

Điện hóa: Từ lý thuyết đến công nghệ và ứng dụng (P.2)

Nguyễn Đức Hùng^{1, 2*}

¹Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam;

²Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Bộ Quốc phòng.

*Email: nguyenduchung1946@gmail.com.

Nhận bài ngày 12/1/2022; Hoàn thiện ngày 07/3/2022; Chấp nhận đăng ngày 10/4/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.78.2022.3-19>

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 oxy 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; Điện hóa ứng dụng; Điện phân; Chống ăn mòn kim loại; Nguồn điện.

3. ĐIỆN HÓA ỨNG DỤNG VÀ CÔNG NGHỆ ĐIỆN HÓA

(Tiếp theo P.1- Xuất bản trong Số 75, 10-2021)

3.3. Công nghệ chế tạo vật liệu

Chế tạo các vật liệu kim loại và hóa chất bằng công nghệ điện hóa có thể bao trùm cả các vật liệu kim loại màu điển hình như: [27-30] Zn, Ag, Au, Pb,... đến K, Na, Al, Ti cũng như các hóa chất vô cơ cơ bản như: [31] NaOH, HCl, các chất ôxi hóa: H₂O₂, H₂S₂O₈, KMnO₄, CrO₃,... hoặc các hợp chất hữu cơ và dược phẩm.

3.3.1. Vật liệu kim loại và nano

Hầu hết các kim loại đều tồn tại trong thiên nhiên dưới dạng các hợp chất bền vững nhiệt động nhưng không tan trong nước như sulphua MeS, oxit MeO, cacbonat MeCO₃ hoặc silicat MeSiO₃. Để thực hiện quá trình luyện kim điện hóa quặng sẽ được xử lý thành các hợp chất dễ tan trong môi trường điện ly tạo thành các ion kim loại và phản ứng điện hóa khử ion kim loại thành kim loại trên điện cực catot: $Me^{n+} + ne \rightarrow Me$. Thông thường quặng các kim loại tồn tại dưới dạng hỗn hợp hoặc cộng hợp như đồng - bạc - vàng hoặc chì - thiếc hay nhôm - gali,...

3.3.1.1. Điện phân trong môi trường nước

Các kim loại: Cu, Ni, Zn đều được sản xuất từ quá trình điện phân dung dịch muối sunphat tương ứng CuSO₄, NiSO₄ và ZnSO₄ có nồng độ thích hợp. Ngoài ra, trong dung dịch điện phân

thường có thêm các thành phần duy trì độ dẫn, pH cũng như chất hoạt động bề mặt. Các anot thường sử dụng các vật liệu trợ làm điện cực như PbO_2 , Ti hoặc chính các kim loại có độ tinh khiết thấp còn catot thường là các điện cực kim loại dễ tách lớp phủ như Al. Quá trình luyện Cu thường được thực hiện từ các quặng cacbonat: azurite ($2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$); malachit ($\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$); quặng sulfua: chalcopyrit CuFeS_2 , bornit (Cu_5FeS_4), covellit (CuS), chalcocit (Cu_2S) và quặng ôxít như cuprit (Cu_2O). Các quặng cacbonat dễ tan trong axit còn các quặng sunphua khó tan (Mỏ đồng Sinh Quyền, Lào Cai) sẽ chuyển thành các oxít dễ tan trong H_2SO_4 để tạo thành dung dịch CuSO_4 . Quặng niken laterit với thành phần chính là limonit ($\text{Fe,Ni}(\text{OH})$) cũng dễ tác dụng với axit còn garnierit (niken silicat ngâm nước $(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$) và pentlandit ($(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ chứa sunphua khó tan phải chuyển qua oxít dễ tan trong H_2SO_4 để tạo thành dung dịch NiSO_4 . Cũng tương tự quặng kẽm sunphua cũng được oxy hóa để chuyển thành kẽm oxít để tạo thành muối sunphát ZnSO_4 . Tương tự các kim loại: Cd, Pb, Sn, Sb, Cr, Ga, In, Tl, Au, Ag, Pt,... cũng được sản xuất bằng công nghệ điện hóa với các dung dịch điện ly tương ứng.

3.3.1.2. Điện phân trong môi trường muối nóng chảy

Các kim loại có thể điện cực tiêu chuẩn rất âm thường không chế tạo được từ các chất khử thông thường cũng như điện phân trong môi trường nước do chúng rất hoạt động, dễ tác dụng với oxy hoặc nước nên được sản xuất từ quá trình điện phân trong môi trường các muối halogenua nóng chảy như các kim loại: Al, Mg, Ca, Li, K, Na, Ti,...

Nhôm là nguyên tố hóa học nhiều thứ 3 sau oxy, silic và kim loại nhiều nhất, chiếm khoảng 8% khối lượng của vỏ trái đất. Tuy vậy, cho đến trước năm 1880 nhôm kim loại cũng mới chỉ được điều chế với lượng rất nhỏ từ đất sét nên có giá trị cao hơn vàng, ngọc và bạc rất nhiều lần. Vì vậy, đồ trang sức cho quý bà Pari và ngay cả vương miện cho Hoàng đế Napoleon III (1808-1873), vua Đan Mạch cũng như dụng cụ ăn uống cho quốc yến của triều đại này đều bằng nhôm. Thời ấy người sở hữu vật dụng bằng nhôm là để thể hiện sự giàu sang. Quặng có giá trị để sản xuất nhôm là bauxite chứa đến 65,4% Al_2O_3 . Việt Nam có trữ lượng bauxite 5.400 tỷ tấn đứng thứ 3 thế giới sau Guinea 8.600 tỷ tấn và Australia 7.900 tỷ tấn. Mãi đến 1886 hai nhà hóa học Hall (Mỹ) và Heroult (Pháp) cùng phát minh phương pháp điện hóa điện phân muối nóng chảy kryolith (Na_3AlF_6) để thu được nhôm kim loại. Nhờ ứng dụng và cải tiến công nghệ điện hóa điện phân muối nóng chảy mà nhôm kim loại ngày càng được sản xuất nhiều và giá nhôm không còn đắt nữa. Năm 1900, thế giới sản xuất 6.800 tấn nhôm, đến thời Hitler nước Đức sản xuất nhiều nhôm nhất, song khi thủy điện ở Mỹ phát triển thì 1942 Mỹ là nước sản xuất nhôm nhiều nhất và đủ để chế tạo đến 60.000 máy bay chiến đấu trong 4 năm. Đến 1950, thế giới sản xuất được 1,5 triệu tấn nhôm nhưng năm 1973 đã là 12,7 triệu tấn trong đó Mỹ 0,11 triệu tấn, Đức 0,53 triệu tấn và Tây Âu 2,55 triệu tấn. Năm 2015 sản lượng nhôm của thế giới là 57,5 triệu tấn nhiều hơn tổng sản lượng của tất cả các kim loại màu khác, trong đó, các nước sản xuất nhiều nhôm nhất là: Trung Quốc, Canada và Mỹ.

Quá điện phân nhôm từ dung dịch kryolith (3NaAlF_6) hòa tan 12÷15% Al_2O_3 xảy ra ở 950 °C trên điện cực catot theo Schmidt: $3\text{Na}^+ + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{e} \rightarrow \text{Al} + \text{Na}_3\text{AlO}_3$ còn theo Ilb: $2\text{AlF}_4^- + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Al} + 8\text{F}^-$. Trên điện cực anot theo Schmidt: $2[\text{AlO}_2]^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\text{O}_2$ hoặc $2[\text{AlO}_3]^{3-} - 6\text{e} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\text{O}_2$. Oxy vừa hình thành sẽ phản ứng cháy với điện cực than: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ (hoặc CO_2). Theo Ilb: $\text{AlO}_2^- + 4\text{F}^- + \text{C} \rightarrow \text{AlF}_4^- + \text{CO}_2 + 4\text{e}$ hoặc $\text{AlOF}_2^- + 4\text{F}^- + \text{C} \rightarrow \text{AlF}_6^- + \text{CO} + 2\text{e}$. Vậy quá trình tổng: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{CO}$. Để thực hiện các phản ứng điện cực này cần các quy trình công nghệ và thiết bị sản xuất nhôm hỗ trợ và bổ sung. Trước hết quặng bauxite cần phải loại hết các tạp chất bằng công nghệ hòa tan trong NaOH nóng, đặt ở 160 ÷ 180 °C sẽ thu được dung dịch $\text{Al}[\text{OH}]_4^-$ rồi sấy tại 1100 °C thành Al_2O_3 98,35% và bùn đỏ chứa các tạp chất của Fe, Si, Ti,... Để giảm nhiệt độ nóng chảy cũng như tăng độ dẫn điện dung dịch điện ly muối nóng chảy cần thêm các muối NaF, LiF, AlF_3 hoặc CaF_2 . Söderberg đã cải tiến thiết bị và công nghệ để có thể cách điện tốt hơn, giảm quá thế, giảm mật độ dòng, kiểm soát tự động bổ

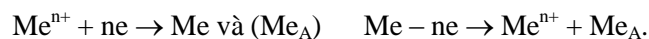
Những vấn đề chung

sung Al_2O_3 , tăng khả năng tạo CO_2 để hiệu suất dòng và giảm hiệu ứng anot. Ngày nay, sản xuất 1 kg Al chỉ cần 14 kWh và sản xuất 1 tấn Al cần 1,89 tấn Al_2O_3 , 0,5 tấn than, 40÷60 kg Na_3AlF_6 , còn thời đã giảm từ 175 h xuống còn 3 h. Trong phân bố giá thành: điện năng chiếm đến 24,5%, Al_2O_3 : 29,8%, Na_3AlF_6 : 2,4%, anot: 9,5%. Việt Nam tuy có nguồn bauxite nhiều thứ 3 thế giới nhưng các điều kiện hạ tầng khác như điện năng, hóa chất và an toàn môi trường cũng như trình độ công nghiệp của xã hội chưa đủ nên công nghiệp luyện nhôm đến nay mới chỉ bắt đầu, hy vọng sẽ phát triển nhanh trong những thập kỷ đến.

Tương tự nhôm các kim loại kiềm như Li, K, Na hoặc kiềm thổ như Ca, Mg hoặc Ti, Zr, Be, Ce,... cũng được điều chế bằng điện phân trong hỗn hợp muối halogen nóng chảy tương ứng.

3.3.1.3. Tinh chế kim loại và chế tạo vật liệu bột, nano kim loại

Quá trình khử ion các kim loại trên catot để điều chế các kim loại từ quặng cũng sẽ được sử dụng để tinh chế các kim loại khi sử dụng quá trình oxy hóa hòa tan điện cực anot kim loại đó ở trạng thái không tinh khiết như (Me_AMe) vào dung dịch điện ly:



Các kim loại: Au, Ag, Cu, Ni, Co, Pb, Sn, Sb, Be, Al, Pu, Ta, V, Zr, W, Mo, U đều được làm sạch từ dung dịch điện ly nước hoặc muối nóng chảy. Phương pháp tinh chế điện hóa các kim loại được phát triển ở quy mô công nghiệp từ 1918 do thiết bị và quy trình công nghệ đơn giản, hiệu suất cao, chi phí sản xuất và vận hành thấp. Hơn nữa, từ bùn anot chứa các tạp chất cũng có thể thu được các kim loại quý hơn như Ag, Au,... từ quá trình tinh chế Cu, Pb, Sn.

