

INVESTIGATE ON ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF ELECTRODE MATERIALS OF RTS-85 CELL TO ORIENTATE THE MANUFACTURE OF ELECTROCHEMICAL BATTERIES FOR EMERGENCY COMMUNICATION DEVICES

Phung Khac Nam Ho*, Nguyen Van Bang, Le Trung Hieu, La Duc Duong, Nguyen Thi Hoai Phuong
Institute of Chemistry and Materials

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	15/8/2023	A zinc/mercuric oxide cell is a primary electrochemical battery with many advantages such as high specific energy, stable discharge voltage, small leakage current, and long storage life, and is applied in many fields of science and technology and field equipment. With these advantages, zinc/mercuric oxide batteries are still being produced and used in some countries around the world. In this study, the RTS-85 battery, a Russian-made mercury oxide cell, was studied to evaluate the electrode characteristics, cover material of the cell, and electrochemical properties by modern analytical methods. Research results show that the main component of the anode is HgO (85-95% by mass) combined with graphite (5-15% by mass). The negative electrode is a zinc-mercury amalgam (Zn content of 80-90%, Hg content of 10-20%). The research results are an important basis for orientating the design and manufacture of an electrochemical battery for emergency communication devices.
Revised:	17/10/2023	
Published:	18/10/2023	
KEYWORDS		
Zinc amalgam mercury		
Graphite		
Primary battery		
Mercury-zinc battery		
Specific energy		

KHẢO SÁT ĐẶC TRƯNG ĐIỆN HÓA VÀ TÍNH CHẤT VẬT LIỆU CÁC ĐIỆN CỰC PIN ĐƠN RTS-85 ĐỊNH HƯỚNG CHẾ TẠO BỘ NGUỒN ĐIỆN HÓA CHO THIẾT BỊ LIÊN LẠC CỨU HỘ KHẨN CẤP

Phùng Khắc Nam Hồ*, Nguyễn Văn Bằng, Lê Trung Hiếu, Lê Đức Dương, Nguyễn Thị Hoài Phương
Viện Hóa học-Vật liệu - Viện KH-CN quân sự

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	15/8/2023	Pin HgO-Zn là pin điện hóa sơ cấp có nhiều ưu điểm như năng lượng riêng cao, điện áp xả ổn định, dòng rò nhỏ, thời gian bảo quản dài, được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khoa học công nghệ và thiết bị hiện trường,... Với những ưu việt này pin vẫn đang được sản xuất và sử dụng ở một số nước trên thế giới. Trong nghiên cứu này, Pin RTS-85, một loại pin thủy ngân oxit do Nga sản xuất đã được nghiên cứu đánh giá các đặc trưng về điện cực, vật liệu vỏ và tính năng điện hóa bằng các phương pháp phân tích hiện đại. Kết quả nghiên cứu cho thấy thành phần chính của điện cực dương là HgO (85-95% khối lượng) kết hợp với graphite (5-15%). Điện cực âm là hỗn hợp kẽm (hàm lượng Zn 80-90%, Hg 10-20%). Kết quả nghiên cứu là cơ sở quan trọng để định hướng thiết kế và chế tạo bộ nguồn điện hóa cho thiết bị liên lạc cứu hộ khẩn cấp.
Ngày hoàn thiện:	17/10/2023	
Ngày đăng:	18/10/2023	
TỪ KHÓA		
Kẽm hỗn hợp thủy ngân		
Graphite		
Pin sơ cấp		
Pin thủy ngân oxit-kẽm		
Năng lượng riêng		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8549>

