

TaiLieu.vn

Phần 2.
CƠ SỞ HÓA HỌC ỨNG DỤNG

Chương 4.

NGUỒN ĐIỆN HÓA HỌC - ỨNG DỤNG CỦA ĐIỆN PHÂN (MẠ ĐIỆN)

4.1. MỘT SỐ NGUỒN ĐIỆN HÓA HỌC CƠ BẢN

4.1.1. Đại cương về nguồn điện hóa học

4.1.1.1. Một số khái niệm:

a) *Nguồn dòng là nguồn luôn cấp ra một dòng điện không đổi không phụ thuộc tải hay không phụ thuộc dòng điện chạy qua.*

Nguồn dòng lấy dòng điện làm chuẩn, điện áp phụ thuộc vào tải. Nguồn dòng ngược với nguồn điện thế thường dùng, được dùng trong các ứng dụng có yêu cầu làm ổn định dòng điện qua tải mà tải này có điện trở thay đổi trong phạm vi cho phép, đặc trưng cho khả năng của nguồn điện tạo nên và duy trì một nguồn điện cung cấp cho mạch ngoài.

Ví dụ: Đường dây điện thoại ngoài tính năng truyền dẫn tín hiệu thoại còn có chức năng cung cấp nguồn cho máy điện thoại hoạt động (khi gác máy, điện trở tải vô cùng lớn, dòng bằng không, khi nhấc máy, điện trở tải nằm trong phạm vi cho phép dòng qua tải, điện thế giữa hai đầu dây thay đổi tùy theo điện trở của máy điện thoại nhưng dòng qua máy luôn ổn định), nguồn điện lưới, pin... Nguồn dòng ứng dụng cho các thiết bị đo lường, tùy theo mạch mà có thể có nguồn dòng ổn định trong một khoảng cho phép nào đó và cho dòng ra ổn định, không thay đổi; Nguồn dòng phụ thuộc cho dòng ra tỉ lệ với một áp điều khiển đầu vào.

b) Nguồn áp là mạch được tạo ra để cung cấp một điện áp không phụ thuộc tải (không phụ thuộc dòng điện chạy qua) như nguồn điện lưới, pin, các mạch nguồn cơ bản...

Tùy theo yêu cầu mạch ứng dụng mà loại nguồn áp được sử dụng là nguồn áp cố định hay nguồn áp phụ thuộc.

Sự khác nhau giữa nguồn dòng và nguồn áp: nguồn dòng (lý tưởng) có trở kháng nguồn bằng 0Ω (thực tế là dưới 1Ω) và nguồn áp thì ngược lại: có trở kháng nguồn lớn (lý tưởng). Nguồn dòng là nguồn tạo ra dòng điện không đổi còn nguồn áp được hiểu là nguồn tạo ra thế không đổi. Tuy nhiên, dòng được sinh ra do áp, dòng và áp ảnh hưởng lẫn nhau nên rất khó tạo được nguồn dòng và nguồn áp giống như

lý thuyết. Người ta chỉ tạo được nguồn dòng ít thay đổi khi có sự thay đổi áp và nguồn áp ít thay đổi khi có sự thay đổi dòng. Nguồn áp là nguồn có điện áp không thay đổi bất chấp sự thay đổi của tải, khi thay đổi tải trong trường hợp này thì áp không thay đổi nhưng dòng lại thay đổi tuân theo định luật Ohm. Tóm lại, nguồn nào có tổng trở ra rất lớn so với tổng trở tải thì xem đó là nguồn dòng; nguồn nào có tổng trở ra rất thấp so với tổng trở tải sẽ được coi là nguồn áp.

Dòng điện (hay cường độ dòng điện) là sự dịch chuyển có hướng của các hạt mang điện tích. Dòng điện chỉ sinh ra khi và chỉ khi có đủ các yếu tố gồm: nguồn điện (hiệu điện thế); dây dẫn và phụ tải (vật tiêu thụ điện). Dòng điện được đo bằng ampe kể có đơn vị là Ampe (A) trong mạch điện là dòng điện sinh ra do phụ tải, và dòng điện lớn nhất của phụ tải không được phép vượt quá dòng điện của nguồn điện. Do vậy khi mắc vôn kế phải mắc nối tiếp với phụ tải còn vôn kế mắc song song với nguồn điện.

c) Nguồn dòng hóa học là một thiết bị mà ở đó năng lượng của phản ứng hóa học sinh ra dòng điện (hóa năng trực tiếp chuyển thành điện năng). Nguồn dòng hóa học bao gồm một hoặc một số pin đơn vị (còn gọi là pin cơ sở hay nguyên tố galvanic). Do thế của các nguyên tố galvanic không cao (dao động từ 0,5÷4V) nên người ta thường ghép nối tiếp chúng lại thành bộ nguồn dòng – còn gọi là acqui.

4.1.1.2. Cấu tạo của nguồn điện hóa học

Nguồn điện hóa học còn gọi là mạch điện hóa là thiết bị được cấu tạo gồm 2 điện cực có thể khác nhau và có thể xảy ra quá trình phóng và nạp điện:

+ Ở mạch ngoài dòng đi từ cực dương sang cực âm – nghĩa là diễn ra sự phóng điện của nguồn. Khi đó nguồn sẽ cung cấp năng lượng cho mạch ngoài;

+ Dòng điện đi theo hướng ngược lại (do tác dụng của thế của mạch ngoài) – nghĩa là diễn ra sự tích điện của thiết bị. Khi đó nguồn dòng sẽ được nạp điện – diễn ra sự chuyển hóa điện năng thành hóa năng (giống như quá trình điện phân).

Anôt và catôt trong nguồn dòng hóa học:

+ Anôt là điện cực mà ở đó xảy ra quá trình oxi hóa (nhường e) dẫn tới dòng điện chuyển từ ngoài vào chất điện li.

+ Catôt là điện cực còn lại xảy ra quá trình khử (nhận e).

Khi nguồn phóng điện thì cực âm gọi là anôt, cực dương gọi là catôt.

Khi nguồn nạp điện (tích điện) thì nguồn hoạt động như bình điện phân.

4.1.1.3. Phân loại

Dựa vào nguyên tắc làm việc, nguồn điện hóa học được chia thành một số loại chính sau:

+ Nguồn điện sơ cấp: nguyên tố galvanic hay pin là nguồn dòng chỉ hoạt động một lần, hỏng sẽ bỏ⁴¹; ví dụ pin Volta, pin Leclanché...

+ Nguồn điện thứ cấp (như ắc quy⁴² và pin sạc): là nguồn điện hóa học hoạt động được nhiều lần, sau khi phóng điện có thể tích điện lại bằng cách cho một dòng điện một chiều từ nguồn bên ngoài đi theo hướng ngược lại, ở đó các chất sản phẩm của phản ứng tạo thành khi ắc quy phóng điện sẽ tác dụng với nhau tạo ra chất ban đầu. Vậy, ắc quy là thiết bị có khả năng nhận năng lượng từ nguồn bên ngoài và tích lại dưới dạng năng lượng hóa học và khi phóng điện thì năng lượng lại quay lại tiêu thụ.