Bằng điều khiển các thông số công nghệ thích hợp như nồng độ, nhiệt độ, mật độ dòng cho từng kim loại tương ứng, quá trình khử catot từ ion sẽ tạo thành kim loại ở dạng bột. Kích thước hạt kim loại sẽ càng nhỏ, mịn khi mật độ dòng càng lớn nhưng thấp hơn dòng giới hạn, nhiệt độ thấp, nồng độ của ion càng nhỏ và thời gian ngắn. Các bột kim loại Cu, Fe, Zn thường được điều chế bằng công nghệ điện hóa.

Vật liệu nano kim loại (MeNPs) do có những tính chất rất đặc biệt hóa, lý, sinh từ hiệu ứng kích thước nano nên công nghệ điều chế điện hóa cũng được quan tâm nghiên cứu. Công nghệ điện hóa có thể thực hiện được 2 quá trình tạo kích thước nano: từ trên xuống “Top down” hoặc từ dưới lên “Bottom up” bằng phản ứng hòa tan anot và lắng đọng catot. Việc kết hợp 2 quá trình hòa tan anot để chuyển kim loại có kích thước lớn thành ion và kết tủa ion kim loại vào các khuôn có kích thước lỗ nano như màng nhôm oxit, sau đó, hòa tan màng nhôm oxit để thu được vật liệu nano là một giải pháp được sử dụng để chế tạo vật liệu nano kim loại dạng thanh, que, ống, sợi. Bằng phương pháp này có thể chế tạo vật liệu CuNPs, NiNPs, FeNPs từ các dung dịch muối sunphat tương ứng hoặc AgNPs từ dung dịch AgNO_3 cũng như AuNPs từ AuCl_4^- [32]. Có thể thực hiện quá trình kết tủa catot ở mật độ dòng nhỏ giống như quá trình chế tạo bột kim loại và kết hợp đồng thời với khuấy tốc độ cao hoặc sóng siêu âm để kết tủa không bám vào catot. Cũng có thể kết hợp với chất khử hữu cơ tan trong dung dịch như $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NR})_2^{n+}$ để khử ion kim loại vừa hòa tan anot thành nano kim loại. Tuy thiết bị và công nghệ đơn giản, song việc tách, lọc sản phẩm thu được khỏi dung dịch với nhiều tạp chất hòa tan là không đơn giản. Sử dụng dung dịch nano kim loại với nhiều tạp chất sẽ không an toàn và ảnh hưởng đến hiệu quả của vật liệu nano. Sử dụng công nghệ điện hóa dòng 1 chiều cao áp có thể thực hiện trong nước cất 2 lần với độ dẫn 0,01 mS/m tại điện áp kV vẫn xảy ra phản ứng hòa tan kim loại ở anot và phân ly nước để giải phóng H_2 , đặc biệt rất mạnh khi xuất hiện plasma điện hóa. Trong lòng dung dịch khí H_2 vừa sinh sẽ khử ion kim loại để tạo thành nano: $\text{Me}^{n+} + n/2\text{H}_2 \rightarrow \text{MeNPs}$. Sản phẩm MeNPs thu được từ công nghệ điện hóa cao áp dòng một chiều chỉ sử dụng điện cực kim loại và nước cất 2 lần nên rất tinh khiết vì không có lẫn bất kỳ ion nào như các phương pháp đã nêu nên có giá trị sử dụng rất tốt như dung dịch AgNPs, AuNPs, CuNPs đã biết trong lĩnh vực xử môi trường và y sinh.

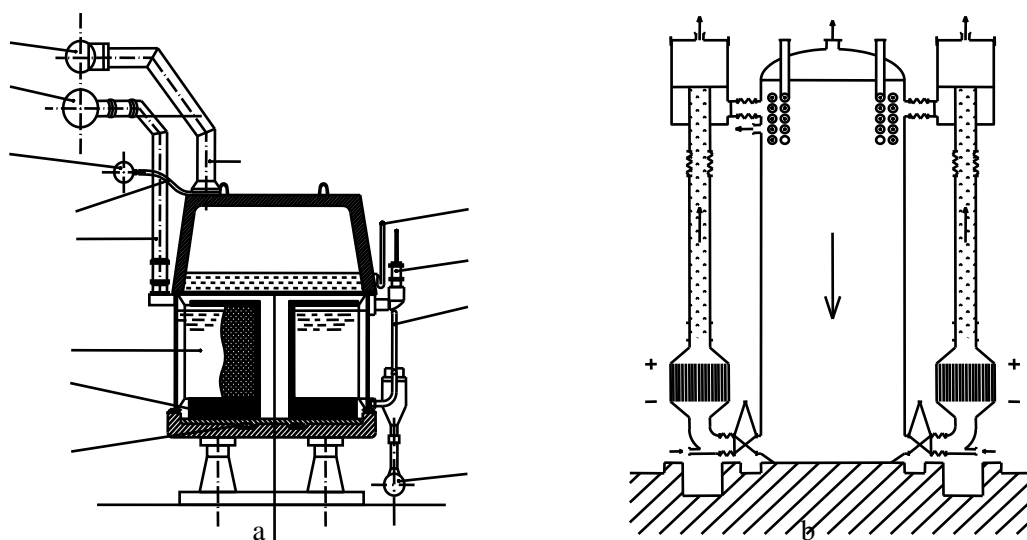
3.3.2. Hóa chất và dược liệu

Công nghệ điện hóa thực hiện quá trình oxy hóa và khử trên các điện cực nên cũng được sử dụng để điều chế các hóa chất vô cơ lẫn hữu cơ và dược phẩm.

3.3.2.1. Điều chế các hợp chất vô cơ

Khí H_2 và O_2 được điều chế bằng phản ứng điện phân nước có ý nghĩa rất quan trọng vì nguyên liệu nước là vô tận và nhu cầu về khí O_2 và H_2 rất lớn và đa dạng. Do nước phân ly thành: $2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$ và thực hiện các phản ứng khử trên catot tạo thành H_2 : $4H^+ + 4e \rightarrow H_2$ và phản ứng oxy hóa trên điện cực anot: $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$. Thiết bị để thực hiện quá trình điện phân tương đối đơn giản với điện cực là Fe mạ Ni trong dung dịch điện ly KOH có màng ngăn để tránh sự tiếp xúc của oxy với hydro với thế điện cực chỉ lớn hơn thế phân hủy nước 2,3 V. Tiêu hao năng lượng lý thuyết của quá trình điện phân nước: 2,95 kWh/Nm³ H_2 , còn thực tế là 4,2 ÷ 5,7 kWh/Nm³ H_2 . Sản phẩm H_2 và O_2 điện phân rất sạch lại có điều kiện vận hành đơn giản như sử dụng nguồn điện độc lập mạng, diện tích và thể tích thiết bị nhỏ nên có phạm vi ứng dụng rất rộng và đặc biệt ngay cả cung cấp đủ O_2 cho các nhà du hành trên trạm vũ trụ. Khí H_2 sẽ là nhiên liệu rất quan trọng trong tương lai khi pin nhiên liệu ngày càng có ý nghĩa thực tế đặc biệt là kinh tế năng lượng hydro.

Tương tự khí H_2 , Cl_2 và NaOH cũng được điều chế từ công nghệ điện phân dung dịch muối NaCl với thế điện cực trên 2,71 V. Do quá thế phóng điện của Cl^- tuy về lý thuyết lớn hơn nhưng trong thực tế lại nhỏ hơn quá thế phóng điện oxy nên tại mật độ dòng 1.000 ÷ 10.000 A/m² khí clo sẽ thoát ra khi điện phân: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ khi bị oxy hóa trên anot và trên catot vẫn sẽ là: $4H^+ + 4e \rightarrow H_2$. Vậy phản ứng tổng của quá trình điện phân dung dịch NaCl sẽ là: $2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2NaOH$. Khí Cl_2 tác dụng với H_2 tạo thành: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ nên công nghệ điện phân muối ăn sẽ đồng thời sản xuất xút NaOH, clo và axit clohydric HCl là những hóa chất cơ bản có nhiều sử dụng trong công nghiệp và đời sống. Nguyên liệu để điện phân sản xuất xút, clo là dung dịch NaCl có nồng độ từ 150 g/L đến 310 g/L tùy thuộc vào thiết bị và công nghệ. Nguyên liệu muối rất phong phú do được chế tạo từ nước biển, song muối mỏ thường được sử dụng vì có độ sạch tốt hơn nên kinh tế hơn. Các tạp chất Ca, Mg, Fe, Al có trong muối phải được tách để không ảnh hưởng đến hiệu suất của công nghệ điện phân xút clo. Điện cực catot của quá trình điện phân thường sử dụng thép mạ niken để giảm quá thế hydro còn anot là Hg, graphit hoặc hợp kim Ti-RuO₂ tùy thuộc vào công nghệ. Do Hg độc, graphit hiệu quả kinh tế kém nên ngày nay đều dùng điện cực anot DSA là titanium phủ RuO₂.



Hình 2. Thiết bị công nghệ điện phân sản xuất xút, clo (a) và sản xuất clorat (b).

Những vấn đề chung

Bảng 3 so sánh các thông số công nghệ cơ bản của công nghệ điện phân chế tạo xút, clo với các anot là Hg, graphit và DSA. Với thiết bị điện phân của nhà máy Biên Hòa bằng anot DSA nhỏ gọn cỡ vài chục m³ đã có công suất bằng nhà máy xút clo Việt Trì rộng hàng ha bằng công nghệ anot graphit.

Bảng 3. Các thông số công nghệ của thiết bị điều chế xút, clo khác nhau,

Vật liệu anot	Hg	Graphit	DSA
Vật liệu catot	Graphit hoặc Ti	Thép mạ Ni	Thép mạ Ni
Thế, V	4,0	3,5 ÷ 4,15	3,2 ÷ 4,2
Mật độ dòng, A/m ²	10.000 ÷ 13.000	2.000 ÷ 2.800	2.000 ÷ 4.000
Năng lượng, kWh/t Cl ₂	3.100 ÷ 3.400	2.750 ÷ 3.250	2.300 ÷ 3.000
NaCl, g/L	270 ÷ 280	150 ÷ 160	300 (vào)/200 (ra)
Màng ngăn	Có / không màng	Diaphragm (amiang)	Membran (polyme)

Với thiết bị dùng DSA môi trường sản xuất vừa trong sạch mà sản phẩm NaOH lại có nồng độ đậm đặc hơn không phải bổ sung công đoạn cô đặc (hình 2a).[3, 34] Các hợp chất oxy hóa của clo như HClO, HClO₃, HClO₄ cũng được điều chế bằng công nghệ điện hóa không màng ngăn với anot là PbO₂. Để chế tạo các hợp chất oxy hóa nêu trên thiết bị có 2 phần: phần tạo Cl₂ từ điện phân trên anot có thể tích hẹp và phần phản ứng hóa học có thể tích lớn: Cl₂ + 2H₂O → 2HOCl + 2H⁺ hoặc Cl₂ + 2NaOH → 2NaOCl + H₂O (hình 2b). Khi điện phân tiếp tục tại mật độ dòng cao và nhiệt độ cao sẽ thu được clorat: OCl⁻ + 2H₂O → ClO₃⁻ + 4H⁺ với điều kiện phản ứng: điện áp 3,0 ÷ 3,4 V, mật độ dòng 2.000 ÷ 4.000 A/m², năng lượng tiêu hao 4.800 ÷ 5.700 kWh/t NaClO₃.