* Corresponding author. Email: homyhu@gmail.com

1. Giới thiệu

Pin điện hóa là nguồn tạo ra năng lượng điện do chuyển đổi trực tiếp năng lượng hóa học từ các phản ứng oxy hóa khử [1]. Có 2 dạng cơ bản: 1) Dạng sử dụng 1 lần (nguồn sơ cấp), trong loại pin này các chất tạo thành trong quá trình phóng điện không thể chuyển đổi thành các chất hoạt động ban đầu; 2) Dạng sử dụng nhiều lần (nguồn thứ cấp, có thể phóng-nạp như ắc quy điện), các chất tạo thành khi phóng điện có thể chuyển đổi thành các chất hoạt động ban đầu. Các pin đồng cấp, cùng loại có thể ghép nối kết cấu thành nguồn điện với điện thế mong muốn mà một pin không thể cung cấp được [1] – [3]. Pin thủy ngân oxit-kẽm là pin điện hóa không thể sạc lại, sử dụng dựa theo phản ứng giữa thủy ngân oxit và kẽm trong chất điện ly kiềm, đã được biết đến từ thế kỷ 19, do Clark đề xuất vào năm 1884 [4], nhưng không được sử dụng rộng rãi cho đến năm 1942, khi Samuel Ruben phát triển một loại pin thực tế để đáp ứng yêu cầu về một loại pin có tỷ lệ dung lượng trên thể tích cao và có thể chịu được việc lưu trữ trong điều kiện nhiệt đới [4], [5]. Quá trình tổng thể diễn ra trong pin đối với hệ điện hóa thủy ngân oxit/kẽm được biểu diễn theo phương trình sau [6]:



Thời gian trong và sau Chiến tranh thế giới thứ II, pin được làm từ thủy ngân oxit đã trở thành một nguồn năng lượng phổ biến cho các thiết bị điện tử cầm tay. Kể từ thời điểm đó, pin oxit kẽm/thủy ngân đã được sử dụng trong nhiều ứng dụng yêu cầu điện áp ổn định, tuổi thọ lưu trữ lâu dài hoặc tỷ lệ năng lượng trên thể tích cao. Các đặc điểm của hệ thống pin này đặc biệt thuận lợi trong các ứng dụng như máy trợ thính, đồng hồ, máy ảnh, một số máy tạo nhịp tim đời đầu và thiết bị điện tử nhỏ được sử dụng rộng rãi. Pin cũng đã được sử dụng làm nguồn chuẩn điện áp và trong các dụng cụ điện và thiết bị điện tử, chẳng hạn như phao sona, đèn hiệu khẩn cấp, máy thu phát cứu hộ, đài phát thanh và bộ giám sát và vệ tinh sơ khai [1], [6] – [11]. Nhưng về sau, loại pin này sản xuất hạn chế [12]. Tại Mỹ, pin thủy ngân oxit-kẽm được sản xuất bởi các công ty bao gồm P.R. Mallory and Co Inc (nay là Duracell), Union Carbide Corporation (có bộ phận pin trước đây là Energizer Holdings), RCA Corporation và Burgess Battery Company [13], [14]. Ở Nga từ thời Liên Xô, đã nghiên cứu và đưa vào sản xuất 20 loại pin thủy ngân oxit-kẽm khác nhau về kích thước và đại lượng dòng phóng tương ứng, nằm trong khoảng 0,1-300 mA. Ngành công nghiệp này đã làm chủ được việc sản xuất năm chuỗi các pin, khác nhau về kết cấu và phạm vi ứng dụng: loại pin cúc (RTS-53, RTS-55, RTS-63, RTS-65, RTS-73), chịu lạnh (RTS-53x, RTS-63x, RTS-73x, RTS-83x) [14], [15]. Ngày nay trong các doanh nghiệp nước Nga thủy ngân vẫn được sử dụng trong sản xuất pin thủy ngân oxit-kẽm và pin từ các phần tử này. Đặc trưng quan trọng của các pin thủy ngân oxit-kẽm là năng lượng riêng cao, điện áp xả ổn định, làm việc trong khoảng nhiệt độ rộng (từ -36 đến +70 °C) [2], năng lượng riêng cao theo thể tích (450 W.h/L) [1], dòng dò nhỏ (trong khoảng thời gian từ 12 tháng đến hết thời hạn sử dụng, hiệu suất của chúng giảm không lớn hơn 10%), cùng với khả năng chống va đập, bền ăn mòn và khi tiếp xúc với rung động, khả năng chịu đựng đáng kể chân không và áp suất tăng cao [2].

