

ĐIỆN HÓA: TỪ LÝ THUYẾT ĐẾN CÔNG NGHỆ VÀ ỨNG DỤNG (P.1)

Nguyễn Đức Hùng^{1, 2*}

Tóm tắt: Điện hóa học là lĩnh vực khoa học công nghệ giao thoa giữa hóa học và điện nên có nhiều ứng dụng trong khoa học và đời sống. Phản ứng oxi hóa – khử trên điện cực trong môi trường điện ly là đặc thù của điện hóa. Lý thuyết về dung dịch điện ly làm rõ quy luật dẫn điện dạng ion, còn nhiệt động học làm rõ cấu trúc lớp điện tích kép trên giới hạn pha giữa điện cực rắn và dung dịch điện ly pha lỏng cũng như vai trò nhiệt động của các loại thế, đặc biệt thế điện cực trong khi động học phản ứng được xác định bằng mật độ dòng điện được kiểm soát qua quy luật với quá thế và phân cực. Các quy luật của phản ứng điện hóa được ứng dụng để phát triển kỹ thuật phân tích định tính, định lượng vật liệu cũng như đặc tính của phản ứng điện hóa. Phản ứng điện hóa cũng đã là tiền đề hình thành lĩnh vực linh kiện điện hóa trên cơ sở quy luật của ion và phạm vi điều khiển các quá trình bằng sensor điện hóa. Lợi thế sử dụng điện năng để chuyển thành hóa năng đã được khai thác trong các công nghệ chế tạo vật liệu tất cả kim loại màu, các hóa chất vô cơ, hữu cơ và dược liệu. Các phương pháp gia công vật liệu kim loại cũng như bảo vệ, bổ sung các chức năng cho bề mặt kim loại cũng như chống ăn mòn kim loại bằng công nghệ điện hóa cũng tạo nên hiệu quả đặc biệt. Nguồn điện điện hóa để sản xuất và chứa năng lượng điện cũng có tầm quan trọng và giá trị lớn làm cơ sở cho sự phát triển hiện đại và thông minh hóa mọi lĩnh vực của xã hội. Điện hóa học cũng góp phần tiếp cận nhanh và hiệu quả các lĩnh vực thời sự như kiểm soát và xử lý hiệu quả môi trường, chẩn đoán và điều trị trong y sinh cũng như chế tạo và khai thác vật liệu nano và công nghệ.

Từ khóa: Điện hóa lý thuyết; Thế điện cực; Phân cực; Điện hóa ứng dụng.

1. MỞ ĐẦU

Điện hóa học là lĩnh vực khoa học nghiên cứu sự chuyển hóa năng lượng hóa học thành năng lượng điện và ngược lại nên tuân thủ các quy luật của điện cũng như hóa học để đảm bảo sự bảo toàn trọng lượng và bảo toàn năng lượng. Lý thuyết điện hóa tạo những cơ sở đặc thù so với phản ứng hóa học về môi trường “dung dịch điện ly” chiều hướng “nhiệt động” và vận tốc “động học” của các phản ứng điện hóa - phản ứng giữa giới hạn pha lỏng- rắn. Khác với độ dẫn điện của vật rắn kim loại do electron hoặc bán dẫn do lỗ trống, độ dẫn điện của dung dịch điện ly được quyết định bởi sự chuyển động của các ion. Đặc trưng nhiệt động học của các phản ứng điện hóa được thể hiện bằng các dạng thế điện hóa còn động học được đặc trưng bằng cường độ dòng điện. Những quy luật cơ bản của lý thuyết điện hóa đã định hướng cho nhiều lĩnh vực ứng dụng khoa học và công nghệ như kỹ thuật phân tích và điều khiển, công nghệ chế tạo vật liệu, hóa chất, gia công, xử lý bề mặt và bảo vệ vật liệu, môi trường cũng như năng lượng.

2. ĐIỆN HÓA LÝ THUYẾT

Điện hóa lý thuyết nhằm giải quyết các cơ sở khoa học về dung dịch điện ly, nhiệt động học và động học.

2.1. Dung dịch điện ly – hoạt độ và độ dẫn điện của dung dịch điện ly [1-4]

Quá trình hòa tan là sự phân tán các chất trong chất lỏng như nước để tạo thành các loại dung dịch thật có độ phân tán cấp phân tử hoặc dung dịch keo và dung dịch huyền phù, nhũ tương với cấp phân tán hạt lớn hơn. Song khi các phân tử dạng muối MeA phân tán sẽ bị phân ly trong nước tạo thành các ion dương Me^{n+} và ion âm A^{n-} nên làm lệch các quy luật hóa học của dung dịch như áp suất thẩm thấu, áp suất hơi,... Từ lý thuyết phân ly đơn giản trong dung dịch điện ly của Arrhenius (giải Nobel 1903)[5] đã giải thích được cân bằng axit – bazơ cũng như điện ly nước với hằng số điện ly nước $K_w=[H^+][OH^-]/[H_2O]=10^{-14}$ và pH của dung dịch đến lý thuyết

điện ly của Debye (giải thưởng Nobel 1936)-Hückel tính đến các tương tác giữa các ion hoặc tương tác giữa ion với dung môi và xác định được mối tương quan giữa nồng độ với hệ số hoạt độ trung bình đối với ion: $\lg f_+^{(N)} = -[z_+ z_-] h \sqrt{j}$, trong đó, h là hằng số và J là lực ion của dung dịch được xác định: $J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$. Đối với dung dịch nước của chất điện ly hóa trị 1,1 tại 20 °C nồng độ 0,01 mol/L hệ số hoạt độ trung bình phụ thuộc vào nồng độ tính được sẽ là: $\lg f_+^{(N)} = -0,507 \sqrt{c}$.

Khi xét dung dịch điện ly không chỉ tương tác ion - ion hoặc ion - dung môi ở trạng thái cân bằng như trên mà thường ở trạng thái không cân bằng làm biến đổi nồng độ (chính xác hơn là hoạt độ) mà không có sự biến đổi thành phần hóa học của dung dịch từ nơi có nồng độ lớn hơn đến nơi nồng độ nhỏ hơn tạo nên dòng chuyển động ion gọi là dòng khuếch tán (i_{kt}). Dòng khuếch tán tuân định luật Fick với tốc độ dòng khuếch tán phụ thuộc vào nồng độ: $i_{kt} = -D_i \text{grad} c_i$ trong đó hệ số khuếch tán $D_i = k_d RT (1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i})$. Mặt khác, khi đặt hệ dung dịch điện ly trong điện trường sẽ xuất hiện dòng chuyển động các ion về các điện cực trái dấu và tạo nên dòng điện chuyển (i_{dc}) tỷ lệ với nồng độ ion (c_i) và gradien thế điện hóa ($\text{grad} \phi$) với lực (u_i) tác dụng lên ion: $i_{dc} = - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad} \phi$. Như vậy, ion chuyển động dưới tác dụng của gradien hóa thế và thế điện hóa sẽ tạo nên dòng ion sẽ là tổng của dòng khuếch tán và dòng điện chuyển: $j = i_{kt} + i_{dc}$.

