

# Nghiên cứu tính chất ăn mòn Pb và hợp kim Pb-Sb-Ag trong dung dịch axit $H_2SO_4$ bằng phương pháp điện hóa

Hồ Thị Xuân Giang<sup>1</sup>, Phạm Thanh Liêm<sup>2</sup>, Phạm Hoàng Việt<sup>3</sup>, Lê Minh Trường<sup>3</sup>, Đinh Thị A Thái<sup>3</sup>, Trần Văn Mẫn<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Trung tâm Giáo dục Nghề nghiệp - Giáo dục Thường xuyên, 27/3 đường số 10, khu phố 3, phường Bình Thuận, quận 7, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>2</sup>Phòng Thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh,

227 Nguyễn Văn Cừ, phường 4, quận 5, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>3</sup>Chi nhánh Công ty Cổ phần Pin Ắc quy miền Nam - Xí nghiệp Ắc quy Đồng Nai 2, thị trấn Hiệp Phước, huyện Nhơn Trạch, tỉnh Đồng Nai, Việt Nam

Ngày nhận bài 22/5/2023; ngày chuyển phân biện 25/5/2023; ngày nhận phân biện 9/6/2023; ngày chấp nhận đăng 16/6/2023

## Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, mẫu Pb và hợp kim Pb-Sb-Ag được ứng dụng làm sườn cực trong Ắc quy chì-axit, được khảo sát tính chất ăn mòn trong dung dịch axit  $H_2SO_4$  ( $d=1,05 \text{ g/cm}^3$ ). Phương pháp quét thế tuyến tính được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 17475:2005 với tốc độ quét là  $0,17 \text{ mV/s}$  trong vùng thế  $\pm 300 \text{ mV}$  so với thế mạch hở. Kết quả mẫu Pb-Sb-Ag có mật độ dòng ăn mòn ( $i_{\text{corr}}$ ) lần lượt là  $6,0 \mu\text{A/cm}^2$  (0 giờ), sau 24 giờ  $i_{\text{corr}}$  tăng lên  $7,44 \mu\text{A/cm}^2$ , sau 72 và 168 giờ thì  $i_{\text{corr}}$  giảm lần lượt là  $2,23$  và  $0,77 \mu\text{A/cm}^2$ . Mẫu Pb có  $i_{\text{corr}}$  tại các thời điểm (0 giờ:  $154,95 \mu\text{A/cm}^2$ ; 24 giờ:  $322,06 \mu\text{A/cm}^2$ ; 72 giờ:  $274,01 \mu\text{A/cm}^2$  và 168 giờ:  $58,3 \mu\text{A/cm}^2$ ) trong dung dịch đo đều cao hơn so với mẫu Pb-Sb-Ag. Kết quả đồ thị Nyquist thể hiện điện trở chuyển điện tích ( $R_1$ ) và điện trở phân cực ( $R_2$ ) của mẫu Pb-Sb-Ag lần lượt lớn hơn gấp 45 và 1150 lần sau khi ngâm mẫu trong dung dịch axit trong 24 giờ. Kết quả này cho thấy, khả năng chống ăn mòn của mẫu Pb-Sb-Ag tốt hơn so với mẫu Pb.

**Từ khóa:** Ắc quy chì-axit, ăn mòn sườn cực, hợp kim Pb-Sb-Ag.

**Chỉ số phân loại:** 1.4, 2.4

## Study the corrosion of Pb-Sb-Ag alloy in sulfuric acid solution by electrochemical methods

Thi Xuan Giang Ho<sup>1</sup>, Thanh Liem Pham<sup>2</sup>, Hoang Viet Pham<sup>3</sup>, Minh Truong Le<sup>3</sup>, Thi A Thai Dinh<sup>3</sup>, Van Man Tran<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Vocational and Continuing Education Center, 27/3 Street 10, Ward 3, Binh Thuan Ward, District 7, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>2</sup>Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science, Vietnam National University - Ho Chi Minh City,

227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>3</sup>Southern Battery Joint Stock Company, Hiep Phuoc Town, Nhon Trach District, Dong Nai Province, Vietnam

