

BỘ SÁCH CHUYÊN KHẢO
ỨNG DỤNG VÀ PHÁT TRIỂN CÔNG NGHỆ CAO

NGÔ QUỐC QUYỀN

TÍCH TRỮ VÀ CHUYỂN HÓA NĂNG LƯỢNG HÓA HỌC, VẬT LIỆU VÀ CÔNG NGHỆ



VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HÀ NỘI - 2006

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**BỘ SÁCH CHUYÊN KHẢO
ỨNG DỤNG VÀ PHÁT TRIỂN CÔNG NGHỆ CAO**

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**BỘ SÁCH CHUYÊN KHẢO
HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP**

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG:

GS-TSKH Đặng Vũ Minh

PHÓ CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG:

GS-TSKH Nguyễn Khoa Sơn

ỦY VIÊN HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

PGS-TSKH Nguyễn Tác An

PGS-TSKH Nguyễn Văn Cư

GS-TSKH Vũ Quang Côn

TS Mai Hà

GS-VS Nguyễn Văn Hiệu

GS-TSKH Hà Huy Khoái

GS-TSKH Đặng Vũ Minh

GS-TSKH Nguyễn Xuân Phúc

GS-TS Bùi Công Quế

GS-TSKH Nguyễn Khoa Sơn

GS-TSKH Trần Văn Sung

PGS-TS Phạm Huy Tiến

GS-TS Trần Mạnh Tuấn

GS-TSKH Nguyễn Ái Việt

Lời giới thiệu

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam là cơ quan nghiên cứu khoa học tự nhiên và công nghệ đa ngành lớn nhất cả nước, có thế mạnh trong nghiên cứu cơ bản, nghiên cứu và phát triển công nghệ, điều tra tài nguyên thiên nhiên và môi trường Việt Nam. Viện tập trung một đội ngũ cán bộ nghiên cứu có trình độ cao, cơ sở vật chất kỹ thuật hiện đại đáp ứng các yêu cầu về nghiên cứu và thực nghiệm của nhiều ngành khoa học tự nhiên và công nghệ.

Trong suốt 30 năm xây dựng và phát triển, nhiều công trình và kết quả nghiên cứu có giá trị của Viện đã ra đời phục vụ đắc lực cho sự nghiệp xây dựng và bảo vệ tổ quốc. Để tổng hợp và giới thiệu có hệ thống, ở trình độ cao, các công trình và kết quả nghiên cứu tới bạn đọc trong nước và quốc tế, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam quyết định xuất bản bộ sách chuyên khảo. Bộ sách tập trung Vào ba lĩnh vực sau:

- *Nghiên cứu cơ bản;*
- *Phát triển và ứng dụng công nghệ cao;*
- *Tài nguyên thiên nhiên và môi trường Việt Nam.*

Tác giả của các chuyên khảo là những nhà khoa học đầu ngành của Viện hoặc các cộng tác viên đã từng hợp tác nghiên cứu.

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam xin trân trọng giới thiệu tới các quý độc giả bộ sách này và hy vọng bộ sách chuyên khảo sẽ là tài liệu tham khảo bổ ích, có giá trị phục vụ cho công tác nghiên cứu khoa học, ứng dụng công nghệ, đào tạo đại học và sau đại học.

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

NGÔ QUỐC QUYÊN

**TÍCH TRỮ VÀ CHUYỂN HÓA²
NĂNG LƯỢNG HÓA HỌC,
VẬT LIỆU VÀ CÔNG NGHỆ**

Mục lục

Lời nói đầu.....	vii
Chương I. Năng lượng hóa học và sự chuyển hóa sang các dạng năng lượng khác	1
1. Định nghĩa và một vài khái niệm cơ sở.....	1
2. Một vài ví dụ về chuyển hóa năng lượng hóa học	4
2.1. Phản ứng cháy của nhiên liệu trong nguyên lí sản xuất điện năng trong nhà máy nhiệt điện	4
2.2. Bơm nhiệt hóa học.....	5
2.3. Nguồn điện hóa học (pin, ắc quy) là phương tiện tích trữ và chuyển hóa năng lượng hóa học với hiệu suất cao.....	7
2.4. Chu trình tích trữ và chuyển hóa năng lượng mặt trời bằng con đường quang hóa.....	9
2.4.1. Đặc trưng của bức xạ mặt trời.....	10
2.4.2. Sơ đồ nhiệt động và động học của quá trình quang hóa tích trữ và chuyển hóa năng lượng ánh sáng mặt trời	12
2.4.3 Một vài ví dụ về phản ứng quang hóa tích trữ năng lượng.....	14
Chương II. Quang điện hóa.....	21
1. Những vấn đề cơ sở.....	22
1.1. Sơ yếu về cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu quang điện hóa...22	
1.2. Hệ redox: Hàm mật độ trạng thái và mức Fermi redox	33
1.2.1. Biểu diễn hàm mật độ trạng thái của hệ redox - mức $E_{F, redox}$	34
1.2.2. Cơ sở động học của quá trình chuyển điện tích với sự tham gia dung dịch redox.	39
1.3. Sự hình thành lớp không gian tích điện tại lớp chuyển tiếp bán dẫn dung dịch redox	48
1.3.1. Đại cương.....	48
1.3.2. Sự hình thành lớp không gian tích điện và giản đồ phân bố điện thế tương ứng.....	50
1.4. Hiệu ứng quang điện hóa tại liên bề mặt bán dẫn dung dịch	

redox.....	57
1.4.1. Bản chất của hiệu ứng quang điện hóa	57
1.4.2. Quang điện thế.....	60
1.4.3. Sự phân cực của hệ bán dẫn dung dịch redox	63
1.4.4. Hiện tượng ăn mòn quang học.....	68
2. Ứng dụng của quang điện hóa.....	71
2.1. Pin photovoltaic điện hóa (Electrochemical Photovoltaic Cells)	72
2.1.1. Nguyên lý làm việc	72
2.1.2. Pin mặt trời kiểu Graetzel.....	78
2.1.3.Ắc quy tích trữ năng lượng quang điện hóa.....	81
2.2. Quang điện phân H_2O	83
2.3. Các ứng dụng quang điện hóa khác.....	87
2.4. Vật liệu học và các vấn đề tồn tại.....	90
Chương III. Nguồn điện hóa học.....	93
1. Phương pháp tích trữ năng lượng bằng con đường điện hóa	95
1.1. Đại cương	95
1.2. Nguyên lý tích trữ và biến đổi năng lượng hóa học thành điện năng	96
1.2.1. Vật liệu điện cực là chất mang năng lượng.....	96
1.2.2. Tích trữ năng lượng trong hệ redox	98
1.2.3. Chất mang năng lượng là nhiên liệu (H_2 , O_2 , carbua hydro).....	100
1.3. Các đại lượng đặc trưng cho khả năng tích trữ năng lượng của nguồn điện hóa học.....	101
2. Nguồn điện hóa học truyền thống (sơ cấp và thứ cấp) trên cơ sở phát triển mới.....	105
2.1. Pin kiềm Zn/MnO_2 và khả năng nạp lại được	107
2.1.1. Khái quát về cấu tạo và nguyên lý hoạt động của hệ Zn/MnO_2	107
2.1.2. Cơ chế phóng điện của hệ Zn/MnO_2 trong môi trường kiềm đặc	108
2.1.3. Khả năng nạp lại được của pin kiềm Zn/MnO_2 - Các yếu tố vật liệu và công nghệ.....	110
2.2.Ắc quy axit Pb/PbO_2	111

2.3. Ắc quy kiềm Ni/Cd.....	115
3. Nguồn điện hóa học mới.....	118
3.1. Ắc quy Ni/Hydrua kim loại MH.....	121
3.1.1. Vật liệu tích trữ hydro: Hydrua kim loại.....	121
3.1.2. Mô hình làm việc của ắc quy Ni/MH kín khí	125
3.1.3. Quan hệ điện thế và dòng điện.....	129
3.1.4. Chỗ đứng hiện nay và sự phát triển của ắc quy Ni/MH.....	131
3.2. Pin nhiên liệu.....	132
3.2.1. Đại cương.....	132
3.2.2. Một vài cơ sở nhiệt động điện hóa.....	133
3.2.3. Phân loại pin nhiên liệu.....	136
3.3. Ắc quy natri/lưu huỳnh (Na/S).....	143
3.3.1. Mô hình làm việc của ắc quy Na/S	143
3.3.2. Chất điện ly rắn β -Alumina	144
3.3.3. Cấu tạo thực tế của ắc quy Na/S	146
3.3.4. Ắc quy kim loại kiềm nhiệt độ cao khác.....	148
3.4. Nguồn điện Lithium	149
3.4.1. Đại cương.....	149
3.4.2. Hệ điện ly hữu cơ.....	150
3.4.3. Pin Lithium	154
3.4.4. Ắc quy Lithium - Nguyên lý và thực trạng	160
3.4.5. Ắc quy ion Li^+	163
Tài liệu tham khảo	177

Lời nói đầu

Từ xa xưa người ta đã định nghĩa Điện hóa học là khoa học nghiên cứu về sự biến đổi hóa năng thành điện năng hoặc ngược lại. Thật vậy, lĩnh vực tích trữ và chuyển hóa năng lượng hóa học luôn luôn là một định hướng phát triển quan trọng của Điện hóa học trong suốt 200 năm qua, chắc chắn sẽ còn đóng góp những đột phá kỹ thuật mới mẻ trong công cuộc cách mạng về vật liệu và công nghệ của thiên niên kỷ này.

Tập bài giảng chuyên đề “Tích trữ và chuyển hóa năng lượng hóa học—vật liệu và công nghệ” nhằm giới thiệu với người đọc là học viên sau đại học theo chuyên ngành khoa học vật liệu, hóa lý và hóa lý thuyết, điện hóa kỹ thuật... một số vấn đề cơ bản và cập nhật trong phát triển về:

- Năng lượng hóa học và sự chuyển sang các dạng năng lượng khác (Chương I).
- Quang điện hóa (Chương II).
- Nguồn điện hóa (Chương III).

Kiến thức liên quan và nội dung cập nhật được tập hợp từ những tài liệu chuyên khảo, nhưng phần lớn từ nghiên cứu từ 1990 trở lại đây. Vì vậy hy vọng rằng tập bài giảng chuyên đề này có thể đóng góp thiết thực cho học viên cao học và đồng nghiệp nghiên cứu tiêm cận những vấn đề mới nói trên.

Nội dung của giáo trình đã được thử nghiệm giảng dạy cao học nhiều khóa tại Viện Hóa học (Trung tâm KHTN và CNQG) và Trung tâm Vật liệu học (ĐHBK).

Do thời gian và kinh nghiệm có hạn, chúng tôi rất mong nhận được sự đóng góp của bạn đọc, để giáo trình này càng hoàn thiện hơn.

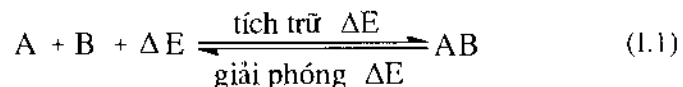
Tác giả

Chương I

NĂNG LƯỢNG HÓA HỌC VÀ SỰ CHUYỂN HÓA SANG CÁC DẠNG NĂNG LƯỢNG KHÁC

1. Định nghĩa và một vài khái niệm cơ sở

Năng lượng hóa học là năng lượng được giải phóng hoặc tích trữ thông qua một phản ứng hóa học khái quát dưới đây:



A và B là chất tham gia phản ứng; AB là sản phẩm. ΔE là biến thiên năng lượng hóa học.

Quá trình hóa học (1.1) xảy ra không chỉ thể hiện sự biến đổi chất mà còn kèm theo sự biến thiên năng lượng hóa học.

Dạng năng lượng hóa học dễ nhận biết nhất thường là sự giải phóng hiệu ứng nhiệt q . Thật vậy, ở điều kiện $p = \text{const}$ hiệu ứng nhiệt q_p chính là biến thiên enthalpy phản ứng:

$$q_p = \Delta H \quad (1.2)$$

$\Delta H < 0$ có nghĩa là phản ứng tỏa nhiệt, còn $\Delta H > 0$ là phản ứng thu nhiệt.

Trong điều kiện phản ứng xảy ra ở $V = \text{const}$, hiệu ứng nhiệt thu được chính bằng biến thiên năng lượng ΔE :

$$q_v = \Delta E \quad (1.3)$$

Rõ ràng rằng phản ứng hóa học xảy ra còn kèm theo dạng công áp suất-thể tích. Vì vậy ta có quan hệ khái quát sau:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(pV) \quad (1.4)$$

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hóa học được xác định bằng phương pháp bom nhiệt lượng kế (điều kiện $V = \text{const}$) hoặc đơn giản bằng phép xác định lượng nhiệt làm nóng một lượng nước nhất định bao quanh hệ phản ứng lên nhiệt độ tương ứng (điều kiện $p = \text{const}$).

Trong ứng dụng thực tế nhiều khi biến thiên năng lượng hóa học được chuyển hóa thành dạng công hữu ích A khác mà không có quá trình giải phóng nhiệt:

$$\Delta E = - A \quad (1.5)$$

(dấu trừ đặc trưng cho quá trình sinh công).

Thật vậy, trong nguồn điện ắc quy, công điện được chuyển hóa bằng $A = E.I.t$, trong đó E là điện thế, I là cường độ dòng điện và t là thời gian làm việc.

Trên đây ta mới chỉ đề cập đến biến thiên năng lượng hóa học ở dạng giải phóng nhiệt hoặc sinh công. Nhiều dạng năng lượng khác được tích trữ trong hệ hóa học tiềm ẩn trong đại lượng ΔE :

- Theo phản ứng (1.1) nguyên tử chất A liên kết với nguyên tử chất B để tạo thành sản phẩm AB chứa năng lượng liên kết ΔE . Để phản ứng xảy ra, ΔE được cung cấp bằng hoạt hóa nhiệt (trong phản ứng pha rắn); bằng bức xạ (phản ứng quang hóa) hoặc ở dạng điện năng (phản ứng điện hóa). Như vậy có thể nói mọi hợp chất hóa học đều là chất mang năng lượng. Các hợp chất hữu cơ trong phạm vi khá rộng có năng lượng liên kết phụ thuộc vào số mối liên kết cụ thể, chẳng hạn C-C (344 kJ.mol^{-1}), C=C (615 kJ.mol^{-1}); C≡C (812 kJ.mol^{-1}); C-H (415 kJ.mol^{-1}); C-N (292 kJ.mol^{-1}); C-O (350 kJ.mol^{-1}); C=O (725 kJ.mol^{-1}); C-S (259 kJ.mol^{-1}) v.v...
- Nhiều quá trình hóa lý xảy ra kèm theo sự trao đổi năng lượng như quá trình chuyển pha, quá trình quang hóa, quá trình điện hóa ... mà ta sẽ trình bày kỹ sau này, có thể sử dụng như những hệ thống tích trữ và chuyển hóa thành dạng năng lượng phục vụ cho nhu cầu thực tế.

Nếu lấy năng lượng hóa học là trung tâm, ta có sơ đồ (hình 1.1) về mối quan hệ biến đổi từ năng lượng hóa học sang các dạng năng lượng khác và ngược lại. Minh họa cho sự chuyển hóa là các ví dụ kèm theo:

Nhiệt động học cho phép xác định chiều của quá trình thông qua đại lượng biến thiên năng lượng tự do Gibbs, ΔG :

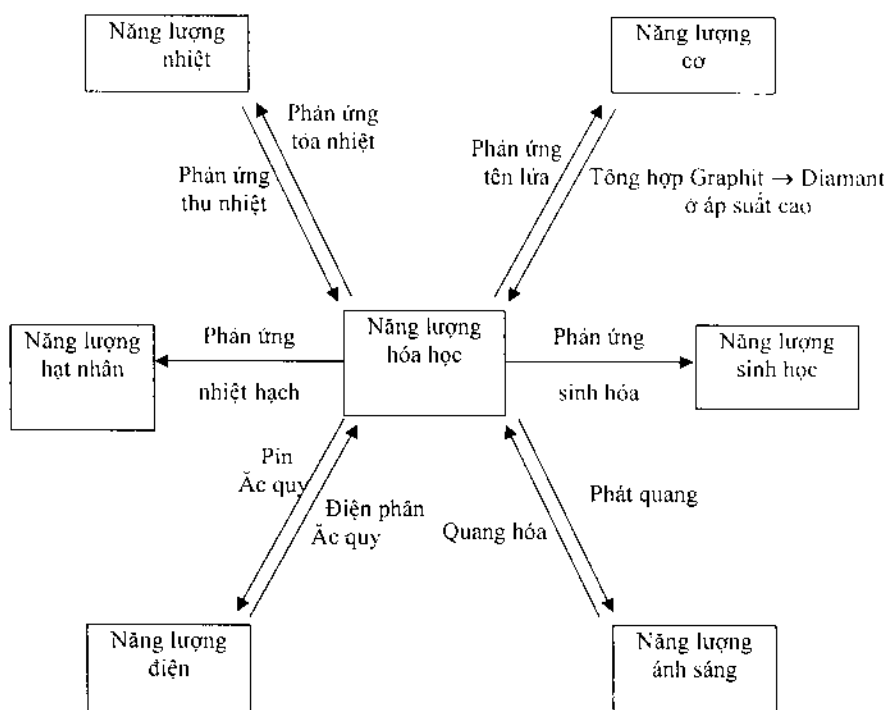
$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (1.6)$$

$\Delta G < 0$ có nghĩa quá trình là tự xảy. (Ví dụ quá trình trong pin, ắc qui tự xảy sinh công điện).

$\Delta G > 0$ quá trình là không tự xảy, chỉ xảy ra khi được cung cấp năng lượng từ bên ngoài (ví dụ quá trình điện phân).

ΔG có cùng thứ nguyên như biến thiên ΔH (cũng như ΔE). Ở điều kiện p và $T = \text{const}$. Giá trị của ΔG phụ thuộc chủ yếu vào độ lớn của ΔH (vì ΔS thường nhỏ hơn nhiều bậc so với ΔH).

Hiệu suất chuyển hóa là thước đo về khả năng biến đổi từ dạng năng lượng này sang dạng năng lượng khác. Bảng I.1 trình bày hiệu suất của các hệ biến đổi năng lượng phổ biến trong thực tế.



Hình I.1: Sơ đồ biến đổi từ năng lượng hóa học sang các dạng năng lượng khác và ngược lại.

Bảng I.1. Hiệu suất của các hệ biến đổi năng lượng.

Hệ biến đổi	Dạng chuyển hóa	Hiệu suất (%)
Tuốc bin hơi	Nhiệt → Cơ	45
Tuốc bin khí	Hóa → Nhiệt	85
Mô tơ điện	Điện → Cơ	60 - 90
Động cơ đốt trong	Hóa → Cơ	20 - 25
Máy phát	Cơ → Điện	90
Pin, ắc quy điện hóa	Hóa → Điện	60 - 90
Pin mặt trời chất rắn	Quang → Điện	10 - 14
Pin quang điện hóa	Quang → Hóa → Điện	≈ 10
Hệ quang hợp	Quang → Hóa	<< 1

Qua bảng 1.1 cho thấy sự tích trữ và chuyển hóa năng lượng hóa học bằng con đường điện hóa trong nguồn điện pin và ắc qui cho hiệu suất khá cao, còn hoạt động quang hợp của hệ thực vật có hiệu suất chuyển hóa năng lượng bức xạ mặt trời thành năng lượng hóa học ở mức thấp nhất, song cũng chính hệ thực vật lại là hệ thống khai thác có hiệu quả nhất mặc dù chỉ là một phần không đáng kể trong tiềm năng to lớn của năng lượng mặt trời.

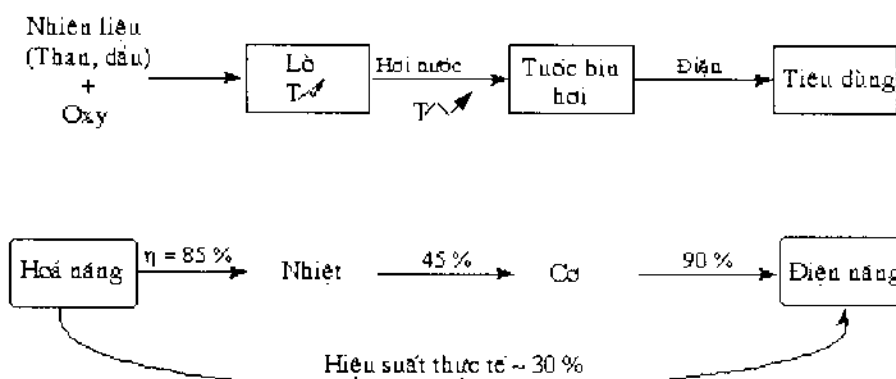
Trong tính toán về năng lượng, đơn vị cơ bản là joule song cũng còn sử dụng các đơn vị năng lượng khác. Bảng 1.2 trình bày các quan hệ tính toán chuyển đổi các đơn vị năng lượng lẫn nhau.

Bảng 1.2:

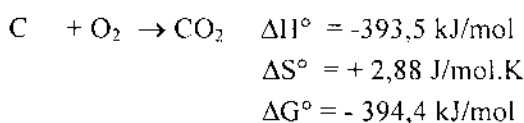
	Joule	Calorie	kWh	eV
Joule	1	0,2390	$2,778 \cdot 10^{-7}$	$6,242 \cdot 10^{18}$
Calorie	4,184	1	$1,162 \cdot 10^{-6}$	$2,614 \cdot 10^{19}$
kWh	$3,600 \cdot 10^6$	$8,596 \cdot 10^5$	1	$2,247 \cdot 10^{25}$
eV	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$3,826 \cdot 10^{-20}$	$4,450 \cdot 10^{-26}$	1

2. Một vài ví dụ về chuyển hóa năng lượng hóa học

2.1. Phản ứng cháy của nhiên liệu trong nguyên lý sản xuất điện năng trong nhà máy nhiệt điện (hình 1.2)



Xuất phát từ phản ứng cháy của nhiên liệu, chẳng hạn:



Nhiệt phản ứng được dùng để sản xuất hơi nước quá nhiệt làm quay các tuốc bin hơi sinh ra điện năng. Hiệu suất thực tế đạt ~ 30%, mặc dầu hiệu suất chuyển hóa qua 3 giai đoạn trung gian thấp nhất mới là 45% (từ nhiệt năng → cơ năng) cao nhất là 85% đến 90% (từ hóa năng → nhiệt

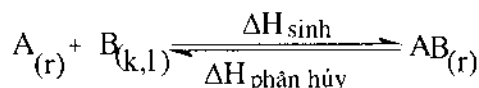
năng và cơ năng → điện năng). Rõ ràng rằng phương thức sử dụng nhiên liệu qua nhiều quá trình biến đổi sẽ không kinh tế, đây chính là lý do người ta đang tìm kiếm những công nghệ mới để thực hiện biến đổi trực tiếp nhằm nâng cao hệ số chuyển hóa. Một trong những công nghệ đầy hứa hẹn đó là hệ thống pin nhiên liệu cho phép biến đổi trực tiếp hóa năng sang điện năng mà ta sẽ trình bày sau này.

Công nghệ biến đổi năng lượng trực tiếp nhằm nâng cao hiệu suất chuyển hóa còn có mục tiêu quan trọng khác là hạn chế sản phẩm phụ, phế thải gây ô nhiễm như CO, NO, SO₂, nước thải, bụi tro... do các quá trình trung gian thải ra.

2.2. Bơm nhiệt hóa học

Hiệu ứng nhiệt phản ứng cũng như nhiệt ẩn của nhiều quá trình chuyển pha có thể tận dụng thiết kế thành chu trình bơm nhiệt, trong đó hệ hóa học hoạt động như là hệ tác nhân thu nhiệt (lấy từ nguồn trữ nhiệt) hoặc tỏa nhiệt (cung cấp cho môi trường) sao cho đảm bảo cân bằng năng lượng và thực hiện vận chuyển nhiệt tới đối tượng sử dụng thích hợp.

Để minh họa nguyên lý làm việc, ta hãy đề ý đến một hệ tác nhân hóa học sau:



Xét ở điều kiện cân bằng ta có:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = -RT \ln K = 0 \quad (1.7)$$

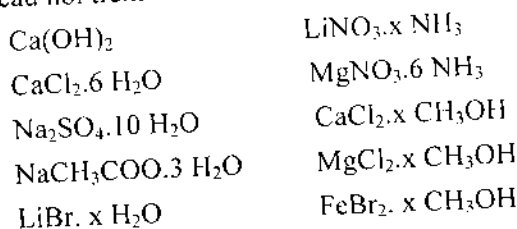
Với $\Delta C_p \approx 0$ suy ra $K = 1$. Như vậy ta có thể xác định một nhiệt độ chuyển T_C với biểu thức định nghĩa sau:

$$T_C = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} \quad (1.8)$$

Điều này có nghĩa là khi T bất kỳ $> T_C$ thì $K > 1$, ngược lại thì $K < 1$. Vậy T_C là nhiệt độ đặc trưng cho hệ phản ứng, tại đó quá trình chuyển thành sản phẩm AB hoặc phân hủy thành chất đầu A và B một cách thuận nghịch. Trong thực tế không phải bất cứ một hệ phản ứng nào cũng có thể dùng làm việc theo nguyên lý trên cho mục đích bơm nhiệt. Nhiệt độ T_C

có thể dùng làm tiêu chuẩn để lựa chọn hệ hóa học thích hợp. Thông thường giá trị ΔH° phản ứng lớn hơn nhiều bậc so với ΔS° phản ứng, do đó T_C rất lớn. Với mục tiêu là bơm nhiệt khai thác năng lượng mặt trời, cần có hàm nhiệt ΔH° lớn (do đó ΔS° cũng phải lớn tương ứng).

Thật vậy, một số phản ứng phân hủy của các hợp chất sau đây có thể đáp ứng các yêu cầu nói trên:



Xét cho trường hợp cụ thể là $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$:

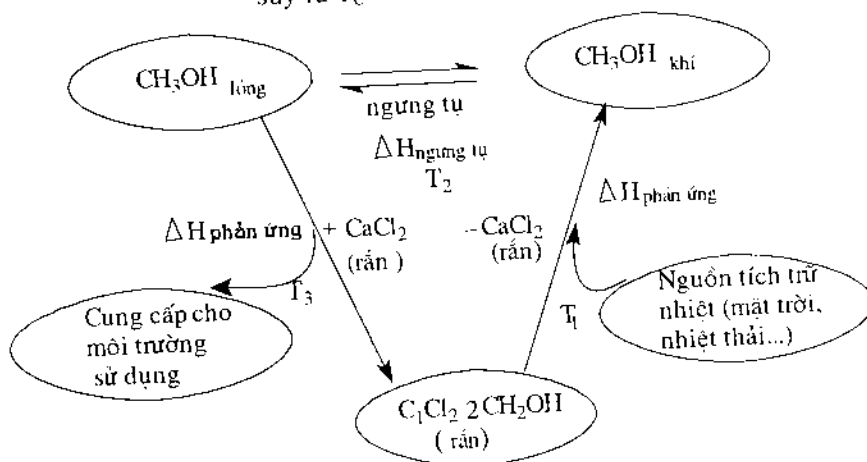


Các thông số nhiệt động cơ bản:

$$\Delta H^\circ = 92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 224 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{suy ra } T_C = 410.7 \text{ K} \cong 137.6^\circ\text{C}$$



Hình 1.3. Sơ đồ nguyên lý bơm nhiệt hóa học, hệ $\text{CaCl}_2 \cdot x \text{CH}_3\text{OH}$.

Ta có thể thiết kế một chu trình sử dụng năng lượng tích trữ được (nhiệt thải; năng lượng mặt trời ở điều kiện bức xạ tán mạn và gián đoạn) thông qua hệ tác nhân hóa học là $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ để tạo ra một nguồn nhiệt ổn định, đó chính là nguyên lý hoạt động của một hệ bơm nhiệt hóa

học. Sơ đồ hình I.3 mô tả nguyên lý nói trên.

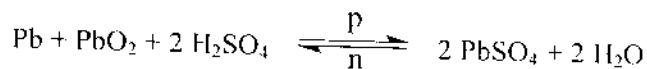
- Đầu tiên lấy nhiệt từ nguồn tích trữ để phân hủy hợp chất $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ tạo ra hơi CH_3OH ở nhiệt độ T_1 .
- Hơi nóng CH_3OH ngưng tụ nhả nhiệt ẩn cho môi trường (làm nóng nước, sưởi ấm không khí để sử dụng), nhiệt độ đạt T_2 .
- Lỏng CH_3OH kết hợp với rắn CaCl_2 để tạo thành trở lại $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ và một lần nữa giải phóng nhiệt phản ứng cung cấp cho môi trường, nhiệt độ đạt T_3 .

Một chu trình kín cứ tiếp tục như vậy, không tiêu hao vật liệu chuyển pha, năng lượng được tích trữ trong chất mang và giải phóng để sử dụng theo nhu cầu. Cùng với quá trình bơm nhiệt, nhiệt độ thay đổi $T_1 > T_2 > T_3$ song vẫn cao hơn nhiệt độ phòng, sử dụng để sưởi ấm, sấy sản phẩm, lên men v.v...

2.3. Nguồn điện hóa học (pin, ắc quy) là phương tiện tích trữ và chuyển hóa năng lượng hóa học với hiệu suất cao

Ắc quy chì axit do Gaston Planté phát minh năm 1860 là một ví dụ điển hình về quá trình biến đổi hóa năng sang điện năng một cách thuận nghịch và trực tiếp. Tuy đã có lịch sử phát triển hơn một thế kỷ, song cho đến nay vẫn là một nguồn điện hóa học quan trọng, được sử dụng rộng rãi nhất.

Phản ứng hóa học xảy ra ở bản cực trong ắc quy là:



Chiều p là phóng; n là nạp. ΔG_p° của quá trình là $-394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Vật liệu điện cực (Pb và PbO_2) là chất mang năng lượng hóa học. Quá trình tự xảy theo chiều phóng ($\Delta G_p^\circ < 0$), do đó khi phóng kết thúc muốn đưa vật liệu điện cực về trạng thái tích trữ ban đầu phải nạp lại. Quá trình nạp được thực hiện do điện năng cung cấp từ bên ngoài (máy nạp). Về mặt nhiệt động, quá trình tự xảy về nguyên lý là quá trình sinh công hữu ích cực đại, trong trường hợp ắc quy ta nhận được ở dạng công điện:

$$\Delta G^\circ = -A_{\max} = -n \cdot F \cdot E^\circ \quad (1.9)$$

E° là sức điện động của ắc quy; F là hằng số Faraday = 96500 As hay $26,8 \text{ Ah}$; n là số electron tham gia phản ứng.

Để thu được công hữu ích cực đại, các nhà điện hóa học đã thực hiện như sau: Tách phương trình phản ứng tổng quát thành 2 quá trình điện cực tương ứng xảy ra ở 2 khu vực riêng rẽ (nhờ màng cách). Dòng điện từ

chạy qua mạch ngoài để sinh công hữu ích trên tải tiêu thụ (hình 1.4):

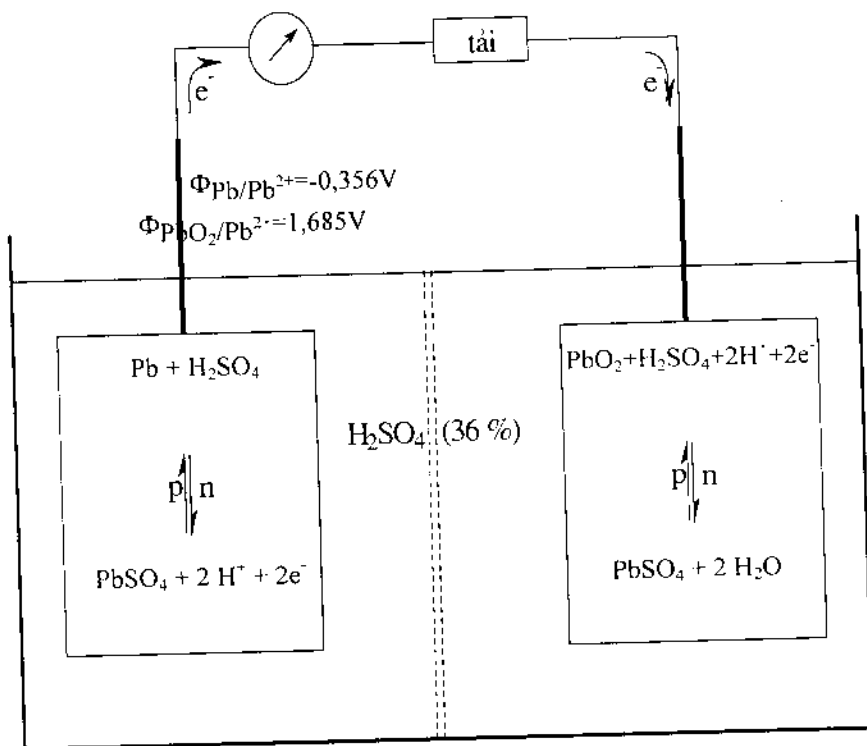
Sức điện động E° của ắc qui axit $= \Phi^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} - \Phi^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = 1,685 - (-0,365) = 2,04\text{V}$.

Do đó năng lượng chuyển thành công điện của một tế bào ắc qui sẽ là:

$$A_{\max} = 2 \times 2,04 \times 26,8 \approx 108 \text{ Wh}$$

Đặc điểm của ắc qui axit là do mật độ dòng trao đổi i_0 của quá trình điện cực khá lớn, do đó có thể cung cấp dòng làm việc nói chung rất lớn tùy thuộc vào thời gian phóng điện.

Tốc độ tích trữ và giải phóng năng lượng lớn là những ưu việt của nguồn điện hóa học.



Hình 1.4. Sơ đồ nguyên lý của ắc qui axit chì.

Hiện nay người ta có thể thiết kế ắc qui chì axit các kích cỡ khác nhau với dung lượng tích trữ từ vài Ah đến 3000Ah, chu kỳ phóng/ nạp có thể đạt >1000lần. Trong tương lai không xa sẽ có các nhà máy điện ắc qui bên cạnh các nhà máy thủy điện, đây sẽ là những thiết kế lí tưởng để tích trữ

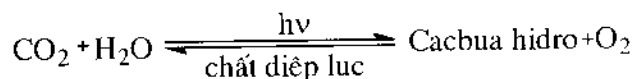
điện năng thừa ngoài giờ cao điểm và bổ sung cho nhu cầu cho nhu cầu tiêu thụ vào giờ cao điểm.

Ở chương 3 ta sẽ đi sâu về nguồn điện hóa học truyền thống và những nguồn điện hóa học mới dưới góc độ của sự phát triển về vật liệu và công nghệ mới.

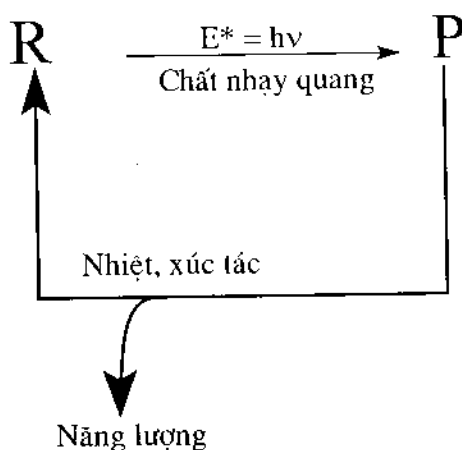
2.4. Chu trình tích trữ và chuyển hóa năng lượng mặt trời bằng con đường quang hóa

Mặt trời là một nguồn năng lượng vô tận, có tổng cường độ bức xạ xuống trái đất cỡ $1,73 \cdot 10^{14}$ kW; chuyển tải $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh/năm tương đương 10.000 lần nhu cầu tiêu thụ năng lượng của toàn cầu trong năm.

Tuy nhiên toàn bộ năng lượng to lớn ấy mới chỉ được khai thác bởi hệ thống thăm thực vật của tự nhiên với mức độ không đáng kể ($\sim 0,03\%$). Mặc dầu vậy quá trình quang hợp của hệ thực vật được đánh giá là hiệu quả và hữu ích nhất, bởi lẽ với một quá trình quang hóa cơ bản sau đây:



Thiên nhiên đã cung cấp cho mọi sinh vật trên trái đất nguồn dinh dưỡng phong phú để duy trì cuộc sống (các cacbuahidro chính là protein, axit amin, đường, các thành phần mỡ, các hoạt chất sinh học...) và oxi không khí để thở cũng như đóng góp chủ yếu để cân bằng môi trường (H_2O , CO_2 , O_2).



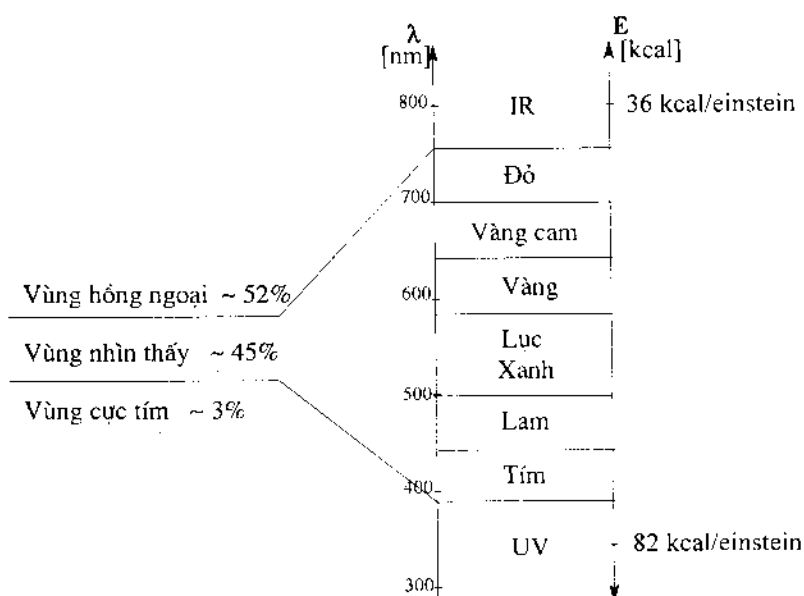
Hình I.5. Sơ đồ tích trữ và chuyển hóa năng lượng mặt trời bằng con đường quang hóa.

Mục tiêu của quang hóa học trong lĩnh vực tích trữ và chuyển hóa năng lượng mặt trời là dựa vào một mô hình đơn giản tương tự, từ những nguyên liệu ban đầu R (sẵn có, giá trị bậc thấp...) dưới tác dụng của năng lượng kích hoạt là bức xạ mặt trời ($E^* = h\nu$) và có mặt của chất nhạy quang chuyển thành một sản phẩm hữu ích P (hóa chất; nhiên liệu...). Nếu không có năng lượng kích hoạt E^* thì quá trình $R \rightarrow P$ không tự xảy ra vì $\Delta G > 0$. Chiều từ $R \rightarrow P$ tương ứng với quá trình tích trữ năng lượng. Ngược lại $P \rightarrow R$ là quá trình giải phóng năng lượng, (thông thường cần nhiệt để hoạt hóa hoặc sử dụng chất xúc tác).

Chu trình tích trữ và giải phóng năng lượng được thực hiện theo sơ đồ trên.

2.4.1. Đặc trưng của bức xạ mặt trời

Trước hết cần biết một vài đặc trưng của bức xạ mặt trời, nguồn năng lượng mặt trời vô tận mà bao đời nay loài người ước mơ khai thác. Với khoảng cách xa trái đất bằng $1,5 \times 10^8$ km, sức nóng của những phản ứng nhiệt hạch trong lòng thiên thể này đã tạo ra nhiệt độ trên bề mặt mặt trời cỡ 6000K, phát xạ ở dạng năng lượng ánh sáng xuống trái đất. Phổ mặt trời (hình 1.6) là tổ hợp của nhiều tia sáng có bước sóng λ khác nhau bao gồm 3 thành phần cơ bản: vùng hồng ngoại IR chiếm ~ 52% với $\lambda > 750$ nm; vùng nhìn thấy chiếm ~ 45% tập trung ở $\lambda = 400-750$ nm và vùng cực tím UV với $\lambda < 400$ chiếm ~ 3%.



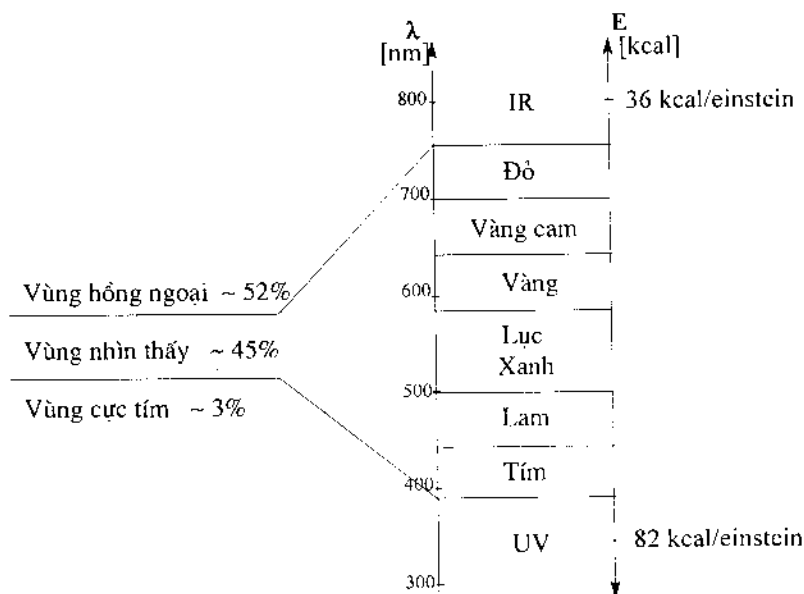
Hình 1.6. Phổ bức xạ mặt trời

Mục tiêu của quang hóa học trong lĩnh vực tích trữ và chuyển hóa năng lượng mặt trời là dựa vào một mô hình đơn giản tương tự, từ những nguyên liệu ban đầu R (sẵn có, giá trị bậc thấp...) dưới tác dụng của năng lượng kích hoạt là bức xạ mặt trời ($E^* = h\nu$) và có mặt của chất nhạy quang chuyển thành một sản phẩm hữu ích P (hóa chất; nhiên liệu...). Nếu không có năng lượng kích hoạt E^* thì quá trình $R \rightarrow P$ không tự xảy ra vì $\Delta G > 0$. Chiều từ $R \rightarrow P$ tương ứng với quá trình tích trữ năng lượng. Ngược lại $P \rightarrow R$ là quá trình giải phóng năng lượng, (thông thường cần nhiệt để hoạt hóa hoặc sử dụng chất xúc tác).

Chu trình tích trữ và giải phóng năng lượng được thực hiện theo sơ đồ trên.

2.4.1. Đặc trưng của bức xạ mặt trời

Trước hết cần biết một vài đặc trưng của bức xạ mặt trời, nguồn năng lượng mặt trời vô tận mà bao đời nay loài người ước mơ khai thác. Với khoảng cách xa trái đất bằng $1,5 \times 10^8$ km, sức nóng của những phản ứng nhiệt hạch trong lòng thiên thể này đã tạo ra nhiệt độ trên bề mặt mặt trời cỡ 6000K, phát xạ ở dạng năng lượng ánh sáng xuống trái đất. Phổ mặt trời (hình 1.6) là tổ hợp của nhiều tia sáng có bước sóng λ khác nhau bao gồm 3 thành phần cơ bản: vùng hồng ngoại IR chiếm $\sim 52\%$ với $\lambda > 750$ nm; vùng nhìn thấy chiếm $\sim 45\%$ tập trung ở $\lambda = 400-750$ nm và vùng cực tím UV với $\lambda < 400$ chiếm $\sim 3\%$.

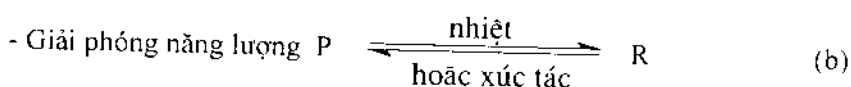
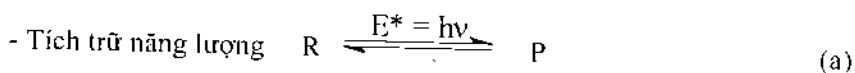


Hình 1.6. Phổ bức xạ mặt trời

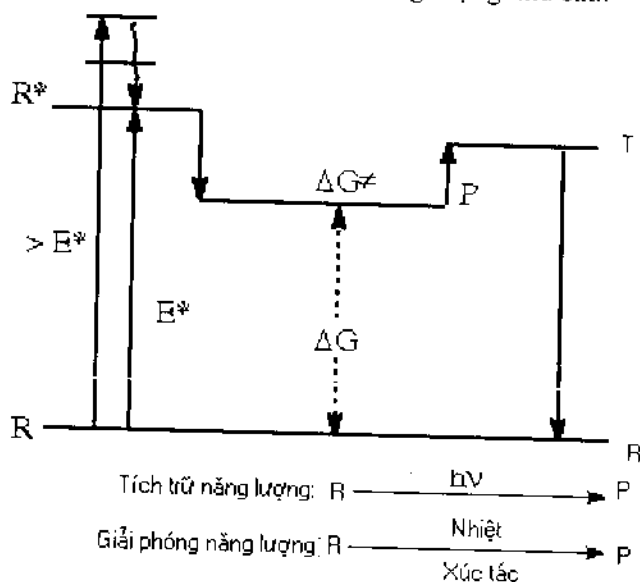
E^* của tia cực tím ($\lambda = 350 \text{ nm}$) sẽ là 82 kcal, còn của tia hồng ngoại ($\lambda = 800 \text{ nm}$) sẽ là 36 kcal. Như vậy kích hoạt với tia sáng có bước sóng càng ngắn, năng lượng hoạt hóa càng lớn. Theo phổ phân bố cường độ bức xạ mặt trời (hình 1.7), năng lượng khai thác được tập trung trong vùng thấy được ($36 \div 82 \text{ kcal}$), do đó cần thiết phải xuất phát từ điều kiện nhiệt động và động học để lựa chọn hệ quang hóa thích hợp cho việc tích trữ và biến đổi từ năng lượng bức xạ mặt trời thành năng lượng hóa học.

2.4.2. Sơ đồ nhiệt động và động học của quá trình quang hóa tích trữ và chuyển hóa năng lượng ánh sáng mặt trời

Trở lại sơ đồ tích trữ và giải phóng năng lượng (hình 1.5) với 2 giai đoạn cơ bản:



Ta có thể biểu diễn ở dạng sơ đồ mức năng lượng như sau:



Hình 1.8. Sơ đồ mức năng lượng của chu trình tích trữ và giải phóng năng lượng bằng con đường quang hóa.

Phản ứng (a) với bản chất nhiệt động là không tự xảy ($\Delta G > 0$) chất phản ứng R sau khi hấp thụ năng lượng photon E^* trở thành trạng thái kích hoạt R^* (không loại trừ dòng photon tới có năng lượng $> E^*$ có thể

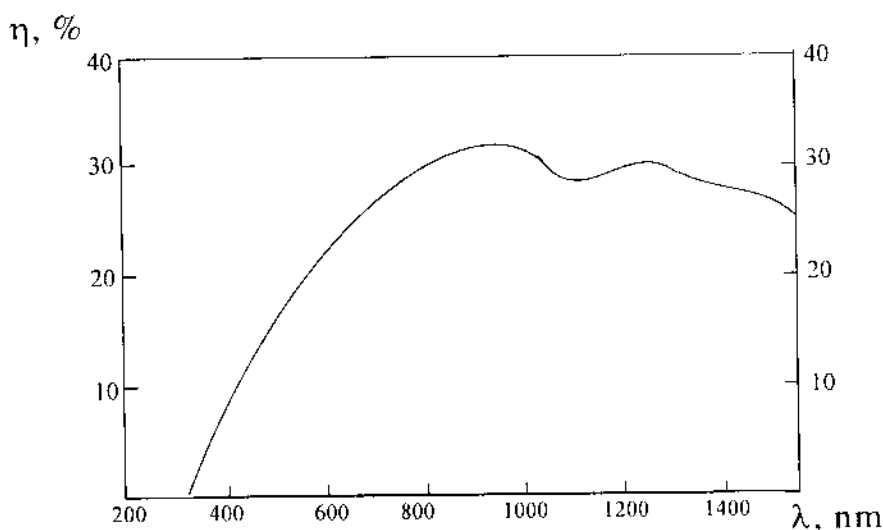
nhảy lên mức dao động cao hơn, song cuối cùng vẫn chuyển về mức R^* bền hơn. Ngược lại năng lượng nhỏ hơn E^* sẽ không xảy ra phản ứng (a)). Với R^* dễ dàng tạo thành sản phẩm P. Năng lượng tích trữ được trong P tương ứng với biến thiên năng lượng tự do ΔG .

Để thực hiện quá trình giải phóng năng lượng (b), sản phẩm P cần thiết một năng lượng hoạt hóa nhỏ ΔG^* (ở dạng nhiệt hoặc xúc tác) để vượt rào thế năng chuyển lên một trạng thái chuyển tiếp T sau đó dễ dàng trở lại chất đầu R và giải phóng năng lượng tích trữ được.

Hiệu suất lượng tử η của một quá trình quang hóa được định nghĩa như sau:

$$\eta = \frac{\text{số mol sản phẩm quang hóa P}}{\text{số mol photon (số einstein) do R hấp thụ}}$$

Trong ứng dụng thực tế sử dụng quá trình quang hóa để tích trữ năng lượng mặt trời, hiệu suất cực đại đạt $\approx 32\%$ ở tia sáng có bước sóng $\lambda=840\text{nm}$ (ở điều kiện AM $\approx 1,2$) liên quan sự phân bố của phổ bức xạ mặt trời.



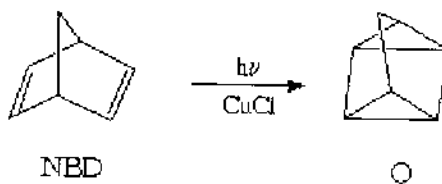
Hình I.9. Hiệu suất lượng tử để chuyển hóa năng lượng ánh sáng thành năng lượng hóa học

Đến đây ta có thể rút ra những giới hạn nhiệt động và động học của quá trình quang hóa trong việc tích trữ và chuyển hóa năng lượng ánh sáng mặt trời, đó là:

- Đối tượng quan tâm sẽ là những hệ hóa học có năng lượng hoạt hóa thấp ($<36\text{kcal}$) để có thể khai thác phổ nhìn thấy của bức xạ mặt trời với hiệu suất chấp nhận được ($\eta=10-12\%$)
- Việc lựa chọn những hệ quang hóa thích hợp đòi hỏi chẳng hạn: chỉ có chất phản ứng hấp phụ ánh sáng còn sản phẩm thì không (đôi khi cần thiết sử dụng các chất nhạy quang để tăng tính chọn lọc); để phản ứng quang hóa hoạt động theo nguyên lý chu trình cần ức chế các phản ứng phụ (chẳng hạn làm nghèo chất phản ứng cũng như sản phẩm hoặc tiêu tốn chất nhạy quang hoặc xúc tác...). Ngoài ra những hệ phản ứng phải rẻ tiền, không độc hại và thuận tiện cho việc tiến hành.

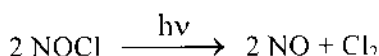
2.4.3 Một vài ví dụ về phản ứng quang hóa tích trữ năng lượng

- Một vài hệ phản ứng dưới đây có thể xem như đáp ứng điều kiện của mô hình trình bày ở hình 1.5 và hình 1.8:
- Phản ứng quang isome - hóa của Norbornadien (NBD) thành Quadricyclen (Q):

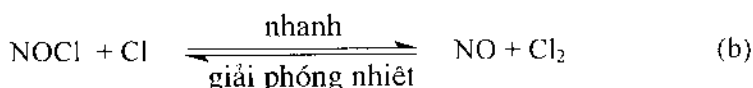
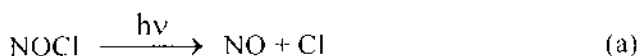


ΔH_{298} của phản ứng là $\approx 23 \text{ kcal/mol}$. Khi có mặt CuCl phản ứng nhạy quang ở bước sóng $> 350 \text{ nm}$ để tạo ra sản phẩm tích trữ năng lượng dạng Q hợp chất. Q tương đối bền về mặt động học ở nhiệt độ thường (vì có ΔG° lớn). Với một xúc tác thích hợp có thể xảy ra phản ứng ngược $Q \rightarrow \text{NBD}$ và giải phóng năng lượng. Với những ưu điểm như dung lượng tích trữ lớn, hiệu suất lượng tử cao, điều khiển được phản ứng ngược, hệ NBD/Q được đặc biệt chú ý. Đáng tiếc là vùng bước sóng làm việc ($\lambda = 350 - 450\text{nm}$) có hiệu suất lượng tử cao lại chỉ chiếm một phần nhỏ của phổ mặt trời.

- Phản ứng quang phân li của NOCl thành NO và Cl_2 (trong môi trường CCl_4) là một ví dụ tiếp theo. Thật vậy, phản ứng:

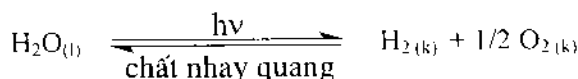


có ΔG_{298}^0 (trong CCl_4) = 4,9 kcal/mol, xảy ra theo 2 giai đoạn:



Với phản ứng tổng quát mỗi mol photon hấp thụ sẽ có 2 mol NOCl phân hủy, cho nên hiệu suất lượng tử là 2. Trong thực tế ngay trong môi trường CCl_4 sự tái kết hợp nhanh giữa NO và Cl_2 làm cho hiệu suất lượng tử thực ra rất thấp. Để giữ cho hiệu suất cao cần thiết phải có hệ thống tách li các sản phẩm khí và bảo quản trong các bình chứa riêng rẽ.

- b) Có lẽ quang phân li H_2O để điều chế nhiên liệu hidro và oxi, là một mục tiêu quan trọng được tập trung nghiên cứu nhiều nhất bởi lẽ nếu thành công thì có thể từ nguyên liệu sẵn có và rẻ tiền là H_2O và với năng lượng vô tận là mặt trời có thể thu được nhiên liệu sạch lý tưởng thuận với môi trường.

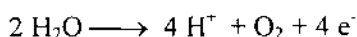


Trước hết, phản ứng phân ly H_2O với $\Delta G_{298}^0 = 57$ kcal/mol chỉ có thể xảy ra nếu được cung cấp năng lượng phân li tương ứng. Trong trường hợp quang phân có thể sử dụng năng lượng ánh sáng nằm trong vùng nhìn thấy ($\lambda \approx 500\text{nm}$). Đáng tiếc rằng bản thân H_2O không hấp thụ bức xạ ngoại trừ vùng hồng ngoại. Do đó cần có mặt chất nhạy quang thích hợp. Chất nhạy quang có thể là hợp chất (hoặc chất bán dẫn) có khả năng hấp thụ ánh sáng và khởi động phản ứng quang hóa. Thông thường chất nhạy quang khi hấp thụ 1 photon sẽ chỉ có khả năng trao đổi 1 electron cho phản ứng quang hóa (hãn hữu có thể có hai hay nhiều electron trên một photon hấp thụ được).

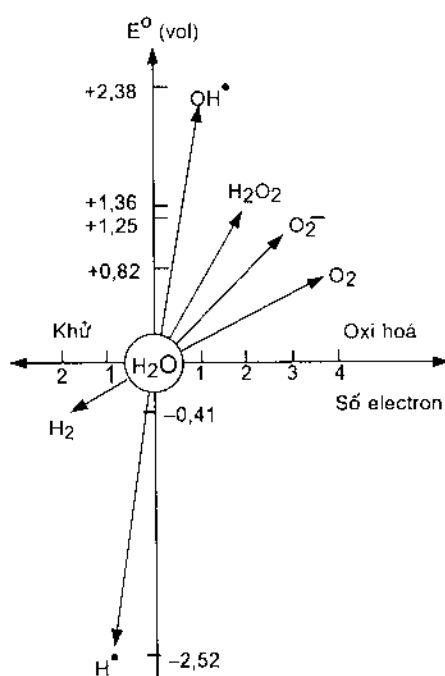
Mặt khác phản ứng quang phân ly H_2O là tổ hợp của 2 bán phản ứng, viết dưới dạng phản ứng nửa pin sau đây:



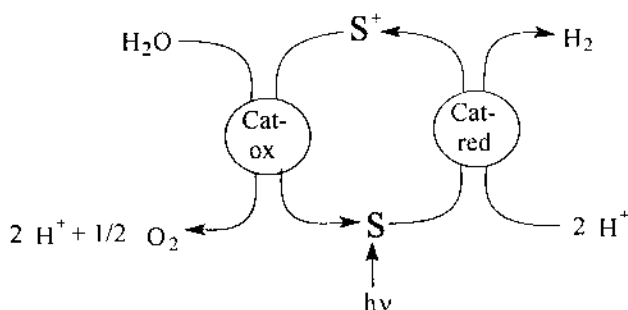
Quá trình trên đây là quá trình khử nước, cần 2 electron với điện thế khử là: -0,41 V (NHE). Còn phản ứng nửa pin kia sẽ là quá trình oxi hóa nước, cho 4 electron với điện thế oxi hóa là + 0,82V:



Rõ ràng rằng để đáp ứng một quá trình trao đổi nhiều electron cho dù ở dạng phản ứng nửa pin, yêu cầu đặt ra đối với một chất nhạy quang ở trạng thái kích hoạt phải có thời gian sống đủ lâu, ngoài ra phải có mặt xúc tác tích trữ đủ số electron để cung cấp cho phản ứng nửa pin tương ứng, có như vậy mới ngăn ngừa được quá trình phụ trung gian tuy cần ít electron hơn nhưng tạo ra các radical năng lượng cao hơn do đó kém bền hơn (xem đồ thị hình 1.10).



Hình 1.10. Thể oxi hóa - khử của H₂O phụ thuộc vào số electron

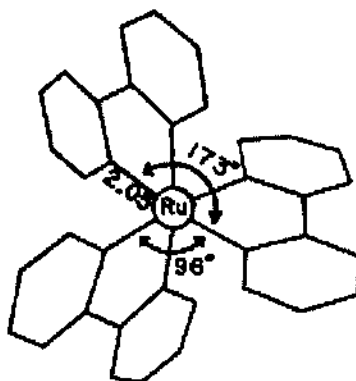


Hình 1.11. Sơ đồ nguyên lý quang phân li H₂O.

c) Hệ $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ và ứng dụng quang phân li H_2O .

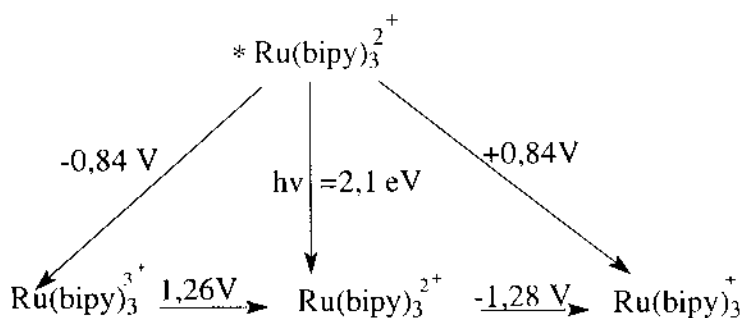
Cuối cùng ta có sơ đồ nguyên lý quang phân li H_2O thực hiện đồng thời 2 bán phản ứng - khử và oxi hóa H_2O , với sự có mặt chất nhạy quang “S” và các chất xúc tác “cat-ox” và “cat-red” (hình I.11). Tuy nhiên đối với thực tiễn việc thực hiện phản ứng nửa pin có ý nghĩa hơn vì sự đơn giản.

Chất nhạy quang đầy triển vọng nhất cho quá trình quang phân li H_2O được nghiên cứu khoảng 10 năm trở lại đây chính là Rutheni-bipyridin. Viết ở dạng ion phức cơ sở là $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ gồm nhân là Ru^{2+} liên kết với 3 phối tử 2,2'-bipyridin, có cấu trúc như hình I.12.



Hình I.12. Cấu trúc của $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$.

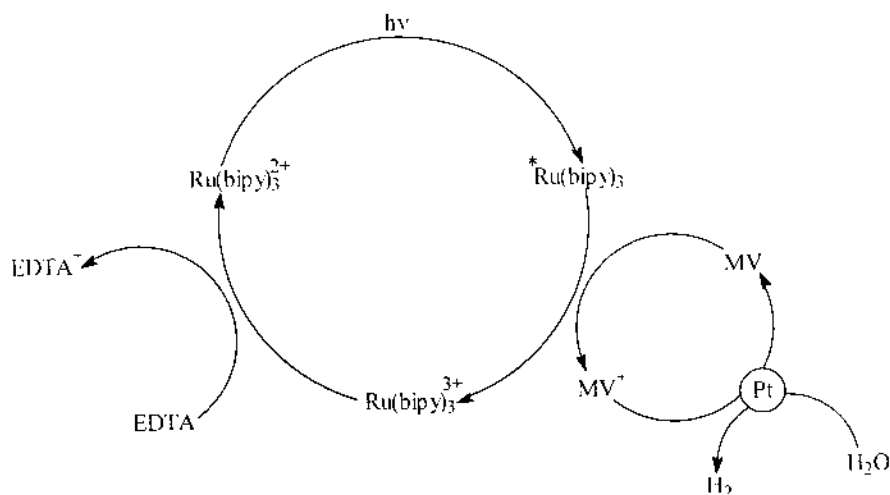
Là chất nhạy quang, phức $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ hấp thụ ánh sáng vùng thấy được ($\lambda=450\text{nm}$). Dung dịch vốn có màu đỏ thẫm phát màu thành đỏ-vàng cam rực rỡ, đặc trưng cho trạng thái kích hoạt $^* \text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$.



Hình I.13. Thế oxi hóa - khử của trạng thái cơ bản và kích hoạt của $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ trong dung dịch nước.

Hình 1.13 trình bày thể oxy hóa-khử của phản ứng cơ sở và trạng thái kích hoạt (*). Từ sơ đồ quan hệ thể oxy hóa - khử cho thấy $^*\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ vừa là chất oxy hóa mạnh vừa là chất khử mạnh tùy thuộc chiều phản ứng so với trạng thái cơ sở $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$. Thời gian sống ở trạng thái kích hoạt cỡ $0,65\mu\text{s}$ ở 25°C trong môi trường nước, thích hợp cho quá trình trao đổi nhiều electron và tương đối bền làm việc lâu dài. Với những ưu điểm trên đây $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ được thiết kế trong những chu trình quang hóa phân li H_2O để điều chế H_2 hoặc O_2 riêng rẽ mà ta sẽ trình bày chi tiết dưới đây.

Điều chế H_2 bằng bán phản ứng khử H_2O : Sơ đồ hình 1.14 trình bày nguyên lý của chu trình quang hóa điều chế H_2 .

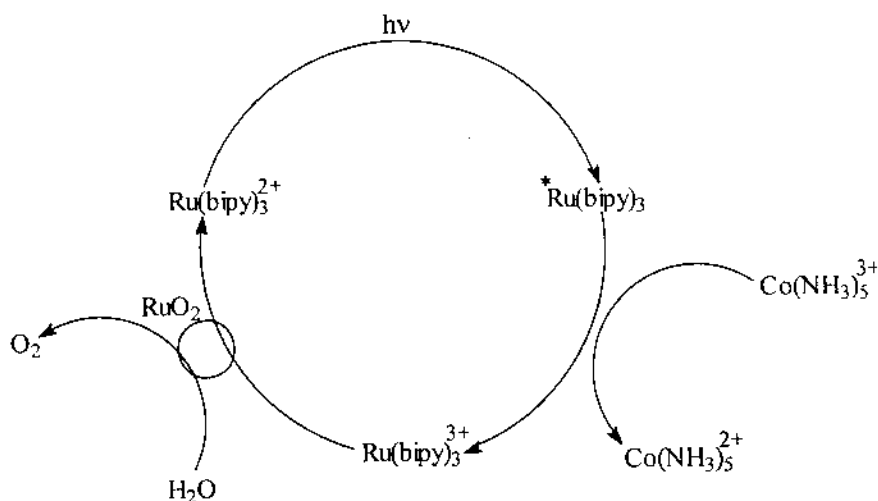


Hình 1.14. Chu trình quang hóa điều chế H_2 .

Trong chu trình này, *chất nhạy quang* là $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$. Ngoài ra để thực hiện theo chiều khử còn cần *hệ bẫy điện tử* $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\bullet}$ (MV, viết tắt của Methylviologen, là hợp chất N, N'-dimethyl-4,4-dipyridin cation) và *xúc tác Pt* để trao đổi electron. Để tái sinh chất nhạy quang cần thiết có *mật hệ đônơ hy sinh* $\text{EDTA}/\text{EDTA}^{\bullet}$.

- Điều chế O_2 bằng bán phản ứng oxy hóa H_2O :

Ta dễ dàng thấy rằng, để thực hiện phản ứng oxy hóa H_2O có thể giữ nguyên chu trình nhạy quang $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ và sử dụng nhánh oxy hóa (sơ đồ hình 1.15) với *xúc tác oxy hóa* là RuO_2 . Còn nhánh khử thay bằng một *hệ axceptor hy sinh* $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$.



Hình I.15: Chu trình quang hóa điều chế O_2 .

