

CÔNG NGHỆ ĐIỆN HÓA VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI

Nguyễn Đức Hùng*

Viện Hóa học - Vật liệu

*Email: nguyenduchung1946@gmail.com

Đến Tòa soạn: 12/12/2012; Chấp nhận đăng: 24/12/2012

TÓM TẮT

Công nghệ điện hóa được dựa trên cơ sở các quy luật lí thuyết về sự chuyển hóa năng lượng hóa học và điện với thông số đặc trưng là mật độ dòng và điện thế cũng như được ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp năng lượng và pin nhiên liệu, luyện kim màu và vật liệu chức năng, sản xuất hóa chất và thuốc, chống ăn mòn và bảo vệ kim loại. Công nghệ điện hóa hiện đại cũng đang định hướng vào nano điện hóa và điện li plasma, hứa hẹn những ứng dụng mới cho tương lai không xa.

Từ khóa: công nghệ điện hóa, bảo vệ kim loại, nano điện hóa, điện li plasma.

1. MỞ ĐẦU

Điện hóa là một ngành khoa học kết hợp giữa hai lĩnh vực điện và hóa học nhằm nghiên cứu các quy luật về sự chuyển hóa qua lại giữa điện năng và hóa năng. Tuy ngành khảo cổ đã tìm thấy hiện vật pin điện hóa hệ Cu-Fe từ khoảng 250 trước công nguyên trên lãnh thổ Irak [1] nhưng chỉ đến cuối thế kỉ 18 và đầu thế kỉ 19 những cơ sở định lượng của lí thuyết điện hóa mới được hình thành với những phát minh về tác dụng hóa học của điện. Các nhà bác học tiêu biểu như Adriaan Paets van Troostwijk và Johann Rudolf Deiman (1789) phát hiện được O₂ và H₂ khi phân hủy nước bằng điện và đề xuất thuyết điện li nước; Luigi Galvani (1791) hình thành học thuyết tính điện khi thí nghiệm kim loại tiếp xúc với cơ đùi ếch và các sinh vật khác; Alessandro Volta (1793) công bố về dãy thế của các kim loại từ thí nghiệm điện được tạo ra bởi sự tiếp xúc các kim loại và “cột pin Volta” để tạo được điện thế cao hơn; Humphry Davy điện phân muối nóng chảy tìm ra nguyên tố Na, K đã được dự đoán trước và 1826 đưa ra lí thuyết điện hóa về ăn mòn kim loại cũng như Michael Faraday (1831) phát minh 2 định luật được mang tên ông về sự tương quan giữa lượng chất với lượng điện cũng như đương lượng điện hóa.

Cùng với quá trình hoàn thiện dần các lí thuyết điện hóa về sự điện li và dung dịch điện li [2], thế điện cực và động học điện hóa các quá trình điện cực [3] các hướng nghiên cứu công nghệ điện hóa và phát triển ứng dụng cũng đã được đẩy mạnh nghiên cứu tạo nên các ngành công nghiệp có tác động thúc đẩy sự phát triển của kinh tế xã hội. Những phát minh các loại nguồn điện pin và ắc quy [4] đã cung cấp năng lượng độc lập với mạng điện làm cơ sở cho sự phát triển vũ bão của công nghệ điện tử cũng như ngành giao thông vận tải. Các linh kiện điện hóa (Chemotronic) được hình thành và phát triển khi ứng dụng các quy luật điện hóa của quá trình điện cực và ion còn làm phong phú hơn cho công nghệ điện tử và y sinh điện tử [5]. Tương tự dựa vào quá trình điện phân muối nóng chảy hoặc dung dịch điện li nước [6] các công

nghiệp luyện kim sản xuất các kim loại màu, công nghiệp điện phân, tổng hợp điện hóa sản xuất nhiều hóa chất cơ bản cho các ngành công nghiệp. Công nghệ điện hóa bề mặt như mạ, biến tính cũng như chống ăn mòn kim loại cũng đã đóng góp to lớn làm đẹp, làm bền và làm tăng chất lượng các dạng sản phẩm của nhiều ngành công nghiệp khác nhau [7]. Phân tích định tính cũng như định lượng thành phần và tính chất của các chất và các vật liệu cũng được dựa trên cơ sở của lý thuyết điện hóa. Ngày nay - kỉ nguyên của vật liệu và công nghệ nano, sự đóng góp của công nghệ điện hóa cũng tỏ rõ những lợi thế [8] để chế tạo các dạng vật liệu nano phục vụ cho các ngành khoa học và công nghệ.

2. CÔNG NGHỆ ĐIỆN HÓA

Công nghệ là một phạm trù được xem xét bao hàm từ các cơ sở lý thuyết, các kĩ thuật thực hành, các trang thiết bị, máy móc và lĩnh vực ứng dụng rộng rãi để sản xuất tạo ra của cải vật chất cho xã hội [9]. Công nghệ điện hóa cũng được hình thành và phát triển từ cơ sở lý thuyết về các quy luật điện hóa, các kĩ thuật và những trang thiết bị cũng như các lĩnh vực ứng dụng rộng rãi để tạo ra của cải vật chất đóng góp vào sự phát triển mạnh mẽ của khoa học và kinh tế xã hội cho nhân loại đặc biệt từ thế kỉ 18 đến nay [10].

2.1. Cơ sở lý thuyết

2.1.1. Lý thuyết điện li

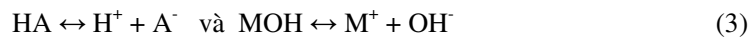
Lý thuyết điện li của Svante August Arrhenius (1883) giải thưởng Nobel năm 1903 đã xác định quá trình hòa tan các tinh thể dạng ion vào dung môi như nước sẽ cần năng lượng tương tác của dung môi lớn hơn năng lượng mạng tinh thể để solvát hóa các ion thực hiện quá trình hòa tan và phân ly tạo thành dung dịch điện li. Quá trình phân ly là không hoàn toàn và sẽ thiết lập cân bằng [11] với hằng số K giữa nồng độ các phân tử không phân ly là $[MA]$ với nồng độ các ion tích điện đã phân ly cho cation $[M^+]$ và cho anion $[A^-]$ bằng phương trình:



$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \quad (2)$$

Hệ số phân ly $\alpha = 1$ với dung dịch điện li mạnh còn dung dịch điện li yếu nếu $\alpha < 1$.

Lý thuyết cân bằng axit-bazơ được phát triển từ lý thuyết điện li với định nghĩa axit được phân ly thành proton (H^+) và bazơ được phân ly thành ion hydroxyl (OH^-):



$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \quad \text{và} \quad K_B = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \quad (4)$$

Vậy khi hằng số phân ly K_A và K_B rất nhỏ ta có: $[H^+] \approx \sqrt{K_A c}$ và $[OH^-] \approx \sqrt{K_B c}$.

Nước cũng được phân ly theo phản ứng: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ với $K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$. Vì

đối với nước $\alpha \ll 1$ và nồng độ $[H_2O]$ là hằng số nên $K_{H_2O} [H_2O] = [H^+][OH^-]$ tại $25^\circ C$ sẽ là: $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$. Vì nước là dung dịch trung hòa không axit và không bazơ nên $[H^+] = [OH^-]$

$=\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ ion gam/lít. Theo Soeren Peter Lauritz Soerensen (1909) đối với nước giá trị pH $= -\lg[H^+] = 7$ và khi pH < 7 dung dịch là axit và pH > 7 dung dịch có tính basơ.

Nồng độ của ion hydro (pH) đóng vai trò rất to lớn trong nhiều hiện tượng và quá trình hóa học, sinh học. Nhiều hiện tượng lí - hóa hoặc sinh - hóa chỉ xảy ra tại giá trị pH ổn định nên có ý nghĩa đặc biệt hơn là hệ dung dịch đệm nghĩa là pH của dung dịch biến đổi không đáng kể khi cho vào hệ dung dịch đó axit hoặc basơ [12]. Đặc tính định lượng của khả năng đệm là dung lượng đệm β của số đương lượng gam basơ hoặc axit (b) được xét trong trường hợp nước tinh khiết là:

$$\beta = \frac{db}{dpH} \text{ với } b = [M^+] = [OH^-] = [H^+] = 2,303 \left([H^+] + \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \right) = 2,303 ([H^+] + [OH^-]) \quad (5)$$

Khả năng đệm sẽ tăng khi đưa vào dung dịch axit yếu hoặc basơ yếu các muối tương ứng. Khi cho vào dung dịch có a đương lượng gam của axit yếu một lượng b đương lượng gam basơ mạnh với $a > b$ và $a = [HA] + [A^-]$; $b = [A^-] + [OH^-] - [H^+]$ ta sẽ có dung lượng đệm:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = 2,303 \left\{ \frac{aK_{HA}[H^+]}{(K_{HA} + [H^+])^2} + [H^+] + [OH^-] \right\}. \quad (6)$$

vì $\frac{aK_{HA}[H^+]}{(K_{HA} + [H^+])^2} > 0$ nên dung lượng đệm của dung dịch axit yếu và muối của nó luôn lớn hơn

dung lượng đệm của axit mạnh và basơ mạnh và chỉ phụ thuộc vào hằng số phân ly của axit yếu K_{HA} . Người ta sử dụng các dung dịch đệm đa năng là hỗn hợp axit yếu và muối của nó hoặc basơ yếu và muối của nó. Dung lượng đệm cực đại $\beta = \beta_{\max}$ có được khi pH = pK_{HA} . Axit axetic có $K_{HA} = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK_{HA} = 4,77$ nên $\beta_{\max} = 4,8$.

Đến Johannes Nicolaus Brønstedt (1923) khái niệm axit-basơ được khái quát hơn là: những chất cho proton là axit và chất nhận là basơ. Song lí thuyết axit-basơ của Gilbert Newton Lewis (1938) đã tách hẳn khỏi lí thuyết điện li do không gắn với ion vì proton không còn đặc trưng cho ion. Từ đây mối quan hệ giữa 2 lĩnh vực lí thuyết dung dịch điện li và axit-basơ được nâng lên tầm phát triển mới.

Lí thuyết Peter Debye-Erich Hückel (giải thưởng Nobel 1936) về khí quyển ion nhằm xây dựng cấu trúc của dung dịch điện li khi đề cập đến những lực tương tác giữa các ion với các dipol của nước hoặc dung môi khác cũng như tương tác giữa ion với ion. Vì lí thuyết điện li của Arrhenius xem dung dịch như là hỗn hợp cơ học của các phân tử nước và các ion hoặc như hệ khí lí tưởng nên không giải thích được sự phụ thuộc của giá trị hằng số phân ly K_{MA} hoặc K_{HA} vào nồng độ của chúng. Khi xem tương tác qua lại giữa các ion trong dung dịch điện li cũng tương tự như trong tinh thể nghĩa là mỗi một ion sẽ tương tác qua lại bằng lực tĩnh điện với các ion xung quanh. Nhưng khác với ion trong mạng tinh thể mỗi ion trong dung dịch điện li là tâm được bao quanh bởi đám "mây ion" tích điện trái dấu [13]. Sự phụ thuộc của mật độ điện tích thể tích ρ vào thế φ và khoảng cách r từ ion trung tâm theo phương trình vi phân:

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \text{ với } \rho = \sum n_i z_i e_0 \quad (7)$$

Thế của ion có được là: $\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\alpha r}$ và thế của khí quyển ion là: $\varphi_a = |\varphi - \varphi_i|_{r \rightarrow \infty}$.

Với $\varphi_i = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{e^{-\alpha r} - 1}{r} \right]_{r \rightarrow \infty}$ nhận được $\varphi_a = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{e^{-\alpha r} - 1}{r} \right]_{r \rightarrow \infty} = -\frac{z_i \epsilon_0 \alpha}{4\pi\epsilon\epsilon_0}$ (7)

Đại lượng $1/\alpha$ được xem là bán kính của khí quyển ion. Với lý thuyết Debye-Hückel hệ số hoạt độ của dung dịch điện li có quan hệ với lực ion: $\log f_{\pm} = 0,5091 z^+ z^- \sqrt{I}$. Đối với dung dịch điện ly yếu hệ số hoạt độ của dung dịch điện li sẽ phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ c và độ phân li α : $\log f_{\pm} = -0,5\sqrt{\alpha c}$. Vận dụng lý thuyết Debye-Hückel cũng giải thích đúng quá trình hòa tan của các muối hòa tan yếu cũng như hiện tượng solvát hóa trong các dung dịch điện li.