Received 22 May 2023; revised 9 June 2023; accepted 16 June 2023

## Abstract:

In this study, Pb and Pb-Sb-Ag alloy samples were used as grid materials in lead-acid batteries and investigated for their corrosion properties in a sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) solution (density =  $1.05 \text{ g/cm}^3$ ). Linear sweep voltammetry (LSV) was performed according to the ISO 17475:2005 standard, with a scan rate of  $0.17 \text{ mV/s}$ , and a potential range of  $\pm 300 \text{ mV}$  versus the open-circuit potential. The results of the Pb-Sb-Ag alloy sample show that the corrosion current density ( $i_{\text{corr}}$ ) of  $6.0 \mu\text{A/cm}^2$  (0 hours), increasing to  $7.44 \mu\text{A/cm}^2$  after immersing 24 hours and decreasing to  $2.23$  and  $0.77 \mu\text{A/cm}^2$  after immersing 72 and 168 hours in acid solution, respectively. The  $i_{\text{corr}}$  of Pb sample at (0 hours:  $154.95 \mu\text{A/cm}^2$ ; 24 hours:  $322.06 \mu\text{A/cm}^2$ ; 72 hours:  $274.01 \mu\text{A/cm}^2$ , 168 hours:  $58.3 \mu\text{A/cm}^2$ ) were higher than those of the Pb-Sb-Ag sample in the test solution. The results of the Nyquist plot of the alloy samples showed that the charge transfer resistance ( $R_1$ ) and polarisation resistance ( $R_2$ ) of the Pb-Sb-Ag sample were 45 times and 1150 times higher, respectively, after 24 hours of immersion in the acid solution. These results indicate that the Pb-Sb-Ag sample exhibits better corrosion resistance compared to the Pb sample.

**Keywords:** corrosion resistance, lead-acid battery, Pb-Sb-Ag alloy.

**Classification numbers:** 1.4, 2.4

\*Tác giả liên hệ: Email: tvman@hcmus.edu.vn

## 1. Đặt vấn đề

Ắc quy chì-axit được chế tạo vào năm 1859 bởi Gaston Planté. Hơn 160 năm qua, ắc quy chì-axit đã và đang được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Ưu điểm của loại ắc quy này là giá thành rẻ, công nghệ đơn giản và khả năng cung cấp dòng điện lớn một cách nhanh chóng, nên chúng được ứng dụng trong ô tô và xe máy, nơi cần dòng điện cao để khởi động động cơ [1, 2]. Các điện cực âm và dương trong ắc quy chì-axit đều được thiết kế sử dụng sườn cực (dạng lưới) nhằm giảm trọng lượng cũng như chi phí sản xuất, tăng tuổi thọ và chống ăn mòn cho điện cực của ắc quy. Các sườn cực dạng lưới phải ổn định về kích thước, bền cơ học để không bị uốn, giãn hoặc cong vênh trong quá trình phóng nạp. Do tính cơ học của chì (Pb) nguyên chất mềm, khó ổn định khung sườn nên các hợp kim của chì với hàm lượng nhỏ của một số kim loại giúp ổn định và tăng độ cứng sườn cực như hợp kim Pb-Sb, Pb-Ca, Pb-Sn... Hàm lượng của các hợp kim không chỉ ảnh hưởng đến các đặc tính cơ học, cấu trúc khung sườn mà còn ảnh hưởng đến tính chất điện hóa và khả năng chống ăn mòn của điện cực. Sự ăn mòn của các khung sườn cực là một yếu tố quan trọng dẫn đến tuổi thọ của ắc quy giảm nhanh chóng [3].

Sườn cực phải có độ bền cơ học tốt để không bị các biến dạng cơ và nhiệt trong quá trình sản xuất, cũng như trong thời gian ắc quy hoạt động. Bên cạnh đó, về mặt động học, các bản điện cực dương luôn hình thành một lớp sản phẩm ăn mòn (PbO) ở giữa, do Pb và PbO<sub>2</sub> tiếp xúc trực tiếp với nhau gây ra cũng như phải chịu điện thế cao. Lớp ăn mòn được hình thành có thể tích lớn hơn 22-23% so với lớp chì không bị oxy hóa. Do đó, tạo ra ứng suất cơ học lên sườn cực, dễ làm biến dạng khung lưới và làm giảm khả năng tiếp xúc điện của điện cực [4]. Vì vậy, hơn 30 năm qua, các nhà sản xuất ắc quy chì-axit đã tập trung vào nghiên cứu quy trình sản xuất và thay đổi thành phần hóa học các hợp kim của sườn cực nhằm chống lại quá trình ăn mòn, ngoài ra còn giảm trọng lượng sườn cực cũng như giảm chi phí sản xuất, tăng tuổi thọ cho ắc quy [5].