Trên đây đã trình bày nguyên lý điều chế hydro và oxi bằng con đường quang hóa sử dụng năng lượng ánh sáng vùng thấy được của bức xạ mặt trời với sự có mặt chất nhạy quang $Ru(bipy)_3^{2+}$, đó là một chu trình khả thi nhất. Điều đáng nhận mạnh hiệu suất lượng tử đạt được còn thấp xa so với lý thuyết (điều chế H_2 là 0,3%; điều chế oxi là 6%, lý thuyết ~ 32%) nói lên bản chất phức tạp của quá trình quang hóa. Những nghiên cứu cơ bản nhằm tìm kiếm các chất nhạy quang thích hợp, các hệ bẫy electron mới, các chất xúc tác oxi hóa và khử hiệu quả cũng như các hệ trợ phản ứng như các donor và axeptho hy sinh rẻ tiền sẽ là những tiền đề để nâng cao hiệu suất.

Chương II

QUANG ĐIỆN HÓA

Mở đầu

Quang điện hóa là một lĩnh vực mới phát triển của điện hóa học hiện đại mà mục tiêu cuối cùng là bằng con đường điện hóa nghiên cứu sự biến đổi năng lượng ánh sáng thành điện năng (để sử dụng trực tiếp) hoặc thành năng lượng hóa học (ở dạng sản phẩm hóa học để tích trữ).

Khác với điện hóa học cổ điển, với đối tượng nghiên cứu là hệ kim loại|dung dịch, mà những thành tựu về lý thuyết và ứng dụng đặc trưng đã bao trùm toàn bộ sự phát triển gần 200 năm của điện hóa học, thì lĩnh vực quang điện hóa còn non trẻ lấy đối tượng nghiên cứu là lớp tiếp giáp bán dẫn|dung dịch điện ly để khảo sát những quá trình vật lý và hóa học xảy ra tại liên bề mặt này.

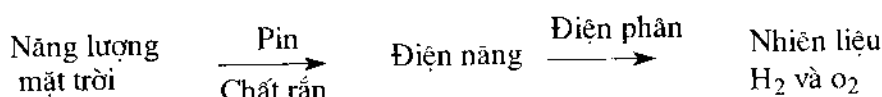
Có thể nói cơ sở lý thuyết của quang điện hóa phát triển trên cơ sở thừa hưởng những thành tựu nghiên cứu của cả vật lý chất rắn lẫn điện hóa học. Thật vậy, có thể nêu một vài mốc thời gian đáng lưu ý để đánh dấu sự phát triển:

Năm 1839, nhà vật lý người Pháp là Edmond Becquerel lần đầu tiên đã phát hiện hiệu ứng nhạy quang trên điện cực kim loại ở trạng thái bị oxy hóa mà không hề biết rằng ông đang tiệm cận với một loại vật liệu không còn bản chất kim loại mà ngày nay người ta biết rõ đó là vật liệu bán dẫn. Chỉ sau khi vật lý bán dẫn đã phát triển mới cung cấp những kiến thức cơ sở đầy đủ (ví dụ mô hình về cấu trúc vùng năng lượng) để hiểu biết về quá trình trao đổi điện tích tại lớp chuyển tiếp bán dẫn|dung dịch.

Vào khoảng những năm 50 (100 năm sau) với những công trình nghiên cứu cơ bản của Brattain và Garrett thuộc phòng thí nghiệm nổi tiếng Bell (Mỹ) cùng với những thành tựu ứng dụng về bán dẫn và pin photovoltaic chất rắn n/p-Si phát triển sau đó, các nhà vật lý và điện hóa ở Bell Laboratories đã quay trở lại quan tâm đến những hiệu ứng tương tự tại lớp tiếp giáp bán dẫn|dung dịch. Với thời gian, càng ngày càng thu hút sự chú ý của đông đảo các nhà vật lý và điện hóa khác như Body, Dewald, Turner (ở Bell Laboratories, Mỹ); Gerischer, Memming (Đức); Myamlin, Pleskov (ở Nga)... và một lĩnh vực điện hóa liên ngành đã mạnh mẽ ra đời, đó chính là điện hóa bán dẫn.

Năm 1960, Gerischer (Đức) đã xây dựng những mô hình đầu tiên về sự chuyển điện tích tại liên bề mặt bán dẫn|dung dịch và những cơ sở lý thuyết cần thiết.

Mãi năm 1972, vào lúc xảy ra cuộc khủng hoảng về dầu hoả, một công trình nghiên cứu của hai nhà điện hóa Nhật Bản tên là Fujishima và Honda, đã đánh dấu cho sự phát triển có ý nghĩa thực tiễn của quang điện hóa, đó là thực hiện quá trình quang oxi hóa H_2O trên điện cực n-TiO₂ để tạo thành O₂. Thí nghiệm này mở ra triển vọng mới là từ năng lượng mặt trời bằng con đường quang phân ly có thể điều chế trực tiếp ra nhiên liệu sạch là H₂ và O₂ từ H₂O. Nếu dự kiến này thành công, thì có thể thay cho mô hình điều chế gián tiếp đang sử dụng là:



Những nỗ lực nghiên cứu đang được tiếp tục để chế tạo vật liệu điện cực thích hợp nhằm nâng cao hiệu suất chuyển hóa quang năng thành điện năng.

Lần đầu tiên sau nhiều năm nghiên cứu (1985), nhóm nghiên cứu của M. Graetzel ở Lausanne (Thụy Sĩ) đã chế tạo thành công một pin mặt trời điện hóa có hiệu suất chuyển hóa $\approx 10\%$ và khả năng làm việc dài ngày tương đương với pin mặt trời chất rắn.

Để hiểu biết bản chất của quá trình quang điện hóa chương này nhằm cung cấp một số kiến thức sơ yếu về vật lý bán dẫn và vật liệu quang dẫn, về quang hóa và về điện hóa học của hệ bán dẫn|dung dịch. Trên cơ sở đó giới thiệu nguyên lý tích trữ và chuyển hóa năng lượng bằng con đường quang điện hóa ở dạng nguồn điện hoặc tổng hợp thành các sản phẩm hóa học.

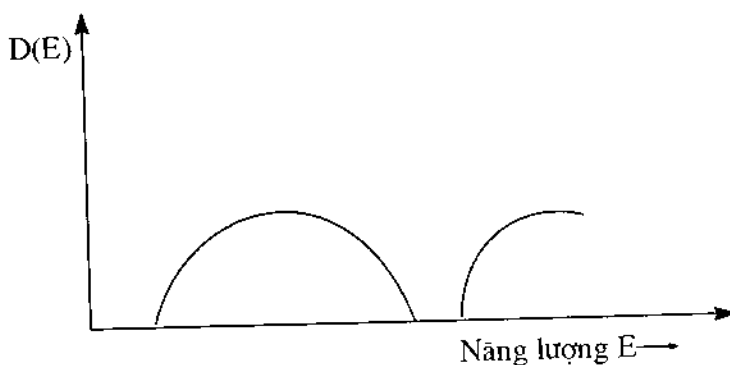
1. Những vấn đề cơ sở

1.1. Sơ yếu về cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu quang điện hóa

Đối tượng nghiên cứu của quang điện hóa là lớp chuyển tiếp bán dẫn|dung dịch điện ly, trong đó bán dẫn đóng vai trò vật liệu quang dẫn. Nội dung phần này nhằm đề cập một số kiến thức sơ yếu về vật rắn để có thể hiểu được cơ chế dẫn điện cũng như quá trình trao đổi điện tích tại liên bề mặt của vật liệu quang dẫn trong điều kiện kích hoạt. Trước hết với mô hình cấu trúc vùng năng lượng giúp ta phân biệt khái quát về bản chất giữa kim

loại (là đối tượng nghiên cứu lâu nay của điện hóa cổ điển) và bán dẫn (là đối tượng nghiên cứu của quang điện hóa).

Như ta biết từ các giáo trình đã học, cơ sở lý thuyết vùng của vật rắn có thể xuất phát từ hai cách tiệm cận, phương pháp vật lý và hóa học: Phương pháp tiệm cận vật lý xuất phát từ lý thuyết của mẫu điện tử tự do của tinh thể kim loại (Sommerfeld) cho rằng các ion hoặc nguyên tử kim loại nằm trong mạng lưới liên kết với nhau nhờ các mây electron tự do không định chỗ (các điện tử hóa trị). Kiểu liên kết kim loại này quyết định tính linh động của các điện tử hóa trị trong toàn mạng lưới song vẫn chịu tác động đồng thời điện trường của nhiều nguyên tử. Xuất phát từ mô hình cấu trúc điện tử đơn giản này của kim loại, các nhà vật lý sau này đã tính toán lý thuyết trên cơ sở mật độ trạng thái $D(E)$ của điện tử phụ thuộc vào năng lượng cho phép rút ra kết luận quan trọng là chỉ tồn tại những miền (hoặc dải) mức năng lượng nhất định của điện tử chiếm chỗ, rằng gián đồ mật độ trạng thái theo năng lượng (do Block tính toán) không phải là liên tục (hình II.1).

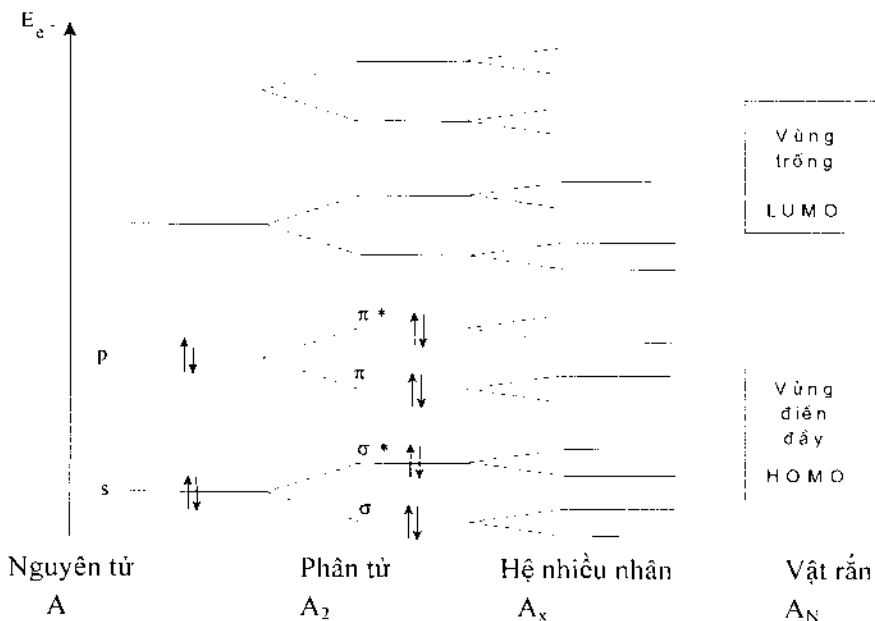


Hình II.1.

Phương pháp tiệm cận hóa học đi từ thuyết orbital phân tử (MO) coi tính thể của một vật rắn như kim loại chẳng hạn là một hệ nhiều nhân, mà trạng thái của electron được mô tả bằng một hàm sóng gọi là orbital phân tử, tính toán cho điều kiện là với những điện tử không phải là hóa trị (nằm ở các lớp sâu K, L...) vẫn nằm trong trường hạt nhân của từng nguyên tử, còn các electron hóa trị nằm trong trường chung của tất cả những hạt nhân.

Phương pháp tiệm cận này dựa vào phép tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử (LCAOs) để xây dựng thuyết orbital phân tử (LCAO-MO). Với gián đồ mức năng lượng của các MO ta có thể sắp xếp electron vào các MO theo những qui tắc nhất định, cuối cùng ta thu được cấu hình điện tử của vật rắn ở dạng sơ đồ vùng. Không đi sâu vào những tính toán phức tạp, ta có thể minh họa lý thuyết MO một cách trực quan bằng hình II.2 sau đây:

Giả thiết xem xét bắt đầu từ trường hợp 2 nguyên tử giống nhau A liên kết với nhau để tạo thành phân tử A_2 , thì từ 2 AO đơn lẻ tổ hợp thành 2 mức MO (mức thấp là mức MO liên kết, mức cao là mức MO phản liên kết). Tăng dần số nguyên tử tham gia liên kết, hệ trở thành hệ nhiều hạt nhân A_N thì sự phát triển mức MO tương ứng càng dày đặc và phủ lẫn nhau. Với một số rất lớn N nguyên tử (N là số Avogadro) ta sẽ có một vật rắn A_N với thay vì các AO-s, p, d của các nguyên tử riêng rẽ bây giờ ta có các MO- σ , - π , - δ . Sự sắp xếp các electron theo mức năng lượng từ thấp lên cao, đặc biệt các electron không định chỗ sẽ xếp đầy hoặc gần đầy trong vùng HOMO (highest occupied molecular orbital) còn vùng bên trên không có điện tử chiếm chỗ ta gọi vùng trống LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Ranh giới *trên* và *dưới* của vùng được gọi là *mép vùng*. Mép vùng có thể phủ nhau. Song ở trường hợp không phủ nhau có 2 mức năng lượng có ý nghĩa quan trọng đặc biệt đó là đỉnh vùng điện đầy và đáy vùng trống vì ở đây có cơ hội gần điện đầy hoặc gần như trống.

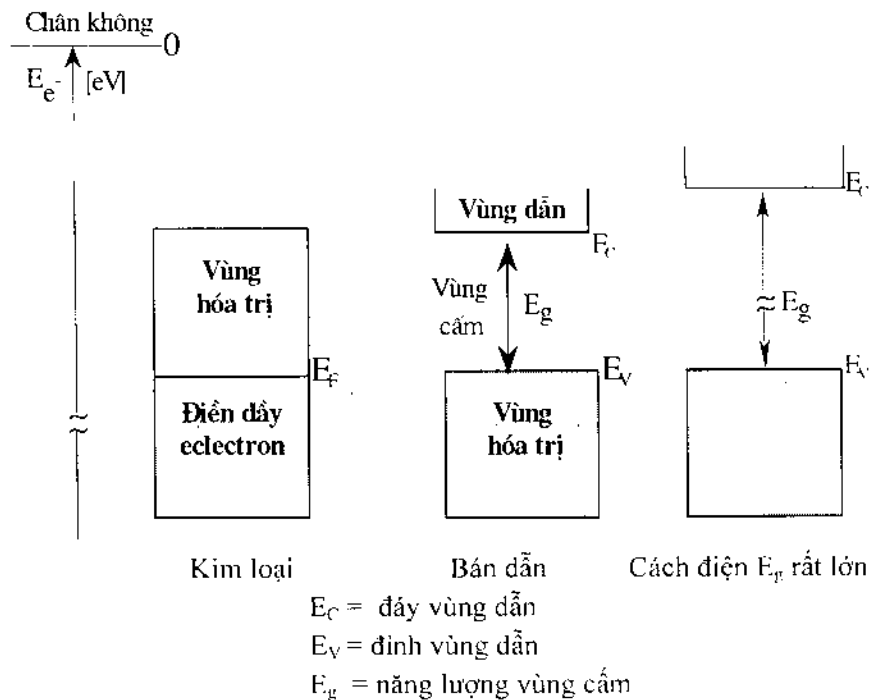


Hình II.2. Sơ đồ vùng năng lượng của vật rắn

Với sơ đồ vùng năng lượng ta có thể chia vật rắn thành kim loại, bán dẫn và vật cách điện. Thật vậy, kim loại có một vùng dẫn chứa đầy electron đến mức E_F (mức Fermi).

Còn ở bán dẫn và vật cách điện thì lại tồn tại một *vùng cấm* ngăn cách giữa vùng năng lượng điện đầy các điện tử hóa trị nhưng không linh động, ta gọi là *vùng hóa trị* với đỉnh là E_v và vùng các mức năng lượng không có điện tử chiếm chỗ, song nếu điện tử được kích hoạt nhảy lên vùng này sẽ

trở thành điện tử dẫn, do đó có tên là *vùng dẫn*, với đáy là E_c . Hình II.3 là sơ đồ vùng của kim loại, bán dẫn và vật cách điện biểu diễn theo trục năng lượng của điện tử Ee^-



Hình II.3. Sơ đồ vùng của kim loại, bán dẫn và cách điện

Năng lượng vùng cấm E_g là một đại lượng để phân biệt giữa vật liệu cách điện ($E_g > 3 \text{ eV}$) và vật liệu bán dẫn ($E_g < 3 \text{ eV}$). Kim cương là vật liệu cách điện điển hình ($E_g = 5,4 \text{ eV}$). Một vài chất bán dẫn đại diện quen thuộc như Ge ($E_g = 0,7 \text{ eV}$); Si ($E_g = 1,17 \text{ eV}$); CdS ($2,42 \text{ eV}$)... TiO_2 ($E_g = 3 \text{ eV}$).

Vật liệu có $E_g < 0,1 \text{ eV}$ có thể xem là kim loại như $\alpha\text{-Sn}$ chẳng hạn có $E_g = 0,09 \text{ eV}$.

Trong vật liệu bán dẫn người ta phân biệt bán dẫn thuần (hình II.4.a) và bán dẫn pha tạp (hình II.4.b và II.4.c). Sự pha tạp là công nghệ chế tạo một số nguyên tử gốc trong mạng lưới tinh thể bằng những nguyên tử tạp chất có kích thước tương tự. Chẳng hạn như Si (thuộc nhóm IV) khi được pha tạp Sb (nhóm V) trở thành bán dẫn n (n-Si). Còn cũng là Si nhưng khi pha tạp B (nhóm III) lại trở thành bán dẫn p (p-Si). Nồng độ pha tạp có thể nhỏ tùy theo (chẳng hạn cứ 10^5 nguyên tử Si có một nguyên tử tạp chất là B) song ảnh hưởng rất quan trọng đến tính chất điện của chất bán dẫn (Si pha tạp B có độ dẫn tăng lên hàng nghìn lần). Trong mạng lưới tinh thể, tạp chất

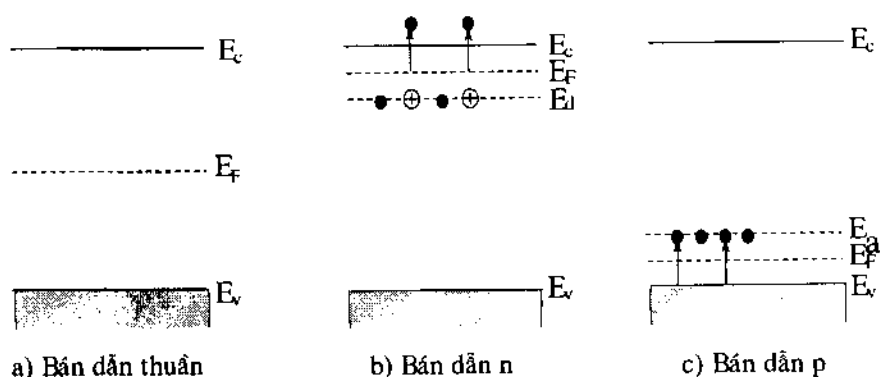
đóng vai trò nguồn cung cấp điện tử được gọi là *đônơ*, do số electron dẫn bây giờ trở thành hạt mang điện đa số, nên chất bán dẫn chủ bây giờ trở thành bán dẫn loại n.

Ngược lại là ở trường hợp pha tạp chất nhận electron, ta gọi là *axêptơ*, lỗ trống là hạt mang điện đa số và chất bán dẫn hình thành sẽ là bán dẫn loại p.

Như trên đã nói nồng độ pha tạp có thể tùy theo, song quan trọng nhất là sự có mặt của tạp chất đã tồn tại mức năng lượng cho phép nhảy điện tử nằm trong vùng cấm: E_d là mức năng lượng ion hóa đônơ, gọi tắt là *mức đônơ*, nằm sát đáy vùng dẫn. Ngược lại là E_a là *mức axêptơ*, nằm sát đỉnh vùng hóa trị.

Mức năng lượng ion hóa cỡ vài đại lượng $k_B T$ (ở nhiệt độ phòng: $1k_B T = 0,026 \text{ eV}$) đủ thấp để khi được kích hoạt (do nhiệt độ; bức xạ) sẽ sinh ra các hạt tải cơ bản.

Nếu như ở bán dẫn thuần mức E_F nằm giữa vùng cấm, thì ở bán dẫn pha tạp đônơ (bán dẫn n) mức E_F nằm giữa E_d và đáy vùng dẫn E_c .



Hình 11.4: Bán dẫn thuần và bán dẫn pha tạp

Ý nghĩa của điều này là ở ngay nhiệt độ rất thấp electron có thể nhảy từ mức E_d chứ không phải từ vùng hóa trị. (Ta cũng nhận thấy tương tự ở bán dẫn pha tạp axêptơ, bán dẫn p).

Cần lưu ý rằng các đônơ và axêptơ trong điều kiện ion hóa hoạt động như là các tâm cho và nhận điện tử do đó mang điện tích song chúng không phải là hạt tải linh động như điện tử và lỗ trống, vì chúng định xứ tại nút mạng tinh thể.

Đến đây ta có thể làm quen với 4 cách biểu diễn xác suất phân bố điện tử phụ thuộc vào mức năng lượng để mô tả sơ đồ cấu trúc vùng của kim loại và bán dẫn điển hình mà ta thường gặp để hiểu được bản chất khác nhau:

- Mô hình dải là hình thức biểu diễn sơ yếu nhất (xem các hình II.5.a; II.6.a và II.7.a).
- Biểu diễn mật độ trạng thái $D(E)$ phụ thuộc vào năng lượng của điện tử (xem các hình II.5.b; II.6.b và II.7.b).
- Hàm Fermi - Dirac biểu diễn xác suất chiếm chỗ của điện tử.

$$f(E - E_F) = \left\{ 1 + \exp \frac{E - E_F}{kT} \right\}^{-1} \quad (II.1)$$

Với định nghĩa mức Fermi: $E = E_F$ thì $f(E - E_F) = \frac{1}{2}$ (xem hình II.5.c, II.6.c và II.7.c).

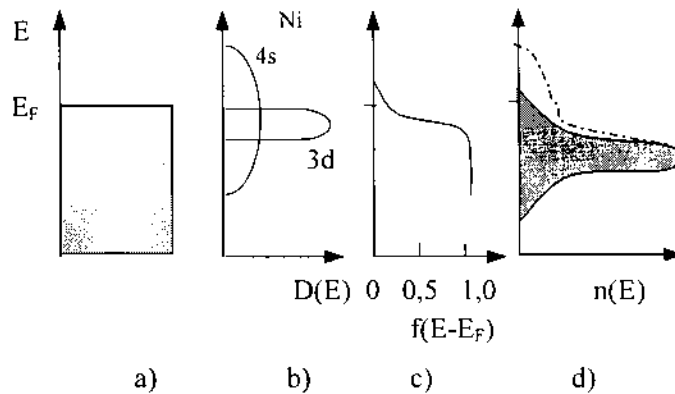
- Biểu diễn nồng độ điện tử $n(E)$ phụ thuộc E . Nồng độ điện tử $n(E)$ liên quan với mật độ trạng thái $D(E)$ và xác suất chiếm chỗ như sau:

$$n(E) = D(E) \cdot f(E - E_F) \quad (II.2)$$

(Xem hình II.5.d, II.6.d và II.7.d).

Dưới đây ta sẽ lần lượt trình bày cách biểu diễn nói trên cho một vài đối tượng đại diện để tiện minh họa về bản chất.

a) Kim loại



Hình II.5. Sơ đồ phân bố điện tử của Ni

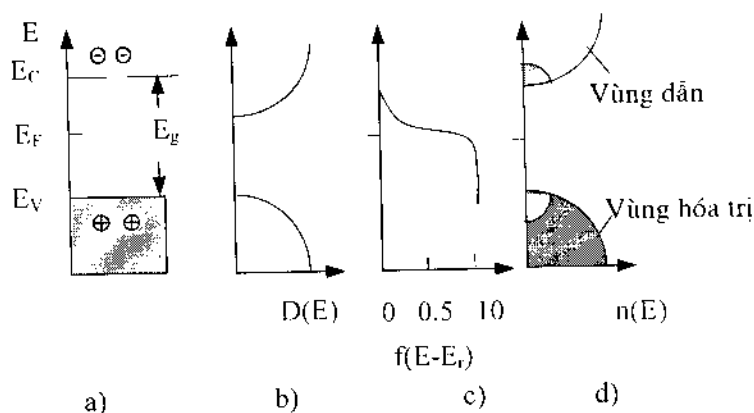
Với tính chất dẫn điện tốt, kim loại là đối tượng phù hợp tốt nhất với mô hình điện tử tự do. Các điện tử hóa trị ở lớp ngoài cùng p và s không định xứ với mật độ cỡ 10^{22} cm^{-3} (cùng bậc với mật độ nguyên tử) đã tạo thành điện tử dẫn của kim loại. Đáng nói ở phần này là tính chất của các kim loại chuyển tiếp với đặc điểm là ngoài lớp điện tử s còn có lớp d điện đầy một phần. Chẳng hạn ở trường hợp Ni, với cấu hình điện tử $\text{Ni}^{(28)}: \text{Ar } 3d^8 4s^2$, trên thực tế còn ít số liệu chắc chắn về sự phân bố 10 electron vì ở đây có sự phù nhau giữa vùng dẫn s và vùng d do hai mức năng lượng này

gần nhau. Hơn thế nữa, theo hình 11.5.b, mật độ trạng thái của vùng d lớn hơn nhiều lần so với vùng s.

Đáng lưu ý về độ dẫn điện của kim loại chuyển tiếp: thoát đầu ta tưởng sự có mặt của electron d với mật độ cao như vậy sẽ phải gia tăng độ dẫn điện. Song thực tế lại ngược lại: Điện trở suất của $Ni^{(28)}$ so với $Cu^{(29)}$ đứng ngay sau đó lớn hơn gấp 5 lần. Điều này được giải thích bởi sự tán xạ của các electron s vào lớp d gây va chạm cản trở sự dẫn điện, mặt khác khối lượng hiệu dụng của các electron d thường lớn nên kém linh động.

b) Bán dẫn

Với tính chất dẫn điện nằm giữa kim loại và chất cách điện rõ ràng sơ đồ vùng liên quan đến sự phân bố electron của vật liệu bán dẫn có những đặc thù đáng chú ý.



Hình 11.6. Sơ đồ phân bố điện tử của bán dẫn thuần

Hình 11.6 là sơ đồ khái quát biểu diễn phân bố điện tử theo mức năng lượng của bán dẫn thuần. Với đặc trưng độ rộng vùng cấm E_g tách vùng dẫn và vùng hóa trị, có mức E_F nằm chính giữa; cho thấy vùng dẫn thường trống vì không có hoặc có ít điện tử dẫn chiếm chỗ, còn vùng hóa trị thường điền đầy hoặc rất ít trạng thái không bị chiếm chỗ (hình 11.6.d).

Tại vị trí mép vùng E_C (đáy vùng dẫn) và E_V (đỉnh vùng hóa trị) nơi có mức năng lượng gần mức Fermi E_F nhất (tối thiểu vài đơn vị $k_B T$) cho phép tính gần đúng nồng độ của điện tử $n(E_C)$ và lỗ trống $p(E_V)$ dựa vào quan hệ sau:

$$n = n(E_C) = D(E_C) \times \exp \frac{-(E_C - E_F)}{k_B T} \quad (11.3)$$

$$p = p(E_{F'}) = D(E_{F'}) \times \exp \frac{-(E_{F'} - E_L)}{k_B T} \quad (II.4)$$

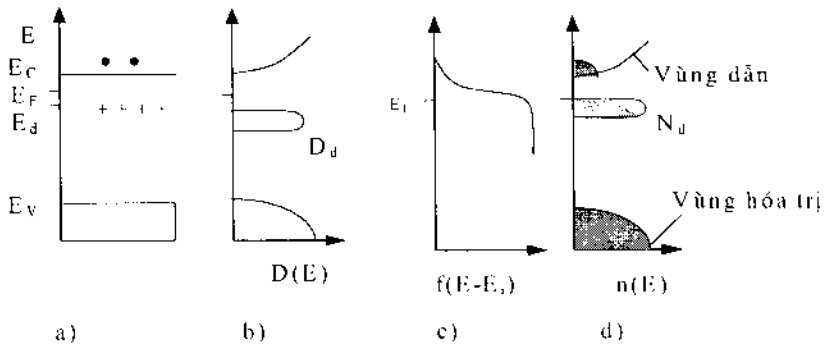
Giá trị của mật độ trạng thái $D(E_C)$ và $D(E_V)$ cỡ 10^{19} cm^{-3} và vì mức E_F nằm ở giữa vùng cấm nên $n = p$. Thật vậy ở bán dẫn thuần, mỗi điện tử khi chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn đều tạo thành một lỗ trống. Nhân 2 vế của (II.3) và (II.4) ta thu được biểu thức:

$$n \times p = D(E_C) \times D(E_V) \times \exp \frac{-E_g}{k_B T} \approx \text{const} \quad (II.5)$$

Đó là biểu thức của định luật khối lượng hiệu dụng: ở một nhiệt độ xác định, tích của mật độ điện tử và lỗ trống là một hằng số:

$$n \times p = n_i^2 \quad (II.6)$$

Đối với một bán dẫn pha tạp, việc tính toán nồng độ hạt mang điện đa số phụ thuộc vào loại bán dẫn (n hoặc p) cũng như sự phân bố của chúng theo năng lượng, nói chung phức tạp hơn bởi lẽ ngoài sự phụ thuộc vào nồng độ tạp chất N_d còn phụ thuộc vào khả năng ion hóa của tạp chất ở các nhiệt độ khác nhau cũng như sự biến thiên vị trí của mức Fermi E_F theo nhiệt độ.



Hình 11.7. Sơ đồ phân bố điện tử của bán dẫn n

Hình 11.7 biểu diễn sự phân bố electron ở trường hợp bán dẫn n . Với sự có mặt mật độ trạng thái đồng $D(E_d)$ tại mức E_d (hình 11.7.b) cho phép về nguyên tắc xác định nồng độ tạp chất N_d cũng như nồng độ electron n_d do đồng sinh ra tại nhiệt độ T tương ứng (hình 11.7.d). Vị trí của mức E_F được xác định bởi biểu thức:

$$E_F = E_c - \frac{1}{2}(E_c - E_d) - \frac{k_B T}{2} \ln \frac{n_d}{N_d} \quad (II.7)$$

Như vậy ở nhiệt độ rất thấp $T \rightarrow 0$, mức Fermi E_F ở bán dẫn n nằm giữa mức đồng E_d và đáy vùng dẫn E_C . Điều này có ý nghĩa là ở nhiệt độ thấp vai trò của điện tử dẫn nhảy từ mức đồng lên là quyết định.

Khi nhiệt độ tăng lên vị trí của E_F biến thiên theo và chuyển dịch về những giá trị giới hạn như là $E_F \rightarrow \frac{E_g}{2}$. Lúc này số electron gia tăng không chỉ do tạp chất mà còn có vai trò của tính dẫn điện riêng góp phần.

Đối với bán dẫn pha tạp, các đại lượng E_d và E_a là những thông số quan trọng có thể điều chỉnh được nhờ thay đổi nồng độ pha tạp, chẳng hạn thay đổi N_d một vài bậc lũy thừa có nghĩa E_d chuyển dịch hàng trăm meV.

Dễ dàng thấy rằng nếu nồng độ tạp chất N_d lớn, thì ở nhiệt độ đủ cao, các nguyên tử tạp chất có khả năng ion hóa hết và tạo thành electron dẫn với mật độ lớn, lúc này bán dẫn có tính dẫn điện giống như kim loại (ta gọi trường hợp này là bán dẫn suy biến).

Độ dẫn σ của một bán dẫn được xác định bởi biểu thức sau đây:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (11.8)$$

Trong đó: e là điện tích nguyên tố; n , p là nồng độ của điện tử và lỗ trống, (tùy theo có thể dao động trong khoảng $10^{10} \div 10^{22} \text{ cm}^{-3}$); μ_n , μ_p là độ linh động của điện tử và lỗ trống (tùy thuộc điều kiện có thể dao động trong khoảng $10^2 \div 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Đơn vị của σ là $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$.

Vì điện tử và lỗ trống có điện tích trái dấu, cho nên khi có tác dụng của điện trường chúng vận chuyển theo chiều ngược nhau.

c) Hợp chất bán dẫn

Trong công nghệ vật liệu và chuyển hóa năng lượng bằng con đường điện hóa nói chung và quang điện hóa nói riêng sử dụng ngày càng nhiều các vật liệu tổng hợp từ chất rắn vô cơ làm điện cực, làm chất điện ly, làm màng ngăn trao đổi ion v.v.. Đối tượng quan tâm là những vật liệu dẫn điện và có khả năng trao đổi điện tích. Điển hình là các oxit kim loại nhiều khi ở dạng oxit phức hợp, các vật liệu chalcogenit, các hợp chất hai hoặc nhiều nguyên tử dạng hợp thức và không hợp thức.

Nếu như phần lớn các chất rắn vô cơ có cấu tạo trên cơ sở liên kết ion hoặc đồng hóa trị là các chất không dẫn điện ($E_g \gg 5\text{eV}$) thì những hợp chất nói trên có tính bán dẫn. Chẳng hạn những hợp chất không hợp thức có hiệu ứng giống như bán dẫn pha tạp. TiO_2 là chất cách điện điển hình ($\sigma = 10^{-10} \div 10^{-18} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) song ở dạng không hợp thức TiO_x ($x = 1 \dots 2$) có hành vi dẫn điện từ kim loại cho đến bán dẫn:

$$\begin{aligned} \sigma(\text{TiO}) &= 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \sigma(\text{TiO}_{1,75}) &= 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \sigma(\text{TiO}_{1,995}) &= 1,25 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \sigma(\text{TiO}_{1,9995}) &= 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

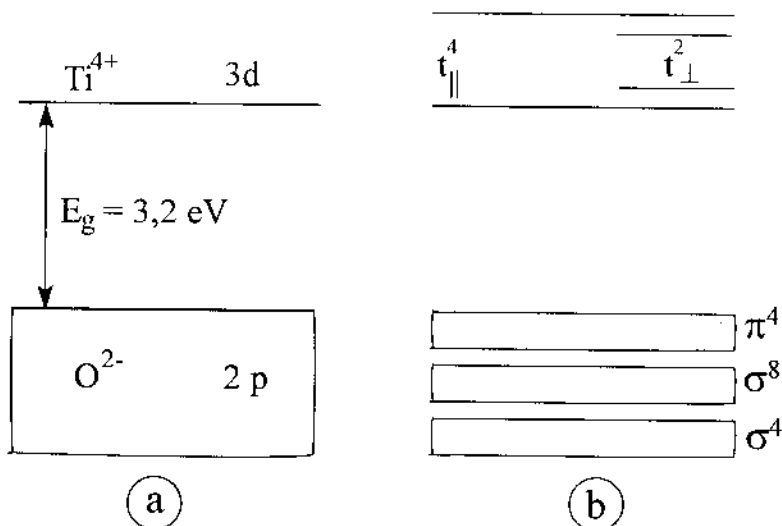
Tuy nhiên lại cũng có những oxit hợp thức dẫn điện tốt như kim loại như RuO_2 ($\sigma = 4 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); PbO_2 ($\sigma = 10^3 \div 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $n = 10^{21} \text{cm}^{-3}$) và nhiều trường hợp khác lại không đơn giản giải thích được về hành vi dẫn điện, chẳng hạn:

- Trong khi TiO và VO dẫn như kim loại thì NiO và CuO lại là bán dẫn kém nếu không được pha tạp.
- Ngược lại với NiO là bán dẫn tồi thì các hợp chất chalcogenit NiS , NiSe và NiTe lại là hợp chất dẫn tốt.

Đã nói đến tính dẫn điện là nói đến vai trò của các điện tử tự do, do đó có thể áp dụng đến lý thuyết vùng để giải thích hành vi bán dẫn của các hợp chất nói trên, mặc dầu việc xác định cấu trúc vùng cho các chất rắn vô cơ thường phức tạp.

Các hợp chất của kim loại chuyển tiếp, với đặc trưng của các orbital d của ion kim loại (3d; 4d; 5d) điền đầy một phần, tùy từng đối tượng cụ thể khi tham gia liên kết các orbital d có thể phủ nhau tạo thành một dải t_{2g} rộng gồm các electron điền đầy một phần với mật độ cao do đó độ dẫn tăng mạnh, đó là trường hợp của TiO , VO ($\sigma \approx 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ngược lại là ở trường hợp NiO (có cùng cấu trúc tinh thể muối ăn như TiO , VO), song các orbital d vẫn định chỗ tại từng ion Ni^{2+} riêng rẽ và là orbital d không liên kết. Độ dẫn phụ thuộc chủ yếu vào bước nhảy electron d-d tại từng cá thể ion Ni^{2+} nên rất thấp ($\sigma_{\text{NiO}} \approx 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ta sẽ xem xét kỹ hơn ở một vài đối tượng quen thuộc dưới đây:

Xét oxit TiO_2 (rutil) chẳng hạn ta có sơ đồ cấu trúc vùng ở hình II.8.



Hình II.8. Sơ đồ cấu trúc vùng của TiO_2

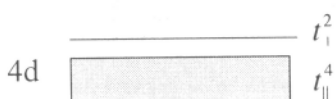
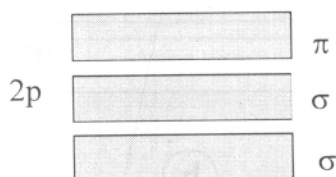
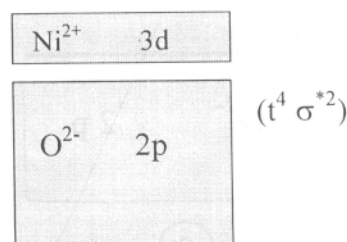
Hình II.8.a là sơ đồ nguyên lý của TiO_2 với vùng dẫn do orbital 3d của ion Ti^{4+} và vùng hóa trị do orbital 2p của ion O^{2-} . Trong trường tinh thể, cho phép ta phân biệt ở hình II.8.b tại vùng hóa trị 2 mức orbital liên kết σ (do 4 hoặc 8 điện tử chiếm chỗ) và 1 orbital liên kết π (với 4 điện tử). Trong khi đó ở vùng dẫn là dải orbital t có khả năng chứa 4 hoặc 2 điện tử (tùy thuộc vào orbital t là vuông góc ($t_\perp$) hoặc song song ($t_\parallel$) với trục c của tinh thể) song vẫn còn trống.

Thật vậy ở dạng không hợp thức TiO_x , các orbital t có sự điền đầy một phần, nên TiO_x dẫn tốt hơn hẳn so với TiO_2 .

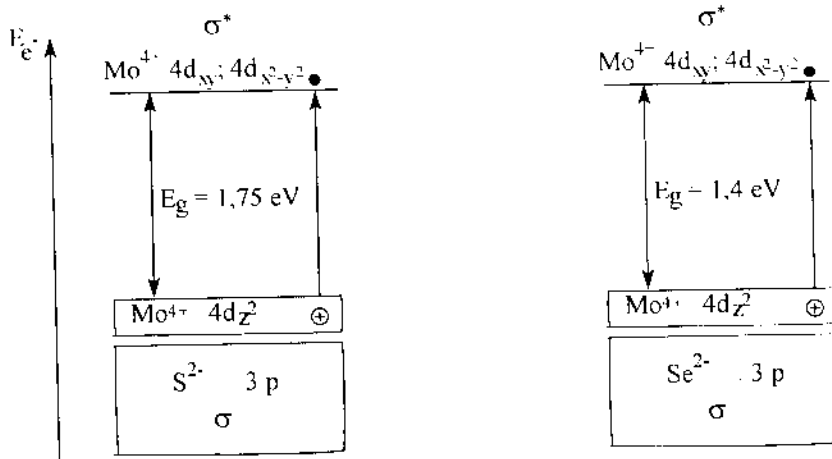
Hình II.9 giới thiệu sơ đồ vùng của một oxit kim loại chuyển tiếp khác RuO_2 , một vật liệu gốc oxit chẳng những có ánh kim loại mà còn dẫn điện như kim loại, rất được ưa chuộng dùng làm vật liệu phủ anốt vì bền ăn mòn (trong kỹ thuật có tên là vật liệu anốt bền kích thước DSA) và có hoạt tính xúc tác điện hóa cao. Khác với tính chất cách điện của TiO_2 như đã nói trên, thì ngược lại ở RuO_2 đặc trưng bởi vùng dẫn có orbital $t_\perp$ được chiếm chỗ bởi 4 điện tử, nên độ dẫn tăng gấp bội.

Ở trường hợp khác, hình II.10 là sơ đồ vùng của NiO , một bán dẫn có độ dẫn kém. Cấu tạo sơ đồ vùng ở đây gồm vùng hóa trị do orbital 2p của ion O^{2-} và vùng dẫn do orbital 4s của ion Ni^{2+} . Trong khi đó orbital 3d của ion Ni^{2+} với mật độ electron cao ($t^4 \sigma^{*2}$) nhưng lại nằm rất thấp so với orbital 4s và là orbital không liên kết nên tách khỏi vùng hóa trị.

Rõ ràng rằng vai trò của các điện tử lớp d của kim loại chuyển tiếp có ảnh hưởng nhất định đến tính chất dẫn điện, tùy thuộc vào các orbital d tham gia liên kết điền đầy một phần nằm ở vùng dẫn hay trở thành các orbital d không liên kết.

RuO₂Hình II.9. RuO₂

Hình II.10. NiO



Hình II.11: Giản đồ vùng của MoS₂ Hình II.12: Giản đồ vùng của MoSe₂

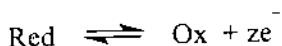
Vật liệu chalcogenit của kim loại chuyển tiếp là họ vật liệu không oxit có nhiều hứa hẹn sử dụng trong lĩnh vực chuyển hóa năng lượng quang điện hóa mà ta sẽ quan tâm sau này, về bản chất là sự thay thế oxit của oxit bằng các nguyên tố cùng nhóm VI (S, Se, Te). Trong số này, người ta đặc biệt quan tâm đến họ vật liệu xen lớp chống được sự ăn mòn quang học. Với cấu tạo lớp kiểu bánh kẹp có đặc điểm là liên kết trong một lớp là liên kết đồng hóa trị bền vững, còn lực liên kết giữa các lớp là liên kết Van der Waals, do đó nếu lớp ngoài bị xâm thực thì lớp bên trong vẫn giữ nguyên tính chất.

Đối tượng được quan tâm là MoS₂ và MoSe₂. Hình II.11 và hình II.12 giới thiệu sơ đồ vùng của hai vật liệu nói trên.

Đặc trưng của sơ đồ hình II.11 và hình II.12 là các orbital 4d⁶ lại tách một phần nằm ở vùng dẫn (4d_{xy}, 4d_{x²-y²}) một phần nằm ở vùng năng lượng thấp hơn và là orbital không liên kết (4d_{z²}), ngăn cách bởi một năng lượng khe E_g. Sự kích hoạt điện tử xảy ra giữa d → d của ion Mo⁴⁺ sẽ quyết định độ dẫn điện cũng như hoạt tính quang điện hóa của vật liệu này. Đáng lưu ý là về sự dẫn điện của các vật liệu chalcogenit là có định hướng, nghĩa là độ dẫn song song với lớp tăng từ 2 đến 3 bậc so với vuông góc các lớp, hiệu ứng này có lẽ liên quan đến cấu tạo xen lớp. Vì vậy các hợp chất chalcogenit được xem là các bán dẫn dẫn điện theo cơ chế nhảy cóc (hopping semiconductor).

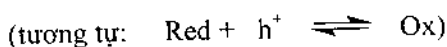
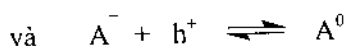
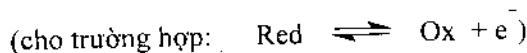
1.2. Hệ redox: Hàm mật độ trạng thái và mức Fermi redox

Trong điện hóa dung dịch, ta thường làm quen với một hệ redox đơn giản sau đây:



Trong đó, dạng Red là chất cho e^- (khái quát gọi là donor D), còn dạng Ox là chất nhận e^- (acceptor A); ze^- là số electron trao đổi.

Để khái quát cho quá trình trao đổi dạng điện tích bất kỳ (e^- , h^+), ta có thể biểu diễn bằng quan hệ donor-acceptor như sau:



Như vậy dạng Red trong quan hệ donor-acceptor có thể là chất cho e^- và cũng có khả năng là chất nhận h^+ ; tương tự như vậy đối với dạng Ox.

Trong điện hóa dung dịch, thước đo cho khả năng oxi hóa (hoặc khử) của một hệ redox bất kỳ chính là điện thế oxi hóa - khử $\Delta\Phi_{\text{Redox}}^0$ (hay chỉ gọi đơn giản là điện thế khử vì ứng với phản ứng viết theo chiều khử) và xây dựng thành thang thế điện hóa cho các cặp redox khác nhau trong điều kiện chuẩn (25°C ; hoạt độ ion=1; phép đo được thực hiện với điện cực hidro chuẩn-NHE). Ta dễ dàng chuyển $\Delta\Phi_{\text{Redox}}^0$ thành mức năng lượng (thông lệ trong thang đo vật lý) bởi quan hệ sau đây:

$$E_{\text{redox}} = -e \cdot \Delta\Phi_{\text{Redox}}^0 \quad (\text{II.9})$$

Đơn vị đo E_{redox} là eV và vị trí của E_{redox} trong thang năng lượng chỉ thế năng của hệ redox. Để thuận tiện cho việc sử dụng E_{redox} trong thang vật lý và $\Delta\Phi_{\text{redox}}$ trong thang điện hóa cần có một quan hệ qui chiếu về mốc 0. Thật vậy lâu nay trong thang điện hóa lấy $\Delta\Phi$ của điện cực hidro chuẩn NHE làm gốc và được qui ước bằng 0, còn trong thang vật lý lấy gốc là mức năng lượng của electron trong chân không (vac.). Do đó ta có biểu thức qui chiếu sau đây để tính toán:

$$E_{\text{Redox}}^0(\text{vac.}) = -(4,5 + e \cdot \Delta\Phi_{\text{Redox}}^0(\text{NHE})) \quad (\text{II.10})$$

1.2.1. Biểu diễn hàm mật độ trạng thái của hệ redox - mức $E_{F, \text{redox}}$

Đến đây câu hỏi đặt ra là liệu hệ redox trong pha dung dịch có thể biểu diễn bởi mật độ trạng thái $D(E)$ theo năng lượng giống như giản đồ phân bố mật độ trạng thái của pha rắn bán dẫn được không?

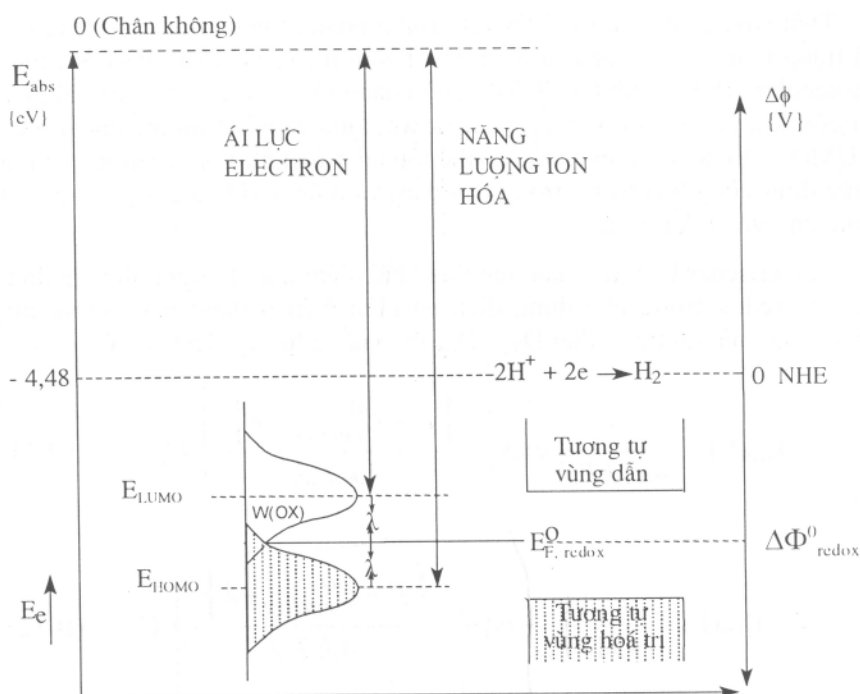
Thật vậy, xuất phát từ lý thuyết orbital phân tử ta có thể xem dạng Red là trạng thái orbital phân tử điền đầy electron cao nhất (**highest occupied molecular orbital**, viết tắt HOMO), còn dạng Ox là trạng thái orbital phân tử còn khuyết electron thấp nhất (**lowest unoccupied molecular orbital**, LUMO). Do đó về nguyên tắc có thể tồn tại mức khử E_{HOMO} (tương tự như mức đỉnh vùng hóa trị E_v trong bán dẫn) và mức oxi hóa E_{LUMO} (tương tự mức đáy vùng dẫn E_c).

H. Gerischer là người đầu tiên đưa khái niệm mật độ trạng thái áp dụng cho hệ redox trong pha dung dịch và biểu diễn ở dạng hàm số sự phụ thuộc vào mật độ trạng thái D_{Red} , D_{Ox} theo năng lượng electron như sau:

$$D_{\text{Red}}(E) = \frac{1}{4.\Pi.kT.\lambda} \exp \left\{ -\frac{\left\{ E - E_{\text{redox}}^0 + \lambda \right\}^2}{4.k.T.\lambda} \right\} . C_{\text{Red}} \quad (\text{II.11})$$

$$D_{\text{Ox}}(E) = \frac{1}{4.\Pi.kT.\lambda} \exp \left\{ -\frac{\left\{ E - E_{\text{redox}}^0 + \lambda \right\}^2}{4.k.T.\lambda} \right\} . C_{\text{Ox}} \quad (\text{II.12})$$

Trong biểu thức nói trên, ngoài những đại lượng quen thuộc như k là hằng số Boltzmann; E_{redox} xác định được từ $\Delta\Phi_{\text{redox}}$ hình thức, ta chú ý đến λ một đại lượng được gọi là *năng lượng tái định hướng* (reorientation energy), đặc thù ảnh hưởng của sự phân cực của các tiểu phân oxi hóa hoặc khử trong quan hệ tương tác với dung môi cũng như với phối tử khác (xem phần trình bày về thuyết Marcus, mục 1.2.2). Biểu diễn hàm phân bố D_{Red} và D_{Ox} theo năng lượng E bằng đồ thị ta nhận được dạng phân bố hình chuông Gauß. Điểm giao nhau của 2 đường D_{Red} và D_{Ox} cho phép xác định trên trục E một giá trị chính là E_{redox} (trên trục điện thế là $\Delta\Phi_{\text{redox}}$). H. Gerischer gọi giá trị này là mức Fermi redox, viết là $E_{\text{F, redox}}$ để chỉ xác suất chiếm chỗ của electron trong hệ redox. Hình II.13 biểu diễn xác suất phân bố D_{Red} và D_{Ox} theo năng lượng E . Rõ ràng thấy rằng trong thang năng lượng mức E_{LUMO} của dạng oxi hóa chính là thước đo *ái lực electron*, còn mức E_{HOMO} của dạng khử chính là thước đo *năng lượng ion hóa*. Quá trình trao đổi điện tử của phản ứng khử redox trong dung dịch tuy thực hiện ở $E_{\text{F, redox}}$ song phải tính đến sự thăng giáng một đại lượng $\pm\lambda$ liên quan đến sự tương tác của các tiểu phân trong dung dịch mà điển hình là sự hydrat hóa hoặc solvát hóa (thông thường xét trường hợp đơn giản $\lambda_{\text{red}} \approx \lambda_{\text{ox}}$).



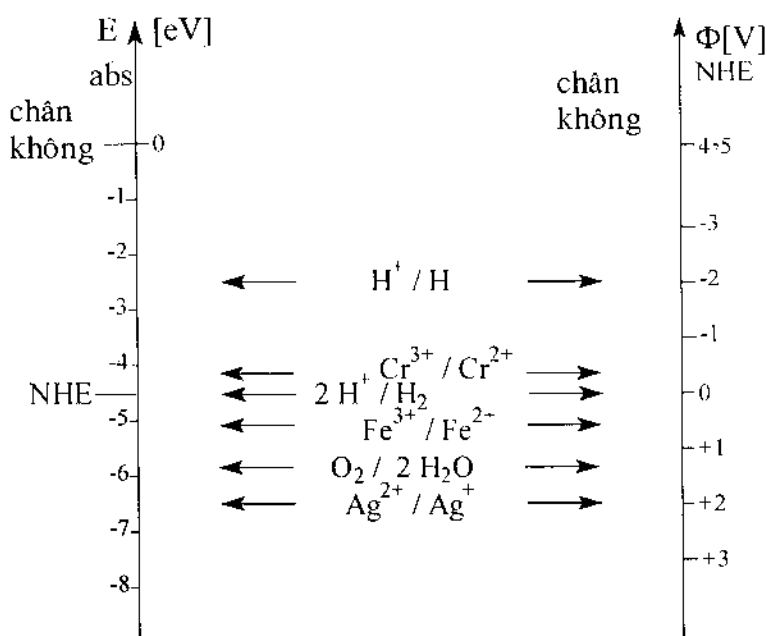
Hình II.13. Xác suất phân bố D_{Red} và D_{Ox} .

Bảng II.1 trình bày giá trị $E_{F, \text{redox}}^0$ (vac.) và $\Delta\Phi_{\text{redox}}^0$ (NHE) của một số cặp redox đại diện thường sử dụng trong nghiên cứu quang điện hóa. Hình II.14 trình bày vị trí tương quan của các giá trị đó trên thang tuyệt đối (vac.) và thang điện hóa (NHE).

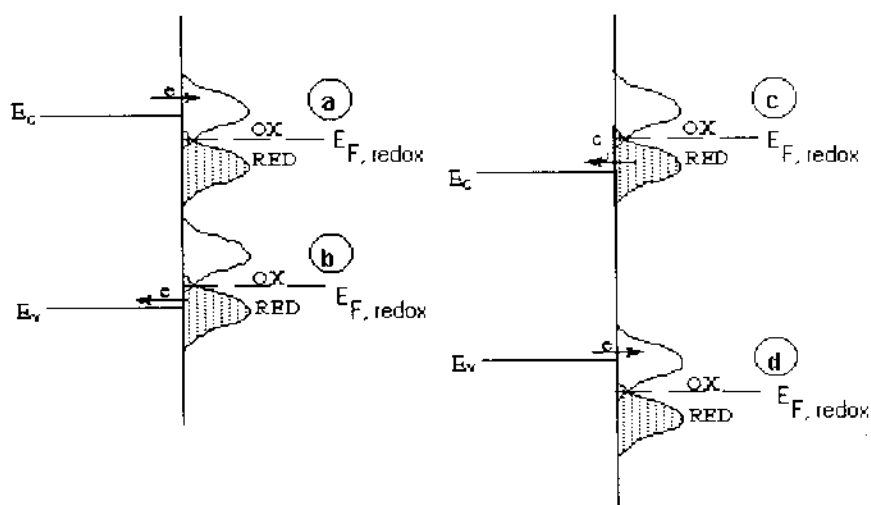
Bảng II.1. Giá trị $\Delta\Phi_{\text{redox}}^0$ (NHE) và $E_{F, \text{redox}}^0$ của một số cặp redox.

Hệ redox	$\Delta\Phi_{\text{redox}}^0$ [V/NHE]	$E_{F, \text{redox}}^0$ [eV]	Ghi chú, môi trường
H^+/H_2	0,005 -0,414	-4,50 -4,495 -4,086	Quy ước, $a_{\text{H}^+} = 1$ 1M HCl hoặc 1M HClO ₄ $[\text{H}^+] = 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	-0,828	-3,672	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
OH^-/O_2	+0,450	-4,950	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 0,1 NaOH
$\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2$	+0,99	-5,49	0,1 NaOH

Hệ redox	$\Delta\Phi_{redox}^0$ [V/NHE]	$E_{F,redox}^0$ [eV]	Ghi chú, môi trường
H_2O/H_2O_2	+1,77	-6,27	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$ 1 N H_2SO_4
Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,46 + 0,68 +0,71 +0,73 +0,01	-4,96 -5,18 -5,21 -5,22 -4,51	2M H_3PO_4 1M H_2SO_4 0,5M HCl 1M $HClO_4$ 1M $K_2C_2O_4$, pH = 5
$FeIII(CN)_6^{3-}/FeII(CN)_6^{4-}$	+0,71 +0,72 +0,56	-5,21 -5,22 -5,06	1M HCl 1M $HClO_4$ 0,1N H_2SO_4
$FeIII(EDTA)^+/FeII(EDTA)$	+0,12	-4,62	0,1M EDTA, pH =6
$FeIII(bpy)_3^{3+}/FeII(bpy)_3^{2+}$	+1,05	-5,55	
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,37	-4,13	0,5M H_2SO_4
Cr^{3+}/Cr_2O_7	+1,35	-5,85	0,1N H_2SO_4
V^{3+}/V^{2+}	-0,27 -0,78 -0,89	-4,23 -3,72 -3,61	1M HCl hoặc 1M $HClO_4$ 0,2M EDTA, pH = 5÷8,3 1M $K_2C_2O_4$, pH = 3,5÷6,5
Ce^{4+}/Ce^{3+}	+1,70 +1,28 +1,44	-6,20 -5,78 -5,94	1M $HClO_4$ 1M HCl 1M H_2SO_4
Eu^{3+}/Eu^{2+}	-0,43 -0,92	-4,07 -3,58	0,1M $HCOOH$ 0,1M EDTA, pH = 6÷8
Ru^{4+}/Ru^{3+}	+0,91	-5,41	0,5M HCl
$RuIII(CN)_6^{3-}/FeII(CN)_6^{4-}$	+0,80	-5,30	0,5M H_2SO_4
$RuIII(bpy)_3^{3+}/RuII(bpy)_3^{2+}$	+1,26	- 5,76	
$(bpy)^+/ (bpy)^0$	+2,32	-6,82	dung dịch acetonitrile + 0,1M $(Et_4N)ClO_4$
p-Benzoquinon/hydroquinon	+0,70	-5,20	1M $HClO_4$
I^-/I_3^-	+0,535	-5,035	0,5M H_2SO_4
S/S^{2-}	-0,506	-3,994	
Se/Se^{2-}	-0,78	-3,720	



Hình II.14. Hệ redox trên các thang đo qui chiếu.



Hình II.15. Khả năng trao đổi electron tại liên bề mặt bán dẫn | redox.

a) Mức oxi hóa phù vùng dẫn

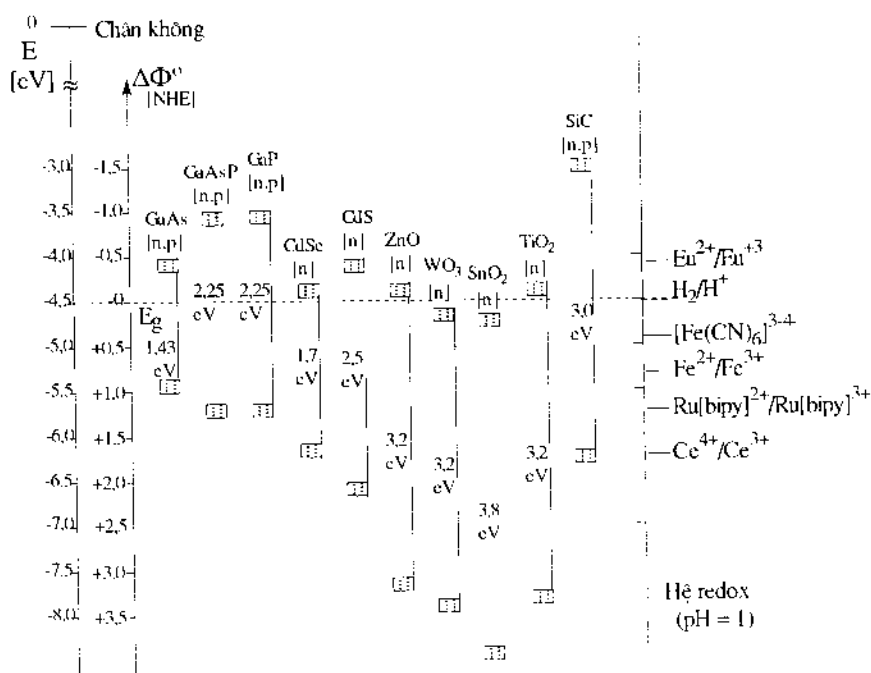
b) Mức khử phù vùng hóa trị

c) Mức khử phù vùng dẫn

d) Mức oxi hóa phù vùng hóa trị

Đến đây về nguyên tắc ta có thể thiết lập một sơ đồ khái quát tương quan về mức năng lượng khi cho pha rắn là bán dẫn tiếp xúc với pha lỏng là dung dịch redox.

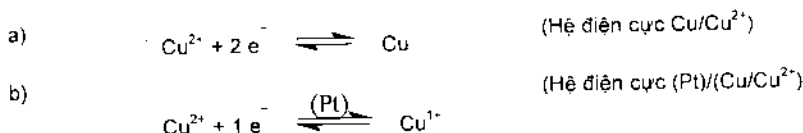
Hình II.11.5 và hình II.16 trình bày những khả năng trao đổi electron tại liên bề mặt bán dẫn | dung dịch redox. Tùy thuộc vào sự lựa chọn các cặp redox có các mức $E_{F,redox}$ khác nhau. Sơ đồ này lưu ý ta khi nghiên cứu quá trình liên bề mặt bán dẫn | dung dịch không những phải xuất phát từ các thông số cơ bản của bán dẫn (như E_g/E_F , các vị trí mép vùng E_c , E_v) mà còn phải lựa chọn $E_{F,redox}$ thích hợp thuận lợi cho quá trình trao đổi điện tử.



Hình II.16. Tương quan mức năng lượng của một hệ bán dẫn | dung dịch redox quen thuộc.

1.2.2. Cơ sở động học của quá trình chuyển điện tích với sự tham gia dung dịch redox.

Đặc trưng của quá trình trao đổi điện tích là sự có mặt của electron e (hoặc lỗ trống h^+) trong phương trình phản ứng xảy ra tại liên bề mặt điện cực. Ta đã có dịp tiếp xúc với các loại phản ứng trao đổi điện tích khác nhau, chẳng hạn đơn giản như:

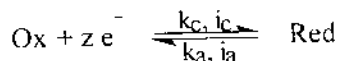


Nếu khái quát hóa dưới dạng một phản ứng redox:



Ta có thể xây dựng một phương trình động học chung đặc trưng cho quá trình trao đổi điện tích. Tuy nhiên về mặt động học ta cần lưu ý rằng ở trường hợp a) quá trình trao đổi điện tích là dị thể: năng lượng hoạt hóa (ΔG^*) của quá trình phải thắng được năng lượng liên kết của mạng lưới ở pha kim loại; còn ở trường hợp b) quá trình trao đổi điện tích về bản chất là đồng thể, cả hai dạng Ox và Red đều là ion trong dung dịch, năng lượng hoạt hóa cần thiết liên quan đến sự tái định hướng ion (vì ion trong dung dịch luôn luôn tương tác với dung môi, nên cần bố trí lại). Cả hai trường hợp đều trải qua một trạng thái chuyển tiếp trước khi đạt đến trạng thái cuối. Cơ sở lý thuyết của động học quá trình chuyển điện tích là thuyết trạng thái chuyển tiếp (hay còn gọi là thuyết tốc độ tuyệt đối) do Eyring và Polanyi xây dựng năm 1935 và được Marcus (giải Nobel 1992) sau này phát triển cho quá trình trao đổi điện tích trong dung dịch.

1. Xét quá trình chuyển điện tích cơ bản:

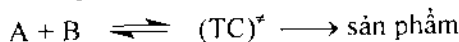


Các ký hiệu quen thuộc k_c, i_c lần lượt là hằng số tốc độ và mật độ dòng ứng với quá trình khử ($c = \text{catot}$); k_a, i_a là hằng số tốc độ và mật độ dòng ứng với quá trình oxi hóa ($a = \text{anot}$). Với biểu thức định nghĩa về vận tốc và quan hệ với mật độ dòng i ta có:

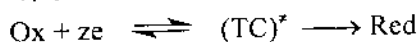
$$v_c = \frac{d(C_{ox})}{A dt} = k_c \cdot C_{Ox} = \frac{i_c}{z \cdot F} \quad (11.13)$$

$$\text{tương ứng} \quad i_a = z \cdot F \cdot k_a \cdot C_{Red} \quad (11.14)$$

Theo thuyết trạng thái chuyển tiếp (ký hiệu $(TC)^*$) áp dụng cho mô hình phản ứng nói chung:



và trong trường hợp phản ứng redox nói riêng:



ta có phương trình quan hệ giữa hằng số tốc độ k và năng lượng hoạt hóa (ΔG^*):

$$k = \kappa \frac{k_B t}{h} \exp \frac{-(\Delta G^\ddagger)}{RT} \quad (II.15)$$

Trong đó κ là thừa số xác suất chuyển qua, k_B = hằng số Boltzmann, h = hằng số Planck.

Ở điều kiện phân cực điện hóa $(\Delta\Phi_i) \geq (\Delta\Phi^0)$ hay còn biểu diễn bởi độ dịch chuyển khỏi cân bằng $(\Delta\Phi^0)$, mà ta gọi là *quá thế* $\eta = \Delta\Phi_i - (\Delta\Phi^0)$ để có quá trình anot ($i_a > i_c$) hoặc catot ($i_c > i_a$) ưu tiên.