Sự khuếch tán xét những tương tác ion với các dipol cũng như ion với ion trong điều kiện động luôn biến đổi theo thời gian và không gian. Các nguyên nhân cho sự biến đổi đó có thể do sự chênh lệch nồng độ, điện thế của trường và sự đối lưu các thành phần của dung dịch [14]. Dòng khuếch tán i_D biểu diễn lượng các phân tử chuyển qua một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian theo sẽ tỷ lệ với nồng độ (c_i) và gradien của hóa thế ($grad \mu_i$) hoặc gradien của nồng độ ($grad c_i$) ta có phương trình Fick 1:

$$i_D = -k_D c_i grad \mu_i = -D_i grad c_i \text{ với hệ số khuếch tán } D_i = k_D RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}\right). \quad (8)$$

Tương tự dòng điện chuyển tỷ lệ với nồng độ (c_i) và gradien của điện thế ($grad \varphi$):

$$i_M = -\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i grad \varphi \quad (9)$$

Các ion chuyển động do cả tác động bởi gradien của nồng độ và gradien của điện thế còn được gọi là gradien của thế điện hóa ($grad \bar{\mu}_i$) nên: $i = i_D + i_M$ với:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \text{ và } grad \bar{\mu}_i = grad \mu_i + z_i F grad \varphi. \quad (10)$$

Khi $i = 0$ thì $i_D = -i_M$ hoặc $\bar{\mu}_i = 0$ và $\mu_i + z_i F \varphi$ và $grad \mu_i = -z_i F grad \varphi$.

Như vậy tại $i = 0$ có thể tính được hệ số khuếch tán D_i liên quan đến tốc độ chuyển động tuyệt đối của ion u_i :

$$D_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}\right) \text{ với } c_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1 \text{ ta có } D_i = D_i^0 \text{ và } u_i = u_i^0 \quad (11)$$

với: $D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F} u_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0} u_i^0$ được gọi là phương trình Nernst-Einstein.

Song sự khuếch tán của dung dịch điện li được xét cả cho cation (D_+) cũng như anion (D_-) và chúng khác nhau nên dòng khuếch tán cation và anion tương ứng bằng:

$$i_+ = -D_+ grad c_+ + -\frac{z_+ F}{RT} D_+ c_+ grad \varphi \text{ và } i_- = -D_- grad c_- + \frac{|z_-| F}{RT} D_- c_- grad \varphi. \quad (12)$$

Tốc độ chuyển động của ion có thể xác định qua: $\frac{i_i}{c_i} = v_i$ và với $v_+ = v_-$ nên:

$$\frac{D_+}{c_+} \text{grad}c_+ + \frac{z_+ F}{RT} D_+ \text{grad}\varphi = \frac{D_-}{c_-} \text{grad}c_- - \frac{|z_-| F}{RT} D_- \text{grad}\varphi, \quad (13)$$

và

$$\text{grad}\varphi = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \frac{\text{grad}c}{c}. \quad (14)$$

Như vậy tốc độ chung của cation và anion ở trạng thái ổn định có thể được xác định có dạng:

$$v = - \frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{\text{grad}c}{c},$$

và dòng dung dịch điện li chung sẽ là: $i = vc = -D_{\text{eff}} \text{grad}c$

với $D_{\text{eff}} = \frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-}$ được xem là hệ số khuếch tán hiệu quả của dung dịch điện li dưới tác dụng của điện trường.

Lấy tích phân phương trình (14) từ giá trị c_1 đến c_2 ta có thể khuếch tán:

$$\Delta\varphi_{kt} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (15)$$

Khi $D_- > D_+$ và $c_1 > c_2$ ta có $\Delta\varphi_{kt} < 0$ còn khi $D_{\text{eff}} = D_+ = D_-$ thì $\Delta\varphi_{kt} = 0$.

- Độ dẫn điện của dung dịch điện li do dòng điện chuyển trong từ trường và cũng giống như vật dẫn kim loại sẽ tuân theo định luật Ohm với quan hệ giữa điện trở (R) điện thế (U) cường độ dòng điện (I) cũng như với điện trở riêng (ρ), chiều dài (l) và tiết diện (S) của vật dẫn theo công thức:

$$R = \frac{U}{I} = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{S} \quad (16)$$

Đại lượng κ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) được gọi là độ dẫn điện của dung dịch điện li và độ dẫn điện đương lượng dung dịch (Λ) cũng như độ dẫn điện đương lượng cation (Λ_+) và anion (Λ_-) theo phương trình Kohlrausch:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_c c} = \Lambda_+ + \Lambda_-. \quad (17)$$

Theo Friedrich Kohlrausch sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng vào nồng độ (c) của dung dịch điện li mạnh với độ phân li $\alpha = 1$ là: $\Lambda = \Lambda_\infty - \sqrt{c}$ và của dung dịch điện li yếu:

$\Lambda = \Lambda_\infty - \frac{\Lambda_\infty}{K} c_0$ với K là hằng số phân li của chất điện li yếu. Do độ dẫn điện đương lượng là tổng của độ dẫn điện đương lượng các ion được phân biệt bởi loại ion với khối lượng khác nhau đó nên được đặc trưng bằng đại lượng “số vận tải”:

$$t_+ = \frac{\Lambda_+}{\Lambda} \text{ và } t_- = \frac{\Lambda_-}{\Lambda} \text{ với } t_+ + t_- = 1 \quad (18)$$

Khi xét độ dẫn điện theo lí thuyết của Debye-Hückel thì khi ion trung tâm chuyển động đám “mây ion” cũng sẽ thường xuyên tạo mới và cần điều chỉnh bởi thời gian “tái lập” trạng thái đối xứng gọi là hiệu ứng “tái lập” (A') và hiệu ứng điện di (B) có được phương trình Onsager: $\Lambda = \Lambda_\infty - (A' \Lambda_\infty + B)\sqrt{c}$.

Độ dẫn điện của các hợp chất hóa học lỏng và rắn khác cũng được tiếp tục nghiên cứu ngoài dung dịch nước như các chất lỏng hữu cơ, vô cơ, muối, ôxít nóng chảy và chất rắn. Độ dẫn điện riêng của các chất lỏng vô cơ và hữu cơ nguyên chất phụ thuộc vào độ phân cực, nhiệt độ và độ phân li được trình bày tại bảng 1.

Bảng 1. Độ dẫn điện riêng của các chất lỏng vô cơ và hữu cơ tinh khiết [15]

Chất	$\kappa, \Omega^{-1}cm^{-1}$	T, °C	Chất	$\kappa, \Omega^{-1}cm^{-1}$	T, °C
1. Các hợp chất vô cơ tinh khiết					
HF	$2,4 \cdot 10^{-4}$	25	H ₂ SO ₄	$1,05 \cdot 10^{-2}$	25
HSO ₃ F	$1,38 \cdot 10^{-4}$	25	HNO ₃	$3,73 \cdot 10^{-2}$	25
H ₃ PO ₄	$4,85 \cdot 10^{-2}$	25	HCN	$8,0 \cdot 10^{-9}$	0
N ₂ H ₄	$2,5 \cdot 10^{-6}$	25	CS ₂	$7,8 \cdot 10^{-18}$	18
2. Các hợp chất hữu cơ tinh khiết					
Heptan	$6,6 \cdot 10^{-14}$	20	Benzen	$3,8 \cdot 10^{-14}$	20
Nonan	$1,7 \cdot 10^{-8}$	25	Tetraclorocarbon	$4 \cdot 10^{-18}$	18
1-2Dibrometan	$8 \cdot 10^{-13}$	25	Clobenzen	$6,6 \cdot 10^{-13}$	25
Brombenzen	$1,5 \cdot 10^{-11}$	25	o-Diclobenzen	$5 \cdot 10^{-10}$	25
α -Clonaphtalen	$1,8 \cdot 10^{-11}$	25	α -Bromnaphtalen	$4 \cdot 10^{-11}$	25
Metanol	$2 \cdot 10^{-9}$	25	Etanol	$1,3 \cdot 10^{-9}$	25
n-Propanol	$4 \cdot 10^{-9}$	25	iso-Propanol	$4 \cdot 10^{-9}$	25
Axetôn	$1 \cdot 10^{-9}$	25	Glykol	$3 \cdot 10^{-7}$	25
Axetaldehit	$5,5 \cdot 10^{-6}$	20	Benzaldehyt	$1,86 \cdot 10^{-7}$	25
Furfurol	$1,4 \cdot 10^{-6}$	25	Phenol	$1 \cdot 10^{-8}$	50
o-Kresol	$1,27 \cdot 10^{-9}$	25	m-Kresol	$1,4 \cdot 10^{-8}$	25
p-Kresol	$1,38 \cdot 10^{-8}$	25	Axit focmic	$6,4 \cdot 10^{-5}$	25
Axit propionic	$< 3 \cdot 10^{-10}$	25	Axít oleic	$< 2 \cdot 10^{-10}$	15
Pyridin	$3 \cdot 10^{-10}$	25	Nitrobenzen	$1 \cdot 10^{-10}$	25

Theo J.O'M Bockris sự vận chuyển điện trong chất điện li nóng chảy theo cơ chế lỗ trống và phụ thuộc vào nhiệt độ cũng như độ nhớt được phản ánh bởi năng lượng hoạt hóa dẫn điện đề

ion tương tác với môi trường xung quanh $E_{\Lambda} : \Lambda = \Lambda_0 p \exp(-E_{\Lambda} / RT)$. “Số vận tải” của anion được tính theo thể tích của ion (ΔV), lượng điện qua dung dịch điện lí rắn (Q) và đương lượng gam thể tích của dung dịch điện li (V_E) theo công thức:

$$t_- = \frac{96.500\Delta V}{QV_E} \quad (19)$$

Độ dẫn điện của các chất điện li rắn và các chất bán dẫn cũng theo cách vận chuyển theo cơ chế lỗ trống và phụ thuộc vào nhiệt độ, loại chất và bản chất chất bán dẫn. Nhìn chung độ dẫn điện của các chất vô cơ, hữu cơ tinh khiết, chất rắn và chất bán dẫn nhỏ hơn dung dịch điện li nước và muối nóng chảy [16].

2.1.2. Thế điện cực và cấu tạo lớp điện tích kép

Trên giới hạn pha điện cực rắn - dung dịch điện li sẽ xuất hiện sự hấp phụ các điện tích do tác động cạnh tranh của năng lượng bề mặt điện cực và solvát hóa của dung dịch điện li. Áp dụng các quy luật nhiệt động học hóa học từ phương trình Gibbs đối với các tiểu phân tích điện sẽ được đặc trưng bằng điện thế (φ) và hóa thế sẽ có dạng:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (20)$$

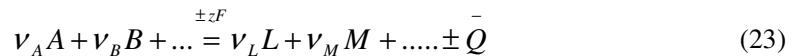
Khi thiết lập cân bằng cho ion kim loại trên giới hạn điện cực - dung dịch điện thế điện hóa của ion kim loại trong mạng lưới tinh thể (φ^M) và trong dung dịch (φ^P) sẽ như nhau [17]:

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^P + z_+ F \varphi^P \quad (21)$$

Thế Galvani trên giới hạn kim loại-dung dịch tương ứng có dạng là phương trình của Walther Nernst, người được nhận giải Nobel 1920:

$$\Delta_P^M \varphi = \varphi^M - \varphi^P = (\mu_{M^{z+}}^P - \mu_{M^{z+}}^M) / z_+ F = const + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}} = E_{Gal} \quad (22)$$

Trên giới hạn điện cực dung dịch điện li không chỉ tồn tại cân bằng ion mà còn cân bằng điện tử hoặc một hệ điện hóa thuận nghịch:

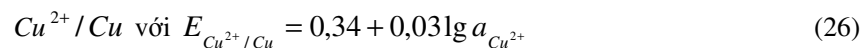
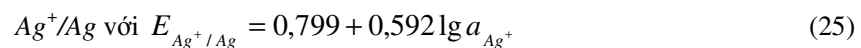


sẽ có thế điện cực E theo phương trình Nernst là:

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} \dots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} \dots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots}, \text{ với } E^0 = -\frac{RT}{zF} \ln K \text{ khi } a_i=1. \quad (24)$$

Các thế điện cực được phân loại [18]:

Loại 1: là hệ gồm kim loại và ion của kim loại đó trong dung dịch như:



Loại 2: là hệ gồm kim loại, được phủ bằng các hợp chất khó tan của kim loại đó như muối, oxit hoặc hydrôxít và anion của lớp phủ có trong dung dịch như:

Điện cực calomen tại 25°C $Hg, Hg_2Cl_2/Cl^-$ với

$$E_{Cl^- / Hg_2Cl_2, Hg} = +0,2678 - 0,0592 \lg a_{Cl^-} \quad (27)$$

Điện cực thủy ngân sunphat Hg, Hg_2SO_4 / SO_4^{2-} tại 25°C với

$$E_{SO_4^{2-} / Hg_2SO_4, Hg} = 0,6156 - 0,0296 \lg a_{SO_4^{2-}} \quad (28)$$

Điện cực bạc clorua tại 25°C Ag, $AgCl / Cl^-$ với

$$E_{Cl^- / AgCl, Ag} = 0,2224 - 0,0592 \lg a_{Cl^-} \quad (29)$$

Điện cực khí là hệ gồm khí tiếp xúc với điện cực dẫn và ion của khí đó trong dung dịch như:

Điện cực hydro $H^+ / H_2, Pt$ với

$$E_{H^+ / H_2} = E_{H^+ / H_2}^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} = E_{H^+ / H_2}^0 + b^0 \lg a_{H^+} - \frac{b^0}{2} \lg P_{H_2} \quad (30)$$

Với mọi nhiệt độ $E_{H^+ / H_2}^0 = 0$ và với $P_{H_2} = 1$ at thì: $E_{H^+ / H_2} = b^0 \lg a_{H^+} = -b^0 pH$.