+ Nguồn điện liên tục, ví dụ pin nhiên liệu.

4.1.2. Một số loại nguồn điện hóa học thông dụng

4.1.2.1. Pin

a. Khái niệm

Pin là dụng cụ dùng để chuyển hóa năng lượng của phản ứng hóa học thành điện năng.

b. Phân loại: Tùy theo giá trị và đặc tính sử dụng mà người ta sử dụng pin dùng 1 lần hay pin sạc (pin dùng nhiều lần).

c. Một số loại pin thường gặp:

+ Pin điện hóa Zinc-carbon: như pin con thỏ, pin panasonic, pin sony (chèn hình ảnh chụp các loại pin này);

Các loại pin này thường có giá thành rẻ, thường được dùng cho các thiết bị tiêu thụ ít điện năng như điều khiển (ti vi, quạt...), đèn pin, đồ chơi, đồng hồ treo tường... Chúng có điện trở trong lớn nên không nên sử dụng cho các thiết bị như

⁴¹ Do trong pin chỉ một lượng xác định chất tham gia phản ứng có trong pin, khi chúng phản ứng hết hoặc gần hết thì nguyên tố sơ cấp này hết khả năng làm việc. Kiến thức về pin đã được đề cập rất cơ bản ở Phần I, ở phần một số nguồn dòng hóa học phổ biến không nhắc lại về pin.

⁴² Một số tài liệu còn gọi là nguyên tố thứ cấp – là những nguyên tố hoạt động được nhiều lần.

máy ảnh, camera, ... và nên kiểm tra pin thường xuyên tránh gây bị cháy dẫn tới hư hỏng thiết bị sử dụng pin đó.

+ Pin điện hóa Alkaline (pin kiềm): như pin của hãng Duracell, Panasonic, Maxcell (~~chèn ảnh~~)...

Những loại pin phổ biến như: pin AA (pin tiểu); pin AAA (pin đũa), pin C (pin trung), pin D (pin đại).; Pin AA/AAA thường có dung lượng từ 2700-3000mAh và hiệu điện thế 1,5V; tùy theo sự an toàn của pin mà chúng có giá thành khác nhau.

+ Ngoài ra còn phải kể đến pin oxit bạc: loại pin này thường có hình cúc và chỉ sử dụng cho những thiết bị đắt tiền như máy ảnh, máy trợ thính, đồng hồ đeo tay... vì giá của loại pin này cũng đắt và khi hết hoạt động không bị cháy thối như các loại pin trên.

Hiện nay ngoài loại pin dùng 1 lần còn có pin dùng nhiều lần (pin sạc) như pin điện thoại di động, pin máy tính xách tay hay hầu hết các thiết bị điện tử như:

+ pin Lithium ion: Khi sạc pin thì nguồn điện sẽ đẩy lùi các ion từ catot (làm từ lithium) sang anot và lưu trữ lại tại anot, khi pin hoạt động sẽ xảy ra theo chiều ngược lại.

+ pin lithium polime: trong đó chất điện phân dạng lỏng được thay thế bằng polime khô kẹp giữa 2 điện cực trong pin và cho phép trao đổi ion.

4.1.2.2. Ắc qui

a. Khái niệm:

Ắc qui là một loại thiết bị tích lũy điện năng, các phản ứng hóa học là nguyên nhân sản sinh ra nguồn năng lượng dự trữ của ắc qui.

b. Phân loại ắc qui:

Có nhiều loại ắc qui khác nhau tùy theo mục đích sử dụng và công dụng của chúng. Một số loại ắc qui phổ biến gồm:

*) **Ắc qui nước** (còn gọi là ắc qui "châm nước"): Là loại ắc qui axit chì, thường xuyên phải bổ sung nước cất (bảo dưỡng) trong quá trình sử dụng mỗi khi ắc qui gần bị cạn dung dịch axit bên trong. Nếu không thêm nước kịp thời ắc qui sẽ mất khả năng tích và phóng điện, thậm chí sẽ bị phồng hoặc hỏng. Với loại ắc qui này, trong quá trình nạp điện thường bốc mùi khó chịu, khi để sai vị trí (ngiêng, sấp...) dung dịch trong ắc qui sẽ chảy ra ngoài... ảnh hưởng xấu tới sức khỏe con người và môi trường.

Vì vậy, loại ắcqui này thường được sử dụng trong các môi trường ngoài trời như dùng để khởi động động cơ, máy phát, xe tải, ô tô, xe điện...

***) Ắcqui kín khí:** Thực chất loại ắcqui này cũng chính là ắcqui axit chì (ắcqui nước) - một số người thường nhầm gọi là ắcqui "khô". Khi đặt ắcqui theo các vị trí sấp, ngửa, nghiêng thì axit vẫn không thoát ra ngoài mặc dù ắcqui vẫn có dung dịch axit bên trong. Ắcqui loại này được "đóng gói" theo công nghệ kín - nghĩa là trên mỗi nút của mỗi cell, nó được đóng thêm một đầu chụp bịt kín không cho axit và hơi thoát ra ngoài và khắc phục tình trạng bốc hơi khi sạc ảnh hưởng xấu tới sức khỏe người dùng. Sau khoảng 3 hoặc 4 năm (nếu sử dụng trong môi trường nhiệt độ thấp) sử dụng thì dung dịch trong ắcqui sẽ cạn và ắcqui không còn khả năng tích điện cũng như duy trì dòng phóng nữa, lúc này phải thay thế cái mới. Loại ắcqui này không để thoát khí cũng như dung dịch ra ngoài.

Hai cực dương âm của ắcqui được thiết kế rất mạnh vì được dùng cho những môi trường cần dòng phóng ổn định và duy trì dòng phóng trong một khoảng thời gian dài. Dòng sản phẩm này được thiết kế rất đa dạng cho nhiều mục đích khác nhau.

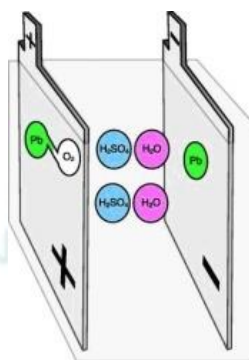
***) Ắcqui khô (còn gọi là ắcqui gel):** Là loại ắcqui được cấu tạo mà bên trong không dùng dung dịch axit sunfuric mà là gel axit – có tác dụng làm giảm tiến độ ăn mòn trong quá trình vận hành của ắcqui do đó tuổi thọ cũng được tăng lên tương ứng. Sản phẩm này được thiết kế đặc thù cho ngành hàng không, ngành viễn thông, hoặc những nơi cần sự ổn định cao nhất, loại ắcqui này thường có giá thành rất cao. Một số loại ắcqui khô khác như: pin điện thoại, pin laptop...