Lượng điện tích cation ($z^+ e_0$) cũng như anion ($z^- e_0$) trong 1 đơn vị thời gian qua một đơn vị diện tích (A) được đặc trưng cho độ dẫn điện của dung dịch điện ly: $j = \frac{dq}{Adt} = \frac{dq^+ + dq^-}{Adt} = e_0 (z^+ N_K v^+ + z^- N_A v^-)$ với q là điện tích, $v = \frac{ze_0 E}{6\pi\eta R_l}$ là tốc độ chuyển động của ion với η là độ nhớt của dung dịch điện ly và r_l là bán kính của ion. Khi sử dụng nồng độ mol thì: $j = z_e F c E (u^+ + u^-)$, với F là hằng số Faraday và u tốc độ chuyển động của mol ion. Để đặc trưng cho tính chất riêng của dung dịch điện ly thường được sử dụng độ dẫn điện riêng (κ): $\kappa = \frac{j}{E} = z_e F c (u^+ + u^-)$ và độ dẫn điện đương lượng: $\lambda = \frac{\lambda_m}{z_e} = \frac{\kappa}{z_e c}$ với λ_m là độ dẫn điện mol ($\Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$) của ion, trong đó, c là nồng độ chất điện ly.

Như vậy, từ lý thuyết về dung dịch điện ly cơ sở khoa học cơ bản về nồng độ, hoạt độ, pH, độ dẫn điện đã trở thành nền tảng cho sự phát triển về lý thuyết và ứng dụng của điện hóa trong thực tiễn, điển hình là xác định định tính và định lượng nồng độ các chất, đánh giá môi trường cũng như kiểm soát, điều khiển các quá trình phản ứng hóa học và điện hóa.

2.2. Cơ sở nhiệt động – Lớp điện kép và thế điện cực [6-9]

2.2.1. Lớp điện tích kép

Bề mặt ranh giới tiếp xúc giữa dung dịch điện ly và vật dẫn rắn có vai trò rất quan trọng trong các quá trình điện hóa. Cấu tạo lớp tiếp xúc này đã được H. Helmholtz gọi là lớp điện tích kép (lớp Helmholtz) với các ion về phía dung dịch được xếp thành lớp song song trái dấu với điện tích của bề mặt vật dẫn rắn kim loại (điện cực). Phân bố lượng điện tích (q) trong lớp điện tích kép được xác định theo phương trình Lippman (giải thưởng Nobel 1908): $(\frac{\partial \sigma}{\partial E})_{T,p,\mu} = -q$. Từ phương trình Lippman và điều kiện trung hòa điện đối với chất điện ly có nồng độ không đổi sẽ xác định được điện dung của lớp điện kép (C) phụ thuộc vào nồng độ và bản chất của bề mặt kim loại và dung dịch theo công thức: $C = \frac{dq}{dE} = (\frac{\partial^2 q}{\partial E^2})_{a_i}$. Bằng cách xác định đường cong điện mao quản theo phương trình Lippman trên các điện cực kim loại khi $q = 0$ ứng với giá trị điện thế điện tích không $E_{q=0}$ của dung dịch điện ly không hoạt động bề mặt như NaF, ví dụ: Hg: -0,193

V; Ga: -0,69 V; Pb: -0,56 V; Cd: -0,75 V; Tl: -0,71 V; Sn: -0,43 V; In: -0,65 V; Bi: -0,38 V; Sb: -0,15 V.

Từ mô hình Helmholtz xem lớp kép như tụ điện phẳng, đến mô hình Gouy và Chapman xem lớp kép là lớp khuếch tán, mô hình Stern kết hợp lớp phẳng và khuếch tán với điện dung lớp kép được tính: $\frac{1}{c} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}}$ với C_H là điện dung lớp Helmholtz và C_{G-C} là điện dung lớp Gouy – Chapman. Khi tính đến kích thước, tương tác của dung môi và thế hấp phụ đặc biệt của ion (ψ_i) trong lớp kép, Bockris, Muller, Frumkin, Erschler,... đã bổ sung vào mô hình lớp kép sẽ có lớp nội với chiều dày bằng bán kính ion và lớp ngoại Helmholtz. Như vậy, lượng điện tích lớp kép: $q = -(q_1 + q_2)$ với q_1 là lượng điện tích các ion bị hấp phụ trong lớp nội liên quan đến nồng độ bề mặt: $q_1 = z_i F A_i$, trong đó, z_i là điện tích của ion có nồng độ A_i . Do lượng điện tích q và q_1 có thể xác định được bằng thực nghiệm nên lượng điện tích lớp ngoại liên quan đến lớp khuếch tán với

nồng độ ion: $q_2 = -q - q_1 = -A \sqrt{\sum_i c_{i0} \left[\exp\left(-\frac{z_i F \psi_0}{RT}\right) - 1 \right]}$. Từ đây có thể nhận thấy với sự hấp phụ đặc biệt của ion, dấu của thế hấp phụ có thể ngược với thế bề mặt. Như vậy, điện dung của lớp kép sẽ là tổng điện dung lớp nội Helmholtz với điện dung lớp khuếch tán: $\frac{1}{c} = \frac{dq}{d(\varphi_0 - \psi_0)} + \frac{dq_{kt}}{d\psi_0}$.

Như vậy, từ cấu tạo lớp điện tích kép giữa giới hạn pha dung dịch điện ly và bề mặt điện cực kim loại có cơ sở để xác định lượng điện tích bề mặt, điện dung lớp kép, sự hấp phụ với thế hấp phụ và thế điện tích không.

2.2.2. Thế điện cực

Để điện tích ion hoặc điện tử có thể chuyển từ pha này sang pha khác cần phải có năng lượng từ thế năng. Cũng như hóa thế của nhiệt động học hóa học xét cho một phân tử không tích điện, nhiệt động học điện hóa xét cho phân tử tích điện trong điện trường nên năng lượng tự do Gibbs: $d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i$ với S : Entropi, V : Thể tích hệ φ : Điện thế, z : Điện tích của cấu tử i và N là số cấu tử của hệ. Như vậy, thế điện hóa của phân tử tích điện i được xác định từ $\bar{G}$ xét cho pha α là kim loại hoặc dung dịch điện ly sẽ là: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha$. Trên giới hạn pha dung dịch điện ly - kim loại thế Galvani ($E_{Gal.}$) phản ánh điện thế cân bằng trong mạng lưới tinh thể kim loại (Kl) và trong dung dịch điện ly (Dd) tuân theo phương trình Nernst (Nobel 1920): $E_{Gal.} = \Delta_{Dd}^{Kl} = \varphi^{Kl} - \varphi^{Dd} = (\mu_{M^{z+}}^{Dd} - \mu_{M^{z+}}^{Kl})/z^+ F = const + \frac{RT}{z^+ F} \ln a_{M^{z+}}$. Nếu xét hệ điện hóa với cả cân bằng điện tử thì phương trình Nernst xác định thế điện cực E có dạng: $E = -\frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Dd}^{vDd} a_{Kl}^{vKl} \dots}{a_A^{vA} a_B^{vB} \dots} = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Dd}^{vDd} a_{Kl}^{vKl} \dots}{a_A^{vA} a_B^{vB} \dots}$, với $E_0 = -\frac{RT}{zF} \ln K$ khi $a_i = 1$.