Điện cực oxy $OH^- / O_2, Pt$ với

$$E_{OH^- / O_2} = 0,401 - 0,0592 \lg a_{OH^-}, \text{ tại } 25^\circ C \text{ là } 0,076 \text{ V} \quad (31)$$

Điện cực clo $Cl^- / Cl_2, Pt$ với

$$E_{Cl^- / Cl_2} = E_{Cl^- / Cl_2}^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}, \text{ tại } 25^\circ C \text{ là } +1,358 \text{ V.} \quad (32)$$

Điện cực hỗn hống là hệ gồm hỗn hống thủy ngân - kim loại tiếp xúc với ion của kim loại đó trong dung dịch: $M^{z+} / M_m, Hg$ với

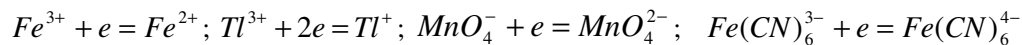
$$E_{M^{z+} / M_m, Hg} = E_{M^{z+} / M_m, Hg}^0 + 2,303 \frac{RT}{zmF} \lg \frac{a_{M^{z+}}^m}{a_{M_m(Hg)}} \quad (33)$$

Ví dụ điện cực hỗn hống $Cd^{2+} / Cd, Hg$

$$\text{với } E_{Cd^{2+} / Cd, Hg} = E_{Cd^{2+} / Cd, Hg}^0 + \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}} \text{ và hỗn hống } 12,5\% Cd \text{ được sử dụng trong}$$

pin chuẩn Edward Weston có điện thế không biến đổi theo thời gian.

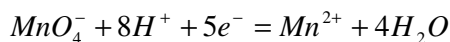
Điện cực oxi hóa - khử là hệ mà phản ứng điện cực không tham gia của kim loại điện cực. Các kim loại trong điện cực oxi hóa - khử bị biến đổi điện tử do tham gia vào phản ứng oxi hóa - khử. Trường hợp đơn giản là làm thay đổi hóa trị của ion nhưng không thay đổi thành phần như các hệ điện cực:



với thế điện cực hệ đơn giản $Ox + ze = Red$:

$$E_{Red, Ox} = E_{Red, Ox}^0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (35)$$

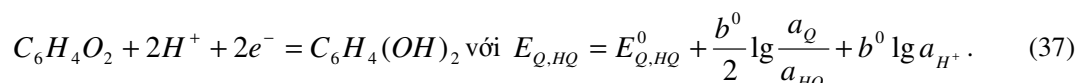
Trường hợp phức tạp là các phản ứng oxi hóa - khử xảy ra làm thay đổi cả hóa trị và thành phần của dung dịch và thường sẽ có sự tham gia của ion hydro và nước như các hệ điện cực permanganat-mangan:



với

$$E_{Mn^{2+}, MnO_4^-} = E_{Mn^{2+}, MnO_4^-}^0 + \frac{b_0}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} + \frac{8}{5} b_0 \lg a_{H^+} \quad (36)$$

hoặc hệ phản ứng quinon-hydroquinon:



Điện cực thủy tinh là hệ tuy không có phản ứng điện cực song lại có sự trao đổi ion hydro giữa 2 pha dung dịch điện li và thủy tinh: $H^+ = H_{TT}^+$ hoặc ion kim loại kiềm trong thủy tinh: $H^+ + M_{TT}^+ = H_{TT}^+ + M^+$ với các giá trị thế điện cực tương ứng:

$$E_{TT} = E_{TT}^0 + 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{H^+}}{a_{TT}^+}$$

hoặc

$$E_{TT} = E_{TT}^0 + b^0 \lg(a_{H^+} + K_{TD} a_{M^+}) \approx E_{TT}^0 - b^0 pH \quad (38)$$

Điện cực thủy tinh để xác định pH của dung dịch và đã được tiếp tục hoàn thiện đặc biệt là K. Schwabe và Izmailov.

Thế điện cực tiêu chuẩn là thế điện cực tính từ phương trình Nernst (24) tại điều kiện chuẩn ở nhiệt độ 25 °C và không còn phụ thuộc vào hoạt độ của các chất tham gia phản ứng điện cực được trình bày tại bảng 2.

Bảng 2. Thế điện cực tiêu chuẩn E^0, V của một số kim loại tại 25°C [19]

Điện cực	Phản ứng điện cực	E^0, V	Điện cực	Phản ứng điện cực	E^0, V
$N_3^-/N_2, Pt$	$3/2N_2 + e^- = N_3^-$	-3,20	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	Ra^{2+}/Ra	$Ra^{2+} + 2e^- = Ra$	-2,916
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	-2,906	Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,866
Na^+/Na	$Na^+ + e^- = Na$	-2,714	La^{3+}/La	$La^{3+} + 3e^- = La$	-2,522
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,363	Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2e^- = Be$	-1,847
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,662	Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	-1,628
Zr^{4+}/Zr	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	-1,529	V^{2+}/V	$V^{2+} + 2e^- = V$	-1,186

Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,180	Se ²⁻ /Se	Se + 2e ⁻ = Se ²⁻	-0,770
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763	Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744
Ga ³⁺ /Ga	Ga ³⁺ + 3e ⁻ = Ga	-0,529	S ²⁻ /S	S + 2e ⁻ = S ²⁻	-0,510
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440	Cr ³⁺ , Cr ²⁺ /Pt	Cr ³⁺ + e ⁻ = Cr ²⁺	-0,408
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403	Ti ³⁺ , Ti ²⁺ /Pt	Ti ³⁺ + e ⁻ = Ti ²⁺	-0,369
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e ⁻ = Tl	-0,336	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250	Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3e ⁻ = Mo	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ /Pt	Ti ⁴⁺ + e ⁻ = Ti ³⁺	-0,040	D ⁺ /D ₂ , Pt	D ⁺ + e ⁻ = 1/2 D ₂	-0,003
H⁺/H₂, Pt	H⁺ + e⁻ = 1/2 H₂	± 0,000	Ge ²⁺ /Ge	Ge ²⁺ + 2e ⁻ = Ge	+0,010
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ = Sn ²⁺	+0,150	Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	Cu ²⁺ + e ⁻ = Cu ⁺	+0,153
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0,337	OH ⁻ /O ₂ , Pt	1/2 O₂ + H₂O + 2e⁻ = 2OH⁻	+0,401
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+0,521	I ⁻ /I ₂ , Pt	I ₂ + 2e ⁻ = 2I ⁻	+0,536
Te ⁴⁺ /Te	Te ⁴⁺ + 4e ⁻ = Te	+0,560	Rh ²⁺ /Rh	Rh ²⁺ + 2e ⁻ = Rh	+0,600
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ /Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0,771	Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ = 2Hg	+0,788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,799	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0,854
Hg ²⁺ , Hg ⁺ /Pt	Hg ²⁺ + e ⁻ = Hg ⁺	+0,910	Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+0,987
Br ⁻ /Br ₂ , Pt	Br ₂ + 2e ⁻ = 2Br ⁻	+1,065	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+1,200
Te ³⁺ , Te ⁺ /Pt	Te ³⁺ + 2e ⁻ = Te ⁺	+1,250	Cl ⁻ /Cl ₂ , Pt	Cl ₂ + 2e ⁻ = 2Cl ⁻	+1,360
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1,498	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ /Pt	Ce ⁴⁺ + e ⁻ = Ce ³⁺	+1,610
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ = Au	+1,691	F ⁻ /F ₂ , Pt	F ₂ + 2e ⁻ = 2F ⁻	+2,870

Thế điện cực tiêu chuẩn được sử dụng để giải quyết nhiều vấn đề có liên quan đến nhiệt động học và cân bằng trong dung dịch điện li. Đặc biệt biểu đồ Pourbaix biểu diễn sự phụ thuộc của thế điện cực cân bằng vào pH của các hệ kim loại nước để xác định độ bền nhiệt động học và xác định vùng bền ăn mòn của các kim loại.

Lớp điện tích hình thành trên giới hạn giữa điện cực và dung dịch điện li có ý nghĩa to lớn đối với động học và cơ chế của các phản ứng điện hóa. Xây dựng mô hình lớp điện kép cũng là quá trình phát triển dài được bắt đầu từ Herman Helmholtz (1833) khi xem lớp điện tích kép như một tụ điện phẳng và Gabriel Lippman, giải thưởng Nobel năm 1908, xét đến cân bằng chuyển động nhiệt và lực tĩnh điện hình thành lớp khuếch tán. Năm 1924 Otto Stern xuất phát từ mô hình “mây ion” và chú ý đến hấp phụ đặc biệt trên bề mặt từ ý tưởng của Irving Langmuir, giải thưởng Nobel 1932, và tách lớp điện tích kép thành lớp Helmholtz trên bề mặt kim loại và lớp khuếch tán để bị ảnh hưởng của chuyển động nhiệt. Do hấp phụ đặc biệt trong lớp Helmholtz còn được tách thành lớp “nội” và lớp “ngoại”. Sự hấp phụ đặc biệt các chất hữu cơ khi bề mặt

điện cực cân bằng điện tích được A.N. Frumkin gọi là thế điện tích không (E_0). Điện dung tích phân C_{differ} và vi phân C_{integ} tương quan với điện tích Q và điện thế E như sau:

$$C_{differ} = \frac{dQ}{dE} \quad \text{và} \quad C_{integ} = \frac{Q}{E - E_0} \quad \text{với} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_{Hem.}} + \frac{1}{C_D}. \quad (39)$$

Đo điện dung lớp điện tích kép từ đường cong điện mao quản của Lippman cũng như đo trực tiếp bằng tổng trở dòng xoay chiều của Emil Warburg (1899) hoặc Friedrich Krüger (1903).

2.1.3. Động học phản ứng điện cực, phân cực và quá thế

Tương tự như động học hóa học với các lí thuyết của Jacobus Henricus Van't Hoff-giải Nobel 1901, và Wilhelm Ostwald-giải thưởng Nobel năm 1909, W. Nernst đã đưa ra khái niệm động học điện hóa rồi Friedrich Vogel đã vận dụng vào thực tế quá trình điện phân kim loại (1895).

