

# Phân tích thành phần hóa học điện cực trong ắc qui bạc - kẽm UA-150

Nguyễn Văn Tú<sup>1,\*</sup>, Bùi Văn Tài<sup>1</sup>, Mai Văn Phước<sup>1</sup>,  
Phạm Thị Phương<sup>1</sup>, Đỗ Bình Minh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Viện Hoá học-Vật liệu, Viện Khoa học - Công nghệ Quân sự*

<sup>2</sup>*Viện Công nghệ mới, Viện Khoa học - Công nghệ Quân sự*

Nhận ngày 05 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 17 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Trong bài viết này, điện cực của ắc qui UA-150 được phân tích bằng các phương pháp phổ khối cộng hưởng từ plasma (ICP-MS), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích phổ phân tán năng lượng tia X (EDS) và phương pháp phân tích Ronghen (XRD). Các kết quả phân tích cho thấy, điện cực dương là bạc/bạc ôxít (99,90%), điện cực âm là kẽm ôxít (99,80%) và chất điện ly là 350 g/l KOH + 35 g/l ZnO có chứa chất phụ gia. Từ ảnh SEM cho thấy cả điện cực âm và điện cực dương là dạng bột, kích thước micron, các hạt mịn, đồng đều. Ngoài ra, chất điện ly chứa muối của Li, Mg, Ca và Hg làm chất phụ gia tăng cường khả năng phóng/ nạp điện.

**Từ khoá:** Ắc qui bạc-kẽm; điện cực bạc, điện cực ZnO, chất điện ly.

## 1. Mở đầu

Do có khả năng vượt trội về độ dẫn điện và khả năng phóng điện với dòng lớn, nguồn điện hoá học hệ bạc - kẽm đã được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực kỹ thuật công nghệ nói chung và quân sự nói riêng, được thiết kế dưới dạng pin dự trữ hoặc ắc qui [1-2].

Những điểm ưu việt của hệ nguồn này là: Dung lượng riêng, mật độ dòng phóng cao; hệ số an toàn cao; cung cấp điện thể ổn định và có thể làm việc ở điều kiện nhiệt độ thấp ( $-20^{\circ}\text{C}$ ), cho nên đã khóa lấp những hạn chế về giá thành cao (do giá thành bạc cao). Loại nguồn này cho phép phóng điện với dòng vài trăm mili ampe, tới vài trăm ampe, thời gian làm việc kéo dài [3].

Nhược điểm của ắc qui bạc - kẽm là số chu kỳ thấp, nhanh xuống cấp. Nguyên nhân chủ

yếu liên quan đến công nghệ chế tạo điện cực âm - kẽm ôxít/kẽm [2]. Hiện nay chúng loại nguồn điện này ở nước ta đã và đang sử dụng một số chủng loại ắc qui bạc-kẽm chủ yếu phục vụ quốc phòng và ngành hàng không, như các loại ắc qui bạc- kẽm UA -150 Ah, XY-150 Ah, hoặc CUM-45 làm nguồn khởi động cho các trang thiết bị quân sự. Các loại nguồn này đều sử dụng chế độ phóng dòng cao (dòng ở chế độ  $3 \div 5 \text{ C}$ ), số chu kỳ sử dụng thấp, từ 10 - 25 chu kỳ, thời gian bảo quản 5 năm (khi chưa đổ điện dịch), khi đổ điện dịch, thời gian bảo quản 3-5 tháng. Nguyên nhân xuống cấp, hư hỏng loại ắc qui này chủ yếu do sự ăn mòn điện cực kẽm, cũng như quá trình tạo cacbonát hóa điện cực kẽm, gây cong vênh, đoản mạch, thậm chí nứt vỡ vỏ bình ắc qui trong quá trình bảo quản [2, 5].

Để góp phần công tác nghiên cứu và định hướng công nghệ chế tạo loại ắc qui bạc-kẽm này, trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả phân tích thành phần hóa học điện cực

\* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-989939268  
Email: nguyenvantu882008@yahoo.com

âm, điện cực dương và chất điện ly của ắc qui UA-150, sau khi đã sử dụng.