Năng lượng hoạt hóa của quá trình sẽ bao gồm:

$$(\Delta G^\ddagger)_{\eta} = (\Delta G^\ddagger)_{\Delta\Phi^0} \pm (\Delta G^\ddagger)_{\Delta\Phi_i} \quad (II.16)$$

Trong đó $(\Delta G^\ddagger)_{\Delta\Phi_i}$ là năng lượng hoạt hóa được thực hiện bằng phân cực điện hóa. Thật vậy, ta hình dung quá trình trao đổi điện tích đi qua trạng thái chuyển tiếp trên giản đồ biến thiên năng lượng tự do theo trục tọa độ phản ứng (hình II.17): Đường vẽ liền đặc trưng cho quá trình trao đổi điện tích tại cân bằng $(\Delta\Phi^0; \eta=0)$ và với năng lượng hoạt hóa cần thiết là $\Delta G^\ddagger$ để vượt qua rào thế năng lượng ứng với trạng thái chuyển tiếp (TC)^{*}.

Đường chấm chấm biểu diễn quá trình trao đổi điện tích trong điều kiện phân cực anot ($\eta > 0$; $i_a > i_c$), năng lượng hoạt hóa cần thiết bây giờ là: $[(\Delta G^\ddagger)_{\Delta\Phi^0} - \alpha \cdot \eta \cdot z \cdot F]_a$. Phần năng lượng hoạt hóa do phân cực anot cung cấp là $\alpha \cdot \eta \cdot z \cdot F$, nên rào thế năng giảm đi tương ứng.

Kết hợp các phương trình (II.13 đến II.16) ta có:

$$i_a = C_{\text{Red}} \cdot z \cdot F \cdot \kappa \frac{k_B t}{h} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right)_{\Delta\Phi^0} \cdot \exp \left(\frac{\alpha \cdot \eta \cdot z \cdot F}{RT} \right)_{\Delta\Phi_{\eta}} \quad (II.17)$$

Thay ký hiệu cho: $\kappa \frac{k_B t}{h} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right)_{\Delta\Phi^0} \equiv (k_a)_{\Delta\Phi^0}$, do đó:

$$i_a = C_{\text{Red}} \cdot z \cdot F \cdot (k_a)_{\Delta\Phi^0} \cdot \exp \left(\frac{\alpha \cdot \eta \cdot z \cdot F}{RT} \right)_{\Delta\Phi_{\eta}} \quad (II.18)$$

Suy luận tương tự cho quá trình catot:

$$i_c = C_{\text{Ox}} \cdot z \cdot F \cdot (k_c)_{\Delta\Phi^0} \cdot \exp \left(\frac{-(1-\alpha) \cdot \eta \cdot z \cdot F}{RT} \right)_{\Delta\Phi_{\eta}} \quad (II.19)$$

Ở điều kiện cân bằng (tại $\Delta\Phi^0$, $\Rightarrow \eta = 0$), ta có định nghĩa về *mật độ dòng trao đổi* i_0 :

$$i_0 \equiv i_a = |i_c| \quad (II.20)$$

Thay vào các biểu thức i_a và i_c tương ứng:

$$i_a = i_o \cdot \exp\left(\frac{\alpha \eta \cdot z \cdot F}{RT}\right) \quad (II.21)$$

$$i_c = i_o \cdot \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \eta \cdot z \cdot F}{RT}\right) \quad (II.22)$$

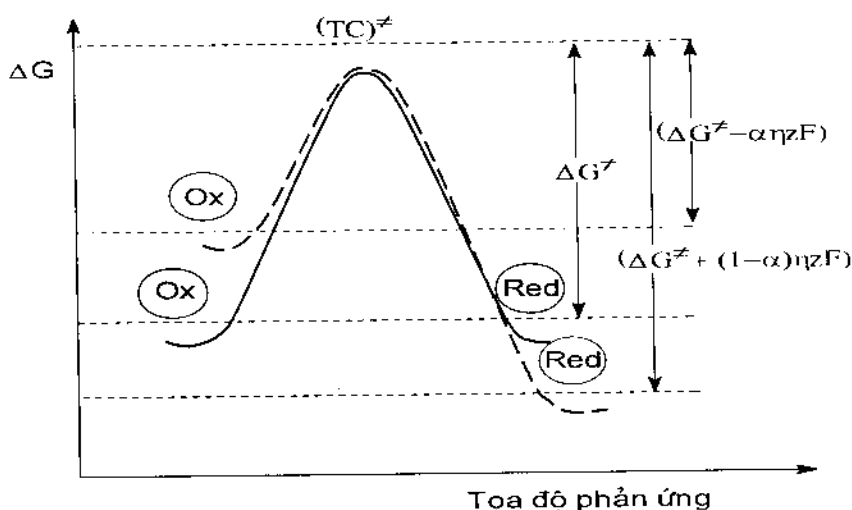
Ở điều kiện phân cực nào đó, mật độ dòng đo được đặc trưng cho quá trình sẽ là:

$$\begin{aligned} i_{do} &= i_a - |i_c| \\ &= i_o \cdot \exp\left[\exp\left(\frac{\alpha \eta \cdot z \cdot F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \eta \cdot z \cdot F}{RT}\right)\right] \end{aligned} \quad (II.23)$$

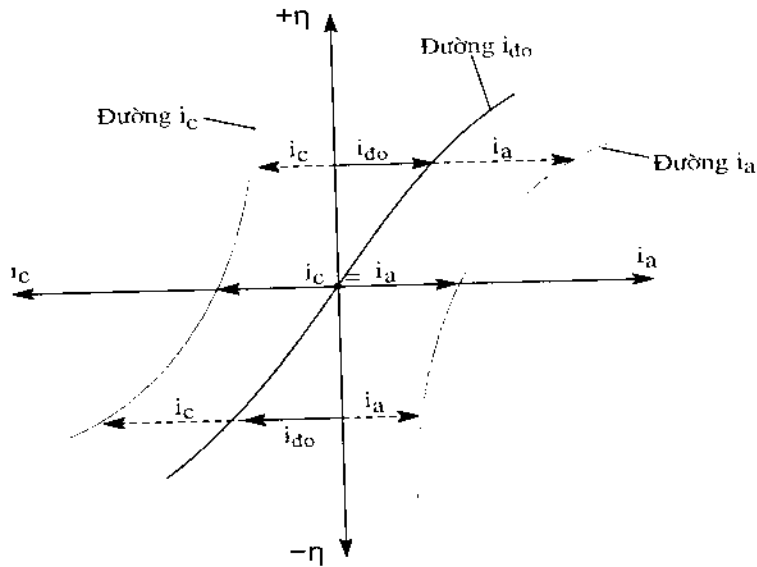
Phương trình (II.23) là phương trình Butler-Volmer quen thuộc, cho biết mối quan hệ giữa mật độ dòng phân cực và quá thế của một quá trình điện cực.

Ta đặc biệt chú ý đến hành vi của hệ điện cực ở điều kiện biến thiên η rất nhỏ (đặc trưng cho quá trình chuyển điện tích gần cân bằng) và η rất lớn (đặc trưng cho tác dụng nhiễu loạn mạnh). Thật vậy, ở điều kiện:

- **η rất nhỏ** ($\eta \leq 5$ mV): Quá thế chuyển điện tích (η_a) quan tâm và mật độ dòng trao đổi (i_o) có dạng quan hệ tuyến tính (sau khi triển khai hàm mũ dạng e^x và e^{-x} theo chuỗi Taylor và lược giản) như sau:



Hình II.17. Giảm đồ biến thiên ΔG theo tọa độ phản ứng.



Hình II.18. Quan hệ mật độ dòng - quá thế.

$$i_{do} \approx i_o \times \frac{F \eta_{ct}}{RT} \quad (II.24)$$

$$\Rightarrow i_o = \frac{RT}{F} \times \frac{i_{do}}{\eta_{ct}}$$

Gọi đại lượng $\frac{i_{do}}{\eta_{ct}}$ (có thứ nguyên điện trở) là điện trở chuyển điện tích R_{ct} , ta có:

$$R_{ct} = \frac{RT}{F} \times \frac{1}{i_{do}} \quad (II.25)$$

Mật độ dòng trao đổi i_o và điện trở chuyển điện tích R_{ct} là những thông số động học cơ bản đặc trưng cho quá trình chuyển điện tích của hệ điện cực tại cân bằng, là thước đo hành vi và hoạt tính của một hệ điện hóa. Thật vậy, tốc độ của quá trình trao đổi điện tích càng lớn, thì i_o càng lớn và trở kháng chuyển điện tích tại liên bề mặt R_{ct} càng nhỏ.

- Khi η rất lớn ($|\eta| > 50mV$): Tùy thuộc phân cực anot chiếm ưu thế:

$$i_{do} \approx i_a = i_o \times \exp\left(\frac{\alpha \eta \cdot z \cdot F}{RT}\right) \quad (II.26a)$$

hoặc phân cực catot chiếm ưu thế:

$$i_{do} \approx i_c = -i_0 \times \exp\left(\frac{-(1-\alpha)\eta.z.F}{RT}\right) \quad (II.26b)$$

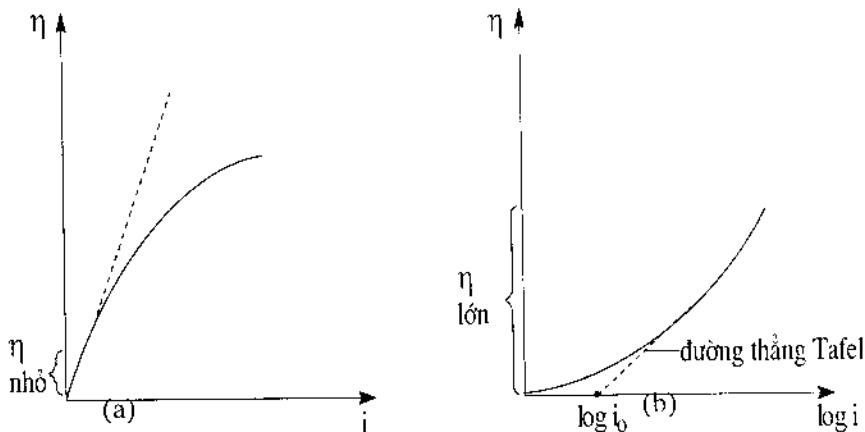
Điều kiện để bỏ qua ảnh hưởng của quá trình ngược lại trong phương trình Butler-Volmer thường là $\eta > 50\text{mV}$.

Quan hệ mật độ dòng - quá thế (II.26a) và (II.26b) ở dạng logarit hóa và viết dưới dạng biểu thức chung:

$$\eta = a + b \ln i \quad (II.27)$$

Phương trình (II.27) chính là phương trình Tafel quen thuộc. Hình 19a và b trình bày đồ thị quan hệ η và i xét cho trường hợp $\eta \approx$ rất nhỏ (a) và $\eta \approx$ rất lớn (b).

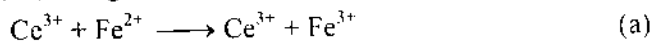
- Cuối cùng ta dễ dàng suy ra rằng ở $\eta = 0$, tức là tại điện thế cân bằng $\Delta\Phi^0$, quá trình catot và anot xảy ra với tốc độ bằng nhau và ngược chiều nhau, $i_a = |i_c|$ và suy ra $i_{do} = 0$. Tuy nhiên độ lớn của tốc độ cân bằng này, chính là đại lượng mật độ dòng trao đổi i_0 , được định nghĩa bởi (II.20), là một thông số động học quan trọng của hệ điện cực.



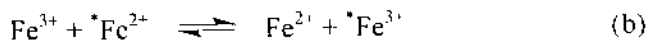
Hình 19: Quan hệ η cho trường hợp $\eta \approx$ rất nhỏ (a) và $\eta \approx$ rất lớn (b).

2. Quá trình chuyển electron đồng thể - thuyết Marcus

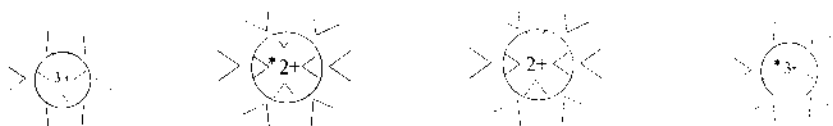
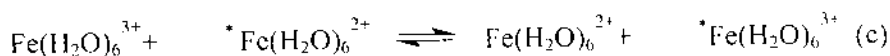
Phản ứng trao đổi điện tử đồng thể thường xảy ra khi có mặt các cặp redox trong dung dịch, chẳng hạn như hệ phản ứng:



và cũng như ở hệ phản ứng tự trao đổi:



Ký hiệu “*” đặc trưng quá trình xảy ra ở điều kiện kích hoạt. Ở đây ta đối diện với một hệ redox gồm 4 ion trong dung dịch, không có liên kết cũ bị phá vỡ và cũng không có liên kết mới được hình thành ($\Delta G^\circ = 0$), chỉ có quá trình trao đổi điện tử. Thực ra ở đây còn phải đề ý đến sự định hướng và cân bằng của phân tử dung môi xung quanh các ion do tương tác phối trí, tạo thành các cấu hình tham gia phản ứng, chẳng hạn:



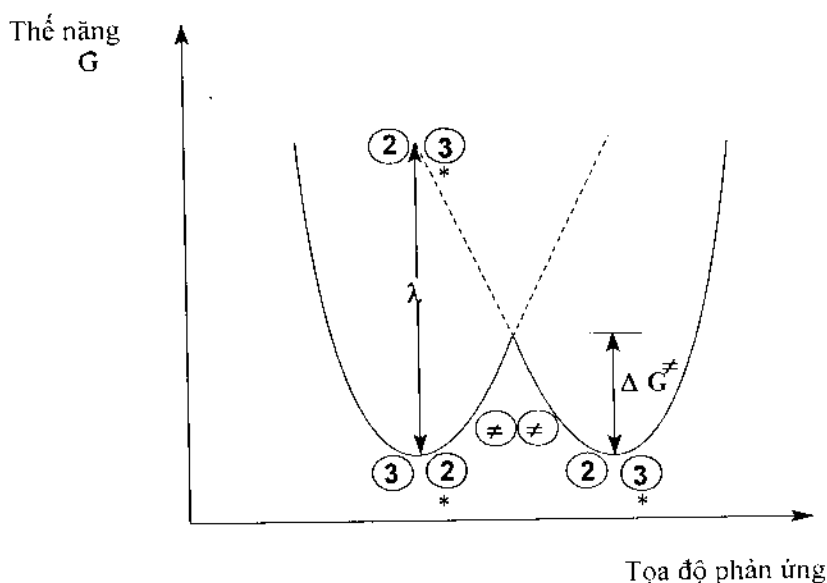
Mô hình phía dưới phản ứng gồm các vòng tròn mô tả mặt cầu ion mang điện tích tương ứng với ký hiệu “v” bao quanh là phân tử H_2O ở dạng lưỡng cực, tùy theo lực tương tác phối trí mà nằm trong mặt cầu (tạo thành vỏ hydrat) hoặc phân tán ở bên ngoài mặt cầu.

Phản ứng mô hình mô tả quá trình chuyển điện tử dẫn đến thay đổi kích thước ion, tái định hướng lại các phân tử dung môi xung quanh ion cũng như thiết lập cân bằng cấu liên kết phối trí giữa lưỡng cực và nhân ion.

Sự thay đổi cấu hình của nhân tạo thành rào thế năng giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối. Năng lượng hoạt hóa cần thiết để vượt qua trạng thái chuyển tiếp có phần *năng lượng tái định hướng*, ký hiệu λ .

R. A. Marcus, người đã phát triển thuyết trạng thái chuyển tiếp áp dụng cho quá trình chuyển electron trong dung dịch, xuất phát từ luận điểm cho rằng:

- Quá trình chuyển điện tử trong dung dịch được xem như là quá độ của trạng thái điện tử từ cấu hình đầu {Ox + phân tử dung môi} sang cấu hình cuối {Red + phân tử dung môi}.
- Dọc theo tọa độ diễn biến quá trình nói trên không thể nhận dạng quá trình chuyển điện tử trước hay quá trình tái định hướng trước.
- Ở trạng thái cân bằng mỗi cấu hình đặc trưng bởi mức thế năng cực tiểu (năng lượng Gibbs, G). Sự thăng giáng của thế năng liên quan đến sự thay đổi cấu hình.



Hình 11.20. Biến thiên của thế năng G theo tọa độ phản ứng.

Ta có thể biểu diễn biến thiên của thế năng G tương ứng với quá độ chuyển điện tử theo tọa độ phản ứng để minh họa cho mô hình phản ứng trao đổi (c) đã nói ở trên đồ thị hình 11.20.

Đường cong parabol bên trái đặc trưng cho cấu hình đầu, còn đường parabol bên phải đặc trưng cho cấu hình cuối. Điểm giao của 2 đường cong đặc trưng cho cấu hình của trạng thái chuyển tiếp.

Từ phương trình quan hệ giữa hằng số tốc độ k_2 và năng lượng hoạt hóa $\Delta G^\ddagger$ quen thuộc:

$$k_2 = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Marcus đã chứng minh năng lượng hoạt hóa của quá trình chuyển điện tử trong dung dịch bao gồm:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda}\right)^2 \quad (11.28)$$

Trong đó λ là năng lượng tái định hướng.

Phương trình hằng số tốc độ cho quá trình chuyển điện tử theo thuyết Marcus sẽ là:

$$k_2 = A \cdot \exp\left\{\frac{-\lambda}{4RT} \times \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda}\right)^2\right\} \quad (11.29)$$

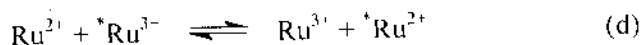
Với A là hệ số trước lũy thừa phụ thuộc vào dạng phản ứng chuyển điện tử; ΔG° là biến thiên năng lượng tự do của phản ứng ở điều kiện chuẩn.

Để dàng thấy rằng ở hệ phản ứng trao đổi ($\Delta G^\circ=0$) biểu thức (II.29) chỉ còn: $\Delta G^* = \frac{\lambda}{4}$; nói cách khác năng lượng hoạt hóa của quá trình chính là năng lượng cung cấp để tái định hướng (trong môi trường nước giá trị $\frac{\lambda}{4}$ cỡ 3÷8 kcal.mol⁻¹).

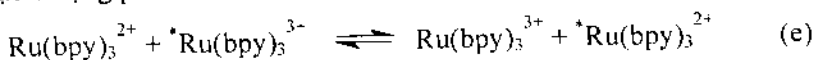
Từ (II.29) cho thấy hằng số tốc độ của quá trình chuyển điện tử sẽ là cực đại khi $\Delta G^\circ = -\lambda$.

Các hệ redox trao đổi có tầm quan trọng đặc biệt trong nghiên cứu quang điện hóa và ở trạng thái kích hoạt không thể bỏ qua thông số năng lượng tái định hướng λ vì đó là đại lượng quyết định đến tốc độ trao đổi điện tử.

Thật vậy, hệ redox điển hình thường được quan tâm nghiên cứu đó là:



hoặc ở dạng phức:



Ở trường hợp (d) có hằng số tốc độ $k_2 = 60 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, còn ở trường hợp (e) k_2 là $4 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Rõ ràng rằng, vai trò của dung môi có ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ trao đổi điện tử.

Đến đây ta đã trình bày những cơ sở lý thuyết của động học quá trình chuyển điện tử phổ biến xảy ra tại liên bề mặt kim loại | dung dịch.

Áp dụng cho quá trình chuyển điện tích (điện tử, lỗ trống) tại liên bề mặt bán dẫn | dung dịch mà ta sẽ nghiên cứu sau này, sẽ phải quan tâm đặc thù của hệ bán dẫn, đó là:

- Do có quá trình sinh hạt tải của hệ donor/axêptơ ở điều kiện kích hoạt nên bán dẫn có tính chất gần dung dịch.
- Tốc độ của quá trình chuyển điện tích phụ thuộc không những mật độ trạng thái của hạt tải mà còn phụ thuộc vào mật độ trạng thái của hệ redox trong dung dịch ở sát liên bề mặt.
- Tham gia quyết định tốc độ của quá trình chuyển điện tích còn có các quá trình khác có bản chất phi Faraday như vận chuyển ion và phân tử; tái định hướng; hấp phụ...

Vì lý do đó cho nên việc xây dựng một phương trình động học phụ thuộc vào mô hình cụ thể và hằng số tốc độ xác định được phù hợp với

thực nghiệm có thể khác nhau. Theo Franck - Condon có thể biểu diễn hằng số tốc độ của quá trình chuyển điện tích tại liên bề mặt bán dẫn|dung dịch bởi biểu thức tích số sau:

$$k_{bd,dd} = \nu \cdot \kappa_{el} \cdot \kappa_n \quad (II.30)$$

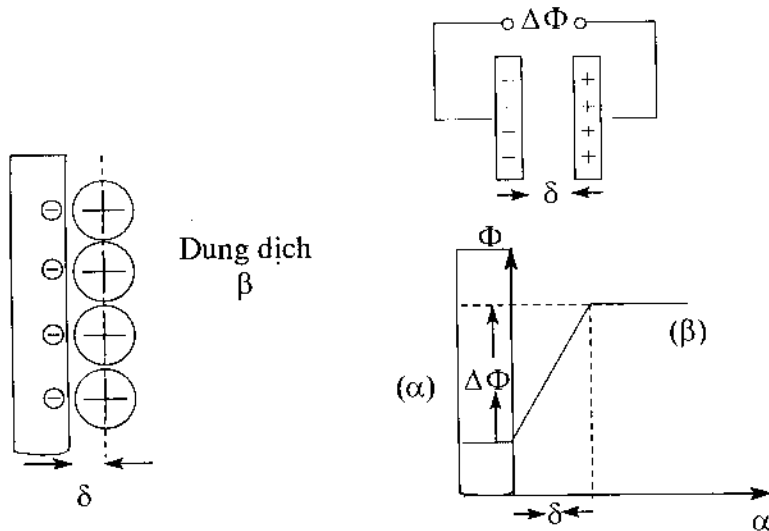
Thừa số ν là tần số dao động theo tọa độ phản ứng, κ_{el} là thừa số liên kết điện tử, κ_n là thừa số Franck - Condon chứa đựng đại lượng λ . Biểu thức tuy đơn giản song để tiệm cận lý thuyết khá phức tạp trên cơ sở lý thuyết tĩnh điện của vật rắn và cơ học thống kê chất lỏng.

1.3. Sự hình thành lớp không gian tích điện tại lớp chuyển tiếp bán dẫn|dung dịch redox

1.3.1. Đại cương

Trong điện hóa học của hệ kim loại|dung dịch ta từng biết về sự hình thành của một lớp điện tích kép tồn tại liên bề mặt. Vai trò của lớp điện tích kép rất quan trọng, qua lớp kép tồn tại một gián đồ phân bố điện tích, điện thế và năng lượng, làm cơ sở để khảo sát động học quá trình trao đổi điện tích tại lớp chuyển tiếp bán dẫn|dung dịch điện ly. Sự hiểu biết về lớp điện tích kép có thể tóm tắt ở một số đặc trưng sau đây:

- Theo Helmholtz lớp điện tích kép có thể mô phỏng bằng một tụ điện phẳng (mô hình Helmholtz) với 2 bản cực mang điện tích trái dấu có khoảng cách δ cỡ vài Å (hình II.21).



Hình II.21. Lớp điện tích kép theo mô hình Helmholtz.

Khi đạt cân bằng thì điện tích dư bề mặt của 2 bản cực bằng nhau về độ lớn nhưng ngược nhau về dấu: $q_a = -q_b$. Giữa 2 bản cực xuất hiện một bước nhảy thế $\Delta\Phi$ (từ vài mV đến hàng nghìn mV) tùy thuộc vào bản chất hệ điện cực. Điện dung C của lớp điện tích kép theo mô hình tụ điện sẽ là:

$$C = \frac{q_a}{\Delta\Phi} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\Delta\Phi} \quad (II.31)$$

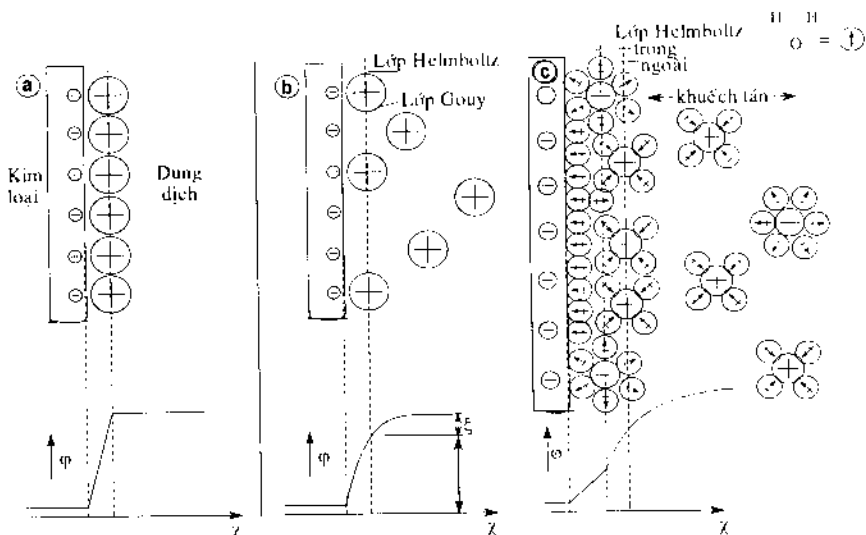
Trong đó ε là hằng số ảnh hưởng; ε_0 là hằng số điện môi của chân không.

Tỷ số $\frac{\Delta\Phi}{\delta}$ đặc trưng cho cường độ điện trường của lớp kép. Tính

toán cho thấy rằng với mật độ điện tích dư bề mặt $q \approx 10^9 \text{ mol.cm}^{-2}$ có thể tạo ra một cường độ điện trường cỡ 10^9 Vm^{-1} tại liên bề mặt, một điện trường cực mạnh có thể đánh thủng bất cứ một loại điện môi nào.

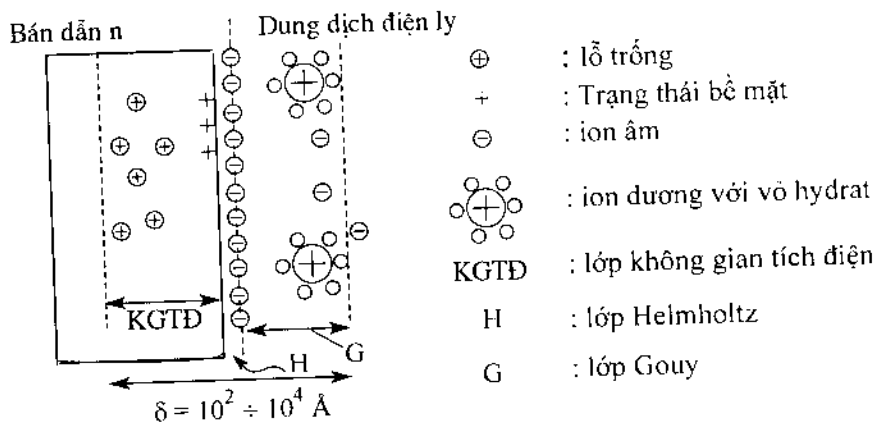
Tuy nhiên cấu trúc lớp kép điện hóa có thể duy trì một cường độ điện trường như vậy. Cường độ điện trường chính là động lực kích hoạt quá trình phân bố và trao đổi điện tích qua lớp kép.

- Mô hình của lớp điện tích kép ngày càng được nghiên cứu hoàn thiện bởi nhiều tác giả như Gouy-Chapmann (1910-1913); Stern (1924); Grahame (1950), Bockris-Davanathan- Mutler (1963)... Hình II.22 trình bày một vài phát triển cơ bản của mô hình lớp kép, khắc phục sự đơn giản của mô hình Helmholtz, đáp ứng tốt hơn hành vi điện hóa của hệ điện cực tại liên bề mặt.



Hình II.22. Sự phát triển của mô hình lớp điện tích kép

Khi chuyển sang nghiên cứu lớp chuyển tiếp bán dẫn|dung dịch điện ly, ta tiệm cận với một hệ điện cực mà pha rắn là bán dẫn có nồng độ hạt tải trung bình cỡ như một dung dịch loãng (nồng độ của điện tử và lỗ trống của bán dẫn Ge cỡ $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, tương đương nồng độ H^+ và OH^- của nước tinh khiết), do đó nhiều khi bán dẫn dẫn kém hơn pha lỏng dung dịch nằm tiếp xúc với nó. Dưới tác dụng của nhiễu loạn hoặc kích hoạt cũng như sự có mặt của các trạng thái bề mặt ion hóa dẫn tới sự phân bố lại điện tích (cũng như điện thế) sâu vào thể tích pha bán dẫn, hình thành một không gian tích điện. Mô hình lớp điện tích kép của hệ điện cực kim loại|dung dịch, bây giờ được thay thế bằng vùng không gian tích điện, độ sâu của lớp chuyển tiếp cả về 2 phía cỡ $10^2 \div 10^4 \text{ \AA}$ (hình II.23).



Hình II.23. Mô hình không gian tích điện tại liên bề mặt

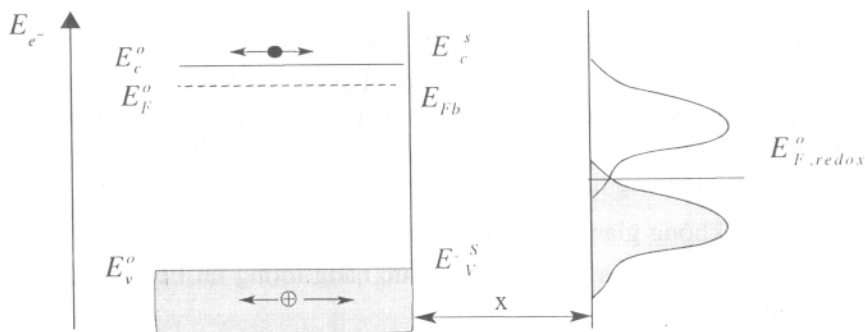
bán dẫn n|dung dịch điện ly

Dưới đây ta sẽ đi sâu nghiên cứu về sự hình thành lớp không gian tích điện, đặc thù của liên bề mặt bán dẫn|dung dịch điện ly, là cơ sở để khảo sát mọi yếu tố ảnh hưởng đến sự phân bố và trao đổi điện tích.

1.3.2. Sự hình thành lớp không gian tích điện và gián đồ phân bố điện thế tương ứng.

1. Lớp không gian tích điện

Ta giả thiết cho một vật liệu bán dẫn n tiếp xúc với một dung dịch điện ly chứa cặp redox có $E_{F, \text{redox}}$ xác định (giả thiết $E_{F, \text{redox}} < E_{F, \text{bán dẫn n}}$). Ta sẽ hình dung xem quá trình tiếp xúc sẽ dẫn đến sự biến đổi gì về cấu trúc vùng năng lượng của hai pha tại liên bề mặt.



Hình II.24. Sơ đồ vùng năng lượng bán dẫn và dung dịch trước khi tiếp xúc.

- a) Hình II.24 mô tả cấu trúc vùng năng lượng riêng rẽ của pha bán dẫn *n* và dung dịch redox *trước* khi tiếp xúc (giả thiết nằm cách nhau một khoảng cách x).

Khi chưa tiếp xúc, các mức năng lượng của pha bán dẫn là const. từ thể tích pha (ký hiệu “o”) ra tới bề mặt (ký hiệu “s”), còn pha dung dịch đặc trưng bởi mức $E_{F,redox}$:

$$E_c^o = E_c^s$$

$$E_v^o = E_v^s$$

$$E_F^o = E_{Fb}^s \text{ (ký hiệu } Fb \equiv \text{vùng phẳng)}$$

$$E_{F,redox}^o$$

Về nguyên tắc ở pha bán dẫn, điện tử ($\bullet$) và lỗ trống ($\oplus$) có thể vận chuyển cả 2 phía như trong hình vẽ.

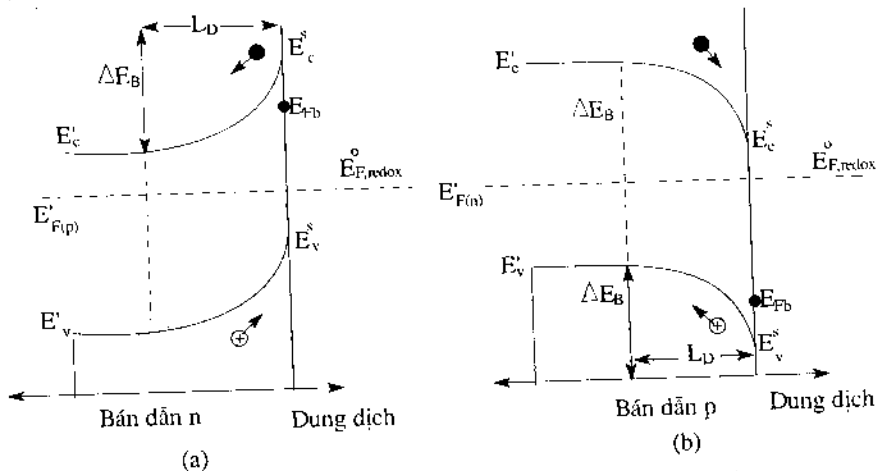
- b) Bây giờ ta cho 2 pha tiếp xúc với nhau ($x = 0$): Sự có mặt của điện trường cực mạnh vốn có tại liên bề mặt bán dẫn | dung dịch có tác dụng ảnh hưởng đến sự phân bố lại điện tích của pha bán dẫn nơi có nồng độ hạt tải thường nhỏ hơn dung dịch. Thật vậy, đối với bán dẫn *n* hạt tải cơ bản là điện tử bị đẩy từ bề mặt vào thể tích pha, trong khi đó hạt tải thiểu số là lỗ trống vận chuyển ra bề mặt.

Quá trình diễn ra cho đến lúc đạt trạng thái cân bằng nhiệt động ký hiệu “'”, nghĩa là khi mức $E_{F(n)}^o$ ban đầu hạ thấp đến $E_{F(n)}'$, hay còn gọi là mức giả Fermi để cân bằng với $E_{F,redox}^o$:

$$E_{F(n)}^o \longrightarrow E_{F(n)}' = E_{F,redox}^o \quad (II.32)$$

Sự phân bố lại hạt tải tại sát bề mặt kéo theo sự uốn mép vùng E_c'' và E_v'' ban đầu. Giới hạn xác định sự uốn vùng là đại lượng ΔE_H và độ sâu của sự uốn vùng là đại lượng L_D , còn gọi là chiều dài Debye ($L_D \approx 10^4 \text{ \AA}$). Hậu quả là đối với bán dẫn n hình thành một vùng không gian tích điện tại sát bề mặt tập trung các hạt tải không cơ bản, và nghèo hạt tải cơ bản (vì vậy còn có tên là vùng nghèo).

Sau vùng không gian tích điện các mức đã hạ thấp E_c' và E_v' là const. Hình II.25.a mô tả giản đồ vị trí các mức năng lượng tại liên bề mặt khi đạt cân bằng.



Hình II.25. Giản đồ vị trí mức năng lượng tại liên bề mặt bán dẫn | dung dịch khi đạt cân bằng

Hiệu ứng tiếp xúc xảy ra tương tự đối với bán dẫn p nhưng ngược lại.

Hình II.25b trình bày giản đồ mức năng lượng tương ứng cho trường hợp của lớp chuyển tiếp là bán dẫn p | dung dịch redox.

Sự khác nhau giữa bán dẫn n và p chủ yếu là chiều của sự uốn vùng, kéo theo sự vận chuyển ngược lại của điện tử (•) và lỗ trống (⊕) hình thành vùng không gian tích điện nghèo điện tử hoặc nghèo lỗ trống.

Dưới đây ta thử xem xét nồng độ hạt tải tại sát bề mặt khi đã tiếp xúc cân bằng cho trường hợp bán dẫn n (và suy luận tương tự cho bán dẫn p):

Thật vậy, gọi n = nồng độ điện tử, p = là nồng độ lỗ trống, các ký hiệu kèm theo s là tại bề mặt; o là vị trí sâu trong thể tích pha thỏa mãn cân bằng nhiệt động, ta có thể biểu diễn nồng độ hạt tải ở dạng phân bố Boltzmann sau đây cho trường hợp bán dẫn n ($p \ll n$):

$$n_s = n_o \cdot \exp \frac{(-\Delta E_B)}{kT} \quad (II.33)$$

$$\text{và } p_s = p_o \cdot \exp \frac{\Delta E_B}{kT} \quad (II.34)$$

Khi quá trình tiếp xúc đạt cân bằng ($E'_{F(n)} = E^0_{F, \text{redox}}$) thì theo định luật khối lượng hiệu dụng ở một nhiệt độ T (K) xác định, thì tích của mật độ điện tử n và lỗ trống p là một hằng số (phương trình II.6):

$$n_s \cdot p_s = n_o \cdot p_o = n_i^2$$

Suy ra $n_s < n_o$ và $p_s > p_o$, vì vậy trong vùng không gian tích điện nghèo hạt tải cơ bản là điện tử và giàu hạt tải không cơ bản là lỗ trống. Tương quan n_s và p_s phụ thuộc vào độ uốn vùng ΔE_B . Tuy nhiên hiệu ứng ảnh hưởng được quan tâm chính là sự gia tăng tương đối $\frac{p_s - p_o}{p_o}$ hay $\frac{\Delta p}{p_o}$.

Ta sẽ trở lại vấn đề này khi kích hoạt liên bề mặt bằng chiếu sáng (hiệu ứng quang điện hóa).

2. Sự phân bố điện thế tại liên bề mặt bán dẫn / dung dịch

Biết được phân bố thống kê về điện lượng của các loại hạt tải từ liên bề mặt bán dẫn / dung dịch theo khoảng cách x về hai phía, ta sẽ thu được sự phân bố điện thế tương ứng.

Điều kiện trung hòa về điện tích khi đạt cân bằng là:

$$\Sigma q_{\text{bán dẫn}} = -\Sigma q_{\text{dung dịch}}$$

$\Sigma q_{\text{bán dẫn}}$ là tổng điện lượng của hạt tải chủ yếu trong vùng không gian tích điện, còn $\Sigma q_{\text{dung dịch}}$ là tổng điện lượng của các hạt tải mang điện tích trái dấu phân bố trong lớp kép về phía dung dịch.

Đặc thù của lớp chuyển tiếp bán dẫn / dung dịch là về phía dung dịch vẫn tồn tại lớp Helmholtz và lớp Gouy về cơ bản không thay đổi giống hết như hệ kim loại / dung dịch. Song sự khác nhau chủ yếu là về phía bán dẫn, đó là nồng độ của hạt tải linh động trong bán dẫn nhỏ hơn rất nhiều so với kim loại và phân bố sâu vào thể tích mà ta gọi là vùng không gian tích điện, có hành vi giống như một dung dịch loãng. Từ phương trình Poisson cho phép thiết lập mối quan hệ giữa biến thiên điện thế tĩnh điện Φ và mật độ điện tích $\rho(x)$ phụ thuộc vào tọa độ khoảng cách x như sau:

$$\nabla \Phi = \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)^2 = -\rho(x) \frac{1}{\epsilon \times \epsilon_0} \quad (II.36)$$

Trong phương trình trên ngoài các đại lượng đã biết: ∇ = toán tử

Laplace xét cho biến thiên điện thế tĩnh điện Φ theo tọa độ x vuông góc với bề mặt tiếp xúc bán dẫn | dung dịch.

$\rho(x)$ là tổng mật độ điện tích của các phân tử tải điện linh động (n , p) và không linh động (D^+ , Λ^-).

$$\rho(x) = e[N_D - N_A - n(x) + p(x)] \quad (11.37)$$

Với phương trình (11.36) và (11.37) về nguyên tắc cho phép xác định biến thiên điện thế $\Delta\Phi_B$ qua lớp không gian tích điện tương ứng với sự uốn vùng ΔE_B . Ta sẽ không đi sâu vào phép giải phương trình Poisson với những điều kiện biên xác định, mà chủ yếu quan tâm đến giản đồ phân bố điện thế một cách định tính qua vùng không gian tích điện và vùng liên bề mặt nói chung. Hình 11.26 trình bày sự phân bố điện tích và điện thế tương ứng qua liên bề mặt bán dẫn n | dung dịch redox.

Gọi $\Delta\Phi_{Bd}|_{dd}$ là đại lượng điện thế galvani mà ta đo được tại liên bề mặt bán dẫn | dung dịch, thì giá trị này là tổng đại số của 3 bước nhảy điện thế cơ bản sau đây:

$$\Delta\Phi_{Bd}|_{dd} = \Delta\Phi_B + \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_G \quad (11.38)$$

Trong đó:

$\Delta\Phi_B$ = là bước nhảy điện thế qua lớp không gian tích điện có sự uốn vùng ΔE_B (ΔE_B còn gọi là rào thế $\approx -e\Delta\Phi_B$).

$\Delta\Phi_H$ = là bước nhảy điện thế qua lớp Helmholtz.

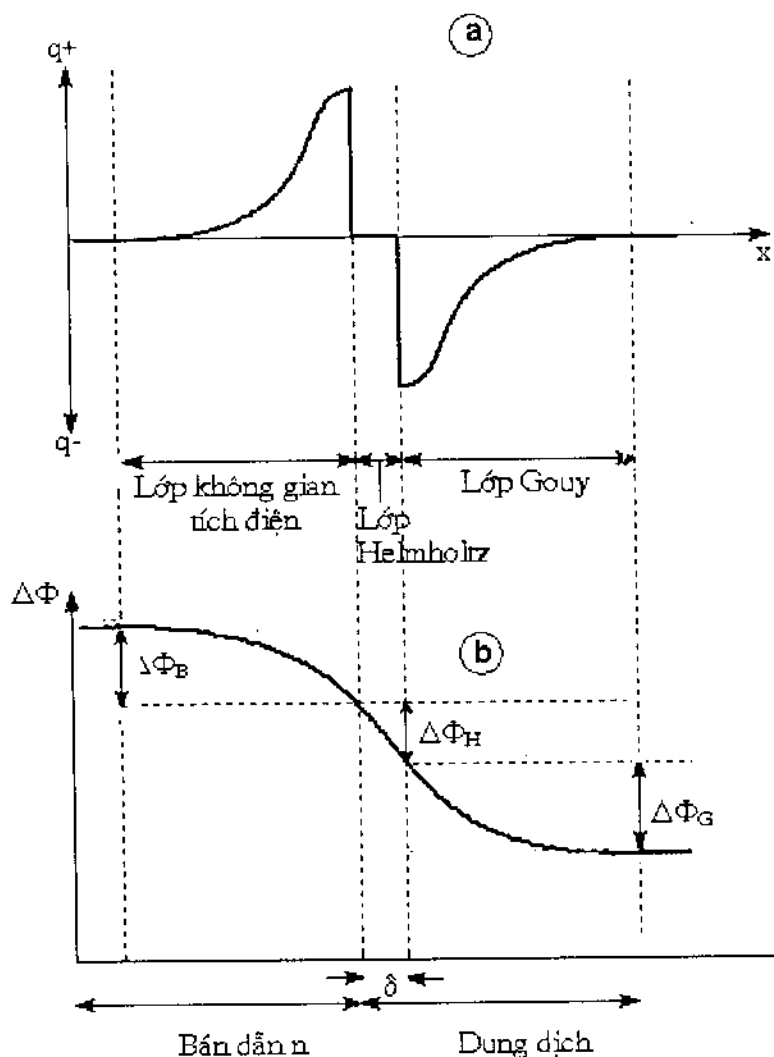
$\Delta\Phi_G$ = là bước nhảy điện thế qua lớp Gouy.

Trong đo lường điện hóa, phép đo điện thế một hệ điện cực luôn luôn được hiểu là phép đo hiệu điện thế giữa điện cực nghiên cứu (trong trường hợp này hệ bán dẫn | dung dịch) và hệ điện cực so sánh. Giá trị đo được cho biết sự biến thiên chứ không phải giá trị tuyệt đối. Ngoài ra $\Delta\Phi_{Bd}|_{dd}$ là một giá trị tổng đại số của 3 bước nhảy, về nguyên tắc bằng thực nghiệm không thể tách xác định các đại lượng riêng rẽ.

Tuy nhiên trong trường hợp liên bề mặt bán dẫn | dung dịch, nếu phía dung dịch có mặt một hệ redox xác định (tại $pH = \text{const}$) và khảo sát ở điều kiện cân bằng thì tổng bước nhảy điện thế ($\Delta\Phi_H + \Delta\Phi_G$) là const. , do đó phép đo điện thế của hệ bán dẫn | dung dịch thực tế cho biết biến thiên của điện thế rơi qua lớp không gian tích điện của bán dẫn:

$$\Delta\Phi_{Bd}|_{dd} \approx \Delta\Phi_B + \text{const}$$

Tóm lại đến đây ta có nhận xét rằng so với mô hình lớp điện tích kép của hệ kim loại | dung dịch đặc trưng bởi lớp Helmholtz và lớp Gouy nằm về phía dung dịch, thì ở đối tượng bán dẫn | dung dịch ta có sự phân bố điện tích và điện thế qua lớp không gian tích điện (đi sâu vào thể tích bán dẫn với độ sâu $10^2 \div 10^4$ Å) và vẫn tồn tại lớp Helmholtz và Gouy (về phía dung dịch).



Hình II.26. Sự phân bố điện tích (a) và các bước nhảy điện thế tại hệ chuyển tiếp bán dẫn | dung dịch.

Điện dung liên bề mặt bán dẫn | dung dịch có thể mô phỏng bằng một mạch nối tiếp của điện dung vùng không gian tích điện $C_{KGTĐ}$ và điện dung của lớp Helmholtz-Gouy C_{HG} , do đó:

$$\frac{1}{C_{Bd|Dd}} = \frac{1}{C_{KGTD}} + \frac{1}{C_{HG}} \quad (II.39)$$

Thông thường $C_{HG} \gg C_{KGTD}$ nên $C_{Bd|Dd}$ đo được chính là C_{KGTD} . Phép đo điện dung bằng kỹ thuật phổ tổng trở điện hóa cho phép xác định nhiều quan hệ quan trọng về liên bề mặt, chẳng hạn dựa vào phép đo điện dung phụ thuộc vào điện thế theo phương trình Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e \cdot \epsilon \cdot \epsilon \cdot N_D} \left(\Delta\Phi - \Delta\Phi_{Fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (II.40)$$

cho phép ta xác định nồng độ donor N_D , điện thế vùng phẳng Φ_{Fb} (từ đó suy ra E_{Fb} , E_{Fb}^0 và gián đồ cấu trúc vùng).

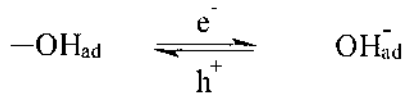
3. Trạng thái bề mặt

Khái niệm trạng thái bề mặt được trình bày trong phần này được hiểu một cách tổ hợp, không chỉ liên quan đến bản chất vật lý thuần túy của một số vị trí đặc biệt trên bề mặt bán dẫn (khuyết tật của cấu trúc; nguyên tử tạp chất trên bề mặt; các dị biệt hình học; hấp phụ v.v..) và vai trò của nó trong tính chất liên bề mặt khi tiếp xúc với dung dịch. Điều quan trọng cần nhấn mạnh ở đây là: *trạng thái bề mặt là những mức năng lượng*, ký hiệu E_t - tồn tại trong vùng cấm. Những trạng thái bề mặt này có thể bẫy electron (hoặc lỗ trống) nếu E_t nằm dưới mức E_F (giống như trạng thái axêptơ, donor).

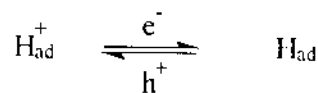
Khái niệm trạng thái bề mặt lần đầu tiên do Tamm (1932) đưa ra áp dụng cho chất rắn liên quan đến hiệu ứng do khuyết tật của cấu trúc tại bề mặt.

Đối với đối tượng là lớp chuyển tiếp bán dẫn | dung dịch trạng thái bề mặt thường được đặc trưng bởi trạng thái năng lượng do hấp phụ đặc biệt của nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử (mô hình trạng thái bề mặt Bardeen). vì vậy khi tham gia trao đổi electron trở thành tâm ion, ví dụ:

- Nhóm OH^- bị hấp phụ (OH_{ad}^-) trở thành mức axêptơ bề mặt:



- Hoặc (H_{ad}^+) trở thành mức donor bề mặt:



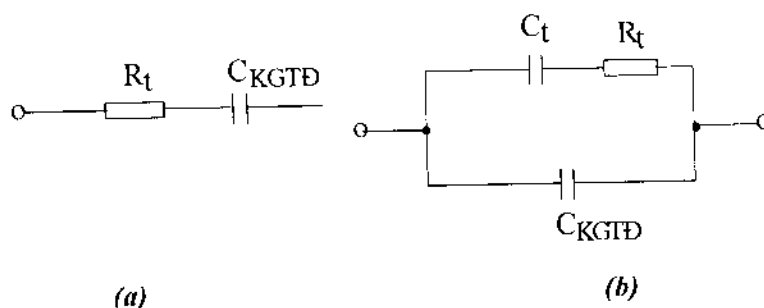
- Độ lớn của trạng thái bề mặt được tính trên đơn vị cm^2 , ví dụ số trạng thái bề mặt của bán dẫn Ge cỡ 10^{13}cm^{-2} . Mật độ trạng thái $D(E_t)$ phân bố tuân theo hàm thống kê Fermi-Dirac f_t .

$$f_t = \frac{1}{\left[1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right) \right]} \quad (11.41)$$

Tích số của mật độ trạng thái $D(E_t)$ và f_t cho ta số trạng thái bề mặt.

Sự có mặt của trạng thái bề mặt làm cho hành vi của hệ điện cực bán dẫn | dung dịch trở nên phức tạp: Các axêptơ bề mặt bẫy electron từ mạng lưới tinh thể lân cận để lại điện tích dương địa phương, còn các donơ bề mặt lại cung cấp electron cho mạng lưới tạo thành điện tích trái dấu. Cả hai hiệu ứng trên tạo ra những lớp rào bề mặt ngăn cản quá trình trao đổi điện tích. Sơ đồ tương đương của một hệ điện cực bán dẫn | dung dịch khi không có mật trạng thái bề mặt (a) và có mật trạng thái bề mặt (b) được mô tả bởi hình 11.27.

Kỹ thuật đo phổ tổng trở cho phép xác định điện dung của lớp không gian tích điện $C_{\text{KGTĐ}}$ và điện dung của trạng thái bề mặt C_t riêng rẽ.



Hình 11.27. Sơ đồ tương đương của hệ điện cực bán dẫn | dung dịch.

- a) Không có mật trạng thái bề mặt.
b) Có mật trạng thái bề mặt.

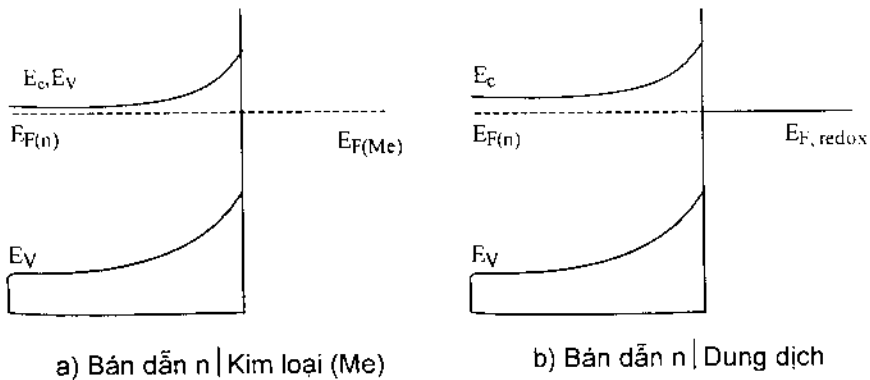
1.4. Hiệu ứng quang điện hóa tại liên bề mặt bán dẫn | dung dịch redox

1.4.1. Bản chất của hiệu ứng quang điện hóa

Xuất phát từ bản chất giống nhau của lớp chuyển tiếp bán dẫn | kim loại (lớp tiếp giáp kiểu Schottky) và của lớp chuyển tiếp bán dẫn | dung dịch redox như hình 11.28 a và b, người ta cũng đặc biệt quan tâm đến hiệu ứng chiếu sáng để kích hoạt liên bề mặt khi đã đạt cân bằng.

Thật ra, lần đầu tiên vào năm 1839, nhà vật lý Pháp Becquerel đã ghi nhận được sự nhạy quang của một số điện cực kim loại bị oxi hóa trong dung dịch khi được chiếu sáng. Ngày nay chúng ta biết rằng các kim loại bị oxi hóa đều có bản chất bán dẫn và hiệu ứng nhạy quang ấy chính là hiệu ứng quang điện hóa. Thật vậy, thực nghiệm cho thấy khi phân cực một hệ bán dẫn (n hoặc p) | dung dịch ở điều kiện chiếu sáng, ta sẽ nhận được một đường cong phân cực sáng khác với đường tối (hình II.29 a&b). Điều này không xảy ra với đối tượng là hệ kim loại | dung dịch ở cùng điều kiện. Như vậy là khi chiếu sáng một hệ bán dẫn ta đo được một giá trị quang điện thế khác với giá trị điện thế tĩnh cân bằng trong tối và ghi nhận được sự xuất hiện dòng quang điện chạy qua mạch ngoài khác với dòng phân cực trong tối.

Câu hỏi đặt ra là tại sao khi chiếu sáng một hệ điện cực bán dẫn lại có biến hiện thay đổi hành vi phân cực ? Để giải thích cần thiết phải đi sâu vào bản chất vật lý của quá trình hình thành hạt tải, cơ chế dẫn cũng như sự thay đổi về cấu trúc vùng.



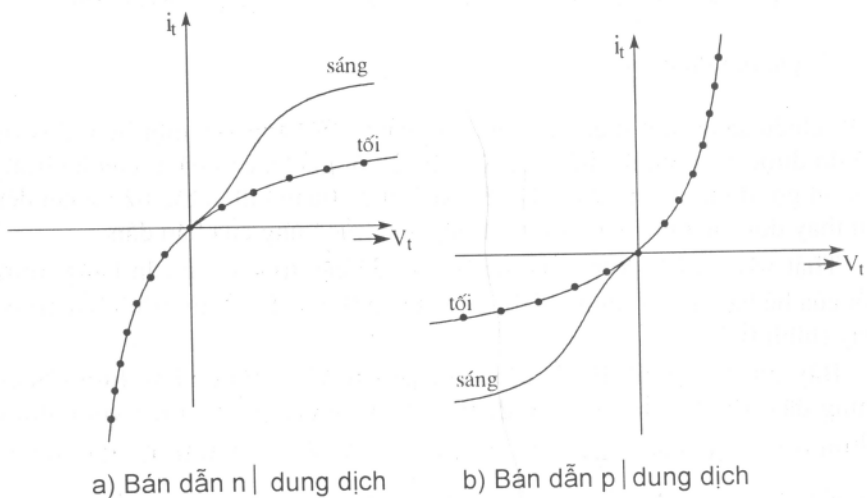
Hình II.28. Mô hình Schottky của liên bề mặt bán dẫn | dung dịch.

Thật vậy, khi chiếu sáng một hệ điện cực bán dẫn, nếu năng lượng photon hấp thụ được E_λ (với $E_\lambda = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$) bằng hoặc lớn hơn khe năng lượng ở vùng cấm E_g :

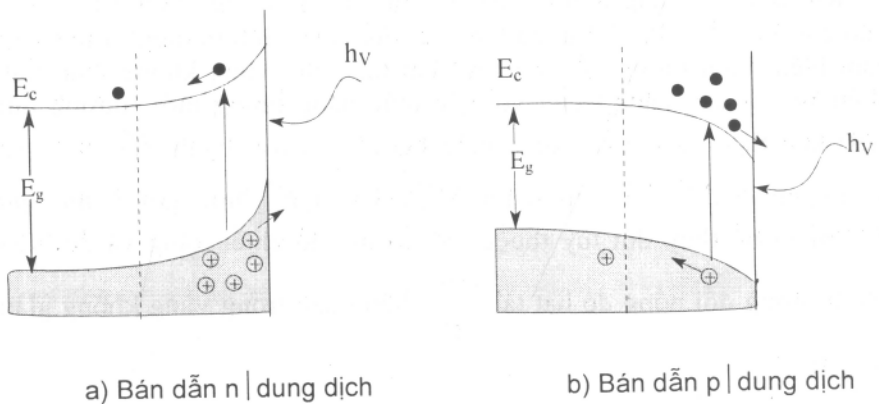
$$E_\lambda \geq E_g \quad (II.42)$$

Sẽ xảy ra quá trình kích hoạt điện tử từ vùng hóa trị nhảy lên vùng dẫn, kéo theo sự tách ly điện tử - lỗ trống dưới tác dụng của điện trường ở sát bề mặt điện cực bán dẫn. Quá trình này làm thay đổi tương đối nồng độ hạt tải ở vùng không gian tích điện. Chẳng hạn đối với bán dẫn n, hạt tải

cơ bản vốn là điện tử nhưng do sự uốn vùng điện tử chạy vào thể tích pha cho nên sự chiếu sáng không làm tăng hạt tải cơ bản, ngược lại đối với hạt tải không cơ bản là lỗ trống thì lại gia tăng tương đối (đặc trưng bởi đại lượng $\Delta p^*/p$). Vùng không gian tích điện trở thành vùng nghèo hạt tải cơ bản và tích tụ hạt tải không cơ bản. Điều này cũng đúng với bán dẫn loại p nếu ta lý luận tương tự. Sự khác nhau chủ yếu ở sự uốn vùng (hình II.30 a&b).



Hình II. 29a&b Đường cong phân cực sáng/tối của hệ bán dẫn | dung dịch



Hình II.30 a&b. Sự sinh điện tử/lỗ trống tại vùng nghèo của bán dẫn khi được chiếu sáng.

Ta dễ dàng thấy được mối quan hệ giữa sự gia tăng tương đối của hạt tải không cơ bản với sự thay đổi cơ chế dẫn về phía bán dẫn cũng như hành vi phân cực tại liên bề mặt khi chiếu sáng (bảng II.2).

Bảng II.2. *a & b*. Sự sinh điện tử/lỗ trống tại vùng nghèo của bán dẫn khi được chiếu sáng.

Bán dẫn	Tối	Chiếu sáng	Hiệu ứng phân cực
n	Cơ chế dẫn điện tử	Cơ chế dẫn lỗ trống	Tăng phân cực anốt
p	Cơ chế dẫn lỗ trống	Cơ chế dẫn điện tử	Tăng phân cực catốt

1.4.2. Quang điện thế

Khi chiếu sáng một điện cực bán dẫn nằm cân bằng với một hệ redox, ta sẽ đo được một giá trị điện thế tĩnh khác với giá trị cân bằng của hệ trong tối, ta gọi đó là quang điện thế. Sự xuất hiện quang điện thế liên quan đến sự thay đổi các mức năng lượng trong cấu trúc vùng của bán dẫn.

Thật vậy, ta hãy xuất phát từ một sơ đồ cấu trúc vùng cân bằng trong tối của hệ bán dẫn $n \mid$ dung dịch redox quen thuộc đã có dịp trình bày trước đây (hình II.25).

Bây giờ trên hình II.31 được ghi lại các vị trí mức năng lượng mép vùng đặc trưng (đường liền), để tiện theo dõi các giá trị mép vùng được ghim ở liên bề mặt ta ký hiệu “s” (E_c^s, E_v^s và $E_{F,n}^s$), còn trong thể tích ta ký hiệu “l” (như E_c^l, E_v^l và $E_{F(n)}^l$). Điều kiện cân bằng trong tối là:

$$E_{F(n)}^l = E_{F, redox}$$

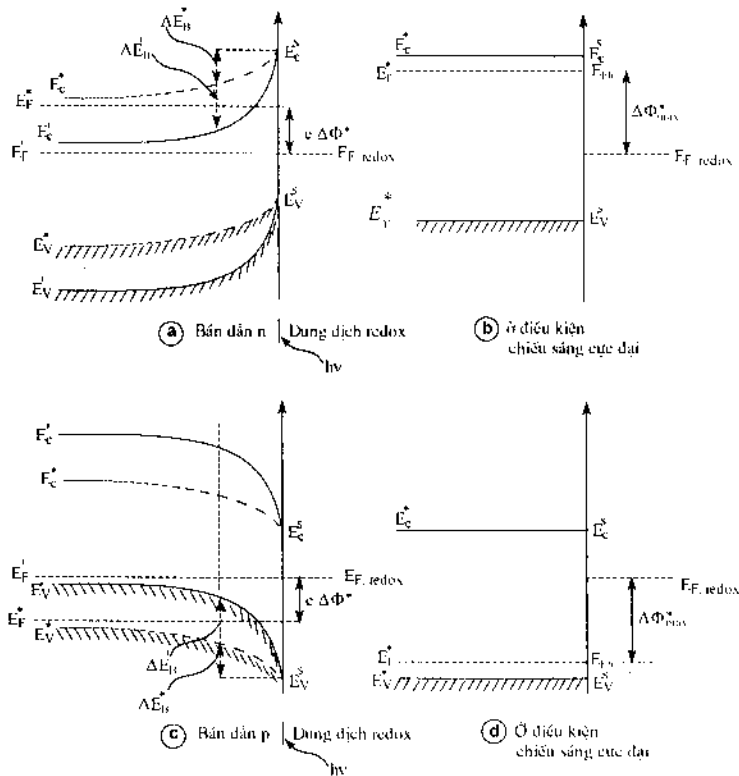
Khi ta chiếu sáng liên bề mặt với một năng lượng photon $E_\lambda = h\nu$ sao cho $E_\lambda \geq E_g$ thì như ta đã biết, sự kích hoạt sinh ra điện tử lỗ trống làm biến thiên tương đối nồng độ hạt tải trong vùng không gian tích điện so với cân bằng. Cùng với các mức năng lượng mới (đường đứt nét) kéo theo sự chuyển dịch mức Fermi, E_F trở thành E_F^* giảm sự uốn vùng và ΔE_B^l bây giờ thành ΔE_B^* . Giá trị E_F^* được gọi là **mức giả Fermi** vì nó thay đổi tùy thuộc vào cường độ chiếu sáng và độ biến thiên tương đối nồng độ hạt tải $\frac{\Delta p^*}{p}$ liên quan trong vùng không gian tích điện:

$$E_{F(n)}^* = E_{F(n)} - k.T.\ln\left(1 + \frac{\Delta p^*}{p}\right) \quad (\text{II.43})$$

Sơ đồ hình II.31a mô tả cấu trúc vùng của bán dẫn n nằm cân bằng với dung dịch redox ở một điều kiện chiếu sáng nhất định. Sự dâng lên của mức E_F lên E_F^* , cũng như sự giảm uốn vùng tương ứng ΔE_B^* thành ΔE_B^* tạo ra sự chênh lệch về mức năng lượng ở liên bề mặt:

$$E_{F'(n)}^* - E_{F, \text{redox}} = -e \cdot \Delta\Phi^* \quad (\text{II.44})$$

Trong đó $\Delta\Phi^*$ là giá trị *quang điện thế* mà ta đo được đặc trưng cho sự tự phân cực do chiếu sáng.



Hình II.31. a & b: Chiếu sáng hệ bán dẫn n | dung dịch redox.
c & d: Chiếu sáng hệ bán dẫn p | dung dịch redox.

Khi cường độ chiếu sáng càng tăng (số photon đến bề mặt bán dẫn càng nhiều) và đạt giá trị cực đại (giả thiết $N = 6 \cdot 10^{23}$ photon, thì $E_\lambda = N \cdot h\nu$) thì cấu trúc vùng sẽ trở thành sơ đồ vùng phẳng và không còn sự uốn vùng nữa ($\Delta E_B^* \rightarrow 0$). Lúc đó mức năng lượng là const từ thể tích pha ra

tới bề mặt (hình II.31.b). Một đại lượng đặc trưng cho chiều sáng cực đại là *mức vùng phẳng* E_{fb} , với:

$$E_{fb} = E_{Fn(max)}^*$$

suy ra $\Delta\Phi^*$ cũng sẽ đạt giá trị cực đại $\Delta\Phi_{max}^*$.

Từ II.43 và II.44 ta suy ra:

$$\Delta\Phi^* = \frac{k.T}{e} \ln\left(1 + \frac{\Delta p^*}{p}\right) \quad (II.45)$$

Như vậy quang điện thế $\Delta\Phi^*$ có quan hệ tỷ lệ với cường độ chiếu sáng I_λ : như sau:

$$\Delta\Phi^* \sim \frac{k.T}{e} \ln I_\lambda \quad (II.46)$$

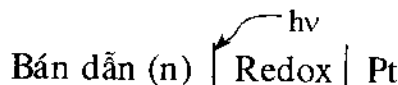
Về mặt lý thuyết, $\Delta\Phi^*$ có thể đạt giá trị cực đại $\Delta\Phi_{max}^* = \frac{E_g}{e}$

Song trên thực tế lại còn tùy thuộc vào giá trị $E_{F, redox}$ của cặp redox nằm cân bằng với bán dẫn. Ngoài ra khi sử dụng hệ quang điện hóa để chuyển hóa năng lượng ánh sáng mặt trời một cách hiệu quả thì chỉ khai thác được ở vùng bước sóng $\lambda < 550\text{nm}$, điều đó có nghĩa giá trị quang điện thế cực đại $\Delta\Phi^*$ còn bị giới hạn bởi điều kiện:

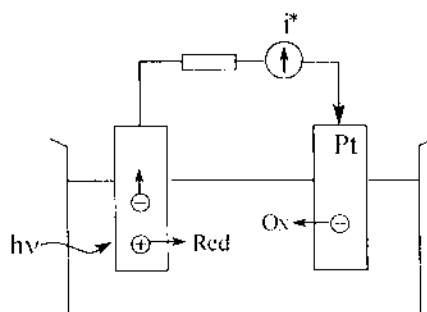
$$E_g - e.\Delta\Phi_{max}^* \approx 1 \text{ eV}$$

Ta sẽ trở lại vấn đề này trong phần ứng dụng của hiệu ứng quang điện hóa.