Sự phân cực của điện cực xuất hiện khi áp dòng ngoài tạo thế $E_{(i)}$ làm lệch thế so với khi không dòng $E_{(i=0)}$ tạo thành thế phân cực: $E_{PC} = E_{(i)} - E_{(i=0)}$. Khái quát chỉ cho một điện cực quá trình làm lệch so với thế cân bằng nhiệt động học E_{cb} được gọi là quá thế η với: $\eta = E_{(i)} - E_{cb}$. Đến 1904 học trò của Nernst đã mô tả bằng phương trình toán học quá trình khống chế động học khuếch tán và 1905 Julius Tafel đã khái quát phương trình động học điện hóa mang tên ông về sự phụ thuộc của quá thế vào mật độ dòng (i) từ quá trình tổng hợp điện hóa các hợp chất hữu cơ có dạng: $\eta = a + b \log i$ với a và b là hằng số. Hàng loạt các nghiên cứu đặc biệt về quá thế hydrô rồi đến sự tạo khí đã xác thực bằng thực nghiệm nguyên nhân quá thế kìm hãm động học phản ứng điện hóa và tiếp theo Jaroslav Heyrovsky-giải thưởng Nobel 1959 cũng như Tobor Erdey-Gruz [20] và Max Volmer bàn luận về sự kìm hãm của phản ứng phóng điện trong động học điện hóa. Như vậy quá thế điện cực sẽ bao hàm các quá thế khuếch tán (η_d), quá thế phản ứng (η_r), quá thế phóng điện (η_D) và quá thế kết tinh (η_K): $\eta = \eta_d + \eta_r + \eta_D + \eta_K$.

Quá thế khuếch tán tuân theo phương trình động học của Nernst phụ thuộc vào mật độ dòng i và dòng giới hạn i_{gh} theo công thức:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{gh}}\right), \quad \text{khi} \quad i_{gh} = zFD \frac{c_{dd}}{\delta_N} \quad (40)$$

với δ_N là chiều dày của lớp khuếch tán.

Khi xét quá thế khuếch tán: $\eta_d = E - E_{cb}$ với $E_{cb} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{dd}$ nên $\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_0}{c_{dd}}$.

Khi $c_0 \neq 0$ có được

$$c_0 = \frac{\delta_N}{zFD} (i_{gh} - i) \quad \text{và} \quad \eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{\frac{\delta_N}{zFD} (i_{gh} - i)}{\frac{\delta_N}{zFD} i_{gh}} \right]. \quad (41)$$

Động học phản ứng được quyết định do phản ứng hóa học xảy ra chậm nhất tuân theo công thức R. Brdička:

$$i_{gh,r} = zFc_{cb} \frac{\delta_r \bar{k}_1}{1 + zF\delta_r \bar{k}_1 \left(\frac{zFD}{\delta_N}\right)^{-1}}$$

và có được như (40):

$$\eta_r = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{gh,r}}\right). \tag{41}$$

Quá thế phóng điện quyết định động học của phản ứng điện hóa trên giới hạn pha theo hai hướng vật liệu điện cực vào dung dịch điện li và ngược lại được biểu diễn bằng mật độ dòng tương ứng (i_+) và (i_-) và khi đạt đến trạng thái cân bằng của phản ứng phóng điện:

$$Me \leftrightarrow Me^{Z+} + ze^- \quad \text{với tốc độ: } i_+ = i_- = i_0 \text{ hoặc } i_0 = i_+ = |i_-|. \tag{42}$$

Tương tự như động hóa học [21], phản ứng điện hóa phóng điện có sự biến đổi của thế điện hóa được biểu diễn bằng tốc độ phản ứng chung tương ứng (i):

$$i = i_+ - i_- = k_+ zFc_{Me} \exp\left(\frac{\alpha zF\eta_D}{RT}\right) - k_- zFc_{Me^{z+}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF\eta_D}{RT}\right). \tag{43}$$

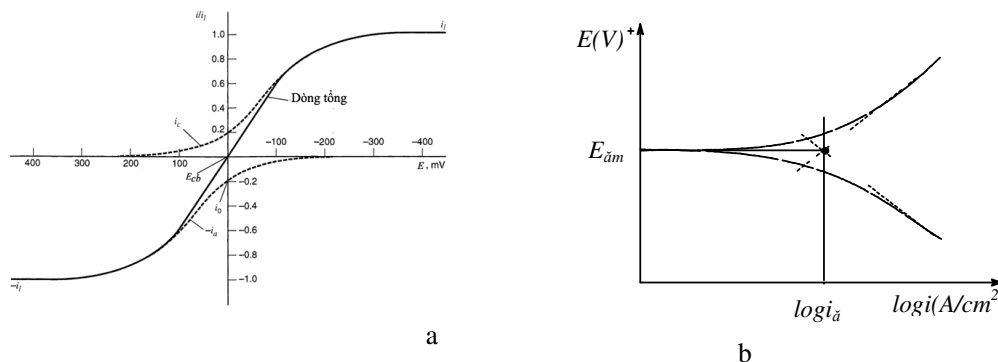
Khi $\eta_D = 0$ ta sẽ có:

$$i_+ = k_+ zFc_{Me} = |i_-| = k_- zFc_{Me^{z+}} = i_0. \tag{44}$$

Như vậy tốc độ phản ứng phóng điện (i) là hàm phụ thuộc vào dòng trao đổi i_0 và quá thế phóng điện η_D có dạng:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha zF\eta_D}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF\eta_D}{RT}\right) \right]. \tag{45}$$

Biểu diễn bằng đồ thị phương trình (45) sẽ thu được hình 1a và đơn giản hơn dạng logarit hình 1b:



Hình 1. Đường cong phân cực động học phản ứng phóng điện
(a) mật độ dòng - quá thế và (b) dạng Tafel logi - quá thế

$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha z F}{RT} \eta_D$ cho phản ứng của quá trình anot và $\ln |i| = \ln i_0 - \frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_D$ cho phản ứng của quá trình catốt.

với $|\eta_D| \gg \frac{RT}{zF}$, nhưng nếu

$$|\eta_D| \ll \frac{RT}{zF} = 25 \text{ mV} \quad \text{ta có: } i \approx \frac{zF}{RT} i_0 \eta_D. \quad (46)$$

Phương trình (46) chuyển về dạng tuyến tính như Tafel đã tìm ra: $\eta_D = a + b \lg i$ với các hằng số: $a = \frac{F_N}{\alpha z} \lg i_0$ hoặc $a = \frac{F_N}{(1-\alpha)z} \lg i_0$ đặc trưng cho bản chất kim loại điện cực và dễ dàng tính được dòng trao đổi i_0 của kim loại khi xác định được a , ví dụ đối với các phản ứng: $\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+$ là 20 A/cm^2 , $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ là 10^{-7} A/cm^2 , $(\text{Pt})\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ là 10^{-3} A/cm^2 còn $(\text{Hg})\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ là 10^{-12} A/cm^2 .

Cũng từ $b = \frac{F_N}{\alpha z}$ hoặc $b = \frac{F_N}{(1-\alpha)z}$ sẽ xác định được các giá trị hệ số phóng điện α .

Các dạng quá thế kết tinh quyết định tốc độ phát triển tinh thể của quá trình catốt tuân theo phương trình Nernst, quá thế hỗn hợp cho các phản ứng điện hóa thực tế trên các điện cực khi đồng thời cả phân cực nồng độ và phóng điện ion hóa khi xét dòng thuận và nghịch của giai đoạn phóng điện-ion hóa i và \dot{i} tỷ lệ với nồng độ trên bề mặt điện cực của chất ôxi hóa c_{Ox}^S và khử c_{Kh}^S được chuyển từ nồng độ tương ứng từ trong dung dịch: c_{Ox}^0 và c_{Kh}^0 với:

$$i = \dot{i} \frac{c_{Ox}^S}{c_{Ox}^0} - \dot{i} \frac{c_{Kh}^S}{c_{Kh}^0} = i_0 \left\{ \frac{c_{Ox}^S}{c_{Ox}^0} \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \frac{c_{Kh}^S}{c_{Kh}^0} \left[- \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}. \quad (47)$$

Giá trị thực tế của các hiệu ứng quá thế đặc biệt được chú ý nghiên cứu hoàn thiện là quá thế catốt của hydrô [22] với động học và các cơ chế có liên quan đến hấp phụ như Volmer, Heyrovsky, Freudlich, Temkin, Bockris hoặc động học và quá thế catốt của quá trình khử ôxy theo các cơ chế tạo các nhóm gốc của Müller, Nekrassov, Yeager, Krause. Động học quá trình anot được quan tâm nhất là các điện cực trơ như Pt, graphite, điôxit của các kim loại có tính chất bán dẫn chỉ đóng vai trò xúc tác. Các quá trình anot được quan tâm là quá thế thoát ôxy, thoát clo trong sản xuất xút-clo cũng như xử lí môi trường và hòa tan kim loại trong động học các quá trình ăn mòn, thụ động kim loại.

2.2. Cơ sở công nghệ

2.2.1. Thiết bị, vật liệu của công nghệ điện hóa

Các thiết bị của công nghệ điện hóa đơn giản hơn nhiều [23] so với các công nghệ hóa học do các quá trình phản ứng điện cực được thực hiện chủ yếu ở áp suất thường và phần lớn ở nhiệt độ không cao. Cấu hình của loại thiết bị điện hóa cũng đơn giản, chủ yếu là khối hộp chữ nhật để kết cấu dạng môđul. Các thiết bị cung cấp năng lượng điện cho công nghệ điện hóa cũng như cho phân tích dựa trên cơ sở lí thuyết điện hóa cũng rất thuận lợi để điện tử hóa và tin học hóa vì có quan hệ đến các thông số điện và điện tử như dòng, thế, điện trở, điện dung. Các dạng nguồn

điện chủ yếu là dòng 1 chiều, hoặc các dạng dòng xung vuông, tam giác đối xứng hoặc bất đối xứng cũng như phối hợp các dạng dòng. Vì vậy công nghệ điện hóa cũng như phân tích điện hóa có thể dễ dàng tự động hóa.

Các vật liệu được sử dụng trong công nghệ điện hóa rất đa dạng tương ứng với các mục đích và yêu cầu khác nhau [24]. Yêu cầu chung với các dạng vật liệu là phải bền hóa học, điện hóa, bền ăn mòn, bền nhiệt và bền cơ nhưng dễ gia công, dễ tạo hình và giá hợp lí. Đối với các vật liệu làm điện cực yêu cầu quan trọng là phải dẫn điện tử tốt, có khả năng xúc tác các phản ứng điện hóa anốt hoặc catốt. Vật liệu anốt hòa tan được sử dụng phổ biến trong công nghệ mạ, sản xuất pin, ắc quy, luyện kim, tinh luyện kim loại. Vật liệu anốt trơ trơ được đặc biệt chú ý nghiên cứu, cải tiến và hoàn thiện nhằm tăng hiệu quả và hiệu suất các quá trình công nghiệp điện phân, phân tích. Vật liệu mang các chất xúc tác điện hóa cũng được nghiên cứu sử dụng để làm tăng hiệu quả các quá trình điện cực và giảm giá thành của vật liệu điện cực. Vật liệu chế tạo các thiết bị phản ứng điện hóa ngược lại phải cách điện tốt vì vậy khi sử dụng các vật liệu kim loại có độ bền cơ học cao thì phải phủ bằng các vật liệu cách điện. Vật liệu làm màng ngăn cách giữa anốt và catốt phải dẫn điện ion tốt hoặc dẫn ion chọn lọc nhưng tuyệt đối không dẫn electron. Vật liệu dùng làm dung dịch điện li dạng lỏng, nóng chảy hoặc rắn cũng phải dẫn điện ion tốt, có nhiệt độ nóng chảy thấp và không tương tác với các chất trong hệ điện hóa.