Tóm lại, có nhiều cách gọi như: ắcqui nước, ắcqui axit, ắcqui axit kiểu hở, ắcqui kín khí, ắcqui không cần bảo dưỡng, ắcqui khô, ắcqui GEL, ắcqui kiềm... Thực ra thì cách nói như trên là các cách gọi khác nhau của vài loại ắcqui cơ bản mà thôi, các loại như vậy chính là cách gọi có thể bao hàm vào nhau mà nếu nghe qua thì đừng hoang mang rằng tại sao có nhiều loại ắcqui như vậy. Có các loại ắcqui chủ yếu như ắcqui khởi động (kích điện), ắcqui tích điện và ắcqui tải (duy trì dòng phóng ổn định):

Ắcqui khởi động (còn gọi là ắcqui miễn bảo dưỡng (Maintenance Free) dùng để khởi động nên hai cực của ắcqui thường được thiết kế rất to và có hình tròn như các đầu ngón tay – vì khi kích điện ắcqui cần phóng một lượng điện cực lớn trong khoảng thời gian ngắn để khởi động động cơ. Tùy theo dung lượng của ắcqui: nếu có dung lượng càng lớn thì cực càng lớn, thường được dùng với mục đích là khởi động

các loại ô tô, máy phát điện... Loại ắc quy này không cần phải can thiệp như ắc quy nước, khi hoạt động vẫn thoát khí ra ngoài nhưng ít hơn so với ắc quy nước.

Ắc quy tải là loại ắc quy dùng để duy trì dòng điện trong một thời gian dài. Cọc (đầu cực) của ắc quy thường được thiết kế khá mảnh và có hình dẹt, hoặc dạng tán và rất nhỏ vì vậy chỉ dùng để duy trì dòng phóng ổn định và lâu dài như duy trì dòng điện như bộ tích điện, Inverter, fax, thấp sáng, chạy xe điện, xe nâng, các loại máy điện ...

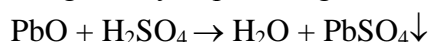


Hình 4.1. Ắc quy cho xe điện Hình 4.2. Điện cực trong ắc quy (vẽ lại)

Trên thực tế thường phân biệt thành hai loại ắc quy thông dụng hiện nay là ắc quy sử dụng điện môi bằng axit (gọi tắt là ắc quy axit hoặc ắc quy chì - axit) và ắc quy sử dụng điện môi bằng kiềm (gọi tắt là ắc quy kiềm). Tuy có hai loại chính như vậy nhưng ắc quy kiềm có vẻ ít gặp nên đa số các ắc quy gặp trên thị trường hiện nay là ắc quy axit.

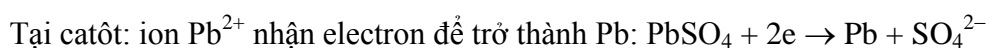
+ Ắc quy axit (còn gọi là ắc quy chì):

- Cấu tạo của ắc quy chì: gồm những tấm lưới làm bằng hợp kim Pb-Sb phủ bột chì oxit (PbO) nhúng trong dung dịch H₂SO₄ nồng độ từ 30÷38% (d = 1,22÷1,24 g/ml). Trong đó xảy ra phản ứng:

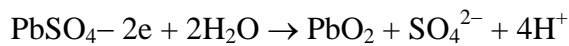


(PbSO₄ tạo thành bám trên bề mặt các tấm lưới Pb-Sb)

+ Quá trình tích điện cho ắc quy: Để tích điện cho ắc quy, người ta thực hiện sự điện phân bằng cách nối cực âm và cực dương của ắc quy với cực âm và cực dương của nguồn dòng một chiều, dưới tác dụng của dòng điện một chiều bên ngoài, hiện tượng điện phân xảy ra:

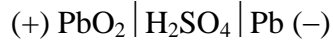


Tại anôt: ion Pb^{2+} nhường electron để trở thành Pb^{4+} :

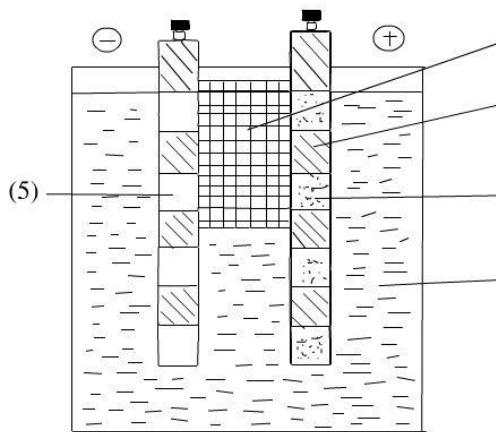


Phản ứng tổng cộng: $\text{PbSO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Các điện cực bị biến đổi, tương ứng với sơ đồ cấu tạo như sau:



Hoặc đã được tích điện có cấu tạo như hình (...):



Hình 4.3. Cấu tạo ắc quy chì (đã tích điện)

(-) cực âm; (+) cực dương

(1) Tấm cách giữa 2 cực

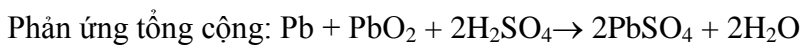
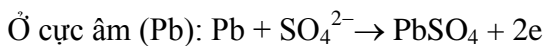
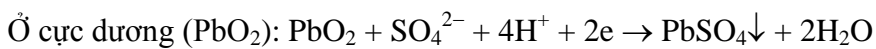
(2) Lưới hợp kim Pb-Sb

(3) PbO_2

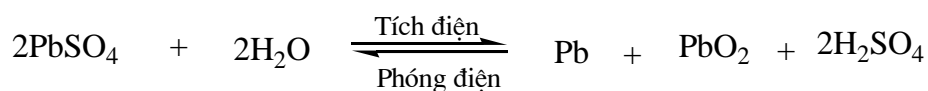
(4) Dung dịch H_2SO_4

(5) Pb

Khi ắc quy phóng điện, các phản ứng điện cực xảy ra như sau:



Vậy, quá trình phóng và tích điện trong ắc quy chì được biểu thị bằng phản ứng 2 chiều sau:



Suất điện động của ắc quy sau khi tích điện đạt giá trị từ 2,06÷2,15V. Khi phóng điện thế của ắc quy sẽ giảm dần, khi giảm xuống còn 1,7÷1,8V thì ắc quy cần được nạp điện bổ sung. Thực tế sau một thời gian hoạt động lượng H_2SO_4 hao hụt nhiều, người ta phải thay dung dịch axit trong ắc quy.

Trong quá trình sử dụng thường tổ hợp 3 hoặc 6 ắc quy loại này bằng cách mắc nối tiếp chúng với nhau được bộ ắc quy và thường được gọi là bình ắc quy (có thể tương ứng 6V và 12V).

+ Đặc tính của ắc quy axit (ắc quy chì)

Ắc quy chì có thể ổn định và tương đối cao, thế bị biến đổi không đáng kể theo nhiệt độ cũng như theo dòng chịu tải. Tuổi thọ của ắc quy có thể từ vài trăm đến hàng ngàn chu kỳ phóng – nạp điện. Dung lượng đạt từ 5÷5000A.h.

Tùy mục đích sử dụng mà có các loại ắc quy như:

+ ắc quy khởi động

+ ắc quy tải

+ ắc quy dùng tĩnh tại...

với những quy trình công nghệ chế tạo tương ứng cũng khác nhau.