*Thực nghiệm*

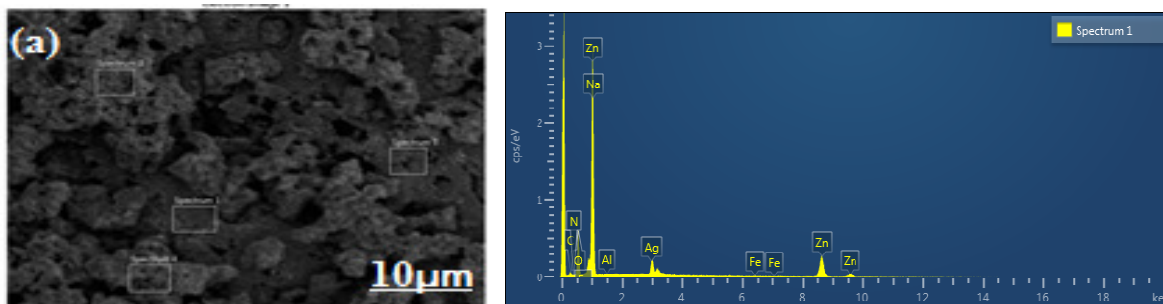
Chất điện ly của ắc qui được pha loãng 10 lần và tiến hành phân tích theo phương pháp phổ khối cộng hưởng từ plasma (ICP-MS) trên máy Agilent 7900 ICP-MS (Canada), tại Viện công nghệ mới, Viện Khoa học-Công nghệ quân sự. Các mẫu điện cực được phân tích bằng SEM-EDS trên máy S4800-Hitachi (Nhật Bản), tiến hành phân tích theo phương pháp ICP-MS, phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp phân tích Ronghen trên máy Bruker D5005 (Đức). Chuẩn bị mẫu dung dịch cho phương pháp phân tích ICP-MS được tiến hành như sau: 1 gam mẫu điện cực được cân trên cân phân tích Shimadzu AUW-120D, sau đó hòa tan trong dung dịch 10 ml HNO<sub>3</sub> đậm đặc, đến tan hoàn toàn, pha loãng thành 1000 ml, sử dụng làm mẫu phân tích. Các mẫu sử

dụng cho phương pháp phân tích ICP-MS được chỉnh pH về môi trường axit nhẹ (pH= 2-3) bằng axit HNO<sub>3</sub> (5%). Trong buồng thiết bị của máy ICP-MS 7900 có thiết kế buồng va chạm để loại bỏ ảnh hưởng trùng khối. Ngoài ra thiết bị có dung dịch hiệu chỉnh Tune riêng, thường được chạy sau 2 tuần sử dụng thiết bị hoặc 200 mẫu đo/lần. Riêng phân tích xác định Hg bằng đường chuẩn riêng, không sử dụng đường nội chuẩn. Độ nhạy của thiết bị là 0,001 mg/l [6].

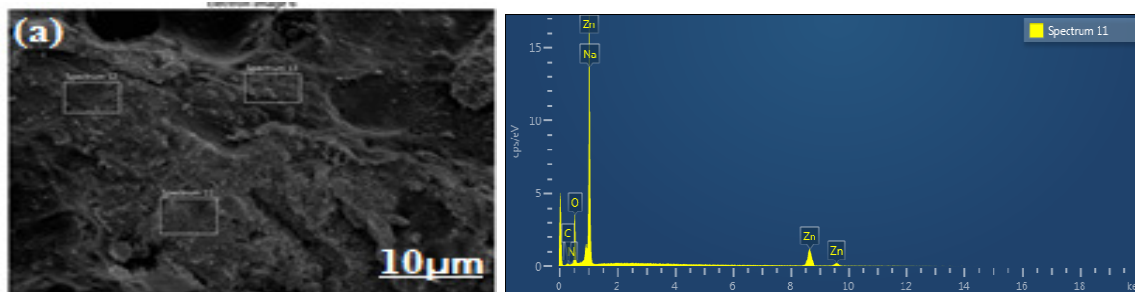
**2. Kết quả và thảo luận**

*2.1. Chụp ảnh SEM điện cực và phân tích EDS*

Kết quả chụp ảnh hiển vi các điện cực âm và dương của ắc qui UA-150 được cho ở trên hình 1, 2. Trên hình 1a, 2a cho thấy cả điện cực âm và dương đều có dạng bột, kích thước cỡ micrô mét, kích thước hạt đồng đều và mịn.



Hình 1. Ảnh SEM (a) và phổ EDS (b) của điện cực dương.



Hình 2. Ảnh SEM (a), phổ EDS (b) của điện cực âm.