2.2.2. Phân tích điện hóa

Các thiết bị phân tích điện hóa nhằm phân tích định tính hoặc định lượng thành phần và các chất đã đóng góp cho sự phát triển của hóa học phân tích cũng như cho quá trình công nghệ. Các phương pháp phân tích điện hóa thường được hình thành theo các nhóm [25]: $I = 0$, $I \neq 0 = const$, $E = const$, $E = f(i)$, và xung. Sự phụ thuộc cần phải xác định của các phương pháp trên là: thế điện cực vào nồng độ $E = f(c)$, hoặc logarit nồng độ $E = f(\lg c)$, vào thế tích dung dịch $E = f(V)$, vào thời gian $E = f(t)$, hoặc vi phân thế điện cực vào thời gian $\frac{dE}{dt} = f(t)$, vi phân điện thế vào thế tích $\frac{dE}{dV} = f(V)$ hoặc vi phân điện thế hai lần vào thế tích $\frac{d^2E}{d^2V} = f(V)$. Sự phụ thuộc của dòng hoặc mật độ dòng vào nồng độ $i = f(c)$, vào thế tích $i = f(V)$, vào thời gian vào điện thế $i = f(E)$ cũng được chú ý khảo sát. Ngoài ra sự phụ thuộc độ dẫn điện vào nồng độ $\alpha = f(c)$ vào thế tích $\alpha = f(V)$ hoặc sự phụ thuộc của điện lượng, điện dung, tổng trở và lượng chất vào quá trình phản ứng điện cực cũng được khai thác. Các phương pháp phân tích điện hóa luôn được chú ý nghiên cứu cải tiến [26] nhằm tăng độ nhạy, độ chọn lọc, tốc độ và đồng thời nhiều chất, nhiều mẫu bằng các kĩ thuật điện hóa, cơ học và đặc biệt là điện tử và tin học. Phương pháp phân tích cực phổ cổ điển do J. Heyrovski đã được phát triển nhờ quá trình kết hợp với cơ, điện tử và tin học để hình thành hàng loạt các phương pháp cực phổ hiện đại nhằm tăng tốc độ, độ chính xác và đặt biệt tăng độ nhạy đến hàng triệu lần nhờ ứng dụng kĩ thuật dòng xung để loại bỏ được dòng điện dung khỏi dòng Faraday trong phân tích động học phản ứng.

Các thiết bị phân tích điện hóa cũng được sử dụng để phục vụ đặc lực [27] cho các quá trình điều khiển và tự động hóa trong công nghệ điện hóa nhằm kiểm soát và điều chỉnh: pH môi trường, độ dẫn điện, điện áp và nồng độ các chất tham gia vào các phản ứng điện cực.

2.3. Lĩnh vực ứng dụng

2.3.1. Công nghệ nguồn điện pin, ắc quy sản xuất và chứa năng lượng

Các loại nguồn điện dùng để sản xuất hoặc chứa đựng năng lượng điện rất cần cho các lĩnh vực thấp sáng, cơ động hóa, điều khiển tự động hóa và điện tử hóa. Ngày nay nguồn điện hóa học các dạng có mặt quanh ta ở khắp mọi nơi từ dụng cụ gia đình, phương tiện thông tin liên lạc, phương tiện giao thông cơ động và hàng không vũ trụ, các máy móc đo đạc đến trò chơi giải trí. Từ khi pin Volta ra đời 1800 nhiều phát minh về các dạng nguồn điện ngày càng phong phú nhằm đáp ứng các yêu cầu khác nhau của khoa học kỹ thuật kinh tế và an ninh quốc phòng [4]. Những dấu ấn quan trọng có thể nhận thấy là giai đoạn đầu của những phát minh về các hệ nguồn điện như: 1859 G. Plante' với ắc quy chì, 1864 G. Leclanche' với pin khô hệ Zn/NH₄Cl/MnO₂/C, 1901 E. V. Junger và T.A. Edison với ắc quy kiềm hệ Cd/KOH/NiOOH và Fe/KOH/NiOOH, 1951 G. Neumann với ắc quy hệ Cd/KOH/NiOOH kín khí. Giai đoạn tiếp theo [28] là quá trình cải tiến, phát triển, hoàn thiện công nghệ, thiết bị chế tạo các loại nguồn từ mức độ thủ công đến tự động hoàn toàn các công đoạn sản xuất để nâng cao năng suất, hiệu suất và chất lượng sản phẩm. Từ giữa thập niên 60 của thế kỷ trước đến nay pha phát triển mới của nguồn điện nhằm vào những ắc quy có công suất lớn với các hệ điện cực có diện tích cách xa nhau (bảng 2) như natri, liti với lưu huỳnh, clo hoặc flo (bảng 3). Với những ưu điểm về điện áp, dung lượng riêng cao thuận tiện cho quá trình vi hình hóa các thiết bị điện tử, đặc biệt là điện thoại di động. Những năm gần đây nguồn điện hóa học cũng là lĩnh vực ứng dụng rất có hiệu quả của vật liệu và công nghệ nano.

Nguồn điện hóa học được phân thành 3 loại [29]: loại 1 là pin dùng 1 lần nên công nghệ sản xuất phải đơn giản để sản xuất được số lượng lớn và giá thành rẻ như pin Leclanche'. Nguồn điện loại 2 là ắc quy được sử dụng khi phóng điện và lúc nạp để tích điện, thực chất chỉ dùng để chứa điện nên phải sử dụng được nhiều chu kỳ do vậy công nghệ chế tạo rất đa dạng. Ngày nay công nghệ chế tạo các loại ắc quy có dung lượng cao với kim loại kiềm như Li rất hoạt động, nhạy với không khí và độ ẩm nên điều kiện công nghệ chế tạo rất đặc biệt. Nguồn điện loại 3 là pin nhiên liệu (PNL) [30] với các chất phản ứng điện cực được bổ sung liên tục như nhiên liệu trong các động cơ xăng. Nhiên liệu được sử dụng có thể dạng khí, hơi như: H₂, CO, NH₃, SO₂, formaldehit, metan,... hoặc dạng lỏng như etanol, metanol, hydrazin, khí hóa lỏng hoặc hỗn hợp các kim loại natri.

Sản xuất năng lượng điện từ các hợp chất hóa học trong pin và PNL có nhiều lợi thế như sạch, không tiếng ồn, giảm thiểu hoặc kiểm soát được ô nhiễm. Đặc biệt hiệu suất cao khi sản xuất điện trực tiếp từ năng lượng hóa học [31] trong PNL do quá trình phản ứng điện cực còn có thể thu nhiệt từ môi trường (bảng 2).

Bảng 3. Các giá trị nhiệt động và hiệu suất (η_H) của quá trình sản xuất điện bằng PNL

Phản ứng hóa học	T ^o C	$\Delta_R H$, kJ/mol	$\Delta_R G$, kJ/mol	E_{cb} , V	η_H , %
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ (lỏng)	25	-289,9	-237,4	1,23	0,83
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ (lỏng)	60	-285,1	-231,8	1,20	0,81
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ (hơi)	25	-241,8	-228,6	1,18	0,95
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ (hơi)	100	-242,6	-225,2	1,17	0,93

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ (hơi)	500	-246,2	-203,5	1,05	0,83
$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	25	-110,5	-137,1	0,71	1,24
$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	500	-110,8	-180,3	0,93	1,64
$C + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	25	-393,5	-394,5	1,02	1,00
$Zn + \frac{1}{2}O_2 = ZnO$	25	-349,0	-348,5	1,65	1,91
$2Na + 3S = Na_2S_3$	300	-242,0	-401,5	2,08	0,94
$Li + F_2 = 2LiF$	25	-611,9	-584,0	6,05	0,95

Tuy PNL Pt,H₂/O₂,Pt đã được W.R. Grove phát minh khá sớm từ 1839 và được thường xuyên chú ý nghiên cứu nhằm sản xuất điện thu được hiệu suất cao hơn các phương pháp sản xuất điện hiện hành khác, song thực tế do tốc độ phản ứng điện hóa bị hạn chế và việc sử dụng xúc tác kim loại quý giá thành rất cao nên cho đến ngày nay PNL vẫn chưa đạt được thành quả như các sản phẩm pin và ắc quy khác. Việc tìm kiếm các xúc tác rẻ hơn cho động học phản ứng 3 pha đối với cả hai quá trình anốt và catốt [32] để thay thế các kim loại Pt quý, hiếm như: Ag, Ni, N₂B, WC, than hoạt tính, spinelle CoAl₂O₄, phtalocyanine, tetraazaanmulene và đặc biệt thập niên gần đây sử dụng vật liệu nano càng làm tăng hơn nữa diện tích và hoạt hóa xúc tác điện hóa của các điện cực. Tuy nhiên PNL đến nay vẫn chưa thành thương phẩm như các loại nguồn điện khác mà vẫn còn là những mẫu mô hình thử nghiệm ở các quy mô: động cơ PNL cho các loại xe ô tô, tàu ngầm hoặc các trạm phát điện thử nghiệm công suất đến 26 MW. Đặc biệt PNL Pt,H₂/O₂,Pt có giá trị thực tiễn rất cao với ngành du hành vũ trụ và tàu ngầm [33] vì có thể vừa tạo được năng lượng vừa tạo được nước sử dụng cho mọi sinh hoạt của con người. Tàu ngầm PNL của công ty Howaldtswerke Deutsche Werft tuy công suất tối đa mới chỉ đạt 400 mã lực (300 kW) chỉ bằng 13 % so với động cơ diesel và 2 % so với động cơ tàu ngầm hạt nhân, song lại còn có ưu thế không phải sử dụng oxy để đốt nhiên liệu, không gây tiếng ồn nên được xem như tàu ngầm “tàng hình”. Hơn nữa trong tương lai khi kinh tế năng lượng hydro có vị trí thay thế các nguồn nhiên liệu hiện tại thì PNL sẽ có vai trò rất quan trọng trong quy trình sản xuất, chứa và vận chuyển phân phối năng lượng. Nhiều quá trình sản xuất hóa chất cũng có thể thực hiện được trên các điện cực của PNL có hiệu suất và giá thành đáp ứng để vừa thu các hóa chất vừa thu được năng lượng điện.

Ở nước ta công nghệ chế tạo nguồn điện điện hóa mới chỉ tập trung sản xuất pin Zn/MnO₂ với sản lượng năm 2010 gần 450 triệu viên và ắc quy chì với năng suất năm 2010 gần 2 triệu kWh [34]. Tuy đã chú ý cải tiến công nghệ sản xuất để đa dạng thêm sản phẩm như ắc quy khô, kín khí nhưng chất lượng vẫn chưa so sánh được với sản phẩm nhập ngoại và chủng loại còn rất hạn chế nên chưa thỏa mãn được nhu cầu rất phong phú của các ngành kinh tế và an ninh quốc phòng trong thời đại điện tử hóa, tự động hóa và điện khí hóa ngày nay.

2.3.2. Công nghệ chế tạo kim loại, luyện kim

Sản xuất các kim loại bằng công nghệ điện hóa (thủy luyện) có thể thực hiện được cho hầu hết các kim loại [35] của bảng hệ thống tuần hoàn là ưu điểm nổi bật so với công nghệ hòa luyện chủ yếu cho sắt thép. Ngoài ra phương pháp thủy luyện khá đơn giản lại cho hiệu suất cao và độ tinh khiết [36] của sản phẩm cao cũng như rất thuận tiện cho cả 2 quá trình điều chế và tinh luyện. Luyện kim điện hóa được thực hiện chủ yếu 2 môi trường dung dịch nước và chất điện li muối nóng chảy [37]. Điện phân các kim loại từ dung dịch nước phổ biến trên thế giới là: Zn, Cu, Sn, Sb, Pb, Cd, Au, Ag, Cu, ... Ngay cả các kim loại nhóm phóng xạ như Pu, U cũng được làm giàu bằng công nghệ điện hóa [38].

Ở nước ta trong những thập niên gần đây cũng đã triển khai công nghệ điện phân các kim loại ở các quy mô phân xưởng đến nhà máy như: Điện phân Zn, Sn, Pb ở Thái Nguyên, Cu ở Sinh Quyền [39].

Điện phân trong môi trường muối nóng chảy thường để điều chế các kim loại rất hoạt hóa [37] của các nhóm 1 như Li, Na, K; nhóm 2 như Be, Mg, Ca, Sr; nhóm 3 như Al, Sc; nhóm các kim loại chuyển tiếp và nguyên tố đất hiếm như: Ti, Zr, Nb, Ta. Sản xuất nhôm bằng công nghệ điện hóa điện phân Al_2O_3 trong cryolit đã làm cho giá nhôm trước đây hơn 100 năm còn đắt hơn vàng nay đã thành một nguyên liệu rất thông dụng cho nhiều ngành công nghiệp từ dân dụng đến hàng không, vũ trụ [40]. Với tiêu hao điện đã giảm khoảng 10 kWh/kg Al (lí thuyết 6,34 kWh/kg) và chiếm 30 % giá thành sản phẩm các trung tâm luyện nhôm đã chuyển từ Đức trước thế chiến thứ 2 sang Mỹ sau 1945 và sẽ đến những nơi có nguồn bôxít dồi dào và giá điện rẻ như từ nguồn thủy điện. Ngày nay hàng ngày thế giới [41] có thể sản xuất trung bình từ 64.400 tấn đến hơn 70.000 tấn, trong đó sản lượng nhôm của Trung Quốc đã chiếm hơn 40 % tổng sản lượng của toàn thế giới.