Hiện nay, các nghiên cứu trên thế giới về việc phát triển các sườn cực hợp kim Pb không chỉ dừng lại ở hợp kim chì bao gồm Pb và một kim loại, mà bổ sung thêm một vài kim loại khác nhau để cải thiện tính chất cơ học và khả năng chống ăn mòn. Sử dụng các chất phụ gia đã được chứng minh là một trong những cách tiếp cận hiệu quả để giải quyết vấn đề của ắc quy [3]. Y. Baofeng và cs (2019) [3] đã nghiên cứu tốc độ ăn mòn hợp kim Pb-Ca-Sn-Al trong môi trường axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kết quả cho thấy, tốc độ ăn mòn của hợp kim giảm 15% khi thêm Ag, La hoặc Sn.

Hợp kim Pb-Sb được nghiên cứu và ứng dụng làm khung sườn cực với hàm lượng Sb khoảng 10-12%. Hàm lượng Sb càng cao làm cho hợp kim dễ dàng được đúc thành sườn cực có cấu trúc ổn định, tính chất cơ học tốt, khả năng thuận nghịch cao trong nhiều chu kỳ và cải thiện tuổi thọ của ắc quy. Bên cạnh đó, sườn cực có hàm lượng 10-12% Sb có hiệu suất phóng nạp cao và điện thế phóng điện tương đối ổn định. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của hợp kim này là tốc độ ăn mòn sườn cực lớn và gây ngộ độc Sb do kết tủa trên điện cực âm, giảm quá thế hydro khi hàm lượng Sb càng lớn. Hợp kim Pb-Ca được nghiên cứu và ứng dụng đã khắc phục được nhược điểm trên của Pb-Sb. Tuy nhiên, Pb-Ca có độ bền cơ học kém, gây khó khăn trong quá trình đúc sườn điện cực và khả năng giảm dung lượng nhanh trong 30 đến 40 chu kỳ đầu tiên khi ắc quy phóng nạp (hay còn gọi là hiệu ứng không Sb) [4]. Pb-Ca-Sn là sườn điện cực được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi đến hiện nay, thay cho Pb-Ca. Bên cạnh đó, một số nghiên cứu trở lại với hợp kim Pb-Sb như giảm hàm lượng Sb trong hợp kim xuống 4,5-6%, tuy nhiên tính chất cơ học của sườn cực lại giảm đi. Để cải thiện độ cứng, các nhà sản xuất đã thêm 0,15-0,20% Sn. Khả năng ăn mòn được cải thiện bằng cách bổ sung Ag trong hợp kim Pb-Sb, Ag giúp tăng quá trình thoát oxy, chuyển thế điện cực về phía dương hơn, cũng như giảm độ xốp trên bề mặt sườn cực, giúp giảm khả năng khuếch tán axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đi vào sâu bên trong sườn cực [4].

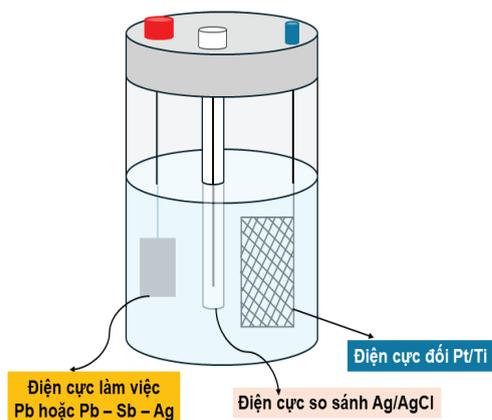
Ăn mòn sườn cực xảy ra trong hai pha là pha lỏng (xảy ra giữa dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> với sườn điện cực) và pha rắn (khi vật liệu sườn cực tiếp xúc với hoạt chất điện cực như PbO hoặc PbO<sub>2</sub> sau khi phóng hoặc nạp) [6]. Trong nghiên cứu này, Pb và hợp kim Pb-Sb-Ag được khảo sát đặc tính ăn mòn trong pha lỏng với dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d=1,05 g/cm<sup>3</sup>) bằng các phương pháp quét thế tuyến tính và phổ tổng trở điện hóa theo tiêu chuẩn ISO 17475:2005, để xem xét ứng dụng làm khung sườn cực trong ắc quy chì-axit.