Bảng 1. Kết quả phân tích EDS điện cực dương

Nguyên tố	% khối lượng	% nguyên tử
O	22,40	46,56
Zn	68,40	34,79
N	1,90	4,50
C	2,71	7,51
Na	4,59	6,64
Tổng cộng	100,0	100,0

Bảng 2. Kết quả phân tích EDS điện cực âm

Nguyên tố	% khối lượng	% nguyên tử
Ag	74,73	31,66
O	12,64	36,2
Al	0,33	0,56
N	2,97	9,68
Ca	0,80	0,91
C	4,94	18,81
Si	0,46	0,76
Zn	0,91	0,64
Cd	2,08	0,84
U	0,13	0,03
Tổng cộng	100,0	100,0

Hình 1(b), 2(b) (chi tiết xem ở bảng 1, 2), chỉ ra kết quả phân tích EDS mẫu vật liệu điện cực dương và âm tương ứng.

Từ kết quả EDS thành phần hóa học bề mặt

các điện cực được chỉ rõ, điện cực dương chủ yếu là bạc/bạc ôxít ( $Ag_2O$ ), điện cực âm là ZnO, có thêm cacbon có thể do nhiễm các bonát trong quá trình bảo quản.

## 2.2. Phân tích ICP-MS dung dịch chất điện ly, vật liệu điện cực

Kết quả phân tích thành phần hóa học chất điện ly, điện cực dương-bạc/bạc ôxít, điện cực âm-kẽm/kẽm ôxít được cho ở bảng 3.

Từ kết quả phân tích trên cho thấy, thành phần dung dịch điện ly, cấu trúc điện cực âm, có chứa các chất chống thụ động, cũng như các phụ gia ổn định cho các quá trình phóng nạp. Các thành phần này khi thêm vào dung dịch điện ly sẽ có các tác dụng, vai trò nhất định.

Thứ nhất, các kim loại nhóm kiềm, kiềm thổ (K, Li, Ca, Mg) khi cho vào dung dịch chất điện ly, điện cực kẽm, làm giảm quá trình cacbonát hóa của điện cực.

Thứ hai, đối với các kim loại nặng chuyển tiếp nhóm thủy ngân, chì, cadimi, selen (Cd, Hg, Se, Pb) có tác dụng tăng quá thể thoát hydro trên điện cực âm và làm chất ổn định phóng nạp điện cực kẽm.

Bảng 3. Kết quả phân tích ICP-MS chất điện ly, điện cực âm, dương của ắc qui bạc- kẽm UA-150, sau khi phóng

Nguyên tố	Phương pháp thử nghiệm	Kết quả (mg/l)		
		Mẫu chất điện ly	Điện cực dương	Điện cực âm
Li	ICP-MS	40,038	-	-
Mg	ICP-MS	0,700	-	-
K	ICP-MS	3500,796	-	-
Ca	ICP-MS	0,972	-	-
Cr	ICP-MS	0,057	-	-
Mn	ICP-MS	0,119	-	-
Fe	ICP-MS	0,061	-	-
Ni	ICP-MS	0,010	-	-
Cu	ICP-MS	0,010	0,01	-
Zn	ICP-MS	346,692	-	719,87
Ag	ICP-MS	0,633	933,95	-
Cd	ICP-MS	1,227	0,02	0,01
Pb	ICP-MS	11,392	-	-
Hg	ICP-MS	13,965	-	0,02
Se	ICP-MS	0,271	-	-

Thứ ba, còn các các kim loại thuộc nhóm sắt (Ni, Cr, Fe, Mn, Cu và Ag) có thể là lượng tạp chất dạng vết phát sinh trong quá trình hòa tan điện cực âm hoặc các thành phần đầu cực dẫn điện. Riêng hàm lượng bạc (Ag) khá cao, do hòa tan của điện cực dương trong quá trình phóng nạp của điện cực. Đây là những điểm khác biệt so với các thành phần dung dịch chất điện ly kiềm thông thường (thành phần chính là KOH, tỷ trọng 1,35-1,39 g/cm<sup>3</sup> và ZnO bão hòa) [2, 4].

Từ kết quả phân tích chỉ ra trên bảng 3, tương tự công nghệ pin dự trữ, điện cực dương trong ắc qui UA-150 chủ yếu là bạc có lẫn bạc(I) ôxít, được ép lên lưới bạc hoặc lưới đồng mạ bạc. Riêng điện cực âm ngoài thành phần chính ZnO còn có thêm lượng vết các chất thủy ngân, cadimi (Cd, Hg) có thể do lẫn từ dung dịch chất điện ly.