Đến đây cần lưu ý rằng ở điều kiện chiếu sáng cực đại ta đã hồi phục lại được sơ đồ vùng phẳng mặc dầu nằm cân bằng với dung dịch redox (giống như ở trạng thái khi chưa tiếp xúc với dung dịch, hình II.25) và quang điện thế được thiết lập là thước đo sức điện động của quá trình chuyển hóa năng lượng. Tuy nhiên ở trạng thái vùng phẳng này lại thường kém bền vì sự tích tụ hạt tải mới sinh không những ngăn cản quá trình tách ly điện tử - lỗ trống tiếp theo mà còn dễ bị tái hợp. Để duy trì hiệu ứng quang điện của mô hình Schottky điện hóa ta thiết lập một sơ đồ pin quang điện hóa sau:



Mô hình pin (hình II.32) được duy trì với sự có mặt của hệ redox để “bẫy” lỗ trống ($\oplus$) và điện tử ($\ominus$) sinh ra. Lỗ trống trao đổi điện tích với Red, còn điện tử chạy qua mạch ngoài (ta sẽ đo được dòng quang điện i^*) để tham gia phản ứng với Ox. Đây chính là nguyên lý của pin mặt trời quang điện hóa.



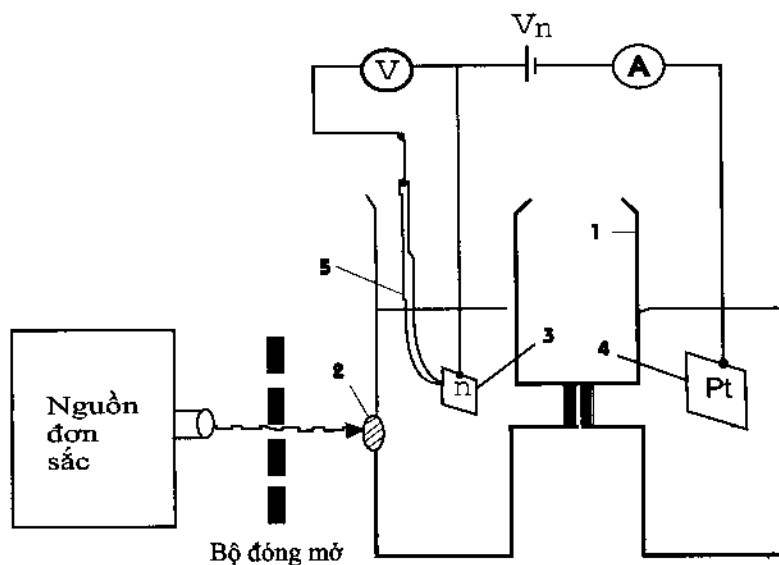
Hình II.32:

Hiệu ứng chiếu sáng và sự hình thành quang điện thế ở hệ bán dẫn p|dung dịch redox có bản chất tương tự và được mô tả khái quát lại trên sơ đồ hình II.40 c&d.

1.4.3. Sự phân cực của hệ bán dẫn /dung dịch redox

Trong phần này ta sẽ khảo sát hành vi phân cực của một hệ bán dẫn (n hoặc p)|dung dịch redox dưới tác dụng của một điện áp bên ngoài trong điều kiện tối và điều kiện có chiếu sáng mà ta đã sơ bộ đề cập ở mục 1.4.1.

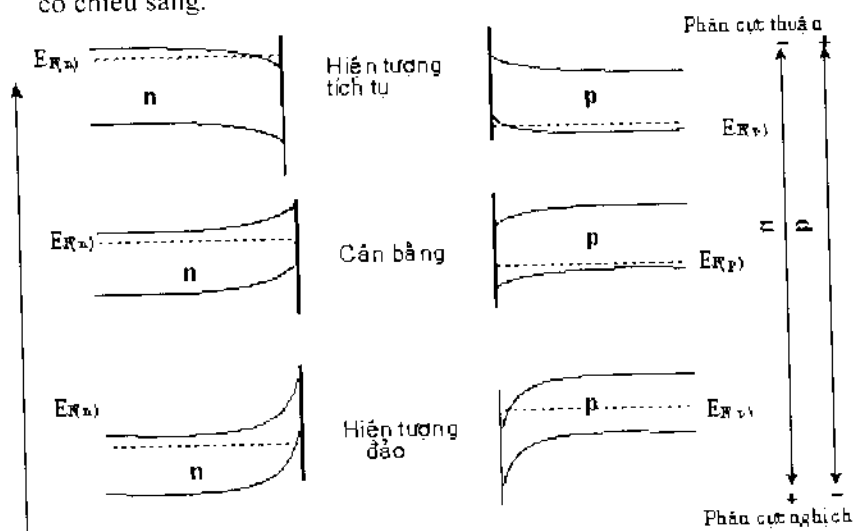
Để thực hiện những khảo sát nói trên ta hay làm quen với một sơ đồ nối mạch phân cực cơ bản như hình II.33.



Hình II.33. Mạch phân cực quang điện hóa.

Sơ đồ gồm: 1 là bình đo hai ngăn hình chữ H có vách ngăn xấp ở giữa, 2 là cửa sổ để chiếu sáng có gắn lăng kính để hội tụ tia sáng, 3 là điện cực nghiên cứu (bán dẫn n hoặc p), 4 là điện cực đối (Pt), 5 là điện cực so sánh (Ag/AgCl hay calomel). V_n là nguồn điện một chiều để phân cực, V và A là đồng hồ đo thế và dòng. Sử dụng thiết bị chuyên dùng là potentiostat, thì V_n , V và A là bộ phận cấu thành của Potentiostat cho phép đo và ghi thành đường cong phân cực. Để thực hiện các thực nghiệm quang điện hóa, cần thiết có một nguồn sáng đơn sắc cho phép chiếu tia sáng với bước sóng λ xác định và thay đổi được cường độ chiếu sáng. Đôi khi cần thêm một bộ đóng mở cơ học để tạo ra ánh sáng dạng xung để nghiên cứu trạng thái luân phiên tối/sáng.

1. Tác dụng của sự phân cực bằng điện áp bên ngoài ở điều kiện tối và có chiếu sáng.



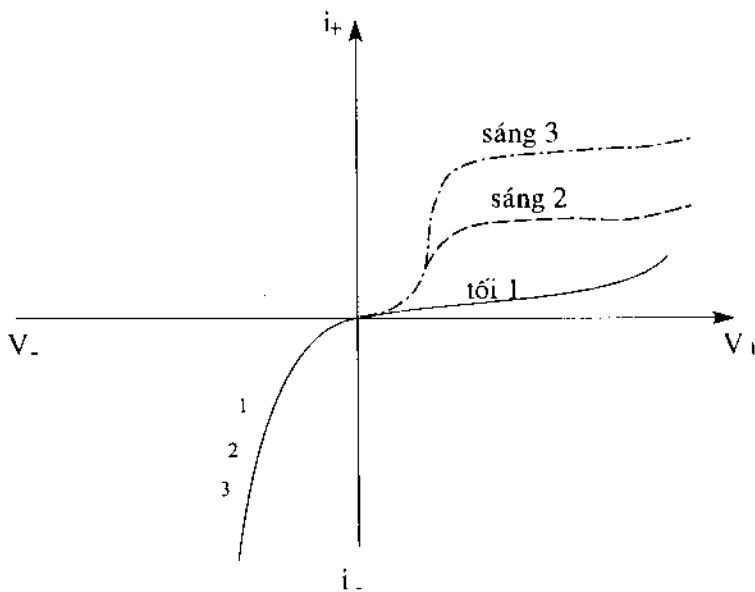
Hình 11.34. Tác dụng của sự phân cực bằng điện áp ngoài đối bán dẫn n và p.

Thay đổi điện áp phân cực từ bên ngoài lên hệ điện cực bán dẫn có tác dụng thay đổi sự uốn vùng ΔE_B , vì điện áp rơi chủ yếu trong vùng không gian tích điện. Điều đó cũng có nghĩa là thay đổi rào thế $\Delta \Phi_B$. Tùy thuộc vào loại bán dẫn (n hoặc p) và sự phân cực theo chiều catot hay anot mà ta có sự uốn vùng tương ứng so với cấu trúc vùng ở cân bằng khi không phân cực (hình 11.34). Đáng lưu ý rằng sự phân cực có thể dẫn đến tình huống mức E_F nằm ngoài vùng cấm và gần với 2 hiện tượng bề mặt quan trọng, đó là sự tạo thành lớp tích tụ (accumulation) hoặc lớp đảo (inversion) nơi dư một loại hạt tải ở sát liên bề mặt. Chẳng hạn ở điện cực

bán cực n, sự phân cực theo chiều catot tăng dần sẽ lật sự uốn vùng xuống phía dưới thuận lợi cho việc tích tụ điện tử vốn là hạt tải cơ bản của bán dẫn n. Chính vì vậy nên khi phân cực catot điện cực bán dẫn cho dòng điện đi qua, ta gọi sự thông mạch catot là chiều thuận. Còn ngược lại, khi phân cực anot, sự uốn vùng ngày càng dịch chuyển về phía trên dẫn đến mức E_F cắt vùng hóa trị. Điều đó có nghĩa mật độ lỗ trống ở bề mặt sẽ nhiều hơn mật độ điện tử tự do vốn là hạt tải cơ bản của bán dẫn n. Lớp bề mặt bây giờ hoạt động như một màng bán dẫn p phủ trên bán dẫn n, vì vậy có tên là lớp đảo. Lớp đảo ngăn cản không cho dòng electron dẫn đi qua nên điện cực bán dẫn có hành vi không thông mạch về phía anot và chiều phân cực anot là chiều nghịch.

Khái quát ta sẽ nhận được một đường cong phân cực khi biến thiên điện áp từ catot sang anot như hình II.35, đường 1, ở điều kiện không chiếu sáng, nên ta gọi là đường tối.

Tiến hành phân cực ở điều kiện chiếu sáng đối với điện cực bán dẫn n cho thấy tác dụng phân cực bằng điện áp ngoài kết hợp với hiệu ứng chiếu sáng về cơ bản không thay đổi về phía catot (phần catot của đường 1, 2, 3 đều trùng nhau) nhưng ngược lại ảnh hưởng đáng kể đến sự thông điện về phía anot (hình II.35, đường 2 và 3).



Hình II.35. Đường cong phân cực bán dẫn n ở điều kiện tối (1), sáng (2 → 3).

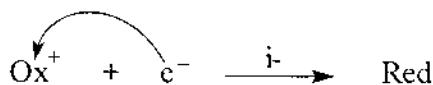
Thật vậy, sự chiếu sáng sinh ra đồng thời điện tử và lỗ trống, song đối với bán dẫn n sự gia tăng tương đối lỗ trống như đã chứng minh ở trên lại là đáng kể, nên dòng phân cực anot tăng hơn đường tối. Cường độ chiếu sáng càng mạnh, dòng phân cực anot càng tăng (đường 2 thấp hơn đường 3), tuy nhiên có tính chất của một dòng giới hạn.

Đặc trưng này của nhánh phân cực anot được giải thích là lỗ trống là hạt tải điện của dòng anot với nồng độ ít ỏi được vận chuyển từ sâu ra vùng không gian tích điện bị giới hạn bởi chậm khuếch tán, nên dòng anot chống đạt trạng thái bão hòa (đoạn nằm ngang của đường 2 và 3).

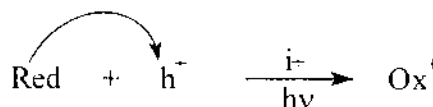
Từ hình II.29b, ta có thể lý luận tương tự về tác dụng phân cực bằng điện áp bên ngoài đối với bán dẫn p. Cần chú ý rằng sơ đồ vùng của bán dẫn p ngược lại với n, cho nên diễn biến của sự phân cực cũng xảy ra ngược lại tương ứng (phân cực anot là thuận, phân cực catot là nghịch).

2. Đường cong phân cực và quá trình trao đổi điện tích

Sự phân cực catot cũng như anot không chỉ gắn liền với sự ưu tiên cơ chế hoạt động của điện cực bán dẫn theo vùng dẫn hay vùng hóa trị, mà còn liên quan mật thiết đến sự trao đổi điện tích với cặp redox nằm cân bằng tại liên bề mặt. Thật vậy, đối với bán dẫn n, phân cực catot trong tối ưu tiên cơ chế vùng dẫn, nên quá trình trao đổi điện tích xảy ra gắn liền với phản ứng khử giữa electron e^- và chất Ox^+ (chất nhận electron):



Ngược lại khi chiếu sáng, điện cực bán dẫn n trở lên phân cực được về phía anot, hoạt động dựa vào cơ chế vùng hóa trị. Phản ứng trao đổi điện tích diễn ra là phản ứng oxi hóa giữa lỗ trống h^+ và Red (chất cho electron).



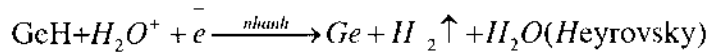
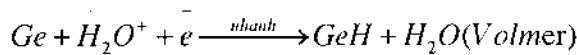
Lợi dụng đặc tính này, người ta sử dụng điện cực bán dẫn n làm các *quang anot* để thực hiện các quá trình quang oxi hóa.

Cần phải lưu ý rằng quá trình trao đổi điện tích với cặp redox chỉ xảy ra với tốc độ xác định còn tùy thuộc vào mức $E_{F, redox}$. Thật vậy, quá trình khử theo cơ chế vùng dẫn chỉ xảy ra thuận lợi khi mức $E_{F, redox}$ nằm sát đáy vùng dẫn E_C . Còn quá trình oxi hóa theo cơ chế vùng hóa trị chỉ xảy ra khi mức $E_{F, redox}$ nằm sát trên đỉnh vùng hóa trị E_V .

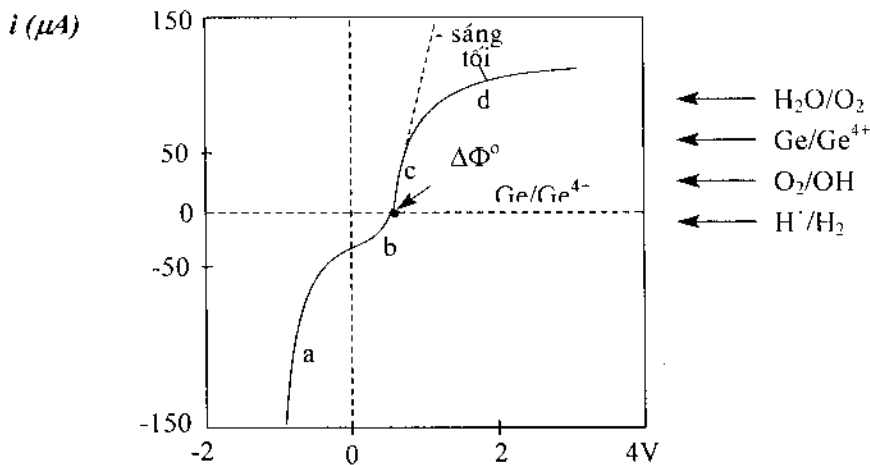
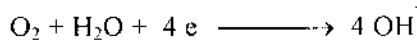
Tương tự ta cũng có thể suy ra cho quá trình trao đổi điện tích ở trường hợp bán dẫn loại p. Ngược lại đối với bán dẫn n, bán dẫn loại p được sử dụng làm *quang catot* để thực hiện các phản ứng quang khử.

Từ đường cong phân cực của một hệ bán dẫn | dung dịch cho phép ta khảo sát sâu hơn bản chất điện hóa và cơ chế của quá trình điện cực. Để minh họa ta có thể dẫn ra trường hợp phân cực của hệ n-Ge trong môi trường điện li 0,1N H₂SO₄ trong điều kiện tối và chiếu sáng đã được nghiên cứu. Hình II.36 là đường cong phân cực điển hình của loại bán dẫn n-Ge với các vùng đặc trưng.

Vùng a trong miền catot là quá trình thoát hydro theo cơ chế Volmer-Heyrovsky:

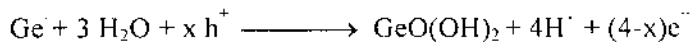


Tiếp đến là vùng b liên quan đến quá trình khử oxy hòa tan có mặt trong dung dịch với đặc trưng của một dòng giới hạn nhỏ:



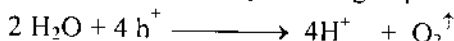
Hình II.36. Đường cong phân cực hệ n-Ge/H₂SO₄ (0,1 N).

Sau đó là vùng c bắt đầu với điểm cắt của đường cong phân cực với trục hoành đặc trưng cho quá trình hòa tan anốt của Ge (ΔΦ^o_{Ge/Ge⁴⁺} là điện thế ăn mòn của Ge).



với $1 \leq x \leq 4$

$\text{GeO}(\text{OH})_2$ là sản phẩm bề mặt. Như vậy mỗi nguyên tử Ge có ít nhất một lỗ trống ($x=1$) trong số 4 điện tích tham gia trao đổi. Cuối cùng là vùng d trong miền anot liên quan đến quá trình giải phóng oxi:



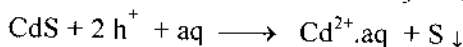
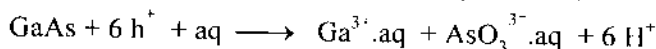
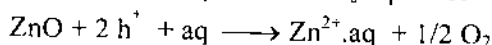
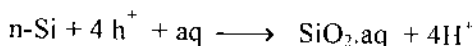
Dòng anot chủ yếu do lỗ trống tải điện thể thể hiện ở dạng dòng bão hòa phản ánh sự chậm khuếch tán của lỗ trống từ sâu trong vùng không gian tích điện ra liên bề mặt để tham gia phản ứng oxi hóa H_2O . Khi chiếu sáng mật độ lỗ trống gia tăng nên nhánh anot tăng vọt sau đó lại đạt trạng thái bão hòa mới.

1.4.4. Hiện tượng ăn mòn quang học

Trở ngại lớn nhất cho việc sử dụng của vật liệu bán dẫn làm điện cực chuyển hóa năng lượng ánh sáng bằng con đường điện hóa là hiện tượng ăn mòn quang học (photocorrosion).

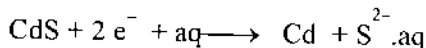
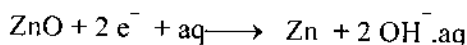
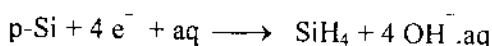
Như ta đã biết, khi chiếu sáng một hệ điện cực bán dẫn | dung dịch redox, thì tại sát liên bề mặt có sự tập trung lỗ trống h^+ (đối với bán dẫn n) hoặc điện tử e^- (đối với bán dẫn p). Sự có mặt của các h^+ hoặc e^- nếu không được trao đổi tức thì với cặp redox trong dung dịch sẽ làm yếu liên kết bề mặt dẫn đến hình thành các tâm hoạt động bề mặt phản ứng với dung môi, tách ra khỏi bề mặt ở dạng hợp chất solvat hóa. Thay vì xảy ra quá trình trao đổi điện tích với cặp redox thì lại xảy ra quá trình phân hủy của chính lớp bán dẫn dưới tác dụng của ánh sáng. Người ta gọi đó là ăn mòn quang học.

Thật vậy đối với bán dẫn loại n thường xảy ra quá trình oxi hóa anot do h^+ , chẳng hạn:



(aq = dung môi H_2O)

Với bán dẫn p, khi chiếu sáng lại xảy ra quá trình khử catot do e



Dễ thấy rằng có thể có vật liệu chỉ bền anot hoặc bền catot, không bền cả anot lẫn catot. Lý tưởng sẽ là tìm kiếm được vật liệu bán dẫn hoàn toàn bền ăn mòn quang học. Khi hiện tượng ăn mòn quang học xảy ra sẽ thay

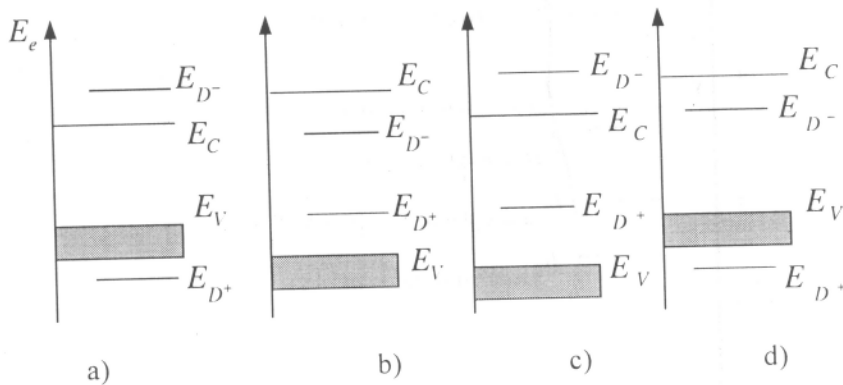
đổi trạng thái bề mặt làm cho vật liệu điện cực trở nên không nhạy quang và làm suy giảm hiệu suất chuyển hóa quang năng.

Đại lượng nhiệt động đặc trưng cho xu thế phân hủy theo các phản ứng nói trên được gọi là mức phân hủy E_D^o ở điều kiện tiêu chuẩn:

$$E_D^o = -\frac{\Delta G^o}{zF} \quad (II.47)$$

Để phân biệt quá trình phân hủy là anot do lỗ trống ta ký hiệu $E_{D^+}^o$, tương tự cho quá trình phân hủy catot do điện tử ta ký hiệu $E_{D^-}^o$.

Tùy theo vị trí của mức E_D^o trong tương quan với mức $E_{F(n)}^*$ hoặc của $E_{F(p)}^*$ mà quyết định tính bền ăn mòn quang học của vật liệu điện cực bán dẫn, cụ thể là có 4 trường hợp đặc trưng được trình bày trong hình II.37. Trường hợp (a) là bền ăn mòn cả anot lẫn catot. Trường hợp (b) là không bền cả anot và catot. Còn lại trường hợp (c) chỉ bền phân hủy catot và trường hợp (d) chỉ bền phân hủy anot.



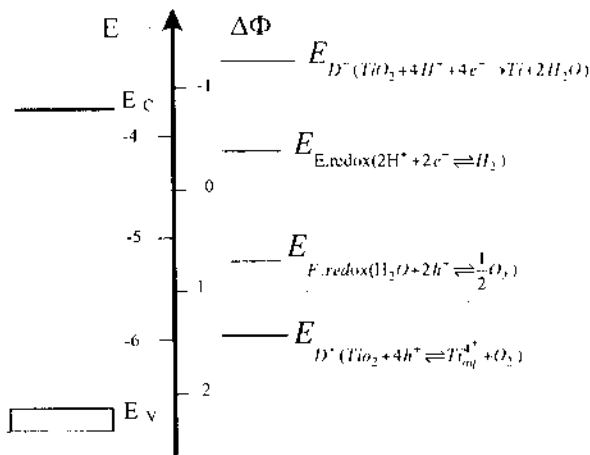
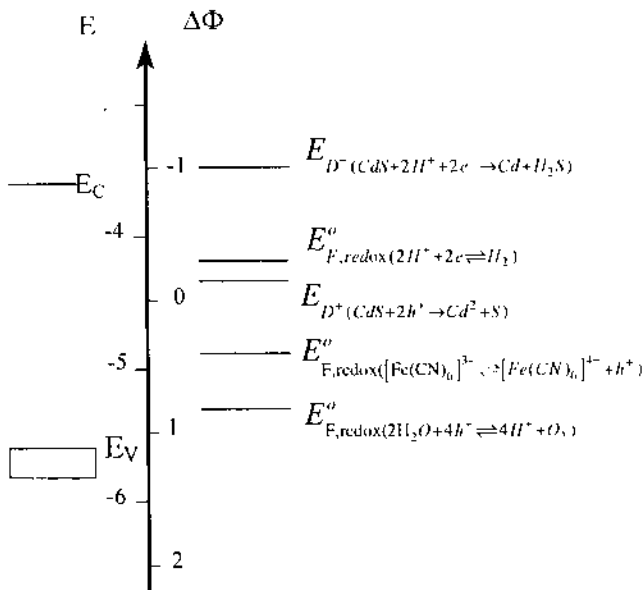
Hình II.37. Tương quan vị trí mức năng lượng mép vùng và mức phân hủy: bền; b) không bền; c) bền catot; d) bền anot.

Khái quát hóa cho thấy: phân hủy do lỗ trống xảy ra khi:

$$E_{F(p)}^* < E_{D^+}^o \quad (II.48)$$

cũng như phân hủy do điện tử xảy ra khi:

$$E_{F(p)}^* > E_{D^-}^o \quad (II.49)$$

Hình II.38. n-TiO₂ trong dung dịch nước, pH = 7.

Hình II.39. n-CdS trong dung dịch redox, pH = 7.

Để ức chế hiện tượng ăn mòn quang học cần lựa chọn hệ redox làm việc sao cho quá trình trao đổi điện tích cạnh tranh được với quá trình phân hủy quang học. Các cặp redox có nhiệm vụ hút các hạt tải khi vận chuyển đến liên bề mặt không để chúng tham gia phản ứng phân hủy. Các yếu tố nhiệt động và động học để lựa chọn các hệ redox thích hợp đó là:

- Có $E_{F, \text{redox}}$ âm hơn E_D^o

- Có vận tốc trao đổi điện tích nhanh (đặc trưng bởi mật độ dòng trao đổi i_0 lớn).

Ta có thể minh họa những điều nói trên để xem xét khi sử dụng một vài vật liệu điện cực kém bền về mặt nhiệt động dưới đây:

- Điện cực n-TiO₂: Hình II.38 trình bày tương quan mức năng lượng theo sơ đồ vùng của TiO₂ nằm cân bằng với dung dịch H₂O (pH = 7) trong điều kiện sử dụng điện cực TiO₂ để quang oxy hóa H₂O thành O₂. Xét mức E_D⁺ và E_D⁻ thì vật liệu TiO₂ về mặt nhiệt động rất không bền anot. Song mức E_{F, redox} của quá trình oxy hóa nước (H₂O + 2 h⁺ → 2 H⁺ + aq + 1/2 O₂) lại âm hơn E_D⁺ của chính quá trình phân hủy điện cực, nên khi tiến hành quang điện phân H₂O ta thu được O₂ thoát ra trên điện cực n-TiO₂ và vật liệu n-TiO₂ không bị phân hủy.
- Xét điện cực n-CdS: Điện cực n-CdS là một loại điện cực bán dẫn được chú ý nghiên cứu để chế tạo pin mặt trời chất rắn và pin mặt trời quang điện hóa. Song thực tế cho thấy vật liệu CdS rất nhạy với ăn mòn quang học khi tiếp xúc với môi trường nước và dung dịch redox.

Trên sơ đồ tương quan mức năng lượng ở hình II.39 cho thấy mức E_D⁺ của quá trình phân hủy do lỗ trống (CdS + 2 h⁺ → Cd²⁺ + S) thường âm hơn E_{F, redox} của một số cặp redox điển hình như H₂O/O₂ hoặc $[Fe(CN)_6]^{3-}/4-^-$. Vì lý do dễ bị xâm thực với thời gian, nên vật liệu n-CdS ít được sử dụng làm anot hơn vật liệu chalcogenua cadmi loại p(CdTe, CdSe) lại thích hợp làm catot.

2. Ứng dụng của quang điện hóa

Cuộc khủng hoảng dầu mỏ vào những năm 70 và những nghiên cứu nổi tiếng của Fujishima và Honda vào năm 1972 liên quan đến việc dùng ánh sáng nhìn thấy để hỗ trợ quá trình điện phân H₂O trên điện cực bán dẫn n-TiO₂ nhằm điều chế O₂ và H₂ (được xem là nhiên liệu lý tưởng của thế kỷ 21) đã thúc đẩy cho một loạt những nghiên cứu định hướng quan trọng trong lĩnh vực quang điện hóa:

- Đầu tiên phải kể đến là việc chế tạo pin mặt trời điện hóa, cũng còn gọi là pin photovoltaic điện hóa (Electrochemical Photovoltaic Cells) để phân biệt với pin photovoltaic chất rắn (Solid State Photovoltaic Cells). Những pin quang điện hóa này có nguyên lý làm việc giống pin chất rắn nhằm biến năng lượng bức xạ mặt trời thành điện năng để sử dụng.
- Quang điện phân là công nghệ điện phân bằng dòng điện ngoài được bổ sung một phần năng lượng bức xạ mặt trời để điều chế, phân ly cũng như tổng hợp chất mà về mặt nhiệt động là những quá trình

không tự xảy ($\Delta G > 0$). Việc tận dụng năng lượng mặt trời để chế tạo ra sản phẩm hóa học được xem như là một hình thức tích trữ năng lượng bức xạ.

- Cuối cùng là hướng sử dụng năng lượng mặt trời để xử lý môi trường bằng con đường quang điện hóa được xem là những biện pháp khả thi có ý nghĩa kinh tế cho thập kỷ tới.

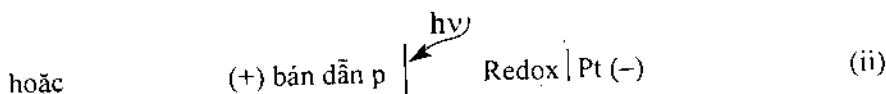
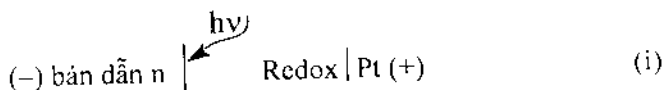
Trong phần này chúng ta sẽ giới thiệu nguyên lý làm việc của một số ứng dụng điển hình và thảo luận về một số vấn đề tồn tại.

2.1. Pin photovoltaic điện hóa (Electrochemical Photovoltaic Cells)

2.1.1. Nguyên lý làm việc

Tương tự như pin photovoltaic chất rắn, pin photovoltaic điện hóa làm việc trên cơ sở hiệu ứng quang điện hóa của lớp chuyển tiếp tiếp bán dẫn | dung dịch, cho phép biến đổi trực tiếp năng lượng ánh sáng hấp thụ được từ vùng nhìn thấy của phổ mặt trời để thành điện năng.

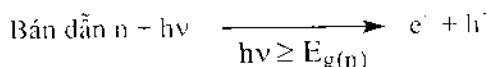
Sơ đồ cấu tạo của một pin mặt trời quang điện hóa là một hệ gồm 2 nửa pin, một trong 2 nửa pin là điện cực bán dẫn (n hoặc p), nửa pin kia là kim loại (Pt). Dung dịch redox là chung cho 2 khu vực điện cực được chọn sao cho có $E_{F,redox}$ thích hợp:



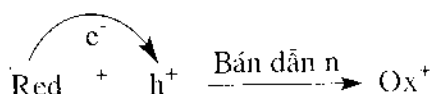
Cực tính của pin phụ thuộc vào bản chất của loại bán dẫn. Khi chiếu sáng bán dẫn n của pin (i) hoạt động là anot, còn bán dẫn p của pin (ii) lại là catot, do đó điện cực kim loại Pt phân cực phụ thuộc theo. Hình II.40 trình bày cấu tạo hoạt động của pin mặt trời quang điện hóa. Các pin quang điện hóa này có cấu tạo kiểu Schottky. Về nguyên tắc có thể cấu tạo một pin quang điện hóa gồm 2 nửa pin đều là vật liệu bán dẫn, anot là bán dẫn n và catot là bán dẫn p. Dung dịch redox ở giữa tạo ra một lớp chuyển tiếp lỏng giữa bán dẫn n và p. Hoạt động của pin quang điện hóa p-n tương tự như một diot p-n, cho nên cũng còn gọi là *diot quang điện hóa*.

Hình II.41.a và b minh họa nguyên lý làm việc của pin dạng (i) trên cơ sở của cấu trúc vùng năng lượng khi còn trong tối (hình a) và sau đó được

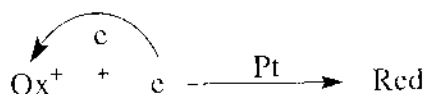
chiếu sáng với mức năng lượng $h\nu - E_{g(n)}$ (hình b). Thật vậy, khi chiếu sáng:



Dưới tác dụng của điện trường, lỗ trống h^+ vận chuyển ra bề mặt bán dẫn để tham gia phản ứng oxi hóa với Red (quá trình anot):



Còn điện tử e^- vận chuyển vào trong pha, qua mạch ngoài tiêu thụ năng lượng kích hoạt trên tái, về điện cực Pt để thực hiện phản ứng khử với Ox^+ (quá trình catot):



Bao nhiêu chất Red bị tiêu hao trong quá trình anot, được tái sinh trở lại trong quá trình catot. Cặp redox được bảo toàn, do đó biến thiên năng lượng tự do $\Delta G = 0$. Năng lượng ánh sáng $h\nu$ biến thành năng lượng điện $I_{ph} \cdot \Delta\Phi^*$, trong đó $\Delta\Phi^*$ là quang điện thế, chính là sức điện động của nguồn điện; I_{ph} là dòng quang điện chạy qua mạch ngoài.

Như ta biết từ (II.46) $\Delta\Phi^*$ và cường độ chiếu sáng I_λ quan hệ tỷ lệ với nhau:

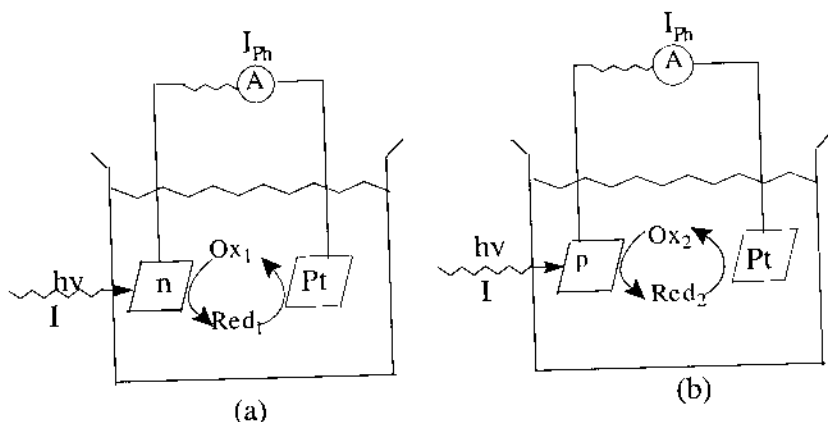
$$\Delta\Phi^* \propto \frac{kT}{e} \ln I_\lambda$$

Cường độ chiếu sáng I_λ càng tăng thì sức điện động của nguồn điện $\Delta\Phi^*$ càng lớn và đối với một hệ thống chuyển hóa năng lượng mặt trời thành điện năng thì mục tiêu là phải đạt được công suất tối đa vì:

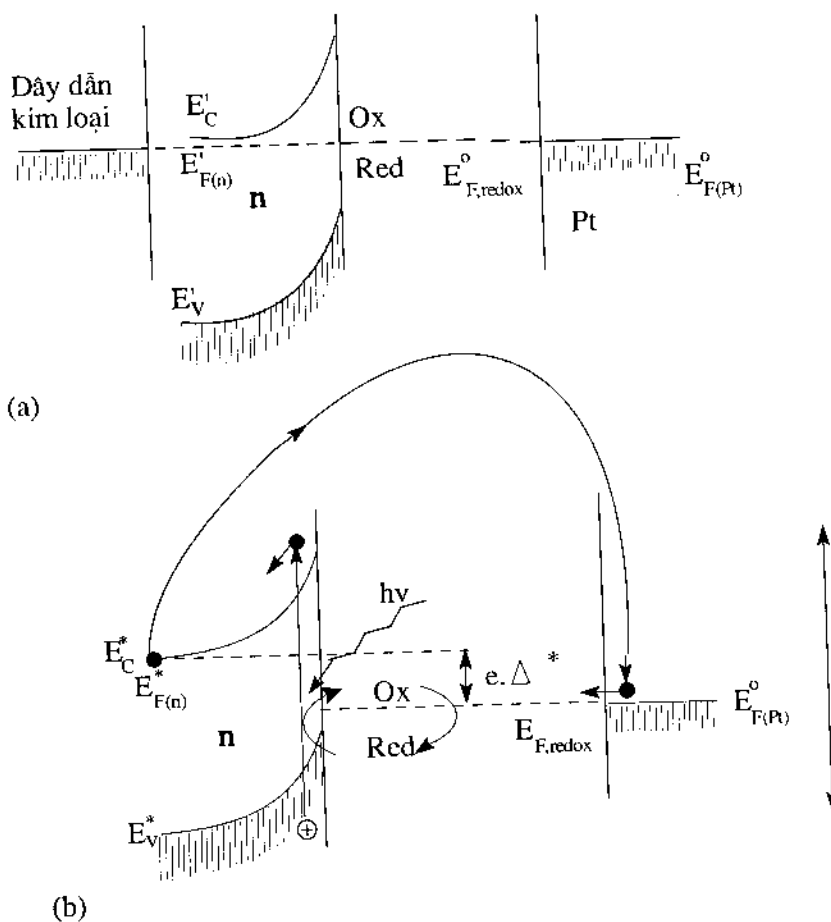
$$P_{\max} = I_{ph} \cdot \Delta\Phi^* \quad (\text{II.50})$$

Tuy nhiên công suất thực tế của một pin quang điện hóa là một đại lượng được xác định từ đặc tuyến " $I_{ph} - \Delta\Phi^*$ " (Hình II.42).

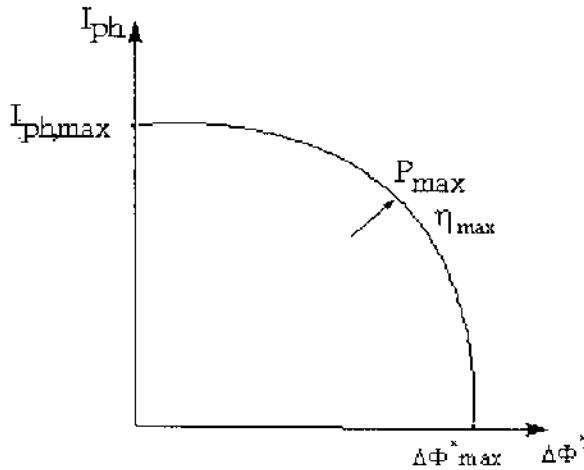
Giá trị cực đại của tích ($I_{ph} \times \Delta\Phi^*$) sẽ là một giá trị nằm giữa các cực trị ở điều kiện hở mạch ($I_{ph} = 0$, $\Delta\Phi^* = \max$) và ngắn mạch ($I_{ph} = \max$, $\Delta\Phi^* = 0$).



Hình II.40. Pin quang điện hóa n (a) và p (b).



Hình II.41: Nguyên lý làm việc của pin quang điện hóa (n)
(a) trong tối (b) chiếu sáng và nối mạch.



Hình II.42: Đồ thị $I_{ph} - \Delta\Phi^*$

Hiệu suất lượng tử của một pin quang điện hóa được xác định bởi hệ thức:

$$\eta = \frac{N(e)}{N(h\nu)} \times 100 \%$$

Trong đó $N(e)$ = số electron được kích hoạt chạy qua mạch ngoài; $N(h\nu)$ =số photon tới có năng lượng $h\nu$.

Trong thực tế, người ta quan tâm tới hiệu suất chuyển hóa năng lượng, được xác định bởi hệ thức:

$$\eta = \frac{(I \times \Delta\Phi^*)_{\max}}{\text{công suất bức xạ}} \quad (II.51)$$

Hiệu suất $\eta = \max$ cũng đạt được tại vị trí $P_{\max}$ trên đồ thị II.42.

Bảng II.3 trình bày một vài pin mặt trời quang điện hóa điển hình được nghiên cứu thành công trong điều kiện phòng thí nghiệm (vật liệu bán dẫn

là đơn tinh; ánh sáng là đơn sắc $\lambda_g = \frac{1240}{E_g}$; chưa chú ý đến độ bền làm

việc dài ngày của hệ thống v.v.). Kết quả cho thấy hiệu suất chuyển hóa năng lượng đạt được cao nhất mới là 12% ở trường hợp vật liệu GaAs, như vậy nói chung còn thấp hơn pin mặt trời chất rắn cùng loại ($\eta \approx 20...23\%$).

Bảng II.3. Một vài pin mặt trời quang điện hóa đại diện.

Điện cực bán dẫn	Hệ redox	Hiệu suất chuyển hóa	Dung lượng As. cm ²
n-GaAs (đơn tinh)	1M K ₂ Se + 0,01 M K ₂ Se ₂ + 1M KOH	12,0 %	35.10 ³
p-InP	0,3M V ³⁺ + 0,05 M V ²⁺ + 3M HCl	11,5 %	27.10 ³
n-WSe ₂	1M KI + 0,01 M KI ₃	10,2 %	400.10 ³
n-MoSe ₂	1M KI + 0,01 M KI ₃	9,4 %	50.10 ³
n-CdSe ₂	1M Na ₂ S ₂ + 1 M NaOH	7,5 %	20.10 ³
n-CdSe _{0,85} Te _{0,35}	1M Na ₂ S ₂ + 1 M NaOH	7,9 %	
n-GaAs (đa tinh)	1M K ₂ Se + 0,1 M K ₂ Se ₂ +1M KOH	7,8 %	

Bảng II.4. So sánh giữa pin photovoltaic chất rắn và điện hóa.

Pin photovoltaic chất rắn	Pin photovoltaic điện hóa
• Hiệu ứng của lớp chuyển tiếp p-n • Vật liệu sử dụng đơn tinh, đa tinh (giá thành chế tạo chiếm 30%) • Công nghệ chế tạo lớp chuyển tiếp phức tạp (giá thành chiếm 30%) • Tương đối bền với thời gian (nhiều năm). • Đã thương mại hóa và sản phẩm được liên tục cải tiến về hiệu suất chuyển hóa (vượt qua 22%) và giảm giá thành trên đơn vị Wp.	• Hiệu ứng của lớp chuyển tiếp bán dẫn (p,n)/dung dịch redox. • Vật liệu sử dụng đa dạng: đơn tinh, đa tinh, vô định hình; gồm màng mỏng, lớp phủ điện hóa... (có triển vọng phát triển công nghệ chế tạo đơn giản). • Lớp chuyển tiếp hình thành tự nhiên khi bán dẫn tiếp xúc với dung dịch. • Bị ăn mòn quang học, suy giảm hiệu suất chuyển hóa. Cần phải có biện pháp đặc biệt chống ăn mòn quang học. • Từ những năm 90 đã có pin photovoltaic điện hóa dạng chế thử kiểu Graetzel, hiệu suất làm việc dài ngày ~ 10%. Ngoài ra còn các mẫu chế thử của Viện Weizmann (Israel); Bell Labs và MIT (Mỹ).

Những pin photovoltaic điện hóa đạt hiệu suất chuyển hóa năng lượng tương đối cao cho đến nay đều sử dụng các vật liệu điện cực bán dẫn từ họ chalcogenua của kim loại chuyển tiếp (Mo, W). Đặc điểm của những vật liệu này là có cấu trúc lớp, liên kết trong một lớp là liên kết đồng hóa trị (orbital d của kim loại chuyển tiếp vừa nằm ở vùng hóa trị vừa nằm ở vùng dẫn) còn liên kết giữa các lớp là liên kết Van der Waals.

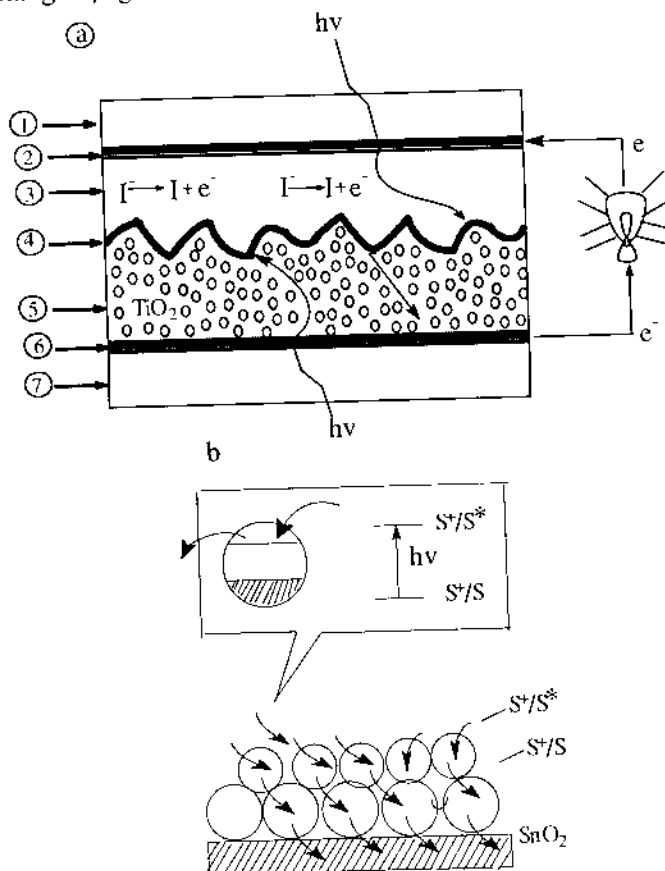
Quá trình chuyển vùng của điện tử dưới tác dụng bức xạ là quá trình chuyển d-d electron (xem hình II.10 và II.11), do đó không làm yếu liên kết giữa nguyên tử kim loại và chalcogen và không bị phá hủy quang học.

Bảng II.4 so sánh chỗ đứng hiện nay của pin photovoltaic chất rắn và pin photovoltaic điện hóa trên cơ sở đánh giá bản chất, ưu nhược điểm.

2.1.2. Pin mặt trời kiểu Graetzel

Việc chế tạo pin mặt trời theo nguyên lý photovoltaic điện hóa mặc dầu rất hấp dẫn về sự đơn giản, song trên thực tế đã dậm chân tại chỗ vì chưa vượt qua được những khó khăn kỹ thuật thuộc về bản chất như:

- Hầu hết vật liệu bán dẫn khi tiếp xúc với dung dịch ít nhiều đều rất nhạy với hiệu ứng ăn mòn quang điện hóa nên không thể làm việc dài ngày.
- Chỉ có một ít vật liệu bán dẫn gốc oxit như SnO_2 ; ZnO hoặc TiO_2 có độ bền ăn mòn cao nhưng lại có E_g khá cao chỉ hấp thụ bức xạ tử ngoại, tức là một phần rất nhỏ của phổ mặt trời ($< 5\%$) nên hiệu suất chuyển hóa năng lượng trở nên ít ý nghĩa.



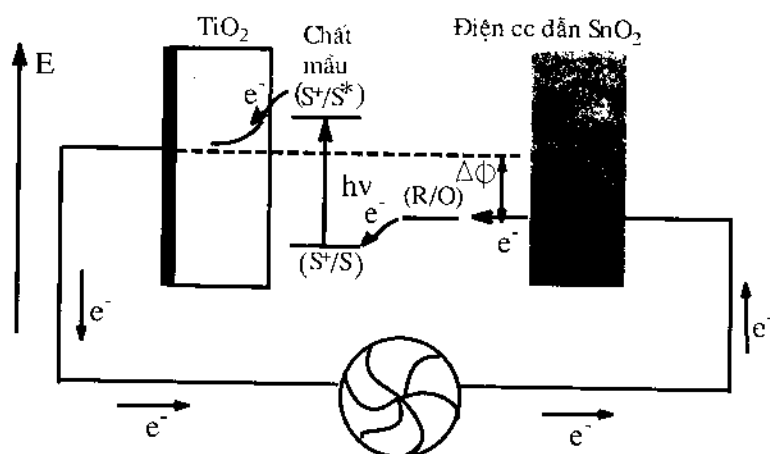
Hình II.43:

a) Pin mặt trời kiểu Graetzel

1 & 7: lớp thủy tinh; 2 & 6: điện cực dẫn; 5: lớp n- TiO_2 ;

4: chất màu nhạy quang; 3: cặp redox I^-/I_2

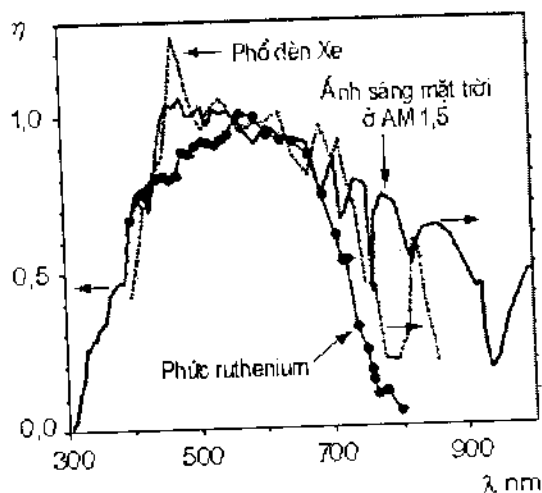
b) Cơ chế nhạy quang



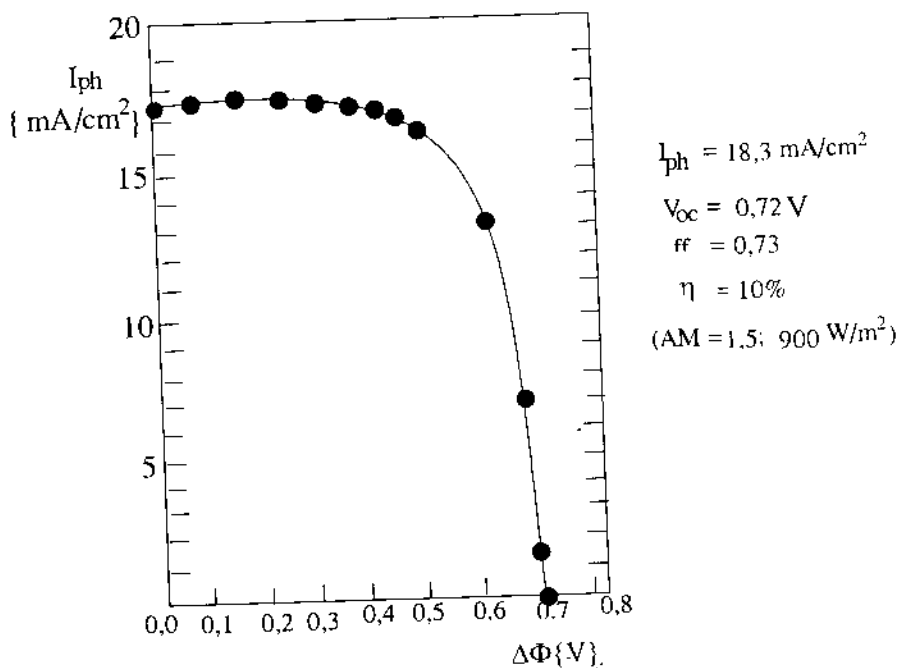
Hình II.44. Nguyên lý làm việc của pin Graetzel .

Bắt đầu từ những năm 1980, nhóm nghiên cứu của giáo sư Graetzel tại trường đại học Lausanne (Thụy Sĩ) xuất phát từ mô hình quang hợp của tế bào thực vật đã đưa ra một thiết kế pin mặt trời điện hóa độc đáo dựa trên nguyên lý: tách rời 2 chức năng riêng biệt trong thiết kế gồm hệ chức năng hấp thụ tối đa phổ mặt trời bằng một chất màu thích hợp và hệ điện cực "gom" electron bằng bán dẫn loại n bền ăn mòn như TiO_2 chẳng hạn. Cả hai chức năng này gộp lại sẽ đóng vai trò điện cực âm của nguồn điện. Phần còn lại là điện cực dương dẫn điện và một hệ redox thích hợp. Hình II.43 trình bày cấu tạo của một tế bào quang điện hóa kiểu Graetzel: lớp (1) và (7) là lớp thủy tinh của sổ để nhận ánh sáng; lớp (2) và (6) là điện cực dẫn điện trong suốt làm bằng vật liệu SnO_2 đóng vai trò điện cực dương, (5) là lớp vật liệu bán dẫn n- TiO_2 dạng vi tinh thể có kích thước nano được tráng lên điện cực dẫn (6) có tiếp xúc ohmic tốt. Hai lớp (5) & (6) chính là 2 đầu điện cực của pin mặt trời. Một lớp đơn phân tử chất màu (4) từ phức chất Dicarboxy-bipyridin ruthenium phủ lên các vi hạt bán dẫn n- TiO_2 làm nhiệm vụ chất nhạy quang để hấp thụ năng lượng ánh sáng $h\nu$. Ý tưởng dùng chất màu để tăng độ nhạy quang cho những vật liệu có khe năng lượng rộng không phải là mới, song thành công của Graetzel ở chỗ đã tổng hợp được phức màu thích hợp hấp thụ phần lớn phổ bức xạ mặt trời (hình II.45) và ở trạng thái kích hoạt của chất màu $S^{\cdot-}/S^+$ (hình II.44) biến dòng photon tới thành electron bơm cho vùng dẫn của n- TiO_2 mà không cần dựa vào hiệu quả thấp của quá trình nhảy electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn của TiO_2 khi được bức xạ. Dòng electron chạy qua mạch ngoài, tiêu thụ trên tải và sang cực đối để thực hiện phản ứng khử trên cặp redox R/O (cặp redox I^-/I_2). Đồ thị $I_{ph} - \Delta\Phi^*$ cho thấy các thông số làm việc của pin hoàn toàn tương đương với pin photovoltaic chất rắn. Việc thương mại hóa pin mặt trời kiểu Graetzel

là khá thi trong tương lai gần. Với cấu tạo giống như "cửa sổ thông minh" (Smart windows) sẽ làm cho ứng dụng rất phong phú.



Hình 11.45. Đáp ứng quang học của chất màu Ruthenium

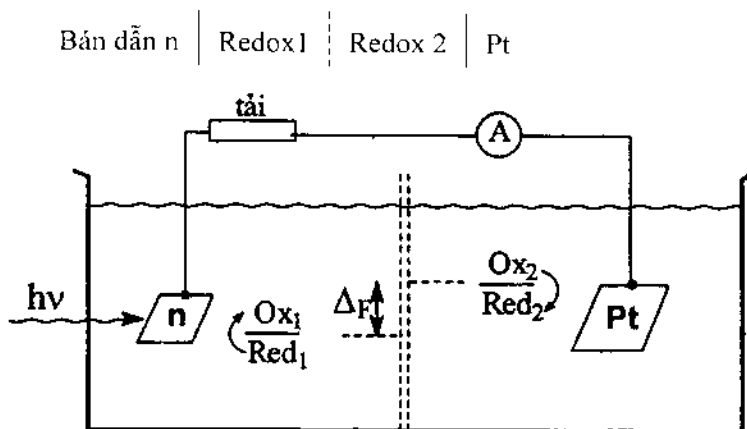


Hình 11.46. Đồ thị $I_{ph} - \Delta\Phi^*$ của pin Graetzel.

2.1.3. Ắc quy tích trữ năng lượng quang điện hóa

Ở trường hợp pin quang điện hóa vừa trình bày, quang năng được biến đổi trực tiếp thành điện năng để sử dụng nhưng không tích trữ được (giống như pin mặt trời chất rắn khi được chiếu sáng mới hoạt động và để tích trữ cần nạp điện năng vào ắc quy). Bằng con đường quang điện hóa cho phép ta tích trữ quang năng bằng cách biến đổi thành hóa năng và lưu giữ ở dạng "sản phẩm điện cực", khi sử dụng mới xảy ra quá trình biến đổi hóa năng thành điện năng. Đó chính là nguyên lý làm việc của ắc quy quang điện hóa. Việc tích trữ (khi có chiếu sáng) và phóng điện (không phụ thuộc vào chiếu sáng) được thực hiện giống như chu kỳ nạp/phóng nhiều lần.

Hình II.47 mô tả sơ đồ nguyên lý cấu tạo của một ắc quy quang điện hóa.



Hình II.47. Ắc quy quang điện hóa

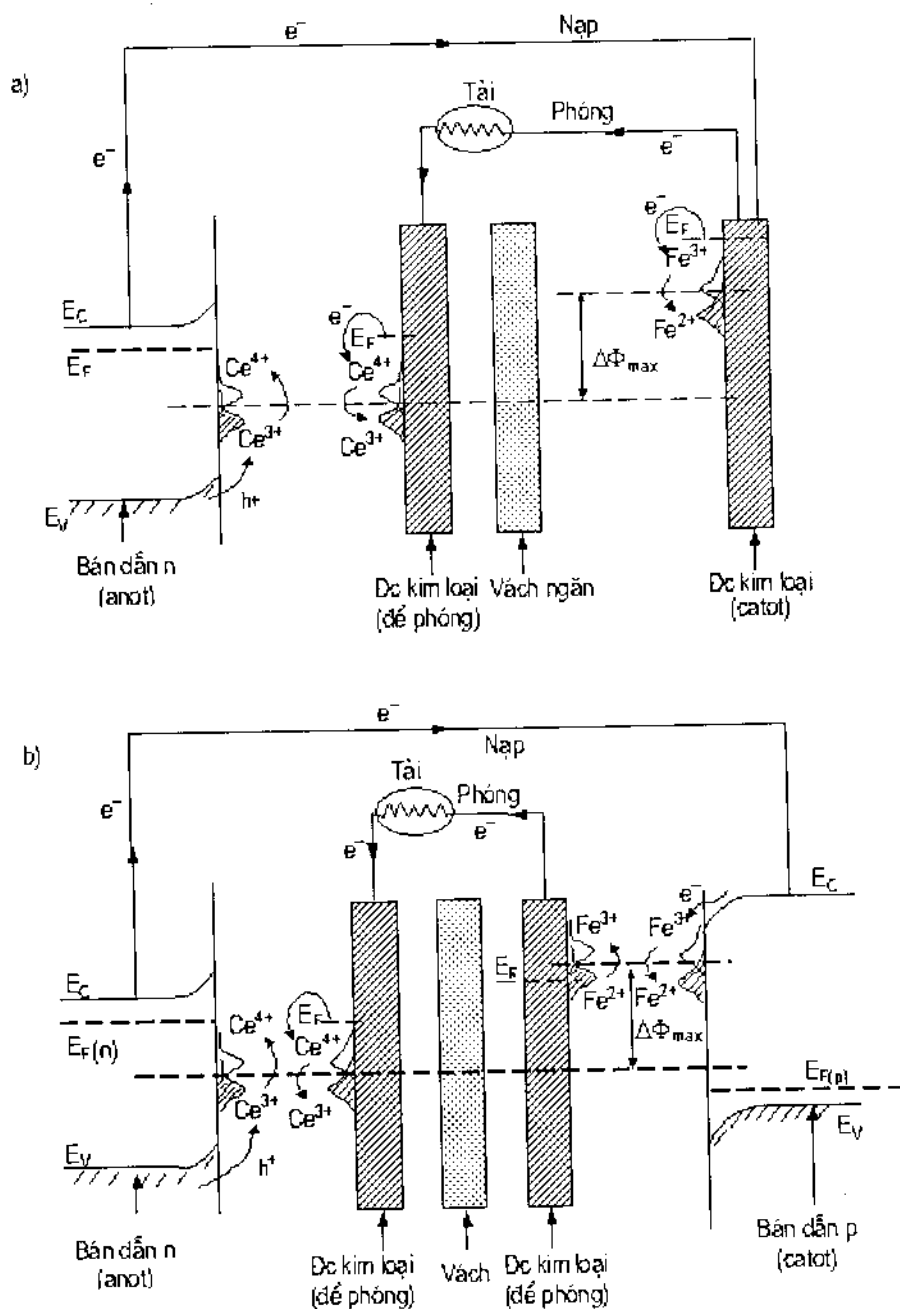
Khác với pin quang điện hóa, bình ắc quy có chứa 2 cặp redox, được ngăn cách với nhau bởi một vách ngăn thấm thấu để không bị trộn lẫn. Điều kiện để ắc quy hoạt động là 2 cặp redox 1 và 2 được chọn sao cho có mức chênh lệch $E_{F, \text{redox}}$ là đáng kể:

$$\Delta F = E_{F, \text{redox } 2} - E_{F, \text{redox } 1} \quad (\text{II.52})$$

với $E_{F, \text{redox } 2}$ âm hơn $E_{F, \text{redox } 1}$.

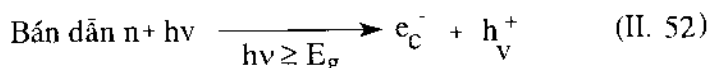
Thông thường với bán dẫn sử dụng có $E_g = 1,2 \dots 1,5 \text{ V}$ và để có hiệu điện thế hở mạch cực đại $\Delta \Phi = 0,5 \dots 0,7 \text{ V}$, thì độ chênh lệch cần có của mức Fermi của 2 cặp redox $\Delta F \approx 0,7 \text{ V}$.

Hoạt động của ắc quy quang điện hóa thực chất là một nguồn điện tích trữ năng lượng ở hệ redox. Thật vậy, ta có thể minh họa cơ chế làm việc của ắc quy sử dụng bán dẫn n và 2 cặp redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ và $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ được mô tả trên hình II.48 như sau:

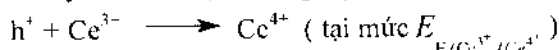


Hình II.48. a-Ắc quy quang điện hóa 3 điện cực
b-Ắc quy quang điện hóa n-p

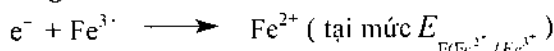
- Khi chiếu sáng, quá trình nạp năng lượng được thực hiện bắt đầu bởi:



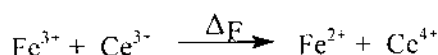
Lỗ trống h^+ vận chuyển ra bề mặt tham gia phản ứng oxi hóa:



Còn điện tử e^- từ vùng dẫn qua mạch ngoài sang điện cực kim loại để tham gia phản ứng khử:



Phản ứng quang oxi hóa - khử tổng quát:



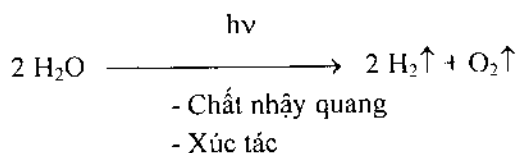
$$\text{với } \Delta F = E_{F(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})} - E_{F(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+})} = 0,62 \text{ eV}$$

Năng lượng photon hấp thụ tương đương được nạp ở hệ redox.

- Khi phóng điện quá tải trong điều kiện lý tưởng một năng lượng tương ứng sẽ được giải phóng. Tuy nhiên cần lưu ý đặc thù ở ác quy quang điện hóa, đó là tại hệ điện cực bán dẫn/dung dịch luôn luôn tồn tại một rào thế ngăn cản quá trình phóng điện ngược trong tối. Do đó để giải phóng năng lượng cho nhu cầu sử dụng ta cần có thêm một điện cực kim loại phụ ở gần anot. Điện cực kim loại sẽ nhận giá trị E_F cân bằng của cặp redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Quá trình phóng điện trên tải sẽ xảy ra qua hệ điện cực phụ cho tới khi nào sức điện động trở về không. Ta có thể suy luận tương tự cho trường hợp ác quy quang điện hóa sử dụng cả hai điện cực đều là bán dẫn (p & n) trên sơ đồ hình II.48.b. Mạch phóng điện ở trường hợp được thực hiện nhờ 2 điện cực phụ kim loại.

2.2. Quang điện phân H_2O

Ở chương I ta đã khảo sát quá trình quang phân ly H_2O xảy ra khi được hấp thụ ánh sáng vùng nhìn thấy với sự có mặt xúc tác và chất nhạy quang:

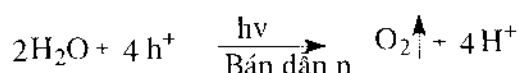


- Chất nhạy quang là phức $\text{Ru}(\text{bipy})^{2+}$ tại $\lambda = 450 \text{ nm}$.
- Xúc tác là Pt (cho quá trình thoát H_2) và $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ (cho quá trình thoát H_2).

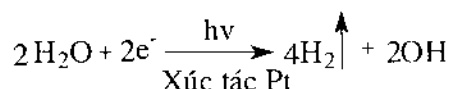
Năm 1972, lần đầu tiên Honda và Fujishima đã thí nghiệm thành công quá trình phân ly H_2O ở điều kiện chiếu tia UV trong một tế bào điện hóa. Nghiên cứu này nhằm xem xét khả năng đi xa hơn là sử dụng trực tiếp năng lượng bức xạ mặt trời để điều chế H_2 và O_2 từ H_2O mà không cần phải qua con đường truyền thống là đầu tiên sản xuất ra điện năng nhờ pin photovoltaic chất rắn rồi mới tiến hành điện phân H_2O .

Theo cơ chế quang điện hóa, quá trình phân ly H_2O nói trên có thể tách thành 2 quá trình điện cực sau đây:

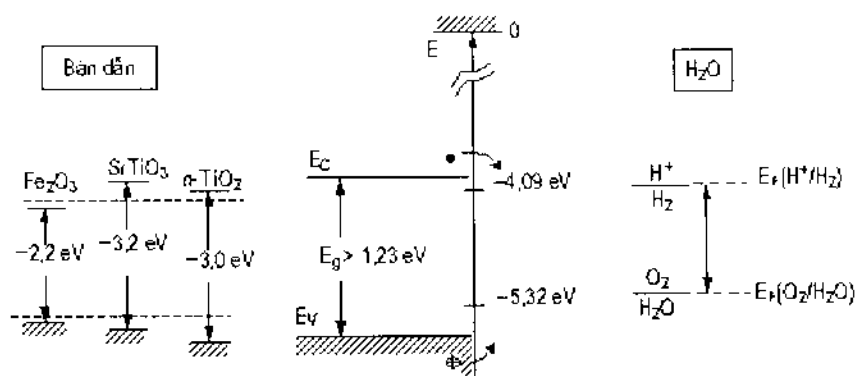
1. Quá trình quang oxy hóa H_2O trên điện cực bán dẫn loại n (quá trình anot):



2. Quá trình khử H_2O trên điện cực Pt (quá trình catot):



Quá trình anot xảy ra ở mức $E_{F(O_2/H_2O)} = -5,32 \text{ eV}$, còn quá trình catot xảy ra ở mức $E_{F(H^+/H_2)} = -4,09 \text{ eV}$. Hiệu ΔE_F của 2 quá trình bằng 1,23 eV, tương ứng với điện thế phân hủy của H_2O là 1,23 V ở điều kiện điện phân bằng dòng điện ngoài.