## 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Đối tượng

Pb tinh khiết và hợp kim Pb-Sb-Ag (với hàm lượng Sb 2,0% và hàm lượng Ag là 0,002%) và dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d=1,05 g/cm<sup>3</sup>) do chi nhánh Công ty Cổ phần Pin ắc quy miền Nam - Xí nghiệp Ắc quy Đồng Nai 2 cung cấp, điện cực so sánh sử dụng điện cực Ag/AgCl trong KCl bão hòa (Biologic, Pháp) và điện cực đối là lưới titan phủ platin (Đức).

Bình điện hóa được sử dụng với hệ ba điện cực (hình 1): điện cực so sánh Ag/AgCl trong KCl bão hòa, điện cực đối là lưới titan phủ platin, điện cực làm việc (Pb, hợp kim Pb-Sb-Ag) có diện tích là 5 cm<sup>2</sup>. Dung dịch thử nghiệm là axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> với d=1,05 g/cm<sup>3</sup>, với thể tích là 100 ml axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trên 1 cm<sup>2</sup> điện cực làm việc.



Hình 1. Bình đo điện hóa với hệ ba điện cực.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Kính hiển vi điện tử quét (SEM): Mẫu vật liệu được đo trên máy S4800 (Hitachi, Nhật Bản) tại Viện Công nghệ Nano TP Hồ Chí Minh.

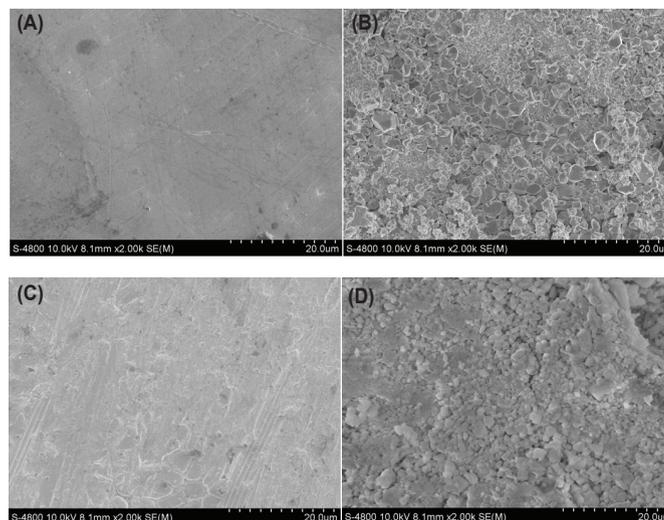
- Phương pháp quét thế tuyến tính được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 17475:2005 với tốc độ quét thế 0,17 mV/s, và vùng thế ±300 mV so với thế mạch hở. Phép đo tổng trở điện hóa ở vùng tần số 10 kHz - 100 mHz, biên độ 10 mV. Cả hai phương pháp đo được thực hiện ở 25°C, trên máy đo điện hóa VSP-3 (BioLogic, Pháp) tại Phòng Thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

## 3. Kết quả và bàn luận

### 3.1. Kết quả phân tích hình thái bề mặt

Ảnh SEM của mẫu Pb tinh khiết và hợp kim Pb-Sb-Ag trước và sau khi được ngâm 168 giờ trong dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> với d=1,05 g/cm<sup>3</sup> được thể hiện trong hình 2. Bề mặt của hai mẫu Pb tinh khiết và hợp kim Pb-Sb-Ag trước khi bị ăn mòn đều nhẵn, sau khi bị ăn mòn bề mặt, mẫu Pb tinh khiết có nhiều vết nứt, tạo thành các hạt không đồng đều trên toàn bề mặt mẫu. Kết quả này cho thấy, bề mặt mẫu Pb tinh khiết bị ăn mòn cục bộ, dẫn đến quá trình ăn mòn diễn ra nhiều hơn trên bề mặt Pb, từ đó tạo nên độ xốp lớn, dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dễ khuếch tán vào sâu bên trong sườn cực làm tăng tốc độ ăn mòn. Đối với mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag,