2.2.3. Các loại thế điện cực và thế điện cực tiêu chuẩn

Thế điện cực được phân loại: Loại 1 là thế điện cực kim loại với ion kim loại tan trong dung dịch như: Ag/Ag^+ ; loại 2 là thế điện cực kim loại với lớp phủ bằng muối khó tan của kim loại đó như $Ag/AgCl$; thế điện cực khí là kim loại được phủ bởi khí tiếp xúc với ion của khí đó như $Pt, H_2/H^+$, thế điện cực hỗn hống là hỗn hống kim loại với thủy ngân tiếp xúc với muối tan của kim loại đó như $Hg(Cd)/Cd^{2+}$, thế điện cực oxy hóa – khử là hệ phản ứng điện cực với ion kim loại thay đổi hóa trị do phản ứng oxy hóa – khử như: hệ feri/fero, quynon/hydrquynon,... thế điện cực thủy tinh là hệ trao đổi ion H^+ giữa dung dịch điện ly và ion trong thủy tinh (TT): H_{Dd}^+/H_{TT}^+ . Điện cực thủy tinh phụ thuộc vào nồng độ H^+ nên được sử dụng để xác định pH của dung dịch theo phương trình: $E_{TT} = E_0^{TT} + 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{H^+}}{a_{TT}^+} \approx E_0^{TT} - b_0 pH$.

Giá trị thế điện cực không đo được trực tiếp mà chỉ đo gián tiếp bằng phương pháp bổ chính

với cầu Weston so sánh với điện cực được quy chuẩn, ví dụ thế điện cực hiđrô tại điều kiện chuẩn được quy định là 0 mV. So với điện cực hiđrô điện cực calomen với dung dịch muối KCl bão hòa ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{bh}}$) có thể là 268 mV, sử dụng cho các dung dịch trung tính, điện cực bạc clorua ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{H}^+$) có thể là 222 mV hoặc điện cực thủy ngân sunphat ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}^+$) có thể là 616 mV sử dụng cho dung dịch axit, điện cực thủy ngân ôxit ($\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$) có thể là 123 mV sử dụng cho môi trường kiềm.

Sự khác nhau về khả năng nhiệt động học điện hóa được thể hiện qua thế điện cực tiêu chuẩn của các phản ứng điện cực của các nguyên tố khác nhau được trình bày tại bảng 1.

Bảng 1. Thế điện cực tiêu chuẩn E_0 của các phản ứng điện hóa trong môi trường nước tại điều kiện chuẩn, 25 °C.

Điện cực	Phản ứng điện cực	E_0 , V	Điện cực	Phản ứng điện cực	E_0 , V
Li/Li ⁺	Li ⁺ + e → Li	-3,045	Rb/Rb ⁺	Rb ⁺ + e → Rb	-2,925
Cs/Cs ⁺	Cs ⁺ + e → Cs	-2,823	K/K ⁺	K ⁺ + e → K	-2,295
Ba/Ba ²⁺	Ba ²⁺ + 2e → Ba	-2,906	Ca/Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2e → Ca	-2,866
Na/Na ⁺	Na ⁺ + e → Na	-2,714	Mg/Mg ²⁺	Mg ²⁺ + 2e → Mg	-2,363
Be/Be ²⁺	Be ²⁺ + 2e → Be	-1,847	Al/Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e → Al	-1,662
Ti/Ti ²⁺	Ti ²⁺ + 2e → Ti	-1,628	Zr/Zr ⁴⁺	Zr ⁴⁺ + 4e → Zr	-1,529
V/V ²⁺	V ²⁺ + 2e → V	-1,186	Mn/Mn ²⁺	Mn ²⁺ + 2e → Mn	-1,180
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e → Zn	-0,763	Cr/Cr ³⁺	Cr ³⁺ + 3e → Cr	-0,744
Ga/Ga ³⁺	Ga ³⁺ + 3e → Ga	-0,529	Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e → Fe	-0,440
Cd/Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2e → Cd	-0,403	Tl/Tl ⁺	Tl ⁺ + e → Tl	-0,336
Co/Co ²⁺	Co ²⁺ + 2e → Co	-0,277	Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e → Ni	-0,250
Mo/Mo ³⁺	Mo ³⁺ + 3e → Mo	-0,250	Sn/Sn ²⁺	Sn ²⁺ + 2e → Sn	-0,136
Pb/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e → Pb	-0,126	(Pt)H ₂ /H ⁺	H ⁺ + e → 1/2H ₂	0,000
Ge/Ge ²⁺	Ge ²⁺ + 2e → Ge	+ 0,010	Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e → Cu	+0,337
(Pt)O ₂ /OH ⁻	1/2O ₂ +H ₂ O+2e→2OH ⁻	+0,401	Cu/Cu ⁺	Cu ⁺ + e → Cu	+0,521
I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2e → 2I ⁻	+0,536	Te/Te ⁴⁺	Te ⁴⁺ + 4e → Te	+0,560
Rh/Rh ²⁺	Rh ²⁺ + 2e → Rh	+0,600	Hg/Hg ₂ ²⁺	Hg ₂ ²⁺ + 2e → 2Hg	+0,788
Ag/Ag ⁺	Ag ⁺ + e → Ag	+0,799	Hg/Hg ²⁺	Hg ²⁺ + 2e → Hg	+0,854
Pd/Pd ²⁺	Pd ²⁺ + 2e → Pd	+0,987	(Pt)Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ +2e → 2Br ⁻	+1,065
Pt/Pt ²⁺	Pt ²⁺ + 2e → Pt	+1,200	(Pt)Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ +2e → 2Cl ⁻	+1,360
Au/Au ⁺	Au ⁺ + e → Au	+1,691	(Pt)F ₂ /F ⁻	F ₂ + 2e → 2F ⁻	+2,870

Giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của các điện cực cho phép nhận biết khả năng cũng như chiều hướng của các phản ứng oxy hóa hoặc khử của hệ các phản ứng điện hóa. Bourbaix đã biểu diễn sự phụ thuộc của thế điện cực vào pH của dung dịch để xác định cơ sở nhiệt động học về độ bền ăn mòn của các kim loại trong môi trường nước. Nguyên tắc chọn nguồn điện điện hóa với điện thế cao cũng được định hướng từ các giá trị thế điện cực, trong đó, hệ nguồn điện Li/F₂ sẽ cho giá trị điện thế cao nhất về lý thuyết đến gần 6 V.

2.3. Cơ sở động học: Tốc độ phản ứng và sự phân cực, quá thế [10-13]

2.3.1. Tốc độ phản ứng điện hóa

Các quá trình điện cực là phản ứng hóa học oxy hóa (O) – khử (R) dị thể xảy ra trên giới hạn pha giữa bề mặt kim loại và dung dịch điện ly do quá trình chuyển điện tích: $\text{Me}^{z+}_{(\text{O})} + ze^- \rightleftharpoons$

$Me_{(R)}$. Tương tự như các phản ứng dị thể các phản ứng điện cực cũng trải qua các giai đoạn: 1) vận chuyển chất từ lòng dung dịch đến điện cực; 2) hấp phụ để cố định ion hoặc phân tử trong vùng phản ứng của lớp điện tích kép tiếp xúc trực tiếp bề mặt kim loại; 3) đề hydrat hóa hoặc đề ion hóa; 4) biến đổi hóa học các chất có khả năng cho nhận điện tử trên bề mặt kim loại; 5) trung hòa hoặc tạo ion bằng quá trình cho hoặc nhận điện tử từ bề mặt kim loại. Đây thực sự là phản ứng điện hóa hoặc chuyển điện tích; 6) hấp phụ các sản phẩm điện hóa trên bề mặt kim loại; 7) khử hấp phụ các sản phẩm phản ứng điện hóa; 8) chuyển đổi sản phẩm phản ứng cho phản ứng hóa học tiếp theo; 9) tách sản phẩm khỏi bề mặt kim loại theo cách sau: a) khuếch tán sản phẩm vào dung dịch; b) thoát sản phẩm khí vào bọt khí; c) kết tinh vào mạng lưới tinh thể của kim loại điện cực; 10) chuyển kim loại bằng khuếch tán vào trong kim loại (tạo hỗn hống). Tốc độ của phản ứng điện hóa sẽ được quyết định bởi giai đoạn chậm nhất của các quá trình nêu trên.