Các hợp chất vô cơ oxy hóa như H₂O₂, H₂S₂O₈, KMnO₄, MnO₂, CrO₃, NaBO₂ cũng được điều chế từ quá trình điện phân trên các anot bền như Pt tại mật độ dòng cao, nhiệt độ dung dịch điện lý thấp.

3.3.2.2. Điều chế các hợp chất hữu cơ và dược phẩm [35-37]

Tuy các hợp chất hữu cơ và dược liệu được điều chế bằng con đường điện hóa ít hơn về quy mô so với các hợp chất vô cơ, song rất phong phú về chủng loại. So với xút tác, nhiệt, việc sử dụng quá trình oxy hóa - khử điện hóa để chế tạo các chất hữu cơ và dược liệu mới có khả năng lớn hơn. Ưu điểm của điều chế điện hóa các hợp chất hữu cơ và dược liệu là: độ chọn lọc cao, sử dụng nguyên liệu rẻ, không hoặc ít sản phẩm phụ. Song hạn chế của công nghệ điện hóa là: độ dẫn của môi trường phản ứng kém nên phải sử dụng muối dẫn dắt, phải chú ý đến độ bền hóa, nhiệt và bền điện hóa, giá năng lượng điện cao hơn nhiệt năng, kỹ thuật phản ứng phức tạp và các phản ứng polymer hóa bao điện cực. Dung dịch điện ly ngoài nước có thể sử dụng các dung môi hữu cơ như rượu, axit với các muối dẫn là halogen của kim loại kiềm như Li⁺, NH₄⁺. Màng ngăn giữa anot và catot thường được sử dụng để giảm khoảng cách điện cực và tăng khả năng dẫn điện. Điện cực catot phải có quá thế hydro cao như: Pb, Hg, Zn, Cd, Sn, graphit, Cu, Ni, Fe còn anot là các kim loại trơ như Pt, Ti, graphit. Có 2 khả năng điều chế điện hóa các hợp chất hữu cơ và dược liệu là: trực tiếp nhận và cho điện tử giữa chất phản ứng với điện cực hoặc gián tiếp oxy hóa và khử qua chất trung gian được tạo thành từ các phản ứng điện cực.

Quá trình oxy hóa trực tiếp đã được ứng dụng cho các hợp chất hydrocacbon no, không no, vòng thơm cũng như nhóm rượu, este, xeton, aldehyt. Ví dụ cụ thể là: C₆H₄O₂ từ C₆H₆, axit hoặc este từ rượu, dược phẩm sorbitol hay canxigluconat.

Quá trình khử trực tiếp đã được ứng dụng cho các hợp chất có các nhóm chức như halogenua, nitro, andehit, xeton, axit. Ví dụ có ý nghĩa kinh tế như C₆H₄ từ C₆H₆, cumarin từ axit salicylic.

Quá trình điều chế các hợp chất hữu cơ và dược liệu gián tiếp thường được dùng các cặp oxy hóa – khử điện hóa như: Cr²⁺/Cr³⁺, Cr⁶⁺/Cr³⁺, Fe²⁺/Fe³⁺, Co³⁺/Co²⁺ ...

3.4. Công nghệ gia công vật liệu

Vật liệu các kim loại được gia công bằng cơ, nhiệt nhưng cũng có thể thực hiện được bằng công nghệ điện hóa bằng các quá trình anot và catot.

3.4.1. Gia công kim loại bằng quá trình anot

Bề mặt các kim loại: thép không gỉ, [38] hợp kim thép với Cr, Ni; Cu và hợp kim; Ni và hợp kim; Al và hợp kim; Ti và hợp kim được đánh bóng cơ học và điện hóa trong dung dịch với vùng điện thế anot thích hợp để hòa tan đồng đều bề mặt. Đánh bóng điện hóa có ưu điểm là: độ bóng cao song bề mặt vẫn là vật liệu đồng nhất do vẫn giữ nguyên cấu trúc tinh thể nên độ tinh khiết bề mặt rất cao; rất thích hợp với các kim loại mềm như Al cũng như kim loại cứng như Ni, Cr; có thể cho bề mặt rất lớn như cánh máy bay hoặc bề mặt khuấy như bên trong đường ống. Các dung dịch sử dụng trong công nghệ đánh bóng điện hóa thường axit có tính ôxy hóa cao như: H_3PO_4 : 500 ÷ 600 mL/L, $HClO_4$: 70 ÷ 140 mL/g, CH_3COOH : 130 ÷ 860 mL/g, CrO_3 : 75 ÷ 200 g/L. Các thông số công nghệ khác như: điện thế anot: 10 ÷ 40 V, mật độ dòng anot: 30 ÷ 100 A/dm², nhiệt độ: 60 ÷ 100 °C và thời gian: 0,5 ÷ 3,0 phút. Công nghệ điện hóa cũng được sử dụng để làm mờ bề mặt kim loại như thép trong môi trường axit mạnh như: HCl: 330 mL/L, thế anot: 5 ÷ 12 V, mật độ dòng anot: 5 ÷ 10 A/dm², nhiệt độ: 15 ÷ 20 °C, thời gian 1 ÷ 5 phút.

Những kỹ thuật gia công cơ khí đối với các kim loại như: phay, bào, khoan cũng có thể thực hiện được bằng công nghệ điện hóa với quá trình anot. Các sản phẩm có cấu hình phức tạp nhưng đòi hỏi độ chính xác cao như rôto tua bin, [39] rãnh xoắn nòng súng hoặc lỗ khoan có hình thù đặc trưng, phi chuẩn, ở vị trí che khuất cũng như với vật liệu siêu cứng như hợp kim Fe-Co-Ni thì việc ứng dụng các phương pháp gia công anot đặt biệt có ưu thế. Dung dịch điện ly thường sử dụng H_2SO_4 18%, NaCl 20%, $NaNO_3$ 30%, hỗn hợp NaCl 10% + $NaClO_3$ 10%, nhiệt độ 40 °C, chịu được mật độ dòng 8 A/cm² và được bơm tuần hoàn với tốc độ 9 ÷ 10 m/giây. Dung dịch điện ly có nhiệm vụ dẫn điện, tản nhiệt và tải sản phẩm kim loại bị ăn mòn. Điện thế anot: 4 ÷ 8 V, dòng 50 ÷ 3.000 A với mật độ lớn dòng: 200 ÷ 500 A/cm². Vật liệu catot được sử dụng là Cu hoặc hợp kim Cu-W đôi khi có cấu hình tương ứng với yêu cầu của sản phẩm. Tốc độ gia công kim loại tính được từ mật độ dòng (i , A/cm²), thời gian (t , giây), diện tích dụng cụ (ΔS , m²), tỷ trọng vật liệu sản phẩm (ρ , g/cm³) và các giá trị đặc trưng cho vật liệu như hóa trị (z), nguyên tử lượng (A) và hằng số Farady F theo công thức: $v = (\Delta S i t / F)(A \rho / z)$, cm³/giây.

3.4.2. Gia công kim loại bằng quá trình catot

Thực hiện quá trình catot trong gia công kim loại chủ yếu sử dụng cho kỹ thuật chế tạo khuôn và mạ đắp để phục hồi các chi tiết bị bào mòn. Ưu điểm của quá trình chế tạo khuôn bằng công nghệ điện hóa catot (electroforming) [40-42] là quá trình công nghệ đơn giản với khuôn phức tạp nhưng có độ chính xác cao, giá thành rẻ do giá thiết bị và công nghệ thấp và có khả năng sản xuất với số lượng lớn. Khuôn được tạo từ chếp hình mẫu sản phẩm cũng có thể là những vật liệu không dẫn điện như nhựa, gỗ, sáp, và được tạo bề mặt dẫn điện để thực hiện quá trình kết tủa kim loại tạo khuôn. Các kim loại để có thể kết tủa catot tạo khuôn thường là Cu với các dung dịch $CuSO_4$ 150 g/L, $CuCN$ 90 g/L hoặc pyrophosphat 150 ÷ 175 g/L hoặc Ni với các dung dịch Watt $NiSO_4$ 300 ÷ 450 g/L, nikken sunphamat 300 ÷ 450 g/L với các phụ gia tăng độ dẫn và giảm sức căng nội. Sản phẩm ứng dụng của công nghệ tạo khuôn là đĩa hát, ống dẫn song cho radar, trục in cho công nghiệp dệt.

3.5. Công nghệ bảo vệ vật liệu

Các vật liệu như kim loại thường được chế tạo từ những hợp chất ở tự nhiên như oxit, sunphua có trạng thái bền vững hơn nên dễ bị môi trường tác động quay trở về trạng thái bền vững. Hầu hết các kim loại và hợp kim đều dễ bị ăn mòn vì quá trình ăn mòn kim loại là sự phá hủy tự diễn biến do tiếp xúc với môi trường xung quanh [43-45]. Ăn mòn kim loại được phân loại theo điều kiện xảy ra quá trình ăn mòn như: ăn mòn tương khí, ăn mòn khí quyển, ăn mòn trong môi trường nước, ăn mòn trong đất, ăn mòn do vi sinh vật, ăn mòn ứng lực, ăn mòn giữa

Những vấn đề chung

biên hạt hoặc phân loại theo đặc tính quá trình như: ăn mòn đồng đều, ăn mòn điểm, ăn mòn pitting,... Kim loại và hợp kim bị ăn mòn theo 2 cơ chế: hóa học và điện hóa, song điện hóa là phổ biến do trên bề mặt vật liệu thường tồn tại môi trường ẩm tạo thành màng điện ly còn bề mặt kim loại và hợp kim không đồng nhất về lý, hóa, cơ nên tạo thành vô vàn vi pin ăn mòn với quá trình anot là kim loại bị ăn mòn, còn quá trình catot có thể là khử ion H^+ trong môi trường axit hay tạp chất có thể điện cực dương hơn như Cu^{2+} so với Fe hay O_2 hòa tan hoặc các hợp chất hữu cơ tan trong môi trường trung tính hoặc môi trường kiềm:

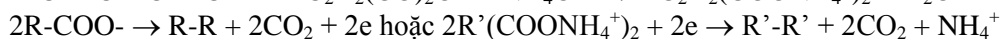
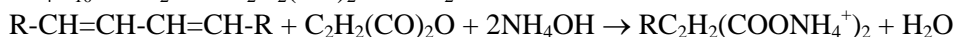
Quá trình anot: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$

Quá trình catot: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$; $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ hoặc $RO + 2e + 4H^+ \rightarrow RH_2 + H_2O, \dots$

Khi quá trình anot hòa tan kim loại đạt cân bằng với các quá trình catot hệ điện hóa sẽ đạt giá trị thế cân bằng (E_{cb}) được gọi là thế ăn mòn (E_{AM}) và mật độ dòng có được tại cân bằng (i_0) được gọi là dòng ổn định (i_{oda}) hay là dòng ăn mòn (i_{AM} , A/dm²). Quá trình ăn mòn kim loại sẽ làm giảm trọng lượng cũng như giảm kích thước khi ăn mòn đồng đều nên ngoài việc xác định dòng ăn mòn, tốc độ ăn mòn kim loại (v) còn được xác định từ sự hao hụt trọng lượng (Δm) của kim loại: $v = \Delta m/St$, g/cm²h hoặc $\delta = 3268,7i_{AM}S/n\rho_{Me}$, mm/năm với S là diện tích kim loại là anot, t là thời gian n là số điện tử phản ứng ăn mòn điện hóa và ρ_{Me} là tỷ trọng của kim loại. Quá trình ăn mòn kim loại gây tác hại rất to lớn cho nền kinh tế của các nước, tác dụng trực tiếp làm mất đi đến 1/5 sản lượng thép sản xuất hàng năm, còn tác dụng gián tiếp làm giảm độ bền cơ, lý tính của kim loại và hợp kim gây mất an toàn khi sử dụng các trang thiết bị, máy móc bằng kim loại, đặc biệt là các phương tiện cơ động. Vì vậy, nhiều quốc gia đã phải chi nhiều triệu thậm chí nhiều tỷ USD để nghiên cứu cũng như áp dụng các biện pháp chống ăn mòn kim loại. Có nhiều công nghệ chống ăn mòn kim loại, nhưng có thể khái quát chính là công nghệ tạo lớp phủ bề mặt để ngăn cách kim loại với môi trường và các công nghệ tác động vào môi trường hoặc tác động vào chính vật liệu kim loại.