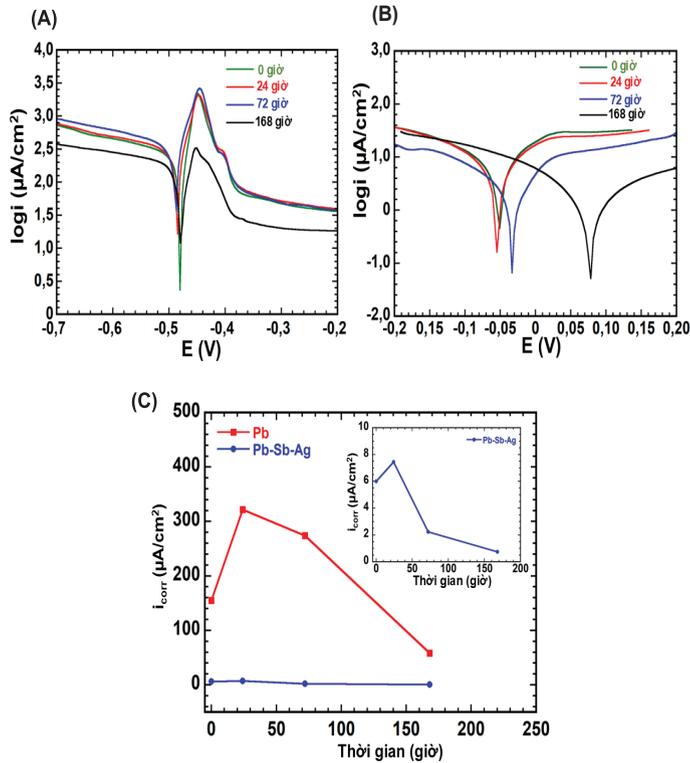
sau quá trình ngâm trong dung dịch axit, bề mặt mẫu xuất hiện các hạt đồng đều hơn, hạt có kích thước nhỏ và độ xốp cũng nhỏ hơn so với mẫu Pb tinh khiết. Điều này ngăn cản sự tiếp xúc giữa bề mặt và ngăn chặn quá trình axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đi sâu vào bên trong hợp kim Pb-Sb-Ag [4].



Hình 2. Hình thái bề mặt mẫu. (A) Mẫu Pb trước ăn mòn; (B) Mẫu Pb sau ăn mòn; (C) Mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag trước ăn mòn; (D) Mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag sau ăn mòn 168 giờ.

### 3.2. Kết quả quét thế tuyến tính

Kết quả quét thế tuyến tính theo chuẩn ISO 17475:2005 với tốc độ quét thế 0,17 mV/s và vùng thế ±300 mV so với thế mạch hở, được thể hiện trong hình 3. Bằng phương pháp ngoại suy Tafel ta có mật độ dòng ăn mòn ( $i_{corr}$ ) của mẫu Pb tinh khiết (hình 3C) ở lần đầu tiếp xúc với dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> là 154,95  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, sau 24 giờ mật độ dòng ăn mòn đạt 322,06  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, tăng lên gấp 2,08 lần so với ban đầu. Sau 72 giờ ngâm trong bình đo, mật độ dòng giảm xuống còn 274,01  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Đặc biệt, sau 168 giờ điện cực tiếp xúc với dung dịch axit, mật độ dòng ăn mòn giảm chỉ còn 58,3  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Đối với mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag, mật độ dòng ăn mòn của điện cực khi tiếp xúc với dung dịch axit là 6,0  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, sau 24 giờ tiếp xúc điện cực có xu hướng bị ăn mòn hơn so với ban đầu, mật độ dòng ăn mòn tăng chậm (7,44  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>). Tuy nhiên, sau 72 và 168 giờ tiếp xúc với dung dịch axit, mật độ dòng ăn mòn đạt tương ứng 2,23 và 0,77  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, giảm mạnh lần lượt 3,0 và 7,8 lần so với giá trị  $i_{corr}$  ban đầu (6,0  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>). Từ các đường cong Tafel (hình 3B), có thể thấy thế ăn mòn của hợp kim Pb-Sb-Ag chuyển mạnh về phía dương hơn, nghĩa là quá thế thoát oxy có thể tăng, làm giảm khả năng tương tác giữa Pb với O<sub>2</sub>, do đó tốc độ ăn mòn giảm, mặc dù không bị thụ động như trên điện cực Pb (hình 3A).