Từ kết quả phân tích vật liệu điện cực âm và dương theo phương pháp ICP-MS, có thể quy đổi ra hàm lượng điện cực dương chứa 99,90 % tổng lượng bạc và 99,80 % tổng lượng ZnO. Có nghĩa là điện cực dương sử dụng bột bạc tinh khiết, còn điện cực âm chứa ZnO có chứa các phụ gia Cd, Hg tác nhân chính giúp sự ổn định phóng nạp, cũng như giảm khả năng tự phóng của điện cực âm. Tương tự như vậy, chúng ta bước đầu có thể dự đoán chất điện ly chứa khoảng 350 g/l KOH, 35 g/l ZnO, 0,4 g/l LiOH, 0,015 g/l HgO, 0,01 g/l PbO ban đầu và

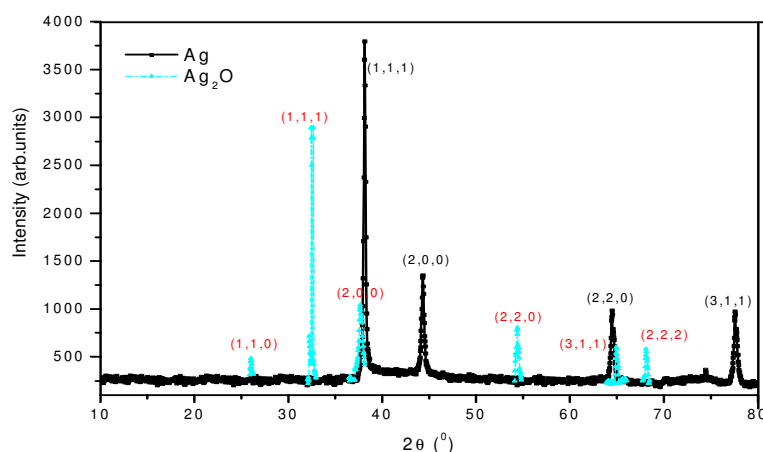
còn lại có lượng vết Ca, Mg, Mn, Cd, Ag, Ni, Fe, Cr, Cu có thể là các tạp chất phát sinh trong quá trình phóng nạp. Riêng đối với thành phần chất điện ly để có kết quả chính xác hơn cần có mẫu chất chưa qua sử dụng để phân tích, khi đó các kết quả phân tích sẽ chỉ ra các thành phần chính xác hơn.

### 2.3. Phân tích cấu trúc điện cực bằng phương pháp phổ nhiễu xạ Ronghen

Cấu trúc pha của điện cực trong ắc qui bạc-kẽm UA-150 được phân tích bằng phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD), trên máy Bruker D5005 (Đức). Kết quả được chỉ ra trên các hình 3, 4.

#### a/ Điện cực dương- bạc/bạc ôxít

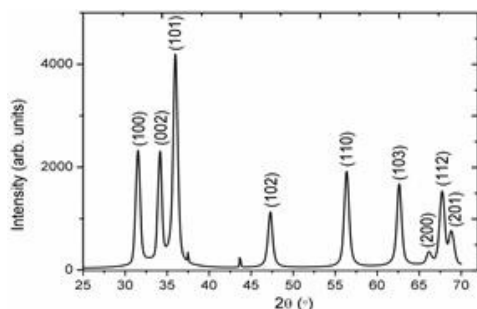
Trên hình 3 cho thấy có các vạch đặc trưng với những hằng số mạng 2,7482 (1,1,1); 2,800 (2,0,0); 1,6829 (2,2,0); 1,4235 (3,1,1) và 1,3740Å (2,2,2) của nhiễu xạ Ag<sub>2</sub>O, tương ứng với cấu trúc lập phương tâm khối (Cubic (Pn-3)) (đường nét đứt, màu nhạt). Ngoài ra trên giản đồ Ronghen còn xuất hiện các vạch đặc trưng Ag kim loại với thông số mạng 2,35911 (1,1,1); 2,0430 (2,0,0); 1,4446 (2,2,0) và 1,2321Å (3,1,1) (đường nét liền). Như vậy trong điện cực dương chứa hỗn hợp bạc và bạc (I) ôxít là chủ yếu.