Tốc độ của phản ứng điện hóa được đo bằng mật độ dòng (i , Acm^{-2}): $i = zFv$, với v là tốc độ phản ứng, z điện tích và F là hằng số Faraday.

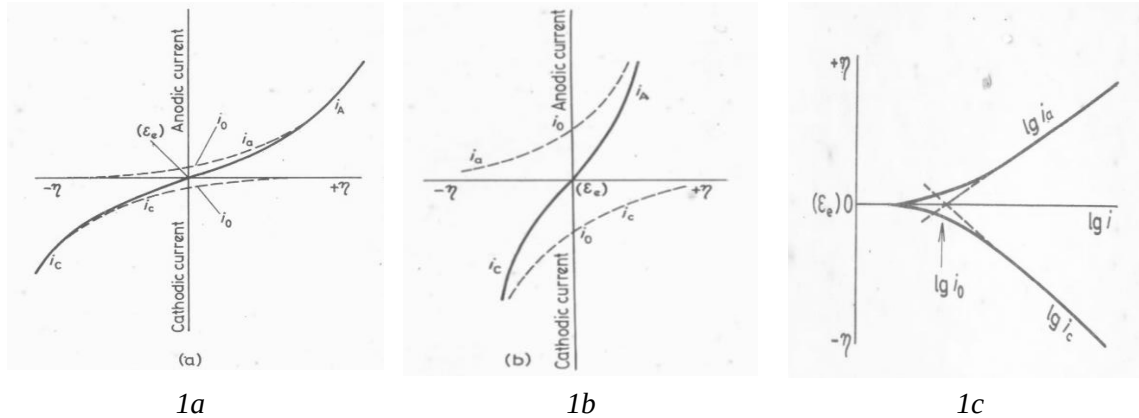
Giống như cân bằng hóa học, đặc trưng động học của quá trình điện hóa trên điện cực là trạng thái cân bằng giữa phản ứng ion hóa (O - Quá trình anot) và trung hòa (R- Quá trình catot) khi: $\Delta\mu_i^* = \Delta\mu_i + z_i F \Delta\varphi = 0$. Tốc độ của các phản ứng điện cực: $v_O = \frac{i_a}{zF} = k_1 c_R \left[\exp - \frac{U_a}{RT} \right] = v_R = \frac{i_c}{zF} = k_2 c_O \left[- \frac{U_C}{RT} \right]$, với c_R và c_O là nồng độ chất khử và chất oxy hóa, U_a và U_C là năng lượng hoạt động hóa của quá trình oxy hóa và quá trình khử.

Khi thế điện cực giữa điện cực và dung dịch là $\Delta\varphi$ thì: $U_a = U_a^0 - \alpha z F \Delta\varphi$ và $U_c = U_c^0 + (1 - \alpha) z F \Delta\varphi$. Vậy tốc độ các phản ứng điện cực anot và catot tại cân bằng được tính là: $i_a = z F k_1 c_R \exp \left[- \frac{U_a^0 - \alpha z F \Delta\varphi_{cb}}{RT} \right]$ và $i_c = z F k_2 c_O \exp \left[- \frac{U_c^0 + (1 - \alpha) z F \Delta\varphi_{cb}}{RT} \right]$, với $\Delta\varphi_{cb}$ là thế điện cực cân bằng. Tại cân bằng giữa phản ứng theo chiều thuận (anot) và theo chiều nghịch (catot) giá trị tuyệt đối của tốc độ phản ứng bằng nhau: $|i_a| = |i_c| = i_0$ với i_0 tại cân bằng giữa phản ứng anot và catot được gọi là *dòng trao đổi*. Dòng trao đổi (i_0 , Acm^{-2}) của điện cực tại một nhiệt độ và hệ dung dịch được đặc trưng cho khả năng phản ứng điện hóa của hệ điện cực đó, ví dụ tại nhiệt độ phòng dòng trao đổi của các hệ điện cực như sau: $H_2/H^+(Hg/1,0 N H_2SO_4)=5 \times 10^{-15}$; $Ni/Ni^{2+}(2,0 N NiSO_4)=2 \times 10^{-9}$; $Fe/Fe^{2+}(2,0 N FeSO_4)=1 \times 10^{-8}$; $Zn/Zn^{2+}(2,0 N ZnSO_4)=2 \times 10^{-5}$; $Cu/Cu^{2+}(2,0 N CuSO_4)=2 \times 10^{-5}$; $H_2/H^+(Pt/0,2 N H_2SO_4)=1 \times 10^{-5}$; $Na/Na^+(Hg/10^{-3} N N(CH_3)_4OH+1,0 N NaOH)=4 \times 10^{-2}$; $Pb/Pb^{2+}(Hg/2 \times 10^{-3} N Pb(NO_3)_2 + 1,0 N KNO_3)=1 \times 10^{-1}$; $Hg/Hg^{2+}(2 \times 10^{-3} N Hg(NO_3)_2 + 2,0 N HClO_3)=5 \times 10^{-1}$.

2.3.2. Sự phân cực, quá thế

Tại thế cân bằng tốc độ của phản ứng anot và catot bằng nhau về giá trị tuyệt đối nên không có sự thay đổi về chất của hệ phản ứng điện hóa. Khi có thế tác động làm lệch khỏi giá trị cân bằng về phía giá trị âm sẽ có được sự phân cực catot và ngược lại lệch về phía dương sẽ có sự phân cực anot. Sự lệch thế khỏi giá trị cân bằng của hệ 1 phản ứng điện hóa thuận nghịch còn được gọi là quá thế (η): $\eta = \varphi_{pc} - \varphi_{cb}$. Như vậy, khi có quá thế catot thì tốc độ phản ứng catot sẽ lớn hơn tốc độ phản ứng anot: $i_c = i_c - i_a$ và tương tự khi có quá thế anot: $i_A = i_a - i_c$. Tương tự tốc độ các phản ứng điện hóa anot và catot khi có quá thế tương ứng sẽ là: $i_A = z F k_1' c_R \exp \left[- \frac{U_a^0 - \alpha z F \Delta\varphi_{cb}}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] = i_0 \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right]$; $i_c = i_0 \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right]$ và tốc độ phản ứng điện hóa của quá trình: $i = |i_A| - |i_c| = i_0 \left\{ \exp \left[+ \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \right\}$. Đây là phương trình cơ bản hàm exponent mô tả sự phụ thuộc của phụ tốc độ phản ứng điện hóa vào quá thế: $i = f(\eta)$ cho trường hợp đơn giản với dạng đồ thị được gọi là đường cong phân cực như hình 1a. Với trường hợp quá thế cao sẽ có: $i_A \approx i_a = k_1' c_R \exp \left[+ \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right]$ và

$i_c \approx i_c = k_2'' c_O \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right]$ tương ứng với đường cong 1b. Khi chuyển sang dạng hàm logiric để có sự phụ thuộc: $\eta = \lg i$ sẽ có dạng: $\eta = -\frac{RT \ln k_1'' c_R}{\alpha z F} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_A = a' + b' \ln i_A$ và $\eta = \frac{RT \ln k_2'' c_O}{(1-\alpha)zF} - \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_C = a' + b' \ln i_C$ hoặc tổng quát có dạng phương trình Tafel: $\eta = a + b \lg i$ có dạng đồ thị như hình 1c với giá trị hằng số a đặc trưng cho năng lượng hoạt động hóa và nồng độ của chất phản ứng còn hằng số b đặc trưng cho hệ số chuyển điện tích α do lớp điện kép quyết định.