**Hình 3. Kết quả quét thế tuyến tính của các mẫu. (A) Mẫu Pb; (B) Mẫu Pb-Sb-Ag; (C) Mật độ dòng ăn mòn theo thời gian tiếp xúc dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của hai mẫu.**

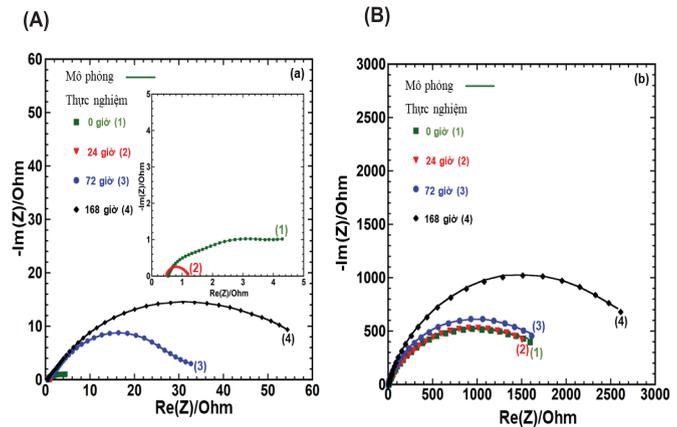
Tính chất ăn mòn sườn cực luôn xảy ra ở cực dương của ắc quy đã trở thành một vấn đề quan trọng đối với tuổi thọ của ắc quy chì-axit. Sự ăn mòn là do sự có mặt của H<sub>2</sub>O ở bề mặt Pb được thể hiện qua quá trình dưới đây:



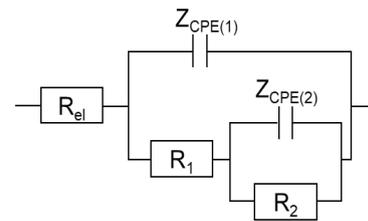
Mẫu Pb tinh khiết trong quá trình khảo sát bằng phương pháp quét thế tuyến tính, phản ứng cơ bản trên bề mặt điện cực là do sự có mặt của H<sub>2</sub>O trong dung dịch axit và quá trình thoát oxy của H<sub>2</sub>O, vì phản ứng ăn mòn là kết quả của sự xâm nhập của oxy qua lớp ăn mòn, tạo điều kiện cho sự khuếch tán dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đến bề mặt của Pb, nên sau 24 giờ mẫu bị ăn mòn lớn, sau 72 và 168 giờ mẫu tạo được lớp thụ động trên bề mặt điện cực đã làm giảm khả năng bị ăn mòn. Sự có mặt của Ag trong thành phần hợp kim làm giảm kích thước tinh thể và giảm độ xốp của lớp sản phẩm ăn mòn hình thành trên bề mặt điện cực (hình 2D). Qua đó, giúp hạn chế sự khuếch tán của dung dịch axit vào bề mặt và sâu bên trong điện cực. Ag làm tăng quá thế thoát oxy, chuyển thế về phía dương nên khả năng chống ăn mòn của hợp kim Pb được cải thiện. Từ những lý do trên, Ag làm giảm sự ăn mòn tổng thể của điện cực khảo sát [4]. Do đó, mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag cải thiện được khả năng chống ăn mòn đáng kể.

