

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP DUNG DỊCH GEL ĐIỆN LY NANO SILICA DÙNG TRONG ẮC QUY CHÌ AXIT

Lưu Hoàng Tâm*

Trường Đại học Bách Khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
268 Lý Thường Kiệt, Phường Diên Hồng, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: hoangtam@hcmut.edu.vn

Ngày nhận bài: 24/9/2024; Ngày chấp nhận đăng: 10/3/2025

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp gel điện ly nanosilica từ fumed silica bằng phương pháp sol-gel sử dụng trong ắc quy chì axit. Các đặc tính của gel được xác định bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại (FTIR), nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi quét điện tử (SEM), kính hiển vi truyền qua (TEM). Tính chất điện hóa của các mẫu gel điện ly được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và đo tổng trở điện hóa (EIS). Kết quả thực nghiệm tạo gel với hàm lượng silica 8% trong dung dịch NaOH 4%, tỉ lệ khối lượng của gel silica / H₂SO₄ là 1 : 2,0 trong dung dịch H₂SO₄ tỉ trọng 1,430 g/mL. Gel điện ly tạo ở điều kiện phù hợp nhất có giá trị điện trở dung dịch R_s là 0,48 Ω.cm² và điện trở chuyển điện tích R_{ct} là 70,33 Ω.cm² giúp tăng tuổi thọ và hiệu quả sử dụng ắc quy.

Từ khóa: Nano silica, gel, ắc quy chì axit, dung dịch điện ly.

1. MỞ ĐẦU

Một trong những loại ắc quy quan trọng nhất hiện nay là ắc quy chì axit, vốn được dùng rất phổ biến trong việc tồn trữ và chuyển hóa năng lượng vì chi phí thấp, duy trì cường độ dòng điện ổn định, độ tin cậy cao [1-3]. Cấu trúc của ắc quy gồm các tấm tích điện âm và dương được đặt vào bên trong dung dịch điện phân H₂SO₄, chu kỳ sạc của ắc quy sẽ làm thoát khí hydro và oxy ra bên ngoài môi trường từ đó làm giảm hiệu suất của quá trình điện ly, do đó cần phải bổ sung dung dịch điện giải với nồng độ axit sunfuric loãng để duy trì hiệu suất của ắc quy trong quá trình sử dụng [4, 5].

Với những cải tiến kỹ thuật, ắc quy chì axit được thiết kế kín khí để làm giảm ảnh hưởng từ môi trường, khô bảo dưỡng, tăng tuổi thọ của ắc quy [6, 7]. Trong những năm gần đây, những nghiên cứu về gel nanosilica được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực kỹ thuật hóa học, sơn, dệt và vật liệu nhuộm. Vì gel có đặc tính ổn định và bền vững về mặt cơ học và hóa học. Bên cạnh đó, nanosilica có cấu trúc nano, kích thước nhỏ, chứa các tâm silicon có khả năng tích điện (4,200 mA.h.g⁻¹) gấp 10 lần công suất của cực dương than chì, nên có những ứng dụng đầy triển vọng trong giải pháp lưu trữ năng lượng [8-10]. Gel điện ly được tổng hợp trong nghiên cứu này sử dụng axit sunfuric loãng giúp nâng cao mức độ an toàn và ổn định khi sử dụng, tránh hiện tượng phân tầng axit [11-13].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp dung dịch gel điện ly nanosilica bằng phương pháp sol-gel. Gel điện ly được phân tích bằng các phương pháp như quang phổ hồng ngoại (FTIR), nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các thông số điện hóa của gel điện ly được xác định bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn và đo phổ tổng trở điện hóa.

2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

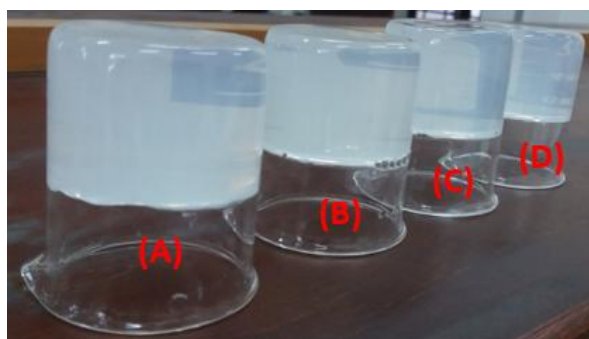
Fumed silica 200 (hàm lượng SiO₂ ≥ 98,8 %) được cung cấp bởi Danilan Fuchang Chemical (Trung Quốc), NaOH (99%) và H₂SO₄ (98%) được cung cấp bởi hãng Merck (Đức).