3.5.1. Công nghệ chống ăn mòn bằng tạo lớp phủ bề mặt

Các lớp phủ vô cơ, hữu cơ cao phân tử hay kim loại lên bề mặt kim loại cần bảo vệ nhằm ngăn cách kim loại cần với môi trường thường được tạo nên bằng các phương pháp cơ, nhiệt hoặc mạ điện hóa [46]. Phương pháp mạ điện hóa thường được sử dụng để thực hiện phản ứng catot: $Me^{n+} + ne \rightarrow Me$ tạo lớp phủ kim loại lên bề mặt kim loại cần bảo vệ [47-50]. Kim loại tạo lớp mạ thường trơ hơn với môi trường ví dụ như mạ Cu, Ag, Au hoặc Ni lên bề mặt Fe để bảo vệ Fe hoặc mạ kim loại dễ bị ăn mòn hơn kim loại cần bảo vệ nhưng có xu hướng bị thụ động đối với môi trường như mạ Zn lên bề mặt Fe. Các lớp mạ kim loại được ứng dụng rất rộng rãi để chống ăn mòn cho các sản phẩm kim loại của các ngành cơ khí, xây dựng, giao thông, điện, gia dụng và cả mỹ nghệ, trang trí. Cũng có thể sử dụng công nghệ mạ vật liệu hữu cơ, cao phân tử bằng kỹ thuật điện di (electrophoresis) nhờ quá trình ion hóa các hợp chất hữu cơ, cao phân tử bằng phản ứng maleic hóa: để tạo ra các muối hữu cơ dễ tan thành hệ keo trong nước dạng $RCOONH_4$, $RCOOK$ hoặc RNH_4^+ để thực hiện phản ứng điện hóa dung dịch keo trên cực dương - anot với $RCOO^-$ (gọi là anodophoresis) hoặc trên cực âm - catot với RNH_4^+ (gọi là catodophoresis) nhằm tạo lớp màng sơn phủ hữu cơ cao phân tử R-R lên bề mặt kim loại như các phản ứng sau [55]:



Tuy công nghệ điện di chỉ khác công nghệ mạ điện về vật liệu và dung dịch dạng keo, nhưng điểm khác về các quá trình điện cực là không thể thực hiện phản ứng nghịch, vì vậy, việc đảo cực làm tan lớp phủ polymer là không thực hiện được. Màng sơn điện di tạo thành cách điện rất tốt nên quá trình điện hóa chỉ xảy ra trên bề mặt điện cực dẫn điện, do đó, lớp phủ rất đồng đều và khả năng phân bố rất tốt ngay cả với bề mặt bị che khuất. Khi kết hợp với pigment như các

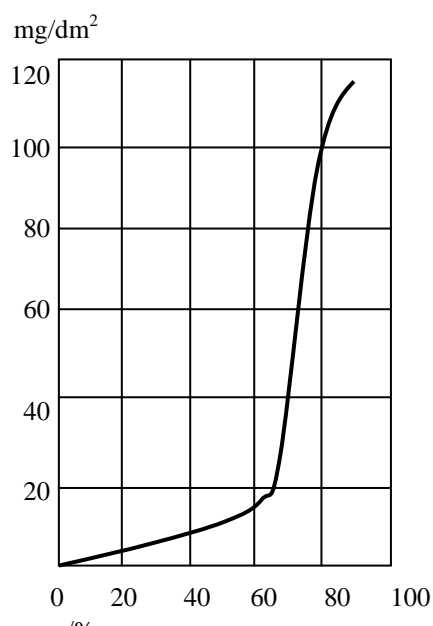
hợp chất photphat, cromat hoặc oxit mangan phủ hữu cơ cao phân tử bằng sơn điện di càng có nhiều ưu điểm trong lĩnh vực ứng dụng đặc biệt là công nghiệp chế tạo ô tô.

Tạo lớp phủ kim loại cũng được sử dụng để bảo vệ các vật liệu phi kim loại đặc biệt bề mặt nhựa [41]. Vật liệu nhựa có lợi thế so với kim loại là dễ gia công đúc, dập, ép trong chế tạo loạt lớn, song vật liệu nhựa cũng dễ bị lão hóa nhanh do tác động của ánh sáng và không khí ẩm nên tạo được lớp phủ kim loại bảo vệ vừa có tác dụng tăng tuổi thọ lại vừa làm tăng thẩm mỹ của sản phẩm. Để thực hiện các kỹ thuật mạ điện hóa thông thường, bề mặt nhựa cần phải xử lý tạo nhám bằng các phương pháp cơ, lý, hóa để tăng liên kết giữa vật liệu nhựa và kim loại nhằm tăng độ bám dính giữa lớp mạ kim loại với nền nhựa đồng thời tạo lớp dẫn điện để có thể thực hiện các phản ứng điện cực. Tạo lớp dẫn kim loại lên bề mặt nhựa có thể được thực hiện bằng phương pháp bốc bay vật lý, nhưng phổ biến và hiệu quả hơn, đặc biệt đối với sản phẩm có bề mặt lớn là mạ hóa học đồng hoặc ni ken. Để các phản ứng khử muối $AgNO_3$, hoặc kinh tế hơn như $CuSO_4$, $NiSO_4$ hay $NiCl_2$ bằng các chất khử như HCHO hoặc $Na(H_2PO_2)$ hay $NaBH_4$ được thực hiện trên bề mặt, bề mặt nhựa sau khi làm nhám được hoạt hóa bằng các muối $PdCl_2$ hoặc $SnCl_2$.

3.5.2. Công nghệ chống ăn mòn tác động vào môi trường và vật liệu kim loại

Vì quá trình ăn mòn điện hóa xảy ra cần môi trường điện ly nên các công nghệ tác động vào môi trường có ý nghĩa rất quan trọng để chống ăn mòn kim loại như: sử dụng các chất ức chế, ngăn quá trình tạo màng ẩm bằng kỹ thuật xử lý ẩm không khí. Như hình b tốc độ ăn mòn các kim loại tăng khi độ ẩm tương đối (RH, %) của không khí tăng, đặc biệt tăng mạnh khi $RH > 60\%$. Phân loại ăn mòn theo độ ẩm không khí được lấy cơ sở từ thời gian lưu màng ẩm (TOW, h/năm) khi thỏa mãn điều kiện $T \geq 0^\circ C$ và $RH \geq 80\%$.

Vùng đặc trưng	Quốc gia	T, °C	RH, %	TOW, h/năm
Nhiệt đới ẩm	Brazil	21	74	5637
	Argentina	21	75	5637
	Peru	26	82	5382
	Việt Nam	25	84	5348
Cận nhiệt đới	Uruguay	17	74	5084
Ôn đới	Nga	5	82	3800
	Thụy Điển	6	82	4534
	Đức	8	82	4989
	CH Czech	7	74	3064
	Tây ban nha	11	65	2604
Hàn đới	Nga, Kluichi	-1	76	1916



Hình 3. a) Phân vùng khí quyển ăn mòn theo TOW;

b) Sự phụ thuộc v_{AM} vào độ ẩm không khí.

Các kỹ thuật để làm giảm độ ẩm không khí, hạn chế thời gian tạo thành màng ngưng tụ ẩm TOW của dung dịch điện ly thường sử dụng các vật liệu hấp thụ hóa học hoặc hấp phụ vật lý như silicagel, zeolite hoặc vật liệu xốp làm ngưng tụ ẩm vào trong mao quản theo quy luật: $p = p_0 \exp(2\sigma V_M / RT\pi)$ với p và p_0 là áp suất hơi nước tương ứng bên trong và ngoài mao quản, σ sức căng bề mặt chất lỏng, R là hằng số, T là nhiệt độ, V_M thể tích phân tử chất lỏng và π là bán kính

mao quản. Với bán kính mao quản $\pi = 2.10^{-7}$ cm, độ ẩm không khí đạt giá trị 59% sẽ làm giảm đáng kể tốc độ ăn mòn kim loại [56]. Để có thể làm giảm độ ẩm của môi trường không khí có hiệu quả, không gian có các vật liệu kim loại cần phải cô lập và cách ly với môi trường không khí chung.

Với những thiết bị bằng vật liệu kim loại có khối lượng và thể tích lớn như máy bay, tên lửa và vũ khí trang bị quân sự, việc loại ẩm trong không gian được giới hạn tương thích thường được thực hiện bằng các máy hút ẩm hoạt động theo nguyên lý làm lạnh hoặc theo nguyên lý Munter hấp thụ bằng LiCl [56]. Ưu điểm của phương pháp chống ăn mòn kim loại bằng loại màng dung dịch điện ly là có thể áp dụng đồng thời với nhiều vật liệu, thời gian đưa vào sử dụng nhanh và có thể bảo vệ với khối lượng cũng như số lượng lớn.

Việc sử dụng các chất ức chế tan trong môi trường dung dịch điện ly với nồng độ nhỏ nhưng có khả năng ức chế các quá trình anot hoặc catot để chống ăn mòn kim loại sẽ không phải giới hạn không gian ứng dụng [58]. Các chất ức chế thường được sử dụng là các hợp chất vô cơ, hữu cơ tổng hợp hoặc được tách chiết từ thực vật và thường tác dụng thích hợp cho môi trường dung dịch điện ly hoặc axit, kiềm hoặc trung tính cho từng đối tượng kim loại cụ thể.