An toàn bay của máy bay phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau, cụ thể là điều kiện khí tượng, trình độ của tổ lái và nhân viên phục vụ, điều hướng bay, mức độ phức tạp của đường hàng không và độ tin cậy của thiết bị hàng không. Sự lơ là của các yếu tố trên, ở mức độ này hay mức độ khác, sẽ dẫn đến tai nạn. Về vấn đề này, theo yêu cầu của ICAO, trên tất cả các máy bay cần phải có một bộ thiết bị cứu sinh, bao gồm các thiết bị liên lạc khẩn cấp [16]. Thiết bị liên lạc khẩn cấp có nhiều loại, sử dụng các nguồn điện hóa khác nhau, trong đó thiết bị liên lạc cứu hộ khẩn cấp sử dụng bộ nguồn điện hóa thủy ngân oxit-kẽm, điện áp 9,4 V vẫn đang được sử dụng nhiều nước trên thế giới, trong đó có Việt Nam. Bộ nguồn này gồm tám pin đơn RTS-85 ghép nối tiếp với nhau. Đây là một trong các loại nguồn điện hóa sử dụng trong hàng không nên thông tin về chúng được công bố rất hạn chế. Việc nghiên cứu khảo đặc trưng điện hóa và đặc trưng về cấu trúc của các điện cực âm và dương của pin RTS-85 bước đầu giải mã được thành phần cấu tạo, nguyên lý hoạt động của pin. Đây là tiền đề để chế tạo nguồn pin tương đương dùng cho các thiết

bị liên lạc cứu hộ khẩn cấp ứng dụng cả trong dân sự và quân sự, giúp chúng ta làm chủ được công nghệ và chủ động trong sản xuất chế tạo trong nước, không phụ thuộc vào nước ngoài. Nghiên cứu này trình bày một số kết quả khảo sát đặc trưng pin RTS-85 do Nga sản xuất bao gồm: đặc trưng điện hóa của pin đơn, tính chất điện cực dương, điện cực âm của pin RTS-85.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Pin RTS-85 do Nga sản xuất trong hạn sử dụng chưa xả. Điện cực âm, điện cực dương trong hợp phần pin đơn.

2.2. Nghiên cứu đặc trưng điện hóa của pin RTS-85

Đặc trưng điện thế theo thời gian và điện thế theo dung lượng của pin RTS-85 khi xả ở điện trở xác định trong điều kiện nhiệt độ phòng được đo bằng hệ điện hóa 8 kênh BTS4000-5V6A (Hình 1).



Hình 1. Hệ kiểm tra pin 8 kênh BTS4000-5V6A

2.3. Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

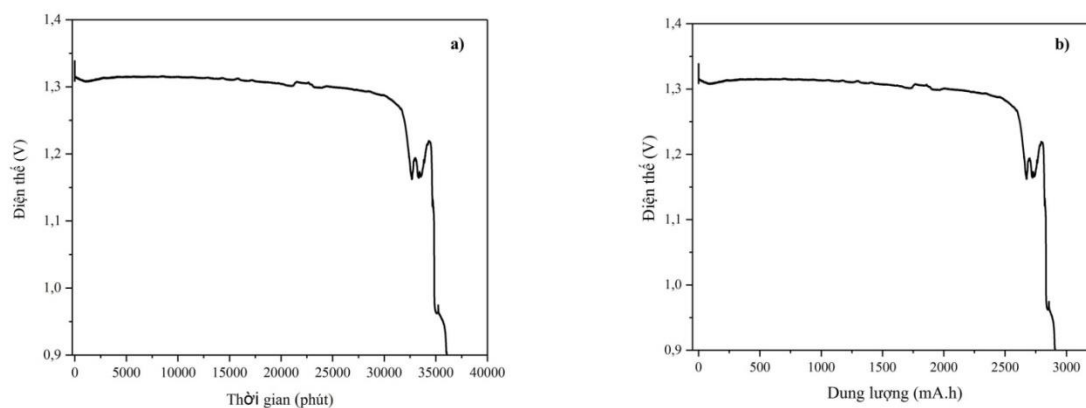
Hình thái học được xác định theo phương pháp hiển vi điện tử quét SEM và thành phần hóa học được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Hitachi S-4800. Thành phần pha vật liệu được xác định bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert sử dụng nguồn tia X CuK_α với $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA, bước quét $0,1^\circ/\text{s}$, góc quét từ $5^\circ - 90^\circ$.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng điện hóa của pin RTS-85