2.2. Quy trình chế tạo gel silica

Tiến hành cho bột fumed silica vào dung dịch NaOH 4% và khuấy liên tục để tạo thành dung dịch đồng nhất có hàm lượng SiO₂ là 8%. Gia nhiệt phản ứng lên đến 80 °C để tan hoàn toàn và tiến hành phản ứng với tỉ lệ giữa gel / axit (Bảng 1) tạo thành sản phẩm dạng sệt và trắng đục (Hình 1).

Bảng 1. Các thông số trong quá trình tổng hợp gel điện ly silica.

| Mẫu (tỷ lệ giữa gel / axit) | Tỷ lệ silica (wt.%) | Tỷ trọng H ₂ SO ₄ (g/mL) |
|-----------------------------|---------------------|--|
| 1:2,0 | 8 | d = 1,420 |
| 1:2,5 | 8 | d = 1,420 |
| 1:2,0 | 8 | d = 1,425 |
| 1:2,5 | 8 | d = 1,425 |
| 1:2,0 | 8 | d = 1,430 |
| 1:2,5 | 8 | d = 1,430 |



Hình 1. Mẫu gel điện ly được tổng hợp từ fumed silica với tỉ lệ gel: axit - tỷ trọng khác nhau: 1:2,0 – 1,420 (A); 1,25 – 1,420 (B); 1:2,0 – 1,425 (C); 1:2,5 – 1,425 (D).

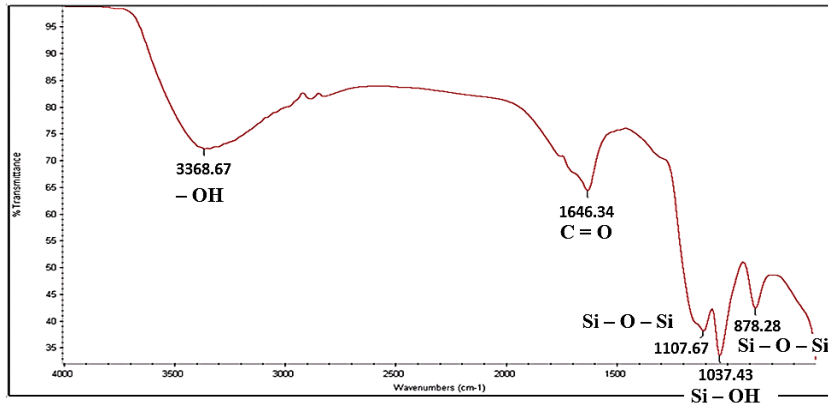
2.3. Phương pháp điện hóa

Hệ đo điện hóa là hệ 3 điện cực với điện cực làm việc (WE) là điện cực chì; điện cực đối (CE) là lưới platin và điện cực so sánh (RE) là điện cực calomel bão hòa (SCE). Các điện cực được cố định bằng giá đỡ với bề mặt của điện cực làm việc đối diện với điện cực đối, điện cực so sánh để gần với điện cực làm việc để tránh điện thế rơi. Dung dịch ngâm 3 điện cực trong quá trình đo điện hóa là các dung dịch gel điện ly khảo sát. Các phương pháp đo điện hóa được thực hiện bằng thiết bị Solartron 1280B của Anh. Đo tổng trở điện hóa thực hiện ở giá trị điện thế mạch hở, tốc độ quét thế là 1,0 mV/s, biên độ nhiễu loạn sóng hình sin là 10 mV trong khoảng tần số từ 20.000 Hz đến 0,1 Hz. Các thông số của phổ tổng trở được xử lý tự động bằng phần mềm Zlot. Phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) cũng được thực hiện khi giá trị thế mạch hở ổn định với khoảng quét thế từ -1,0 V đến 2,3 V, tốc độ quét thế là 10 mV/s, số chu kỳ quét là 5 vòng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại

Từ Hình 2 cho thấy, gel nanosilica xuất hiện một đỉnh hấp thụ ở vị trí 3368 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động O-H của nhóm chức Si-OH, đỉnh hấp thụ ở vị trí 1646 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm chức C=O. Bên cạnh đó, đỉnh hấp thụ tại đỉnh 1107 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo giãn không đối xứng và đỉnh hấp thụ ở vị trí 878 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo giãn đối xứng của nhóm chức Si-O-Si. Ngoài ra, đỉnh hấp thụ tại 1037 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm chức Si-OH [14].



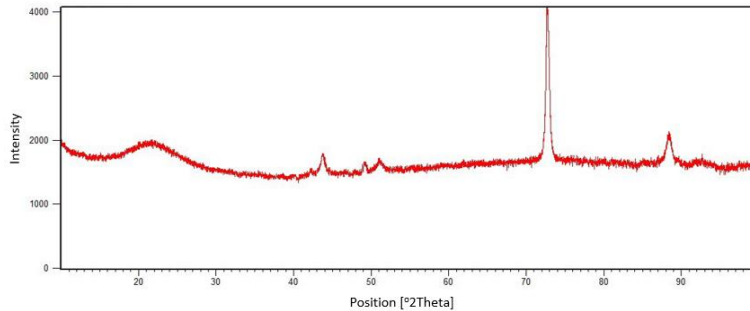
Hình 2. Phổ hồng ngoại của mẫu gel điện ly.

3.2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X

Giảm đồ nhiễu xạ XRD của mẫu silica khi tiến hành phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy rằng xuất hiện một đỉnh ở vị trí hấp thụ $2\theta = 22^\circ$ đặc trưng cho silic ở trạng thái vô định và kích thước hạt tinh thể được tính toán dựa vào phương trình Debye-Scherrer được trình bày theo công thức sau [15]:

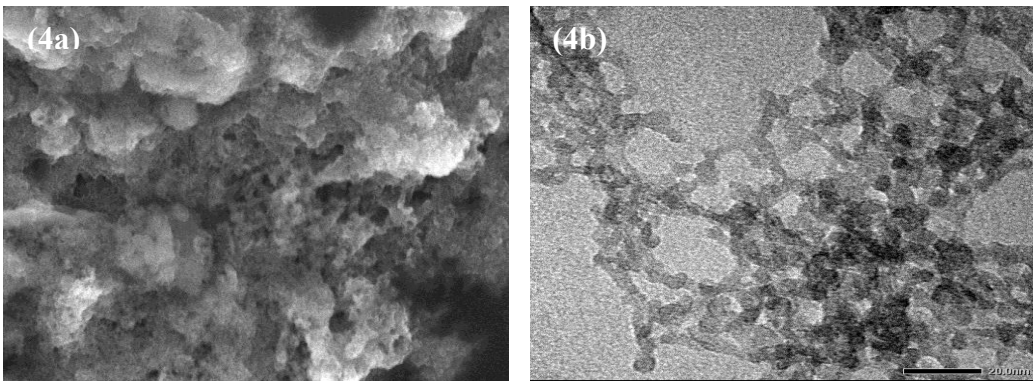
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Trong đó, D là kích thước hạt tinh thể, $K = 0,9$ nm là một hằng số, bước sóng nhiễu xạ của tia X ($\lambda = 0,154 \text{ \AA}$) và β là độ bán mở rộng của đỉnh nhiễu xạ lớn nhất (FWHM). Dựa vào giảm đồ nhiễu xạ và kết hợp công thức, kích thước hạt tinh thể silica trong mẫu có giá trị 25 nm (Hình 3) [16].



Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của gel điện ly.