Bảo vệ chống ăn mòn các kim loại bằng tác động vào vật liệu với công nghệ luyện kim tạo thành các hợp kim có tính bền vững cao như duyra (hợp kim nhôm) hoặc thép không gỉ (hợp kim sắt) [59, 60]. Duyra là hợp kim của Al có 4,4% Cu, 1,5% Mg, 0,6% Mn và đôi khi còn có thêm Si để tạo thành trên bề mặt màng nhôm oxit Al_2O_3 mỏng bền ăn mòn trong môi trường. Duyra bền ăn mòn và nhẹ nên được ứng dụng rộng rãi đặc biệt trong chế tạo máy bay. Thép không gỉ (1913, Harry Brearley) có nhiều loại nhưng chủ yếu có martensitic với hàm lượng Cr: 11÷13%; ferritic với hàm Cr: 12÷17% và austenitic với hàm lượng Cr: 16%, Ni: 7% và C: 0,08% và đôi khi còn có thêm Ti, Mo, Cu,... Với những tỷ lệ khác nhau giữa các nguyên tố thép không gỉ có tên và mac thép khác nhau, nhưng thành Cr tối thiểu phải là 10,5% và tối đa đến 26% để tạo ra lớp crom oxit rất mỏng 2÷3 nm trên bề mặt tuy không nhìn thấy và không làm thay đổi vẻ sáng bóng của vật liệu nhưng đã thụ động bề mặt thép trong môi trường nước và không khí và có tác dụng bảo vệ thép không bị ăn mòn. Thép không gỉ được ứng dụng rất rộng rãi trong mọi lĩnh vực, đặc biệt trong xây dựng, giao thông, công nghiệp hóa chất,...

Việc thiết kế, chế tạo trong các lĩnh vực ứng dụng với cấu hình hợp lý, giảm thiểu các điểm tích tụ ẩm hoặc tập trung tải trọng cũng có góp phần tác động vào vật liệu để chống ăn mòn kim loại.

3.6. Công nghệ tạo năng lượng điện hóa

Sự phát triển vũ bão của khoa học kỹ thuật và công nghệ gắn liền mật thiết với quá trình điện khí hóa và tự động hóa. Điều đó đòi hỏi ngày càng nhiều năng lượng điện cho mọi lĩnh vực hoạt động, trong đó, đặc biệt các dạng nguồn điện độc lập mạng lưới điện với công suất khác nhau. Trong các dạng năng lượng có thể chuyển thành điện năng như: từ nhiên liệu hóa thạch, từ phản ứng hạt nhân, từ sức gió, sức nước, sóng, từ nhiệt, ánh nắng mặt trời,... thì năng lượng hóa học của các vật liệu anot và catot được chuyển hóa trực tiếp thành điện năng bằng các phản ứng điện hóa trong các dạng nguồn điện điện hóa học là có thể cung cấp điện trực tiếp cho các thiết bị độc lập với mạng điện lưới. Nguồn điện điện hóa học có thể dùng một chiều để tạo ra điện năng bằng các phản ứng điện cực trong các dạng pin (nguồn điện loại 1) và pin nhiên liệu (nguồn điện loại 3) hoặc chỉ dùng để tích năng lượng điện và lưu giữ trong các loại ắc quy (nguồn điện loại 2) bằng các phản ứng điện cực thuận nghịch. Những đại lượng chủ yếu cũng như kết cấu cơ bản của nguồn điện điện hóa với những đặc trưng riêng đều xuất phát từ cơ sở lý thuyết điện hóa.

3.6.1. Các đại lượng đặc trưng và đặc tính của các vật liệu nguồn điện

Từ cơ sở nhiệt động học cho thấy, phản ứng điện hóa cũng như phản ứng hóa học không những làm biến đổi chất mà còn biến đổi năng lượng: $\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S$ với entalpie $\Delta_R H$

chuyển thành công và entropie $\Delta_R S$ chuyển thành nhiệt. Trong nguồn điện điện hóa tại thế cân bằng quan hệ: $\Delta_R G = zFU_{cb}$. Vậy hiệu suất lý tưởng η_{lt} của các phản ứng điện cực trong nguồn điện sẽ là: $\eta_{lt} = (\Delta_R G)/(\Delta_R H) = (\Delta_R G)/(\Delta_R G + T\Delta_R S) = U_{cb}/[U_{cb} - T(\partial U_{cb}/\partial T)]$. Như vậy, khác với hiệu suất của quá trình sản xuất điện trong động cơ theo chu trình Carno: $\eta = (T_2 - T_1)/T_1 \ll 100 \approx 0,51$, trong nguồn điện điện hóa do $\Delta_R G < 0$ và $T\Delta_R S > 0$ nên $\eta_{lt} > 1$. Bảng 4 cho thấy, hiệu suất lý tưởng của các phản ứng điện hóa tạo điện năng trong các nguồn điện điện hóa khá cao, thậm chí bằng 1 và lớn đến 1,63 do có thể thu nhiệt từ môi trường [61-63].

Bảng 4. Các giá trị nhiệt động $\Delta_R H$, $\Delta_R G$, thế nguồn cân bằng U_{cb} và hiệu suất lý tưởng η_{lt} của các phản ứng điện hóa trong nguồn điện điện hóa tại các nhiệt độ và trạng thái khác nhau [61].

Phản ứng trong nguồn điện		T, °C	$\Delta_R H$, kJ mol ⁻¹	$\Delta_R G$, kJ mol ⁻¹	U_{cb} , V	η_{lt}
$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	Lỏng	25	-285,9	-237,4	1,23	0,83
		60	-285,1	-231,8	1,20	0,81
	Hơi	25	-241,8	-228,6	1,18	0,95
		100	-242,6	-223,2	1,17	0,93
		500	-246,2	-203,5	1,05	0,83
$C_{(Graphit)} + 1/2O_2 \rightarrow CO$	25	-110,5	-137,1	0,71	1,24	
	500	-110,8	-180,3	0,93	1,63	
$HCHO + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$		25	-563,5	-520,7	1,35	0,92
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(hơi)}$		25	-802,2	-800,8	1,04	1,00
$N_2H_4(khí) + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O(lóng)$		25	-621,1	-622,6	1,61	1,00
$Zn + 1/2O_2 \rightarrow ZnO$		25	-349	318,5	1,65	0,91
$Li + 1/2F_2 \rightarrow Li$		25	-611,9	-584	6,05	0,95

Nhưng trong thực tế hiệu suất tổng thể: η_{Σ} của nguồn điện điện hóa còn bao gồm các loại hiệu suất thực tế: $\eta_{it} = \eta_{dt}\eta_F\eta_{vh}$ trong đó, hiệu suất điện thế: $\eta_{dt} = U_{it}/U_{cb}$; hiệu suất Faraday: $\eta_F = q/(zmF/vM)$ giữa phản ứng chính và phản ứng phụ; hiệu suất vận hành tính đến những tổn thất do điều nhiệt, làm sạch dung dịch, điều khiển: $\eta_{vh} = 0,9$. Với $\eta_{\Sigma} = \eta_{it}\eta_{it} = \eta_{it}\eta_{dt}\eta_F\eta_{vh}$ chỉ có thể đạt được giá trị: $0,5 \div 0,8$. Ngoài ra, đối với ác quy còn phải chú ý đến hiệu suất phóng: $\eta_{ph} = \int_0^t U_{ph} I_{ph} dt / \int_0^t U_n I_n dt$ và hiệu suất nạp: $\eta_n = \int_0^t I_{ph} dt / \int_0^t I_n dt$ với I_n , U_n và I_{ph} , U_{ph} là dòng, thế nạp và phóng. Để đạt được hiệu suất cao quá trình sản xuất và sử dụng nguồn điện điện hóa cần chú loại bỏ những tổn thất gây ra do quá thế, tự phóng do các phản ứng phụ của vật liệu điện cực không được tinh khiết.

Về mặt động học, thế của nguồn điện điện hóa khi vận hành thường nhỏ hơn giá trị thế từ nhiệt động học khi phóng và lớn hơn khi nạp do quá trình kiểm hãm của nhiều phản ứng điện hóa trên các điện cực do có các quá trình phân cực hay các dạng quá thế: phóng điện: η_D , nồng độ: η_C gồm khuếch tán η_{kt} và phản ứng η_r cũng như quá thế kết tinh η_{Kt} và quá thế Ohm η_{Ω} . Các yếu tố tác động đến động học và các quá thế là giảm năng lượng hoạt động hóa của phản ứng phóng điện bằng các chất xúc tác, tăng nhiệt độ, tăng nồng độ của các chất phản ứng, tăng khuấy trộn, tăng tốc độ tạo mầm, tăng độ dẫn điện, giảm chiều dày lớp khuếch tán hoặc sử dụng vật liệu điện cực dẫn điện tốt. Để thế của nguồn điện khi phóng lớn thì theo phương trình: $U = U_{cb} + \eta_K - \eta_A - I(R_K + R_A + R_{dl} + R_{lc})$ cần tăng quá thế catot: η_K , giảm quá thế anot: η_A cũng như giảm các điện trở của vật liệu catot: R_K , anot: R_A và dung dịch điện ly: R_{dl} cũng như lá cách: R_{lc} .

Việc đáp ứng các đặc tính của những vật liệu điện cực, dung dịch điện ly và lá cách sẽ đảm bảo được các giá trị nhiệt động và động học của nguồn điện hóa như mong muốn.

Về nguyên tắc có thể chia điện cực gồm điện cực ion kim loại như: Me/Me^{n+} ; điện cực anion:

Những vấn đề chung

Me/MeX/X⁻ và điện cực oxy hóa – khử ví dụ như: Me/Fe²⁺, Fe³⁺ hoặc Me/H₂, H⁺. Các dạng điện cực để đảm bảo diện tích bề mặt pha lớn thực hiện các phản ứng điện cực thường có dạng: điện cực hạt di động, điện cực tấm phẳng hình khối và điện cực xốp.

Dung dịch điện ly cho nguồn điện điện hóa thường là các dung dịch chất vô cơ, hợp chất hữu cơ, muối nóng chảy, bán dẫn ion phải đảm bảo: độ dẫn điện ion cao nhưng không dẫn điện electron, thế phân hủy cao hơn thế của nguồn điện, bền hóa, bền nhiệt, áp suất hơi và tỷ trọng nhỏ.

Lá cách có nhiệm vụ ngăn sự tiếp xúc của 2 điện cực cũng như phân chia vùng điện ly catot và anot. Những yêu cầu của vật liệu làm lá cách là: dẫn điện in tốt và chọn lọc cao đối với ion cần dẫn điện, thấm ướt tốt, không dẫn electron, bền cơ và bền hóa.