Bằng thiết bị hệ kiểm tra pin 8 kênh 5V6A, điện áp ban đầu không tải của pin RTS-85 được xác định đạt cỡ 1,34 V. Đặc trưng điện thế theo thời gian và điện thế theo dung lượng của pin RTS-85 khi xả ở điện trở 285 Ω , điện áp cuối là 0,9 V, trong điều kiện nhiệt độ phòng đã được đo bằng hệ kiểm tra pin 8 kênh, kết quả như được biểu diễn trên Hình 2.

Từ kết quả đặc tính điện hóa trên Hình 2 cho thấy khi xả ở điện trở 285 Ω trong khoảng điện áp 1,31 - 1,16 V đường cong xả phẳng và không xuất hiện hiện tượng nhiễu, chứng tỏ phản ứng điện hóa trên điện cực và quá trình trao đổi electron diễn ra nhanh và rất thuận lợi. Khi xả đến 1,16 V trên đường cong có sự dao động bất thường, điện áp mất ổn định, nguyên nhân có thể là do sản phẩm phụ của phản ứng xảy ra trên các điện cực hình thành một lớp vật liệu trở về mặt điện hóa trên bề mặt các điện cực, từ đó ảnh hưởng đến quá trình khuếch tán của ion trong chất điện ly, cũng như quá trình trao đổi electron.



Hình 2. Đặc trưng điện hóa pin RTS-85 khi xả

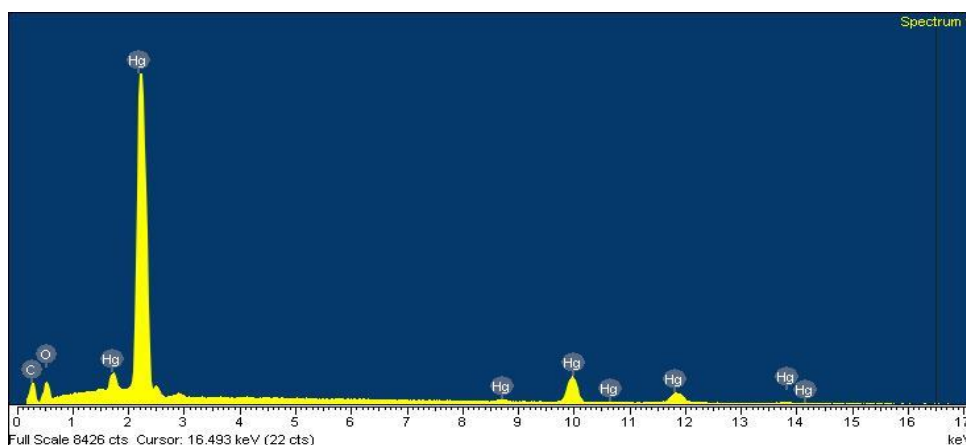
Đồ thị xả điện áp theo thời gian ở Hình 2a có thể thấy pin hoạt động tương đối ổn định ở mức điện áp 1,29 - 1,31 V trong khoảng 485 giờ liên tục (hơn 20 ngày). Từ Hình 2b có thể thấy khi xả ở điện trở 285 Ω , dung lượng xả trong khoảng điện áp ổn định là 2.390 mAh, dung lượng pin xả từ điện áp đầu tới điện áp cuối 0,9 V là 2.907,7 mAh. Các kết quả này cho thấy pin có thể cung cấp nguồn điện ổn định cho các thiết bị hoạt động liên tục trong thời gian dài. Tính ổn định cao của điện áp trong suốt quá trình xả của loại pin này là đặc tính rất quan trọng có thể đáp ứng được yêu cầu khắt khe của các thiết bị điện tử có độ chính xác cao. Khả năng xả ổn định trong thời gian dài cũng là ưu thế lớn khi ứng dụng trong các thiết bị thuộc lĩnh vực cứu hộ cứu nạn hoặc điều kiện làm việc khắc nghiệt.