### 3.3. Kết quả phân tích phổ tổng trở điện hóa

Hình 4 thể hiện đồ thị Nyquist của hai mẫu Pb tinh khiết và hợp kim Pb-Sb-Ag theo các thời gian ngâm mẫu khác nhau (0, 24, 72 và 168 giờ) trong môi trường axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sơ đồ mạch điện được mô phỏng bằng phần mềm EC-Lab version 11.43. Kết quả phân tích cho thấy, khả năng phù hợp được đánh giá bằng trị số  $\chi^2$  lần lượt là  $8.10^{-2}$  và  $9.10^{-2}$  cho hai mẫu Pb và Pb-Sb-Ag (hình 5). Trong đó,  $R_{el}$  là điện trở chất điện giải (dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),  $R_1$  là điện trở chuyển điện tích của lớp bề mặt điện cực và  $R_2$  là điện trở chuyển điện tích của lớp bề mặt trong lỗ xốp, CPE là hằng số pha của điện dung lớp kép. Sơ đồ mạch điện có các thành phần tương tự với một số nghiên cứu khác trên thế giới đã công bố [7, 8].



**Hình 4. Phổ tổng trở điện hóa. (A) Mẫu Pb; (B) Mẫu Pb-Sb-Ag.**



**Hình 5. Sơ đồ mạch tương đương mô phỏng bằng phần mềm EC-Lab version 11.43.**

Đường cong phổ tổng trở Nyquist có dạng bán cung dẹt phản ánh sự xuất hiện của hai thành phần  $Z_{CPE1}$  và  $Z_{CPE2}$  bởi sự gồ ghề của lớp bề mặt điện cực và bề mặt lỗ xốp tạo ra. Xu thế chung cho thấy, khi tăng thời gian ngâm mẫu từ 0 đến 72 giờ, đường tổng trở Nyquist của mẫu Pb đều có cung dẹt nhỏ hơn so với mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag, tức là  $R_1$  và  $R_2$  tương ứng nhỏ hơn rất nhiều lần (bảng 1). Tuy nhiên, khi ngâm mẫu 24 giờ trong dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> thì điện trở  $R_1$  và  $R_2$  của cả hai mẫu đều đạt thấp nhất, trong khi giá trị các CPE lại đạt cao nhất, điều này thể hiện quá trình ăn mòn diễn ra nhanh trong 24 giờ đầu, sau đó tốc độ giảm dần.

**Bảng 1. Giá trị các thành phần trong sơ đồ mạch điện hình 5.**

| Thông số              | Mẫu Pb      |        |        |         | Mẫu Pb-Sb-Ag |        |        |         |      |
|-----------------------|-------------|--------|--------|---------|--------------|--------|--------|---------|------|
|                       | 0 giờ       | 24 giờ | 72 giờ | 168 giờ | 0 giờ        | 24 giờ | 72 giờ | 168 giờ |      |
| $R_{el}$ ( $\Omega$ ) | 0,489       | 0,538  | 0,519  | 0,515   | 0,496        | 0,559  | 0,506  | 0,577   |      |
|                       | ( $\mu F$ ) | 358    | 545    | 249     | 196          | 121    | 155    | 67,7    | 62,3 |
| $Z_{CPE(1)}$          | Giá trị     | 0,55   | 0,58   | 0,52    | 0,49         | 0,66   | 0,69   | 0,58    | 0,56 |
|                       | số mũ       |        |        |         |              |        |        |         |      |
|                       | ( $\mu F$ ) | 80,8   | 258    | 54,1    | 49,6         | 16,8   | 18,9   | 15,3    | 14,2 |
| $Z_{CPE(2)}$          | Giá trị     | 0,67   | 0,84   | 0,60    | 0,59         | 0,76   | 0,79   | 0,73    | 0,71 |
|                       | số mũ       |        |        |         |              |        |        |         |      |
| $R_1$ ( $\Omega$ )    | 1,72        | 0,695  | 6,72   | 12,4    | 78,3         | 31,8   | 100    | 181     |      |
| $R_2$ ( $\Omega$ )    | 4,30        | 1,27   | 32,7   | 52,5    | 1660         | 1477   | 1686   | 2579    |      |