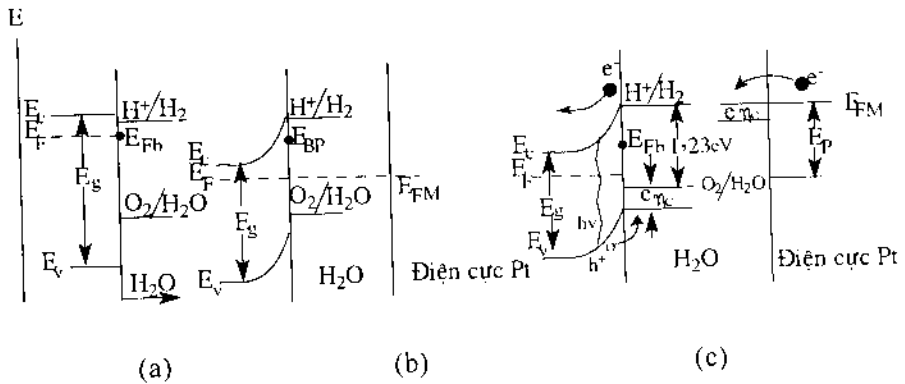
Hình II.49. Sơ đồ mức năng lượng quang điện phân H_2O .

Như vậy, để tiến hành quang điện phân H_2O cần thiết phải xuất phát từ một số dữ kiện về mức năng lượng cơ bản sau đây:

có dòng điện từ chạy qua mạch ngoài. Chỉ khi cường độ chiếu sáng gia tăng đến mức giá trị quang điện thế $\Delta\Phi^*$ đạt cực đại sẽ góp phần "phân cực" điện cực platin làm cho $E_{F(Pt)}$ chuyển dịch về phía $E_F(H^+/H_2)$. Tuy nhiên ở trường hợp điện cực n-TiO₂, ngay cả khi chiếu sáng cực đại thì:

$$E_{F(Pt)} = E_{Fb} = E_{F*} < E_{F(H^+/H_2)}$$

như mô tả ở hình II.50 a & b.



Hình II.50. Quang điện phân H₂O

- Tương quan mức năng lượng trước khi tiếp xúc.
- Cân bằng trong tối.
- Quang điện phân có bổ sung dòng điện ngoài.

Để quá trình quang phân ly H₂O xảy ra với hiệu suất mong muốn có thể bổ sung một phần năng lượng để khắc phục ức chế bằng dòng điện ngoài, đó là nguyên lý làm việc được mô tả ở hình II.50.c.

Để khắc phục quá thế, thông thường U_n cần thiết là 0,6÷0,8V do đó năng lượng kích hoạt cần thiết:

$$E^* = h\nu = e(1,23 + u_n) \approx 2 \text{ eV}$$

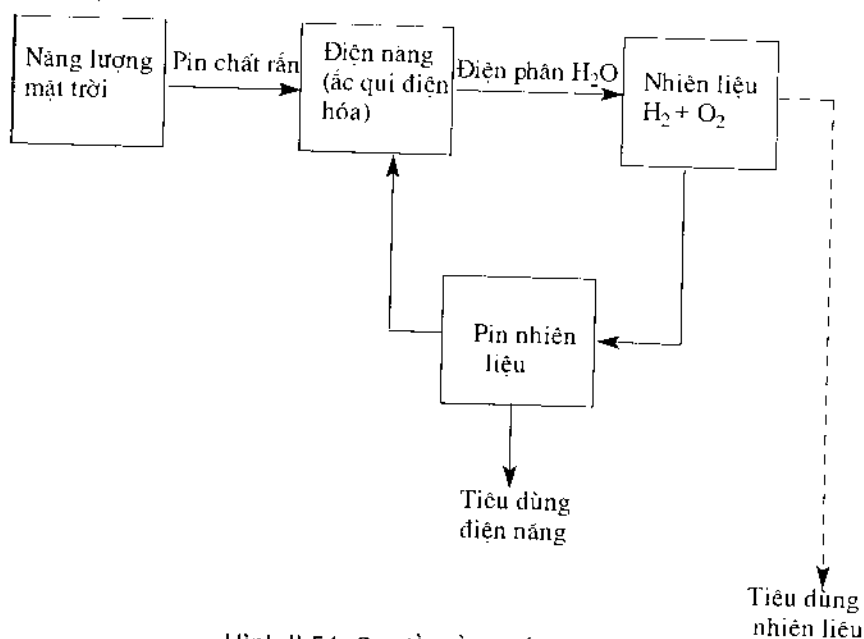
Ở điều kiện này ánh sáng để kích hoạt sẽ nằm trong vùng nhìn thấy của phổ mặt trời.

Cho đến nay tính khả thi của một hệ quang điện phân thường bị hạn chế bởi các yếu tố sau:

- Nếu lựa chọn các vật liệu bán dẫn bền ăn mòn thì thường có $E_g \geq 3\text{eV}$, do đó chỉ hấp phụ tia UV mà năng lượng của nó chiếm một phần rất nhỏ phổ bức xạ mặt trời (< 5%) nên hiệu suất quang điện phân thường rất thấp và ít ý nghĩa kinh tế (ví dụ như TiO₂, SrTiO₃...).
- Những vật liệu bán dẫn có E_g xấp xỉ 2eV thích hợp cho quá trình quang điện phân thì hoặc là kém bền hoặc là có vị trí mép vùng E_C , E_V không thỏa mãn các điều kiện II.53 và II.54 cần phải bổ sung một phần bằng năng lượng điện (như trường hợp WO₃, Fe₂O₃...).

Nếu so sánh hiệu suất lý thuyết của quá trình quang điện phân H_2O sử dụng trực tiếp năng lượng mặt trời và điện phân H_2O truyền thống bằng dòng điện ta thấy rằng còn có khoảng cách khá xa.

Vì vậy nên giải pháp khả thi nhất hiện nay vẫn là dùng hệ thống pin mặt trời chất rắn để tạo ra điện năng tích trữ vào ắc quy sau đó dùng để điện phân H_2O , điều chế H_2 và O_2 cho nguồn pin nhiên liệu theo sơ đồ dưới đây:



Hình II.51. Sơ đồ điều chế H_2 & O_2 .

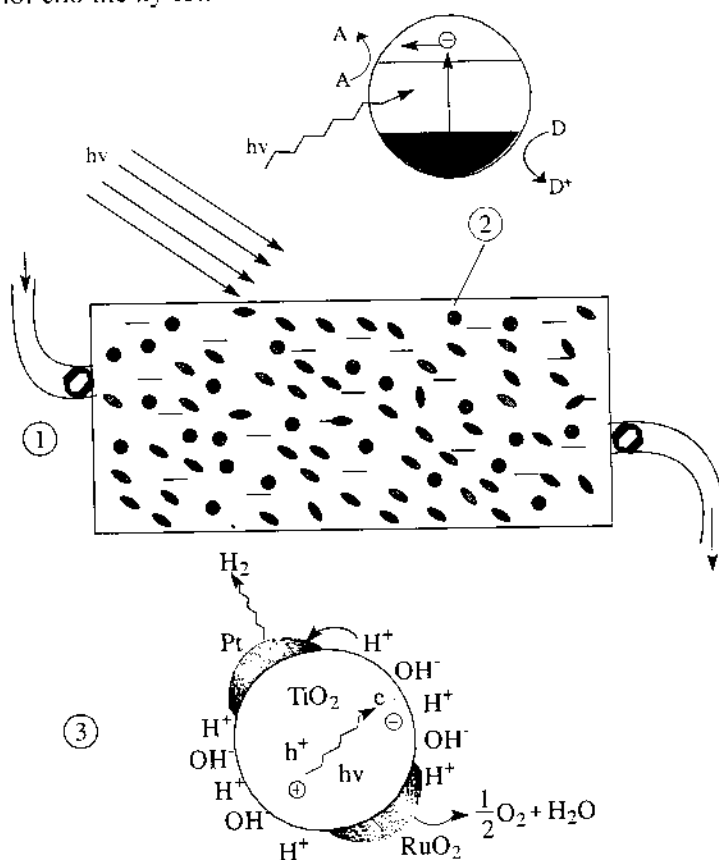
Bằng sơ đồ nói trên cho phép chuyển hóa một dạng năng lượng tán mạn như năng lượng mặt trời thành một dạng năng lượng ổn định nhờ cơ cấu pin nhiên liệu, một nguồn điện hóa học có hiệu suất chuyển hóa cao nhất hiện nay và sạch ô nhiễm.

2.3. Các ứng dụng quang điện hóa khác

Từ mô hình quang điện hóa có thể phát triển một số ứng dụng khác trong lĩnh vực quang phân ly hoặc quang tổng hợp để điều chế chất, thu hồi kim loại trong nước thải, làm sạch và xử lý môi trường... Đây là những hướng đang được quan tâm nghiên cứu vì thuộc loại công nghệ "hóa học êm dịu" (Soft Chemistry) có khả năng tận dụng năng lượng bức xạ mặt trời.

Để tăng thêm khả năng nhạy quang và hoạt tính quang điện hóa của vật liệu bán dẫn, thay vì sử dụng vật liệu ở dạng bột, gần đây người ta chú ý chế tạo dạng hạt. Thật vậy sự phát hiện những tính chất đặc biệt về vật lý và hóa học của vật liệu có kích thước hạt cỡ nanômét (10^{-9} m) đã

tạo ra những phát triển nhảy vọt trong nhiều lĩnh vực công nghệ (chẳng hạn vật liệu bán dẫn với những hiệu ứng chấm lượng tử như CdS, Si; vật liệu từ với những hạt đơn vùng dùng để tích trữ thông tin mật độ cao; làm lạnh bằng con đường từ hóa; vật liệu gốm với tỷ số biên hạt trên thể tích cao tùy theo có thể tạo ra những tính chất siêu cứng hoặc siêu dẻo v.v...). Riêng trong lĩnh vực chuyển hóa năng lượng, vật liệu bán dẫn hạt nano ($\sim 1.5 \div 5 \cdot 10^{-9}$ m) có những tính chất quang sắc, điện sắc, quang xúc tác cũng như quang điện hóa đặc biệt hấp dẫn, sẽ mở ra những triển vọng ứng dụng mới cho thế kỷ tới.



Hình II.52.

- (1) Hệ xử lý nước thải theo công nghệ quang điện hóa.
(2) Cấu trúc vùng.(3) TiO_2 dạng hạt được xúc tác Pt và RuO_2 .

Đầu tiên ta hãy hình dung về một giải pháp xử lý nước thải bằng công nghệ quang điện hóa sử dụng hạt huyền phù TiO_2 trong điều kiện chiếu bức xạ mặt trời ở sơ đồ nguyên lý hình II. 52: Nước thải dẫn vào ống thủy tinh trong suốt (1) chứa huyền phù hạt TiO_2 . Mỗi hạt làm

việc với một cấu trúc vùng như ta đã biết (2) có tính chất như một vi pin quang điện hóa: để tăng hoạt tính xúc tác điện hóa trên bề mặt TiO_2 người ta kết tủa các tâm xúc tác Pt hoặc RuO_2 (3). Nhờ vậy hình thành các khu vực cục bộ oxy hóa và làm khử nằm sâu lẫn cận nhau, quãng đường phản ứng rất ngắn nên quá trình xảy ra gần như in situ, không cần hướng các dòng điện tử chạy qua mạch ngoài như trong các tế bào điện hóa quen thuộc; Sự phân tán các vi pin quang điện hóa trong môi trường phản ứng có thể làm sạch môi trường như:

- Giảm độ pH: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \xrightarrow{\text{Pt}} \text{H}_2 \uparrow$
- Cung cấp oxy cho nhu cầu sinh học: $2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{h}^+ \xrightarrow{\text{RuO}_2} \text{O}_2 \uparrow + 4 \text{H}^+$
- Khử ion kim loại độc hại: $\text{Mn}^{4+} + \text{n e}^- \xrightarrow{\text{Pt}} \text{M}$
- Phân hủy quang xúc tác các độc tố hữu cơ như 4-chlorophenol:



(h^+ thường bị các nhóm OH^- bề mặt tóm bắt để tạo các gốc $\text{OH}^\bullet$ hoạt tính mạnh có khả năng oxy hóa các chất hữu cơ. Công nghệ ECAP viết tắt từ chữ **E**lectrochemical **a**ssisted **p**hotocatalytic process).

Bảng II.5:

Hệ điện cực	Dạng tế bào điện hóa	Sản phẩm	Nguyên liệu	Ghi chú
n-MoSe ₂ /p-InP n-WSe ₂ /p-SW ₂	p-n	H ₂ , Br ₂ , I ₂	HBr, HI	trong nước biển
n-MoSe ₂ , n-MoSe ₂ (Pt)	QĐP	H ₂ , SO ₄ ²⁻	SO ₂ , H ₂ O, H ⁺	chu trình Westinghouse
p-GaP TiO ₂ /α-Fe ₂ O ₃	QXT	NH ₃	N ₂ , H ₂ O, H ⁺	cổ định đạm
p-GaP	QĐP	CH ₃ OH, CH ₂ O	CO ₂ , H ₂ O, H ⁺	nhiên liệu cacbua hydro

Ghi chú về dạng tế bào điện phân: p-n : diot quang điện hóa
QĐP: quang điện phân
QXT: quang xúc tác.

Hiệu quả của công nghệ xử lý quang điện hóa bằng hệ huyền phù bán dẫn phụ thuộc vào khả năng ức chế quá trình tái hợp e^- / h^+ ở từng hạt bán dẫn riêng rẽ. Những hệ thống thiết kế hợp lý cho phép đạt hiệu suất ~ 22%.

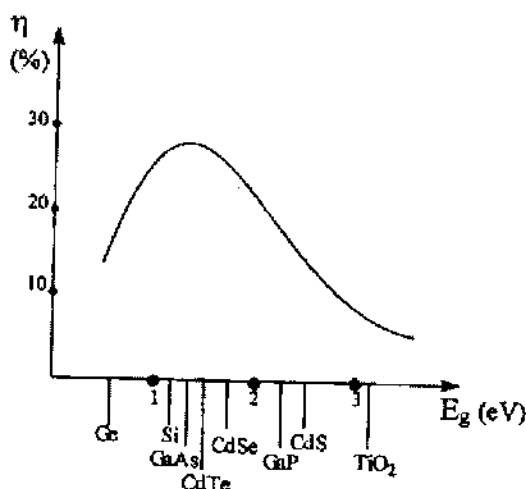
- Quang tổng hợp điện hóa (Photoelectrosynthesis) là hướng nghiên cứu khai thác những lợi thế của phương pháp tổng hợp bằng con đường điện hóa (cung cấp năng lượng hoạt hóa bằng năng lượng điện; quá trình xảy ra ở nhiệt độ thường; độ chọn lọc của quá trình cao v.v...) được bổ sung những yếu tố đặc biệt thuận lợi của những quá trình quang hóa (kích hoạt, khơi mào, dập tắt, xúc tác... dưới tác dụng của sự

chiếu sáng với các tia đơn sắc). Quang tổng hợp điện hóa là đặc trưng của phương pháp tổng hợp hóa học mềm. Thành tựu phần lớn ở quy mô phòng thí nghiệm song ý nghĩa và tầm quan trọng rất lớn. Hướng điều chế trong tương lai là hóa chất tinh vi, nhiên liệu, mô phỏng quá trình quang hợp để tạo ra cachua hydro, cố định đạm...

2.4. Vật liệu học và các vấn đề tồn tại

Trong chương II, ta đã có dịp tiếp xúc với những vấn đề cơ bản và nguyên lý của quá trình chuyển hóa năng lượng bằng con đường quang điện hóa. Những thành tựu của nhiều lĩnh vực liên ngành (như vật lý chất rắn, hóa học chất rắn, điện hóa học, quang hóa học, xúc tác...) đã cung cấp những hiểu biết phong phú về lớp chuyển tiếp bán dẫn | dung dịch. Để cho một hệ thống quang điện hóa làm việc với hiệu suất thỏa đáng, những hiểu biết về cân bằng mức năng lượng tại liên bề mặt liên quan chặt chẽ với bản chất của vật liệu và hệ redox có tầm quan trọng đặc biệt. Để kết luận cho chương này, dưới đây ta tóm tắt lại những yếu tố cơ bản nhất về mặt vật liệu học:

- 1) Vật liệu bán dẫn thích hợp cho quá trình chuyển hóa năng lượng mặt trời phải có các thông số thỏa mãn các điều kiện sau đây:
 - Năng lượng vùng cấm: $E_g \approx 1,5 \pm 0,5$ eV. Năng lượng này nằm trong vùng phổ bức xạ mặt trời có hiệu suất lượng tử cao nhất ($\eta \approx 32\%$ trên hình II.53).



Hình II.53. Hiệu suất chuyển hóa năng lượng phụ thuộc E_g của vật liệu

- Các vị trí mép vùng E_C và E_V phải tương thích với hệ redox sau cho khi đạt cân bằng:

$$E_F(\text{bán dẫn}) = E_F(\text{redox})$$

Hay nói một cách khác, việc lựa chọn một hệ redox thích hợp phụ thuộc vào loại bán dẫn, vị trí mép vùng, cơ chế trao đổi điện tích là vùng dẫn hay vùng hóa trị. Kỹ thuật đo lường điện hóa trên cơ sở quan hệ Mott-Schottky cho phép xác định điện thế vùng phẳng $\Delta\Phi_{FB}$, là một đại lượng quan trọng để xác định vị trí của mép vùng.

- Hiệu suất chuyển hóa còn phụ thuộc vào bản chất hấp thụ ánh sáng của vật liệu: Đại lượng đặc trưng cho độ xuyên sâu cực đại của ánh sáng vào pha bán dẫn được gọi là độ dài Debye L_D (L_D cũng là chiều dày của vùng không gian tích điện). Thông thường thì:

$$L_D \geq \frac{1}{\alpha}; \alpha \text{ là hệ số hấp thụ ánh sáng, [cm}^{-1}\text{]}$$

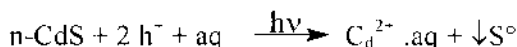
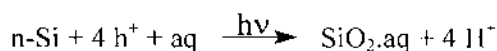
Đặc thù của lớp chuyển tiếp bán dẫn | dung dịch là sự hấp thụ ánh sáng xảy ra trong lớp không gian tích điện. Nhiều bán dẫn có hệ số hấp thụ ánh sáng α nằm trong khoảng $10^4 \div 10^5 \text{ cm}^{-1}$, đặc biệt TiO_2 có $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ và giá trị $L_D \approx 10^3 \div 10^4 \text{ \AA}$.

- Mặt khác, ta lại có quan hệ:

$$L_D \approx \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{e N_D}} \times \Delta\Phi_B$$

Như vậy, khi L_D càng lớn (tương ứng với nồng độ N_D nhỏ) sẽ làm giảm cường độ điện trường trong vùng không gian tích điện ($\Delta\Phi_B/L_D$ nhỏ) sẽ dẫn đến xác suất tái hợp trong vùng không gian tích điện càng lớn. Ngược lại, khi L_D càng nhỏ (tương ứng với N_D lớn), mặc dầu cường độ điện trường lớn và có thuận lợi là điện trở thuần ohm nhỏ, song với một lớp không gian tích điện mỏng cũng làm tăng khả năng tái hợp của điện tử/lỗ trống khi chiếu sáng. Việc tối ưu hóa một chiều dày L_D sao cho mọi tia tới đều được hấp thụ và chuyển hóa hiệu quả là rất quan trọng.

- 2) Độ bền vật liệu là vấn đề tồn tại lớn nhất của lĩnh vực quang điện hóa. Thật vậy khác với lớp Schottky chất rắn được nghiên cứu trong vật lý, các hệ Schottky điện hóa luôn luôn phải đối diện với hiệu ứng ăn mòn quang điện hóa. Đó là hiệu ứng xảy ra khi các hạt tải sinh ra không phản ứng với các cặp redox trong dung dịch, mà phản ứng với chính bán dẫn tại các trạng thái bề mặt:



Bản chất quá trình ăn mòn quang học là quá trình oxi hóa do lỗ trống với vật liệu bán dẫn. Nếu sản phẩm ăn mòn hòa tan được thì quá trình sẽ tiếp diễn; còn ngược lại sản phẩm ăn mòn ở dạng kết tủa sẽ che phủ bề mặt làm cho hiệu ứng quang điện hóa suy giảm dần với thời gian.

Trong hai loại bán dẫn, thì bán dẫn loại n nhạy ăn mòn hơn loại p. Những vật liệu bán dẫn bền nhiệt động thường là những vật liệu có năng lượng vùng cấm rộng $E_g \approx 3 \text{ eV}$, song lại là những vật liệu đáp ứng kém trong vùng ánh sáng thấy được (như TiO_2). Còn vật liệu có hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao thì $E_g \leq 2,0 \text{ eV}$ nhưng rất nhạy với ăn mòn quang điện hóa. Chẳng hạn vật liệu bán dẫn truyền thống như Si ($E_g = 1,1 \text{ eV}$) phản ứng hầu hết với dung môi, nên không thích hợp với pin quang điện hóa.

Việc tìm ra và chế tạo thành công những vật liệu mới như CuInSe_2 (CIS); Cu(InGa)Se_2 (CIGS) vừa bền nhiệt động vừa có E_g thích hợp là mục tiêu thời sự của vật liệu học cho lĩnh vực quang điện hóa. Bên cạnh đó việc áp dụng các kỹ thuật biến tính để có thể sử dụng các vật liệu oxit rẻ tiền, có độ bền ăn mòn cao (như TiO_2 , SnO_2 , SrTiO_3 , WO_3 ...) cũng như các vật liệu lớp chalcogenit là thực tiễn.

3) Nếu như quá trình quang điện hóa xảy ra được về mặt nhiệt động, điều đó cũng chưa có nghĩa là thuận lợi về mặt động học:

- Thật vậy, để ức chế hiện tượng ăn mòn quang học nói trên cần phải khống chế các yếu tố động học. Một trong các biện pháp đó là phải chọn các cặp redox có $E_{F,\text{redox}}$ tương thích. Cặp redox phải có vận tốc trao đổi điện tích nhanh (thể hiện bởi mật độ dòng trao đổi i_0 lớn) để "bẫy" các hạt tải như h^+ hoặc e^- khi vận chuyển đến liên bề mặt, không để các hạt tải này tham gia phản ứng ăn mòn bề mặt với chính vật liệu bán dẫn. Các cặp redox nhanh như $\text{Fe(CN)}_6^{3+/4-}$ (có $i_0 = 5 \cdot 10^{-2} \div 5 \text{ A/cm}^2$ trong môi trường 1 M KCl) hoặc $\text{Fe(bpy)}_3^{2+/3+}$ (có $i_0 = 9 \cdot 10^{-2} \div 90 \text{ A/cm}^2$ trong môi trường 1 M LiF) thường được dùng trong hệ quang điện hóa.

Những yếu tố như hòa tan tốt ($> 1\text{M}$), không bị ánh sáng phân hủy, làm việc được trong môi trường không nước của các cặp redox cũng như sử dụng các polyme-redox, các chất màu hữu cơ là những biện pháp hữu hiệu để kiểm soát động học quá trình quang điện hóa.

- Xúc tác hóa bề mặt là một kỹ thuật quan trọng để biến tính bề mặt bán dẫn. Như ta biết, xúc tác có tác dụng tăng tốc độ phản ứng, đóng vai

trò đặc biệt quan trọng đối với động học quá trình điện cực. Sự thoát H_2 và O_2 trong quá trình quang điện phân H_2O trên điện cực bán dẫn thường diễn ra với hiệu ứng quá thế. Vì vậy việc sử dụng xúc tác Pt (cho quá trình thoát H_2) và RuO_2 (cho quá trình thoát O_2) sẽ có tác dụng tăng tốc độ trao đổi điện tích và nâng cao hiệu suất lượng tử. Thật vậy nhờ kỹ thuật lắng đọng một số kim loại xúc tác điển hình như Pt, Rh, Ru trên bề mặt bán dẫn, tạo ra các tâm xúc tác ở trạng thái phân tán cao. Các tâm xúc tác được tối ưu hóa về mặt kích thước sao cho đường kính hiệu dụng của tâm nhỏ hơn bước sóng của ánh sáng kích thích để ánh sáng tới không bị phản xạ. Mặt khác, khoảng cách giữa các tâm xúc tác lại phải ngắn hơn quãng đường chuyển dịch đi đến tái hợp của hạt tải, như vậy xác suất tham gia phản ứng của hạt tải lớn hơn khả năng tái hợp. Mật độ các tâm hoạt động càng cao thì hiệu suất lượng tử càng lớn.

Với những thành tựu của nghiên cứu liên ngành và sự phát triển nhanh của vật liệu học, chắc chắn những mục tiêu rất hấp dẫn của nguyên lý chuyển hóa năng lượng bằng con đường quang điện hóa sẽ sớm trở thành hiện thực vào đầu thế kỷ tới.

Chương III

NGUỒN ĐIỆN HÓA HỌC

Mở đầu

Nếu dựa vào một trong những định nghĩa xa xưa của điện hóa học là khoa học về sự biến đổi hóa năng thành điện năng và ngược lại, thì nguồn điện hóa học là một trong những thành tựu đúng ý nghĩa nhất của lĩnh vực này, đã có mặt từ rất sớm (1800 pin Volta, 1859 acqui axit chì do Gaston Planté phát minh...) và cho đến nay vẫn được coi là một nguồn cung cấp năng lượng nhỏ có hiệu quả sử dụng rộng rãi nhất trong đời sống và công nghiệp. Tính ưu việt nổi bật của nó là hiệu suất biến đổi năng lượng khá cao so với các phương pháp tích trữ và chuyển hóa năng lượng (Bảng 1.1).

Sự phát triển như vũ bão của tin học và điện tử ngày nay đã làm phong phú cho cuộc sống với bao nhiêu thể loại về phương tiện nghe nhìn, các thiết bị liên lạc, trang bị nội trợ, thiết bị y tế xách tay, thậm chí các cơ quan nhân tạo có thể cấy ghép trong cơ thể, các phương tiện báo động, an toàn lao động... cho đến đồ chơi điện tử giải trí với những chức năng hoàn hảo như tự hành, tự động, điều khiển từ xa, đáp ứng các điều kiện dã ngoại... Tất cả sẽ không hình dung nổi nếu thiếu nguồn nuôi điện hóa. Để đáp ứng sự đa dạng trong sử dụng, nguồn điện hóa học có thể cung cấp năng lượng từ vài chục mWh (cho máy giữ nhịp tim) đến hàng trăm kWh (cho ô tô điện).

Trên các vệ tinh nhân tạo và tàu vũ trụ, mọi thiết bị và máy móc ở cách xa con người hàng triệu năm ánh sáng, vẫn hoạt động một cách chính xác nhờ những nguồn điện hóa học được tích trữ từ năng lượng mặt trời. Chẳng bao lâu nữa, để đáp ứng sự đi lại trong một xã hội tiêu dùng cao và đảm bảo sạch ô nhiễm, không có sự lựa chọn nào khác ngoài các ô tô chạy bằng điện ẩn quy để không xả khí thải (zero-emission vehicles, ZEV).

Sự phát triển về nguồn điện hóa học đến cuối thế kỷ này đang thúc đẩy một cuộc cách mạng thật sự về công nghệ tích trữ năng lượng theo hướng một mặt phải tận dụng khai thác những nguyên liệu còn phong phú của tự nhiên (như Na, Li, S, halogen), sử dụng vật liệu mới (composit, polyme...), mặt khác phải thay thế vật liệu đắt tiền quý hiếm (Ag) hoặc những vật liệu điện cực truyền thống quá độc hại (như Pb, Cd, Sb, Hg...).

Những nguyên lý tích trữ năng lượng điện hóa mới mẻ đang được đầu tư nghiên cứu, các mẫu chế thử đang được triển khai để thay đổi một thực trạng là chỉ tiêu về năng lượng riêng của nguồn điện hóa học hiện nay cao nhất mới chỉ đạt 1/3 giá trị lý thuyết (còn thua xa năng lượng riêng của

một động cơ phát điện chạy xăng !). Tuy nhiên vẫn không thay đổi mục tiêu là bắt đầu từ năm 2003 các ô tô chạy điện ắc quy sẽ thay thế dần các ô tô chạy bằng xăng.

Cuộc khủng hoảng về dầu mỏ vào những năm 70 chứng minh một sự thật hiển nhiên là dự trữ về nhiên liệu hữu cơ rồi sẽ cạn dần nếu không kiểm soát được sự sử dụng chất đốt một cách phí phạm như hiện nay (riêng nước Mỹ tiêu tốn hơn 50 tỷ USD/năm cho chất đốt chạy xe). Vì vậy các nhà hoạch định chiến lược về năng lượng từ lâu đã chú ý đến nguồn năng lượng tái tạo còn được xem như vô tận, đó là mặt trời, gió, thủy triều...

Hiện tại các tổ hợp pin mặt trời và ắc quy đã trở thành nguồn năng lượng nhỏ cung cấp điện cho các vùng xa xôi hẻo lánh của nhiều nước đang phát triển vốn rất sẵn ánh nắng mặt trời (ở nước ta hầu như tiềm năng còn đang rất lớn). Với các hệ thống pin mặt trời và ắc quy hoặc thủy điện nhỏ và ắc quy sẽ là những nguồn năng lượng khả thi sớm thay đổi tình trạng lạc hậu ở các vùng xa, vùng cao trước khi có được các đường dây đưa điện lưới quốc gia đến tận nơi.

Tích trữ năng lượng mặt trời ở quy mô hóa học tốt nhất ở dạng chất mang là hiđro, như ta biết đó là tiền đề của một nền kinh tế hiđro tương lai. Là nhiên liệu, hiđro sẽ được dùng trong hệ thống pin nhiên liệu để sản xuất trở lại ra điện năng qua biến đổi thành dòng điện xoay chiều để hòa vào điện lưới. Con đường phải đi qua “pin mặt trời - điều chế hiđro - pin nhiên liệu” đã biến dạng năng lượng tản mạn thành dạng điện năng ổn định, mở ra một triển vọng vô cùng hấp dẫn để khai thác tiềm năng hầu như vô tận của loài người.

Trong vòng 10-15 năm nữa, công nghệ “mặt trời - hiđro” chắc chắn sẽ có vai trò nhất định trong cơ cấu năng lượng của nhiều quốc gia công nghiệp phát triển và đang phát triển.

Trong sự phát triển về nguồn điện hóa học người ta phân biệt nguồn điện thể hệ 1 (gồm nguồn điện truyền thống phổ cập lâu nay), nguồn điện thể hệ 2 (gồm nguồn điện mới như pin nhiên liệu; natri/lưu huỳnh; nicken/hidrua nicken...) và nguồn điện thể hệ thứ 3 (nguồn điện lithium và ion Li⁺; nguồn điện sử dụng polyme dẫn điện; nguồn điện màng mỏng hoàn toàn rắn; nguồn điện quang điện hóa...).

Những nguồn điện thể hệ 1 tuy đã có lịch sử phát triển hàng trăm năm song cần được cải tiến đáng kể để nâng cao chỉ tiêu năng lượng riêng sao cho ít nhất phải đạt được bằng 1/2 giá trị lý thuyết, chỉ có như vậy mới đáp ứng nhu cầu ứng dụng mới (ô tô điện ZEV) và hạ được giá thành sử dụng trên đơn vị kWh.

Các nguồn điện thể hệ thứ 2 và thứ 3 là thành tựu của sự phát triển về vật liệu mới và cách mạng về công nghệ, có bề dày nghiên cứu cơ bản cả nhiều thập kỷ qua. Nguyên lý tích trữ và chuyển hóa năng lượng hoàn toàn mới mẻ. Sự phân loại chỉ nói lên tình trạng sẵn sàng ở dạng thương

mại hóa sớm hay muộn. Tuy nhiên triển vọng ứng dụng đã được định hướng cho sự phát triển của kỹ thuật cao (Hi-Te). Lấy ví dụ trong sự phát triển của hệ thống mạch vi điện tử, nguồn nuôi là một bộ phận không thể thiếu được, song ở trình độ phát triển hiện nay thì cấu tạo của nguồn điện hóa học đang cản trở khả năng tích hợp trên các chip điện tử (bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên động gọi tắt là DRAM cần nguồn nuôi làm việc là 10mV song vẫn phải lấy ra từ nguồn nuôi chính). Nguồn nuôi hiện nay cũng giống như các chi tiết cơ khí điện tử không thể vượt qua những giới hạn về tiêu hình hóa. Trong công nghệ cao tương lai đòi hỏi nguồn điện hóa học hoàn toàn rắn (all solid state batteries) ngày càng mỏng hơn, nhỏ hơn nhưng các thông số kỹ thuật định danh lại phải cao hơn.

Đối với nguồn điện thể hệ 1, trước đây ta thường phân biệt nguồn điện làm việc một lần (còn gọi là nguồn điện sơ cấp) chính là **pin** và nguồn điện làm việc hàng trăm chu kỳ phóng/ nạp (còn gọi là nguồn điện thứ cấp) như các loại **ắc quy**. Trong phát triển nguồn điện thể hệ mới người ta chỉ quan tâm khả năng “**nạp lại được**” (rechargeable), do đó không còn phân biệt tách bạch nguồn điện sơ cấp và thứ cấp. Xu thế tiết kiệm nguyên vật liệu và giảm thiểu phế thải ra môi trường hướng tới sự chế tạo các nguồn điện nạp lại được ngày càng tăng. Thật vậy pin kiềm Zn/MnO₂ (Leclanché) cho đến nay chỉ dùng một lần thì sắp tới sẽ là dạng nạp lại được từ 50 ÷ 100 chu kỳ trên cơ sở sử dụng MnO₂ đã biến tính. Pin Li/MnO₂ đang thịnh hành hiện nay là tiền thân của nguồn điện Li/MnO₂ (CDMO) và Li/LiMn₂O₄ làm việc hàng trăm chu kỳ theo nguyên lý “Rocking-chair”.

Không phải vô cớ mà Trung tâm đột phá và dự báo công nghệ Mỹ đã chọn 3 trong số 10 sản phẩm mang tính đổi mới nhất của thập kỷ tới đều liên quan đến công nghệ điện hóa học, đó là:

- Nguồn điện nhỏ, kín, nạp lại được.
- Ắc quy cho ô tô điện (EVs) và lai điện (HEVs).
- Pin nhiên liệu.

Trong Chương III này sẽ không có ý định trình bày những vấn đề cơ bản của nguồn điện hóa học như đã biết mà tập trung vào 2 nội dung lớn:

Nguồn điện hóa học truyền thống (pin và ắc quy) trên cơ sở phát triển mới.

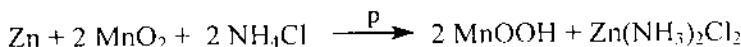
Nguồn điện hóa học mới trên cơ sở nguyên lý và vật liệu mới.

1. Phương pháp tích trữ năng lượng bằng con đường điện hóa

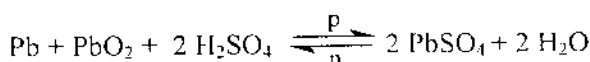
1.1. Đại cương

Trong các giáo trình điện hóa cơ bản, khi nói về nguyên lý làm việc của nguồn điện hóa học ta thường phân biệt **pin** và **ắc quy**:

Pin là nguồn điện làm việc một lần (1 chu kỳ), ví dụ như pin Leclanché Zn/MnO₂:



Ắc quy là nguồn điện làm việc nhiều lần như ắc quy chì axit:



Chiều $\xrightarrow{\text{P}}$ là phóng điện, chiều $\xleftarrow{\text{n}}$ là nạp điện.

Khả năng “nạp lại được” (rechargeable) là khả năng đưa vật liệu điện cực ở dạng phóng điện về trạng thái ban đầu. Nếu quá trình phóng điện là tự xảy (ΔG < 0) thì sự nạp điện là không tự xảy (ΔG > 0), phải dùng năng lượng bên ngoài (nguồn điện) để hồi phục bản chất hóa học của vật liệu điện cực. Đó chính là hình thức tích trữ năng lượng điện ở dạng năng lượng hóa học. Về nguyên tắc, nguyên lý này có thể áp dụng cho tất cả các loại nguồn điện hóa học. Song do chất lượng của vật liệu và trình độ công nghệ cho đến nay, nên khả năng nạp lại được chỉ thực hiện được ở một số hệ thống điện hóa mà ta gọi là ắc quy. Dưới ánh sáng của sự phát triển vật liệu mới và công nghệ mới, xu thế chế tạo những nguồn điện hóa học nạp lại được ngày càng khả thi, đó là con đường duy nhất để nâng cao hiệu suất tích trữ và chuyển hóa năng lượng.

1.2. Nguyên lý tích trữ và biến đổi năng lượng hóa học thành điện năng

Xuất phát từ bản chất quá trình điện cực, có 3 nguyên lý truyền thống để tích trữ năng lượng hóa học.

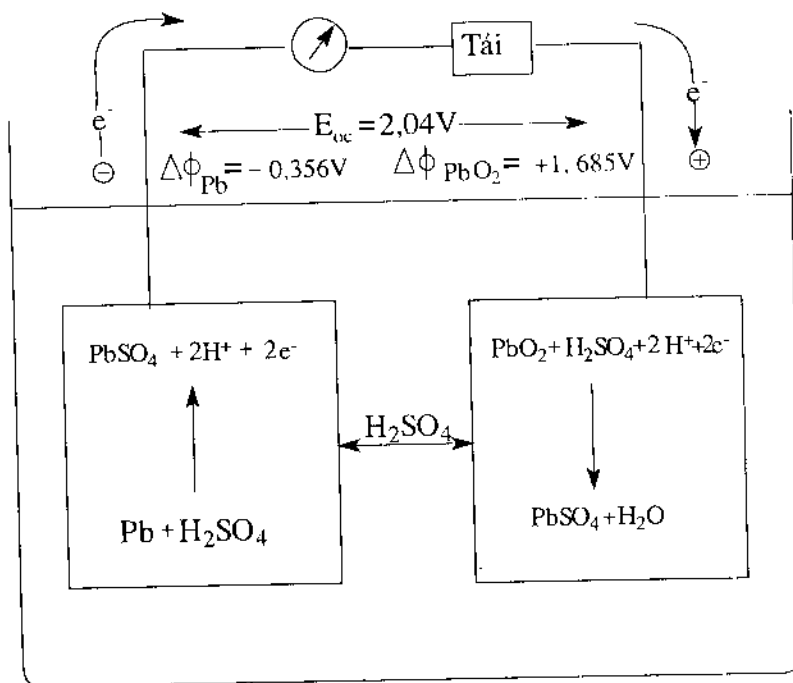
1.2.1. Vật liệu điện cực là chất mang năng lượng

Vật liệu điện cực là kim loại hoặc oxit kim loại đóng vai trò chất hoạt động điện, cấu tạo thành các bản cực rắn. Hoạt tính điện hóa của vật liệu điện cực trước hết có thể dựa vào dãy điện thế để lựa chọn. Khi ghép một cặp vật liệu điện cực có bản chất khác nhau, làm việc trong một môi trường điện ly thích hợp có độ dẫn tối ưu, ta sẽ thiết lập được một nguồn điện có sức điện động định danh E (còn gọi là điện thế hở mạch E_{oc}) tương ứng biến thiên năng lượng tự do:

$$\Delta G = -n.F.E \quad (\text{III.1})$$

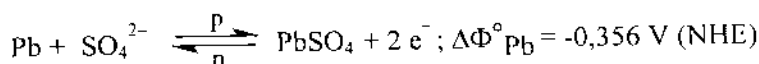
Khả năng nạp lại được của nguồn điện phụ thuộc vào tính chất làm việc thuận nghịch của quá trình điện cực. Ví dụ điển hình cho dạng này là ắc quy chì axit (hình III.1).

Chất hoạt động điện là Pb và PbO (ở dạng bột) được chế tạo thành bản cực rắn trở thành điện cực âm và dương của tế bào nguồn điện. Dung dịch điện ly là axit H_2SO_4 ($d = 1,26 \text{ g.cm}^{-3}$).

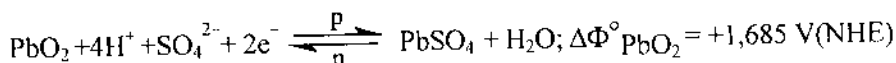


Hình III.1.Ắc quy chì axit.

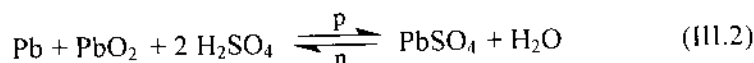
Quá trình xảy ra ở cực âm là:



Còn ở cực dương:

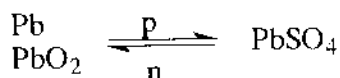


Phản ứng tổng quát:



Hình III.1 mô tả quá trình làm việc của ắc quy chì ở trạng thái phóng. Khi nạp ta thay vào vị trí của tải tiêu thụ bằng một nguồn điện ngoài để nạp năng lượng, quá trình sẽ xảy ra ngược lại.

Khả năng làm việc thuận nghịch của nguồn điện dựa vào sự biến đổi thuận nghịch của muối kép sunphat chì:



Năng lượng được tích trữ trong nguồn điện phụ thuộc vào lượng chất hoạt động ở bản cực. Ví dụ như lấy cực dương để xét thì ở axit quy chỉ axit để có được dung lượng là 1Ah ta cần 4,5 g PbO₂. Về nguyên lý khi nguồn điện hóa học làm việc đều là tự xảy về mặt nhiệt động nên có thể sinh công hữu ích cực đại:

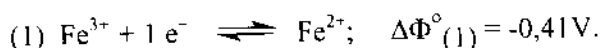
$$\Delta G = -A_{\max} \quad (\text{III.3})$$

Song ở trình độ công nghệ thực tế hiện nay hiệu suất chuyển hóa chỉ mới bằng xấp xỉ 1/3 (lý thuyết: 165 Wh/kg; thực tế: 49-52 Wh/kg).

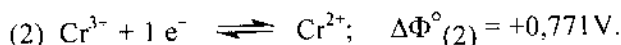
1.2.2. Tích trữ năng lượng trong hệ redox

Nguyên lý làm việc của nguồn điện redox được mô tả ở hình III.2a: Bình điện được chia làm 2 khu vực nhờ một màng ngăn (M) chứa 2 hệ redox là tác nhân hoạt động điện để tích trữ năng lượng. Các bản điện cực (C) được chế tạo từ vật liệu xúc tác chỉ là nơi xảy ra quá trình oxi hóa hoặc khử và chuyển điện tử.

Giả sử hệ redox 1 là hệ Fe²⁺/Fe³⁺:



Hệ redox 2 là Cr²⁺/Cr³⁺:



Điện thế hở mạch của nguồn điện redox theo phương trình Nernst:

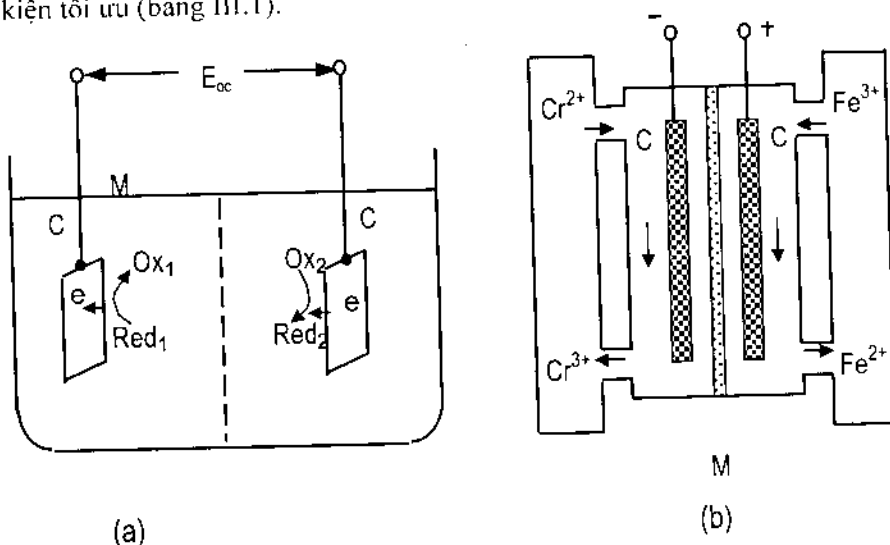
$$E_{\text{oc}} = 1,181 + 0,059 \left(\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} \right) \quad (\text{III.4})$$

Nguồn điện redox có nguyên lý tích trữ khá đơn giản, song phụ thuộc vào thông số động học của hệ redox. Hình III.2b là cấu tạo của tế bào redox tương ứng.

Để trở thành một nguồn điện redox có ý nghĩa kỹ thuật, yêu cầu hệ redox phải có mật độ dòng trao đổi lớn (> 10 A.cm⁻²). Muốn vậy quá thế chuyển điện tích phải nhỏ, điều đó cũng có nghĩa là hệ điện cực cần có hoạt tính xúc tác cao.

Đáng lưu ý là phần lớn hệ redox đáp ứng yêu cầu trên lại thuộc về phức của sắt, trong đó có hệ phức Fe(bipy)₃²⁺/Fe(bipy)₃³⁺ với kích thước

siêu ion song lại có mật độ dòng trao đổi có thể đạt tới 90 A/cm^2 ở điều kiện tối ưu (bảng III.1).



Hình III.2. Nguồn điện redox.

Bảng III.1. Hệ redox (xác định trên Pt, ở 25°C).

Hệ redox	Môi trường	Mật độ dòng trao đổi io $[\text{A.cm}^{-2}]$	Hệ số truyền qua α
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)	HClO_4 , 1 M	$2 \cdot 10^{-3} \div 4 \cdot 10^{-1}$	0,58
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (10^{-2} M)	H_2SO_4 , 1 M	$1,75 \cdot 10^{-2} \div 1,75$	-
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (10^{-2} M)	KCl, 1 M	$5 \cdot 10^{-2} \div 5$	0,61
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (10^{-2} M)	K_2SO_4 , 0,5 M	$5 \cdot 10^{-2} \div 5$	0,49
$\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}/\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$ (10^{-3} M)	LiF, 1 M	$9 \cdot 10^{-2} \div 90$	0,50
$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ (10^{-3} M)	axit tartaric, 1 M	$9 \cdot 10^{-4} \div 0,9$	0,55

Dưới ánh sáng của thuyết động học của Marcus (xem chương II) những phức có kích thước siêu ion như $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+/3+}$ tham gia phản ứng trao đổi điện tích (tùy thuộc vào điều kiện phản ứng như phụ thuộc vào

vật liệu điện cực xúc tác; sự tái định hướng vỏ solvat; hấp phụ cạnh tranh...) có thể diễn ra theo cơ chế “outer - sphere” hay “inner-sphere” dẫn đến trên thực tế mật độ trao đổi điện tích có thể biến thiên nhiều bậc lũy thừa.

Nguyên lý tích trữ của nguồn điện redox khá đơn giản, song sự phát triển kỹ thuật của cơ cấu nguồn điện còn chưa đáp ứng (vật liệu xúc tác điện cực còn đắt; chất lượng màng ngăn có nội trở còn lớn, đặc tính phóng/ nạp còn thua nguồn điện rắn truyền thống...). Tuy nhiên cũng đã có mặt các mẫu nguồn điện chế thử, ví dụ hãng Nasa - Lewis (Mỹ) đã chế tạo nguồn điện hệ Fe/Cr công suất 100W (400 Wh) diện tích làm việc của điện cực 300 cm².

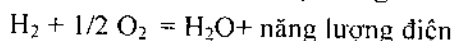
Đặc biệt nguyên lý tích trữ năng lượng ở hệ redox được áp dụng nhiều ở nguồn điện quang điện hóa (chương II).

1.2.3. Chất mang năng lượng là nhiên liệu (H₂, O₂, carbua hydro)

Trong xu hướng cải tiến phương thức sử dụng nhiên liệu phổ biến hiện nay là thay vì phải đốt cháy nhiên liệu trong các động cơ đốt trong để chuyển thành nhiệt năng trước khi biến thành các dạng năng lượng khác (cơ, điện...) với hiệu suất thấp (< 30%), người ta dẫn nhiên liệu vào các tế bào điện hóa để thực hiện phản ứng oxi hóa khử biến trực tiếp hóa năng thành điện năng.

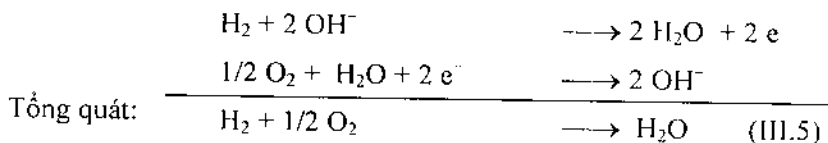
Nhiên liệu lý tưởng của thế kỷ 21 sẽ là hydro và kế đó là các carbua hydro có hoạt tính điện cực.

Ý tưởng chế tạo loại pin nhiên liệu có từ 1839 do W. Grove đề xuất nhằm biến trực tiếp biến hóa năng thành điện năng trên cơ sở phản ứng:



Hình III.3 giới thiệu nguyên lý và cấu tạo của pin nhiên liệu: nhiên liệu H₂ và O₂ là tác nhân hoạt động điện cực được bơm vào hệ điện cực. Vật liệu điện cực (C) ở dạng xốp, có bề mặt phát triển và hoạt tính xúc tác cao. Môi trường điện ly là dung dịch KOH (các thế hệ pin nhiên liệu sau này sử dụng cả chất điện ly dạng muối nóng chảy hoặc điện ly rắn).

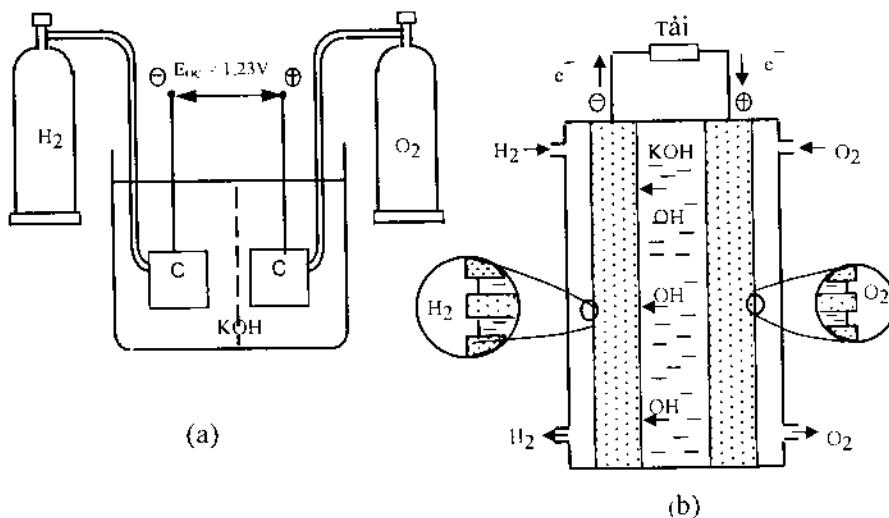
Phản ứng trong lỗ xốp là:



Kiểm tích trữ và chuyển hóa năng lượng dạng pin nhiên liệu có tiện lợi ở chỗ tế bào điện hóa chủ yếu chỉ còn là nơi chuyển hóa năng lượng.

“Nhiên liệu” được tích trữ riêng ở dạng khí nén hoặc hóa lỏng trong các bình nhiên liệu tùy thuộc khả năng chiếm chỗ cho phép. Pin mặt trời và pin nhiên liệu là 2 nguồn điện quan trọng của các con tàu vũ trụ. Pin mặt trời cung cấp điện năng công tác và sinh hoạt trên tàu vũ trụ trong nửa chu kỳ chiếu sáng của mặt trời; một phần điện năng được dùng điện phân H_2O để tạo ra nhiên liệu H_2 và O_2 để tích trữ. Trái lại pin nhiên liệu cung cấp điện năng đã tích trữ được ở dạng nhiên liệu H_2 và O_2 để phục vụ hoạt động của con tàu ở nửa chu kỳ tối, đồng thời cung cấp H_2O sinh hoạt (như là sản phẩm phụ) cho phi hành đoàn.

Pin nhiên liệu chắc chắn sẽ là một nguồn điện quan trọng của thế kỷ 21 vì ngoài tính ưu việt về thông số kỹ thuật còn là một nguồn điện hoạt động sạch môi trường. Pin nhiên liệu sẽ được trình bày kỹ ở phần nguồn điện hóa học mới của chương này (phần III.3).



Hình III.3. Pin nhiên liệu oxi - hydro

1.3. Các đại lượng đặc trưng cho khả năng tích trữ năng lượng của nguồn điện hóa học

Khả năng tích trữ và chuyển hóa năng lượng của một nguồn điện hóa học về nguyên tắc có thể tính toán từ quan hệ nhiệt động cơ bản (III.1 và III.3):

$$\Delta G = -A_{\max} = -n.F.E$$

Quan hệ trên cũng chính là định luật Faraday, cho biết công điện bằng tích của điện lượng (do n mol electron vận chuyển) và sức điện động E hình thành.

Như vậy cùng một nguồn điện, năng lượng được tích trữ có thể đánh giá tùy thuộc điều kiện phóng điện. Ngoài ra người ta còn quan tâm đến khối lượng và thể tích chiếm chỗ của nguồn điện, vì vật chất bên trong nguồn điện là chất mang năng lượng và khả năng tích trữ năng lượng trên đơn vị khối lượng (hoặc thể tích) được gọi là các đại lượng riêng, là những thước đo quan trọng.

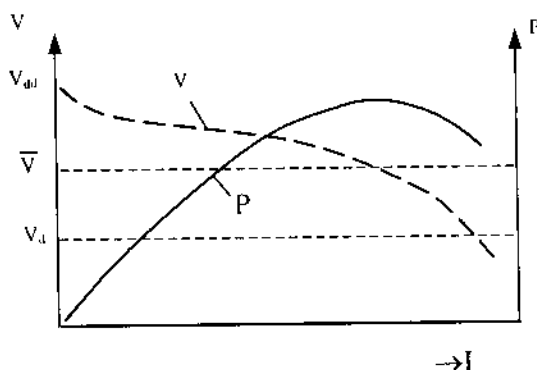
Để phát triển nguồn điện mới trên cơ sở vật liệu mới, cải tiến kết cấu hoặc thay đổi công nghệ, cần thiết phải đánh giá trên những thông số quan trọng sau đây:

a) Dung lượng C [Ah] và dung lượng riêng [Ah/kg]

Dung lượng chỉ điện lượng tích trữ được tính bằng tích của cường độ dòng điện I [A] nhân với thời gian t [h]. Để xác định dung lượng định danh của một nguồn điện, người ta phóng điện ở $I_{\text{chuẩn}} = \text{const}$ theo thời gian cho đến khi điện thế của nguồn điện sụt đến một giá trị V_d quy định.

Dung lượng riêng là điện lượng tích trữ qui trên đơn vị khối lượng [Ah/kg] hoặc quy trên đơn vị thể tích chiếm chỗ của nguồn điện [Ah/dm³] hoặc Ah/lít]. Một nguồn điện tốt cần có dung lượng tích trữ lớn, nhưng kết cấu lại phải gọn và nhẹ. Tất nhiên bản chất của vật liệu điện cực đóng vai trò quyết định. Dung lượng riêng của các vật liệu nguồn điện phổ cập như chì là 260Ah/kg; kẽm: 820 Ah/kg còn Lithium là 3860 Ah/kg vì vậy xu thế để phát triển nguồn điện có dung lượng cao sẽ phải trên cơ sở Lithium. Thật vậy để sản ra 1Ah trong ắc quy chì axit ta cần ~ 4,5g bột hoạt dương PbO₂, còn ở ắc quy Lithium chỉ cần 0,25g. Như vậy dung lượng riêng của ắc quy chì chỉ bằng ~1/18 so với ắc quy lithium.

b) Công suất P [W] và công suất riêng [W/kg]



Hình III.5. Đồ thị $V/P = f(I)$

Công suất của nguồn điện được tính bằng tích của điện thế $\bar{V}$ [V] nhân với cường độ dòng I [A]; $P = \bar{V} \times I$. Quá trình phóng điện (hình III.5) sẽ

làm cho điện thế định danh V_{dd} của nguồn điện giảm dần. Vì vậy để tính công suất P , điện thế $\overline{V}$ sẽ là giá trị trung bình của V_{dd} và V_d .

Công suất riêng là đại lượng tính trên đơn vị khối lượng $[W/kg]$ hoặc trên đơn vị thể tích $[W/dm^3; W/lit]$.

c) Mật độ năng lượng E $[Wh/kg]$ hoặc $[Wh/dm^3]$

Mật độ năng lượng là đại lượng năng lượng riêng, được tính bằng tích của dung lượng riêng $[Ah/kg]$ nhân với điện thế $[V]$.

Thứ nguyên của mật độ năng lượng $[Wh/kg]$ hoặc $[Wh/dm^3]$.

Mật độ năng lượng cũng là một thước đo hữu ích về khả năng tích trữ và làm việc của nguồn điện. Có một thực tế là các nguồn điện hóa học ở trình độ công nghệ hiện nay mới chỉ đạt $\sim 1/3$ giá trị lý thuyết về mật độ năng lượng. Chẳng hạn ở ắc quy chì axit, mật độ năng lượng lý thuyết là $165 Wh/kg$, trong thực tế phổ biến chỉ đạt $\sim 50 Wh/kg$.

Các nguyên nhân dẫn đến giới hạn về mật độ năng lượng gồm có nguyên nhân do bản chất động học của quá trình điện cực xảy ra trong nguồn điện lẫn nguyên nhân do kết cấu chưa hợp lý của nguồn điện mà sau này ta sẽ có dịp đi sâu phân tích.

d) Hiệu suất η [%]

Hiệu suất điện hóa η là đại lượng đặc trưng cho hiệu quả của quá trình chuyển hóa năng lượng điện hóa:

$$\eta [\%] = \frac{\text{Năng lượng thực tế } E_t}{\text{Năng lượng lý thuyết } E_{lt}} \quad (III.8)$$

Năng lượng lý thuyết có thể tính từ (III.1 và III.3):

$$E_{lt} = A_{\max}' = n.F.E ; E = \text{sức điện động } [V].$$

Năng lượng thực tế thu được:

$$E_t = \int_0^{\infty} (V.I) dt$$

Vì năng lượng thực tế phụ thuộc vào độ phóng điện, nên để tiện cho việc xác định, ta tiến hành phóng điện ở $I_{\text{chuẩn}} = \text{const}$ liên tục cho đến V_d . Thời gian theo dõi tương ứng là t_d . Do đó:

$$E_t = I. \int_0^{t_d} V dt$$

V là hiệu điện thế của nguồn điện biến thiên theo thời gian (hình III.4) luôn luôn nhỏ hơn sức điện động E của nguồn điện vì:

$$V = E - (\eta_a + |\eta_c| + IR)$$

η_a , η_c lần lượt là quá thế anot và catot khi có dòng điện đi qua; IR là đại lượng sụt ôhm thuần túy.

Hiệu suất thực tế của các loại nguồn điện hóa học có thể dao động trong khoảng 30 ... 70. Giới hạn trên đặc trưng cho các loại nguồn điện cao cấp.

Để tiện cho việc sử dụng người ta còn dùng khái niệm *hiệu suất Coulomb* để chỉ cho hiệu suất phóng/nạp:

$$\text{Hiệu suất Coulomb} = \frac{\text{Dung lượng phóng} = I_p t_p}{\text{Dung lượng nạp} = I_n t_n}$$

Nếu chọn điều kiện $I_p = I_n$ và theo dõi thời gian t_p cho đến V_d quy định thì hiệu suất Coulomb của nguồn điện hóa học dao động 70 ... 90%.

2. Nguồn điện hóa học truyền thống (sơ cấp và thứ cấp) trên cơ sở phát triển mới

Nguồn điện hóa học truyền thống (sơ cấp và thứ cấp) là nguồn điện đã có lịch sử phát triển gần 150 năm (pin Léclanche 1868; ắc quy chì axit do G.Planté phát minh năm 1860). Năng lượng hóa học được tích trữ theo nguyên lý bán cực, sử dụng hệ kim loại/oxit kim loại, môi trường điện ly là nước chứa muối; axit hoặc kiềm. Bảng III.2 giới thiệu các nguồn điện hóa học truyền thống đang được sử dụng phổ biến nhất như một nguồn năng lượng nhỏ không thể thiếu được trong đời sống và công nghiệp hiện nay.

Bảng III.2. Nguồn điện hóa học truyền thống được sử dụng phổ biến.

Hệ	Chất điện ly	Điện thế làm việc [V]	Mật độ năng lượng	
			[Wh/l]	[Wh/kg]
Pin Zn/MnO ₂ • Leclanché • Clorua kẽm • Kiềm	NH ₄ Cl	1,3 - 0,9	100	65 (190)
	ZnCl ₂	1,3 - 0,9	140	75
	KOH	1,4 - 0,9	350	120 (190)
Ắc quy axit Pb/PbO ₂	H ₂ SO ₄	2,04 - 1,7	50-80 (686)	< 50 (165)
Ắc quy kiềm Ni/Cd	KOH	1,3 - 0,9	60-70 (693)	35-55 (209)
Ghi chú: Các giá trị trong () là giá trị lý thuyết.				

Trong số những nguồn điện truyền thống đang mất dần ý nghĩa sử dụng gồm có pin $\text{Zn}/\text{Ag}_2\text{O}$ và pin Zn/HgO . Mặc dầu có chỉ tiêu về điện thế làm việc và mật độ năng lượng cao, song đơn giá nguyên liệu để chế tạo ra 1 Wh đã không cạnh tranh nổi với pin kiềm Zn/MnO_2 chất lượng cao. Có thể nói sự phát triển về công nghệ của nguồn điện truyền thống vào những năm 80 đã đạt đến trạng thái đứng về chất lượng như bảng III.2, để lại những tồn tại về mặt vật liệu học và công nghệ cần được nghiên cứu phát triển mới. Có thể khái quát một số vấn đề lớn sau đây:

- Vấn đề vật liệu điện cực và hệ số sử dụng vật liệu: Phần lớn vật liệu điện cực của nguồn điện truyền thống ngày nay đã trở nên khan hiếm (Pb, Zn, Ni, Cd, ... Ag), nhưng đáng lưu ý là lại thuộc nhóm kim loại độc hại (Pb, Cd, Hg) mà luật môi trường khuyến cáo hạn chế sử dụng. Ở trình độ công nghệ hiện tại, vấn đề đáng quan tâm hơn là *hệ số sử dụng* vật liệu còn khá thấp. Chẳng hạn ở pin Leclanché cho đến khi hết giá trị sử dụng còn 60-80% Zn, ~30% MnO_2 trở thành phế thải. Trong ác quy axit chì hệ số sử dụng vật liệu hữu hiệu để chuyển hóa năng lượng còn ở mức dưới 50%. Nếu là phế thải như ở trường hợp pin Zn/MnO_2 sẽ là vấn đề ô nhiễm môi trường không thể bỏ qua (thật vậy nước Pháp đặc trưng cho một xã hội tiêu dùng tiêu thụ cỡ 1 triệu pin/ngày), còn thu hồi để tái sinh thì công nghệ hiện tại rất tốn kém.
- Các chỉ số năng lượng riêng của nguồn điện truyền thống so với lý thuyết còn khá thấp (~ 30 - 40%). Điều này có nguyên nhân từ công nghệ chế tạo nguồn điện với hệ số sử dụng vật liệu thấp, các kết cấu thiết kế chưa hợp lý (như bản cực, bình chứa, chất điện ly, các phụ kiện chi tiết dẫn điện...) làm tăng khối lượng và thể tích chiếm chỗ. Đặc biệt nhiều cơ sở lý thuyết còn để ngỏ (như cơ chế và động học quá trình điện cực, vấn đề xúc tác điện hóa, vấn đề quá thế...). Bản chất của kiểu nguyên lý tích trữ trong các nguồn điện cổ điển có nhiều hạn chế (bản cực là chất mang năng lượng; điện ly lỏng...).