3.2. Đặc trưng vật liệu điện cực dương của pin RTS-85

Thành phần các nguyên tố trong vật liệu điện cực dương được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kết quả thể hiện trong Bảng 1 và Hình 3. Bảng 1 và Hình 3 chỉ ra rằng vật liệu điện cực dương chứa ba nguyên tố: Hg với hàm lượng 76,95%, O với hàm lượng 10,17%, C với hàm lượng 12,87%.

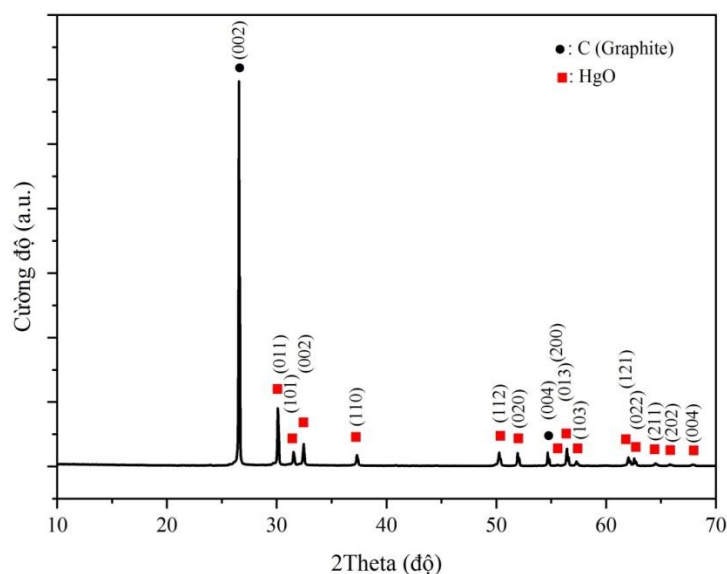
Bảng 1. Thành phần % theo khối lượng trong vật liệu điện cực dương pin RTS- 85

Nguyên tố	Hàm lượng (%)
C	12,87
O	10,17
Hg	76,95
Tổng	100,00



Hình 3. Phổ EDX của vật liệu điện cực dương pin RTS- 85

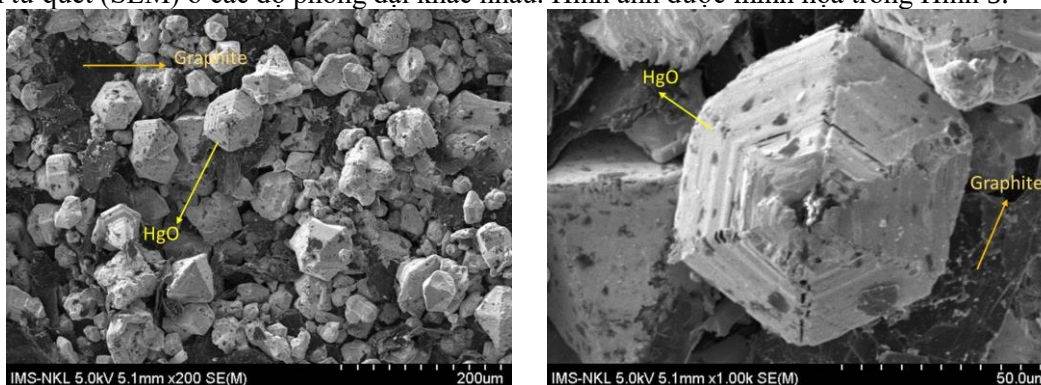
Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu điện cực dương thể hiện ở Hình 4 cho thấy trên giản đồ chỉ có xuất hiện 2 bộ peak đặc trưng: 01 bộ peak đặc trưng của pha HgO và 01 bộ peak đặc trưng của pha cacbon (graphite). Kết quả này cũng phù hợp với kết quả EDX của vật liệu điện cực dương như nêu trên. Kết quả EDX, XRD và các tài liệu tham khảo chỉ ra rằng vật liệu điện cực dương gồm thành phần chính là thủy ngân oxit (HgO) có pha trộn với graphite. Graphit vừa có tác dụng tăng độ dẫn điện cho vật liệu điện cực dương vừa phân tán thủy ngân tạo ra trong quá trình phóng điện.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu điện cực dương pin RTS-85