Ngày nay người ta đã chế tạo được những ắc quy chì "kéo" dùng trong ô tô chạy điện để đạt được các chỉ tiêu tối ưu như: Năng lượng riêng là 40÷45 W.h/Kg; tuổi thọ lớn hơn 1000 chu kỳ phóng – nạp. Ở Việt nam đã có một số nhà máy chế tạo các loại ắc quy chì với các nhãn mác khác nhau có ghi các chỉ số kỹ thuật như 6V, 12V; dung lượng định mức của ắc quy như 60 hoặc 128A.h...

Bảng 4.1. Những đặc trưng kỹ thuật của những loại ắc quy khởi động ô tô

Loại ắc quy	Cường độ dòng phóng (A)	Chế độ khởi động		Kích thước ắc quy (mm)			Lượng chất điện li trong ắc quy (L)	Trọng lượng toàn bộ (Kg)
		Dòng phóng (A)	Thời gian cực tiểu (s)	Chiều rộng	Chiều dài	Chiều cao		
6V-60 Ah	6,0	180	5,5 (ở 30±2°C)	176,0	176,5	237,0	2,2	14,8
12V-128Ah	11,2	360	5,0 (ở 30±2°C)	241,0	585,0	247,0	8,0	54,0

Loại ắc quy 6V – 6Ah: dùng cho xe du lịch 4 chỗ ngồi.

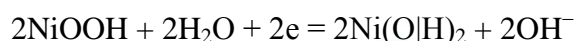
Loại ắc quy 12V – 128Ah: dùng cho xe tải hạng nặng...

+ *Ắc quy kiềm*: Ắc quy kiềm được sử dụng nhiều trong công nghiệp, trong giao thông vận tải mà thông dụng là loại ắc quy niken⁴³-cadimi và niken-sắt.

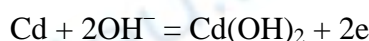
⁴³ Trong các hợp chất của Niken thì niken (III) oxit có giá trị thực tế quan trọng nhất, nó được dùng để chế tạo ắc quy kiềm Cadimi-Niken hoặc Niken-Sắt. Hai loại ắc quy này rất giống nhau, sự khác

Ắc qui kiềm được sản xuất chủ yếu là ắc qui có các điện cực tấm mỏng, chất hoạt động trong ắc qui là tấm mỏng – tấm phẳng có lỗ. Chất hoạt động trong các bản dương của ắc qui tích điện chủ yếu là niken (III) oxit hidrat hóa $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ hoặc $NiOOH$ (có pha thêm bột graphit để làm tăng độ dẫn điện). Chất hoạt động trong bản âm của ắc qui là hỗn hợp cadimi xấp với bột sắt, dung dịch KOH có thêm một lượng nhỏ $LiOH$ làm dung dịch điện li trong ắc qui. Cấu tạo của ắc qui kiềm và các quá trình điện hóa xảy ra trong quá trình phóng nạp. Dưới đây là sơ đồ cấu tạo của ắc qui Ni–Cd và ắc qui Ni–Fe khi ắc qui làm việc:

*) Cực dương là hiđroxit niken (III) ($NiOOH$) bị khử (có pha thêm graphit nguyên chất):



*) Cực âm là bột sắt (có kèm các chất phụ gia), xảy ra quá trình Cd bị oxi hóa:



– đối với ắc qui Ni–Fe hoặc là Cd (bột Cd và các chất phụ gia)

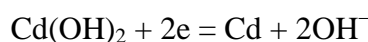
– đối với ắc qui Ni–Cd.

Các cực được nhúng trong dung dịch KOH có nồng độ từ 20÷22% ($d = 1,19 \div 1,21g/ml$) có pha thêm một lượng nhỏ $LiOH$.

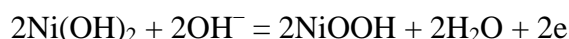
Khi đó ở mạch ngoài xảy ra sự chuyển electron từ điện cực Cd (đóng vai trò là anot và tích điện âm) đến điện cực Me (là catot và tích điện dương).

Sức điện động của hai loại ắc qui này sau khi nạp (tích) điện đạt từ 1,45÷1,7V. Theo mức độ phân hủy của các oxit bậc cao (trong cực) mà thế ở 2 cực của ắc qui giảm dần và đạt giá trị ổn định từ 1,3÷1,34V đối với ắc qui Ni–Cd và 1,37÷1,41V đối với ắc qui Ni–Fe, khi điện thế giảm xuống dưới 1V thì lại phải tích điện lại.

Khi ắc qui phóng điện, các quá trình điện hóa xảy ra trên các điện cực của nó xảy ra ngược lại, trên điện cực Cd xảy ra sự khử kim loại:

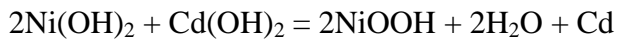


tương tự trên điện cực Ni (ở ắc qui Ni–Cd) xảy ra quá trình:

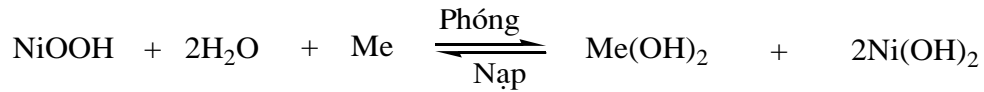


nhau cơ bản giữa chúng là vật liệu làm tấm điện cực âm là Sắt hay Cadimi mà thôi và ắc qui Cadimi–Niken được sử dụng rộng rãi hơn.

và phản ứng tổng cộng sẽ là:



Vậy, quá trình phóng và nạp điện trong ắc quy được thể hiện như sau:



(với M là kim loại Cd hay Fe)

Tùy mục đích sử dụng có thể ghép nhiều ắc quy đơn vị này thành bộ nguồn (mắc nối tiếp hay song song) hay bộ ắc quy và có giá trị thế đạt 9V, 12V, 24V,...

+ Đặc tính của ắc quy kiềm⁴⁴:

Cũng như ắc quy axit, ắc quy kiềm cũng được chia ra thành: ắc quy khởi động và ắc quy kéo. Ắc quy kiềm có năng lượng riêng (W.h/Kg) cũng tương đương như ắc quy chì, song tuổi thọ cao hơn (vài ngàn chu kỳ phóng – tích điện), có kết cấu gọn và tương đối thuận tiện trong lưu thông, vận chuyển. Đặc biệt ắc quy kiềm khi bị thủng, vỡ sẽ gây ít nguy hiểm hơn cho người và thiết bị, phương tiện so với ắc quy chì.

Mặc khác có thể chế tạo kiểu riêng biệt đối với ắc quy Ni–Cd có thể phóng điện ở mật độ tải dòng lớn từ 1÷10 A. Đồng thời có khả năng chế tạo hoàn toàn kín nên cho phép ắc quy làm việc ở một trạng thái bất kỳ. Tất cả những ưu điểm này được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau và so với ắc quy chì thì ắc quy kiềm được sử dụng rộng rãi nhưng vẫn sau ắc quy chì vì lợi ích kinh tế (giá thành của nó đắt gấp 2 tới 3 lần so với ắc quy chì).