3.3. Ảnh SEM và TEM của gel nanosilica

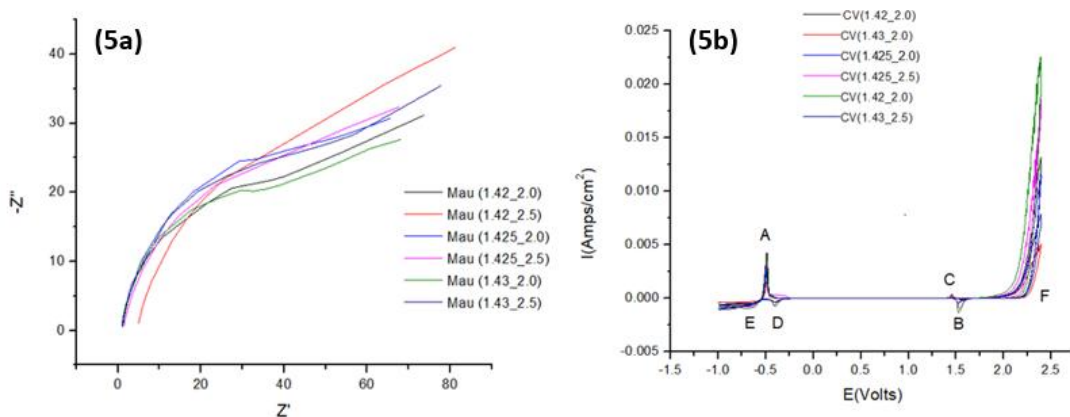


Hình 4. Ảnh SEM (4a) và TEM (4b) của gel điện ly

Ảnh SEM (Hình 4a) cho thấy gel điện ly có cấu trúc 3 chiều với những lỗ rỗng dày đặc. Quan sát qua kính hiển vi điện tử truyền qua (Hình 4b), ta thấy các hạt nano silica, kết tụ lại với nhau tạo thành các chuỗi dài gắn kết thành mạng lưới, đường kính các hạt khá đồng đều có kích thước hạt khoảng 20 nm. Khi đó, sự phân bố đồng đều của các hạt silica trong axit sulfuric dưới sự phân tán tối ưu sẽ giúp tối ưu hóa sự tương tác của các nhóm silanol trên bề mặt các hạt silica, qua đó dẫn đến sự hình thành cấu trúc gel ba chiều đồng nhất, đảm bảo khả năng chứa ion cao và điện trở nội của gel thấp.

3.4. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn

Từ đường cong phân cực CV của các mẫu gel (Hình 5b), cho thấy không xuất hiện thêm các đỉnh oxy hóa khử ở giá trị điện thế khác trong mẫu gel điện ly silica, chứng tỏ rằng các mẫu gel được tổng hợp đều ổn định trong phạm vi hoạt động của ắc quy. Kết quả này phù hợp với nhóm nghiên cứu Ke Pan, Guang Shi và cộng sự [14]. Các đỉnh tương tự cũng tìm thấy trong 6 mẫu đường cong CV với khoảng quét thế từ -1,0 V đến 2,3 V, cho thấy quá trình oxy hóa khử chì cũng như nhau trong các mẫu gel điện ly. Ngoài ra, từ Hình 4b, đỉnh oxy hóa của mẫu (1:2,0 - 1,430) sinh ra khí O₂ thấp hơn so với các mẫu còn lại, phản ứng sinh ra khí O₂ bị kìm hãm, có thể là do sự hình thành mạng lưới cấu trúc ba chiều ổn định hơn. Hơn nữa, dòng điện cực đại tương ứng với mẫu (1:2,0 - 1,430) thấp so với các mẫu còn lại, do đó có thể cho rằng việc điều chỉnh tỷ lệ phối trộn của chất điện ly dạng gel có thể kìm hãm phản ứng sinh oxy ở mức độ lớn nhất có thể. Điều này cho thấy, hệ thống điện ly gel dựa trên silica sẽ có tốc độ tự xả thấp hơn, mất nước ít hơn và tránh phân tầng axit.



Hình 5. Phổ Nyquist (5a) và CV (5b) của các mẫu gel điện ly trên điện cực chì.

3.5. Tổng trở điện hóa

Phổ tổng trở điện hóa các mẫu gel thực hiện ở giá trị thế mạch hở là -0,62 V, tăng giảm không quá 0,02 V (Hình 5a). Trong đó, R_s biểu thị cho giá trị điện trở ohm gồm điện trở chất điện ly và điện trở dòng điện kết nối với điện cực, R_{ct} là điện trở chuyển điện tích của phản ứng điện hóa kiểm soát tốc độ quá trình ăn mòn, C là điện dung lớp kép [17]. Ngoài ra, ở vùng tần số thấp còn có điện trở khuếch tán R_w.