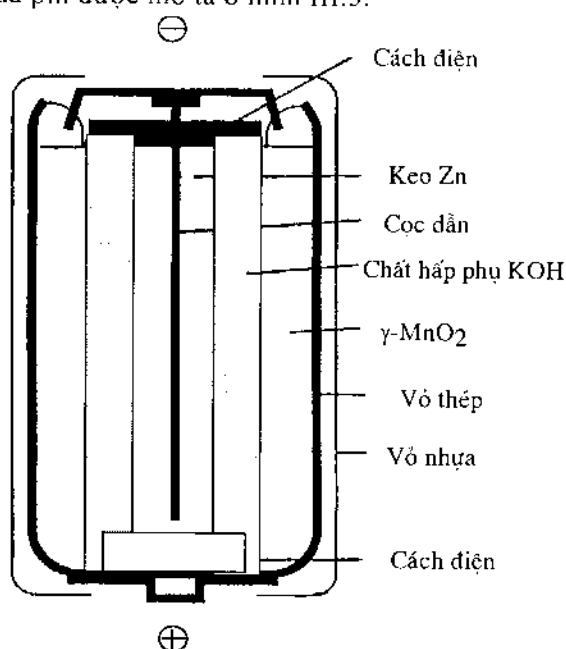
Sự phát triển mạnh mẽ của điện tử và tin học cũng như kỹ thuật cao đã tạo ra những sản phẩm tiêu dùng ngày càng tinh vi (tủ đồng hồ, máy tính, điện thoại di động, các linh kiện điện tử "smart", thiết bị nghe nhìn cá nhân chạy đĩa CD, cho đến máy tính cá nhân "lap-top"). Từ máy tạo nhịp tim có thể cấy ghép vào cơ thể cho đến xe ô tô chạy điện sẽ phổ biến đầu thế kỷ 21) tất cả đều cần nguồn điện hóa học (sơ cấp và thứ cấp) chất lượng cao với một dải năng lượng từ vài chục mWh cho đến vài chục kWh.

Sự phát triển mới của nguồn điện truyền thống cần phải khắc phục những tồn tại đã nêu ra ở trên, làm nhiệm vụ cầu nối trước khi các nguồn điện hoàn toàn mới có thể thương mại hóa được.

2.1. Pin kiềm Zn/MnO_2 và khả năng nạp lại được

2.1.1. Khái quát về cấu tạo và nguyên lý hoạt động của hệ Zn/MnO_2

Hệ pin Zn/MnO_2 với tên gọi quen thuộc là pin Leclanché đã có từ 150 năm nay. Sự cải tiến chủ yếu là thay hệ điện ly muối NH_4Cl bằng hệ điện ly kiềm KOH (gọi tắt là pin kiềm) để đạt các chỉ tiêu kỹ thuật cao hơn (mật độ năng lượng tăng từ 2-3 lần so với pin Leclanché). Vì giá thành chế tạo pin kiềm cao hơn pin điện ly muối, nên hiện vẫn còn lưu hành cả 2 loại. Song xu thế pin kiềm sẽ thay thế hoàn toàn. Cấu tạo dạng trụ của pin được mô tả ở hình III.5.



Hình III.5. Cấu tạo của pin kiềm

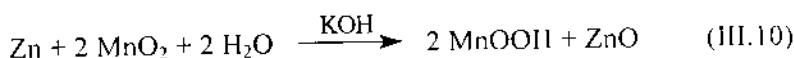
- Vật liệu anot là kẽm (cực âm) ở dạng điện cực bột ép, xốp có bề mặt phát triển. Công nghệ mới là hệ keo kẽm (55-70% bột Zn + 25-35% KOH + 0,5-5% chất keo).
- Vật liệu catot là $\gamma\text{-MnO}_2$ (cực dương), công nghệ quan trọng nhất để điều chế $\gamma\text{-MnO}_2$ tinh khiết là công nghệ điện phân. Vật liệu MnO_2 chủ yếu hiện nay là sản phẩm điện phân (nên có tên gọi EMD viết tắt từ Electrochemically synthesized Mangan Dioxid).
- Dung dịch điện ly là KOH 35-52% khối lượng, có chứa thêm ZnO ($\leq 2\%$) và chất ức chế hữu cơ (Polyethylenglycol, Diphenylglyoxim).

Nguyên lý làm việc của pin Leclanché và pin kiềm dựa vào phản ứng sau đây:

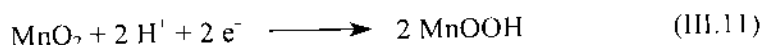
Pin Leclanché:



Pin kiềm:



Với chức năng là nguồn điện làm việc 1 lần, vai trò của MnO_2 là chất khử cực của quá trình:



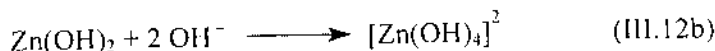
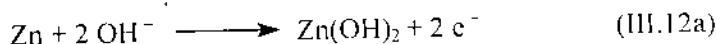
Các nguyên tử hydro được “cài” vào mạng lưới tinh thể của $\gamma\text{-MnO}_2$ và trở thành $\alpha\text{-MnOOH}$. Chủng nào còn chất khử cực thì không có quá trình thoát hydro. Dioxid mangan có nhiều dạng thù hình (α , β , γ , δ , λ), cũng như sản phẩm điện cực MnOOH cũng vậy (α , β , γ). Đặc điểm chung là trong cấu trúc khung bát diện $[\text{MnO}_6]$ của chúng là có nhiều không gian trống và đường hầm. Tuy nhiên chất lượng làm việc của nguồn điện phụ thuộc vào sự tương hợp và sự biến đổi của thù hình. Ở hệ pin Zn/MnO_2 sự tương hợp $\gamma\text{-MnO}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-MnOOH}$ là tiền đề để chế tạo pin nạp lại được.

2.1.2. Cơ chế phóng điện của hệ Zn/MnO_2 trong môi trường kiềm đặc

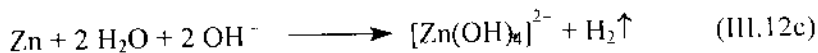
Trước khi có thể nói đến khả năng nạp lại được của pin kiềm cần thiết phải nắm được bản chất phóng điện của hệ Zn/MnO_2 trong môi trường kiềm đặc (35-52% KOH).

a) Điện cực Zn

Quá trình phóng điện của điện cực Zn là quá trình của điện cực hòa tan:



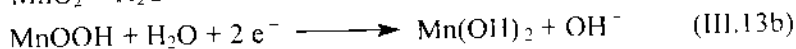
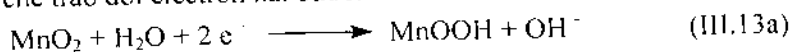
Sản phẩm điện cực là $\text{Zn}(\text{OH})_2$ và ZnO (khi bão hòa là ion zincat). Tuy nhiên cần thiết phải ức chế quá trình thoát khí không mong muốn sau đây:



Các chất ức chế được sử dụng là các chất làm tăng quá thế H_2 (như ZnO , MgO , PbO , $\text{In}(\text{OH})_3$...). Trong công nghệ pin kiềm đã hoàn toàn loại bỏ việc dùng Hg làm chất ức chế).

b) Điện cực MnO_2

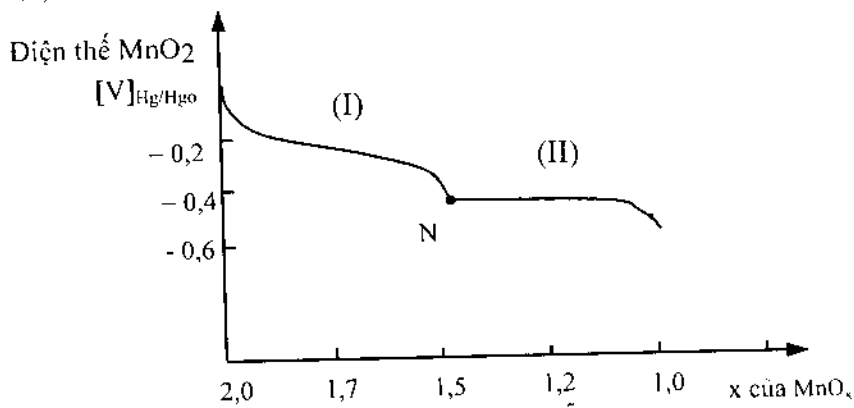
Hành vi phóng điện của $\gamma\text{-MnO}_2$ trong dung dịch KOH đậm đặc diễn ra theo cơ chế trao đổi electron hai bước:



Ở giai đoạn đầu của quá trình phóng điện, các ion Mn^{4+} được khử thành Mn^{3+} và proton được cài vào vị trí O^{2-} của mạng tinh thể $\gamma\text{-MnO}_2$. Nồng độ Mn^{3+} và OH^- tăng dần cùng với quá trình phóng điện. Kết thúc quá trình (III.13a) sẽ là mạng $\gamma\text{-MnO}_2$ biến thành $\alpha\text{-MnO}_2$, ở điều kiện giữ nguyên khung cấu trúc nhưng với một độ nở rộng mạng nhất định vì các ion thay thế bây giờ có bán kính ion lớn hơn. Tùy thuộc vào cường độ phóng điện mà có thể dẫn tới sự phá vỡ cấu trúc mạng tạo thành pha mới ($\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$; Mn_3O_4). Ở giai đoạn thứ hai (III.13b) thực chất là quá trình chuyển pha rắn MnOOH thành rắn Mn(OH)_2 đi qua con đường khử điện hóa.

Như vậy ở giai đoạn 1 quá trình xảy ra trong 1 pha ($\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-OH}^-$) còn ở giai đoạn 2 quá trình xảy ra là chuyển pha ($\text{MnOOH} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2$). Theo dõi biến thiên điện thế của điện cực $\gamma\text{-MnO}_2$ theo số hợp thức x của cấu trúc MnO_x trong khoảng $x = 1 \dots 2$ cho thấy đường biểu diễn phân ra 2 miền tương ứng (hình III.6).

Miền (I) tương ứng với $x = 2 \rightarrow 1,5$, đồ thị phóng điện có dạng chữ S ngược đặc trưng cho quá trình 1 pha. Miền sau đó (II) với $x = 1,5 \rightarrow 1,0$ đặc trưng cho quá trình 2 pha. Ngưỡng N đặc trưng cho giới hạn bền của mạng $\gamma\text{-MnO}_2$ và độ sâu phóng điện tương ứng (thông thường tại $x = 1,5 \dots 1,7$).

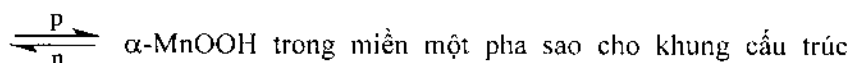


Hình III.6. Đường cong phóng điện của điện cực $\gamma\text{-MnO}_2$.

2.1.3. Khả năng nạp lại được của pin kiềm Zn/MnO₂ - Các yếu tố vật liệu và công nghệ

Khả năng nạp lại được của pin kiềm Zn/MnO₂ đã được đặt ra và nghiên cứu vào những năm 60, song chỉ sau khi bản chất của quá trình phóng điện cũng như khả năng đưa sản phẩm phóng điện trở về trạng thái vật liệu ban đầu được làm sáng tỏ, thì tính nạp lại được của hệ Zn/MnO₂ mới có triển vọng về mặt công nghệ. Thật vậy, kết quả của nhiều công trình nghiên cứu cho phép rút ra các kết luận quan trọng sau đây:

- Quá trình nạp lại được đòi hỏi vật liệu anot (Zn) và catot (γ -MnO₂) cần phải được biến tính bởi phụ gia và công nghệ chế tạo đặc biệt để đáp ứng khả năng làm việc bền chu kỳ. Chẳng hạn ở vật liệu anot, sự kết tủa lại Zn cần phải khắc phục hiệu ứng “hình cây” (dendrit). Ở vật liệu catot (γ -MnO₂) cần phải khống chế quá trình điện cực γ -MnO₂



MnO_x với x chỉ dao động 1,96 $\xrightleftharpoons[n]{P}$ 1,51. Dưới ánh sáng của khoa

học vật liệu, kỹ thuật biến tính bằng phụ gia cho phép “thiết kế” cấu trúc mong muốn với độ ổn định làm việc cao. Trong trường hợp γ -MnO₂, việc biến tính bằng Pb²⁺ và Bi³⁺ đã tạo ra cấu trúc lớp họ Birnessite AMn_xO_y (với A = Bi, Pb, Bi/Pb) bền hơn γ -MnO₂ không biến tính. Nhờ vậy số chu kỳ phóng nạp đã đạt con số hàng trăm. Tỷ lệ của ion phụ gia đưa vào sẽ được điều chỉnh sao cho vẫn giữ được tính chất cơ bản của cấu trúc chủ.

- Để đảm bảo cho nguồn điện làm việc nhiều chu kỳ, việc xác định độ sâu phóng điện tối ưu có tầm quan trọng đặc biệt. Độ sâu phóng điện được tính bằng phần trăm [%] dung lượng lý thuyết của quá trình phóng điện 1 electron, tức là giai đoạn I (dung lượng này thường gọi tắt là dung lượng 1 electron). Thật vậy nếu phóng điện với 15-20% dung lượng, số chu kỳ làm việc là: 100-200. Nhưng phóng điện với độ sâu 35% dung lượng, số chu kỳ chỉ còn 30-40. Độ sâu phóng điện liên quan mật thiết đến mức độ biến đổi cấu trúc chủ MnO_x đã nói ở trên và

đến độ “cài” proton vào mạng lưới; tỷ số cài $\frac{H}{Mn} \leq 0,5$ là thuận lợi cho

sự làm việc thuận nghịch.

- Để biến pin kiềm chỉ làm việc một lần thành pin làm việc nhiều lần do có khả năng nạp lại được, một loạt những thay đổi trong chi tiết kết cấu công nghệ góp phần rất quyết định.

- Để “cố định” khung cấu trúc bên cạnh biện pháp biến tính, vật liệu điện cực được trộn với các chất kết dính và ép trong các khuôn lưới kim loại để hạn chế dẫn nở.
- Phụ gia dẫn là graphit được dùng với lượng lớn, trong khi nồng độ điện ly kiềm không chế ~ 1 mol/lít (ở pin kiềm, nồng độ KOH là 6-10 mol/lít). Phụ gia dẫn (graphit, muối than) còn có tác dụng hấp phụ các sản phẩm điện cực hòa tan ($\text{Mn}(\text{OH})_4$ và $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$) và ngăn không cho hình thành pha rắn không có hoạt tính điện hóa (như $\text{Mn}(\text{OH})_2$ hoặc Mn_3O_4 cũng như $\text{ZnO.Mn}_2\text{O}_3$).
- Sử dụng lá cách đặc biệt để chống chập trong do kẽm kết tủa hình cây xuyên qua.
- Không chế tự động điện thế phóng kết thúc giai đoạn 1 electron ở giá trị 0,9V, cũng như kèm theo là một bộ nạp thích hợp.

Tất cả những biện pháp công nghệ nhằm thay đổi kết cấu để đảm bảo pin kiềm nạp lại được hoạt động thuận tiện.

Pin kiềm nạp lại được, còn có tên RAM-Cells (viết tắt từ **R**echargeable **A**lkaline **M**anganese **D**ioxide) được bắt đầu sản xuất tại Mỹ từ 1993 do hãng Rayovac Corp. Tên thương mại của sản phẩm này là RENEWAL trong năm 1995 đã chiếm 55% thị phần của loại nguồn điện nạp lại được. Sản phẩm tương tự ở châu Âu do hãng Leclanché S. A. (Thụy Sĩ) và BIG Battery Innovation chế tạo.

2.2.Ắc quy axit Pb/PbO₂

Ắc quy axit cũng là một nguồn điện hóa học có lịch sử phát triển lâu đời nhất (do G. Planté phát minh năm 1860). Nguyên lý làm việc của ắc quy axit được xem như một trong ba mô hình tích trữ năng lượng truyền thống của nguồn điện hóa học, đó là năng lượng hóa học được tích trữ ở dạng vật liệu điện cực và khi phóng điện thì cung cấp điện năng (xem H. I.4 và H. III.1).

Cấu tạo cơ bản của ắc quy axit gần như ít thay đổi cho đến những năm gần đây:

- Hệ thống điện cực là bộ phận quan trọng nhất, gồm các chùm riêng rẽ bản cực dương PbO_2 và bản cực âm Pb hàn kiểu song song, được lồng xen kẽ vào nhau và cách điện bằng lá cách (PVC, sợi thủy tinh, polyethylen). Kích thước, số lượng và chất lượng của bản cực quyết định đến dung lượng của ắc quy. Dung lượng của một ắc quy được tính bằng dung lượng của 1 bản cực dương nhân với số bản cực dương trong một ngăn (mỗi ngăn là một tế bào có điện áp là 2,1V; một bình ắc quy có thể có nhiều ngăn, nối với nhau kiểu nối tiếp. Vì vậy điện áp của bình là bội số của 2,1V, song dung lượng của ngăn chính là dung lượng của bình).

- Môi trường điện ly là H_2SO_4 , có khối lượng riêng $d = 1,26 \text{ g/cm}^3$.

Những cải tiến chủ yếu phục vụ cho sự sử dụng thuận tiện ít phải bảo dưỡng. Những ắc quy axit không phải bảo dưỡng ra đời vào những năm 60 làm cho chúng trở thành những phương tiện tích trữ điện năng quan trọng và ưa chuộng nhất. Nội dung cải tiến bao gồm:

- Vật liệu sườn cực chế tạo từ hợp kim Pb-Sb với hàm lượng Sb thấp ($<2\%$) hoặc thay thế bằng hợp kim Pb-Ca. Việc giảm Sb sẽ khắc phục được hiện tượng tự phóng và suy giảm dung lượng theo thời gian. Hiện tượng ăn mòn ở cực dương được khắc phục bằng công nghệ biến tính vật liệu sườn cực bằng sợi cacbon.
- Độ xốp của lá cực âm là một yếu tố quan trọng làm tăng dung lượng và tuổi thọ, được nâng cao bằng phụ gia nơ chế tạo từ lignin, humic, neoprene...
- Công nghệ chế tạo bản cực tích điện khô trong điều kiện chân không và môi trường khí trơ chống thụ động hóa lá cực, cho phép giữ được khả năng tích điện lâu sau hóa thành.
- Chất điện ly lỏng axit H_2SO_4 sử dụng trong ắc quy cho đến nay là sự phiền toái lớn nhất đối với người tiêu dùng, được chế tạo ở dạng keo hoặc cố định trong chất mang có bề mặt phát triển như silicagel, hoạt động như các "tấm" điện ly, hạn chế sự mất nước. Gần 70% sản lượng ắc quy đã chế tạo ở dạng điện ly cố định trong chất mang.
- Ắc quy có van điều tiết khí và hoàn toàn kín khí là các bước cải tiến tiếp theo. Do giảm được hàm lượng Sb dẫn đến giảm quá thế hydro cải thiện đáng kể khả năng nhận nạp của nguồn điện; hạn chế phân hủy H_2O thành H_2 và O_2 . Mặt khác những nghiên cứu động học cho thấy phản ứng thoát O_2 ở điện cực PbO_2 (H_2O

$$\xrightarrow{\text{PbO}_2} 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$$
) có thể tái hợp trở lại thành H_2O nếu O_2 khuếch tán sang điện cực Pb ($2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

$$\xrightarrow{\text{Pb}} \text{H}_2\text{O}$$
). Trong hệ điện ly keo, chất hấp phụ có bề mặt phát triển đã xúc tiến quá trình tái hợp H_2O đồng thời làm nhiệm vụ khử cực, ức chế thoát hydro ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{Pb}} \text{H}_2\uparrow$). Nhờ giảm được sự mất H_2O , các ắc quy có tuổi thọ nhiều năm không cần phải bảo dưỡng lớn.

Mặc dầu với rất nhiều cải tiến, nhưng các thông số kỹ thuật hiện tại của ắc quy axit đang là những tồn tại cần phải khắc phục để đón đầu các ứng dụng của kỹ thuật cao của thế kỷ 21. Một trong những vấn đề nổi bật là chỉ số năng lượng riêng còn khá thấp (bảng III.3).

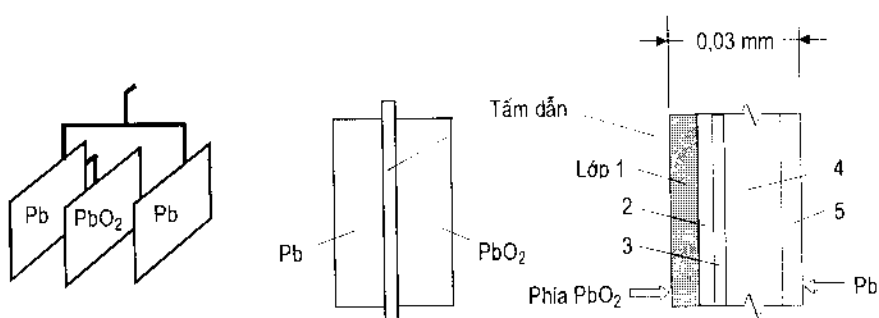
Bảng III.3. Thông số kỹ thuật của ắc quy axit.

Thông số kỹ thuật		Thực tế (lý thuyết)	Sử dụng cho ô tô điện sau 2000
• Mật độ năng lượng	[Wh/kg]	< 50 (165)	80
	[Wh/l]	50-80 (686)	150
• Hiệu suất năng lượng	[%]	70 (100)	
• Hiệu suất Coulomb	[%]	96 (100)	
• Hiệu suất sử dụng vật liệu		< 50 (100)	
• Số chu kỳ phóng nạp		500 CK	1000 CK
• Độ tự phóng [%dung lượng/ ngày]		0,4 - 0,8	

Theo bảng III.3, một trong những nguyên nhân quan trọng đó là hệ số sử dụng vật liệu thấp. Thật vậy, hiện tại vật liệu hoạt động điện là Pb và PbO₂ chỉ chiếm 56% khối lượng, trong khi 44% là vật liệu phụ kiện (sườn cực, cầu nối,... vỏ bình) không tham gia quá trình tích trữ và chuyển hóa năng lượng. Như vậy nếu tăng phần vật liệu hoạt động điện và giảm vật liệu kết cấu bằng những thiết kế hợp lý thì có thể cải thiện được chỉ số năng lượng riêng. Theo hướng này các thiết kế chùm cực mới kiểu lưỡng cực hoặc dạng cuộn, ống đang được thử nghiệm để thay thế chùm cực dạng đơn được lắp ghép trong nguồn điện phổ biến hiện nay (Hình III.7a).

Thiết kế cơ bản của hệ lưỡng cực gồm bản cực dương và bản cực âm cùng dựa lưng vào một tấm dẫn điện đồng thời cũng là vách ngăn bình (Hình III.7b). Ghép các hệ lưỡng cực thành tế bào ta có một nguồn điện có điện áp và dung lượng mong muốn. Mẫu chốt ở đây là tấm vật liệu dẫn điện làm nhiệm vụ sườn cực và cầu nối nội bộ là dẫn điện từ, nhưng với tư cách vách ngăn giữa các tế bào thì không dẫn ion. Đầu tiên là việc sử dụng một loại vật liệu dẫn duy nhất được chế tạo từ hợp kim chì đa lớp (Hình III.7c) để phù hợp cho việc ép bột hoạt PbO₂ và Pb vào 2 mặt, thay cho việc chế tạo 2 loại sườn cực khác nhau trước đây. Kết cấu này tuy giảm được khối lượng linh kiện, song khả năng bám dính của bột hoạt vào tấm dẫn kém. Nhiều dạng thiết kế kiểu lưỡng cực khác đã được kiến nghị (Hình III.7d, e) để cải tiến, trong đó sử dụng vật liệu mới làm cho cấu kiện nhẹ hơn, dẫn điện tốt như kim loại và bền ăn mòn hơn. Các gốm oxit kim loại dẫn điện như Ti₄O₇, Ti₅O₉, MnO_{3-x}, Nb₂O_{5-x}, WO_{3-x}, V₂O_{5-x} được chế tạo ở dạng ống để chứa bột hoạt (Hình III.7e).

Mặc dầu ắc quy axit lắp ghép theo thiết kế lưỡng cực cho đến nay vẫn chưa được thương mại hóa, song những sản phẩm chế thử đã chứng tỏ có nhiều ưu điểm vượt trội, đạt được chỉ số năng lượng riêng gấp 1,5 đến 2 lần, tăng được hệ số sử dụng vật liệu ~10%. Bảng III.4 trình bày những so sánh cơ bản giữa kiểu thiết kế đơn cực truyền thống và thiết kế dạng lưỡng cực. Tất nhiên để có được một sự lựa chọn thiết kế cuối cùng còn phụ thuộc vào nhiều thông số kỹ thuật khác như tuổi thọ làm việc, chất lượng phóng điện nhanh, nhận nạp, độ tự phóng... cần có điều kiện thử nghiệm.



a) Hệ đơn cực

b) Hệ lưỡng cực

c) Vật liệu dẫn đa lớp

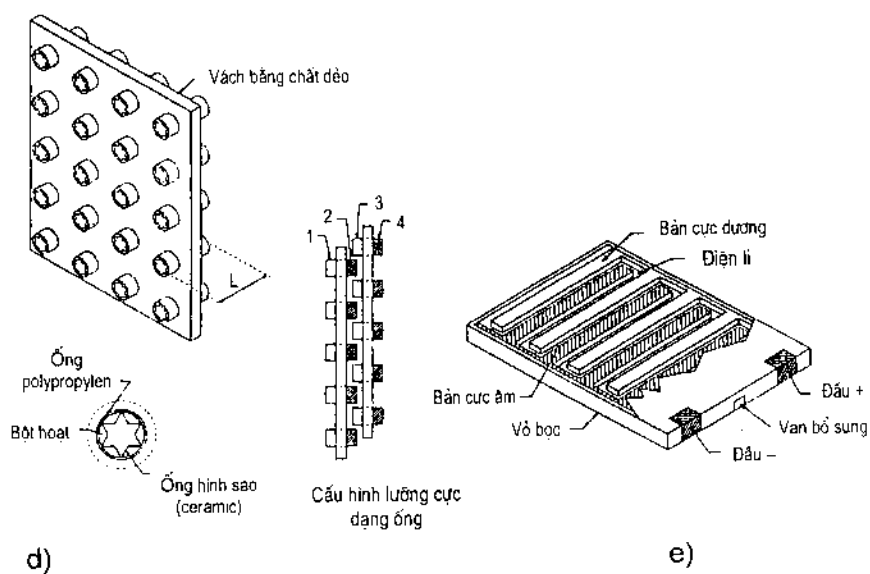
Lớp 1: Pb(96,2) Sb(3) Sn(0,8)

Lớp 2: Pb(98) Sb(1) Sn(1)

Lớp 3: Pb(96,7) Sn(3) Ag(0,3)

Lớp 4: Fe(100)

Lớp 5: Pb(100)



d)

e)

Hình III.7. Thiết kế kiểu lưỡng cực trong ắc quy axit Pb/PbO₂.

Bảng III.4. So sánh giữa thiết kế đơn cực và lưỡng cực của ắc quy axit có cùng điện thế danh định.

Thông số kỹ thuật		Hệ đơn cực	Hệ lưỡng cực
• Công suất	[W]	thấp	cao
• Dung lượng	[Ah]	cao	thấp
• Mật độ năng lượng	[Wh/kg]		
- Chế độ phóng C ₁		20	30
- Chế độ phóng C ₁₀		30	60
• Hiệu suất năng lượng	[%]	~ 70	~ 80
• Sử dụng vật liệu[%]			
- Bột hoạt động điện cực		56	87
- Vật liệu phụ kiện (cầu nối, trụ, sườn)		38	2
- Vỏ bình		6	11

Hai thông số đầu tiên trong bảng III.4 đảo nhau về vị trí liên quan cách bố trí lá cực khác nhau (ở hệ đơn cực truyền thống, trong mỗi ngăn các điện cực mắc song song, giữa các ngăn thì đấu nối tiếp; ở hệ lưỡng cực cách đấu là nối tiếp).

2.3. Ắc quy kiềm Ni/Cd

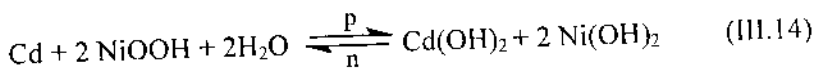
Ắc quy Ni/Cd là một nguồn điện quan trọng sau ắc quy axit vì những đặc tính ưu việt của nó như chỉ số năng lượng riêng, số chu kỳ làm việc còn cao hơn ắc quy axit, song do giá thành chế tạo vì Ni là kim loại đắt tiền, nên đơn giá điện năng trên đơn vị kWh gần như gấp đôi so với ắc quy axit.

Cấu tạo cơ bản của ắc quy Ni/Cd:

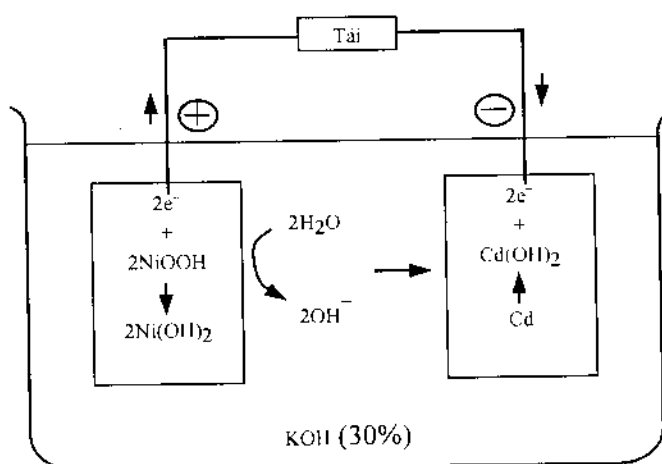


cũng là điển hình cho ắc quy kiềm khác (như Ni/Fe hoặc Ni/Zn).

Quá trình điện cực tổng quát xảy ra trong ắc quy như sau:

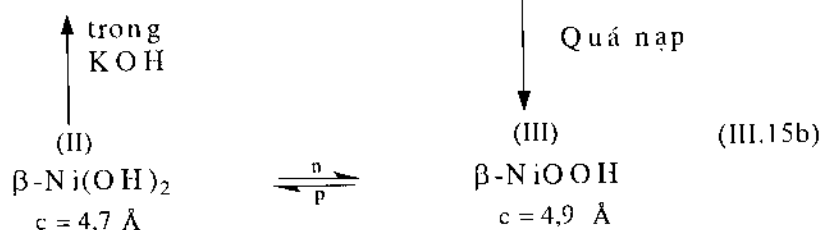


Từ biến thiên năng lượng tự do của quá trình sinh ra sức điện động $E_{\text{m}} = 1,22\text{V}$. Hình III.8 mô tả cơ chế phóng điện của một ắc quy Ni/Cd. Chất hoạt động điện cực đều là dạng hydroxit xấp xỉ được phủ trên sườn dẫn điện bằng kim loại. Trong quá trình chế tạo thường cho thêm phụ gia để tăng độ dẫn (ví dụ như bột Co hoặc Co(OH)_2 cho vào cực dương hoặc phoi Cd vào cực âm).

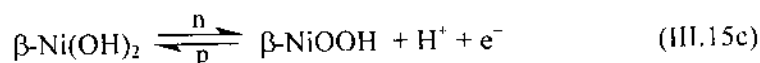


Hình III.8.Ắc quy Ni/Cd.

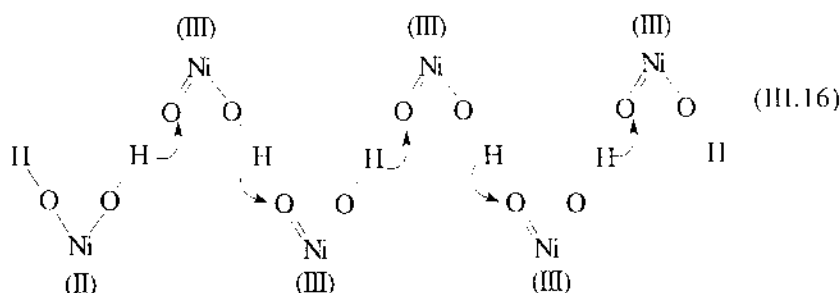
Mặc dầu ắc quy Ni/Cd đã có lịch sử phát triển gần 100 năm, song bản chất điện hóa học của quá trình điện cực vẫn còn cần làm sáng tỏ, đặc biệt là cơ chế hình thành dạng oxihydroxit NiO_2H_x ($2 > x > 0$) của điện cực Ni trong quá trình làm việc. Bode đã đưa ra sơ đồ phản ứng sau đây:



Quá trình biến đổi thù hình diễn ra trong vùng điện thế rất hẹp như giữa: $\alpha \leftrightarrow \gamma$ $0,54 \div 0,57 \text{ V (NHE)}$ và giữa $\beta^{(\text{II})} \leftrightarrow \beta^{(\text{III})}$ tại $0,49 \div 0,54 \text{ V (NHE)}$. Dạng α có hoạt tính điện hóa cao hơn dạng β , song trong môi trường kiềm dạng α kém bền, nên quá trình điện cực phụ thuộc vào dạng β (III.15b) như sau:

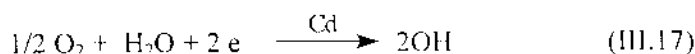


Dạng $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ có cấu trúc tinh thể xếp lớp brucite (kiểu CdI_2), các ion H^+ cài vào xen lớp. Dạng $\beta\text{-NiOOH}$ là dạng cấu trúc khi ion Ni^{2+} thay thế một phần bằng Ni^{3+} và khuyết H^+ , xen lớp được nói rộng bởi hằng số mạng c, cấu trúc này gọi là pyroaurite. Độ dẫn điện từ của $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ($\sigma < 5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) kém hơn $\beta\text{-NiOOH}$ ($\sigma \approx 2,5 \div 5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Tuy nhiên quá trình trao đổi điện tích (chuyển 1 electron và khuếch tán H^+ vào mạng lưới tinh thể) do quá trình chậm khuếch tán của proton quyết định. Cơ chế khuếch tán của H^+ trong pha rắn của β -hydroxit nicken diễn ra theo kiểu dòn toa:



Với hằng số khuếch tán $D_{\text{H}^+} \approx 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{giây}^{-1}$ và mật độ dòng trao đổi điện tích ở điều kiện gần cân bằng xác định được khá lớn: $i_0 \approx 0,1 \div 0,3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, chứng tỏ quá trình khuếch tán H^+ vào mạng tinh thể không phải là khó khăn nếu như cấu trúc xốp của điện cực hydroxit nicken giữ được ổn định, với tuổi thọ làm việc.

Cũng như ắc quy axit, vấn đề quá nạp có thể dẫn đến sự thoát khí. Ngoài kết cấu van thoát khí để khống chế áp suất nội, oxi thoát ra tại điện cực dương có thể được khử hóa tại điện cực âm:



Bột hoạt cực âm được tính toán với một dư lượng nhất định để đảm bảo khi cực dương đã ở vào trạng thái quá nạp, thì điện cực âm vẫn còn nhập nạp để khử hóa oxi. Đó chính là nguyên tắc làm việc của ắc quy kín khí trên cơ sở tái hợp oxi.

Ắc quy Ni/Cd là một ứng cử viên quan trọng cho xe ô tô chạy điện sau ắc quy axit cho mục tiêu trung hạn (tức là khi các nguồn điện mới chưa đủ điều kiện để thương mại hóa). Bảng III.5 trình bày các thông số cơ bản của ắc quy Ni/Cd ở trình độ công nghệ hiện nay và mục tiêu phấn đấu để đáp ứng yêu cầu sắp tới.

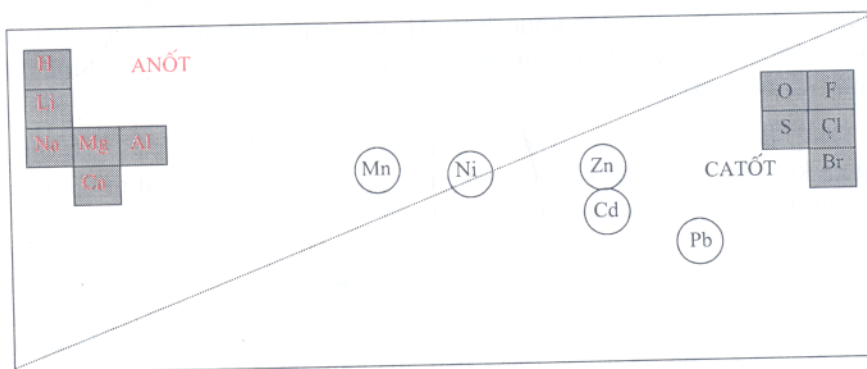
Bảng III.5. Các thông số kỹ thuật của ắc quy Ni/Cd.

Thông số kỹ thuật		Thực tế	Mục tiêu phấn đấu
• Mật độ năng lượng	[Wh/kg]	55-60	80-100
	[Wh/l]	100-130	
• Hiệu suất năng lượng	[%]	75	2000
• Hiệu suất Coulomb	[%]	90	
• Số chu kỳ phóng nạp	[CK]	800-1000	

3. Nguồn điện hóa học mới

Nguồn điện hóa học mới là nguồn điện làm việc trên cơ sở nguyên lý tích trữ và chuyển hóa năng lượng không truyền thống, sử dụng những vật liệu có mật độ tích trữ năng lượng cao, những vật liệu mới mà cấu trúc và tính chất được “thiết kế” chuyên dụng cho nguyên lý tích trữ hoàn toàn mới và với những kết cấu khác hẳn với nguồn điện đã biết cho tới nay.

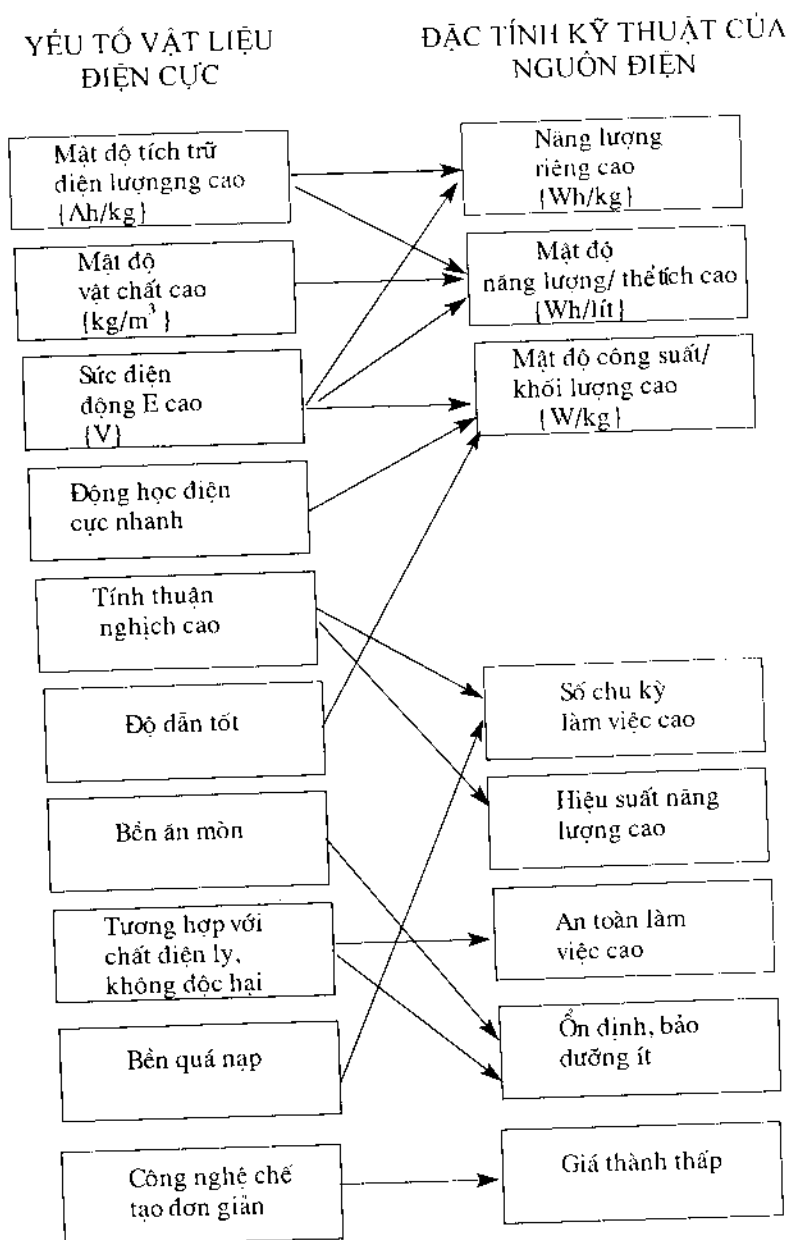
Nói về những vật liệu điện cực có độ hoạt động điện hóa mạnh và mật độ tích trữ điện lượng phải kể đến Li (3860 Ah/kg), Al (2980), Mg (2200), Ca (1340), Na (1170), Zn (820). Đó là những nguyên tố nằm ở góc trên bên trái của bảng tuần hoàn Mendeleev, đáng lý ra sẽ phải là những vật liệu anốt quan trọng để chế tạo nguồn điện (hình III.9). Song do trình độ công nghệ trước đây, người ta cũng mới chỉ sử dụng thành công nhất kim loại Zn, một vật liệu anot có độ hoạt động điện không phải là mạnh nhất.



Hình III.9. Vật liệu điện cực của nguồn điện mới (□) và nguồn điện truyền thống (○) trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev.

Ngược lại, về nguyên tắc có thể dự báo rằng các nguyên tố ở góc trên bên phải của bảng tuần hoàn, cũng như các hợp chất giữa chúng với nhau sẽ là những vật liệu hoạt động điện mạnh về tính chất catot, chẳng hạn như O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , S_8 , SO_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 . Song đáng tiếc phải ghi nhận là trong hơn 100 năm phát triển của nguồn điện truyền

thống lại chỉ có một số ít vật liệu oxit như MnO_2 , PbO_2 , NiO_2H_x , Ag_2O , HgO được thử thách như là vật liệu catot thích hợp.



Hình III. 10. Mối quan hệ giữa vật liệu điện cực và đặc tính kỹ thuật của nguồn điện

Sự phát triển những nguồn điện chất lượng cao đòi hỏi một cuộc cách mạng thật sự cả về vật liệu lẫn công nghệ. Việc định hướng vật liệu và phát huy tối đa các thông số hóa lý của chúng liên quan chặt chẽ tới công nghệ tích trữ và chuyển hóa năng lượng cũng như khả năng thiết kế tối ưu các nguồn điện được mô tả trong sơ đồ hình III.10.

Xu thế phát triển của nguồn điện chất lượng cao là sự tổ hợp 2 nhóm vật liệu nói trên cũng như sử dụng vật liệu mới. Thật vậy, đầu tiên phải nói đến vai trò của các ắc quy khí, sử dụng nhiên liệu H_2 và O_2 như là các tác nhân hoạt động điện cực.

Trong pin nhiên liệu, H_2 cũng như các hợp chất cacbua hydro phản ứng với O_2 trên các điện cực xúc tác, thực hiện chuyển hóa năng lượng thành điện năng. Pin làm việc phụ thuộc vào việc dự trữ và dẫn nhiên liệu liên tục vào reactor điện hóa, nên có thể làm việc liên tục cho đến hàng nghìn giờ. Chính vì vậy pin nhiên liệu được xem như một ứng cử viên thích hợp cho ô tô chạy điện. Trong sự đa dạng về cấu tạo của ắc quy khí có thể kể đến sự phát triển của ắc quy kim loại M/O_2 (như Zn/O_2) và kim loại M /hydrua kim loại MH . Ở trường hợp đầu có thể sử dụng oxit không khí, ở trường hợp dưới lại sử dụng H_2 tích trữ ở dạng hidrua trong một số hợp kim chứa đất hiếm và kim loại chuyển tiếp đặc biệt. Ắc quy M/MH là một ví dụ điển hình sử dụng vật liệu mới làm vật liệu điện cực, trong đó vai trò của cấu trúc quyết định hành vi điện hóa của điện cực. Sự phát triển của ắc quy M/MH nhằm thay thế ắc quy Ni/Cd do sử dụng kim loại Cd độc hại và cũng để đáp ứng nhu cầu của kỹ thuật cao trong tương lai.

Tổ hợp những vật liệu có mật độ tích trữ điện lượng cao như Li/Cl_2 ; Na/S ; $Na/NiCl_2$ đã được thực hiện trong nguồn điện nhiệt độ cao ($100-350^\circ C$). Những tính toán về cân bằng năng lượng cho thấy mặc dầu làm việc ở nhiệt độ cao, song đây là loại nguồn điện có chỉ số năng lượng riêng thuộc loại rất cao. Đánh dấu cho sự đột phá kỹ thuật của việc thiết kế các nguồn điện nhiệt độ cao là sự khám phá ra chất điện ly rắn β -Alumina. Lần đầu tiên có một loại nguồn điện hóa học có kết cấu ngược lại với một ắc quy truyền thống, đó là vật liệu điện cực làm việc ở trạng thái chảy lỏng còn chất điện ly hoạt động như một vách ngăn lại ở thể rắn.

Một trong những tiến bộ quan trọng nhất về sự phát triển của nguồn điện mới ở ngưỡng cửa của thế kỷ 21 có lẽ là công nghệ nguồn điện Lithium. Là một kim loại rất nhẹ ($d = 0,5 \text{ g/cm}^3$), Lithium đồng thời là nguyên tố đứng đầu về hoạt tính điện hóa ($\Delta\Phi^\circ_{Li/Li^+} = -3,01 \text{ V}$) và mật độ tích trữ điện lượng (3860 Ah/kg). Có lẽ vì tính chất hoạt động điện quá mãnh liệt với môi trường điện ly, nên mặc dầu được quan tâm nghiên cứu để chế tạo nguồn điện từ những năm 60, song những tiến bộ vượt bậc về mặt công nghệ chỉ tập trung vào những năm gần đây, đặc biệt là việc chế tạo pin sơ cấp: Pin Li/MnO_2 (có kích cỡ giống pin kiềm Zn/MnO_2 , song có

điện thế làm việc gấp đôi, 3V). Pin Li/FeS₂ (với điện thế 1,5V song dung lượng tích trữ đạt được gấp 4 lần pin kiềm Zn/MnO cùng kích thước). Lần đầu tiên có pin sơ cấp sử dụng vật liệu catot ở dạng hòa tan Li/SO₂; hoặc catot lỏng như ở pin Li/SOCl₂ và Li/SO₂ Cl₂, vừa đạt điện thế định danh cao là 3,6V, vừa có thể thiết kế dung lượng đến hàng trăm Ah cho các mục tiêu quân sự.

3.1. *Ắc quy Ni/Hydrua kim loại MH*

Ở mục 2.3 đã trình bày về ắc quy Ni/Cd, một loại ắc quy kiềm truyền thống. Với những tính năng kỹ thuật khá ưu việt đạt được ở trình độ công nghệ hiện nay, ắc quy Ni/Cd được đánh giá là một nguồn điện quan trọng phục vụ công nghiệp, quốc phòng, đáp ứng các nhu cầu dân dụng. Song có một thực tế là từ những năm 1900 người ta đã biết đến bản chất rất độc hại của Cd. Nếu không được tái chế thì Cd sẽ là nguồn chất thải nguy hiểm gây độc hại cho cây trồng, vật nuôi và ô nhiễm đất. Thật vậy, Cd là một loại chất độc tích tụ, trong cơ thể người có thời gian bán hủy sinh học từ 20-30 năm, cho nên là nguy cơ gây ngộ độc tiềm ẩn đặc biệt ở cơ quan hô hấp, gây hoại tử biểu mô, nếu kéo dài có thể dẫn đến tử vong. Việc thay thế Cd bằng các kim loại khác hoặc bằng vật liệu mới đã được đặt ra ráo riết từ những năm 60. Ít lâu sau người ta đã tổng hợp được họ hợp chất liên kim loại MH làm vật liệu cực âm thay cho Cd, hoạt động theo cơ chế hấp thụ/khử hấp thụ hydro sinh ra trên điện cực Ni (xem phản ứng III.15c) trong quá trình nạp và phóng điện. Ngày nay ắc quy Ni/MH là một ứng cử viên ắc quy kiềm quan trọng có thể thay thế hoàn toàn ắc quy Ni/Cd truyền thống trong thời gian tới.

3.1.1. *Vật liệu tích trữ hydro: Hydrua kim loại*

Ta đã từng biết một số kim loại có khả năng hấp thụ một lượng lớn hydro và tích trữ trong thể tích của mình điển hình như Pd có khả năng hấp thụ ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển một lượng hydro khoảng 1000 lần thể tích của chính kim loại. Một số kim loại khác có khả năng hấp thụ hydro thấp hơn, ví dụ Raney-Nicken, một dạng nicken xốp được điều chế cho mục tiêu xúc tác có khả năng nhận 0,25 nguyên tử H/1 nguyên tử Ni. Kim loại Titan ở nhiệt độ cao, có khả năng hấp thụ hydro trong thể tích và tích trữ ở dạng hydrua TiH₂.

Các kim loại có khả năng tạo hydrua (MH) thường ở nhóm IIIa, IVa, Va; các kim loại 4f và 5f và một số kim loại chuyển tiếp như đã nói ở trên, tạo thành một họ vật liệu lớn. Tuy nhiên để đáp ứng tính chất của vật liệu điện cực nguồn điện người ta chú ý đến họ các hợp chất liên kim loại hai hay nhiều nguyên tố như TiFe (họ AB); ZrN₂ (họ AB₂); LaNi₅ (họ AB₅) hoặc họ vật liệu AB_x (bảng III.6). Nguyên tố tham gia họ vật liệu này,

gồm A thường là 1 nguyên tố đất hiếm hoặc Mischmetal (hỗn hợp kim loại đất hiếm chủ yếu giàu La hay giàu Ce), B là kim loại chuyển tiếp (kim loại 3d); x là độ hợp thức hoặc không hợp thức. Phương pháp điều chế các hợp vật liệu có hoạt tính hydro (dễ hấp thụ/khử hấp thụ) được thực hiện bằng cách thay thế dần cả A lẫn B sao cho giữ nguyên khung cấu trúc và hợp thức, chỉ thay đổi độ bền liên kết M-H mong muốn.

Bảng III.6. Hợp chất liên kim loại tích trữ hydro.

AB	AB ₂	AB ₅	AB _x (đa nguyên tố)
Ti Fe	La Ni ₂	La Ni ₅	La Ni ₄ Co ₁
Ti Ni	Y Ni ₂	LaCo ₅	La Ni ₃ Co ₂
Pd Ni	Ce Ni ₂	SmCo ₅	La Ni _{2,5} Co _{2,5}
	Zr Ni ₂		
	Ni Ti ₂		La Ni _{2,5} Co _{2,4} Si _{0,1}
	Ni Mg ₂		La Ni ₂ Co ₃ Si _{0,1}
			La _{0,8} Nd _{0,2} Ni _{2,5} Co _{2,4} Si _{0,1}
			La _{0,8} Nd _{0,2} Ni _{2,5} Co _{2,3} Mo _{0,1} Si _{0,1}
			 $\underbrace{\hspace{2cm}}$ Rm $\underbrace{\hspace{2cm}}$ Ni_{5-x} $\underbrace{\hspace{2cm}}$ M_x
			Rm=nguyên tố đất hiếm; Mischmetal
			M = kim loại chuyển tiếp

Vai trò của các nguyên tố thế có ý nghĩa khác nhau trong việc tạo ra những tính chất hóa lý mới vì vậy được lựa chọn kỹ càng.

Phương pháp điều chế hợp chất kim loại cho vật liệu điện cực thường đi từ công nghệ luyện kim (nấu luyện các nguyên tố kim loại trong lò hồ quang hoặc lò cao tần; đôi khi bằng phương pháp cơ luyện kim). Sau khi thu được ở dạng khối đúc, người ta có thể phân rã vật liệu thành dạng hạt cỡ µm nhờ công nghệ hoạt hóa hydro HD (Hydrogen Decrepitation) hoặc HDDR (Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination).

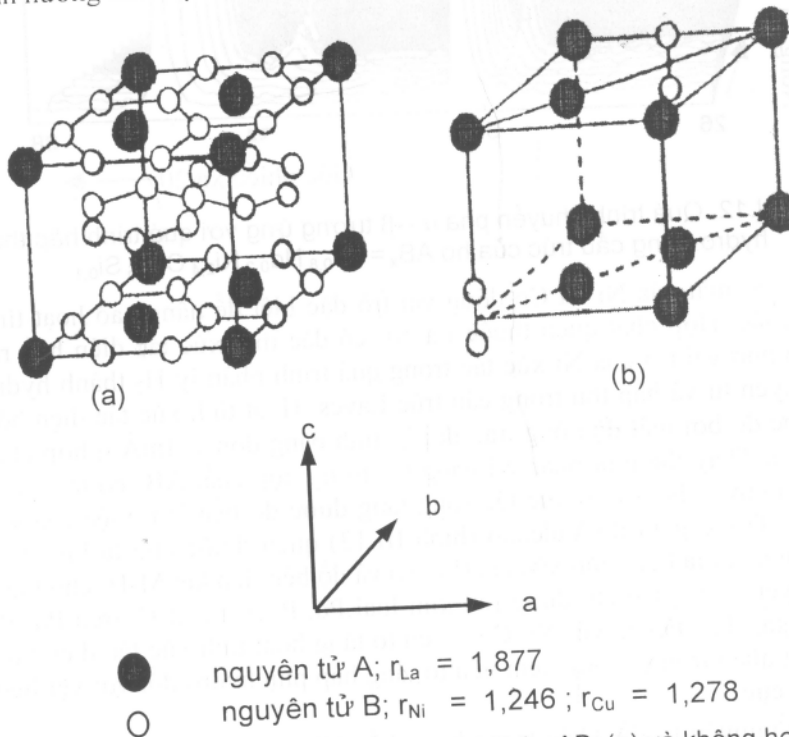
Gần đây, người ta có thể tổng hợp hợp chất AB_x bằng phương pháp hoàn nguyên hóa học đi từ oxit đất hiếm và oxit kim loại chuyển tiếp.

Thực ra, việc thay thế riêng phần các nguyên tố sẽ làm thay đổi thành phần hóa học (hợp thức → không hợp thức), đồng thời gây ra độ mất trật tự nhất định trong cấu trúc (ở mức độ kích thước nguyên tử ~ 10÷100 nm). Song với trạng thái giả bền nhiệt động này, sẽ cải thiện khả năng hấp

thụ hydro mà không làm ảnh hưởng đến độ bền kích thước của vật liệu điện cực.

Cấu trúc tinh thể của hợp chất AB_x thường là cấu trúc Laves dạng lập phương tâm khối C15 hoặc lục giác C14.

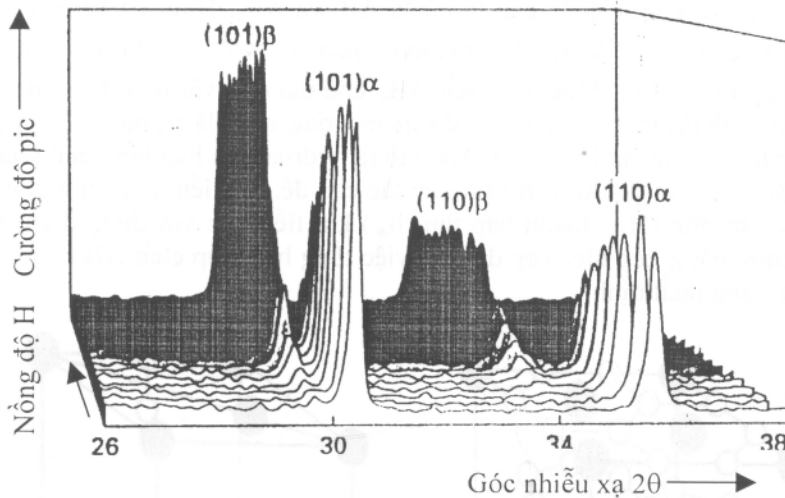
Hình III.11 giới thiệu cấu trúc của AB_5 và AB_x . Hình III.12 trình bày phổ tia X “in situ” khảo sát sự chuyển pha $\alpha \rightleftharpoons \beta$ khi một vật liệu AB_x hấp thụ hydro. Một hợp chất AB_x chế tạo cho vật liệu điện cực cần đáp ứng nhiều tính chất, trong đó quan trọng nhất là trong thể tích pha phải hấp thụ cực đại hydro (H_{ab}) để tạo ra hydrua kim loại bền, mặt khác ở bề mặt pha phải có độ hoạt tính xúc tác cao để xúc tiến quá trình chuyển hydro hấp phụ (H_{ad}) thành hấp thụ (h_{ab}) khi tiếp xúc với dung dịch. Với một chức năng kép như vậy đòi hỏi việc tổng hợp hợp chất AB có những định hướng nhất định:



Hình III.11: Cấu trúc tinh thể của hợp hợp thức AB_5 (a) và không hợp thức AB_x (b). Trong cấu trúc (b) vị trí của A được thế bởi một cặp nguyên tử B theo trục c.

- Chẳng hạn để tăng khả năng hấp phụ hydro, các nguyên tử tham gia AB_x có tác dụng điều chỉnh độ bền liên kết giữa kim loại (M) và hydro (H). Độ bền liên kết M-H được đo bằng ΔH_{sinh} . Với ΔH_{sinh} càng lớn, có

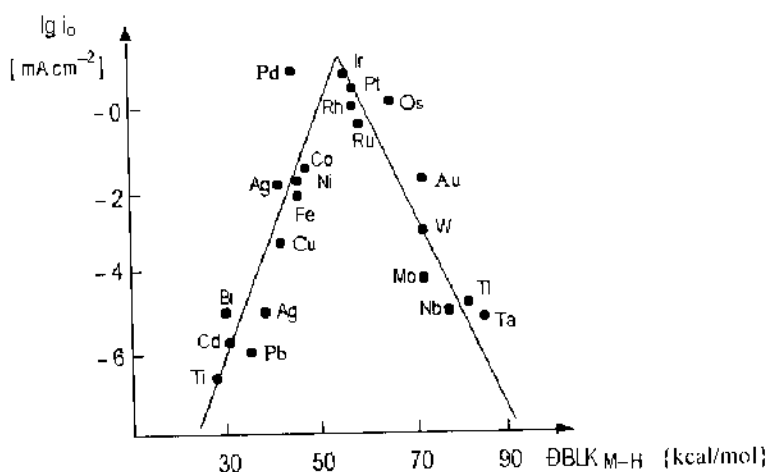
nghĩa hydrua kim loại MH ở dạng muối bền vững ($\Delta H_{\text{muối}} \approx 30-40$ kcal/mol H_2), song hoạt tính giải phóng H_2 lại kém không thuận lợi đối với vật liệu điện cực. Độ bền liên kết M-H thích hợp cho vật liệu điện cực cỡ 6...12 kcal/mol H_2 .



Hình III.12. Quá trình chuyển pha $\alpha \rightarrow \beta$ tương ứng với quá trình hấp thụ hydro trong cấu trúc của họ $AB_x = La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{2,4}Co_{2,5}Si_{0,1}$.

- Sự có mặt của Ni và Co đóng vai trò đặc biệt để nâng cao hoạt tính xúc tác. Hợp chất quen thuộc $LaNi_5$ có đặc tính xúc tác điện hóa rất cao nhờ vai trò của Ni xúc tác trong quá trình phân ly H_2 thành hydro nguyên tử và hấp thụ trong cấu trúc Laves. Hoạt tính xúc tác điện hóa được đo bởi mật độ dòng trao đổi i_0 , tính bằng đơn vị [mA/g hợp chất AB_x]. Thay thế một phần Ni bằng Co trong hợp chất AB_x có tác dụng giữ nguyên hoạt tính xúc tác song tăng được độ bền làm việc của vật liệu. Trong giản đồ Vulcano (hình III.13) quen thuộc cho ta biết mối quan hệ giữa hoạt tính xúc tác ($\log i_0$) và độ bền liên kết M-H, cho thấy nguyên tố Ni, Co chỉ đứng sau kim loại Pd, Pt (i_0 thoát H_2 trên Pd, Pt cao gấp 170 lần so với Ni, Co). Yếu tố tăng hoạt tính xúc tác điện hóa cũng quan trọng không kém yếu tố tăng hấp phụ hydro đối với vật liệu điện cực.
- Các nguyên tố thế khác trong hợp chất AB_x như Cr, Mo, W... có tác dụng tăng độ bền ăn mòn. Như ta biết ắc quy Ni/Cd cổ điển thường làm việc môi trường kiềm đậm đặc. Quá trình điện cực tương ứng với sự phóng và nạp điện diễn ra dưới dạng phản ứng oxi hóa và khử. Bản chất dẫn điện của điện cực dao động giữa 2 trạng thái kim loại và oxit kim loại. Đây là một nhược điểm quan trọng của ắc quy kiềm Ni/Cd.

Khi thay thế điện cực Cd bằng vật liệu hydrua kim loại MH, phản ứng điện cực ở đây là quá trình cài và khử cài hydro ở mạng lưới tinh thể của hợp chất liên kim loại.



Hình III.13. Đồ thị Vulcano

Độ dẫn điện từ giữa trạng thái nạp và phóng điện của điện cực MH gần như thay đổi không đáng kể, không có hiện tượng tiêu tán năng lượng vì vẫn là bản chất kim loại. Tuy nhiên để tăng độ bền oxy hóa, thì những nguyên tố thể Cr, Mo, W có tác dụng nâng cao độ bền ăn mòn trong những môi trường xâm thực mạnh.

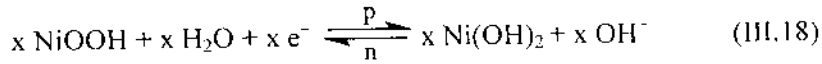
Vật liệu tích trữ hydro họ AB_x là một điển hình đặc trưng cho vật liệu mới, đòi hỏi yêu cầu cao về tính chất nhiều mặt như dung lượng tích trữ, độ ổn định sau nhiều chu kỳ làm việc, các hoạt tính liên quan đến trạng thái bề mặt, độ dẫn điện v.v.. phụ thuộc quyết định vào công nghệ tổng hợp theo kiểu thiết kế mà cả về thành phần lẫn cấu trúc của vật liệu được kiểm soát chặt chẽ.

3.1.2. Mô hình làm việc của ắc quy Ni/MH kín khí

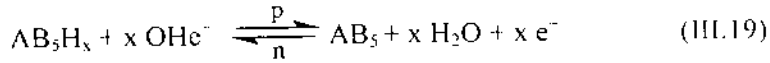
Mô hình làm việc của ắc quy Ni/MH rất giống ắc quy kiềm Ni/Cd đã trình bày ở mục 2.3, chỉ khác điện cực Cd thay bằng vật liệu AB₅, khi tích trữ hydro tạo thành hợp chất hydrua AB₅H_x, ký hiệu khái quát MH. Hình III.14 trình bày mô hình cấu tạo cơ bản gồm 2 loại bản cực Ni/NiOOH và AB₅; được cách điện bởi lá cách làm việc trong môi trường dung dịch KOH đậm đặc (6 M).

Phản ứng điện hóa xảy ra trên điện cực dương Ni/NiOOH và điện cực âm AB₅ tương ứng với quá trình phóng điện (p) và nạp điện (n) khái quát như sau:

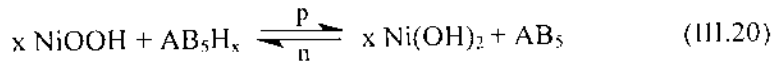
Cực dương:



Cực âm:

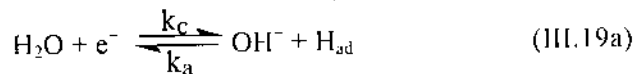


Tổng quát:

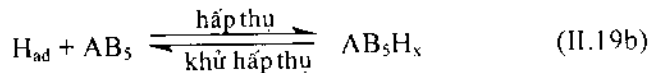


Từ phản ứng tổng quát (III.20) xảy ra trong ắc qui xét theo chiều phóng (p), chẳng hạn, ta thấy đồng thời với quá trình trao đổi electron, Ni^{III} được khử thành Ni^{II} và hydro hấp thụ H_{ab} do AB₅H_x phân ly được cài vào cấu trúc xen lớp NiOOH. Khi nạp điện (n) quá trình xảy ra theo chiều ngược lại. Các ion OH⁻ chỉ làm nhiệm vụ dẫn điện, vận chuyển từ điện cực này sang điện cực kia hoặc ngược lại không bị tiêu thụ khi làm việc.

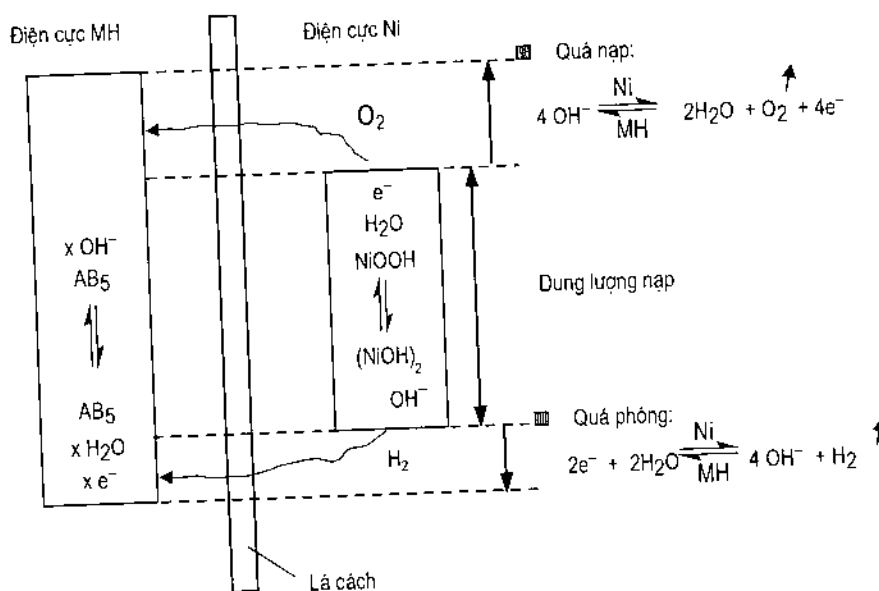
Tuy nhiên để hiểu rõ hơn bản chất của mô hình làm việc, ta cần khảo sát chi tiết hơn về mặt cơ chế của quá trình điện cực, xem xét xem giai đoạn nào có thể ảnh hưởng và quyết định đến động học điện hóa. Thật vậy, để khảo sát động học ta giới hạn ở hai giai đoạn quan trọng nhất quyết định tốc độ của quá trình trao đổi điện tích tại liên bề mặt điện cực | dung dịch. Đó là:



Phản ứng (III.19a) xảy ra với các k_c và k_a lần lượt là hằng số tốc độ tương ứng với chiều catot (c) hoặc anot (a), và H_{ad} là nguyên tử hydro ở trạng thái hấp phụ trên bề mặt pha rắn điện cực (AB₅) trước khi hấp thụ vào thể tích pha tạo thành hydrua (AB₅H_x):



Phản ứng (III.19b) liên quan đến hấp thụ và khử hấp thụ hydro nguyên tử trong pha rắn AB_5 được thực hiện ở dạng chuyển pha ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) thuận nghịch như đã nói ở trên. Tuy nhiên quá trình (III.19b) được kiểm soát bởi quá trình (III.19a) sao cho H_{ad} sinh ra không xảy ra sự tái hợp ($2 H_{ad} \rightarrow H_2 \uparrow$) và thoát khí hydro.