Hình 1. Các dạng đường cong phân cực đối với các quá trình thành phần anot và catot (----) và tổng (—); a) quá thế cao; b) quá thế thấp; c) đường cong phân cực dạng Tafel.

Đối với quá thế thấp sẽ có: $i_A \approx \frac{i_0 z F}{RT} \eta$ và $i_C \approx -\frac{i_0 z F}{RT} \eta$, như vậy, theo định luật Ohm điện trở quá trình chuyển điện tích có thể xác định được là: $R_p = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i \rightarrow 0}$ và $R_a = \frac{RT}{i_0 z F}$.

Với hệ phản ứng điện hóa nhiều hơn 1 quá trình ví dụ đơn giản hệ $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze^-$ và $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$, thường xảy ra với các quá trình ăn mòn kim loại trong môi trường axit. Khi hệ các phản ứng điện hóa đạt trạng thái cân bằng: $i_A^{\text{Me}} + i_A^{\text{H}} = i_C^{\text{Me}} + i_C^{\text{H}}$ thì phản ứng anot của hệ chủ yếu là quá trình hòa tan kim loại: $i_A^{\text{Me}} \gg i_A^{\text{H}}$ còn quá trình catot chủ yếu là phản ứng thoát khí hydro: $i_C^{\text{H}} \gg i_C^{\text{Me}}$. Giá trị thế và dòng tại cân bằng của hệ điện hóa được gọi là thế ổn định hoặc thế ăn mòn $\varphi_{cb} = \varphi_{\text{ổđ}} = \varphi_{AM}$ và dòng ổn định hoặc dòng ăn mòn kim loại: $i_0 = i_{\text{ổđ}} = i_{AM}$.

Phân cực và quá thế đều là sự lệch thế khỏi trạng thái cân bằng của hệ điện hóa của 1 phản ứng (quá thế) hoặc hệ nhiều phản ứng điện hóa đồng thời (phân cực) có ý nghĩa quan trọng trong quá trình điều khiển, kiểm soát và thực hiện các phản ứng điện hóa trong tất cả các lĩnh vực ứng dụng. Cũng như phân cực và quá thế anot, catot của quá trình chuyển điện tích, sự phân cực hoặc quá thế anot và catot của các giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng điện hóa khác như khuếch tán, kết tủa, hóa học cũng có ý nghĩa trong quá trình kiểm soát và điều khiển các phản ứng điện hóa trong các lĩnh vực ứng dụng.

3. ĐIỆN HÓA ỨNG DỤNG VÀ CÔNG NGHỆ ĐIỆN HÓA

Trước đây, các giáo trình điện hóa thường được chia thành 2 lĩnh vực: lý thuyết và ứng dụng. Song điện hóa ứng dụng ngày càng phát triển phong phú cả về chiều sâu lý thuyết cũng như chiều rộng và quy mô trong các nền kinh tế, kỹ thuật nên lĩnh vực ứng dụng của điện hóa trong thực tế, nhất là trong công nghiệp được cụ thể hóa thành điện hóa công nghiệp hoặc các kỹ thuật điện hóa cụ thể như: kỹ thuật mạ, kỹ thuật phân tích, luyện kim điện hóa,... Khi sản phẩm của điện hóa ứng

dụng càng có quy mô lớn hàng loạt trong xã hội sẽ xuất hiện khái niệm công nghệ “technology”. [14] Vậy công nghệ được hiểu là hệ thống những kiến thức về quy trình cùng với kỹ thuật, phương pháp, vật liệu cũng như thiết bị, máy móc tạo được hàng loạt sản phẩm giống nhau với chất lượng ngày càng cao và giá thành ngày càng hạ. [15] Từ những hệ thống kiến thức điện hóa đã được trình bày trên kết hợp với những kỹ thuật và thiết bị máy móc tương ứng sẽ tạo được những sản phẩm có khối lượng và chất lượng ngày càng cao phục vụ cho xã hội như các công nghệ: điện phân và tinh luyện kim loại màu, điện phân nhôm từ muối nóng chảy, công nghệ mạ, sơn phủ điện di, công nghệ nguồn điện chế tạo pin, ắc quy đến công nghệ nano điện hóa. [16-20]

3.1. Kỹ thuật phân tích điện hóa [21, 22]

Kỹ thuật phân tích điện hóa nhằm xác định định tính từ giá trị thế điện cực và định lượng các chất cũng như các đặc tính của các phản ứng điện hóa dựa trên các quy luật của các hệ điện hóa đã tỏ ra có nhiều lợi thế nhờ khả năng điện tử hóa các phương pháp đo nên rất thuận tiện cho việc chế tạo các thiết bị đo cố định hoặc cơ động cũng như tự động hóa.

Phương thức và mục tiêu của kỹ thuật phân tích điện hóa là các giá trị định lượng cần xác định là nồng độ, thể tích (quy được về nồng độ) hoặc điện thế có giá trị định tính. Các tín hiệu đo được là điện thế (E), tỷ lệ điện thế với thể tích (dE/dV), dòng điện (I) và tỷ lệ dòng điện với thời gian (dI/dt), điện lượng ($Q=It$), khối lượng chất (m) hoặc các đại lượng điện liên quan như tần số (ω), điện trở (R), độ dẫn (χ) hay tổng trở (Z).

3.1.1. Phân tích định tính và định lượng thành phần các chất tham gia phản ứng điện hóa

3.1.1.1. Phân loại các phương pháp phân tích điện hóa

Có thể phân loại theo nhóm các phương pháp phân tích điện hóa căn cứ vào các đặc tính của tín hiệu dòng và điện thế đặt vào hệ điện hóa cần phân tích như bảng 2 với các hệ điện cực đo, tín hiệu đo, giá trị cần đo và dạng đồ thị tương ứng. Các phương pháp phân tích điện hóa đều xuất phát từ cơ sở của các phương trình nhiệt động và động học như: Nernst, Fick hoặc các phương trình quá thế.

Bảng 2. Nhóm các phương pháp phân tích điện hóa để xác định nồng độ trực tiếp hoặc gián tiếp (c_g) tính từ thể tích hoặc từ phương trình tương quan.