Từ kết quả EDX và XRD của mẫu vật liệu điện cực dương, kết hợp với tham khảo tài liệu [17], tỷ lệ phần trăm khối lượng HgO và graphite trong điện cực dương được dự đoán trong khoảng như sau: 85-95% HgO, 5-15% graphite.

Hình thái của vật liệu điện cực dương được quan sát bằng phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) ở các độ phóng đại khác nhau. Hình ảnh được minh họa trong Hình 5.



Hình 5. Ảnh SEM của vật liệu điện cực dương

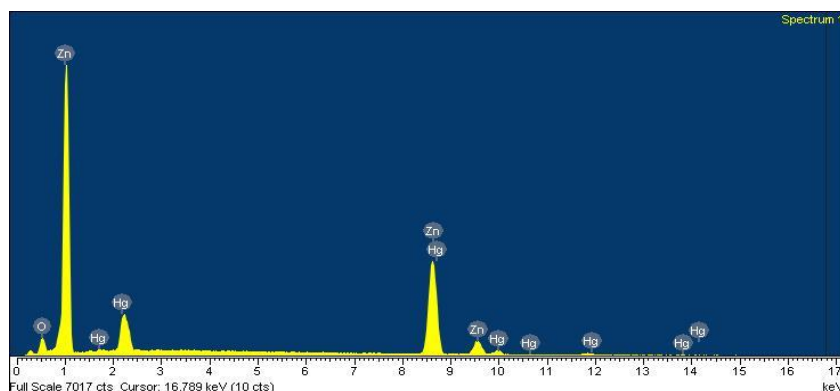
Hình SEM của vật liệu điện cực dương thể hiện rõ sự có mặt của HgO (màu xám trắng) có hình cầu bát diện với kích thước từ 10-50 μm phân bố đồng đều xen kẽ với các vảy graphite (màu xám đen) có đường kính từ 20-100 μm .

3.3. Đặc trưng vật liệu điện cực âm của pin RTS-85

Thành phần các nguyên tố trong vật liệu cực âm được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kết quả thể hiện trong Bảng 2 và Hình 6 chỉ ra rằng vật liệu điện cực âm chứa chủ yếu kẽm (Zn), hàm lượng chiếm 75,48%. Ngoài ra còn có Hg (16,96%), O (7,57%).

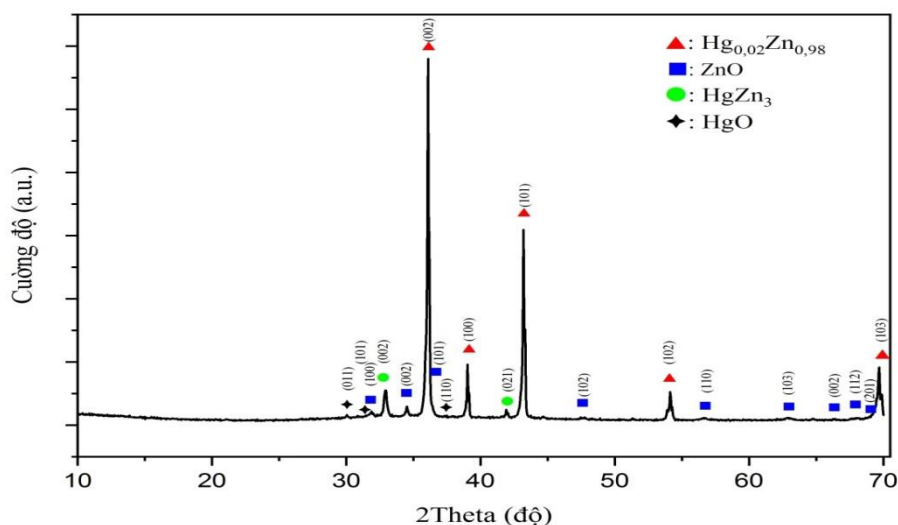
Bảng 2. Thành phần % theo khối lượng trong vật liệu điện cực âm pin RTS- 85