Nước ta có nguồn thủy điện và tài nguyên khá phong phú để phát triển công nghệ điện phân muối nóng chảy như quặng bôxít, titan điôxit, các nguyên tố đất hiếm và muối biển... để sản xuất các kim loại Al, Ti, Zr, Mg, Na,... Tuy nhiên công nghệ điện phân muối nóng chảy cũng cần chú ý đảm bảo môi trường và môi sinh để cho sự phát triển được bền vững.

2.3.3. Công nghệ sản xuất nguyên liệu, hóa chất

Bằng công nghệ điện hóa có thể sản xuất được nhiều hóa chất vô cơ [42] và hữu cơ [43]. Diễn hình của công nghệ điện hóa là công nghiệp điện phân NaCl [44] để sản xuất các hóa chất cơ bản NaOH, Cl_2 và HCl là những nguyên liệu rất quan trọng cho nhiều ngành công nghiệp khác [45] như hóa chất, nhựa, thủy tinh silicat, tẩy rửa, luyện kim. Nhiều hóa chất vô cơ là các chất oxy hóa mạnh như H_2O_2 , $KMnO_4$, MnO_2 , PbO_2 , $H_2S_2O_8$, $KClO_3$, $KClO_4$,... đều được sản xuất có hiệu quả [46] nhờ công nghệ điện hóa. Bằng quá trình phản ứng điện hóa trực tiếp hoặc gián tiếp [47] qua các sản phẩm trung gian trên điện cực đã làm phong phú và mở rộng khả năng sản xuất nhiều hóa chất hữu cơ [48], đặc biệt cho ngành dược [49].

Khả năng phản ứng (oxihóa-khử) của những hợp chất vô cơ và hữu cơ trên các điện cực cũng được sử dụng cho công nghệ xử lí ô nhiễm môi trường [50] rất có hiệu quả, đặc biệt cho môi trường nước [51] và ô nhiễm bởi các kim loại nặng. Sử dụng công nghệ điện li không gian điện cực hẹp có và không dùng màng ngăn các dung dịch anotlyt và catotlyt với nhiều nhóm gốc tự do giả bên có điện thế oxyhóa-khử mạnh đến ± 900 mV cũng đang được ứng dụng có hiệu quả trong xử lí các môi trường nước và khí [52 - 53].

2.3.4. Công nghệ bề mặt

Công nghệ điện hóa cũng tác động vào bề mặt vật liệu hoặc sản phẩm để biến đổi, cải thiện hoặc bổ sung những tính chất, chức năng tốt hơn [53] như: bền hóa học, bền cơ học, tăng độ cứng, độ bóng, khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt, chống thấm ướt,... Thực hiện phản ứng catốt tạo các lớp phủ kim loại lên bề mặt kim loại hoặc phi kim loại tạo nên ngành công nghiệp mạ điện đã được phát triển rất sớm [54]. Thực hiện quá trình anốt đối với các kim loại chủ yếu nhằm biến tính tạo thành các lớp oxit bền vững hơn còn thực hiện cả 2 quá trình tùy thuộc vào bản chất điện của hợp chất hữu cơ để tạo nên lớp phủ hữu cơ cao phân tử được gọi là sơn điện di [55]. Trên thế giới công nghệ điện hóa bề mặt, đặc biệt công nghệ mạ điện đã phát triển mạnh và đóng góp quan trọng để làm đẹp, làm bền các công trình văn hóa, các sản phẩm gia dụng và công nghiệp.

Ở nước ta công nghệ điện hóa bề mặt cũng được phát triển sớm để phục vụ cho công nghiệp cơ khí [57 - 58] nhằm góp phần tạo ra các sản phẩm đẹp, bền hơn đặc biệt bền ăn mòn trong môi trường nhiệt đới ẩm như các lớp mạ Cu, Ni, Cr, Au, Ag. Từ yêu cầu của thực tế sản xuất các công trình nghiên cứu về công nghệ điện hóa bề mặt cũng đã sớm được triển khai và chuyên giao công nghệ vào thực tiễn như chất làm bóng BK cho mạ niken [59], các dung dịch mạ ít độc, cho tốc độ cao, mạ không sử dụng bề mạ [60]. Giải thưởng KHCN nhà nước [61] cũng như nhiều giải thưởng KHCN cho những kết quả hoạt động của lĩnh vực này cũng chứng tỏ đóng góp của công nghệ điện hóa bề mặt cho hoạt động KHCN của đất nước.

3. BẢO VỆ KIM LOẠI

3.1. Cơ sở điện hóa

Về mặt nhiệt động học, hầu hết các kim loại không bền vững [62] do được chế tạo từ những hợp chất bền vững của chúng như các muối, oxit nên với các môi trường tiếp xúc kim loại dễ bị tác động và bị ăn mòn. Sự không đồng nhất của vật liệu kim loại về thành phần, cấu tạo và cấu trúc vi mô sẽ tạo nên vô vàn các cặp “vi pin điện hóa” trên bề mặt [63]. Khi tiếp xúc với môi trường nước, đất ẩm hoặc có ngưng tụ ẩm từ không khí trên bề mặt kim loại sẽ tạo thành môi trường điện li để các cặp “vi pin điện hóa” hoạt động trong đó anốt luôn là kim loại bị ăn mòn do quá trình hòa tan điện hóa:



Tùy thuộc vào tính chất của môi trường, các tạp chất trên bề mặt hoặc trong dung dịch điện li, quá trình catốt của cặp pin ăn mòn có thể là khử phân cực hiđrô, khử phân cực ôxy hòa tan hoặc khử phân cực các ion dương điện hơn ví dụ như đồng so với sắt theo các phản ứng điện cực tương ứng:



Với hệ nhiều phản ứng điện hóa trên bề mặt kim loại nên thế của các quá trình ăn mòn điện hóa là hỗn hợp của các thế điện cực [64]. Giá trị thế cân bằng của hỗn hợp [15] các thế điện cực cân bằng của hệ còn được gọi là thế ổn định [3] hoặc thế ăn mòn E_{am} [65] hoàn toàn khác thế cân bằng của một quá trình điện hóa của kim loại E_0 đã nêu tại bảng 2. Điều đó có nghĩa là tại thế ăn mòn so với thế cân bằng của quá trình hòa tan kim loại đã tạo nên sự phân cực cho quá trình hòa tan anốt kim loại. Tuy tổng dòng trên bề mặt bị triệt tiêu do hệ đạt cân bằng, song dòng anốt hòa

tan kim loại tương ứng với dòng cân bằng của hệ cũng được gọi là dòng ăn mòn $i_{\bar{a}m}$ theo các phương trình động học (42), (43) vẫn khác không và kim loại bị ăn mòn theo cơ chế điện hóa sẽ xảy ra liên tục khi vẫn tồn tại màng dung dịch điện li. Từ cơ sở điện hóa cho thấy nếu kim loại càng tinh khiết và đồng nhất cả về thành phần và cấu trúc thì sẽ không tồn tại các vi pin ăn mòn và thế ăn mòn $E_{\bar{a}m}$ nên kim loại đó sẽ không bị ăn mòn. Vùng bền vững ăn mòn của kim loại trong môi trường nước thường được xác định trên biểu đồ Pourbaix về sự phụ thuộc của thế điện cực kim loại vào pH của dung dịch.

Quá trình ăn mòn kim loại được phân loại theo cơ chế phản ứng [66] như: ăn mòn điện hóa trong môi trường ẩm, ăn mòn hóa học trong môi trường khô hoặc phân loại theo môi trường ăn mòn như: ăn mòn khí quyển, ăn mòn trong đất, ăn mòn trong nước, môi trường đô thị, môi trường biển [67], ăn mòn trong muối nóng chảy-nhiệt độ cao. Người ta cũng thường phân loại các quá trình ăn mòn theo hiện tượng như: ăn mòn đồng đều, ăn mòn điểm, ăn mòn biên hạt, ăn mòn chọn lọc, ăn mòn do tải. Các dạng ăn mòn khác nhau vừa gây tổn thất lượng kim loại nhưng nguy hiểm hơn là làm giảm các tính chất cơ, lí và độ bền của vật liệu.

Động học các phản ứng ăn mòn kim loại được xác định bằng tốc độ ăn mòn tính theo g/dm^2h hay $\mu m/năm$ hoặc mật độ dòng ăn mòn $i_{\bar{a}m}$ $\mu A/cm^2$. Việc xác định tốc độ ăn mòn $i_{\bar{a}m}$ bằng xây dựng đường cong phân cực: thế - mật độ dòng tương tự như các phương trình 45, 46 với phân cực là sự lệch thế khỏi thế ổn định hoặc $E_{\bar{a}m}$ và tại vùng phân cực nhỏ sự phụ thuộc là tuyến tính tuân theo phương trình Tafel với $lg i_{\bar{a}m}$ được xác định tại giao điểm giữa các nhánh đường phân cực và thế ăn mòn. Theo Wagner và Traud cũng như Stern và Geary [68] có thể xác định $i_{\bar{a}m}$ bằng điện trở phân cực:

$$i_{\bar{a}m} = \frac{1}{2,3\left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right)} \left(\frac{di}{dU}\right)_{i=0} = B \left(\frac{di}{dU}\right)_{i=0} \quad (53)$$

trong đó: $i_{\bar{a}m}$ là mật độ dòng ăn mòn, A/cm^2 ; b_a, b_c là hệ số Tafel; $\left(\frac{di}{dU}\right)_{i=0}$ là gradien của mật độ dòng - thế, $Acm^{-2}V^{-1}$.

Hiện tượng thụ động của kim loại là trạng thái đặc thù với tốc độ ăn mòn kim loại rất nhỏ và không tăng ($i_{\bar{a}m} = const$) khi phân cực biến đổi với khoảng thế lớn. Có nhiều lí thuyết giải thích về hiện tượng thụ động của kim loại như: lí thuyết tạo màng, lí thuyết hấp phụ, lí thuyết năng lượng bề mặt, lí thuyết lớp điện tích d chưa điền đầy,... nhưng mỗi lí thuyết cũng chỉ đúng cho một số trường hợp cụ thể.

3.2. Tác hại

Do kim loại là thành phần cấu thành của hầu hết các trang thiết bị, công trình của mọi ngành kinh tế và đời sống dân sinh nên ăn mòn kim loại gây tác hại rất to lớn cho các nền kinh tế thế giới. Theo thống kê [69] lượng kim loại mất đi do ăn mòn chiếm đến 15 % sản lượng kim loại hàng năm và chiếm từ 1 đến 5 % tổng sản phẩm quốc dân (GNP) của mỗi nước. Năm 1998 Mỹ mất đến 276 tỉ USD khoảng 3,2 % GNP do ăn mòn kim loại. Tác hại do ăn mòn kim loại không chỉ về số lượng kim loại và chi phí bảo vệ kim loại mà nguy hiểm hơn là làm giảm tuổi thọ, độ ổn định, độ chính xác của máy móc, trang thiết bị, đặc biệt sẽ cực kì nguy hiểm là nguyên nhân gây ra các vụ tai nạn đối với các trang thiết bị hiện đại như máy bay, tàu thủy, lò phản ứng hạt nhân hoặc các loại vũ khí, trang bị kĩ thuật quân sự.

Nước ta có khí hậu nhiệt đới nóng, ẩm cận biển với nhiệt độ trung bình hơn 30°C, thời gian ngưng tụ ẩm TOW [70] hơn 5000 h/năm [71], xóc nhiệt độ ngày - đêm lớn hơn 5°C và đang công nghiệp hóa với môi trường ngày càng ô nhiễm nên tốc độ ăn mòn điện hóa sẽ rất lớn và gây nhiều tác hại cho mọi lĩnh vực của kinh tế và an ninh quốc phòng. Ý thức được điều này nên thể hệ các chuyên gia điện hóa đầu tiên của nước ta vào những thập niên 60 - 70 đều có các đề tài bảo vệ luận án tiến sĩ về ăn mòn và bảo vệ kim loại tại các nước XHCN trước đây. Ngày nay hầu hết các trường đại học [72] và các viện nghiên cứu lớn, đầu ngành đều có tổ chức nghiên cứu và cố gắng triển khai áp dụng hoặc phát triển nhiều biện pháp chống ăn mòn kim loại để giảm thiệt hại do tác động của môi trường đến các ngành kinh tế trong thời kì công nghiệp hóa đất nước cũng như an ninh - quốc phòng.