Tín hiệu đặt	Tên phương pháp	Hệ điện cực đo	Tín hiệu đo	Độ lớn cần đo	Dạng đồ thị
$I = 0$	Potentiometrie	Chỉ thị-so sánh	E	Nồng độ, c	$E = f(\lg c)$
	Diff. Potentiometrie	2 điện cực chỉ thị	E	Nồng độ, c	$E = f(\lg c)$
	Chuẩn độ điện thế	Chỉ thị-so sánh	E	Thể tích, V	$E = f(V)$
	Chuẩn độ ngược	Chỉ thị-so sánh	dE/dV	Thể tích, V	$dE/dV=f(V)$
	Chuẩn độ điện thế 2 lần ngược	Chỉ thị-so sánh	dE^2/dV^2	Thể tích, V	$dE^2/dV^2=f(V)$
$I \neq 0$	Chuẩn độ điện thế, $I=\text{const}$	Chỉ thị-so sánh	E	Thể tích, V	$E = f(V)$
	Chuẩn độ điện thế có phân cực	Chỉ thị-chỉ thị	E	Thể tích, V	$E = f(V)$
	Galvanocoulometrie	Chỉ thị-so sánh	$Q=kIt$		
	Chronopotentiometrie	Chỉ thị ổn định	E	Thời gian, t	$E = f(t)$
	Amperometrie	Chỉ thị-so sánh	I	Nồng độ, c	$I = f(c)$
	Chuẩn độ Ampe kế	Chỉ thị-so sánh	I	Thể tích, V	$I = f(V)$

E=const	Chronoamper	Chỉ thị ổn định	I	Thời gian, t	I = f(t)
	Potentiometric coulometry	Chỉ thị-so sánh	Q=kIt		
E=f(I)	Cực phổ (Polarographie)	Chỉ thị-so sánh	I	Điện thế, E	I = f(E)
	Voltametrie	Chỉ thị-chỉ thị	I	Điện thế, E	I = f(E)
	Cực phổ xoay chiều	Chỉ thị-chỉ thị	I _{AC}	E + E _{AC}	I = f(E)
	Cực phổ Ocilographie	Chỉ thị-so sánh	dE/dt	Nồng độ, C _{gt}	dE/dt = f(t)
	Cực phổ điện thế chu kỳ	Chỉ thị-so sánh	I=F(E)	Nồng độ, C _{gt}	I = f(E)
	Cực phổ xung	Chỉ thị-so sánh	I=F(E)	Nồng độ, C _{gt}	I = f(E)
	Độ dẫn	2 điện cực	χ	Nồng độ, c	R = f(c)
	Chuẩn độ độ dẫn	2 điện cực	χ	Thế tích, V	R = f(V)
Khác	Electrogravimetrie	Điện cực catot	m	Trọng lượng	

3.1.1.2. Sự mở rộng và phát triển phương pháp cực phổ

Phương pháp cực phổ được Jaroslav Heyrovsky (Nobel 1959) phát minh để ghi đường cong phân cực từ xác định sự phụ thuộc dòng (*I*) vào điện thế (*E*) của các phản ứng điện hóa với hệ đo là catot giọt Hg có đường kính 0,5 ÷ 1,0 mm tồn tại trong thời gian 2 ÷ 4 giây và rơi trong dung dịch điện ly có độ dẫn điện cao vào anot Hg có bề mặt rất lớn so với diện tích bề mặt giọt thủy ngân. Sử dụng điện cực Hg dạng giọt có nhiều ưu điểm như: bề mặt giọt luôn đổi mới, rất sạch nên không có hiệu ứng hấp phụ, không có đối lưu tự nhiên, quá thế phóng điện nhỏ cho nhiều ion kim loại, nhưng quá thế phóng điện của hidro lớn và Hg dễ tạo thành hỗn hống với nhiều kim loại. Với điều kiện này có thể xem như: $E = const$ và với giọt thủy ngân dạng cầu lớp khuếch mỏng so với bán kính giọt ta có thể tính được từ các phương trình động học khuếch tán về sự phụ thuộc của dòng (*I*) vào nồng độ trong dung dịch (c_0), nồng độ trên bề mặt điện cực giọt Hg (c_e) và thời gian (*t*) theo khối lượng (*m*) với tỷ trọng $\rho_{Hg} = 13,6 \text{ g/cm}^3$ sẽ có dạng:

$$I = n \sqrt{\frac{D}{\pi}} 4\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{mt}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} t^{-\frac{1}{2}} (c_0 - c_e) = 0,0048nF(c_0 - c_e)D^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}.$$

Vì dòng tăng theo thời gian và tăng diện tích bề mặt giọt thủy ngân nhưng giảm do chiều dày lớp khuếch tán nên Ilkovic tính theo dòng giới hạn trung bình đo được ($\bar{I}_{gh}$) khi $c_e = 0$ là: $\bar{I}_{gh} = 607nc_0D^{1/2}m^{2/3}t_m^{1/6}$. Do có phản ứng phụ của O₂ và dòng điện dung của lớp kép ảnh hưởng nên quá trình nghiên cứu mở rộng và phát triển phương pháp phân tích cực phổ nhằm hạn chế hoặc khắc phục các ảnh hưởng trên để giảm thời gian phân tích, tách các chất và tăng độ nhạy của phương pháp. Với sự tiến bộ của kỹ thuật điện tử, có thể hiện thực hóa việc phát triển phương pháp cực phổ theo các kỹ thuật sau:

Cực phổ đo nhanh (rapid polarographie) được thực hiện nhờ thiết bị gỡ rút ngắn thời gian treo giọt Hg còn 0,2 ÷ 1,0 giây và thời gian đo còn 30 giây. Sử dụng oscillograph có thể tăng tốc độ quét thế đến 10⁻² giây.

Phủ dòng xoay chiều với $U \sim 10 \text{ mV}$ lên dòng 1 chiều khi đo có thể tăng độ nhạy của phương pháp cực phổ lên hơn 10 lần.

Cực phổ xung vuông có thể điều chỉnh biên độ ΔE , thời gian (*t*) tương ứng với chiều rộng xung khi $t_{I=0}$: 0,5 ÷ 5 giây và đo dòng khi cuối xung $t_{I=0}^{cuối} = 10 \div 20$ micro giây ($t_I = 50$ micro

giây), khi đó, dòng điện dung sẽ rất nhỏ nên độ nhạy có thể tăng đến 100 lần.

Cực phổ xung vuông vì phân nhò kết hợp xung vuông với tăng thế liên tục: $\Delta E = 10 \div 100$ mV và đo trước và cuối xung nên tách được dòng điện dung ra khỏi dòng Faraday nên độ nhạy tăng đến 1.000 lần và có thể xác định nồng độ đến 10^{-9} M vùng ppb.

Cực phổ ngược do kim loại tạo thành hỗn hống với Hg nên mối quan hệ nồng độ 2 pha sẽ như nhau và phương trình Ilkovic cũng có giá trị cho cả phía hỗn hống. Với kỹ thuật kết tủa kim loại lên điện cực Hg, nghỉ và hòa tan để đo cho điện cực giọt Hg hoặc màng mỏng Hg có thể tăng độ nhạy lên đến 10.000 lần và xác định nồng độ đến vùng $10^{-9} \div 10^{-12}$ M.

3.1.2. Phương pháp phân tích đặc tính của các quá trình điện hóa

3.1.2.1. Phương pháp điện cực quay

Kỹ thuật nghiên cứu điện hóa bằng điện cực quay dạng đĩa quay hoặc đĩa với vành khuyên quay không nhằm phân tích định tính hoặc định lượng chất tham gia phản ứng điện hóa mà góp phần xác định định tính dạng phản ứng điện hóa như khuếch tán, hấp phụ hoặc cơ chế các phản ứng điện hóa nối tiếp, song song cũng như độ bền của các sản phẩm trung gian.