Nguyên tố	Hàm lượng (%)
O	7,57
Zn	75,48
Hg	16,96
Tổng	100,00



Hình 6. Phổ EDX của vật liệu điện cực âm pin RTS- 85

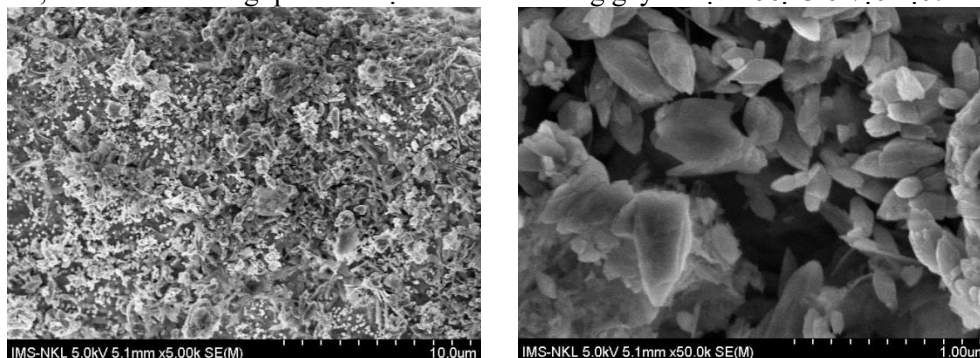
Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu điện cực âm pin RTS-85 thể hiện ở Hình 7. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ta thấy thành phần pha của vật liệu chứa chủ yếu pha $\text{Hg}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}$ với cường độ peak lớn, ngoài ra còn các pha cường độ peak nhỏ như ZnO, HgZn_3 , HgO. Kết hợp với kết quả EDX ở phần trên có thể thấy rằng vật liệu điện cực chủ yếu là kẽm hỗn hống, và có một phần nhỏ kẽm oxit (ZnO), thủy ngân oxit (HgO). Thành phần pha HgO xuất hiện trong giản đồ nhiễu xạ tia X có thể do trong quá trình phá mẫu bị lẫn từ điện cực dương sang. ZnO có trong thành phần điện cực âm do pin tự phóng điện, ZnO được tạo ra theo phản ứng (1): $\text{HgO} + \text{Zn} \rightarrow \text{Hg} + \text{ZnO}$.



Hình 7. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu điện cực âm pin RTS-85

Từ kết quả EDX, XRD của vật liệu điện cực âm và kết hợp tham khảo tài liệu [15] có thể thấy thành phần chính của vật liệu điện cực âm là kẽm hỗn hống thủy ngân với tỷ lệ hỗn hống (phần trăm theo khối lượng): 80-90% Zn, 10-20% Hg.

Hình thái của vật liệu điện cực âm được quan sát bằng phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) ở các độ phóng đại khác nhau. Hình ảnh được mô tả trong Hình 8. Hình SEM của vật liệu điện cực âm cho thấy bao gồm các hạt hình thoi không đồng đều có đường kính khoảng 100 nm và chiều dài khoảng vài trăm nm. Sự kết tụ của các hạt cũng được quan sát thấy trong hình ảnh SEM, có thể là do trong quá trình tạo thành hỗn hống gây ra sự kết tụ của vật liệu.