Bảng 2. Thông số điện hóa R_s và R_{ct} của các mẫu dung dịch gel điện ly trên điện cực chì

| Mẫu | R _s (Ω.cm ²) | R _{ct} (Ω.cm ²) |
|---------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1:2,0 - 1,420 | 0,61 | 84,71 |
| 1:2,5 - 1,420 | 0,94 | 94,47 |
| 1:2,0 - 1,425 | 0,75 | 83,78 |
| 1:2,5 - 1,425 | 0,93 | 87,05 |
| 1:2,0 - 1,430 | 0,48 | 70,33 |
| 1:2,5 - 1,430 | 0,90 | 78,60 |

Từ Hình 5a cho thấy giản đồ Nyquist của các mẫu gel tương tự nhau và tất cả đều có hình bán nguyệt ở tần số cao và sự chuyển điện tích là giai đoạn tốc định. Sự phát triển các tinh thể $PbSO_4$ nhỏ thành tinh thể lớn có thể được kích thích, điều này sẽ kích thích sự chuyển điện tử. Khi tạo các mẫu gel này thì sự hình thành chì sunfat từ chì tăng lên, nghĩa là phản ứng phóng điện âm được cải thiện và hiệu quả của axit quy axit chì được nâng lên [18].

4. KẾT LUẬN

Gel điện ly nanosilica được tổng hợp với điều kiện phù hợp là tỉ lệ gel / axit sunfuric là 1:2,0 với tỉ trọng axit là 1,430 g/mL. Gel điện ly có kích thước hạt khá đồng đều, cấu trúc ba chiều với kích thước hạt ở khoảng 20 nm, ổn định và tránh phân tầng axit. Bên cạnh đó, gel điện ly có R_s là $0,48 \Omega.cm^2$, R_{ct} là $70,33 \Omega.cm^2$ và kim hãm quá trình thoát khí O_2 giúp duy trì tuổi thọ lâu dài và hiệu suất vận hành của axit quy chì axit được cải thiện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Tantichanakul, O. Chailapakul and N. Tantavichet, "Influence of fumed silica and additives on the gel formation and performance of gel valve-regulated lead-acid batteries", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 6, pp. 2085-2091, 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2013.03.024.
- [2] S. H. Rajur, B. S. Chikkatti, A. B. Barnawi, J. K. Bhutto, T. M. Y. Khan, A. M. Sajjan, N. R. Banapurmath and A. B. Raju, "Unleashing the electrochemical performance of zirconia nanoparticles on valve-regulated lead acid battery", *Heliyon*, vol. 10, no. 8, pp 1-10, 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e29724.
- [3] Y. Chang, X. Mao, Y. Zhao, S. Feng, H. Chen and D. Finlow, "Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China", *Journal of Power Sources*, vol. 191, no. 1, pp. 176-183, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.030.
- [4] V. Nundwe, A. B. Makokha and J. I. Mwasiagi, "Effect of electrolyte additives derived from natural plant extracts - Hibiscus Sabdariffa & Bidens Pilosa, on electrochemical performance of a lead-acid battery", *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 17, pp. 1-7, 2023, doi: 10.1016/j.clet.2023.100705.
- [5] B. Chikkatti, A. Sajjan and N. Banapurmath, "The state of understanding of the electrochemical behaviours of a valve-regulated lead-acid battery comprising manganese dioxide-impregnated gel polymer electrolyte", *Materials Advances*, vol. 4, no. 23, pp. 6192-6198, 2023, doi: 10.1039/d3ma00563a.
- [6] K. Yanamandra, D. Pinisetty and N. Gupta, "Impact of carbon additives on lead-acid battery electrodes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*", vol. 173, 113078, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2022.113078.
- [7] D. Bokov, A. T. Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. J. Ansari, I. H. Shewael, G. H. Valiev and E. Kianfar, "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application", *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 1, pp. 1-21, 2021, doi: 10.1155/2021/5102014.
- [8] N. Liu, K. Hou, M. T. McDowell, J. Zhao and Y. Cui, "Rice husks as sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes", *Scientific reports*, 3, 1919, 2013.
- [9] S. Sudarman, Andriyani, Tamrin and M. Taufik, "Synthesis and application of nano-silicon prepared from rice husk with the hydrothermal method and its use for anode lithium-ion batteries", *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 7, pp. 1-8, 2024, doi: 10.1016/j.mset.2023.07.003.
- [10] Z. Tang, J. Wang, X. Mao, H. Shao, Q. Chen, Z. Xu and J. Zhang, "Investigation and application of polysiloxane-base gel electrolyte in valve-regulated lead-acid battery", *Journal of Power Sources*, vol. 168, no. 1, pp. 49-57, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.031.
- [11] M. Q. Chen, H. Y. Chen, D. Shu, A. J. Li and D. E. Finlow, "Effects of preparation condition and particle size distribution on fumed silica gel valve-regulated lead-acid batteries