Với điện cực đĩa quay việc tách quá thế phóng điện và quá thế khuếch tán sẽ rất dễ dàng và Lewis đã tính được chiều dày lớp khuếch tán (δ_N) qua sự phụ thuộc vào tần số quay (ω):

$$\delta_N = 1,616 \sqrt{\frac{D}{\gamma}} \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} (1+0,354) \left(\frac{D^{0,36}}{\lambda}\right) = \frac{A}{\sqrt{\omega}}$$

Với điện cực đĩa cũng vành khuyên quay với bán kính đĩa (r_1), bán kính vòng cách điện (r_2) và bán kính vành khuyên (r_3) Frumkin đã xác định hệ số chuyển hiệu dụng $N_0 = (n_{\text{đĩa}} I_{\text{vòng}}^{gh} / n_{\text{vòng}} I_{\text{đĩa}}^{gh})$ với n là số điện tử tham gia phản ứng điện cực ở đĩa và vòng với các giá trị tỷ số: (r_1/r_2) , (r_3/r_2) . Giá trị N_0 sẽ tăng khi chiều dày tương đối của lớp cách điện giảm tương ứng với (r_3/r_1) tăng hoặc (r_2/r_1) giảm. Nếu $N_0 < N_0^{lt}$ thì sản phẩm trung gian được tạo ra ở đĩa không bền và phân hủy ngay trên đường đến vành khuyên. Độ lớn của ΔN_0 sẽ là độ lớn của tốc độ phân hủy sản phẩm trung gian. Bruckenstein đề xuất hệ số chắn $S = I_{\text{vòng}} / I_{\text{đĩa}}^{gh}$ nghĩa là sẽ có 2 phần, phần chuyển từ đĩa ra vòng sẽ tuân theo hệ số chuyển hiệu dụng (N_0) còn phần từ đĩa vào thẳng dung dịch sẽ tỷ lệ với hệ số chắn (S). Mối quan hệ giữa S và N_0 theo phương trình:

$S + (N_0 \beta^{2/3}) = 1$ với $\beta^{2/3} = \left[\left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 \right]^{2/3} = \frac{I_{\text{vòng}}^{gh}}{I_{\text{đĩa}}}$. Bằng cách xác định sự phụ thuộc $\left(\frac{I_{\text{đĩa}}}{I_{\text{vòng}}}\right) = f\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)$ để nhận được các dạng đồ thị phản ánh độ bền của các sản phẩm trung gian và cơ chế của phản ứng điện hóa song song hay nối tiếp.

3.1.2.2. Phương pháp tổng trở

Phương pháp đo tổng trở cũng xác định được đặc tính của các quá trình điện hóa như: khuếch tán, phóng điện, phản ứng hóa học hay hấp phụ trong lớp kép bằng cách áp vào hệ điện hóa một dao động xoay chiều hình sin có tần số góc (ω), biên độ nhỏ (U). Khi ấy sự phụ thuộc của dòng trung bình ($\bar{I}$) vào quá thế (η) có dạng: $\bar{I} = I_0 \sin(\omega t + \eta)$. Với điều kiện biên $I > 0$ và η nhỏ, giải phương trình khuếch tán sẽ có sự phụ thuộc của quá thế vào mật độ dòng phóng điện (i_F) và tần số góc (ω), nồng độ chất oxi hóa ($c_{Ox.}$), chất khử ($c_{Kh.}$) và hệ số khuếch tán của các chất oxi hóa – khử tương ứng ($D_{Ox.}$), ($D_{Kh.}$) có dạng:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \left\{ \left[\frac{1}{i_0} + \frac{\sigma}{nF\sqrt{2\omega}} \right] i_F \sin \omega t + \frac{\sigma}{nF\sqrt{2\omega}} i_F \cos \omega t \right\}, \text{ với hệ số } \sigma = \frac{1}{c_{Ox.}\sqrt{D_{Ox.}}} + \frac{1}{2c_{Kh.}\sqrt{D_{Kh.}}}$$

Từ phương trình có thể nhận thấy, thành phần điện trở của yếu tố phóng điện là: $Z_{Pd.} = \frac{RT}{nFi_0}$ còn

thành phần còn lại là yếu tố khuếch tán và tổng trở (Z) sẽ là: $Z = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i_0} + \frac{\sigma}{nF\sqrt{2\omega}} \right) = Z_{pd} + Z_{kt}$. Khi biểu diễn đồ thị hàm $Z = f\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)$ qua xử lý của thiết bị đo sẽ nhận được đồ thị mô tả: quá trình phóng điện với vòng tròn khép kín, quá trình khuếch tán khi vòng tròn không khép kín mà tạo góc 45° , và điện dung lớp kép: $C = 1/Z_{pd}\omega$. Từ kết quả thu được có thể thiết lập các sơ đồ mạch với tổng trở và điện dung tương đương để mô tả các quá trình điện hóa phức tạp xảy ra trên điện cực.

3.2. Kỹ thuật điều khiển bằng điện hóa

Kỹ thuật điều khiển các quá trình công nghệ dựa vào cơ sở các kiến thức điện hóa đã hình thành hướng chế tạo các linh kiện điện hóa sử dụng các quy luật của hiệu ứng ion [23] là điểm khác biệt với linh kiện điện tử dựa vào hiệu ứng của electron. Tuy không thể thay thế linh kiện điện tử, linh kiện điện hóa có ưu điểm lợi thế khi được sử dụng đúng với các quá trình: có tần số thấp, sinh học, hóa học phức tạp, nhạy với nhiệt độ, thuận nghịch và không thuận nghịch, cũng như có thể tự tạo năng lượng điện.

3.2.1. Các chức năng

Các quy luật của quá trình điện hóa như định luật Faraday, phương trình Nernst, quá thế và điện dung sẽ được sử dụng cho các chức năng cụ thể là: kết tủa catot và hòa tan anot cho chức năng chỉ thị và role thời gian; quá trình chuyển động ion cho chức năng transistor; tạo màng oxit hoặc lớp phủ cách điện cho chức năng condensator, van đóng mở; kết hợp hiệu ứng khuếch tán với thụ động và khử thụ động có thể sử dụng cho chức năng sensor, hiệu ứng thuận nghịch cho chức năng diot.

3.2.2. Linh kiện điện hóa với dung dịch điện ly

Các sensor sử dụng trong môi trường điện ly tiêu biểu như xác định pH, độ dẫn điện của môi trường nước có ý nghĩa rất quan trọng trong sản xuất và đời sống [24]. Thông qua xác định pH từ nồng độ H^+ bằng điện cực thủy tinh và độ dẫn điện ($\chi = 1/R, Sm^{-1}$) bằng 2 điện cực Pt phẳng hình vuông diện tích $1 cm^2$ song song trong khối hộp lập phương $1 cm^3$. Để giảm ảnh hưởng của sự phân cực hệ 2 điện cực được đo bằng dòng xoay chiều tần số cao hoặc dùng hệ 4 điện cực với dòng xoay chiều hay xung vuông với $R = (E_2 - E_1)/(I_2 - I_1)$ với (E) là thế của cặp điện cực thứ 1 và thứ 2 và (I) là dòng qua hệ thứ 1 và thứ 2. Khả năng xác định và kiểm soát pH cũng như độ dẫn điện của dung dịch không những giúp kiểm tra, đánh giá hiện trạng, chất lượng môi trường nước mà còn có thể điều khiển các quá trình công nghệ hóa học và xử lý môi trường.