Hình 8. Ảnh SEM của vật liệu điện cực âm

4. Kết luận

Pin RTS-85 là pin thủy ngân oxit-kẽm, có điện áp mạch hở 1,34 V. Thành phần chính của điện cực dương là HgO (85 - 95% khối lượng) kết hợp với graphite (5 - 15%). HgO có hình cầu bát diện với kích thước từ 10 - 50 μm phân bố đồng đều xen kẽ với các vảy graphite có đường kính từ 20 - 100 μm . Điện cực âm là kẽm hỗn hống thủy ngân (hàm lượng Zn 80 - 90%, Hg 10-20%). Hình thái học của vật liệu điện cực âm là các hạt hình thoi không đồng đều có đường kính khoảng 100 nm và chiều dài khoảng vài trăm nm. Dung lượng điện áp của pin RTS-85 khi xả ở điện trở 285 Ω và điện áp cuối 0,9 V là 2907,7 mA.h. Dung lượng xả trong khoảng điện áp ổn định là 2390 mA.h. Pin có thể cung cấp nguồn điện ổn định cho các thiết bị hoạt động liên tục trong thời gian dài. Những kết quả đạt được này là cơ sở quan trọng để định hướng thiết kế và chế tạo bộ nguồn điện hóa cho thiết bị liên lạc cứu hộ khẩn cấp.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài cấp Viện KH-CN quân sự (Hợp đồng số 02/2023/HĐKH-CN).

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook Of Batteries third edition*, New York: McGraw-Hill, 2002.
- [2] V. V. Bessonov and E. P. Yanin, *Mercury-containing devices and devices: environmental aspects of production and use*, (in Russian), M: IMGRE, 2004.
- [3] D. W. Oxtoby, H. P. Gillis, and A. Campion, *Principles of Modern Chemistry*, 7th ed., Books/Cole, 2011.
- [4] C. L. Clarke, *Galvanic battery*, US Patent 298175, 1884.
- [5] S. Ruben, "Balanced Alkaline Dry Cells," *Transactions of The Electrochemical Society*, vol. 92, no. 1, pp. 183-193, 1947.
- [6] H. G. Mond and G. Freitag, "Review: The Cardiac Implantable Electronic Device Power Source: Evolution and Revolution," *Pacing and Clinical Electrophysiology*, vol. 37, no. 12, pp. 1728-1745, 2014.

-
- [7] B. Parker, "Obituary: a vindication of the zinc-mercury pacemaker battery," *Pacing and Clinical Electrophysiology*, vol. 1, pp. 148-149, 1978.
- [8] C. Sparkes and N. K. Lacey, "A study of mercuric oxide and zinc-air battery life in hearing aids," *The Journal of Laryngology & Otology*, vol. 111, no. 9, pp. 814-819, 1997.
- [9] A. Sharma, "A Bibliometric Analysis and Visualisation of Research Trends in Cardiac Pacemaker Battery," *Annals of R.S.C.B.*, vol. 25, no. 1, pp. 3697- 3704, 2021.
- [10] A. J. Salkind and S. Ruben, "Mercury Batteries for Pacemakers and Other Implantable Devices," in *Batteries for Implantable Biomedical Devices*, Springer US, 1986, pp. 261 – 274.
- [11] S. A. G. Karunathilaka, N. A. Hampson, T. P. Haas, R. Leek, and T. J. Sinclair, "The Impedance of the Alkaline Zinc-Mercuric Oxide Cell. I. Behaviour and Interpretation of Impedance Spectra," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 11, pp. 573-582, 1981.
- [12] R. Hunter and K. J. Muylle, eds. *European Community Deskbook*. Environmental Law Institute, 1999, p. 75.
- [13] N.V. Korovinab and A.M. Skundina, *Handbook of Chemical Current Sources*, (in Russian), M: MPEI, 2003.
- [14] T. R. Crompton, *Battery Reference Book*, 3rd ed., Newnes, 2000.
- [15] V. N. Damier and N. F. Rysukhin, *Production of primary chemical current sources*, (in Russian), M: Higher School, 1980.
- [16] ICAO, *Annex 6 Part II – International General Aviation - Aeroplanes*, 10th Edition, 2018.
- [17] V. S. Bagotsky, A. M. Skundin, *Chemical current sources*, (in Russian), Energoizdat, 1981.