3.3. Các phương pháp bảo vệ

Trên thế giới đã ứng dụng nhiều biện pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại từ tạo ra các loại hợp kim bền với ăn mòn kim loại chủ động tự bảo vệ trong môi trường tác động mà điển hình như các hệ thép không gỉ [73] đến các kĩ thuật hỗ trợ khác nhau làm giảm tác động môi trường như cô lập kim loại với môi trường bằng các lớp sơn phủ, sử dụng các chất ức chế, dùng các vật liệu ăn mòn hy sinh thay thế hoặc cung cấp nguồn điện để phân cực anốt cũng như loại bỏ các tác nhân ăn mòn trong môi trường như giảm độ ẩm,...

Nước ta tuy ngành luyện kim chưa triển khai sản xuất các loại hợp kim bền ăn mòn, song các đề tài nghiên cứu chế tạo thép không gỉ, thép CT-0 có hàm lượng các bon và silic cực thấp làm vật liệu để chế tạo nồi cho công nghệ nhúng kẽm nóng cột điện cao áp [74], tái chế hợp kim đồng kẽm [75] cũng đã góp phần vượt khó trong thời kì còn cấm vận để xây dựng các công trình kinh tế trọng điểm. Ngày nay các công trình khai thác và chế biến dầu khí trên biển và bờ biển; các công trình giao thông như cầu, tàu; các công trình xây dựng nhà máy, công xưởng, v.v... đều chú ý áp dụng các biện pháp chống ăn mòn kim loại nhập từ nước ngoài hoặc tự phát triển như các loại sơn hữu cơ - polime, vô cơ - silicat, protectơ, trạm catốt [76] cũng như ứng dụng các loại ức chế tổng hợp, tách chiết từ thực vật Việt Nam. Nhận biết được tác động ăn mòn to lớn của độ ẩm không khí, công nghệ không khí khô [77] tạo môi trường độ ẩm tối ưu 40-60% và điều khiển ổn định cũng đã thành chỉ lệnh để bảo quản hiệu quả vũ khí trang bị kĩ thuật quân sự.

4. MỘT SỐ HƯỚNG CÔNG NGHỆ ĐIỆN HÓA HIỆN ĐẠI

4.1. Công nghệ nano điện hóa

Công nghệ điện hóa với cơ sở lí thuyết đã trình bày có thể biến đổi trạng thái vật liệu từ vĩ mô đến vi mô dạng ion, phân tử và ngược lại [78] nên hoàn toàn có thể tham gia vào các quá trình: thiết kế, phân tích, chế tạo và ứng dụng các cấu trúc, thiết bị bằng việc điều khiển [79] hình dáng, kích thước về vùng nano mét của công nghệ nano [80, 81]. Thực hiện quá trình catốt kết tủa các kim loại từ ion theo kiểu “Bottom up”, có thể điều khiển đến vùng kích thước nano mét 1 chiều dạng màng mỏng [82] đơn lớp hoặc đa lớp xen kẽ nhờ kĩ thuật xung [83] cũng như kết tủa kim loại vào các lỗ nano để tạo dạng nano 2 chiều như dây, ống [84] hoặc đưa các hạt trợ nano vào lớp mạ [85] thành vật liệu nano composit. Với công nghệ mạ nano có thể chế tạo được các lớp mạ chức năng rất phong phú như: tạo bề mặt xúc tác quá trình oxihóa nhiên liệu nhiệt độ thấp [86], bề mặt tự rửa sạch theo hiệu ứng siêu kỵ nước “lá sen” [87], bề mặt bền hóa, bền mài mòn [88] và ăn mòn [89].

Thực hiện quá trình hòa tan anốt như “Top down” để phân nhỏ vật liệu kim loại và điều khiển đến vùng nano [90]. Kết hợp đồng thời các quá trình anốt với catốt hoặc quá trình điện hóa với quá trình hóa học [91] hoặc các hiệu ứng vật lý như siêu âm, tia gamma, laser [92, 93] sẽ tạo thêm nhiều khả năng để điều khiển quá trình tổng hợp các dạng vật liệu nano không chiều như dung dịch keo các kim loại Ag, Au, Cu, Pt [94].

4.2. Công nghệ điện hóa plasma

Dạng vật chất plasma có trên bề mặt mặt trời và ngoài vũ trụ cũng có thể tạo được bằng công nghệ điện hóa khi thực hiện quá trình “plasma electrolysis” [95, 96] ở các giá trị điện thế cao [97]. Các phản ứng điện cực tại các điện áp cao ngoài phần tuân theo định luật Faraday còn có phản ứng “không Faraday” [98] do tác động của sự xuất hiện trạng thái plasma từ dòng điện từ trong vùng điện trường và từ trường mạnh trên bề mặt các điện cực [99]. Quá trình “plasma electrolysis” làm phân hủy nước cực mạnh thành H_2 , O_2 và H_2O lớn hơn gấp 80 lần [100] so với quá trình điện phân nước thông thường tạo khí H_2 . Điều đó hứa hẹn khả năng biến nước thành nguồn mang năng lượng tiềm năng nhất cho quá trình sản xuất điện của pin nhiên liệu hiđrô cũng như cho nền kinh tế hiđrô trong tương lai. Với quá trình điện hóa điện thế cao dung dịch nano kim loại [101] đặc biệt dung dịch nano bạc tinh khiết [102, 103] có khả năng diệt khuẩn đặc biệt tốt đã và đang được nghiên cứu chế tạo [104] và ứng dụng [105, 106]. Bên cạnh đó hiệu ứng huỳnh quang điện hóa cũng như vật liệu phát huỳnh quang của dung dịch nano kim loại cũng được chú ý khảo sát [107].

5. KẾT LUẬN

Công nghệ điện hóa là lĩnh vực chuyển đổi qua lại giữa 2 dạng năng lượng điện và hóa học nên có cơ sở lý thuyết về nhiệt động và động học của hóa học và điện với các đại lượng thế điện cực và mật độ dòng để tạo dựng các quân hệ và những quy luật về cấu tạo dung dịch điện li, cấu tạo lớp điện kép đến động học các phản ứng điện cực.

Công nghệ điện hóa được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất và đời sống tạo nên những vật liệu và công nghệ đa dạng góp phần cho sự phát triển phong phú của nhiều ngành kinh tế của xã hội.

Công nghệ điện hóa cũng tạo nền tảng cơ sở để nghiên cứu ăn mòn và bảo vệ kim loại cũng như công nghệ và vật liệu nano và điện hóa plasma hiện đại góp phần tăng chất và lượng các sản phẩm xã hội.

Từ các hoạt động nghiên cứu khoa học, giảng dạy và triển khai ứng dụng công nghệ điện hóa và bảo vệ kim loại vào thực tiễn đất nước, đội ngũ cán bộ chuyên môn điện hóa nước nhà được đào tạo cơ bản ở nước ngoài từ 1962 với GS TS Nguyễn Quý đến tự đào tạo trong nước bắt đầu từ 1981 với PGS. TS. Nguyễn Minh Hoàng đã lớn mạnh về lượng và chất cũng như mở rộng hoạt động đến các vùng, miền, lĩnh vực khác nhau đã và đang góp phần truyền bá và phát triển kiến thức chuyên môn cũng như tạo ra ngày càng nhiều sản phẩm xã hội tạo nên những đóng góp có ý nghĩa cho sự phát triển của nền kinh tế đất nước.

Lời cảm ơn. Tác giả xin cảm ơn quỹ NAFOSTED tạo điều kiện thực hiện đề tài mã số 104.03-2010.33

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dunsch L. - Geschichte der Elektrochemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985.

2. Измайлов Н. А. - Электрохимия Растворов, Издательство Харьковского Университета, Харьков, 1959.
3. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. - Кинетика Электродных Процессов, Издательство “Московского Университета”, 1952
4. Erdey-Grúz T., - Die chemischen Quellen der Energie, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.
5. Bogenschütz A. F., Krusenmark W. - Elektrochemische Bauelemente, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
6. Kuhn A. T. - Industrial electrochemical processes, Elsevier publishers company, Amsterdam-London-New York, 1971.
7. Strafford K. N., Datta P. K., Googan C. G. - Coatings and Surface Treatment for Corrosion and Wear Resistance, Institution of Corrosion Science and Technology/Ellis Horwood Limited Publishers, Birmingham, 1984.
8. Rao C. N. R., Müller A., Cheetham A. K. - The Chemistry of Nanomaterials, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA (G. Hodes: Electrochemistry of Nanomaterials, S. Devarajan and S. Samparh: Electrochemistry with Nanoparticles, P. V. Kamat: Electrochemistry nanoassemblies), 2004.
9. Vũ Đình Cự, Nguyễn Xuân Chánh - Công nghệ nano, điều khiển đến từng phân tử nguyên tử, NXB Khoa học & kĩ thuật Hà Nội, 2004.
10. Alkire R. C., Kolb D. M., Lipkowski J., Ross P. N. - Advance in Electrochemical Science and Engineering, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2008.
11. G. Ackermann, W. Jugelt, H. H. Möbius, H. D. Suschke, G. Werner - Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
12. Скорчелети В. В. - Теоретическая Электрохимия, Издательство “Химия”, Ленинград, 1969.
13. Антропов Л. И. - Теоретическая Электрохимия, Издательство “Высшая Школа”, Москва, 1978.
14. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. - Введение в Электрохимическую Кинетику, Издательство “Высшая Школа”, Москва, 1975.
15. Schwabe K. - Elektrochemie, Band 2, Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
16. Bockris J. O'M., Redd A. K. N. - Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1970.
17. Gileadi E., Kirowa-Eisner E., Penciner J. - Interfacial Electrochemistry, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts USA, 1975.
18. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. - Основы Теоретической Электрохимии, Издательство “Высшая Школа”, Москва, 1978.
19. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. - Теоретическая Электрохимия, Издательство “Химия”, Ленинград, 1981.
20. Erdey-Grúz T. - Kinetics of electrode processes, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972.
21. Gustav Kortüm - Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Germany, 1972

22. Forker W. - Elektrochemische Kinetik, Akademie-Verlag, Berlin, 1966.
23. Pickett D. J. - Electrochemical reactor design, Elsevier scientific publishing company, Amsterdam-Oxford-New York, 1977.
24. Franke L., Hertwig K., Kardos J., Wiesener K. - Elektrochemische Technologie und Verfahrenstechnik, Akademie-Verlag, Berlin, 1984.
25. Yeager E. - Techniques of electrochemistry, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, 1988.
26. Dunsch L. - Vom Ion zur Electrode, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983.
27. Marcus P., Mansfeld F. - Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, CRC Press-Taylor&Francis Group, 2006
28. Wiesener K., Garche J., Schneider W. - Elektrochemische Stromquellen, Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
29. Wiesener K., Anderen U. - Fertigung und Wartung von galvanischen Elementen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1976.
30. Романов В. В., Хашев Ю. М. - Химические Источники Тока, Издательство "Советское Радио", Москва, 1978.
31. Vielstich W. - Brennstoffelemente, Verlag Chemie. GmbH, Weinheim, 1965.
32. Sturm F. V. - Elektrochemische Stromerzeugung, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
33. Euler K. J. - Batterien und Brennstoffzellen, Berlin, 1982.
34. Trần Đăng Thái - Quy hoạch phát triển ngành công nghiệp hóa chất Việt Nam đến 2020 có tính đến năm 2030, Bộ Công Thương, Tập đoàn Hóa chất Việt Nam, 2011.
35. Heinz F. - Erzeugung von NE-Metallen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978.
36. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Tiến Cường - Kỹ nghệ vàng bạc, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1990.
37. Hartmut Wendt, Hubert Goldacker - Electrochemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KgaA, Weinheim, 2005.
38. Cowley W. E. - Molten Salt Technology, Plenum Press, New York, 1982.
39. Đinh Tiến Thịnh - Tối ưu hóa quá trình tinh luyện thiếc, Luận án Tiến sĩ, ĐHBK Hà Nội, 2008.
40. Haupin W. E., Frank W. B. - Electrometallurgy of Aluminum, Compr. Treatise Electrochem. **2** (1981) 301-325.
41. Habashi F. - A Short history of Hydrometallurgy, Hydrometallurgy **79** (2005) 15-22.
42. Pletcher D., Walsh F. C. - Industrial Electrochemistry, Blackie academic & professional, London-New York-Tokyo, 1993.
43. Volke J., Liska F. - Electrochemistry in organic synthesis, Springer Verlag, 1994.
44. Moorhouse J. - Modern Chlor-Alkali Technology, Society of Chemical Industry, SCI, Blackwell Science, Vol. 8, 2001.
45. O'Brien T. F., Bommaraju T. V., Hine F. - Handbook of Chlor-Alkali Technology, Springer, 2005.