Các thông số cơ bản của nguồn điện điện hóa thường là: Điện thế nguồn: U , V và điện thế làm việc tới hạn U_{th} , V ; lượng điện hay dung lượng C , Ah ; dòng phóng chuẩn: $I_{ch} = C/t_{ch}$, A với t_{ch} là: 20, 10, 5 và 1. Đối với ắc quy còn phân biệt dung lượng phóng: C_p và nạp: C_n cũng như dòng phóng và nạp. Hệ số nạp là tỷ lệ giữa: $C_n/C_p > 1$ do còn các phản ứng điện hóa phụ ví dụ như thoát khí H₂. Khả năng nạp điện cho ắc quy rất phụ thuộc vào dòng nạp và nhiệt độ. Để so sánh các nguồn điện điện hóa khác nhau còn sử dụng các thông số: điện lượng riêng thực tế và lý thuyết theo khối lượng: l_m , (Ah/kg) , $l_{m,lt} = zF/M$; theo thể tích: l_v , (Ah/L) , $l_{v,lt} = dzF/M$ (với d là tỷ trọng, z số điện tích phản ứng và M là số mol, F là hằng số Faraday). Đối với nguồn điện điện hóa các thông số có ý nghĩa thực tế lớn là năng lượng: $P = \int_0^t U(t)I(t)dt$ hoặc gần đúng $P = U_{ch}C_t$, năng lượng riêng theo khối lượng và thể tích: $p_m = P/m$, (Wh/kg) ; $p_v = P/V$, (Wh/L) và mật độ năng lượng lý thuyết đối với catot hoặc anot theo khối lượng và thể tích: $p_{m,lt} = U_{cb}/[(1/l_{m,lt,C})+(1/l_{m,lt,A})]$; $l_{v,lt} = U_{cb}/[(1/l_{v,lt,C})+(1/l_{v,lt,A})]$. Công suất của nguồn điện điện hóa: $F = UI$, (W) , công suất riêng: $f_m = F/m$, (W/kg) và mật độ công suất: $f_v = F/V$, (W/L) cũng đặt trung cho khả năng của điện cực.

Từ những cơ sở lý thuyết đã nêu các nguyên tắc để chọn nguồn điện điện hóa là: Điện thế cao nghĩa là chọn các vật liệu điện cực có thế cách rất xa nhau như $E_{(Li/F)}=6,05 V$, mật độ điện lượng và điện lượng riêng cao, mật độ năng lượng và năng lượng điện riêng cao, mật độ công suất và công suất riêng cao, hiệu suất sử dụng lớn do quá trình ăn mòn vật liệu điện cực và tự phóng nhỏ, tuổi thọ cao nhờ độ bền cơ, hóa, điện hóa của các vật liệu cao, đặc biệt ứng dụng vật liệu nano; [64-66] giá thành thấp và sử dụng thuận lợi với khoảng nhiệt độ rộng, không độc hại với con người và môi trường, chịu quá tải tốt, không cần bảo dưỡng, an toàn dò điện và không cháy nổ.

3.6.2. Sản xuất điện năng

Năng lượng hóa học được chuyển trực tiếp thành năng lượng điện theo 1 chiều phản ứng điện hóa trong pin, nguồn điện loại 1, và trong pin nhiên liệu, nguồn điện loại 3. Sự khác nhau giữa hoạt động của pin để thực hiện một lần và loại bỏ còn pin nhiên liệu lại đóng vai trò giống như động cơ điện với điện cực có tác dụng xúc tác cho phản ứng theo chiều chuyển thành điện của nhiên liệu với nhiên liệu được bổ sung liên tục vào pin nhiên liệu như động cơ nhiên liệu bằng xăng.

3.6.2.1. Pin do sử dụng 1 lần nên để đáp ứng nhu cầu rất lớn về số lượng đòi hỏi phải tự động hóa cao về công nghệ sản xuất, giá của các vật liệu và công nghệ phải rẻ, dễ dàng sử dụng thay thế và không thể lắp ngược điện cực, điện áp làm việc và phóng điện ổn định, tự phóng nhỏ và có thể hoạt động ở nhiệt độ thấp. Lĩnh vực sử dụng pin trong đời sống rất lớn với dòng rất nhỏ như máy trợ tim $(10\div 20)10^{-3} mA$, máy thu, nghe, ghi âm, radio,... $10\div 250 mA$, máy cạo râu, đèn pin, đồ chơi trẻ em, máy quay phim,... $100\div 500 mA$, đồng hồ các loại $0,1\div 1000 mA$.

3.6.2.2. Các loại pin phổ biến hiện nay thường sử dụng anot Zn (trạng thái rắn (r)) và dung dịch điện ly trung tính NH₄Cl (trạng thái lỏng (l)) có pin Leclanche' (1966) với catot là MnO₂, pin không khí với catot là O₂ từ không khí, còn dùng dung dịch điện ly kiềm KOH với catot là MnO₂ (1989, Waldemar Jungner), HgO, Ag₂O. Phản ứng oxy hóa – khử được thực hiện trên các điện cực:

Trên anot – cực âm (quá trình oxy hóa Zn): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Trên catot – cực dương (quá trình khử):

Trong pin Leclanche' (khử Mn(IV)): $2 MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e^- \rightarrow 2 MnO(OH) + 2 NH_3$

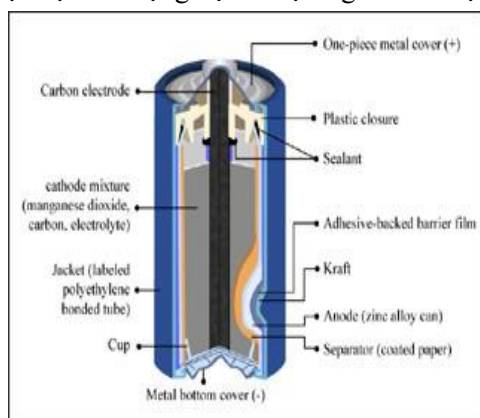
Nên phản ứng tổng: $Zn_{(r)} + 2 MnO_{2(r)} + 2 NH_4Cl_{(l)} \rightarrow ZnCl_{2(l)} + 2 MnO(OH)_{(r)} + 2 NH_{3(l)}$

hoặc: $Zn_{(r)} + MnO_{2(r)} + 2 NH_4Cl_{(l)} \rightarrow ZnCl_{2(r)} + Mn(OH)_{2(r)} + 2 NH_{3(l)}$

Trong pin dung dịch KOH: $2MnO_{2(r)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow Mn_2O_{3(r)} + 2OH_{(l)}$

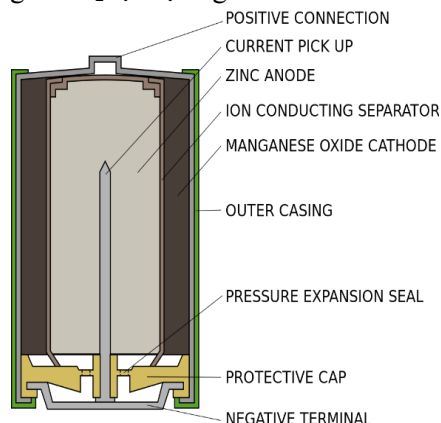
Nên phản ứng tổng: $Zn_{(r)} + 2MnO_{2(r)} \rightarrow ZnO_{(r)} + Mn_2O_{3(r)}$

Tuy các phản ứng chuyển hóa năng lượng được viết đơn giản, song trong công nghệ đã phải nghiên cứu thêm rất nhiều phụ gia với hàm lượng và bản chất khác nhau để tăng độ dẫn của vật liệu điện cực và dung dịch điện ly, giảm quá trình ăn mòn điện cực kẽm cũng như các phản ứng phụ, giảm ô nhiễm môi trường, tăng khoảng nhiệt độ làm việc cũng như độ bền của nguồn điện. Sự khác nhau của pin dung dịch điện ly KOH so với NH_4Cl là tăng mật độ năng lượng đến 3 lần, dòng phóng cao do nội trở nhỏ, đặc tính phóng điện phẳng, chịu tải cao và hoạt động ở nhiệt độ thấp đến $-40^\circ C$. Tuy theo quy định của pin cực dương ở trên và cực âm ở đáy, nhưng cấu tạo bên trong hoàn toàn khác: với pin Leclanche' điện cực âm Zn dạng hình lá mỏng trụ bọc ngoài, còn vật liệu cực dương MnO_2 bọc cực than ở giữa (hình 4a), trong khi đó, trong pin kiềm (hình 4b) vật liệu cực âm dạng bột Zn lại ở giữa còn vật liệu cực dương MnO_2 lại bọc ngoài.



Pin Leclanche':

$Zn/Zn^{2+}/NH_4Cl/MnO_2/MnOOH/(C)$



Pin kiềm:

$Zn/Zn^{2+}/KOH/MnO_2/MnOOH/(C)$

Hình 4. Nguyên lý cấu tạo của pin Zn/MnO₂ Leclanche' và pin dung dịch kiềm.

Ngoài Zn vật liệu anot cho pin còn có thể sử dụng: Li, Na, Ca, Mg, Cd, Pb còn vật liệu catot: O₂, F₂, Cl₂, S, HgO, Ag₂O₂, PbO₂, MnO₂, V₂O₅, WO₃,... và dung dịch điện ly không nước là hệ các chất hữu cơ dẫn điện và các muối dẫn LiClO₄, KSCN, KPF₆, LiAlCl₄, LiCl,... như: propylencacbonat (PC), etylencacbonat (EC), axetonitril (AN), dimetylformamid (DMF),... hoặc hệ muối nóng chảy như: LiCl-KCl, Li-LiCl-LiF.

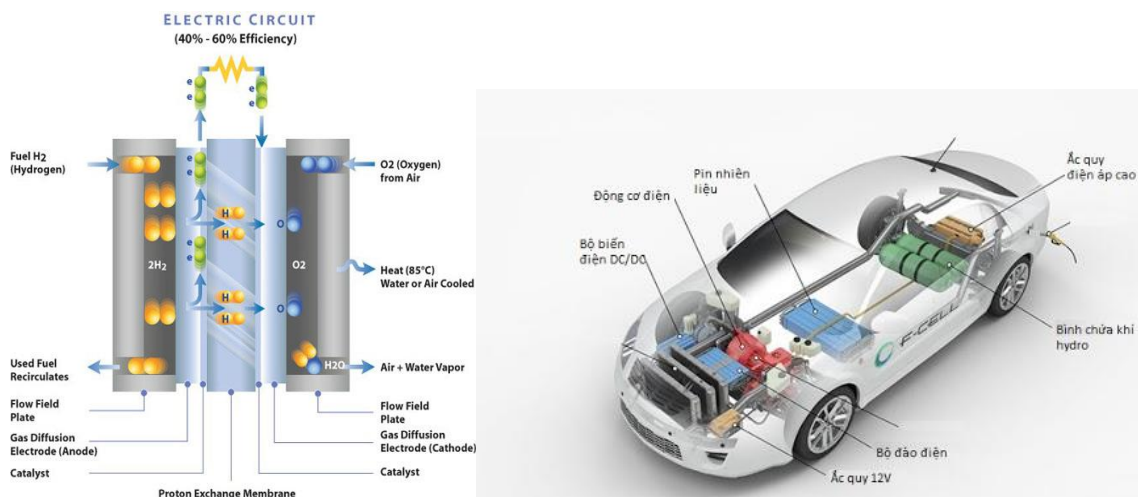
Trong một số lĩnh vực đặc biệt như: phát tín hiệu khi báo động, cấp cứu hoặc cung cấp điện cho vũ khí bay quân sự như các loại tên lửa thường phải sử dụng các loại nguồn điện dự trữ hoặc pin hoạt hóa, nghĩa là, pin chỉ hoạt động khi được hoạt hóa. Cấu tạo của pin dự trữ phải đảm bảo khi ở trạng thái dự trữ hệ điện cực không tiếp xúc với dung dịch điện ly. Ví dụ pin dự trữ với dung dịch điện ly hệ: Pb//H₂SiF₆//PbO₂; Mg//NaCl//AgCl; Zn//KOH//Ag₂O₂ hoặc với muối nóng chảy hệ: Li//LiCl-KCl/CaCrO₄; Ca//LiCl-KCl/V₂O₅,... có cấu tạo chứa dung dịch điện ly vào ampul cách ly với các điện cực hoặc hệ muối trạng thái rắn không dẫn điện. Khi hoạt hóa ampul chứa dung dịch điện ly được làm vỡ bằng áp suất hoặc lực cơ học để làm ngập hệ điện cực hoặc hệ muối bị nóng chảy bằng nhiệt thành chất điện ly dẫn điện. Quá trình hoạt hóa xảy ra rất nhanh trong thời gian vài giây.