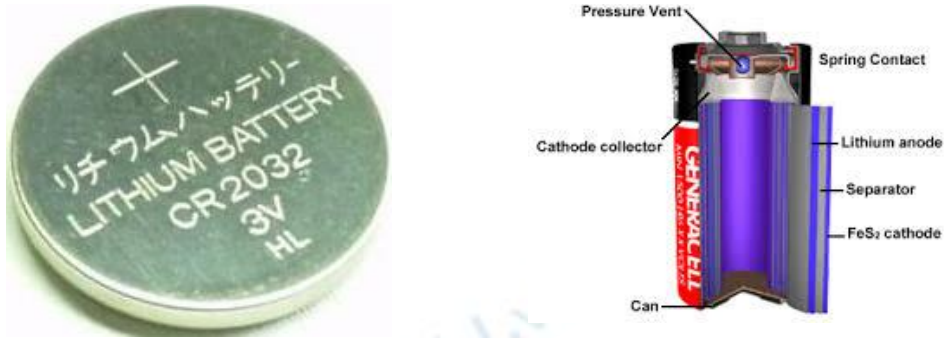
Tùy theo từng loại ắc quy, quy mô của bộ ắc quy mà dung lượng của chúng có thể từ 0,01 tới 1200A.h. Tuy nhiên đối với ắc quy có dung lượng cao, đặc biệt sử dụng điện cực nén thì năng lượng riêng có thể tăng tới từ 35÷38 W.h/Kg. Trong loại ắc quy mới này, cực âm được chế tạo từ bột sắt huyền phù tinh khiết, được nén, sau đó được thiêu kết ở tấm sắt mỏng và mềm. Còn điện cực dương Ni là loại điện cực được ép, khối hoạt tính được gia công không bị trương nở ra do vậy mà điện cực làm việc ổn định trong một thời gian dài.

⁴⁴ Trong thực tế còn loại ắc quy bạc – kẽm, catot là các oxit bạc ($\text{Ag}_2\text{O}.\text{AgO}$) và anot là kẽm xốp, chất điện li là dung dịch KOH, với đặc tính: cung cấp điện tốt, khối lượng – thể tích nhỏ. Trong quá trình làm việc Zn bị oxi hóa chuyển thành ZnO và $\text{Zn}(\text{OH})_2$ còn bạc oxit bị khử đến Ag, phản ứng tổng cộng như sau: $\text{AgO} + \text{Zn} = \text{Ag} + \text{ZnO}$ và suất điện động của pin đạt tới 1,85V; khi giảm xuống 1.25V sẽ phải nạp lại và xảy ra quá trình ngược lại.

4.1.2.3. Pin nhiên liệu:

a. Khái niệm chung:

Pin nhiên liệu là một thiết bị chuyển hóa nhiên liệu như khí hydro, rượu, xăng, hay khí metan... trực tiếp thành dòng điện. Pin nhiên liệu hydro vừa tạo ra dòng điện lại không gây ra bất kỳ sự ô nhiễm nào, vì sản phẩm tạo ra là nước tinh khiết.



Hình 4.4. Hình ảnh về một số loại pin lithium (vẽ lại)

b. Cấu trúc pin nhiên liệu và cách hoạt động

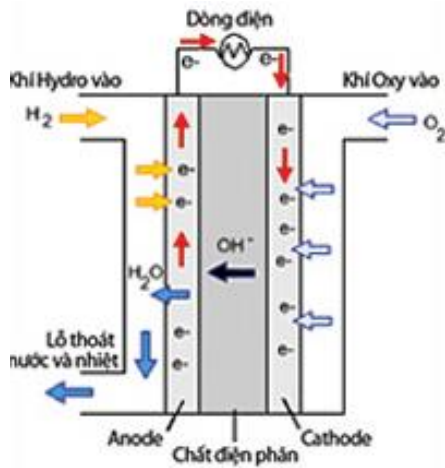
Cấu trúc pin nhiên liệu khá phức tạp và nhiều khác biệt tùy loại nhiên liệu sử dụng và thiết bị sử dụng. Tuy nhiên, hầu hết các loại pin nhiên liệu đều gồm có 4 thành phần:

- + Ống chứa nhiên liệu (cell stack)
- + Bộ phận xử lý nhiên liệu
- + Bộ chuyển đổi điện năng
- + Hệ thống phục hồi nhiệt

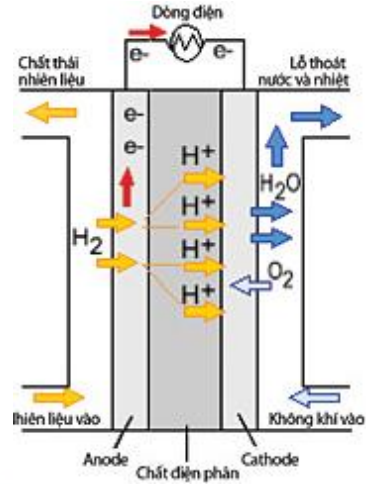
Ngoài ra, các hệ thống pin nhiên liệu còn có các thành phần phụ khác để điều khiển độ ẩm, nhiệt độ, áp lực khí và hệ thống thải nước.

+ Ống chứa nhiên liệu

Đây là bộ phận quan trọng nhất của pin nhiên liệu. Tại đây, dòng điện một chiều (DC) được sinh ra từ các phản ứng hóa học. Một ô (cell) pin năng lượng không thể cấp đủ năng lượng cho một thiết bị. Do vậy mà các cell đơn liên kết lại thành một chuỗi trong ống chứa nhiên liệu. Lượng điện sản sinh của từng cell còn tùy thuộc vào một số yếu tố khác như loại chất liệu (metan, kiềm, phốt pho...), kích thước cell, nhiệt độ hoạt động và áp lực khí được cấp cho cell đó.



Hình 4.5. Pin nhiên liệu kiềm



Hình 4.6. Pin nhiên liệu axit

+ Bộ xử lý nhiên liệu

Bộ xử lý nhiên liệu sẽ chuyển nhiên liệu qua trạng thái thích hợp cho cell nhiên liệu sử dụng. Nếu khí hydro đã được cấp cho cell thì bộ xử lý này không có nhiệm vụ gì hoặc chỉ đơn giản là lọc khí hydro.

Nếu pin dùng nhiên liệu giàu hydro như metan, gas, dầu diesel hay than khí hóa thì sẽ có một giai đoạn chuyển hóa hydrocarbon thành hỗn hợp khí hydro và các hợp chất carbon. Trong nhiều trường hợp, sau quá trình này, các chất sau phản ứng sẽ được tinh lọc lại để loại bỏ những tạp chất như CO hoặc lưu huỳnh... trước khi hydro được chuyển tới ống nhiên liệu để cung cấp cho các cell, tránh trường hợp có chất xúc tác trong phản ứng hóa học. Quá trình xử lý này còn có tên gọi là "nhiễm độc" vì nó giảm tính hiệu quả và độ bền của pin nhiên liệu.