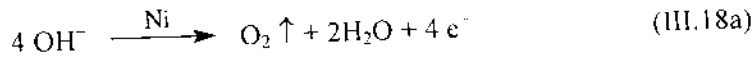
Hình III.14. Mô hình làm việc của ắc quy Ni/MH kín khí.

Bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X "in situ" cho phép ta khảo sát diễn biến của sự chuyển pha $\alpha \rightleftharpoons \beta$ trong quá trình hấp thụ và giải hấp thụ trong pha rắn AB_5H_x với x là nồng độ hydro cân bằng trong thể tích pha (hình III.12).

Dễ dàng thấy rằng cân bằng hấp thụ / giải hấp thụ (III.21b) phụ thuộc vào áp suất riêng phần hydro nằm cân bằng với hệ điện cực. Thật vậy, khi P_{H_2} càng tăng thì nồng độ hydro hấp thụ trong cấu trúc AB_5 càng tăng và tuân theo đường cong hấp thụ đẳng nhiệt (hình III.15). Tuy nhiên ở điều kiện làm việc của một ắc quy kín khí ($P_{H_2} = 0,1 \dots 1$ atm), theo đường cong đẳng nhiệt thì tỷ số H: AB_5 có thể đạt đến giá trị 5.

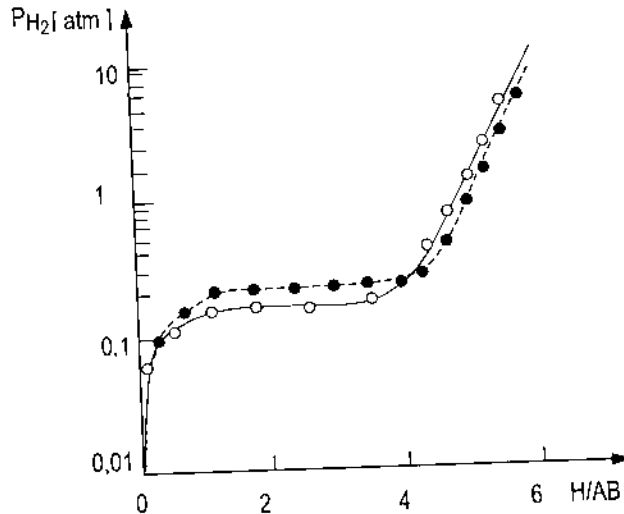
Bên cạnh các quá trình điện cực cơ bản (III.18), (III.19) hoặc ở dạng tổng quát là (III.20), còn có các quá trình phụ xảy ra không thể bỏ qua đó là *hiện tượng tự phóng* dẫn đến sự suy giảm dung lượng ngay cả trong

điều kiện hồ mạch. Chẳng hạn ở điện cực dương, bên cạnh phản ứng điện cực cơ bản (III.18) còn có phản ứng phụ thoát O_2 :



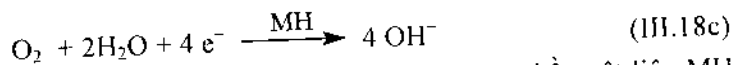
Có 2 nguyên nhân dẫn đến sự thoát O_2 :

- Trong điều kiện hồ mạch, Ni^{III} kém bền nhiệt động trong điện cực $Ni/NiOOH$ được khử bởi OH^- và sinh O_2 .
- Trong điều kiện quá nạp, OH^- bị oxi hóa thành O_2 (hình III.14).



Hình III.15: Đẳng nhiệt hấp thụ (○) và giải hấp thụ (●) của hợp chất $AB_x = La_{0,8} Nd_{0,2} Ni_{2,4} Co_{2,5} Si_{0,1}$.

Sự thoát khí không chỉ gây ra sự sụt dung lượng, mà còn tiêu hao chất điện ly và gây ra sự không an toàn làm việc cho ác quy kín khí. Biện pháp khắc phục ở đây là người ta thiết kế điện cực MH có dung lượng lớn hơn điện cực Ni (hình III.14) và tạo điều kiện để oxi khuếch tán sang điện cực MH để chuyển hóa trở lại thành OH^- :



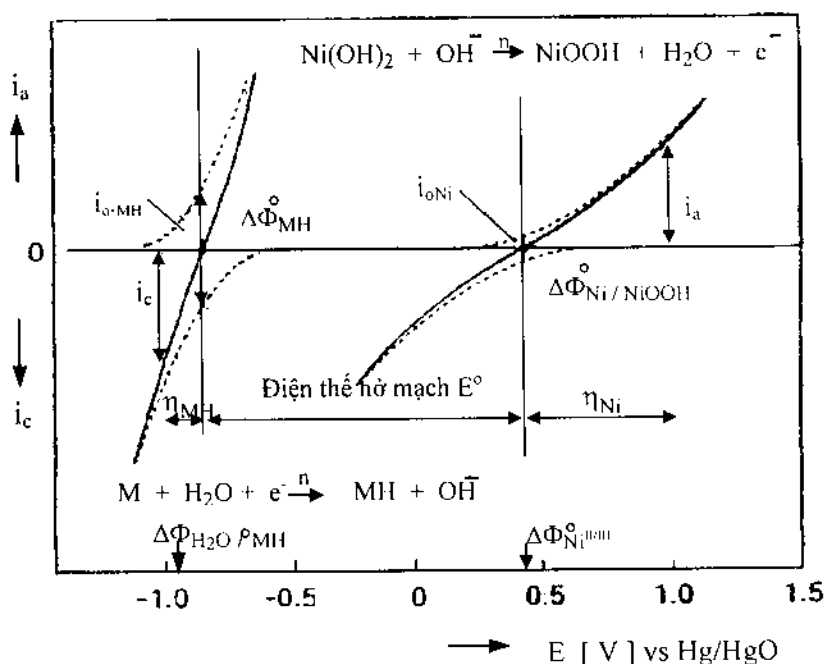
Còn ở điện cực âm có quá trình thoát hydro do một phần vật liệu MH bị phân hủy thành:



Điều chỉnh áp suất riêng phần thích hợp của H_2 cũng như tái tiêu thụ oxi thoát ra là những giải pháp thiết kế quan trọng trong nguyên lý làm việc của ắc quy Ni/MH kín khí.

3.1.3. Quan hệ điện thế và dòng điện

Quan hệ giữa điện thế và dòng điện của quá trình điện cực xảy ra trên điện cực MH và Ni riêng rẽ và tổng quát được biểu diễn trên đồ thị hình III.16 trong trường hợp nạp điện. Trong khi điện thế điện cực cân bằng của điện cực Ni là $\Delta\Phi^\circ_{Ni/NiOOH} = +439 \text{ mV}$ so với Hg/HgO (6N KOH), thì điện thế điện cực cân bằng của MH phụ thuộc vào nồng độ hydro hấp thụ và trạng thái tạo thành hydrua. Giá trị $\Delta\Phi^\circ_{MH}$ thiết lập trong khoảng $-930 \div -860 \text{ mV}$ so với Hg/HgO tương ứng. Do đó điện thế hở mạch của ắc quy Ni/MH có thể đạt giá trị 1,3 V giống như ắc quy Ni/Cd.



Hình III.16: Quan hệ điện thế - dòng điện của quá trình điện cực Ni/NiOOH và MH ở điều kiện nạp điện.

Đồ thị hình III.16 cho thấy hành vi phân cực khác nhau của điện cực Ni/NiOOH và điện cực MH khi nạp điện: Trước hết mật độ dòng trao đổi i_0 của điện cực MH lớn hơn rất nhiều lần so với điện cực Ni/NiOOH do độ phân cực của điện cực MH khá lý tưởng. Thật vậy, khi nạp với dòng ngoài có độ lớn $i_{c(MH)} = i_a(Ni/NiOOH)$ thì quá thế nạp $\eta_{(MH)} \ll \eta_{(Ni/NiOOH)}$, đó cũng là

lý do tại sao phải đặc biệt chú ý đến hiện tượng quá nạp trên điện cực Ni/NiOOH. Hành vi phân cực lý tưởng của điện cực MH liên quan đến bản chất dẫn điện có tính kim loại không đổi của hợp chất AB ngay cả ở trạng thái hấp thụ hydro. Ngược lại ở điện cực Ni/NiOOH độ dẫn giảm khi Ni(OH)₂ chuyển thành NiOOH, gây ra quá thế trở kháng. Dưới đây ta sẽ đi sâu thêm về bản chất nhiệt động và động học của quan hệ phụ thuộc về điện thế và mật độ dòng.

Điện thế cân bằng $\Delta\Phi^\circ(\text{MH})$ của điện cực MH phụ thuộc vào áp suất riêng phần của hydro nằm cân bằng với pha hydrua MII thông qua quan hệ nhiệt động sau đây:

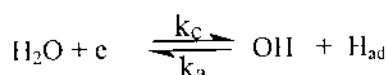
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = RT \ln p_{\text{H}_2} \quad (\text{III.21})$$

Trong công thức trên ΔH là nhiệt sinh tạo thành hydrua, đặc trưng cho độ bền liên kết M-H. Vì đại lượng $T \cdot \Delta S \ll \Delta H$, nên biến thiên năng lượng tự do của quá trình tạo thành hydrua quyết định bởi giá trị ΔH . Như ta đã biết $\Delta G = -nF\Delta\Phi^\circ$, nên suy ra:

$$\Delta\Phi^\circ(\text{MH}) = - \frac{RT}{nF} \ln p_{\text{H}_2} \quad (\text{III.22})$$

Bằng phép đo thế điện cực cân bằng $\Delta\Phi^\circ_{\text{MH}}$ cho phép xác định áp suất riêng phần hydro nằm cân bằng với pha hydrua.

Trở lại phản ứng chuyển điện tích cơ bản (III.19a) của điện cực MH:



Vận dụng quan hệ Butler-Volmer đã biết, ta có thể thiết lập phương trình động học cơ bản liên quan đến điện thế $\Delta\Phi^\circ$ của điện cực MII ở điều kiện cân bằng:

$$\Delta\Phi^\circ_{\text{MH}} = \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{k_c (1-\theta) a_{\text{H}_2\text{O}}^z}{k_a \theta^x a_{\text{OH}^-}^y} \right\} \quad (\text{III.23})$$

và mật độ dòng trao đổi $i_{0(\text{MH})}$:

$$i_{0(\text{MH})} = F \cdot k_a^{(1-\alpha)} k_c^\alpha \theta^{x(1-\alpha)} (1-\theta)^\sigma a_{\text{OH}^-}^{y(1-\alpha)} a_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha z} \quad (\text{III.24})$$

Trong quan hệ nói trên, ngoài những đại lượng đã biết ta có θ độ che phủ bề mặt do H_{ad} ; α là hệ số chuyển; x, y, z là bậc phản ứng của $\text{H}_{\text{ad}}, \text{OH}^-$ và H_2O . Phương trình (III.23) và (III.24) trở nên đơn giản vì trong môi trường điện ly kiềm đậm đặc của ắc quy Ni/MH, có thể xem a_{OH^-} và $a_{\text{H}_2\text{O}}$ là const.

Mật độ dòng trao đổi i_0 là thước đo độ hoạt động điện của vật liệu điện cực, đơn vị đo ở đây là [mA/g]. Thật vậy, trong trường hợp vật liệu tích trữ hydro, độ hoạt động điện phản ánh chung tính chất tạo thành hydrua trong thể tích pha như ở biên hạt và ở liên bề mặt pha rắn/dung dịch điện ly.

Tuy nhiên trong công nghệ tích trữ năng lượng thì đối với một vật liệu điện cực đại lượng có ý nghĩa thực tiễn là dung lượng C tính bằng [mAh/g] và độ bền chu kỳ S tính bằng [%] như sau:

$$S = \frac{C_n (\text{chu kỳ thứ } n)}{C_0 (\text{chu kỳ đầu tiên})} \quad (\text{III.25})$$

Chẳng hạn, vật liệu LaNi_5 có dung lượng tích trữ ban đầu khá cao khoảng 360 mAh/g ($i_p = 460$ mA/g). Sau 400 chu kỳ phóng/ nạp, dung lượng chỉ còn 12%, có nghĩa là $S(400) = 12\%$. Những vật liệu đa nguyên tố họ AB_x (xem bảng III.7) là những vật liệu được tổng hợp theo mục tiêu vừa có dung lượng tích trữ cao và vừa có độ bền chu kỳ cao.

Bảng III.7. Một vài thông số vật liệu điện cực của AB_x .

Vật liệu	$i_0, 180 \text{ cm}^2$ [mA/g]	C_0 [mAh/g]	$S(400)$ [%]
• Họ AB_5 $\text{La}_{0,8} \text{Nd}_{0,2} \text{Ni}_{2,5} \text{Co}_{2,4} \text{Si}_{0,1}$ $\text{RE}_{0,7} \text{RE}'_{0,3} \text{Ni}_{3,3} \text{Co}_{0,2} \text{Cu}_{0,8} \text{Al}_{0,7}$ $\text{Mm Ni}_{3,5} \text{Co}_{0,8} \text{Mn}_{0,4} \text{Al}_{0,3}$	190 - -	293 270	86 21 (S_{800}) 40 (S_{800})
• Họ $\text{AB}_{5,6}$ $\text{La}_{0,8} \text{Nd}_{0,2} \text{Ni}_{3,0} \text{Co}_{2,4} \text{Si}_{0,1}$ - nt - nguội nhanh $\text{La}_{0,8} \text{Nd}_{0,2} \text{Ni}_{2,9} \text{Co}_{2,4} \text{Mo}_{0,1} \text{Si}_{0,1}$	287 339 588	270 276 285	88 84 90
• Họ vật liệu mới (Ovenics) $\text{V}_{15} \text{Ti}_{15} \text{Zr}_{20} \text{Ni}_{28} \text{Co}_5 \text{Mn}_6 \text{Cr}_5 \text{Fe}_6$	-	400-600	-

Bảng III.7 cho thấy nhiều họ vật liệu mới đang phát triển có cả hợp chất liên kim loại $\text{AB}_{5,5}$ và hợp kim đa pha đa nguyên tố như Ovenics. Dung lượng tích trữ ngày càng cao hơn.

3.1.4. Chỗ đứng hiện nay và sự phát triển của ắc quy Ni/MH

Nguồn điện Ni/MH đang từng bước hoàn thiện công nghệ để thương mại hóa sản phẩm. Trên thị trường đã có mặt sản phẩm dung lượng nhỏ (~ 1 Ah) sử dụng cho phương tiện điện tử xách tay. Để có thể thay thế được ắc quy Ni/Cd trong tương lai gần, ba cụm sản phẩm sau đây sẽ được thương mại hóa:

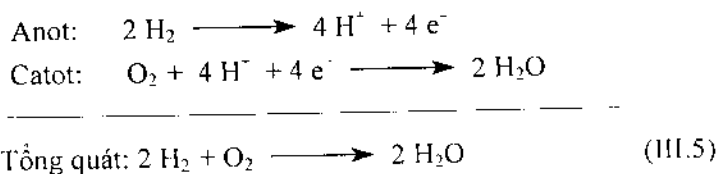
- Nguồn điện Ni/MH dung lượng $1 \div 5\text{Ah}$.
- Nguồn điện Ni/MH dung lượng $50 \div 250\text{Ah}$, mật độ năng lượng nâng từ $60 \div 80\text{ Wh/kg}$; số chu kỳ làm việc từ $500 \div 1000\text{ CK}$ hoặc hơn nữa tùy thuộc vào độ sâu phóng điện.
- Hệ thống ghép nối thành modul có điện áp cao $180 \div 320\text{V}/10 \div 20\text{ kWh}$ sử dụng cho ô tô điện sau năm 2003.

Định hướng sử dụng cho ô tô chạy điện ắc quy là xu thế phát triển của tất cả các nguồn điện mới, trong đó có ắc quy Ni/MH. Thật vậy các thông số kỹ thuật cơ bản như mật độ năng lượng (Wh/kg) phải đáp ứng quãng đường di chuyển trung bình $100 \div 150\text{ km}$. Thông số về công suất riêng (W/kg) phải đáp ứng sự khởi động (tăng tốc từ $0 \rightarrow 100\text{ km/h}$ trong vòng vài chục giây) cũng như duy trì tốc độ trung bình $50 \div 100\text{ km/h}$ trong suốt quãng đường. Thể tích chiếm chỗ của nguồn điện không được ảnh hưởng đến bố trí tiện nghi trong xe; khối lượng của nguồn điện cần chiếm tỷ lệ nhỏ trong tải trọng. Thời gian nạp lại ắc quy sau quãng đường di chuyển định mức phải ngắn (vài giờ). Hãng ắc quy Ovonic (Mỹ) là một trong các hãng đang đi đầu trong quá trình thương mại hóa loại ắc quy Ni/MH cho ô tô chạy điện nhờ thành tựu nghiên cứu có tính chất đột phá trong lĩnh vực vật liệu tích trữ hydro và phản đầu giảm giá thành.

3.2. Pin nhiên liệu

3.2.1. Đại cương

Trong phần trình bày về nguyên lý tích trữ và biến đổi năng lượng hóa học thành điện năng, ta đã sơ bộ giới thiệu đến ý tưởng chế tạo loại máy phát điện bằng con đường điện hóa do W. Grove đề xuất 1839. Như hình III.3 đã mô tả nguyên lý và cấu tạo làm việc của pin nhiên liệu. Với phản ứng điện cực xảy ra ở anot và catot riêng rẽ:



Người ta có thể thực hiện quá trình chuyển hóa năng lượng trong một tế bào điện hóa giống như quá trình đốt cháy nhiên liệu trong các động cơ đốt trong, tuy nhiên với hiệu suất cao gần như lý tưởng.

Biến thiên năng lượng tự do của quá trình (III.5) ở điều kiện tiêu chuẩn là $\Delta G^\circ = -228,72\text{ kJ/mol}$. Theo quan hệ (III.1) $\Delta G^\circ = -n.F.E^\circ$ thì sức điện động E° của pin nhiên liệu ở điều kiện cân bằng là $1,23\text{ V}$.

Tên gọi pin nhiên liệu (cho ý nghĩa fuel cell) có thể dẫn đến sự nhầm lẫn về bản chất vì pin là nguồn điện chỉ làm việc một lần. Thực ra ở trường hợp này là một máy phát điện hóa có thể làm việc liên tục chừng nào không ngừng cung cấp nhiên liệu cho tế bào điện hóa. Ý tưởng của W. Grove đã thu hút sự nghiên cứu của nhiều nhà khoa học tên tuổi như W. Ostwald, W. Nernst... Song phải gần 100 năm sau (~ 1932) F. T. Bacon mới là người đầu tiên thiết kế thành công một pin nhiên liệu hữu hiệu làm việc ở nhiệt độ 200-240°C, áp suất 30-40 atm trên cơ sở dùng các điện cực xúc tác quý hiếm. Vì giá thành còn quá đắt cho nên mãi đến thập kỷ 60 lần đầu tiên mới tìm thấy được ứng dụng thực tiễn, đó là một nguồn điện hóa duy nhất thích hợp dùng song song với pin mặt trời trong chu trình kín vừa cung cấp điện năng vừa tái tổng hợp nước sinh hoạt trên các con tàu vũ trụ. Tuy nhiên quá trình thương mại hóa các pin nhiên liệu cho mục tiêu dân dụng thì lại diễn ra khá chậm chạp vì chưa có được những đột phá kỹ thuật đáng kể để giảm giá thành.

Chỉ sau cuộc khủng hoảng về dầu mỏ (1973) mới đánh dấu sự phát triển của pin nhiên liệu ở những đỉnh cao mới về kỹ thuật. Sau đó nhiều thể loại pin nhiên liệu đã ra đời, nhiều sản phẩm prototyp đã được thiết kế chế thử với dải công suất từ 200 kW đến 11 MW trong thời gian từ 1980 - 1990.

Từ một trạm phát điện pin nhiên liệu đầu tiên trên cơ sở hệ PAFC (phosphoric acid fuel cell) công suất 200 kW đến nay đã có 130 trạm phát điện pin nhiên liệu kiểu PC 25TM (precommercial pilot plant) trên toàn thế giới, hoạt động liên tục nhiều năm với giá thành điện năng tương đương điện lưới và năm 1992 cũng là năm đánh dấu lần đầu tiên khởi động một máy phát pin nhiên liệu lớn nhất với công suất 11 MW ở Nhật Bản. Triển vọng sử dụng của pin nhiên liệu cho mục tiêu dân sự sẽ rất đa dạng và phong phú chừng nào giải được những bài toán kỹ thuật tồn đọng lâu nay điển hình như vấn đề xúc tác điện hóa, vật liệu bền nhiệt độ, nhiên liệu chứa hydro dễ sử dụng ...

3.2.2. Một vài cơ sở nhiệt động điện hóa

Về mặt lý thuyết có thể chứng minh được rằng hiệu suất chuyển hóa năng lượng bằng con đường pin nhiên liệu có thể đạt ~ 100%. Thật vậy, nếu so sánh với việc sử dụng nhiên liệu qua con đường máy nhiệt, thì hiệu suất cực đại ở đây bị giới hạn chủ yếu bởi định lý Carnot:

$$\eta_{\text{nhiệt}} = \frac{A}{Q_n} = \frac{T_n - T_l}{T_n} \quad (\text{III.26})$$

(A = công; Q_n = nhiệt của nguồn nóng; T_n = nhiệt độ của nguồn nóng; T_l = nhiệt độ của nguồn lạnh).

Hiệu suất cực đại thực tế phổ biến dưới 30%.

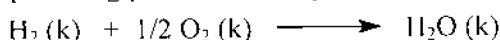
Bằng con đường pin nhiên liệu, hóa năng được biến đổi trực tiếp thành điện năng, nên công thu được là công hữu ích cực đại $A'_{\max} = -\Delta G = nFE$ và nhiệt phản ứng $Q_p = -\Delta H$.

Thay vào (III.26) ta có quan hệ đã giới thiệu trước đây (III.7):

$$\eta = \frac{A'_{\max}}{Q_p} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}$$

Thông thường thì giá trị của ΔG gần bằng ΔH nên dễ dàng thấy được hiệu suất ở điều kiện lý tưởng có thể đạt xấp xỉ 100% (hơn thế nữa còn có cả ngoại lệ $\Delta G > \Delta H$ như trong trường hợp oxi hóa điện hóa C thành CO, hiệu suất >100%).

Áp dụng cho phản ứng pin nhiên liệu hydro - oxi:



Ta có những thông số nhiệt động cơ bản sau đây ở $T = 298\text{K}$:

$$\Delta G^\circ = -228,72 \text{ kJ/mol}; \Delta H^\circ = -241,95 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta S^\circ = -43,95 \text{ J/mol.K}; E^\circ = 1,23 \text{ V}.$$

Từ đó thay vào quan hệ tính hiệu suất, về mặt lý thuyết ta nhận được:

$$\eta_{\text{tt}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-228,72}{-241,95} = 0,95$$

Hiệu suất chuyển hóa năng lượng rất cao là đặc trưng của phương pháp biến đổi năng lượng trực tiếp bằng con đường điện hóa nói chung và là khả năng hiện thực ở pin nhiên liệu nói riêng.

Mặc dầu vậy hiệu suất thực tế đạt được thường thấp hơn so với lý thuyết vì một phần năng lượng không nhỏ bị tiêu tốn để vượt qua những trở lực có bản chất động học của quá trình điện hóa. Thật vậy, khi một nguồn điện hóa làm việc (phóng điện qua tải), điện thế của nguồn phụ thuộc vào cường độ dòng phóng điện và giảm dần theo thời gian. Trong biểu thức tính hiệu suất, thay vì $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ ta phải áp dụng:

$$\Delta G_1 = -nFV_1$$

với V_1 là điện thế của nguồn ở cường độ dòng I :

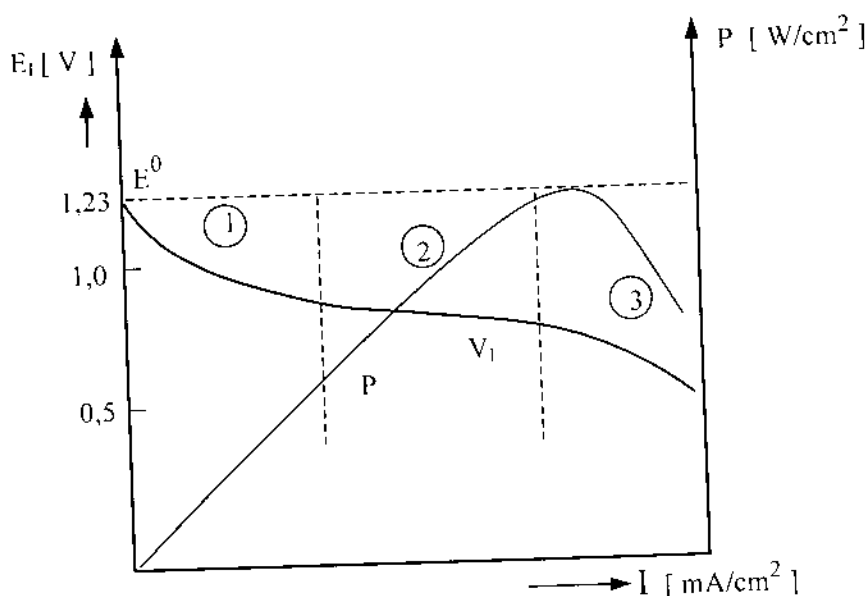
$$V_1 = E^\circ - \eta_a - |\eta_c| - IR$$

Các đại lượng η_a , η_c , IR lần lượt là quá thế anot, quá thế catot và sụt thế thuần ohm trong nguồn điện. Biểu thức tính hiệu suất thực tế sẽ là:

$$\eta_{\text{tt}} = -\frac{nF}{\Delta H} (E^\circ - \eta_a - |\eta_c| - IR) \quad (\text{III.27})$$

Hiệu suất thực tế của pin nhiên liệu chỉ đạt cỡ 70%.

Đến đây cần phải nhấn mạnh, hiệu suất chuyển hóa nhiên liệu qua con đường máy nhiệt không chỉ rất thấp so với con đường pin nhiên liệu mà quan trọng ở chỗ những giới hạn nội tại của chu trình Carnot có tính chất bất khả kháng về kỹ thuật. Thật vậy, theo (III.26) thì một máy nhiệt chỉ có thể tăng hiệu suất bằng cách nâng T_n càng cao càng tốt và hạ T_l càng thấp như có thể được. Song trong điều kiện thực tế kỹ thuật khó có thể thực hiện cả hai trong một máy nhiệt, nên hiệu suất không thể vượt quá 30%.



Hình III.17. Đồ thị $V - I$ của pin nhiên liệu trong quan hệ với P .

Ngược lại hiệu suất của pin nhiên liệu về bản chất chỉ phụ thuộc vào các yếu tố động học dẫn đến quá thế (III.27). Biểu diễn điện thế của pin nhiên liệu phụ thuộc vào cường độ dòng làm việc, ta gặp lại đồ thị dạng hình “S” ngược (hình III.17) với 3 khu vực khác nhau có vai trò của quá thế đặc trưng tham gia:

- Khu vực 1 đặc trưng cho ức chế chuyển điện tích ở anot và catot dẫn đến quá thế η_a và η_c . Nguyên nhân do hoạt tính xúc tác điện cực không đáp ứng.
- Khu vực 2 là khu vực ngoài yếu tố xúc tác điện cực còn phải kể đến sự sụt thế thuần ohm, có thể do những kết cấu chưa hợp lý của nguồn điện làm tăng nội trở.

- Khu vực 3 là khu vực khi nguồn điện làm việc ở cường độ dòng lớn, bị giới hạn bởi chậm khuếch tán. Thật vậy phản ứng điện cực trong pin nhiên liệu là phản ứng xảy ra ở điều kiện 3 pha, đó là rắn (điện cực), lỏng (dung dịch điện ly), khí (H_2 và O_2). Vì vậy vai trò của khuếch tán phụ thuộc vào cấu tạo xốp của vật liệu điện cực. Những nghiên cứu sâu về mô hình của một điện cực xốp tối ưu về mặt hình học đã mở ra những đột phá kỹ thuật quan trọng để chế tạo những pin nhiên liệu công suất cao.

Công suất của pin nhiên liệu là tích của điện thế V_I và dòng I (hoặc mật độ dòng):

$$P = V_I \times I$$

Biểu diễn P theo I trên đồ thị III.17 cho thấy công suất cực đại của pin nhiên liệu sẽ đạt được ở giá trị I xác định, tại đó phản ánh các yếu tố hoạt tính xúc tác điện cực và khuếch tán đạt điều kiện tối ưu.

3.2.3. Phân loại pin nhiên liệu

Trong phần đại cương ta mới giới thiệu nguyên lý làm việc của pin nhiên liệu trên cơ sở nhiên liệu khí hydro-oxi. Tuy nhiên sự phát triển của pin nhiên liệu cho đến ngày nay khá phong phú về thể loại. Sự phân loại tùy thuộc vào điều kiện kỹ thuật cụ thể như nhiệt độ làm việc ($60 \div 1000^\circ C$), môi trường điện ly (kiềm, axit hoặc muối nóng chảy hay điện ly rắn cũng như nhiên liệu sử dụng ở dạng khí (H_2 , NH_3 , O_2 , không khí); dạng lỏng (rượu, hydrazin, cacbua hydro...) hoặc nhiên liệu rắn (than, hydrua kim loại...).

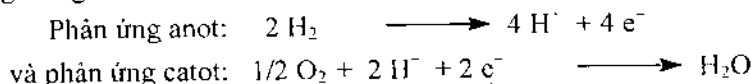
Bảng III.8. Phân loại pin nhiên liệu.

Pin nhiên liệu	Chất điện ly	Nhiệt độ làm việc [$^\circ C$]
Pin nhiên liệu kiềm AFC (Alkaline Fuel Cells)	dung dịch KOH	60 - 120
Pin nhiên liệu màng polyme PEMFC (Proton exchange Membrane Fuel Cells)	axit	60 - 120
Pin nhiên liệu axit phosphoric PAFC (Phosphoric acid Fuel Cells)	H_3PO_4 đậm đặc	160 - 220
Pin nhiên liệu muối cacbonat nóng chảy MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)	hỗn hợp cacbonat $Li_2CO_3 + K_2CO_3$	600 - 650
Pin nhiên liệu oxit rắn SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)	gồm $ZrO_3 + Y_2O_3$	900 - 1000

Bảng III.8 trình bày các pin nhiên liệu có ý nghĩa quan trọng trong thực tế kỹ thuật, tên gọi tắt theo môi trường điện ly làm việc và sắp xếp theo nhiệt độ từ thấp đến cao. Qua bảng phân loại cho thấy xu thế phát triển của pin nhiên liệu theo hướng nhiệt độ cao mặc dầu phải chấp nhận những bất cập nhất định. Ưu điểm ở nhiệt độ làm việc cao là động học của quá trình điện cực cải thiện đáng kể, không phải sử dụng kim loại quý hiếm làm xúc tác, sử dụng các nhiên liệu thông thường. Nhiệt dư ở nhiệt độ cao có thể bù đắp cân bằng năng lượng cho quá trình thu nhiệt khác. Những bất cập về kỹ thuật liên quan đến vật liệu chịu nhiệt, vấn đề cách nhiệt và ăn mòn nhiệt độ cao đang được tìm kiếm các giải pháp để khắc phục.

3.2.3.1. Pin nhiên liệu kiềm AFC (Alkaline Fuel Cells)

Pin nhiên liệu kiềm là thiết kế cải tiến trên cơ sở mô hình của Bacon (1932) và lần đầu tiên được sử dụng trong các chương trình vũ trụ Gemini và Apollo của Mỹ vào cuối những năm 50 và cho đến ngày nay vẫn còn sử dụng trong con tàu vũ trụ con thoi.



xây ra trên các điện cực xúc tác xốp, vật liệu điện cực là composit chế tạo từ PTFE (Polytetrafluorethylen) và kim loại quý ở dạng phân tán cao. Nhiệt độ làm việc từ 60 - 120°C. Để làm việc ở nhiệt độ này, dung dịch điện ly là KOH 34-46% được cố định trong các lá cách asbest. Xúc tác đóng vai trò rất quan trọng đến sự chuyển hóa tại quá trình điện cực và khả năng phát dòng của nguồn điện. Sử dụng kim loại quý làm xúc tác làm cho giá thành của pin nhiên liệu kiềm không thể ứng dụng được cho các mục tiêu dân dụng. Những cải tiến nhằm thay thế xúc tác kim loại quý bằng Raney niken và Raney bạc cho phép hạ giá thành chế tạo. Song hiện tượng cacbonat hóa của dung dịch điện ly kiềm với thời gian do CO₂ môi trường thâm nhập vào và sự ngộ độc xúc tác bởi lưu huỳnh là hạn chế lớn nhất của pin nhiên liệu kiềm.

Pin nhiên liệu kiềm từ những năm 70 được đề nghị sử dụng ghép song song với ắc quy axit chì tạo thành hệ thống nguồn điện lai hóa cho ô tô điện và các trạm điện cố định.

3.2.3.2. Pin nhiên liệu điện ly polyme rắn (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells)

Pin nhiên liệu điện ly polyme rắn, như tên gọi đã thể hiện sự cải tiến tập trung ở hệ điện ly: Hệ điện ly có tính axit vì proton được chọn lọc trao đổi. Để tăng khả năng vận chuyển H⁺ sinh ra ở quá trình anot (2H₂ → 4H⁺ + 4e⁻) cho quá trình catot:



Người ta sử dụng màng trao đổi proton trên cơ sở polyme chứa gốc axit sunphonic được flo hóa (có tên thương mại NAFION). Màng polyme này tuy khá mỏng (50 μm) còn làm thêm nhiệm vụ chống sự trộn lẫn nhiên liệu khí giữa hai khu vực điện cực. Nội trở trong của nguồn điện được thiết kế để giảm đáng kể. Những cải thiện hệ điện ly cho phép giảm hàm lượng xúc tác Pt tẩm cho điện cực trước đây từ $4\text{mg}/\text{cm}^2$ xuống còn $0,5\text{mg}/\text{cm}^2$ (con số này tuy nhiên còn quá cao so với chấp nhận được của thực tế ứng dụng vì nó tương đương với sự tiêu tốn $4\text{gPt}/\text{kW}$, xu hướng còn phải giảm lượng Pt xuống nhỏ hơn $0,1\text{mg}/\text{cm}^2$). Cũng cần phải nói thêm màng điện ly polyme dẫn proton khi làm việc sẽ hấp thụ H_2O do quá trình điện cực sinh ra, nên tên gọi là điện ly polyme rắn không thật chính xác. Vấn đề khử nước cho màng polyme; giữ nhiệt độ làm việc không đổi ở 100°C ; kết cấu nguồn điện ghép từ các tế bào đơn (khoảng từ 10 đến 100 tế bào đơn) là những vấn đề thời sự về mặt kỹ thuật còn cần được tiếp tục cải tiến.

Thử thách lớn nhất của pin nhiên liệu PEMFC là giá thành trên đơn vị kW, trong đó giá thành chế tạo màng Nafion; giá xúc tác Pt sử dụng và giá chế tạo loại điện cực kép... chiếm phần lớn. Một pin nhiên liệu để có thời gian làm việc 4000-5000 h liên tục phải sử dụng hàm lượng chất xúc tác Pt cỡ $0,5\text{ mg}/\text{cm}^2$ thì giá thành điện năng $\sim 3000\text{ USD}/\text{kW}$; nếu giảm được mức sử dụng Pt xuống còn $0,05\text{ mg}/\text{cm}^2$ thì giá thành điện năng vẫn còn $300\text{ USD}/\text{kW}$ với điều kiện tính năng kỹ thuật của kết cấu khác phải tăng lên gấp 10 lần. Hiện nay platin vẫn là vật liệu xúc tác tốt nhất cho pin nhiên liệu PEMFC. Chừng nào giá thành đạt được cỡ $50\text{--}100\text{ USD}/\text{kW}$ thì pin nhiên liệu PEMFC có thể cạnh tranh được với máy phát điện chạy bằng động cơ đốt trong. Pin nhiên liệu nhiệt độ thấp PEMFC được đặc biệt quan tâm phát triển cho đối tượng sử dụng làm máy phát điện cho gia đình hoặc bệnh viện ở điều kiện không có điện lưới cũng như dùng cho ô tô chạy điện.

3.2.3.3. Pin nhiên liệu axit phosphoric PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)

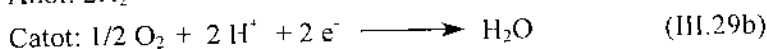
Pin nhiên liệu làm việc với dung dịch điện ly là axit phosphoric đậm đặc, được cố định trên chất mang do đó có thể làm việc ở nhiệt độ cao hơn, khoảng $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Với cải tiến này có thể sử dụng trực tiếp oxy không khí, tuy nhiên cần khống chế hàm lượng CO cho phép $< 2\%$ để xúc tác không bị ngộ độc. Nhiên liệu là hydro, ngoài ra có thể sử dụng cả khí tự nhiên đã qua chế biến. Vật liệu điện cực là composit Teflon-graphit có bề mặt phát triển được tối ưu hóa về kích thước lỗ và độ thấm ướt để thực hiện quá trình điện cực tại liên bề mặt 3 pha rắn, lỏng và khí ở điều kiện tối ưu nhất về mặt động học. Xúc tác sử dụng là hợp kim Pt thay cho Pt nguyên chất, mật độ xúc tác Pt đã giảm được ở mức $1\text{mg}/\text{cm}^2$.

Nhờ những thành tựu có tính chất đột phá về vật liệu điện cực composit và xúc tác hợp kim Pt, các pin nhiên liệu PAFC đã sẵn sàng để chuyển sang giai đoạn thương mại hóa (kiểu prototyp phổ biến là loại PC 25). Thật vậy một nhà máy điện pin nhiên liệu 4.5 MW đã được chạy thử nghiệm tại Tokyo trong thời gian 1983-1985 và tiếp đó trong năm 1992 một nhà máy điện công suất lớn hơn là 11 MW đã được vận hành, dự kiến thời gian làm việc liên tục là hàng chục nghìn giờ.

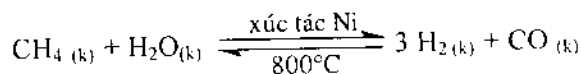
3.2.3.4. Pin nhiên liệu muối cacbonat nóng chảy MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)

Pin nhiên liệu MCFC là một sự lựa chọn phát triển theo hướng nhiệt độ cao. Các pin nhiên liệu nhiệt độ thấp đã nói trước đây gặp khó khăn rất lớn đối với vấn đề xúc tác điện cực. Để tăng mật độ dòng làm việc gần với giá trị lý thuyết (mật độ dòng trao đổi i_0) cũng như giảm quá thể tiêu tốn đến mức thấp nhất, thì việc sử dụng kim loại quý như Pt làm vật liệu xúc tác là không thể tránh khỏi. Song với hàm lượng Pt sử dụng ở mức nhiều mg/cm^2 , làm cho giá thành chế tạo điện cực chiếm một tỷ phần đáng kể khiến hạn chế khả năng thương mại hóa các pin nhiên liệu trong hai thập kỷ vừa qua. Chính vì vậy, việc nâng nhiệt độ làm việc là sự lựa chọn để khắc phục và vẫn đạt được các yêu cầu về thông số kỹ thuật của nguồn điện mà không phải dùng kim loại xúc tác quý hiếm.

Như tên gọi của pin nhiên liệu, môi trường điện ly là muối nóng chảy cacbonat kiềm có chứa LiAlO_2 . Nhiệt độ nóng chảy là $\sim 650^\circ\text{C}$. Với cấu tạo $\ominus \text{H}_2 | \text{cacbonat nóng chảy} | \text{O}_2 \oplus$ thì quá trình anot và catot như sau:



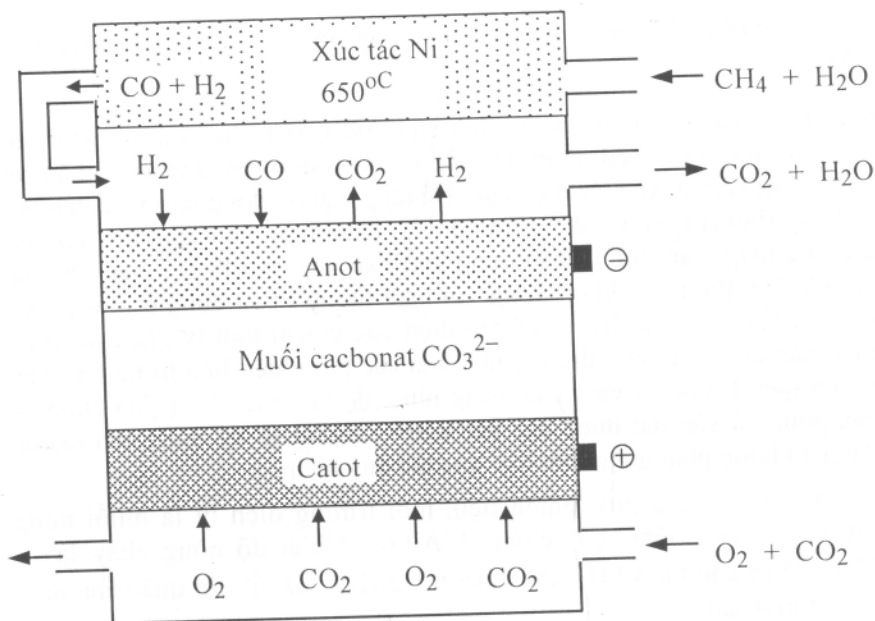
Ion cacbonat sẽ là ion tải dòng điện. Mặc dầu pin nhiên liệu làm việc ở nhiệt độ cao, song với thiết kế hợp lý cho phép tận dụng nhiệt thái để thực hiện phản ứng refocming điều chế nhiên liệu hydro từ hydrocacbua (như CH_4):



cung cấp trực tiếp cho khu vực anot như trong mô hình thiết kế theo công nghệ đồng phát điện hóa (electrochemical cogeneration) như hình III.18:

Khí CO_2 sinh ra được quay vòng để giữ cho thành phần CO_3^{2-} của chất điện ly không đổi. Hơi H_2O sinh ra được cung cấp trở lại cho quá trình refocming. Độ chuyển hóa của methan càng tăng khi nhiên liệu $\text{H}_2 +$

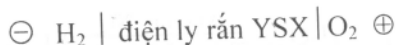
CO được tiêu thụ ở anốt càng mạnh. Hiệu suất chuyển hóa của pin nhiên liệu MCFC kết hợp với hệ refocming nội tại có thể đạt 65% giá trị lý thuyết. Đây chính là ưu điểm đặc thù của công nghệ đồng phát. Tuy nhiên, pin nhiên liệu nhiệt độ cao cũng đặt ra nhiều khó khăn kỹ thuật cần phải được giải quyết đó là sự ăn mòn của hệ thống trong môi trường muối nóng chảy làm cho tuổi thọ làm việc của pin thấp.



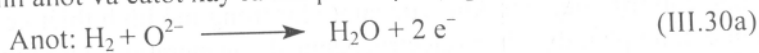
Hình III.18. Mô hình pin nhiên liệu MCFC reforming

3.2.3.5. Pin nhiên liệu oxit rắn SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)

Pin nhiên liệu SOFC, sử dụng chất điện ly oxit $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ - thường viết tắt YSZ (với ý nghĩa là oxit zirconium được ổn định hóa bởi oxit yttri) có cơ cấu làm việc theo sơ đồ sau:

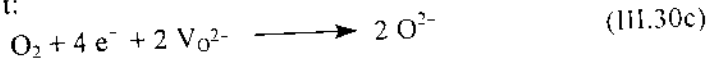


Quá trình anốt và catốt xảy ra khi pin hoạt động là:



Đặc trưng quan trọng nhất của pin SOFC là vật liệu gốm điện ly chế tạo ở dạng màng. Thật vậy, gốm YSZ ở nhiệt độ cao ($\sim 900^\circ\text{C}$) là vật liệu dẫn ion O^{2-} (tính chất dẫn tốt của gốm YSZ được phát hiện đầu tiên (1899)

do W. Nernst và sau đó được sử dụng làm sợi đốt cho đèn. Người đầu tiên sử dụng gốm YSZ làm chất điện ly nhiệt độ cao cho nguồn điện thay cho chất lỏng là W. Schottky). Tính chất dẫn ion O^{2-} của gốm được giải thích như sau: Trong mạng cấu trúc lập phương của một số họ gốm oxit (như fluorit, pyrochlore, perovskit...) thường tồn tại các vị trí trống oxy (~ vài phần trăm). Khi oxy phân tử tiếp xúc với một màng gốm oxit như vậy ở điều kiện nhiệt độ cao và chênh lệch về áp suất ở 2 phía của màng, thì xảy ra phản ứng khử giữa O_2 và VO_2 , VO_2 được gọi là vị trí trống oxy liên kết trong mạng oxit:

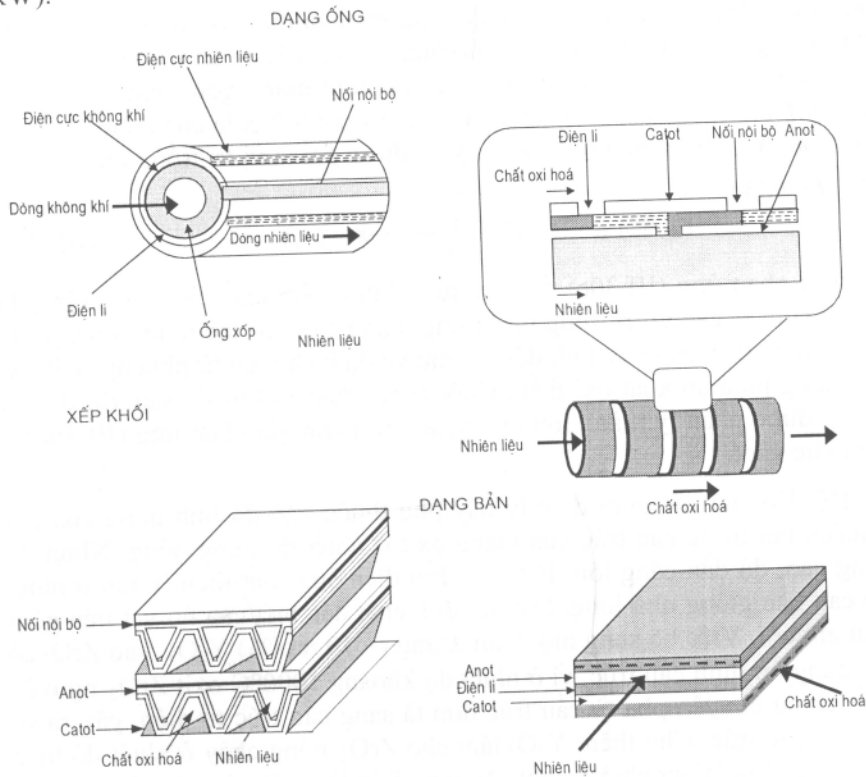


Với phản ứng (III.30c) diễn ra quá trình chiếm chỗ các vị trí trống đã có và sinh ra các vị trí trống mới trong mạng oxit; có thể hình dung giống như các vị trí trống này linh động được và dịch chuyển từ phía áp suất oxy cao sang phía áp suất oxy thấp. Cuối cùng phân tử khí O_2 sau khi đi qua màng được phân ly thành ion O^{2-} hoạt tính tham gia phản ứng (III.30a) ở khu vực anot.

Độ dẫn của các gốm điện ly này phụ thuộc vào độ linh động của ion khuếch tán trong cấu trúc của mạng oxit ở nhiệt độ nung nóng. Nhiệt độ càng cao, độ dẫn càng lớn. Hành vi dẫn điện của chất điện ly rắn ở nhiệt độ cao gần giống như lỏng. Đây là tính chất đặc biệt của họ vật liệu gốm oxit zirconi. Việc bổ sung một hàm lượng (~ 10 mol%) Y_2O_3 vào ZrO_2 có tác dụng ổn định cấu trúc, vì ở nhiệt độ khoảng 1000°C oxit ZrO_2 nguyên chất có sự chuyển pha từ cấu trúc đơn tà sang cấu trúc tứ diện, gây ra sự phá vỡ cấu trúc. Cho thêm Y_2O_3 làm cho ZrO_2 nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn và chống lại sự chuyển pha. Nguồn điện làm việc ở nhiệt độ cao gặp phải những thử thách rất lớn về mặt vật liệu học; chẳng hạn những vấn đề dẫn nổ nhiệt, cách nhiệt, ăn mòn nhiệt độ cao... cần phải được tính toán trong thiết kế. Hình III.19 trình bày một vài thiết kế nguyên lý một vài loại mô đun pin nhiên liệu SOFC. Đó là dạng ống và dạng bản của một số hãng sản xuất hàng đầu thế giới như Westinghouse Electric Co. (Mỹ), Siemens (Đức), Ceramic Fuel Cells Ltd. (Úc) v.v.. đưa ra ở giai đoạn tiên thương mại hóa.

Trong những thiết kế này đã tối ưu hóa việc lắp ghép bản cực anot và catốt với lớp điện ly YSZ mỏng (dày 5 - 15 μm), tạo các đường dẫn nhiên liệu (H_2 + hơi H_2O (~ 3%)) và oxy không khí cũng như thiết kế các thanh nối điện giữa các mô đun. Một mô đun đơn có điện áp hở mạch 1÷1,2V. Khi làm việc ở chế độ có tải, điện áp sụt còn 0,7÷0,9 V, dòng làm việc có thể khai thác là 500÷600mA/cm². Nhiệt độ duy trì trong pin nhiên liệu 900÷950°C. Hiệu suất thiết kế ~ 70%. Pin nhiên liệu nhiệt độ cao SOFC đã được thử nghiệm ở các dải công suất khác nhau để chuẩn bị thương

mại hóa cho các đối tượng ứng dụng quan trọng như ô tô chạy điện (công suất < 50 kW) hoặc trạm điện cho khách sạn, bệnh viện (công suất < 500 kW).



Hình III.19. Pin nhiên liệu SOFC

Nhìn chung có thể nói triển vọng ứng dụng của pin nhiên liệu rất to lớn trong nhiều lĩnh vực quan trọng sau đây:

- Pin nhiên liệu là nguồn điện hoá học duy nhất thích hợp trên các con tàu vũ trụ kết hợp với pin mặt trời để cung cấp năng lượng và tái tạo lại nước sạch cho sinh hoạt. Đó là nguồn điện có khối lượng và thể tích chiếm chỗ tối thiểu.
- Pin nhiên liệu cũng là nguồn điện dùng trong tàu ngầm dưới biển sâu vì có công suất đủ lớn, một nguồn điện hoạt động không có tiếng ồn và khí thải đảm bảo bí mật quân sự.
- “Pin mặt trời + Điện phân nước + Pin nhiên liệu”, thường gọi tắt là Hydro - mặt trời (Hydrosolar) - là công nghệ thích hợp để tích trữ năng lượng mặt trời, biến dạng năng lượng tản mạn phục vụ cho vùng sa mạc, hải đảo.

- Pin nhiên liệu đang được thiết kế để chạy các ô tô điện ZEV (Zero - Emission - Vehicles) vào thay thế cho ô tô chạy xăng dùng động cơ đốt trong.
- Pin nhiên liệu là loại nguồn điện hóa học có khả năng lắp ghép thành các modul công suất lớn (200-500 kW) hoặc trở thành các trạm điện (5-10MW). Sự hấp dẫn cơ bản là hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao (70%) và sạch ô nhiễm.

Nếu pin nhiên liệu phát triển thành công sẽ góp phần rất hữu ích trong việc giải quyết những bài toán năng lượng đang rất thời sự như cân bằng năng lượng và sinh thái; vấn đề đồng phát (cogeneration) để tiết kiệm năng lượng mà một số những lĩnh vực ưu tiên nói trên đã cho thấy tầm quan trọng.

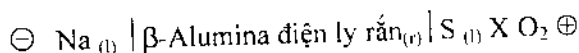
3.3. *Ắc quy natri/lưu huỳnh (Na/S)*

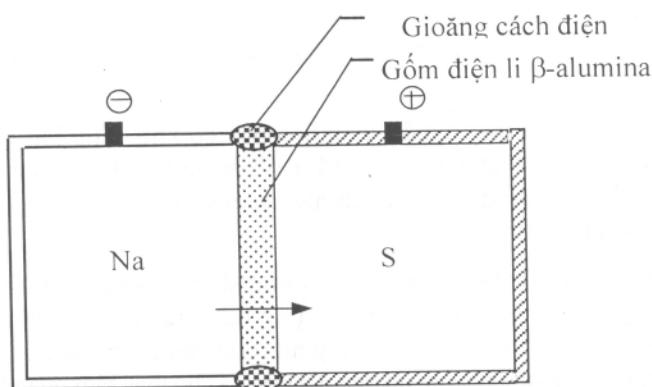
Những đột phá kỹ thuật của các nguồn điện làm việc ở nhiệt độ cao chứng tỏ những định hướng phát triển về nguồn điện mới hoàn toàn có cơ sở, đó là ở nhiệt độ cao động học của các quá trình điện cực được cải thiện đáng kể, nhờ vậy nâng cao được hiệu suất chuyển hóa năng lượng.

Ắc quy Na/S là nguồn điện được thiết kế trên cơ sở sử dụng những nguyên tố có mật độ tích trữ năng lượng cao như Na (1170 Ah/kg), có khối lượng riêng thấp như Na (0,97 g/cm³) và S (2,07 g/cm³). Trong cùng dãy, Na là nguyên tố điện dương mạnh (đứng đầu dãy), còn S là nguyên tố điện âm mạnh (đứng gần cuối dãy), nên hoạt tính điện hóa của cặp nguyên tố này khá mãnh liệt. Cả hai nguyên tố đều thuộc loại sẵn có trong thiên nhiên, không độc hại. Đó là những xuất phát điểm quan trọng về vật liệu để cấu tạo nên nguồn điện mới này.

3.3.1. *Mô hình làm việc của ắc quy Na/S*

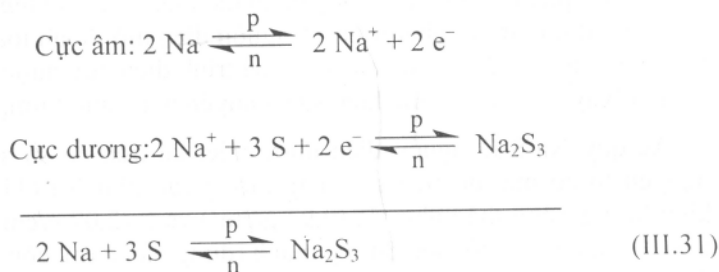
Hình III.20 mô tả cấu tạo nguyên lý của ắc quy Na/S làm việc ở nhiệt độ ~350°C. Tế bào điện hóa là một reactor gồm 2 ngăn có vỏ cách nhiệt và cách điện tốt. Một ngăn chứa natri nóng chảy, còn ngăn kia chứa lưu huỳnh chảy lỏng tương ứng. Vách ngăn làm từ vật liệu gốm dẫn ion (β -Alumina), cho ion Na⁺ đi qua nên đóng vai trò chất điện ly rắn. Mô hình làm việc của nguồn điện này hoàn toàn ngược lại với cấu tạo của một ắc quy truyền thống, đó là vật liệu điện cực làm việc ở dạng lỏng còn chất điện ly lại ở thể rắn:





Hình III.20. Mô hình làm việc của Na/S.

Quá trình điện cực xảy ra như sau:



Trên thực tế sản phẩm điện cực là dạng polysulfua Na_2S_x (với $3 < x < 5$) và ở nhiệt độ tương ứng cũng ở pha lỏng. Vì S dẫn điện kém, nên người ta cho thêm $\sim 0,8 \text{ mol C}_6\text{N}_4$ để tạo phức với S nhằm tăng tính dẫn điện trong trường hợp nạp điện để chuyển Na_2S_3 trở về S. Ngoài ra còn cho thêm sợi cacbon.

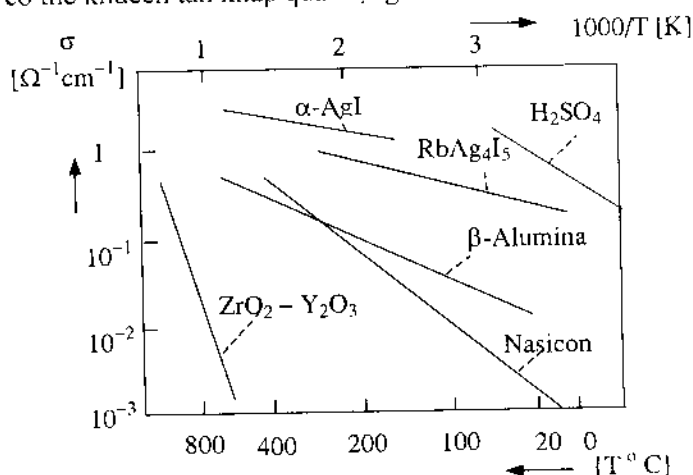
Chìa khóa dẫn đến những đột phá kỹ thuật quan trọng chính là sự khám phá ra chất điện ly rắn dẫn ion Na^+ . Ấc quy Na/S có sức điện động $E = 2,08\text{V}$, mật độ năng lượng theo lý thuyết có thể đạt tới 792 Wh/kg hoặc 1196 Wh/l .

3.3.2. Chất điện ly rắn β -Alumina

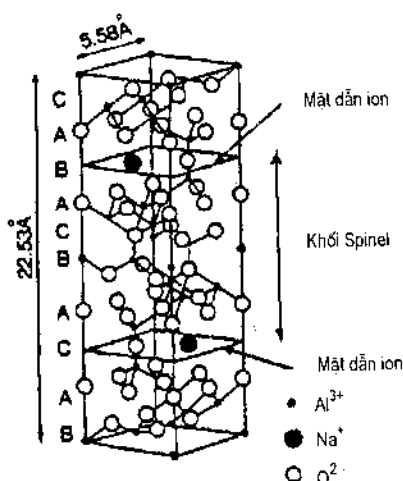
Sự phát triển của vật liệu dẫn siêu ion (superionic) đã mở ra triển vọng tiến tới thay đổi nguyên lý làm việc cổ điển của nguồn điện hóa học, đó là không phải sử dụng đến môi trường điện ly nước (axit, kiềm, dung dịch redox...) truyền thống để dẫn điện bằng ion bên trong của ắc quy. Ưu điểm của dung dịch điện ly nước thường là có độ dẫn khá tốt ở nhiệt độ thường ($\sigma \approx 10^{-1} \div 1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) song sự có mặt của chất lỏng làm cấu tạo

của ác quy phức tạp, góp phần tăng khối lượng và thể tích chiếm chỗ của nguồn điện.

Người ta đã tìm ra nhiều vật liệu dẫn ion nhanh (xem đồ thị hình III.21), song để làm chất điện ly chỉ có gốm β -Alumina ($\beta\text{-Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) và Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$) là thích hợp cho nguồn điện Na/S. Đó là những gốm Aluminosilicat natri, trong cấu trúc có mặt các khuyết tật mà tại đó ion Na^+ trở nên linh động và di cư được. Năng lượng di cư tương đối thấp (vài phần mười của eV) nên ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ phòng chúng đã có thể khuếch tán khắp qua mạng.

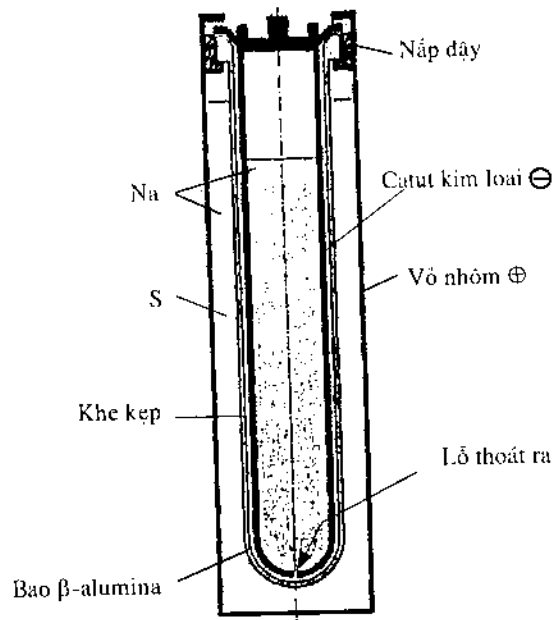


Hình III.21: Độ dẫn điện của một vài chất dẫn ion nhanh phụ thuộc nhiệt độ.



Hình III.22. Beta-Alumina $\text{Na}_2\text{O} - 11\text{Al}_2\text{O}_3$

β -Alumina là chất điện ly rắn có cấu trúc xen lớp lục giác do Weber và Kummer phát hiện năm 1967. Hình III.22 trình bày một ô mạng cơ bản của β -Alumina kiểu xếp chồng gồm hai mạng $\text{Al}_{11}\text{O}_{16}$ kẹp một khối có cấu trúc giống spinel ở giữa. Bề mặt phân cách khối nối với nhau bởi cầu oxi Al-O-Al chứa một ion Na^+ linh động, đây chính là mặt dẫn ion. Dễ dàng thấy được ở nhiệt độ cao, tập hợp các ion Na^+ di cư hỗn độn này đã tạo nên độ dẫn cao ($\sigma_{400} \approx 0,5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) mà người ta gọi là “trạng thái giả lỏng” của gốm vì chúng xấp xỉ với độ dẫn của H_2SO_4 ở nhiệt độ phòng.



Hình III.23: Cấu tạo của ắc quy Na/S (Hãng ABB)

Vật liệu Nasicon có độ dẫn ở 300°C cao hơn β -Alumina vì Nasicon là vật dẫn ion ba chiều, trong khi đó ở β -Alumina sự dẫn điện quyết định bởi mặt dẫn ion đã nói ở trên. Đáng tiếc là vật liệu Nasicon kém bền cấu trúc hơn β -Alumina, nên cho đến nay công nghệ chế tạo nguồn điện Na/S định hướng vào chất điện ly.

3.3.3. Cấu tạo thực tế của ắc quy Na/S

Hình III.23 trình bày cấu tạo thực tế của một mẫu thiết kế đã thương mại hóa (hãng ABB) với các bộ phận cơ bản như sau: Nếu xuất phát từ bao β -Alumina để nhận biết, thì ngoài bao điện ly là khoang chứa lưu huỳnh nóng chảy, còn bên trong bao là khoang chứa natri nóng chảy. Để đảm bảo an toàn, Na nóng chảy được dự trữ trong một catốt kim loại lồng vào

trong bao β -Alumina và tự tháo ra từ một lỗ thoát ở đáy để nạp đầy khe hẹp. Natri nóng chảy được tiêu tốn đến đâu thì lập tức được bổ sung đến đầy, giữ nguyên tiết diện tiếp xúc. Vỏ catút chính là cực âm của ắc quy. Để tăng độ dẫn điện cho lưu huỳnh, người ta trộn thêm sợi cacbon. Vỏ kim loại bằng Al ngoài cùng chính là cực dương. Ưu việt của quá trình điện cực xảy ra trong ắc quy là không có quá trình phụ, nên có thể đóng kín hoàn toàn để giữ nhiệt và đảm bảo an toàn làm việc.

Bảng III.9. Thông số kỹ thuật chuẩn của ắc quy Na/S (hãng ABB)

Thông số kỹ thuật		Trình độ 1990 →	Ghi chú
Năng lượng riêng	[Wh/kg]	120	lý thuyết 792
	[Wh/l]	130	1196
Dung lượng	[Ah]	40	
Điện thế hở mạch [V]		2,08	kết thúc phóng (70% C)=1,87
Dòng làm việc liên tục	[A]	40	
Hiệu suất năng lượng	[%]	70-90	tùy thuộc chế độ phóng
Số chu kỳ làm việc	[CK]	600-700	
Độ tự phóng điện hóa	[%/ngày]	0	
Độ tự phóng nhiệt	[%/ngày]	6	
Dung nhiệt	[Ws/K]	~ 610	

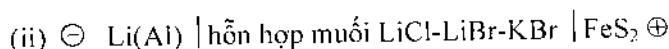
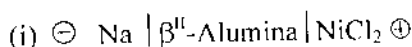
Bảng III.9 trình bày những thông số kỹ thuật chuẩn của một ắc quy đơn Na/S của hãng ABB: Trước hết có thể thấy ắc quy Na/S có những chỉ số kỹ thuật khá hấp dẫn, điện thế hở mạch cao, mật độ năng lượng hơn hẳn các ắc quy cổ điển mặc dầu ở trình độ công nghệ hiện tại mới chỉ đạt ~1/6 giá trị lý thuyết; chu kỳ làm việc cao và đặc biệt không có hiện tượng tự phóng thuộc bản chất điện hóa. Vật liệu điện cực rẻ và sẵn có, dễ chế tạo và khi hết thời hạn sử dụng có thể dễ dàng tái chế.