46. Fry A. J. - Synthetic organic electrochemistry, Haper Row Publischer, New York – London, 1972.
47. Beck F. - Electroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen, Verlag Chemie, Berlin, 1975.
48. Torii S. - Recent advances in electroorganic synthesis, Kodamsha-Elseier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1987.
49. Lund H., Hammerich O. - Organic Electrochemistry, Marcel Dekker, Inc. New York – Basel, 1991.
50. Sequeira C. A. C. - Environmental oriented electrochemistry, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1994.
51. Võ Thành Vinh, Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Văn Minh, Nguyễn Tuấn Phương - Nghiên cứu quá trình tiêu hủy thuốc bảo vệ thực vật dimethioat bằng phương pháp oxihóa điện hóa, Tạp chí KH&CN **40** (1) (2002) 45-49
52. Tomilov A. P. - Electrochemical Activation: A new Trend in Applied Electrochemistry, J. Zhizn & Bezepastnost, (Life and Safety, rus.) (3) (2002) 302-307.
53. Nguyễn Đức Hùng, Trần Thị Thanh Hương, Nguyễn Duy Kết, Nguyễn Thanh Hải - Điện cực RuO₂ tái chế ứng dụng chế tạo dung dịch hoạt hóa điện hóa xử lí môi trường, Tạp chí Hóa học **47** (5A) (2009) 186-192.
54. Strauch A. - Lehrbuch für Galvaniseure, Deutsche Verlag, Leipzig, 1977.
55. Nguyễn Đức Hùng - Kỹ thuật mạ, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, Tái bản 2000, NXB Thanh niên, 1989.
56. W. Machu - Electrotauchlackierung, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
57. Nguyễn Đức Hùng - Sổ tay mạ, nhúng, phun, NXB KH&KT Hà Nội, 1992, Tái bản 2001.
58. Nguyễn Khương - Những quy trình kỹ thuật mạ kim loại và hợp kim, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 1997.
59. Trần Minh Hoàng - Phương pháp thiết kế xưởng mạ điện, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2001.
60. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Duy Kết - Công nghệ mạ điện hóa không bể mạ, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **44** (2) (2006) 70-75.
61. Giải thưởng Nhà nước về Khoa học và Công nghệ: “Phát triển và đổi mới công nghệ mạ, nhúng kẽm bảo vệ chống ăn mòn các kết cấu thép trong môi trường khí quyển Việt Nam”, QĐ số 972/2005/QĐ-CTN, Chủ tịch nước Trần Đức Lương đã ký 30/08/2005.
62. Kaesche H. - Die Korrosion der Metalle, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1979.
63. Roberge P. R.- Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York-Lodon... Tokyo-Toronto, 2000.
64. Тимонин В. А. - Коррозионная Стойкость Оборудования Химических Производств, Издательство “Химия”, Ленинград, 1988.
65. Ullmann - Encyclopaedia of Industrials Chemistry: L. J. Durney,...Electrochemical and Chemical Deposition; H. Wendt,... Electrochemistry; H. Gräfen,..Corrosion, Wiley.VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2005.

66. Schweitzer P. A. - Encyclopedia of Corrosion Technology, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, 2004.
67. Schumacher M. - Seawater Corrosion Handbook, Noyes Data Corporation, USA, 1979.
68. D. Talbot, J. Talbot - Corrosion Science and Technology, CRC Press, Boca Raton... New York-London, 1998.
69. Schweitzer P. A. - Fundamentals of Metallic Corrosion-Atmospheric and Media Corrosion of Metals, CRC Press-Taylor&Francis Group, 2007.
70. Dean S. W., Hernandez-Ducque Delgadillo G., Bushman J. B. - Marine Corrosion in Tropical Environments, ASTM Stock Number: STP 1399, USA, 2000.
71. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Minh Thái - Kỹ thuật xử lý không khí ẩm, NXB KH&KT Hà Nội, 2007.
72. Schultze W. A., Phan Lương Cẩm - Ăn mòn và bảo vệ kim loại, Trường ĐHBK-Hà Nội-Trường ĐHKT Delft - Hà Lan, 1985.
73. Cobb, Harold M. - The History of Stainless Steel, ASM International, 2010.
74. Nguyễn Đức Hùng - Sổ tay mạ, nhúng, phun, NXB KH&KT Hà Nội, 1992.
75. Maaß P., Peißker P. - Korrosionsschutz – Oberflächen – Vorbehandlung und metallische Beschichtung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982.
76. Davis J. R. - Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance, ASM International, USA, 2001.
77. Perez N. - Electrochemistry and Corrosion Science, Kluwer Academic Publishers, New York-Boston-London-Moscow, 2004.
78. Loen W. J., Plieth W. - Electrochemical Nanotechnology, Wiley-VCH, Weinheim-New York-Singapore-Toronto, 1998.
79. Trương Văn Tân - Khoa học và Công nghệ nano, NXB Tri thức, Hà Nội, 2009.
80. Rao C. N. R., Müller A., Cheetham A. K. - Nanomaterials Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2007.
81. Bard A. J., Faulkner L. R. - Electrochemical Methods, Fundamentals and Application, John Wiley & Sons, INC. New York- Chichester-Weinheim-Bresbone-Singapore-Toronto, 2001.
82. Brune H., Ernst H., Grunwald A., Grünwald W., Hofmann H., Krug H., Janich P., Mayor M., Rathgeber W., Schmid G., Simon U., Vogel V., Wyrwa D. - Nanotechnology-Assessment and Perspectives, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
83. Ljevardi S. A., Shahrabi T. - Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite, Applied Surface Science **256** (2010) 6775-6781
84. Nguyễn Đức Hùng, Ngô Hoàng Giang, Nguyễn Duy Kết - Công nghệ kết tủa lắng động điện hóa bằng dòng xung chế tạo sợi nano đồng và composit Ni-SiC, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **46** (4) ((2008) 93-98.
85. Spanou S. - Ni/nano TiO₂ composite electrodeposits: Textural and Structural modifications, Electrochimica Acta **54** (9) (2009) 2547-2555.

86. Nguyễn Đức Hùng, Đào Khánh Dur, Phạm Xuân Điệp - Mạ niken nano composít CeO₂ cho hộp xúc tác khí thải động cơ, Tạp chí KH&CN ĐHQG TP HCM **14** (1) (2011) 55-62.
87. Xi W., Qiao Z., Zhu C., Jia A., Li M. - The preparation of lotus-like super-hydrophobic copper surfaces by electroplating, *Applied Surface Science* **255** (2009) 4836-4839.
88. Xue Y. J., Jia X. Z., Zhou Y. W., W. Ma, Li J. S. - Tribological performance of Ni-CeO₂ composite coating, *Surface & Coatings Technology* **200** (2006) 5677-5681.
89. Feil F., Fürbeth W., Schütze M. - Nanoparticle based inorganic coatings for corrosion protection of magnesium alloys, *Surface Engineering* **24** (3) (2008) 198.
90. Champion Y., Fecht H. J. - Nano-Architected and Nanostructured Materials-Fabrication, Control and Properties, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2004.
91. Tseng K. H., Chen Y. C., Shyue J. J. - Continuous synthesis of colloidal silver nanoparticles by electrochemical discharge in aqueous solutions, *J. Nanopart Res.* (2010) DOI 10. 1007/s 11051-9937-y, Springer Science + Business Media B.V.
92. Patel K., Kapoor S., Dave D. P., and Mukherjee T. - Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating, *J. Chem. Sci.* **117** (1) (2005) 53-60.
93. Bui Duy Du, Dang Van Phu, Nguyen Ngoc Duy, Nguyen Thi Kim Lan, Vo Thi Kim Lang, Ngo Vo Ke Thanh, Nguyen Thi Phuong Phong, Nguyen Quoc Hien - Preparation of colloidal silver nanoparticles in poly (N-vinylpyrrolidone by γ -irradiation, *Journal of Experimental Nanoscience* **3** (3) (2008) 2007-2013.
94. Bian F., Zhang X. Z., Wang Z. H., Wu Q., Hu H., Xu J. J. - Preparation and size characterization of silver nanoparticles produced by Femtosecond laser ablation in water, *Chin. Phys. Letter* **25** (12) (2008) 4463-4465.
95. Sengupta S. K., Singh O. P. - Contact glow discharge electrolysis: a study of its chemical yields in aqueous inert-type electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **369** (1994) 113-120
96. Toriyabe Y., Watanabe S., Yatsu S., Shibayama T., Mizuno T. - Controlled formation of metallic nanoball during plasma electrolysis, *Applied Physics Letters* **91** (2007) 041501
97. Xia Y., Halas N. J. - Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures, *MRS Bulletin* **30** (2005) 338-348.
98. Sengupta S. K., Singh R., Srivastava A. K. - A. Study on the Origin of Nonfaradaic Behavior of Anodic Contact Glow Discharge Electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* **145** (7) (1998) 2209-2213.
99. Richmonds C. and Sankaran R. M. - Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations, *Applied physics Letters* **93** (2008) 131501.
100. Mizuno T., Akimoto T., Ohmori T. - Confirmation of anomalous hydrogen generation by plasma electrolysis, 4th. Meeting of Japan CF Reasearch Society, 2003.
101. Nguyen Duc Hung, Nguyen Minh Thuy, Do Thanh Tuan - Nano copper solution formed by anodic dissolution process under high voltage, Proceedings of the 3rd. international worschop on nanotechnology and application, November, 10-12, Vung Tau, Vietnam, 2011.

102. Tien D. C., Liao C. Y., Huang J. C., Tseng K. H., Lung J. K., Tsung T. T., Kao W. S., Tsai T. H., Cheng T. W., Yu B. S., Lin H. M., Srobinski L. - Novel technique for preparing a nano-silver water suspension by the ARC-discharge method, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18** (2008) 750-756.
103. Hwang K. Y. - Method for producing nano silver on large scale, US Patent No.: US 2006/0278534 A1, 2006.
104. Morones J. R., Elechiguerra J. L., Camacho L. et al - The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology* **16** (2005) 2346-2353.
105. Pedersen G., Hegde B. M. - Silver sol completely Removes Malaria Parasites from the Blood of Human Subjects Infected with Malaria in an Average of Five Days: A Review of Four Randomized, Multi-Centered, Clinical Studies Performed In Africa, *The Indian Practitioner, A Monthly Journal Devoted to Medicine, Surgery and Public Health* **63** (9) (2010) 567-574.
106. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Tiến Dũng, Mai Văn Phước, Nguyễn Minh Thùy - Điều chế dung dịch nano bạc điện hóa bằng công nghệ siêu cao áp để diệt khuẩn, *Tạp chí Kỹ thuật và Trang bị* **5** (140) (2012) 43-46.
107. Smitha S. L., Nissamudeen K. M., Philip D., Gopchandran K. G. - Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles, *Spectrochimica Acta, Part A* **71** (2008) 186-190.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY AND METAL PROTECTION

Nguyen Duc Hung

Institute for Chemistry and Materials

Email: *nguyenduchung1946@gmail.com*

Electrochemical technology based on the theoretical laws on energy conversion between chemical and electrical one with typical parameters as current density and potentials. It has wide application in the industrial sector such as energy store and fuel cells, non-ferrous metallurgy, chemical and drug manufacturing, corrosion and metal protection. The recent researches on electrochemical technologies turn to be related with nano-electrochemistry and plasma electrolysis, which show up to be promising for new applications in the near future.

Keywords: electrochemical technology, metal protection, nano-electrochemistry, plasma electrolysis