Vài pin nhiên liệu dùng cacbonat nóng chảy và oxit đặc hoạt động ở nhiệt độ đủ cao và tự phản ứng cho ra hydro cung cấp cho cell. Tuy nhiên, quá trình tự phản ứng này vẫn cần phải lọc trước khi hydro "sạch" được chuyển đến cell. Cách nào cũng hình thành khí CO₂ nhưng cách dùng cacbonat nóng chảy và oxit đặc thải ít CO₂ hơn.

4.2. ỨNG DỤNG CỦA ĐIỆN PHÂN – MẠ ĐIỆN

4.2.1. Một số ứng dụng quan trọng của điện phân đối với vật liệu và ngành cơ khí

Điện phân là phương pháp được sử dụng để điều chế kim loại tinh khiết từ quặng, làm sạch (tinh chế kim loại từ hợp kim của nó, để điều chế hóa chất trong

công nghiệp hóa chất, để mạ kim loại cho những chi tiết kim loại... Sự điện phân⁴⁵ được áp dụng rộng rãi trong hầu hết các lĩnh vực trong đời sống, sản xuất cũng như trong các ngành kinh tế khác nhau hiện nay do có nhiều ứng dụng quan trọng như:

- ***Trong công nghiệp hóa chất***

Điều chế kim loại: Phương pháp điện phân nóng chảy cũng như điện phân dung dịch được sử dụng để điều chế các kim loại cũng như tinh chế những kim loại quý hiếm (vàng, bạc,...).

Điều chế hóa chất: dung dịch nước Gia-ven (tẩy rửa), các axit, các khí, các bazơ... các hóa chất này cũng là nguyên liệu để sản xuất ra các loại hóa chất khác.

- ***Ứng dụng trong ngành hóa học phân tích như***

- + Phân tích cực phổ

- + Phương pháp Culong... (trong giáo trình này xin không đề cập chi tiết).

- ***Mạ kim loại và điều chế hợp kim (gọi tắt là mạ điện)***

Là phương pháp tạo ra một hay nhiều hợp kim loại có độ bền chống ăn mòn cao đồng thời các tác dụng trang trí trên các chi tiết – nhằm tăng tuổi thọ và giá trị của chi tiết đó.

Đây là phương pháp hiện đại, được sử dụng rất phổ biến hiện nay trong các ngành công nghiệp cơ khí, đặc biệt là ngành chế tạo các phương tiện giao thông giá thành cao.

- ***Áp dụng với ngành cơ khí nhất là cơ khí trong lĩnh vực giao thông vận tải***

- + Ứng dụng của điện phân vào công nghệ sơn phủ kim loại (sơn phủ ô tô, xe máy, máy móc, thiết bị...)

- + Ứng dụng trong việc tinh chế các kim loại, tạo lớp phủ trang trí trên các thiết bị, phương tiện, sơn tĩnh điện

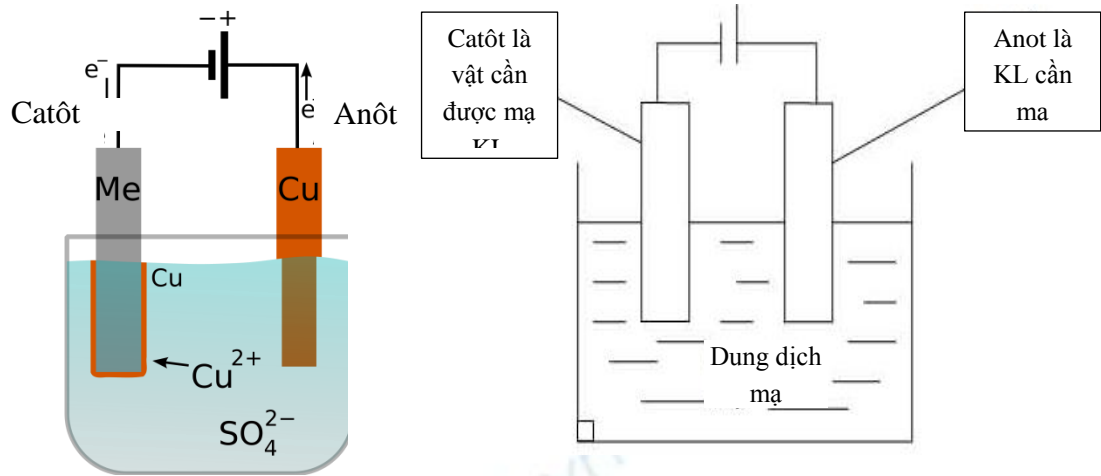
4.2.2. Mạ điện hóa học

4.2.2.1. Tổng quan về mạ điện

Mạ điện kim loại và hợp kim là quá trình điện phân tạo ra những lớp phủ kim loại hoặc hợp kim trên nền một kim loại, một hợp kim hay một chi tiết khác.

⁴⁵ Như đã được trình bày ở Phần 1 của giáo trình này.

Mạ điện là phương pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại đồng thời còn có hiệu ứng trang trí góp phần làm tăng vẻ đẹp thẩm mỹ của chi tiết.



Hình 4.7. Sơ đồ mạ kim loại

Nguyên tắc: Người ta đặt chi tiết cần mạ làm catôt, còn anot là tấm kim loại để tạo ra lớp phủ, tất cả đều được nhúng vào trong dung dịch muối của kim loại đó rồi thực hiện quá trình điện phân ở một điện thế xác định.

Lĩnh vực áp dụng:

- + Bảo vệ
- + Trang trí
- + Phục hồi các chi tiết máy, đặc biệt là các phụ tùng, chi tiết máy cho các phương tiện giao thông vận tải
- + Công nghệ kim hoàn...

4.2.2.2. Sơ lược về kỹ thuật mạ

Trong quá trình mạ điện, vật cần mạ được gắn với cực âm còn kim loại mạ gắn với cực dương của nguồn điện trong dung dịch điện phân. Cực dương của nguồn điện sẽ hút các electron trong quá trình oxi hóa và giải phóng các ion dương kim loại. Dưới tác dụng của lực tĩnh điện, các ion dương sẽ di chuyển về cực âm, tại đây chúng nhận electron trong quá trình oxi hóa khử hình thành lớp kim loại bám trên bề mặt của vật được mạ. Độ dày của lớp mạ tỉ lệ thuận với cường độ dòng điện của nguồn và thời gian mạ.

Kim loại mạ thường là vàng, bạc, đồng, niken và được dùng trong việc sản xuất đồ trang sức, linh kiện điện tử, tế bào nhiên liệu, đồ gia dụng không gỉ,...

a. Lịch sử phát triển của kỹ thuật mạ

Ngành mạ điện được nhà hóa học người Ý là Luigi V. Brugna-telli khai sinh vào năm 1805. Ông đã sử dụng thành quả của đồng nghiệp là Alessandro Volta, pin Volta để tạo ra lớp phủ điện hóa đầu tiên. Phát minh của ông không có ứng dụng trong công nghiệp trong suốt 30 năm và chỉ được nghiên cứu trong các phòng thí nghiệm.