Những vấn đề chung

3.6.2.3. Pin nhiên liệu (1839, Grove) có mô hình nguyên lý như hình 5a để sản xuất điện từ nhiên liệu là H_2 với O_2 . Pin nhiên liệu được phân loại theo: nhiệt độ, nhiên liệu, dung dịch điện ly, dạng điện cực hoặc xúc tác [67]. Các nhiên liệu dạng khí như H_2 , CHO , NH_3 , CO , CH_4 , SO_2 ,... và dạng lỏng như: hydrazine, methanol, etanol, axit axetic, natri hỗn hồng,... trong đó, khí H_2 được sử dụng thường xuyên nhất. Dung dịch điện ly là axit, kiềm, vật rắn dẫn ion, muối nóng chảy. Điện cực có vai trò mang các chất xúc tác thích hợp với các phản ứng trong pin nhiên liệu nên thường có cấu trúc xốp với bề mặt lớn nhưng phải đảm bảo dẫn điện tốt. Các xúc tác thường được sử dụng là Pt, Pd, Ag, Ni, Ni_2B , WC, C, spinele (như: $CoAl_2O_4$,...), phtaloxyanine, porphyrine, tetraazanulene,... phải đảm bảo các yêu cầu: hoạt hóa xúc tác chọn lọc, dễ hấp phụ, có dòng trao đổi i_0 là thước đo của xúc tác và hấp phụ lớn, bền hóa học và điện hóa, dễ phục hồi, dẫn điện electron tốt, không dễ bị ngộ độc và giá thành rẻ. Việc ứng dụng vật liệu xúc tác kích thước nano hiện cũng đang cải thiện đáng kể về hiệu quả xúc tác cũng như giảm giá thành sản phẩm. Bảng 5 trình bày một số hệ pin nhiên liệu điển hình đang được nghiên cứu và ứng dụng trong thực tế. Pin nhiên liệu H_2/O_2 được ưu tiên sử dụng cho lĩnh vực du hành vũ trụ cũng như giao thông đô thị. Do hoạt động sản xuất điện của pin nhiên liệu không sinh ra tiếng ồn, và các sản phẩm tạo thành không gây ô nhiễm môi trường nên pin nhiên liệu được đầu tư nghiên cứu để giảm giá thành và đưa vào ứng dụng.

Bảng 5. Các hệ pin nhiên liệu (PNL) với các giá trị đặc trưng khác nhau.

Hệ PNL	Hệ điện li	Anot (xúc tác)	Catot (xúc tác)	T , °C	p , MPa	i , mA/cm ²	f_m , W/kg	f_v , W/L	Tuổi thọ, h
H_2/O_2	KOH 38%	C,PTFE-Pt	C,PTFE-Pt	20÷60	0,06	100	40÷65	50÷75	> 8000
H_2/O_2	KOH 85%	Ni	Ag,Ni-Pt	180÷260	0,1÷2,7	200	50÷65	50÷75	> 15000
N_2H_4/O_2	KOH 27%	Ni,DSK	Ag,DSK Ni	40÷50	0,1	100	30÷50	40÷65	> 3000



Hình 5. Mô hình nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu H_2/O_2 và ô tô chạy bằng pin nhiên liệu H_2/O_2 .

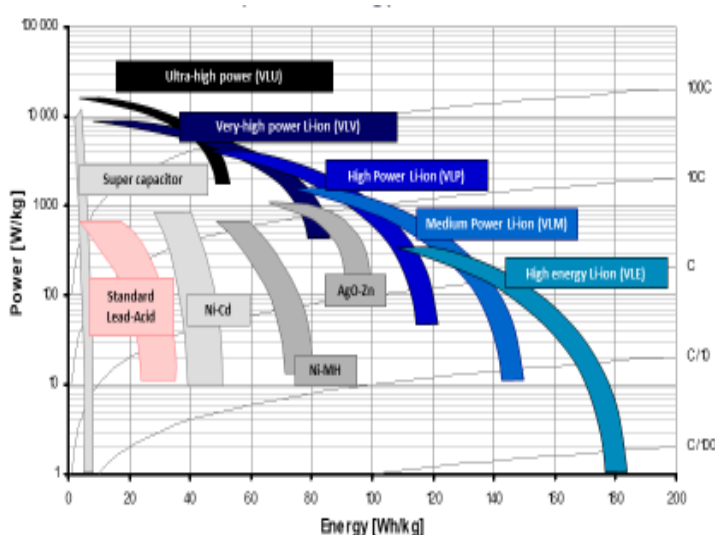
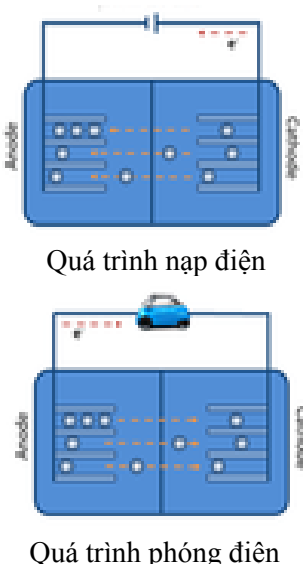
Từ những năm 1967-1968 ngành du hành vũ trụ đã sử dụng pin nhiên liệu H_2/O_2 để cung cấp 291,7 kWh và 100 L nước cho tàu Apollo 7 hoạt động trong 779 giờ. Hình 6b cho thấy, ô tô chạy bằng pin nhiên liệu H_2/O_2 cũng có những ưu điểm: Không ô nhiễm môi trường do chỉ thải nước; Phạm vi hoạt động lớn đến 500 km; Hiệu suất cao; Không cần bộ truyền lực phức tạp vì dùng động cơ điện để sử dụng; Bơm khí hydro nhanh chỉ 3÷5 phút. Tuy nhiên, nhược điểm của pin

nhiên liệu là: Nguồn cung cấp nhiên liệu hydro vẫn sử dụng từ dầu mỏ hoặc từ uranium; Lưu trữ rất khó (cần áp suất cao hoặc nhiệt độ thấp); Cơ sở hạ tầng phân phối nhiên liệu hạn chế.

Nếu việc sản xuất các hóa chất được thực hiện bằng pin nhiên liệu thì cùng với sản phẩm là các hóa chất còn thu được một lượng điện đáng kể (bảng 3). Khi nhiên liệu hydro dần thay thế các nguồn nhiên liệu và năng lượng hiện nay cũng như kinh tế hydro dần có vị trí thì việc phát triển ứng dụng của pin nhiên liệu sẽ tăng mạnh.

Sản phẩm	Phản ứng	$\Delta_R H$, kJ/mol	$\Delta_R G$, kJ/mol	z	U_{cb} , V	Q_{lt} , MWh/t
NH ₃	$0,5N_2+1,5H_2 \rightarrow NH_3$	-80,8	-26,8	3	0,09	0,44
HCl	$0,5H_2+0,5Cl_2 \rightarrow HCl$	-167,2	-131,5	1	1,36	1,00
HNO ₃	$NH_3+2O_2 \rightarrow HNO_3+H_2O$	-447,2	-332,4	8	0,43	1,47
H ₂ SO ₄	$SO_2+H_2O+O_2 \rightarrow H_2SO_4$	-298,9	-203,9	2	1,06	0,58
CCl ₄	$CH_4+4Cl_2 \rightarrow CCl_4+4HCl$	-697,1	-535,5	8	0,68	0,97
Axeton	$C_3H_7OH+0,5O_2 \rightarrow C_2H_6CO+H_2O$	-222,7	-226,5	2	1,17	1,08
Axit maleic	$C_6H_6+4,5O_2 \rightarrow C_2H_2(COOH)_2+2CO_2+H_2O$	-	-1775,2	18	1,02	4,23
		1907,1				

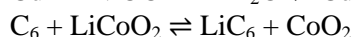
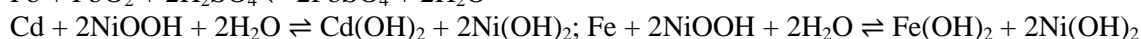
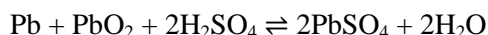
3.6.3. Lưu giữ điện năng



Hình 6. Nguyên lý quá trình nạp, phóng điện của ắc quy Li-ion và so sánh năng lượng các loại ắc quy.

Nguồn điện điện hóa cũng được sử dụng để lưu giữ năng lượng điện trong các loại ắc quy. Khi tích điện, năng lượng điện từ mạng sẽ chuyển thành năng lượng hóa học của các vật liệu điện cực của ắc quy bằng các phản ứng điện hóa theo chiều phản ứng nghịch, ngược lại khi cần sử dụng các phản ứng điện hóa của điện cực ắc quy theo chiều thuận sẽ chuyển năng lượng hóa học thành năng lượng điện: $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne$. Đáp ứng những yêu cầu chung của nguồn điện điện hóa đã nêu trên, đến nay, các loại ắc quy thường dùng có: [68] chì axit hệ: (-)Pb//H₂SO₄//PbO₂(+) (1854, Sinsteden và Plate), ắc quy kiềm niken - cadmi hệ: (-)Cd//KOH//NiOOH(+) (1899, Jungner), niken - sắt: (-)Fe//KOH//NiOOH(+) (1901 Edison), bạc - kẽm: (-)Zn//KOH//AgO(+) và ắc quy الليتی - ion: (-)LiC₆//etylen cacbonat+LiPF₆//LiCoO₂(+) (1970, Whittingham). Các phản ứng điện cực khi phóng và nạp của các ắc quy nêu trên được viết như sau:

Những vấn đề chung



Điểm khác nhau từ các phản ứng của 3 loại ắc quy này là: chất điện ly axit H_2SO_4 tham gia vào quá trình phóng nạp của ắc quy chì, trong khi đó, chỉ có H_2O tham gia vào quá trình phóng nạp của ắc quy kiềm còn trong ắc quy li-ion, ion Li^+ di chuyển thuận nghịch trong dung dịch điện ly từ điện cực này sang điện cực khác trong quá trình phóng và nạp (hình 6a). Sự khác biệt đó cũng sẽ quyết định đến những đặc thù về cấu trúc cũng như công nghệ chế tạo các loại ắc quy trên.