Hình 3. Phổ XRD của điện cực dương- bạc/bạc ôxít.

b/ Điện cực âm-kẽm/kẽm ôxít

Phổ Ronghen của mẫu điện cực âm được chỉ ra trên hình 4. Trên hình chỉ rõ được các vạch đặc trưng (100); (002); (101); (102); (110); (103); (112); (201) tương ứng phổ nhiễu xạ ZnO dạng cấu trúc wurtzite. Ngoài ra trên hình 4, còn xuất hiện các vết nhiễu, có thể do ZnCO<sub>3</sub> trong quá trình bảo quản hoặc các tạp chất khác.



Hình 4. Phổ XRD của điện cực âm - kẽm ôxít.

#### 4. Kết luận

Đã tiến hành phân tích các mẫu vật liệu chính trong ắc qui bạc-kẽm UA-150. Kết quả cho thấy điện cực dương có thành phần chính là bạc/bạc (I) ôxít chứa 99,90% tổng lượng bạc, điện cực âm là kẽm ôxít chiếm 99,80 %, có lẫn tạp chất cacbonát có thể bị cacbonát hóa trong quá trình bảo quản. Đối với chất điện ly, ngoài thành phần KOH (350 g/l) và ZnO (35 g/l) tạo chất dẫn điện chính còn có các muối kiềm, kiềm thổ khác (Li, Mg, Ca) làm phụ gia để tránh hiện

tượng cacbonát hóa của hệ và có thêm các thành phần kim loại nặng làm chất ổn định, tăng quá thế hydro trong các quá trình phóng nạp của ắc qui bạc- kẽm. Thành phần các chất phụ gia chủ yếu trên cơ sở muối của thủy ngân, cadimi, chì và selen. Đặc biệt phương pháp ICP-MS cho kết quả tin cậy cao, phát hiện lượng vết hàm lượng các tạp chất như Mn, Ni, Fe, Cu, Se trong thành phần chất điện ly.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Bùi Đức Cường, Trần Quốc Tùy Nguyễn Đức Hùng (2014), “Nghiên cứu tính chất điện hóa của nano bạc/bạc ôxít trong dung dịch điện ly kiềm”, Tạp chí Hóa học, Tập 52(3), pp 261-267.
- [2] A. Fleischer, J. Lander (1971), “Zinc- Silver Oxide Batteries”, John Wiley & Sons, INC New York, pp 99-153.
- [3] Ullah S, Badshah A, Ahmed F, Raza R (2011), “Electrodeposited Zinc Electrodes for High Current Zn/AgO Bipolar Batteries”, Int J Electrochem Sci 6, pp 3801-3811.
- [4] Karpinski A.P, Makovetski B, Russel SJ, Serenyi JR (1999), “Silver- Zinc: Status of Technology and Application”, J Power Sources 80, pp 53-60.
- [5] Nguyễn Văn Tú, Mai Văn Phước (2014), “Ag<sub>2</sub>O/graphen nanocomposit sử dụng trong nguồn điện bạc- kẽm”, Tạp chí Hóa học, T. 52(6B), pp 55-58.
- [6] Phương pháp phân tích ICP-MS; <http://www.spectro.com/products/icp-ms-spectrometers>; [www.agilent.com](http://www.agilent.com)

## Determination of Chemical Composition of the Electrode Materials in Zinc-Silver Battery

Nguyen Van Tu<sup>1</sup>, Bui Van Tai<sup>1</sup>, Mai Van Phuoc<sup>1</sup>,  
Pham Thi Phuong<sup>1</sup>, Do Binh Minh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Materials, Military Institute of Science and Technology

<sup>2</sup>Institute of New Technology, Military Institute of Science and Technology

**Abstract:** In this articles, electrode materials of the UA-150 battery was analyzed by ICP- MS, SEM-EDS and XRD methods. The analytic results indicates that the positive electrode is silver/silver oxide (99.90 % wt), negative electrode is zinc oxide (99.80 % wt) and electrolyte is potassium hydroxide; zinc oxide (350 g/l KOH, 35 g/l ZnO) containing additives. Additionally, the electrolyte containing salt of Li, Mg, Ca and Hg used as an chemical additive for enhance discharge/charge process.

**Keywords:** Zinc-silver batteries; silver electrode, ZnO electrode, electrolyte.