gruzdeva E.V., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I., *Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions*, Journal of Power Sources 191, 2009, tr.103-110.
4. Velichenko A.B., Girenko D.V., Dalinov F.I., *Mechanism of lead dioxide electro-deposition*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, **405**:127-132.
5. Zhicheng Wang, Mai Xu, Fengwu Wang, Xian Liang, Yijun Wei, Yunhu Hu, Chuan Gao Zhu, Wenyan Fang, *Preparation and characterization of a novel Ce doped PbO₂ electrode based on NiO modified Ti/TiO₂NTs substrate for the electrocatalytic degradation of phenol wastewater*, Electrochimica Acta, 2017, **247**:535-547.
6. Alexandre Oury, Angel Kirchev, Yann Bultel, *Oxygen evolution on α -lead dioxide electrodes in methanesulfonic acid*, Electrochimica Acta, 2012, **63**:28-36.
7. Buming Chen, Zhongcheng Guo, Hui Huang, Xianwan Yan Yuandong Cao, *Morphology of alpha-lead dioxide electrodeposition on aluminum substrate electrode*, Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2010, **20**:97-103.
8. Mahalingam T., Velumani S., Raja M., Thanikaikarasan S., Chu J.P., Wang S.F., Kim Y.D., *Electrosynthesis and characterization of lead oxide thin films*, Materials Characterization, 2007, **58**(8-9):817-822.
9. Shahram Ghasemi, Mir Fazlollah Muosavi, Mojtaba Shasipur, *Electrochemical deposition of lead dioxide in the presence of polyvinylpyrrolidone. A morphological study*, Electrochimica Acta, 2007, **53**(2):459-467.
10. Tabat S., Nowacki A. and Szczesniak B., *Structure and properties of electrochemically active thin PbO₂ films for reserve batteries*, Journal of Power Sources, 1990, **31**(1-4):339-348.
11. Michael D. Gernon, Min Wu, Thomas Buszta and Patrick Janney, *Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages*, Green Chemistry, 1999, tr.127-140.
12. Alexandre Oury, Angel Kirchev, Yann Bulte, *A numerical model for a soluble lead-acidflow battery comprising a three-dimensional honeycomb-shaped positive electrode*, Journal of Power Sources, 2014, **246**:703-718.

13. Bohao Yu, Ruidong Xu, Yiyang Li, Jingshi Zhang, Ziyang Qin, *Study of Pb(II) Effect on Electrosynthesis of Lead Dioxide in More Environmentally Electrolyte of Methanesulfonic Acid*, International Journal of Electrochemical Science, 2017, **12**:8059-8069.
14. Ngô Thị Lan, Doãn Anh Tú, Đinh Thị Mai Thanh, *Tổng hợp và nghiên cứu hình thái, tính chất của màng Fe_3O_4 trên nền thép bằng phương pháp dòng áp đặt*, Tạp chí Hóa học, 2013, **51**(6ABC):701-705.
15. 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 PbO_2 kết tủa điện hóa trên vật liệu nền thép*, Tạp chí Hóa học, 2016, **54**(1):1-6.
16. 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 độc quyền sáng chế Số 15371, ngày cấp bằng 11/4/2016.
17. Hoàng Nhâm, *Hóa học các nguyên tố*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, 2004, p. 186-188.

SUMMARY

EFFECTS OF IMPOSED CURRENTS, LEAD NITRAT SOLUTION CONCENTRATIONS, TEMPERATURES ON MORPHOLOGY AND PHASE STRUCTURE OF ELECTRODEPOSITED PbO_2 LAYERS COATING ON MILD STEEL

Lead dioxide was deposited on mild-steel substrate by electro-chemical method in acidic solution containing $CH_3SO_3^-$ which much more environmentally friendly acid. Scanning electron microscopy (SEM) results show the morphology and X-ray diffraction pattern (XRD) analysis phase component structure of deposit. The influence of experimental parameters, such as current density, initial Pb^{2+} concentration, treatment time, temperature and pH value was studied in order to optimize the electrodeposition process. Compact and well adherent layers are possibly obtained under conditions of current density $i = 3 \text{ mA/cm}^2$, electrolyte containing 0,6 mol/L $Pb(CH_3SO_3)_2$, bath temperature of 36°C .

Key words: Lead dioxide, electrodeposition, lead metavanfonat.

Nhận bài ngày 20 tháng 4 năm 2018

Phản biện xong ngày 10 tháng 5 năm 2018

Hoàn thiện ngày 30 tháng 10 năm 2018

⁽¹⁾ *Bộ môn Hóa, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Bộ Quốc phòng*

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