3.2.3. Linh kiện điện hóa với giới hạn điện cực dung dịch điện ly

Linh kiện điện hóa thường sử dụng các quá trình điện hóa xảy ra trên giới hạn điện cực – dung dịch điện ly như các dạng role thời gian, Coulometer đo đếm điện, transistor, diot, sensor lưu trữ thông tin bằng kết tủa hoặc hòa tan cũng như sensor các khí H_2 , O_2 , CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 , H_2S , NH_3 , HCl , Cl_2 , $COCl_2$, O_3 , SO_3 , COS ,... Role thời bằng quá trình hòa tan anot Cu trong môi trường $HClO_4$ kết hợp với nguồn dự trữ hệ $PbO_2/HClO_4/Cu$ để đóng kíp nổ cho ngòi hẹn giờ. Quá trình hòa tan anot của dây đồng chỉ xảy ra khi dung dịch điện ly ($HClO_4$) tiếp xúc với hệ điện cực PbO_2/Cu . Thời gian hẹn giờ (t , phút) chỉ phụ thuộc vào điện trở thiết kế (R, Ω) của mạch điều khiển được tính: $t = (nFm)/MI = 0,122946D2h(R+r)/E$, khi các thông số khác của phương trình Faraday đối với quá trình hòa tan anot Cu có hóa trị (n) và phân tử lượng của Cu (M), hằng số Faraday (F), khối lượng (m) được quyết định bởi đường kính (d) và chiều cao (h) của dây đồng và tỷ trọng (ρ) kim loại Cu cũng như nội trở của dung dịch $HClO_4$ (r) và thế (E) của pin dự trữ $PbO_2/HClO_4/Cu$ được giữ không đổi. Thời gian lưu giữ của ngòi hẹn giờ rất dai và thời gian hẹn theo nguyên lý ăn mòn điện hóa kết hợp pin dự trữ chính xác hơn ngòi hẹn giờ theo các nguyên lý cơ học và hóa học đến $5 \div 6$ lần. Điều đó đảm bảo độ an toàn và hiệu quả sử dụng rất cao [25]. Các role thời gian dựa theo định luật Faraday kết hợp với các nguyên lý trọng lực

tạo thành của Hg được kết tủa hoặc kết hợp với bọt khí H₂ thoát ra trên catot cũng được sử dụng cho quá trình tự động hóa các quá trình công nghệ.

Coulometer không những là phương pháp phân tích điện hóa Coulometry mà còn là sensor đo đếm, xác định lượng chất và lượng điện tham gia vào quá trình phản ứng điện hóa và công cụ đắc lực để tự động hóa bổ sung chất cho quá trình sản xuất ổn định.

Cùng với sự phát triển của kỹ thuật và vật liệu nhất là vật liệu nano các sensor điện hóa cũng được nghiên cứu phát triển đặc biệt về kích thước và môi trường hoạt động y sinh [26] .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Falkenhafen, H., *Theorie der Elektrolyte*, S. Hiel – Verlag, Leipzig, (1971).
- [2]. Измайлов, Н.А., *Электрохимия растворов*, М.-Л. Химия, (1966).
- [3]. Dunsch, L., *Vom Ion zur Elektrode*, VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, Leipzig, (1983).
- [4]. Гнусин, Н. П., Гребенюк, В. Д., Певницкая, М. В., *Электрохимия ионитов*, Издательство “наука”, Сибирское отделение, (1972).
- [5]. L. Dunsch, *Geschichte der Elektrochemie*, VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, Leipzig, (1985).
- [6]. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry*, Addison-Wesley Publishing Company- INC., (1975).
- [7]. G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, (1972).
- [8]. K. Schwabe, *Physikalische Chemie*, Band 2 Elektrochemie, Akademie - Verlag - Berlin, (1974).
- [9]. Б.Б. Дамский, О.А. Петрий, *Основы теоретической электрохимии*, Издательство “Высшая школа” (1978).
- [10]. Erdey-Grúz, T., *Kinetics of electrode processes*, Akadémiai Kiadó, Budapest, (1972).
- [11]. J. O’M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, (1977).
- [12]. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. - *Теоретическая Электрохимия*, Издательство “Химия”, Ленинград, (1981).
- [13]. Yan Shao, *Electrochemical cells – new advances in fundamenta researches and application*, Intech, Croatia, (2012).
- [14]. Teich, A.H., *Technology and the Future*, Wadsworth Publishing, 11th edition, (2008).
- [15]. Kelly, K., (editor). *What Technology Wants*. New York, Viking Press, (2010).
- [16]. Franke L., Hertwig K., Kardos J., Wiesener K., *Elektrochemische Technologie und Verfahrenstechnik*, Akademie-Verlag, Berlin, (1984).
- [17]. Yeager E., *Techniques of electrochemistry*, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, (1988).
- [18]. Kuhn A. T., *Industrial electrochemical processes*, Elsevier, Amsterdam-London-New York, (1971).
- [19]. Ujjal Kumar Sur, *Recent trend in electrochemical scienc and tehnology*, Intech, Croatia, (2012).
- [20]. Christopher, M.A., Breit, A. M., Breit, O., *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, (1993).
- [21]. Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, INC., (2001).
- [22]. Philippe Marcus, Florian Mansfeld, *Analytical methods in corrosion science and engineering*, CRC Taylor & Francis, (2006).
- [23]. Bogenschütz A. F., Krusenmark W., *Elektrochemische Bauelemente*, Verlag Chemie, Weinheim, (1976).
- [24]. Lê Quốc Hùng, *Các phương pháp và thiết bị quan trắc môi trường*, Viện KH&CN Việt Nam, (2006).
- [25]. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Văn Mộc, *Ảnh hưởng độ ẩm đến điện cực PbO₂*, Tạp chí Hóa học, **T. 38**, Số 4 (2000), tr. 31-34.
- [26]. Trần Đại Lâm, *Cảm biến sinh học điện hóa, Nguyên lý, vật liệu và ứng dụng*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, (2014).

ABSTRACT

ELECTROCHEMISTRY FROM THEORY TO TECHNOLOGY AND APPLICATION

Electrochemistry is the field of science and technology that intersects chemistry and electricity, so there are many applications in science and life. Oxidation – reduction reaction on electrode in electrolyte is peculiar to electrochemistry. The theory of electrolyte clarifies the law of ionic conductivity, while thermodynamic clarifies the structure of the double - layer above the interface between solid electrode and electrolyses as well as the thermodynamic role of the types of electrochemical potentials, especially electrode potentials while the kinetic of electrochemical reaction are determined by the current density and controlled by the rule of electrodic processes with the overpotential and polarization. The laws of electrochemical reactions are applied to the development of the analysetechnique of qualitative and quantitatives of materials as well as the characteristics of electrode reactions. Electrochemical reactions have also been the basis for the formation of electrochemic components on the basis of the laws of ion transport and the scope of control of processes by electrochemical sensing. The advantage of using electrochemistry to transform into energy chemistry has been exploited in the technologies of manufacturing all nonferrou metals, inorganic, organic chemicals and pharmaceuticals. Metal material processing methods as well as protection, addition of functions to metal surfaces as well as anti-corrosion of metals by electrochemical technology also create special effects. The electrochemical power source for the production and storage of electrical energy is also of great importance and value as the basis for the modern development and intelligentization of all sectors of society. Electrochemistry also contributes to rapid and effective access to current areas such as environmentally effective control and treatment, diagnosis and treatment in biomedical as well as the manufacturing and extraction of nanomaterials and nanotechnologies.

Keywords: Electrolyte; Electrode potention; Current density; Anodic process; Cathodic process.

Nhận bài ngày 12 tháng 4 năm 2021

Hoàn thiện ngày 07 tháng 6 năm 2021

Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 10 năm 2021

Địa chỉ: ¹Viện Hóa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*Email: nguyenduchung1946@gmail.com.