Năm 1839, hai nhà hóa học người Anh và người Nga khác đã độc lập nghiên cứu quá trình mạ đồng cho những nút bản in, tiếp đến là John Wright (Birmingham, Anh) sử dụng kali xianua (KCN) cho dung dịch mạ vàng, bạc, đây là dung dịch duy nhất có khả năng cho lớp mạ kim loại quý rất đẹp. Sau Wright, nhà bác học George Elkington và Henry Elkington đã nhận được bằng sáng chế kỹ thuật mạ điện vào năm 1840. Hai năm sau, ngành công nghiệp mạ điện tại Birmingham đã có sản phẩm mạ điện trên khắp thế giới.

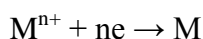
Cùng với sự phát triển của khoa học điện hóa, cơ chế điện kết tủa lên bề mặt kim loại ngày càng được nghiên cứu và sáng tỏ. Kỹ thuật mạ điện phi trang trí cũng được phát triển: lớp mạ kền, đồng, kẽm, thiếc thương mại chất lượng tốt đã trở nên phổ biến từ những năm 1850. Kể từ khi máy phát điện được phát minh từ cuối thế kỷ 19, ngành công nghiệp mạ điện đã bước sang một kỷ nguyên mới. Mật độ dòng điện tăng lên, năng suất lao động tăng, quá trình mạ được tự động hóa từ một phần đến hoàn toàn. Những dung dịch cùng với các phụ gia mới làm cho lớp mạ đạt chất lượng tốt hơn. Các lớp mạ được nghiên cứu phát triển để thỏa mãn cả yêu cầu chống ăn mòn lẫn trang trí, làm đẹp...

Kể từ sau chiến tranh thế giới thứ hai, con người đã nghiên cứu thành công kỹ thuật mạ crôm cứng, mạ đa lớp, mạ đồng hợp kim, mạ kền sunfamat... Nhà vật lý người Mỹ, Richard Feynman đã nghiên cứu thành công công nghệ mạ lên nền nhựa. Hiện nay công nghệ này đã được ứng dụng rộng rãi.

b. Điều kiện tạo thành lớp mạ điện

Mạ điện là một công nghệ điện phân. Quá trình tổng quát là:

- Trên anốt xảy ra quá trình hòa tan kim loại anốt: $M - ne \rightarrow M^{n+}$
- Trên catốt xảy ra quá trình cation phóng điện trở thành kim loại mạ:



Thực ra, quá trình trên xảy ra theo nhiều bước liên tiếp nhau, bao gồm nhiều giai đoạn nối tiếp nhau như:

+ Quá trình cation hydrat hóa di chuyển từ dung dịch vào bề mặt catốt (quá trình khuếch tán);

+ Cation mất lớp vỏ hydrat, vào tiếp xúc trực tiếp với bề mặt catốt (quá trình hấp phụ);

+ Điện tử chuyển từ catốt đến vào vành hóa trị của cation, biến nó thành nguyên tử kim loại trung hòa (quá trình phóng điện);

+ Các nguyên tử kim loại này sẽ tạo thành mầm tinh thể mới, hoặc tham gia nuôi lớn mầm tinh thể đã hình thành trước đó. Mọi trở lực của các quá trình trên đều gây nên một độ phân cực catốt (quá thế catốt), tức là điện thế catốt dịch về phía âm hơn một lượng so với cân bằng:

$$\eta_c = \varphi_{cb} - \varphi = \eta_{nd} + \eta_{cdt} + \eta_{kt}$$

Trong đó:

η_c : quá thế tổng cộng ở catốt

φ_{cb} : điện thế cân bằng của catốt

φ : điện thế phân cực catốt (đã có dòng i)

η_{nd} : quá thế nồng độ (phụ thuộc vào quá trình khuếch tán)

η_{cdt} : quá thế chuyển điện tích

η_{kt} : quá thế kết tinh

Như vậy, để quá trình điện kết tủa kim loại trên catốt xảy ra nếu điện thế catốt dịch chuyển khỏi vị trí cân bằng về phía âm một lượng đủ để khắc phục các trở lực nói trên.

Điều kiện xuất hiện tinh thể: Trong điều kiện điện kết tủa kim loại trong dung dịch, yếu tố quyết định tốc độ tạo mầm tinh thể là tỉ số giữa mật độ dòng điện catốt (D_c) và mật độ dòng trao đổi i_0 :

$$\beta = \frac{D_c}{i_0}$$

Mặt khác, theo phương trình Tafel: $\eta = a + b \times \log(D_c)$.

Như vậy, mọi yếu tố làm tăng phân cực catốt đều cho lớp mạ có tinh thể nhỏ mịn, và ngược lại. Các mầm tinh thể ban đầu mới xuất hiện được ưu tiên tham gia vào mạng lưới tinh thể của kim loại nên ở vị trí có lợi nhất về mặt năng lượng. Đó là những chỗ tập trung nhiều nguyên tử lân cận nhất, có năng lượng dư bề mặt lớn nhất,

các mối liên kết chưa được sử dụng nhiều nhất. Nếu kim loại nền và kim loại kết tủa có cấu trúc mạng khá giống nhau về hình thái, kích thước thì cấu trúc của kim loại nền được bảo tồn và kim loại kết tủa sẽ phát triển theo cấu trúc đó (cấu trúc lai ghép), xảy ra ở những lớp nguyên tử đầu tiên. Sau đó sẽ dần chuyển về cấu trúc vốn có của nó ở những lớp kết tủa tiếp theo. Trường hợp này cho lớp kim loại mạ có độ gắn bám rất tốt, xấp xỉ với độ bền liên kết của kim loại nền. Nếu thông số mạng của chúng khác khá xa nhau, hoặc bề mặt chúng có tạp chất hay chất hấp phụ, thì sự lai ghép sẽ không xảy ra - là một trong những nguyên nhân gây nên ứng suất nội và làm lớp mạ dễ bong.

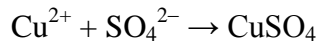
+ Chất điện giải: Chất điện giải dùng trong mạ điện thường là dung dịch của muối đơn hay muối phức (dung môi là nước). Cấu tử chính của dung dịch muối đơn là muối của các axit vô cơ hòa tan nhiều trong nước và phân li hoàn toàn trong dung dịch thành các ion tự do. Ở dung dịch này, phân cực nồng độ và phân cực hóa học không lớn nên lớp mạ thu được thô, to, dày mỏng không đều, rất dễ bị lỗi. Mặt khác dung dịch muối đơn cho hiệu suất dòng điện cao và càng cao khi mật độ dòng lớn, thường được dùng để mạ những chi tiết có hình thù đơn giản như dạng tấm, dạng hộp...

Dung dịch muối phức được tạo thành khi pha chế dung dịch từ các cấu tử ban đầu, ion kim loại mạ sẽ tạo phức với các ligand thành ion phức. Hoạt độ của ion kim loại tự do giảm đi rất nhiều, do đó điện thế tiêu chuẩn dịch về phía âm nhiều sẽ giúp cho lớp mạ mịn, phủ kín, dày đều... được dùng để mạ các chi tiết có hình thù phức tạp...