- performance", *Journal of Power Sources*, vol. 181, no. 1, pp. 161-171, 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.009.
- [12] F. Kramm and H. Niepraschk, "Batteries – Battery Types – Lead-Acid Battery / Valve-Regulated Batteries: Gel, Encyclopedia of Electrochemical", *Power Sources*, vol.3, pp.315-323, 2025, doi: 10.1016/B978-0-323-96022-9.00207-3.
- [13] Q. Huang, J. Song, Y. Gao, D. Wang, S. Liu, S. Peng, C. Usher, A. Goliaszewski and D. Wang, "Supremely elastic gel polymer electrolyte enables a reliable electrode structure for silicon-based anodes", *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1-7, 2019.
- [14] K. Pan, G. Shi, A. Li, H. Li, R. Zhao, F. Wang, W. Zhang, Q. Chen, H. Chen, Z. Xiong and D. Finlow, "The performance of a silica-based mixed gel electrolyte in lead acid batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 209, pp. 262-268, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.101.
- [15] P. P. Nayak and A. K. Data, "Synthesis of SiO₂-Nanoparticle from rice husk ash and its comparison with commercial amorphous silica through material characterization", 13, pp. 1209-1214, 2021.
- [16] Q. T. Tran, K. N. Tran, T. H. Do, P. A. Le, T. T. Nguyen, N. H. Nguyen, V. T. Dang, M. K. Nguyen, T. M. Nguyen, "Green and Facile Synthesis of Porous SiO₂@C Adsorbents from Rice Husk: Preparation, Characterization, and Their Application in Removal of Reactive Red 120 in Aqueous Solution", *ACS Omega*, vol. 8, pp. 9904-9918, 2023, doi:10.1021/acsomega.2c07034.
- [17] M. P. Vinod and K. Vijayamohan, "Effect of gelling on the impedance parameters of Pb/PbSO₄ electrode in maintenance-free lead-acid batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 89, no. 1, pp. 88-92, 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00380-3.
- [18] Y. Gou, L. Niu and S. Chen, "The electrochemical behavior of PbSO₄ with different structures on Pb", *Journal of Powder Sources*, vol. 85, no. 1, pp. 38-43, 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00379-1.

ABSTRACT

RESEARCH ON SYNTHESIS OF NANO SILICA ELECTROLYTE GEL SOLUTION USED IN LEAD ACID BATTERIES

Luu Hoang Tam*

University of Technology, Ho Chi Minh City National University

268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

*Email: *hoangtam@hcmut.edu.vn*

In this study, we synthesized a nanosilica electrolyte gel from fumed silica using the sol-gel method for use in lead-acid batteries. The properties of this gel were determined using infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical properties of the gel samples were investigated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The research results indicated that the gel formed has a silica content of 8% in a 4% NaOH solution, with a mass ratio of gel forming silica to H₂SO₄ of 1:2.0 in a sulfuric acid solution with a density of 1.430 g/mL. The solution resistance R_s is 0.48 Ω.cm² and the charge transfer resistance R_{ct} is 70.33 Ω.cm² to help increase the lifespan and efficiency of the battery during use.

Keywords: Nano silica, gel, lead-acid battery, electrolyte solution.