Để tránh khí và hơi với chất điện ly thoát vào môi trường trong quá trình nạp, ắc quy kiềm và sau đó là ắc quy chì axit đã được nghiên cứu khử khí O_2 và tăng quá thế H_2 tạo điều kiện làm kín khí. Nhờ đó, cơ thể mở rộng lĩnh vực ứng dụng đặc biệt kỹ thuật điện tử như máy quay phim, xe máy,... So với ắc quy chì axit và ắc quy kiềm, ắc quy Li-ion với vật liệu nano có nhiều ưu điểm nổi bật [69-71] như điện áp cao, năng lượng riêng lớn, chịu được tải lớn, bền, không ô nhiễm môi trường, tuổi thọ cao và có thể phóng nạp đến hàng ngàn chu kì, nên tuy ra đời muộn nhưng ngày nay đã nhanh chóng được nhiều lĩnh vực trong cuộc sống ứng dụng như: điện thoại di động, máy tính, các thiết bị y tế, xe điện (xe đạp, xe máy, ô tô), đến các thiết bị hàng không, trạm lưu điện,... Năm 2019 ba nhà khoa học: John B. Goodenough (Mỹ), Akira Yoshino (Nhật) và Stanley Whittingham (Anh) đã nhận được giải thưởng Nobel Hóa học về công trình phát triển nguồn điện li-ion “for development of lithium-ion batteries” và Hội đồng đã đánh giá: “đã tạo ra một cuộc cách mạng cho cuộc sống của con người kể từ khi có mặt trên thị trường vào năm 1991”, đồng thời nhấn mạnh là “lợi ích vĩ đại nhất đối với nhân loại” [72].

4. KẾT LUẬN

Lý thuyết điện hóa về các quy luật của độ dẫn điện ion của dung dịch điện ly, của thế điện cực đặc trưng cho nhiệt động điện hóa và của quá thế và phân cực quyết định đặc trưng động học điện hóa là cơ sở cho các lĩnh vực ứng dụng của công nghệ điện hóa trong thực tế. Kết hợp với kỹ thuật điện tử, phương pháp phân tích điện hóa có thể xác định định lượng đến 10^{-12} ppm cũng như diễn biến phức tạp của cơ chế các phản ứng điện hóa. Lĩnh kiến điện hóa hỗ trợ thêm lĩnh vực điện tử có quá trình điều khiển các phản ứng hóa, sinh đặc biệt tự cung cấp năng lượng. Khả năng của công nghệ điện hóa có thể điều chế tất cả các vật liệu kim loại màu rất hoạt động. Nhờ công nghệ điện hóa nhôm kim loại từ rất hiếm, giá đắt hơn vàng, ngày nay đã trở thành vật liệu quan trọng phổ biến trong mọi lĩnh vực kết cấu, xây dựng hạ tầng. Các hóa chất vô cơ cơ bản cũng như hợp chất hữu cơ và dược liệu được thực hiện bằng công nghệ điện hóa đang đáp ứng nhu cầu của các nền kinh tế về số lượng và chủng loại. Công nghệ gia công điện hóa cũng như bảo vệ vật liệu kim loại cũng đã góp phần mở rộng năng lực gia công đối với những đối tượng đặc biệt khó về hình dạng như tuabin, ống dẫn sóng, cực lớn về diện tích như anot hóa, đánh bóng nhôm cánh máy bay hoặc tạo những chức năng đặc biệt bền nhiệt, siêu cứng, xúc tác, bền ăn mòn kim loại cho bề mặt kim loại và tăng tuổi thọ phục vụ cho vật liệu cũng như công trình bằng kim loại. Công nghệ nguồn điện điện hóa vừa sản xuất lại vừa chứa đựng được điện năng nên tạo cơ sở thúc đẩy sự phát triển các ngành kỹ thuật phục vụ cho kinh tế và đời sống đều cần đến điện năng từ mạng cũng như độc lập với mạng điện. Điều đó đã tạo ra cuộc cách mạng cho cuộc sống con người và mang lại “lợi ích vĩ đại nhất cho nhân loại”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [27]. Pletcher D., Walsh F. C., *Industrial Electrochemistry*, Blackie academic & professional, London-New York-Tokyo, (1993).
- [28]. Heinz, F., *Erzeugung von NE-Metallen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1978).
- [29]. Habashi F., *A Short history of Hydrometallurgy*, Hydrometallurgy, **79** (2005), pp. 15-22.

- [30]. Haupin W. E., Frank W. B., *Electrometallurgy of Aluminum*, Compr. Treatise Electrochem., 2 (1981), pp. 301-325.
- [31]. Moorhouse J., *Modern Chlor-Alkali Technology*, Society of Chemical Industry, SCI, Blackwell Science, Vol. 8, (2001).
- [32]. Trần Thị Ngọc Dung, Lê Tự Hải, Nguyễn Đức Hùng, *Nano bạc, điều chế, đặc tính và ứng dụng*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và công nghệ, (2019) **(in Vietnamese)**.
- [33]. Mai Thanh Tùng, Trương Ngọc Liên, Hoàng Thị Bích Thủy, *Kỹ thuật điện phân*, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội, (2016) **(in Vietnamese)**.
- [34]. F. Hine, B.V. Tilak, Viswanathan, *Chemistry and chemical engineering in the chlor-alkali industrie*, in R.E. White, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Modern aspects of chemistry, No. 18, Plenum Press, New York and London, (1986).
- [35]. Lund, H., Hammerich, O., *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, INC. **2001**.
- [36]. Volke J., Liska F., *Electrochemistry in organic synthesis*, Springer Verlag, **1994**.
- [37]. James Grimshaw, *Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry*, Elsevier, **2000**.
- [38]. Nguyễn Văn Sura, Nguyễn Văn Ngũ, Hoàn thiện bề mặt sản phẩm thép không gỉ bằng phương pháp đánh bóng điện hóa, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **2008**, 48(4), 93-96 **(in Vietnamese)**.
- [39]. Adam Ruszaj, Józef Gawlik, Sebastian Skoczypiec, Electrochemical machining – special equipment and applications in aircraft industry, *Management and Production Engineering Review*, **2016**, 7(2), 34–41.
- [40]. Nasser Kanani, *Electroplating, Basic principles, Processes and Practice*, Atotech Deutschland GmbH, Berlin, Germany, **2006**.
- [41]. Mai Thanh Tùng, *Kỹ thuật mạ lên nền nhựa*, Nhà xuất bản Bách khoa, Hà Nội, **2008 (in Vietnamese)**
- [42]. Nguyễn Đức Hùng, *Kỹ Thuật mạ điện*, Nhà xuất bản KH&KT HN, Hà Nội, **1989**, Nhà xuất bản Thanh niên, TB **2001**.
- [43]. Nestor Perez, *Electrochemistry and corrosion science*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, **2004**.
- [44]. Philip A. Schweitzer, *Fundamental of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals*, CRC Press, **2007**.
- [45]. Trương Ngọc Liên, *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Nhà xuất bản KH&KT, **2004 (in Vietnamese)**.
- [46]. Nguyễn Đức Hùng, *Sổ tay mạ, nhúng, phun*, Nhà xuất bản KH&KT, Hà Nội, **2001 (in Vietnamese)**
- [47]. A. Strauch, *Lehrbuch für Galvaniseure*, VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, Leipzig, **1976**.
- [48]. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Duy Kết - Công nghệ mạ điện hóa không bể mạ, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **2006**, 44(2) 70-75 **(in Vietnamese)**.
- [49]. Nguyễn Khương, *Những quy trình kỹ thuật mạ kim loại và hợp kim*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 1997 **(in Vietnamese)**.
- [50]. Trần Minh Hoàng, *Phương pháp thiết kế xưởng mạ điện*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2001 **(in Vietnamese)**.
- [51]. Watanabe, T., *Nano-Plating, Microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure*, Elsevier, **2004**.
- [52]. Mai Van Phuoc, Nguyen Duc Hung, Electrochemical characteristic of the sulfate solution in the formation of the Ni-CeO₂-CuO composite plating, *Vietnamese Journal of chemistry*, **2018**, 56 (4e), 258 -263.
- [53]. Nguyen Duc Hung, Tran Thi Van Nga, Mai Van Phuoc, Thickness determination and control of functional Ni-composite electrodeposited coatings, *Journal of Science and Technology*, **2017**, 55 (1B), 1–6.
- [54]. Lê Thị Phương Thảo, Nguyễn Duy Kết, Nguyễn Đức Hùng, Nghiên cứu khả năng tạo lớp mạ tổ hợp Ni-TiO₂ kỹ nước bằng dòng xung, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **2013**, 57(3A), 38 – 46 **(in Vietnamese)**.
- [55]. W. Machu, *Elektrotauchlackierung*, Verlag Chemie, **1973**.
- [56]. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Minh Thái, *Kỹ thuật xử lý không khí ẩm*, Nhà xuất bản KH&KT, Hà Nội, **2007 (in Vietnamese)**.
- [57]. S.W. Dean, G.H.D. Delgadilo, J.B. Bushman, *Marine Corrosion in tropical Enviroment*, USA, **2000**.

- [58]. Антропов, Л. И., и др, *Ингибиторы коррозии металлов*, Киев “Техника”, **1981**.
- [59]. Sedriks, A. J., *Corrosion of Stainless Steels*, A Wiley Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc. **1996**.
- [60]. Joseph Riskin, *Electrocorrosion and protection of metals*, Elsevier, **2008**.
- [61]. Wiesener, K., Garche, J., Schneider, W., *Elektrochemische Stromquellen*, Akademie - Verlag - Berlin, **1981**.
- [62]. Erdy-Grúz, T., *Die chemischen Quellen der Energie*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1971**.
- [63]. Beck, F., Euler, K.J., *Elektrochemische Energiespeicher*, VDE – Verlag, **1984**.
- [64]. Patrik Schmuki, Sannakaisa Virtanen, *Electrochemistry at the Nanoscale*, Springer, **2009**.
- [65]. David Linden, Thomas B. Reddy, *Handbook of Battery*, McGraw-Hill, **2002**.
- [66]. T.R. Crompton, *Battery Reference Book*, Newnes, **2000**.
- [67]. Vielstich, W., *Brennstoffelemente*, Verlag Chemie-GmbH-Weinheim/Bergstr., **1965**.
- [68]. Detchko Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, Elsevier, **2011**.
- [69]. Yan Shao, *Electrochemical Cells – New Advances in Fundamental Researches and Applications*, Published by InTech, Croatia, **2012**.
- [70]. Mai Thanh Tùng, *Kỹ thuật nguồn điện*, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội, **2016 (in Vietnamese)**.
- [71]. Ralph E. White, J. O’M. Bockris, B. E. Conway, *Modern aspects of electrochemistry*, No. 18, Plenum Press, New York, **1986**.
- [72]. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021, *The Nobel Prize in Chemistry 2019*, <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>>, truy cập ngày 27 Feb **2021**

ABSTRACT

Electrochemistry: From theory to technology and application (Part 2)

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 thermodynamics clarifies the structure of the double - layer above the interface between a solid electrode and electrolytes as well as the thermodynamic role of the types of electrochemical potentials, especially electrode potentials, while the kinetics of the electrochemical reaction is 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 analytical technique of qualitative and quantitative of materials as well as the characteristics of electrode reactions. Electrochemical reactions have also been the basis for the formation of electrochemical 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 nonferrous metals, inorganic, organic chemicals, and pharmaceuticals. Metal material processing methods as well as protection, the 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 potentiation; Current density; Anodic process; Cathodic process.