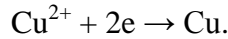
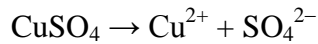
Để tăng độ dẫn điện cho dung dịch, người ta thường pha thêm các chất điện giải trợ. Các chất này sẽ không tham gia vào quá trình catốt và anốt mà chỉ đóng vai trò chuyển điện tích trong dung dịch, làm giảm điện thế của bề mạ. Các chất điện giải trợ thường dùng là Na_2SO_4 , H_2SO_4 , Na_2CO_3 ... Để ổn định pH cho dung dịch mạ, cần phải thêm vào dung dịch chất đệm có giá trị pH thích hợp để tạo môi trường tương thích nhất cho phản ứng điện kết tủa xảy ra. Các chất hoạt động bề mặt bao gồm các chất bóng loại I, loại II, các chất thấm ướt, chất chống thụ động anốt thường là những hợp chất hữu cơ, có tác dụng hấp phụ lên bề mặt phân chia pha, tham gia vào một số quá trình mong muốn, làm cho lớp mạ thu được có chất lượng tốt.

+ Ví dụ về mạ đồng trong dung dịch điện môi SO_4^{2-} , tại cực dương với điện cực là Cu:





CuSO_4 dễ tan trong dung dịch, tại cực âm



4.2.2.3. Gia công bề mặt kim loại trước khi mạ

a. Gia công cơ học

Là quá trình làm cho bề mặt của vật cần mạ có độ đồng đều và độ nhẵn cao, giúp cho lớp mạ bám chắc và đẹp.

Có nhiều cách gia công cơ học như mài bóng⁴⁶, đánh bóng⁴⁷ (là quá trình mài tinh), quay xóc đối với các vật nhỏ, chải, phun tia cát hoặc tia nước dưới áp suất cao. Quá trình gia công cơ học làm lớp kim loại bề mặt sản phẩm bị biến dạng, làm giảm độ gắn bám của lớp mạ sau này, do vậy trước khi mạ cần hoạt hóa bề mặt trong axit loãng rồi đem mạ ngay.

b. Tẩy dầu mỡ

Do bề mặt kim loại sau nhiều công đoạn sản xuất cơ khí, thường bị dính dầu mỡ, mặc dù là lớp rất mỏng cũng đủ để làm cho bề mặt trở nên kỵ nước, không tiếp xúc được với dung dịch tẩy, dung dịch mạ... nên trước khi mạ cần phải qua công đoạn tẩy dầu mỡ.

Có thể tiến hành tẩy dầu mỡ bằng các cách sau: Tẩy trong dung môi hữu cơ như tricloetylen (C_2HCl_3), tetracloetylen (C_2Cl_4), cacbon-tetraclorua (CCl_4)... Các dung môi này có đặc điểm chung là hòa tan tốt nhiều loại chất béo, không ăn mòn kim loại, không bắt lửa.

Tuy nhiên, sau khi dung môi bay hơi, trên bề mặt kim loại vẫn còn dính lại lớp màng dầu mỡ mỏng (do vậy sẽ không sạch), cần phải tẩy tiếp trong dung dịch kiềm nóng. Khi tẩy trong dung dịch kiềm nóng NaOH cần bổ sung thêm một số chất nhũ tương hóa như Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 ...

⁴⁶ Mài bóng là quá trình gia công bề mặt chi tiết bằng thiết bị mài bóng giúp loại bỏ khỏi bề mặt lớp oxi hóa, lớp gỉ, vết xước, vết hàn... nhằm làm phẳng bề mặt chi tiết. Chất lượng mài bóng phụ thuộc vào độ hạt mài, nguyên liệu hạt mài, tốc độ mài...

⁴⁷ Đánh bóng là quá trình gia công bề mặt có sử dụng thuốc đánh bóng sử dụng với bề mặt đã được làm phẳng (mài bóng) với mục đích làm giảm độ nhám của bề mặt chi tiết.

Với các chất hữu cơ có nguồn gốc động thực vật sẽ tham gia phản ứng xà phòng hóa với NaOH và bị tách ra khỏi bề mặt. Với những loại dầu mỡ khoáng vật thì sẽ bị tách ra dưới tác dụng nhũ tương hóa của Na_2SiO_3 .

Ngoài ra, người ta còn sử dụng phương pháp tẩy dầu mỡ trong dung dịch kiềm bằng phương pháp điện hóa (dưới tác dụng của dòng điện, oxy và hydro thoát ra có tác dụng cuốn theo các hạt mỡ bám vào bề mặt, dung dịch kiềm chỉ cần pha loãng hơn so với tẩy hóa học đã đạt hiệu quả tốt) và tẩy dầu mỡ siêu âm (là dùng sóng siêu âm với tần số dao động lớn tác dụng lên bề mặt kim loại, những rung động mạnh sẽ giúp lớp dầu mỡ tách ra dễ dàng hơn).

c. Tẩy gỉ

Bề mặt kim loại nền thường phủ một lớp màng mỏng dạng oxit và được gọi là gỉ. Để tăng chất lượng của lớp mạ kim loại, việc tẩy gỉ là quan trọng. Phương pháp tẩy gỉ quan trọng gồm:

+ Tẩy gỉ hóa học cho các kim loại đen thường dùng axit loãng như H_2SO_4 , HCl hoặc hỗn hợp của hai axit này. Khi tẩy sẽ diễn ra đồng thời quá trình hòa tan oxit và hòa tan kim loại nền.

+ Tẩy gỉ điện hóa là tẩy gỉ hóa học đồng thời có sự tham gia của dòng điện (như tẩy gỉ catốt hoặc tẩy gỉ anốt). Tẩy gỉ anốt lớp bề mặt sẽ rất sạch và hơi nhám nên lớp mạ sẽ gắn bám rất tốt. Tẩy gỉ catốt sẽ sinh ra H_2 mới sinh (H nguyên tử), có tác dụng khử một phần oxit. Mặt khác, hydro sinh ra còn góp phần làm toại cơ học màng oxit và nó sẽ bị bong ra. Tẩy gỉ catốt chỉ nên áp dụng cho vật mạ bằng thép cacbon, còn với vật mạ Ni, Cr thì không nên áp dụng.

d. Tẩy bóng điện hóa và tẩy bóng hóa học

Tẩy bóng điện hóa là phương pháp sẽ cho độ bóng cao hơn khi gia công cơ học, lớp mạ gắn bám với nền tốt, tinh thể tạo thành nhỏ, ít lỗ thủng và tạo ra tính chất quang học đặc biệt. Do tốc độ hòa tan của phần lõi lớn hơn của phần lõm nên bề mặt được san bằng và sẽ nhẵn bóng.

Tẩy bóng hóa học cũng xuất hiện lớp màng mỏng cản trở hoặc kìm hãm tác dụng xâm thực của dung dịch với kim loại tại chỗ lõm.

e. Tẩy nhẹ

Tẩy nhẹ hay còn gọi là hoạt hóa bề mặt, nhằm lấy đi lớp oxit rất mỏng, không nhìn thấy được, được hình thành trong quá trình gia công ngay trước khi mạ. khi tẩy nhẹ xong, cấu trúc tinh thể của nền bị lộ ra, độ gắn bám sẽ tăng lên.