Ví dụ như sau 24 giờ, điện trở  $R_1$  của mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag là 31,8  $\Omega$ , cao hơn 45 lần so với mẫu Pb (0,695  $\Omega$ ). Đặc biệt, điện trở  $R_2$  của mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag (1477  $\Omega$ ) cao hơn khoảng 1150 lần so với mẫu Pb (1,27  $\Omega$ ). Điều này cho thấy, Sb và Ag ảnh hưởng tới quá trình chuyển điện tích của lớp bề mặt điện cực cũng như trong lỗ xốp, qua đó ức chế quá trình ăn mòn của nền Pb. Giá trị CPE giảm cho thấy, có sự hình thành một lớp thụ động trên bề mặt kim loại Pb làm tăng chiều dày lớp điện tích kép. Sự giảm giá trị CPE cũng có thể có nguyên nhân từ sự hấp phụ diễn ra trên bề mặt, làm tăng diện tích che phủ trên bề mặt kim loại Pb và giảm các trung tâm hoạt động, do đó quá trình ăn mòn được ức chế. Kết quả này phù hợp với giá trị  $i_{corr}$  của các mẫu được khảo sát bằng phương pháp quét thế tuyến tính ở phần trên.

#### 4. Kết luận

Mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag cho thấy, khả năng chống ăn mòn tốt hơn so với mẫu Pb khi được sử dụng làm sườn cực trong ắc quy chì-axit. Mật độ dòng ăn mòn đối với mẫu hợp kim Pb-Sb-Ag (6,0; 7,44; 2,23 và 0,77  $\mu A/cm^2$ ) tương ứng trong các giờ ngâm mẫu (0, 24, 72 và 168 giờ) đều thấp hơn so với mẫu chì tinh khiết (154,95; 322,06; 274,01 và

58,3  $\mu A/cm^2$ ), đạt chuẩn ISO 17475:2005 (mật độ dòng  $i_{corr}$  theo chuẩn là 15  $\mu A/cm^2$ ). Kết quả phổ tổng trở Nyquist cho thấy, các giá trị điện trở của mẫu Pb-Sb-Ag đều lớn hơn so với mẫu Pb nên có khả năng ức chế ăn mòn tốt hơn.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số T2021-32. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh và Chi nhánh Công ty Cổ phần Pin ắc quy miền Nam - Xí nghiệp Ắc quy Đồng Nai 2.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Lach, K. Wróbel, J. Wróbel, et al. (2019), "Applications of carbon in lead-acid batteries: A review", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **23(3)**, pp.693-705, DOI: 10.1007/s10008-018-04174-5.
- [2] A.H. Seikh, S.M.A.K. Mohammed, M. Baig, et al. (2018), "Microstructure characterization and corrosion resistance properties of Pb-Sb alloys for lead-acid battery spine produced by different casting methods", *PLOS ONE*, **13(4)**, DOI: 10.1371/journal.pone.0195224.
- [3] Y. Baofeng, X. Cai, E. Li, et al. (2019), "Effect of lanthanum, cerium and other elements on the electrochemical corrosion properties of Pb-Ca-Sn-Al alloy in lead-acid batteries", *Journal of Power Sources*, **25**, DOI: 10.1016/j.est.2019.100908.
- [4] D.A. Pavlov (2017), *Handbook of Lead-Acid Battery Technology and Its Influence on The Product*, Atlantic Publication, 720pp.
- [5] L.C. Peixoto, W.R. Osório, A. Garcia (2009), "Microstructure and electrochemical corrosion behavior of a Pb-1 wt% Sn alloy for lead-acid battery components", *Journal of Power Sources*, **192(2)**, pp.724-729, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.081.
- [6] K. Wiesener, J. Garche, W. Schneider (1981), *Elektrochemische Stromquellen*, Akademie Verlag, DOI: 10.1002/zfch.19820220426.
- [7] W.R. Osório, D.M. Rosa, A. Garcia (2008a), "The roles of cellular and dendritic microstructural morphologies on the corrosion resistance of Pb-Sb alloys for lead-acid battery grids", *Journal of Power Sources*, **175(1)**, pp.595-603, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.091.
- [8] W.R. Osório, C.S.C. Aoki, A. Garcia (2008b), "Hot corrosion resistance of a Pb-Sb alloy for lead-acid battery grids", *Journal of Power Sources*, **185(2)**, pp.1471-1477, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.040.