Là một nguồn điện làm việc ở nhiệt độ cao (350°C) đã đặt ra một loạt các vấn đề kỹ thuật cần được tiếp tục cải tiến, chẳng hạn vấn đề gia nhiệt khi khởi động cũng như khi phải làm việc ở chế độ gián đoạn, hoặc vấn đề cách nhiệt giữ cho nhiệt độ bên trong ắc quy luôn ở 290÷340°C... Bù lại sự phức tạp của điều kiện làm việc ở nhiệt độ cao, với dung nhiệt ~610 Ws/K có thể xem ắc quy Na/S là một nguồn dự trữ nhiệt, nhiệt thái có thể tận dụng sưởi ấm trong các ô tô điện. Ở trình độ kỹ thuật hiện nay cho phép thực hiện những thiết kế hoàn hảo giữ nguyên hình thức gọn nhẹ, sử dụng thuận tiện của nguồn điện hóa học truyền thống.

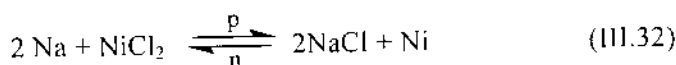
Đối tượng sử dụng của ắc quy Na/S rất phong phú: Trong tương lai gần sẽ lắp cho các ô tô điện; ắc quy Na/S có thể lắp thành các trạm điện gia đình hoặc trạm điện khu vực cho những nơi hạn chế sử dụng mạng điện lưới hoặc nhằm mục đích cân bằng năng lượng ngày/đêm. Ở Nhật Bản đã có những trạm điện ắc quy Na/S với tổng năng lượng tích trữ từ 10÷40 MWh.

3.3.4. Ấc quy kim loại kiềm nhiệt độ cao khác

Ngoài ắc quy Na/S' còn có các ắc quy nhiệt độ cao khác cũng được đưa vào chương trình nghiên cứu triển khai, trên cơ sở khai thác mật độ tích trữ năng lượng cao của các kim loại kiềm; sử dụng chất điện ly rắn dẫn ion kiềm, cũng như động học thuận lợi của quá trình điện cực ở nhiệt độ cao như:



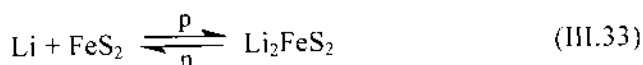
Hệ (i) có cấu tạo làm việc giống ắc quy Na/S. ở nhiệt độ 320°C xảy ra quá trình điện cực kiểu trao đổi ion qua màng β'' -Alumina:



Dạng β'' là dạng thù hình có độ dẫn gấp ba lần dạng β thông thường, có cấu trúc tinh thể hình thoi được ổn định bởi ion Mg^{2+} .

Ở khu vực điện cực NiCl_2 còn có thêm chất điện ly phụ là NaAlCl_4 (tetrachloroaluminat natri) để tăng khả năng vận chuyển trở lại của ion Na^+ khi nạp. Hệ ắc quy này có điện áp hở mạch $\sim 2,59\text{V}$; mật độ năng lượng đạt $\sim 80\text{-}100 \text{ Wh/kg}$; mật độ công suất $\sim 210 \text{ W/kg}$; số chu kỳ làm việc đạt $\sim 1200 \text{ CK}$. Với chỉ số kỹ thuật đạt được rất có triển vọng là một ứng cử viên cho ô tô chạy điện cho tương lai.

Hệ (ii) là một nguồn điện tiên tiến trong dự kiến phát triển dài hạn. Nguyên lý làm việc dựa vào phản ứng tổng quát:



Vật liệu anot là hợp kim LiAl ; vật liệu catôt FeS_2 là vật liệu có cấu trúc xen lớp, có khả năng cài ion Li^+ vào trong cấu trúc tạo thành hợp chất Li_2FeS_2 (đây là một đại diện của một họ vật liệu mới gọi tắt là vật liệu cài ion mà sẽ trình bày kỹ ở mục 3.4 về ắc quy Lithium). Dung dịch điện ly là hỗn hợp muối nóng chảy $\text{LiCl} + \text{LiBr} + \text{KBr}$. Ấc quy làm việc ở nhiệt độ $\sim 425^\circ\text{C}$ cho điện áp hở mạch là $1,76 \text{ V}$; mật độ năng lượng có thể đạt $130 - 200 \text{ Wh/kg}$, mật độ công suất $200\text{-}500 \text{ W/kg}$. Với những thông số kỹ thuật đạt được của các nguồn điện chế thử, ắc quy Li(Al)/FeS_2 được xếp vào lịch trình triển khai cho tương lai, để phục vụ sự phát triển của các ô tô chạy điện.

3.4. Nguồn điện Lithium

3.4.1. Đại cương

Lithium là một kim loại kiềm rất nhẹ có khối lượng riêng là $0,543 \text{ g/cm}^3$ (nhẹ chỉ bằng một nửa của nước), có thế điện cực chuẩn rất âm $\Delta\Phi^\circ_{\text{Li/Li}^+} = -3,04\text{V}$ so với NHE, vì vậy đứng đầu về hoạt tính điện hóa (để nhường electron để trở thành Li^+). Là vật liệu anot, Lithium với dung lượng tích trữ năng lượng thuộc loại cao nhất cỡ 3860 Ah/kg hơn hẳn các vật liệu anot quen thuộc (chẳng hạn $\text{Pb} \sim 260 \text{ Ah/kg}$; $\text{Cd} \sim 480 \text{ Ah/kg}$; $\text{Ag} \sim 500 \text{ Ah/kg}$ và $\text{Zn} \sim 820 \text{ Ah/kg}$). Mặc dầu với tính chất ưu việt như vậy, song do hoạt tính điện hóa quá mãnh liệt nên Li rất dễ bị oxi hóa trong không khí, phản ứng với rất nhiều hợp chất vô cơ và hữu cơ, bùng cháy khi gặp nước. Nguồn điện Lithium được bắt đầu nghiên cứu vào những năm 60 của thế kỷ này, song ở trình độ công nghệ trước đây không đủ điều kiện để chế ngự hoạt tính điện cực mãnh liệt này (làm việc với kim loại Lithium đòi hỏi phải không chế độ ẩm $< 0,005\%$).

Trữ lượng của khoáng chứa Lithium còn khá phong phú so với nhu cầu tiêu thụ hiện nay của cả thế giới tiêu thụ (~ 44 triệu tấn (1990), trong đó ~ 27000 tấn ở dạng muối cacbonat Li; 10% được điều chế dạng kim loại và chỉ có 1,5% dùng để chế tạo pin). Xu thế sử dụng Lithium trong nguồn điện mới chắc sẽ gia tăng trong thế kỷ 21.

Khi bắt tay nghiên cứu với nguồn điện Lithium vào những năm 60 người ta đã phải đối diện ngay với những đặc thù về vật liệu và kỹ thuật mà trước đó không một loại nguồn điện nào gặp phải, đó là:

- Môi trường điện ly làm việc phải là hữu cơ, có độ dẫn có thể thay thế dung môi H_2O truyền thống. Việc tìm ra hệ điện ly Propylene cacbonat do W.Harris (1958) có thể xem như là một mốc quan trọng, đánh dấu sự khắc phục những trở ngại đầu tiên để có thể nghiên cứu một cách hệ thống nguồn điện Lithium.
- Vấn đề an toàn của vật liệu anot Lithium và lựa chọn các vật liệu catot thích hợp để ghép với Lithium.
- Công nghệ chế tạo nguồn điện Lithium đòi hỏi phải xuất phát từ nguyên lý tích trữ và kết cấu chế tạo hoàn toàn mới.

Sự phát triển của nguồn điện Lithium sau đó vào những năm 70 và 80 diễn ra với tốc độ mạnh mẽ trên cơ sở những thành tựu về vật liệu mới và công nghệ mới. Những sản phẩm thương mại hóa đầu tiên đã được thị trường đầy tiềm năng chấp nhận vì tính năng ưu việt của sản phẩm, đó là các lĩnh vực quân sự, điện tử dân dụng và bưu chính viễn thông.

Về pin có hệ Li/SOCl_2 , lỏng (do hãng SAFT - Mỹ sản xuất năm 1970); hệ Li/SO_2 , lỏng (cũng do hãng SAFT - Mỹ và Pháp sản xuất ~ 1980 , sau đó

DURACELL.) lần đầu tiên có vật liệu catot là lồng trong hệ pin: Các pin Li/catot lồng nói trên có nhu cầu sử dụng lớn trong quân sự.

Phát triển muộn hơn là các hệ pin phục vụ cho nhu cầu dân dụng. Nhật là nước đi đầu trong lĩnh vực này với các sản phẩm Li/CF_x (hãng Matsushita); Li/MnO₂ (hãng Sanyo); ngoài ra còn có Li/CuO (SAFT - Pháp)... Sản lượng lên tới nhiều triệu đơn vị nguồn điện phục vụ cho sản phẩm vi điện tử dân dụng.

Việc phát triển ắc quy Lithium (theo nguyên lý truyền thống của một nguồn điện nạp lại được) gặp khó khăn hơn nhiều vì lý do chính là kỹ thuật an toàn cho vật liệu anot Li. Công nghệ chế tạo hiện nay mới dừng ở dạng ắc quy kích thước nhỏ (AA hoặc R6) hoặc dạng khuy với công suất cỡ miliwatt. Điển hình như Li/MnO₂ (do Sony - Nhật hoặc Moli-Canada chế tạo); Li/V₂O₅ (do SAFT - Pháp) hoặc Li/MoS₂ (do Moli - Canada).

Cùng thời gian với sự phát triển mạnh mẽ của nguồn điện Lithium là việc phát hiện ra họ vật liệu cài (intercalation materials) vào khoảng những năm 70. Đó là những hợp chất vô cơ dạng oxit hoặc oxit phức hợp cũng như họ Chalcogenit có cấu trúc chứa lỗ hổng hoặc xen lớp. Nhờ vậy nên những ion có kích thước nhỏ như Li⁺ có thể “khuếch tán” vào khung cấu trúc tạo thành hợp chất cài. Vật liệu cài đã mở ra triển vọng chế tạo nguồn điện Lithium mới, đó là “ắc quy ion Lithium”. Kim loại quá hoạt động là Li được thay bằng vật liệu cài ion Li⁺, chẳng hạn như Li_xCoO₂, Li_xNiO₂ và Li_xMn₂O₄. Như vậy cấu tạo của ắc quy ion Li⁺ bây giờ kể cả anot lẫn catot đều là vật liệu cài. Khi ắc quy làm việc, Li⁺ thoát ra từ bản cực này lại được tích vào bản cực kia. Hoạt động tích/thoát của ion Li⁺, chính là quá trình phóng/nạp của quá trình Li⁺.

Ắc quy ion Li⁺ có điện áp làm việc cao 3,6÷3,8V; năng lượng riêng 90÷120 Wh/kg nhanh chóng được thị trường kỹ thuật cao đón nhận.

Dưới đây ta sẽ lần lượt đi sâu vào một vài vấn đề đặc thù của nguồn điện Lithium.

3.4.2. Hệ điện ly hữu cơ

Trong nguồn điện cô điển, hệ điện ly là một phần tử quan trọng của tế bào điện hóa, quyết định sự vận chuyển của ion và tải điện bên trong ắc quy. Môi trường điện ly thường được hiểu là hệ dung môi H₂O + chất điện ly (axit, bazơ hoặc muối). Nước là một dung môi lý tưởng vì có hằng số điện môi cao ($\epsilon=78,4$), độ nhớt thấp ($\eta = 0,890$ cP), hầu hết các axit, bazơ và nhiều muối vô cơ tan được trong H₂O, cho nên hệ điện ly nước có độ dẫn điện cao.

Với sự phát triển của nguồn điện Lithium và nguồn điện ion Li⁺ bắt buộc phải loại bỏ dung môi là nước vì lý do:

- Kim loại Li phản ứng rất mãnh liệt với H_2O , bùng cháy và tỏa nhiệt mạnh, nên chỉ có thể hoạt động trong dung môi không nước.
- Còn đối với các nguồn điện ion Li^+ trên cơ sở vật liệu catot LiM_xO_y ($M=Mn, Ni, Co$) hoặc $V_2O_5, V_6O_{13}, MoS_2, \dots, TiS_2$ đều có điện thế làm việc $\geq 3V$ và như vậy lớn hơn điện thế phân hủy của H_2O ($\approx 1,23V$).

Xu thế phát triển của nguồn điện mới là sử dụng hệ điện ly không nước để tạo ra các nguồn điện có sức điện động lớn hơn, cũng như tiến tới sử dụng các hệ điện ly polyme, điện ly rắn để cải tiến kết cấu nguồn điện.

a) Trước hết nói về dung môi: Các dung môi thích hợp cho nguồn điện Lithium trước hết phải là dung môi có cực, không phân ly proton, nhưng lại phải có thông số hóa lý giống như nước, đó là có moment lưỡng cực cao; có hằng số điện môi lớn và có độ nhớt nhỏ cũng như khối lượng riêng thấp. Các thông số này quan trọng vì liên quan đến khả năng tan được của các muối dẫn và nhờ vậy cải thiện được độ dẫn của dung môi hữu cơ vốn rất kém. Ngoài ra các dung môi này phải làm việc bền thời gian, không phản ứng với vật liệu điện cực (Li và các vật liệu khác), không được làm giảm độ linh động của ion (Li^+). Số vận chuyển của Li^+ trong các dung môi này phải đạt số vận chuyển $t_+ \approx 1,0$. Trong thực tế, khó có một dung môi hữu cơ nào đáp ứng đầy đủ các thông số cơ bản đã nói ở trên. Các dung môi đã được khảo sát nhiều nhất và có ý nghĩa thực tế bao gồm: Propylencacbonat (PC); Ethylencarbonat (EC); Tetrahydrofuran (THF); 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF); γ -Butyrolacton (γ -BL); Dimethoxyethan (DME); Diethyl ether (DEE); Dimethylsulfoxid (DMSO)...

Bảng III.10 trình bày thông số hóa lý của một số dung môi hữu cơ đại diện và có đối chiếu với dung môi H_2O truyền thống.

Dễ dàng thấy rằng dung môi PC (lỏng) và EC (rắn) có nhiều tính chất hóa lý gần H_2O nhất. Việc trộn hợp các dung môi có thể cải thiện các thông số hóa lý. Quy luật trộn hợp (theo Blomgren) thường có tính chất cộng tính, chẳng hạn như:

* Độ nhớt của hỗn hợp, η_m [Poise]:

$$\log \eta_m = \chi_1 \log \eta_1 + \chi_2 \log \eta_2$$

χ_i = phần mol của cấu tử i

η_i = độ nhớt tương ứng của cấu tử i

* Hằng số điện môi của hỗn hợp ϵ_m :

$$\epsilon_m = y_1 \epsilon_1 + y_2 \epsilon_2 + \dots$$

$$y_i = \frac{x_i V_i}{V_m} = \text{thể tích riêng phần của cấu tử i.}$$

ϵ_i = hằng số điện môi của cấu tử i.

* Khối lượng riêng của hỗn hợp ρ_m [g.cm⁻³]:

$$\rho_m = \frac{M_m}{V_m}$$

ρ_m = khối lượng phân tử trung bình (g/mol).

V_m = thể tích phân tử của hỗn hợp.

Bảng III.10. Tính chất hóa lý của một số dung môi hữu cơ đại diện sử dụng trong nguồn điện Lithium (ở 25°C).

Dung môi	T _{kết tinh} [°C]	T _{sôi} [°C]	Hằng số điện môi ϵ	Độ nhớt [cP]	Moment lượng cực [Debye]	Khối lượng riêng [g.cm ⁻³]
EC (ở 40°C)	39-40	248	89,60	1,850	4,80	1,322
PC	-49,0	241	64,40	2,530	5,21	1,190
γ -BL	-43,0	202	39,10	1,750	4,12	1,130
THF	-108,5	66	7,59	0,460	1,71	0,880
2-MeTHF	-137,0	80	6,24	0,467	-	0,848
H ₂ O	0	100	78,4	0,890	1,86	1,0

b). Để phát triển các loại ắc quy hoàn toàn rắn (all solid state batteries) đòi hỏi phải sử dụng hệ điện ly cũng là rắn. Xu thế cho thấy các hệ polyme điện ly, đóng rắn ở nhiệt độ thường có triển vọng nhất thay thế được các hệ điện ly lỏng hữu cơ.

Thật vậy, người ta có thể cố định các muối dẫn chứa Li⁺ được solvat hóa trong các khung polyme, tạo thành phức polyme có độ dẫn mong muốn không khác gì hòa tan muối dẫn trong các dung môi hữu cơ có hằng số điện môi lớn. Ưu việt của các hệ polyme điện ly là nhờ khả năng đóng rắn được ở nhiệt độ phòng, nên có thể chế tạo thành màng điện ly mỏng với độ dày 25 ÷ 100µm. Những màng này vừa có tính chất dẫn ion, song lại cách điện tử, nên có thể đồng thời thay thế lá cách truyền thống trong kết cấu của ắc quy. Điều này có thể cải thiện đáng kể nội trở của nguồn điện.

Các hệ polyme khung quan trọng được chú ý nhiều nhất là: Polyethylenoxit (PEO); Polypropylenoxit (PPO); Polyacrylonitrile (PAN); Polymethylmethacrylat (PMMA); Polyvinylidene fluoride (PVDF); Polyvinylpyrrolidinon (PVP)...

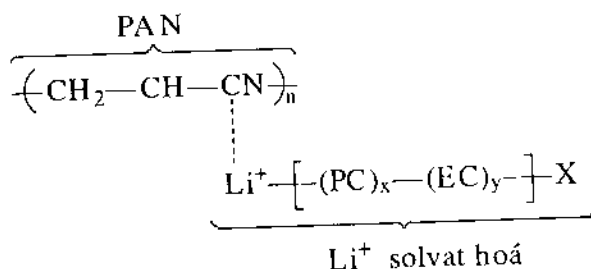
Dưới đây là một vài hệ polyme điện ly rắn được thử nghiệm cho nguồn điện Lithium có độ dẫn khác nhau và bền làm việc trong vùng điện thế 0÷5V:

Độ dẫn ở 25°C [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]

• PEO	$8,35 \cdot 10^{-10}$
• $(\text{PEO})_8 - \text{LiClO}_4$	$\sim 10^{-8}$
• $(\text{PEO}) - \text{LiX}$ trong DEE	$\sim 10^{-3}$
• PVP (25 mol%)/EC (35)/PC(30)/ LiCF_3SO_3 (10)	$4 \cdot 10^{-4}$
• PVP (21 mol%)/EC (38)/PC(33)/ LiClO_4 (8)	$1,7 \cdot 10^{-3}$
• PAN (21 mol%)/EC (~40)/PC(~34)/LiX (3÷8)	$2 \cdot 10^{-3}$

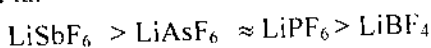
(LiX $\equiv$ muối Li có gốc AsF_6^- ; PF_6^- ; BF_4^- ; CF_3SO_3^- ...)

Qua các ví dụ trên cho thấy để đạt độ dẫn tối ưu cần thay đổi thành phần mol của khung polyme, dung môi (đóng vai trò chất hóa dẻo) và muối dẫn thích hợp. Hoạt động của một polyme điện ly ở dạng phức như ở trường hợp hệ PAN/EC/PC/LiX có thể mô phỏng như sau:



c). Muối dẫn chứa Li^+ là thành phần quan trọng quyết định đến độ dẫn điện của hệ điện ly hữu cơ. Để sử dụng trong nguồn điện Lithium, các muối dẫn cần đạt một số yêu cầu đặc biệt, đó là độ bền khử đối với kim loại Li và bền nhiệt. Để đạt độ dẫn điện mong muốn ($\geq 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), các muối dẫn phải tan tốt trong dung môi hữu cơ vốn có hằng số điện môi thấp, độ nhớt cao. Đáng tiếc là các muối liti đơn giản như halogenua tan rất kém trong các dung môi nói trên. Các muối dẫn tan tốt quan trọng đều là muối phức đặc biệt như: LiClO_4 ; LiAsF_6 ; LiSbF_6 ; LiPF_6 ; LiBF_4 ; LiAlCl_4 ; LiCF_3SO_3 ; $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Những muối này có đặc điểm là có năng lượng mạng lưới nhỏ, nên trong dung môi hữu cơ dễ bị solvat hóa và trở nên tan tốt.

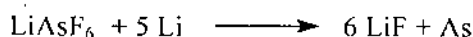
Hệ điện ly thông dụng trong nghiên cứu là $\text{LiClO}_4/\text{PC}+\text{EC}$ (50/50). Họ muối perfluorua " LiMF_x " là những muối dẫn tốt song cũng còn nhiều vấn đề trong ứng dụng, chẳng hạn nếu xét về độ dẫn điện trong phần lớn các dung môi thì thứ tự là:



nhưng xét về độ bền khử đối với kim loại Li thì ngược lại:



Yếu tố bền khử và bền nhiệt rất quan trọng trong nguồn điện Lithium vì có thể xảy ra phản ứng giữa muối dẫn với anot Li trong một số điều kiện nhất định như sau:



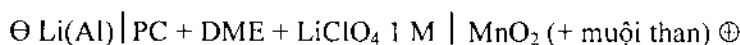
Hiệu ứng nhiệt của phản ứng trên cỡ 390 kcal/mol và trong điều kiện đóng kín của nguồn điện giống như đoạn nhiệt thì nhiệt độ có thể tăng tới 600°C và gây nổ.

Về độ an toàn làm việc phải nói đến hai muối quan trọng, đó là LiCF_3SO_3 (tên thương mại “Li Triflate”) và $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (tên thương mại LiTFSi), đó là các muối hữu cơ với gốc oxoanion lớn. Muối sau có độ dẫn điện gấp 10 lần muối dẫn trước. Trong các đặc quy ion Li^+ ngày nay thường chọn hệ điện ly gồm các muối dẫn LiPF_6 ; LiCF_3SO_3 hoặc $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ trong các hỗn hợp dung môi EC/PC hoặc EC/DMC.

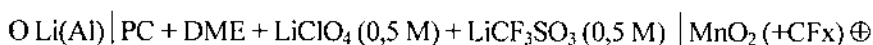
3.4.3. Pin Lithium

3.4.3.1. Nguyên lý làm việc và cấu tạo của pin Li/MnO₂

Vật liệu anot là kim loại Li hoặc hợp kim LiAl (0,05 ÷ 2%) còn vật liệu catot là oxit kim loại chuyển tiếp hoặc oxit phức hợp có cấu trúc cài như MnO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , CrO_x hoặc chalcogenua như MoS_2 . Pin Lithium phổ cập trên thị trường đó là hệ:



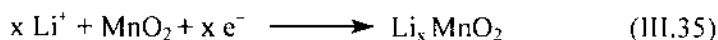
hoặc



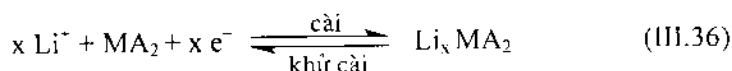
Phản ứng anot xảy ra:



Còn quá trình khử catot điển hình cho quá trình cài Li^+ vào cấu trúc chủ của vật liệu catot:



Vật liệu cài ion được phát hiện từ năm 1841, nhưng ý tưởng dùng vật liệu cài để chế tạo điện cực do Brian Steele và Michel Armand đề xuất năm 1973. Thật vậy, vật liệu cài ion là những họ vật liệu rắn có cấu trúc hổng hoặc xen lớp, khi Li^+ thâm nhập vào (do đó gọi là ion khách) thì được trung hòa về điện tích bởi electron và định vị vào các vị trí rỗng của cấu trúc chủ tạo thành *hợp chất khách-chủ* theo sơ đồ phản ứng khái quát sau:

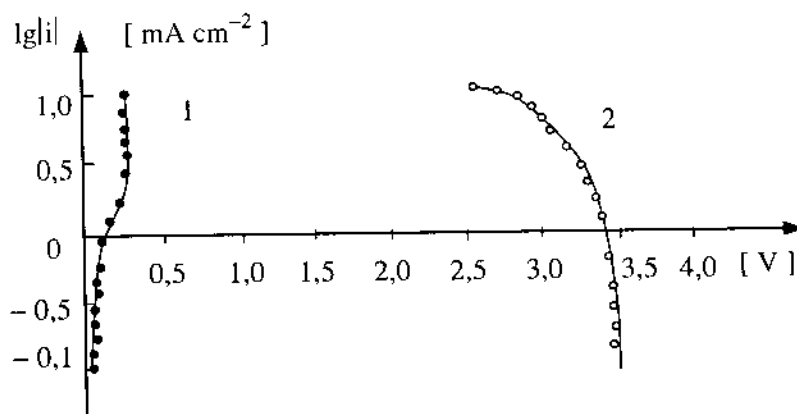


Trong trường hợp làm việc của pin, người ta chỉ quan tâm đến quá trình cài ion chứ không quan tâm đến chiều ngược lại là khử cài. Chiều cài tương ứng với phóng điện catot.

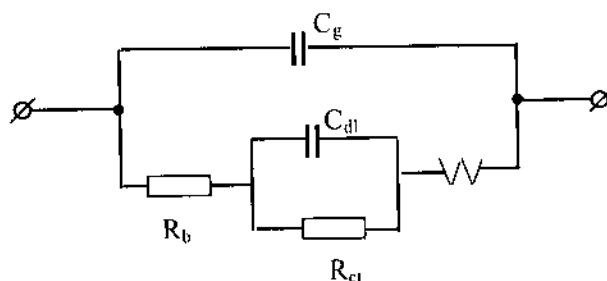
Đường cong phóng điện dòng thế của hệ Li/MnO₂ được trình bày ở hình III.23.

Từ đồ thị phóng điện cho thấy quá trình phóng điện anot gần như không bị ức chế, còn quá trình catot bị giới hạn bởi hiệu ứng cài Li⁺ vào khung rắn của MnO₂.

Nghiên cứu phổ tổng trở cho thấy bề mặt của anot Li trong quá trình làm việc được phủ một lớp điện ly rắn (thường gồm sản phẩm phân hủy của muối dẫn và dung môi như LiCl, LiCO₃). Lớp phủ bề mặt này có tính dẫn ion nên không ảnh hưởng đến hòa tan anot. Hành vi dẫn ion của lớp phủ điện ly rắn có thể mô phỏng bằng một sơ đồ tương đương như hình III.24.



Hình III.23. Đường cong phóng điện của pin Li/MnO₂ trong môi trường điện ly PC/LiClO₄ (1=Li; 2=MnO₂)



Hình III.24. Mô phỏng hành vi dẫn ion của lớp phủ điện ly rắn.

(R_b = điện trở lớp phủ; R_{ct} = điện trở chuyển điện tích; C_e và C_{dl} là điện dung cấu trúc hình học và điện dung lớp kép; W là tổng trở khuếch tán Warburg).

Đáng lưu ý trong sơ đồ tương đương này là điện trở chuyển điện tích R_{ct} sẽ phụ thuộc vào sự phát triển của R_b và Z_w theo thời gian. Vì vậy kim loại Li khi làm việc với tính chất anot của nguồn điện nạp lại được sẽ gặp khó khăn nhất định.

Cấu tạo của pin Li/MnO₂ có mặt trên thị trường hiện nay thường có dạng hình trụ (loại CR 15400, đường kính 15 mm, cao 40 mm). Điện cực được bố trí ở dạng cuộn lớp xen kẽ lần lượt là anot hợp kim Li(Al) ở dạng lá/lá cách/vật liệu catot MnO₂/lá cách... ở tâm của hình trụ là ống chứa chất điện ly. Toàn bộ được đóng kín trong vỏ bọc thép có van an toàn. Ngoài cùng là vỏ bọc phi kim loại. Ngoài ra còn có cấu tạo dạng khay (Hình III.25).

Các thông số kỹ thuật của pin Li/MnO₂ so với pin truyền thống như pin kiềm Zn/MnO₂ có giá trị gần như gấp đôi (xem bảng III.12): điện thế làm việc 2,8÷2,0V, mật độ năng lượng 240 Wh/kg và 550 Wh/l. Với đặc tính ưu việt như vậy, pin Li/MnO₂ đã tham gia trong thị trường tiêu thụ mạnh như máy ảnh, điện tử ngày càng gia tăng.

3.4.3.2. Pin Lithium trên cơ sở catot lỏng

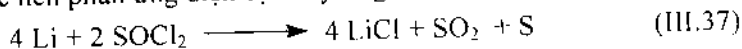
Lần đầu tiên có một nguồn điện sơ cấp làm việc trên cơ sở vật liệu catot ở dạng lỏng như SO₂ (được hóa lỏng ở áp suất cao); Thionylchlorua SOCl₂ và Sulfurylchlorua SO₂Cl₂. Vào cuối những năm 60, lần đầu tiên người ta phát hiện ra phản ứng mãnh liệt giữa kim loại Li với các hợp chất nói trên. Nếu thực hiện phản ứng này trong cơ cấu của một pin điện hóa ta sẽ nhận được một nguồn điện sơ cấp cực mạnh.

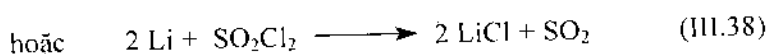
Bảng III.11 trình bày một số thông số cơ bản của catot lỏng SOCl₂ và SO₂Cl₂.

Bảng III.11. Một vài thông số cơ bản của catot lỏng SOCl₂ và SO₂Cl₂.

	$T_{\text{kết tinh}}$ [°C]	$T_{\text{sôi}}$ [°C]	Điện thế so với Li [V]	Mật độ năng lượng lý thuyết	
				[Wh/kg]	[Wh/dm ³]
SOCl ₂	-105	75	6,65	1473	2000
SO ₂ Cl ₂	-54,2	69,1	3,92	1471	1967

Ưu điểm của pin Lithium/catot lỏng là tiếp xúc trực tiếp giữa hai vật liệu điện cực nên phản ứng điện cực xảy ra gần như hoàn toàn:



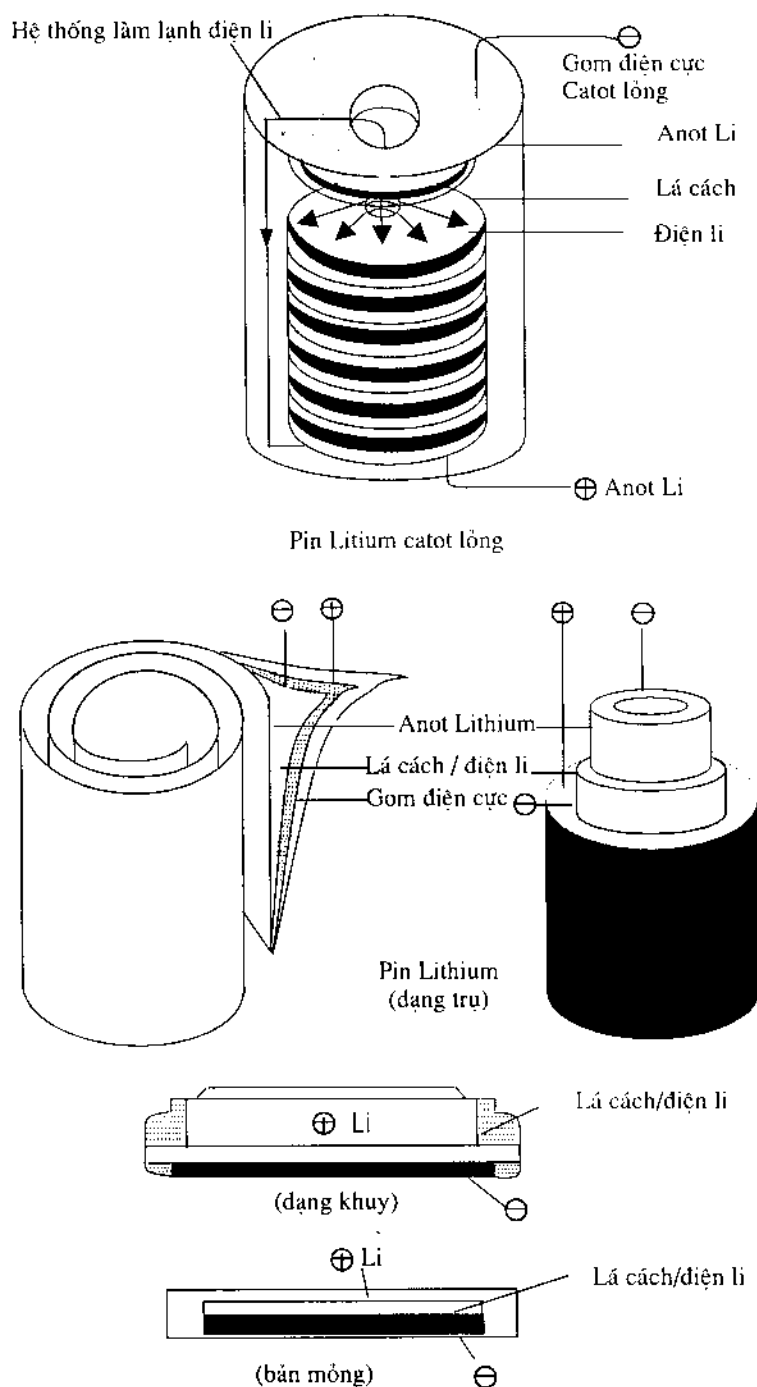


Tuy nhiên quá trình phóng điện mãnh liệt cũng đặt ra nhiều bài toán kỹ thuật cần giải quyết sau:

- Quá trình phóng điện tạo ra các sản phẩm sản dạng LiCl và S che phủ điện cực Li (sản phẩm điện cực tiêu hao cỡ $0,8 \div 0,9 \text{ cm}^3 \text{ Ah}^{-1}$) làm giảm sự phóng điện, gây ra tăng nội trở và sinh nhiệt. Để tăng độ dẫn điện cho SOCl_2 và trung hòa sản phẩm anot LiCl người ta sử dụng tổ hợp điện ly gồm muối dẫn $\text{AlCl}_3 + \text{SO}_2$ hòa tan + $(\text{Br}_2 + \text{SOCl}_2)$. Sự có mặt của muối AlCl_3 để trung hòa LiCl hình thành, tạo thành muối dẫn kép LiAlCl_4 và cùng với hàm lượng SO_2 hòa tan, độ dẫn của catot lỏng SOCl_2 có thể tăng lên 5 lần ($\approx 100 \text{ mS.cm}^{-2}$). Br_2 để hoạt hóa bề mặt kim loại Li.
- Nhiệt sinh ra kèm theo quá trình phóng điện cũng như áp suất của khí SO_2 đòi hỏi cần được kiểm soát. Phóng điện với mật độ dòng càng cao, độ sâu phóng điện càng lớn, thì hiệu ứng nhiệt sinh ra có thể làm cho nhiệt độ tăng hơn nhiệt độ cho phép ($> 70^\circ\text{C}$) và áp suất của khí sinh ra có thể lên tới hàng chục bar. Vì vậy cấu tạo của pin Li/ SOCl_2 thường được thiết kế đặc biệt với các tiện nghi như van an toàn để tự giảm áp; hệ thống ống dẫn để làm nguội dung dịch; có linh kiện hạn chế dòng. Để tăng tiết diện tiếp xúc với catot lỏng và chất điện ly đồng thời làm nhiệm vụ gom điện catot, người ta sử dụng vật liệu composit cacbon (muối acetylen + bột Teflon PTFE) phủ lên hai mặt của lá niken. Như vậy cấu tạo của pin Li/ SOCl_2 là một cấu tạo đa lớp xếp chồng (Hình III.25).
- Mặc dầu pin Li/catot lỏng ($\text{SO}_2, \text{SOCl}_2$) với nguyên lý làm việc không thông dụng cho các đối tượng tiêu dùng bình thường lại rất được ưa chuộng cho mục tiêu quân sự.

Bảng III.12. So sánh một số thông số cơ bản giữa hệ pin kẽm đã thông dụng và pin Lithium mới phát triển.

Hệ pin	Điện thế làm việc [V]	Mật độ năng lượng [Wh/kg] [Wh/l]		Tốc độ phóng điện
• Pin kẽm: Zn/ MnO_2				
- Leclanché	1,3÷0,9	65	100	thấp
- Chlorua kẽm	1,3÷0,9	75	140	trung bình
- Kiềm	1,4÷0,9	120	350	trung bình
• Pin Zn/ O_2	1,3÷0,9	300	900	thấp
• Pin Lithium Li/ MnO_2	2,8÷2,0	240	550	trung bình
• Pin Li/ SO_2	2,8÷2,0	300	500	cao
• Pin Li/ SOCl_2	3,5÷2,0	300	650	trung bình



Hình III.25. Các dạng pin Lithium.

Thật vậy, là nguồn điện có mật độ năng lượng rất cao, tốc độ phóng điện lớn, làm việc ở nhiệt độ rất thấp rất phù hợp với các điều kiện làm việc khắc nghiệt như trong vũ trụ, dưới biển sâu (tàu vũ trụ NASA Galileo thám hiểm khí quyển của Jupiter, đã sử dụng 3 nguồn điện Li/SO₂ lỏng - 17 Ah để khởi động lực đẩy ~360 G trong những giờ cuối cùng của phi vụ sau 6 năm bay. Con tàu siêu tốc Centanz/Titan (Alliant Tech Systems) đã trang bị hệ thống nguồn Li/SOCl₂ dung lượng 330 Ah (nặng 35 kg, thể tích 20 dm³) để làm nguồn nuôi khởi động.

3.4.3.3. Pin Lithium cho thiết bị cấy ghép y tế

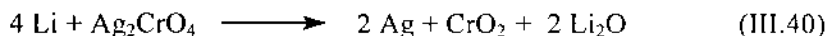
Ngược lại với sự sử dụng còn hạn chế trong lĩnh vực dân dụng, pin Lithium cũng như ắc quy cùng loại ngày càng trở thành sự lựa chọn duy nhất cho thiết bị y tế cấy ghép vào cơ thể con người như máy tạo nhịp tim (Pacemaker); máy khử hiện tượng đông sợi trong máu theo nguyên lý sốc điện (Defibrillator); máy kích hoạt thần kinh (Neurostimulator). Những thiết bị hỗ trợ này có tầm quan trọng đặc biệt trong việc ngăn ngừa hiện tượng đột tử hiểm nghèo phổ biến hiện nay. Hàng năm có khoảng hàng trăm nghìn bệnh nhân được cấy máy tạo nhịp tim. Nguồn nuôi Lithium đã gần như thay thế hoàn toàn các nguồn nuôi cổ điển được lắp trước đây như pin Zn/HgO, ắc quy Ni/Cd vì lý do độc hại do sử dụng Hg và Cd. Bảng III.13 trình bày những pin Lithium được chế tạo ở dạng kích thước nhỏ (AA hoặc dạng đặc biệt) lắp trong thiết bị cấy ghép y tế.

Đáng kể phải nói đến pin Li/Iodine - Polyvinylpyridine thường ký hiệu Li/I₂(PVP). Trên 2,5 triệu pin này đã được cấy ghép trong máy tạo nhịp. Anot là kim loại Li, catot là I₂ cố định trong polyme PVP. Phản ứng điện cực tổng quát sinh ra sức điện động E° = 2,8V là:



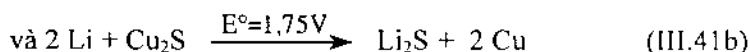
Sản phẩm LiI hình thành có tác dụng như là lớp cách và là điện ly rắn của pin.

Pin Li/Ag₂CrO₄ sử dụng điện ly lỏng LiClO₄ + PC có quá trình điện cực tổng quát:



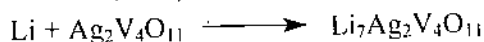
Điện áp hở mạch khá cao: 3,35 V.

Hệ Li/CuS sử dụng chất điện ly LiClO₄ + PC có quá trình điện cực xảy ra trong pin theo 2 ngưỡng điện áp:



Với ưu việt là độ tự phóng rất thấp nên có thời gian làm việc lâu, hơn nữa có thể lợi dụng ngưỡng phóng điện thứ hai (1,75V) để chỉ thị báo thay pin rất tiện lợi.

Các thiết bị sức điện phá đông sợi đòi hỏi nguồn điện phải làm việc theo chế độ xung điện thế không đổi (một chuỗi khoảng 150 xung trong 10 giây, tiêu thụ dòng ~2A). Như vậy nguồn điện phải mạnh để đảm bảo hoạt động chức năng của thiết bị. Ứng cử viên duy nhất đạt yêu cầu hiện nay là hệ Li/Ag₂V₄O₁₁. Vật liệu Li/Ag₂V₄O₁₁ là một hợp chất nổi tiếng về tính chất từ và điện, có cấu trúc cũi ion, nên phản ứng điện cực xảy ra theo nguyên lý cải:



Diễn ra theo 3 ngưỡng điện áp lần lượt 3,2V → 2,6 V → 2,0 V. Hệ điện ly là LiCF₃SO₃ + PC/EC.

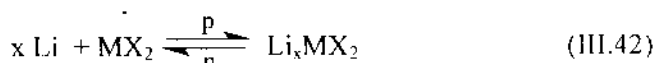
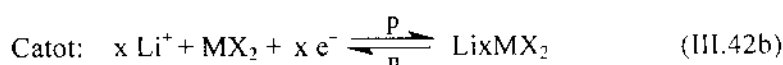
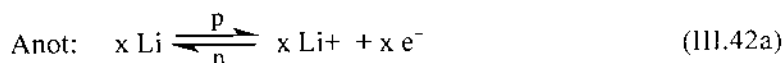
Bảng III.13. Pin Lithium cho thiết bị cấy ghép y tế.

Hệ pin	Chất điện ly	Điện thế làm việc [V]	Mật độ năng lượng [Wh/cm ³]
Li / I ₂ (PVP)	LiI	2,8	0,5÷0,8
Li / Br ₂ (PVP)	LiBr	3,5	1,25
Li / PbI ₂ , PbS	LiI (+ Al ₂ O ₃)	1,9	0,49
Li / Ag ₂ CrO ₄	LiClO ₄ + PC	3,35	0,57÷0,7
Li / CuS	LiClO ₄ + PC	2,12	0,6
Li / SO ₂ Cl ₂	LiAlCl ₄	3,65	0,9
Li / V ₂ O ₅	LiAsF ₆ + LiBF ₄ + MF	3,2	
Li / Ag ₂ V ₄ O ₁₁	LiCF ₃ SO ₃ + PC/EC	3,2	

3.4.4. Ắc quy Lithium - Nguyên lý và thực trạng

Các nguồn điện hóa học theo nguyên lý ắc quy được chế tạo ở dạng nạp lại được để tận dụng và tiết kiệm vật liệu. Mặt khác luật môi trường ngày càng đòi hỏi quản lý chặt chẽ các phế thải như pin là nguồn điện chỉ dùng một lần còn chứa đựng nhiều chất thải khó tái chế và độc hại. Xu thế biến pin thành nguồn điện nạp lại được đã thành công ở hệ kiềm Zn/MnO₂ khích lệ sự phát triển ắc quy Lithium ở hệ tương tự. Điển hình như hệ Li/MnO₂ hoặc Li/TiS₂: Anot là kim loại Li, là nguồn cung cấp ion Li⁺. Còn catot là vật liệu oxit hoặc chalcogenit - ký hiệu khái quát MX₂ (M ≡ kim loại chuyển tiếp; X ≡ O, S), được tổng hợp ở dạng có cấu trúc đặc biệt (lỗ trống; có đường hầm hoặc xen lớp) nhờ vậy ion Li⁺ có thể vận chuyển vào/ra dễ dàng. Hình III.26 trình bày cấu trúc cũi ion của vật liệu xen lớp điển hình như TiS₂, MoS₂ và MnO₂ (dạng CDMO).

Quá trình phóng nạp của ắc quy Li/MX₂ như sau:



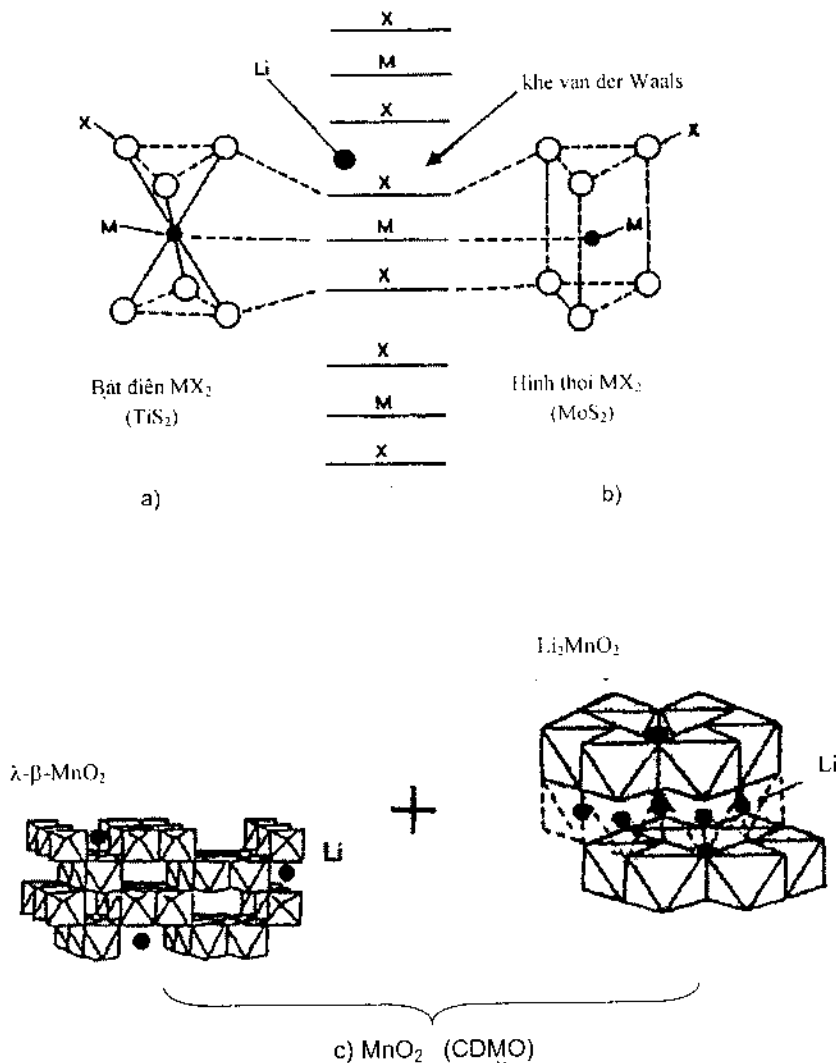
Bảng III.14. Ắc quy Lithium, kích thước nhỏ (AA, R6) so sánh với ắc quy Ni/Cd cùng loại

Hệ pin	Điện thế [V]	Dung lượng [mAh]	Mật độ năng lượng			Số chu kỳ	Ghi chú
			[Wh/ắc quy]	[Wh/kg]	[Wh/l]		
Li / MnO ₂	2,8	700	1,96	115	240	>200	EIC (ReLi)
Li / MnS ₂	1,8	600	1,08	54	140	>300	
Li / TiS ₂	2,15	1050	2,25	130	290	>300	
Li / NbSe ₃	1,95	1100	2,15	90	265	>200	
Li / V ₂ O ₅	3,40	1400	4,76	100	175	>100	SAFT (R14)
Li/CuCl ₂ /SO ₂	3,40	500	1,76	95	210	>100	
Li / SO ₂	3,00	500	1,65	90	200	>100	
Ni / Cd	1,20	850	1,02	45	130	>500	

Bản chất của quá trình phóng nạp xảy ra ở anot Li là hòa tan/kết tủa điện hóa, còn ở catot MX₂ là quá trình cải/khử cation Li⁺ tại cấu trúc chủ MX₂, hay còn gọi là quá trình tích/thoát ion. Điện tử trao đổi từ anot qua mạch ngoài sang catot để trung hòa biến đổi hóa trị của ion M trong cấu trúc như khi ion Li⁺ vào/ra. Dễ dàng thấy rằng động học của quá trình phụ thuộc vào catot. Vì vậy việc tổng hợp vật liệu catot theo kiểu thiết kế cấu trúc có tầm quan trọng đặc biệt và tạo ra một họ các vật liệu cải (intercalation compounds) chuyên dụng. Bảng III.14 trình bày một số ắc quy Lithium, kích thước nhỏ (AA hoặc R6) đã thương mại hóa hoặc chế thử ở giai đoạn tiền thương mại hóa. Các thông số kỹ thuật được so sánh với ắc quy Ni/Cd cùng loại AA. Số liệu cho thấy ắc quy Lithium nói chung hơn hẳn về điện thế làm việc và mật độ tích trữ năng lượng. Riêng số chu kỳ phóng/nạp còn khá thấp so với ắc quy Ni/Cd, điều này liên quan đến độ ổn định và an toàn làm việc của ắc quy Lithium. Sự phức tạp tập trung ở anot do sử dụng kim loại Li khó kiểm soát được độ hoạt động an toàn.

Thật vậy, khác với tính chất làm việc của pin, khi phóng điện hết Li được tiêu thụ gần như hoàn toàn và chuyển thành ion Li⁺, nhưng ở ắc quy

Lithium, Li^+ cần được kết tủa điện hóa trở lại thành kim loại Li khi nạp (III.42a). Quá trình này rất phức tạp do các hiệu ứng sau đây:



Hình III.26. Cấu trúc của một vài họ vật liệu cài ion điển hình cho pin và ắc quy.
a) Hình bát diện TiS_2 b) Hình thoi MoS_2 c) Dạng tổ hợp MnO_2 (CDMO).

- Các mầm Li đầu tiên thường bị thụ động hóa do phản ứng với dung dịch điện ly tạo thành một lớp bề mặt cách điện với anốt nền, làm cản trở hoạt động của anốt mặc dầu vẫn dẫn ion qua lớp thụ động.
- Trong một số điều kiện làm việc không kiểm soát (dòng phóng điện mạnh; quá nạp hoặc sau nhiều chu kỳ ...) lớp bề mặt trở thành xốp có

thể xảy ra phản ứng mãnh liệt giữa mầm Li mới hình thành với dung môi dưới dạng tỏa nhiệt cục bộ, nhiệt độ tăng có khi lớn hơn nhiệt độ nóng chảy của Li $\sim 180^{\circ}\text{C}$ kèm theo bốc lửa.

- Một hiện tượng phổ biến khác đó là quá trình nạp kết tủa điện hóa tạo thành Li kim loại khó đạt được trên nền đã bị thụ động hóa thành một dạng bằng phẳng, ngược lại thường phát triển gồ ghề dạng hình cây (dendrit) hậu quả là dễ xảy ra sự chập trong giữa vật liệu anot và catot. Sự chập trong thường dẫn đến phát nhiệt, bốc cháy và phá hủy ắc qui

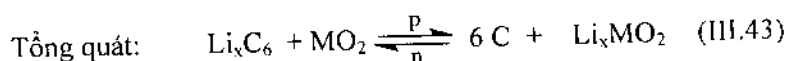
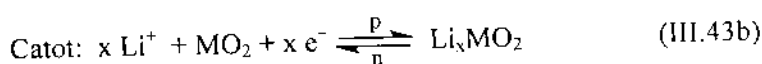
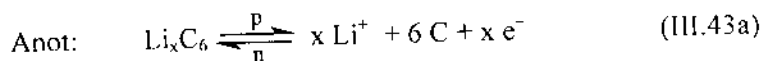
Những tồn tại trên đây giải thích tại sao ắc quy Lithium chưa mạnh mẽ thương mại hóa mặc dầu với những thông số kỹ thuật khá ưu việt so với ắc quy cổ điển Ni/Cd cùng loại, lý do vì tuổi thọ làm việc còn thấp và quan trọng hơn không đủ độ an toàn tin cậy cho người sử dụng. Chính vì vậy, sự phát triển ắc quy Lithium với dung lượng lớn hơn (10-100Ah) và chu kỳ làm việc dài hơn chưa thể thực hiện được, chừng nào chưa có những đột phá kỹ thuật kiểm soát độ an toàn làm việc.

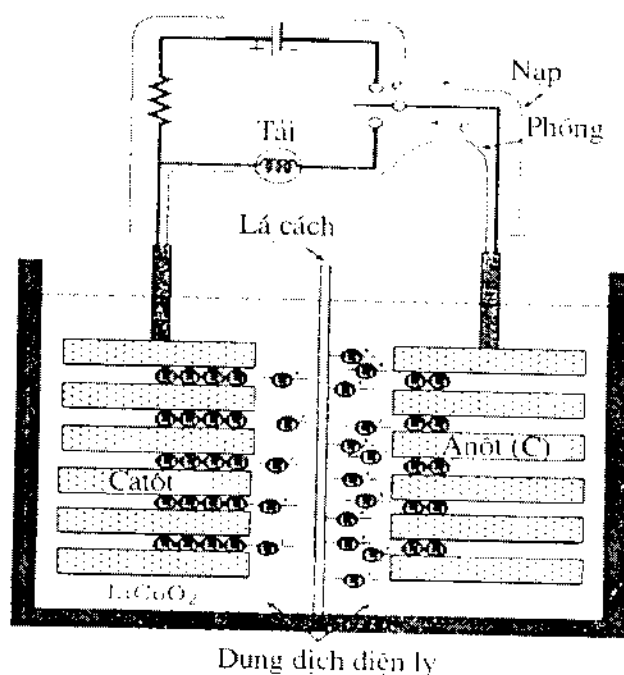
3.4.5. Ắc quy ion Li

3.4.5.1. Nguyên lý làm việc kiểu ghế đu (Rocking Chair)

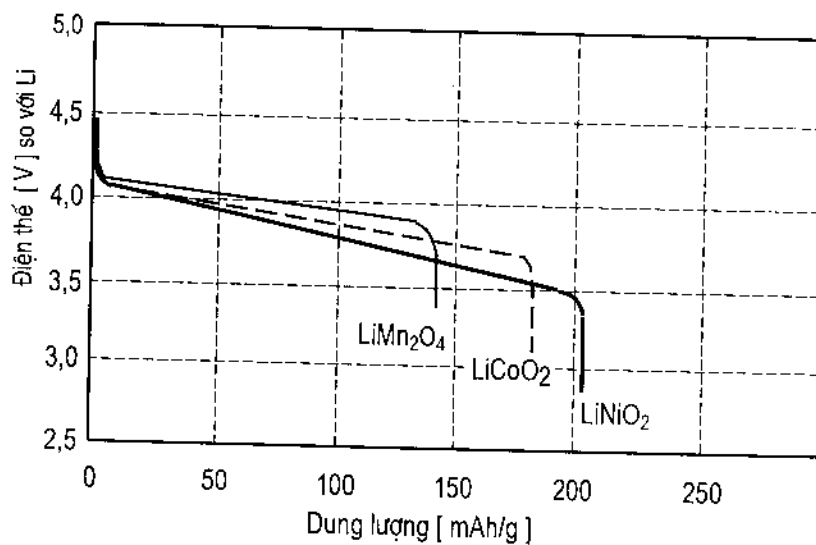
Ắc quy ion Li^+ là xu thế phát triển chính hiện nay trong lĩnh vực nguồn điện Lithium nạp lại được. Với đặc điểm là không dùng kim loại Lithium (hoặc hợp kim) làm vật liệu anot, để làm nguồn cung cấp ion Li^+ kiểu Li $\rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$, mà thay thế bằng cacbon cài ion Li^+ điển hình như Li_xC_6 , cũng hoạt động kiểu tích/thoát ion Li^+ , nhờ vậy nên ắc quy ion Li^+ sẽ làm việc an toàn hơn.

Như vậy cấu tạo cơ bản của một ắc quy ion Li^+ sẽ gồm 2 bán cực đều là vật liệu cài: anot là vật liệu $\text{Li}_x\text{-cacbon}$ đã nói ở trên, còn catot là vật liệu có cấu trúc xen lớp hoặc lỗ hổng, điển hình là họ Li_xMO_2 (M = kim loại chuyển tiếp như Co, Ni, Mn...). Hoạt động phóng/nạp của điện cực thực chất là quá trình thoát ion Li^+ ở điện cực này đồng thời quá trình tích ion Li^+ ở điện cực kia theo kiểu:





Hình III.27. Cấu tạo và nguyên lý làm việc của ắc quy ion Li^+ .



Hình III.28. Điện thế làm việc và dung lượng tích trữ của một số vật liệu catốt họ LiMO_2 ghép với anot Li_2C_6 (360 mAh/g).

Người ta ví sự vận chuyển lui/tới của ion Li^+ khi phóng/nạp trong môi trường điện ly Propylencacbonat + LiClO_4 giữa 2 bản cực đối diện nhau giống như dao động của một ghế đu, vì vậy nguyên lý làm việc này có tên là **nguyên lý ghế đu (Rocking Chair)**. Hình III.27 minh hoạ cấu tạo và nguyên lý làm việc của ắc quy ion Li^+ .

Việc thay thế vật liệu anot kim loại Li bằng cacbon hay graphite phải chịu thiệt về mật độ năng lượng vì dung lượng tích trữ lý thuyết của graphite chỉ bằng 1/10 dung lượng tích trữ của kim loại

$$\text{Lithium} \frac{C_{\text{graphit}}}{C_{\text{Li}}} = \frac{0,372}{3,86} \text{ và điện thế hở mạch thấp hơn } (\sim 3\div 4\text{V}).$$

Song thay vào đó số chu kỳ làm việc an toàn có thể đạt tới hàng ngàn chu kỳ.

Hình III.28 trình bày đồ thị biểu diễn mối quan hệ điện thế làm việc và dung lượng tích trữ của một số vật liệu catot điển hình như LiCoO_2 , LiNiO_2 và LiMn_2O_4 (hay còn gọi $\text{Li}-\lambda \text{MnO}_2$) khi ghép với anot graphite.

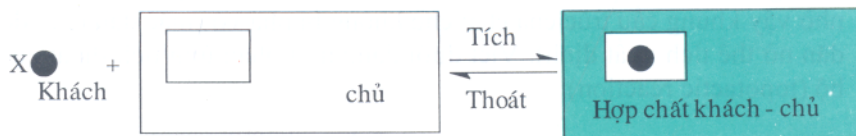
Bảng III.15 trình bày một số những thông số cơ bản đạt được của ắc quy ion Li^+ nói trên ở kích thước AA đã phổ cập hiện nay

Bảng III.15. Ắc quy $\text{Li}_x\text{C} / \text{LiMO}_2$ kích thước AA

Vật liệu catot	Điện thế làm việc trung bình [V]	Dung lượng [mAh/tế bào]	Mật độ năng lượng [Wh/kg]
LiCoO_2	3,6	1350	120
LiNiO_2	3,4	600	120
LiMn_2O_4	3,8	400	90

3.4.5.2. Vật liệu học của các hợp chất cài ion Li^+

Ở các phần trước đây ta đã nhiều lần đề cập đến vật liệu cài (intercalation materials), một họ vật liệu được hình thành bằng phương pháp tổng hợp pha rắn hoặc các phương pháp đặc biệt khác trên cơ sở thâm nhập của các tiểu phân (ion, phân tử) “khách” do có kích thước nhỏ đi vào một hợp chất rắn “chủ” mà trong cấu trúc mạng lưới tồn tại những vị trí trống. Có thể minh hoạ sự hình thành *hợp chất chủ khách* (host - guest compounds) dưới dạng một phản ứng hóa học như sau:



Ký hiệu $\bullet$ chỉ tiểu phân là ion hoặc phân tử khách; $\square$ chỉ vị trí trống trong cấu trúc chủ; dấu $\rightleftharpoons$ chỉ chiều vào/ra hay còn gọi là chiều

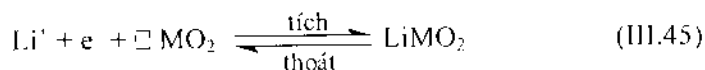
tích/thoát của tiểu phân. Về nguyên tắc sự vào/ra của các tiểu phân khách trong cấu trúc chủ là không tự xảy. Thật vậy, ngay khi tiểu phân là ion cũng có kích thước đáng kể, hơn nữa lại mang điện tích cho nên khi có mặt trong ô trống (vị trí trống, đường hầm, kênh, xen lớp...) có thể dẫn đến tương tác hóa trị, thay đổi liên kết mạng lưới ở mức độ nhiễu loạn. Tuy nhiên đặc thù của hợp chất cài là dưới tác dụng của gradient thế hóa hoặc thế điện hóa, quá trình tích / thoát ion vào mạng rắn (cũng có thể gọi là khuếch tán) diễn ra chậm nên không có sự phá vỡ cấu trúc, do đó quá trình cài/khử cài có thể xem như đi qua một loạt các trạng thái cân bằng.

Hóa học của những hợp chất chủ-khách được biết đến từ những năm 1841, nhưng lần đầu tiên được đề xuất sử dụng cho nguồn điện Lithium (do B. Steele và M. Armand) vào những năm 1973. Ngày nay vật liệu cài đã trở thành một họ vật liệu điện cực quan trọng trong xu thế thay điện cực kim loại để chế tạo nguồn điện mới làm việc theo nguyên lý Rocking- chair.

a) Họ vật liệu catot dioxit kim loại chuyển tiếp MO_2

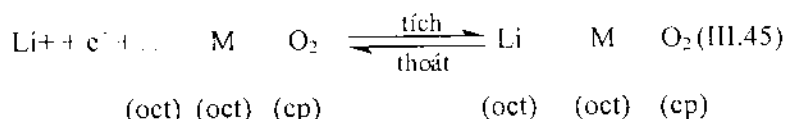
Vật liệu catot dioxit MO_2 của kim loại chuyển tiếp hóa trị 4/3' thuộc họ vật liệu mà ta đã ký hiệu khái quát MX_2 (M kim loại chuyển tiếp; X = O, S). Vật liệu MO_2 có tầm quan trọng hơn so với vật liệu chalcogenit MS_2 vì dễ tổng hợp hơn, có thể tích phân tử nhỏ hơn (~50%) do đó có dung lượng tích trữ trên đơn vị thể tích lớn hơn.

Dưới đây ta hãy xét bản chất của quá trình tích/thoát điện hóa của dạng ion Li^+ trong cấu trúc MO_2 :



Trước hết mạng cơ bản của MO_2 là một mạng bát diện gồm ion kim loại chuyển tiếp chiếm vị trí trống bát diện (1/2); bao quanh là 6 ion O_2 xếp chặt (vì số phối trí là 6), vì vậy được mô tả bằng mạng oxit xếp chặt $\text{MO}_{6(\text{cp})}$. Khi thực hiện quá trình cài điện hóa thì xảy ra:

- Bơm electron vào mạng lưới tinh thể, dẫn đến ion kim loại hóa trị 4 (M^{4+}) ở vị trí bát diện (chiếm 1/2) chuyển thành hóa trị 3 (M^{3+}) Bán kính ion tuy có lớn lên song vẫn giữ nguyên mạng oxit xếp chặt $\text{MO}_{6(\text{cp})}$.
- Đồng thời các ion Li^+ cài vào những vị trí trống bát diện còn lại (1/2), nhờ vậy khung cấu trúc của chất chủ không bị phá vỡ (mặc dầu chịu độ dãn nở thể tích nhất định). Viết dưới dạng một phản ứng tích/thoát cực bộ (topotactic reaction):



Ký hiệu: oct (octahedral, vị trí bát diện),
cp (close packed, mạng xếp chặt),

So với các trạng thái hóa trị có thể có của kim loại chuyển tiếp thì ở dạng MO_2 ion kim loại hóa trị $M^{3+/4+}$ chỉ chiếm $\sim 1/2$ vị trí bát diện trong mạng oxi xếp chặt, còn số ion Li^+ có thể cài vào các vị trí trống bát diện còn lại ($\sim 1/2$) sẽ là lớn nhất.

Tại sao lại hình thành mạng oxi xếp chặt MO_6 ? Thật vậy, xét tương quan kích thước ion trong mạng oxi xếp chặt họ MO_6 cho thấy: kích thước

của ion kim loại chuyển tiếp $\frac{M^{3+}}{M^{4+}} = \frac{0,8 \text{ \AA}}{0,5 \text{ \AA}}$ còn ion $O^{2-} = 1,4 \text{ \AA}$. Như vậy

tỷ số bán kính ion của M/O trong liên kết phối trí bát diện thỏa mãn điều kiện để tạo mạng oxi xếp chặt (0,41 Å : 0,71 Å). Các ion kim loại chuyển tiếp được giữ chặt trong liên kết M–O ở vị trí bát diện. Ngược lại các ion Li^+ khi được cài vào, với kích thước ion $\sim 0,9 \text{ \AA}$ (ở số phối trí là 6) và $\sim 0,73 \text{ \AA}$ (ở số phối trí 4), bao quanh các ion oxi chiếm các vị trí trống bát diện còn lại. Nhờ dao động mạng lưới và thăng giáng liên kết của ion O^{2-} do các ion kim loại chuyển tiếp nhận electron, nên ion Li^+ có thể dịch chuyển từ vị trí này sang vị trí khác. Hơn thế nữa các vị trí trống MO_2 được nối với nhau thành các đường hầm, kênh nhờ vậy sự khuếch tán và tích tụ các ion Li^+ trong mạng rắn được thực hiện.

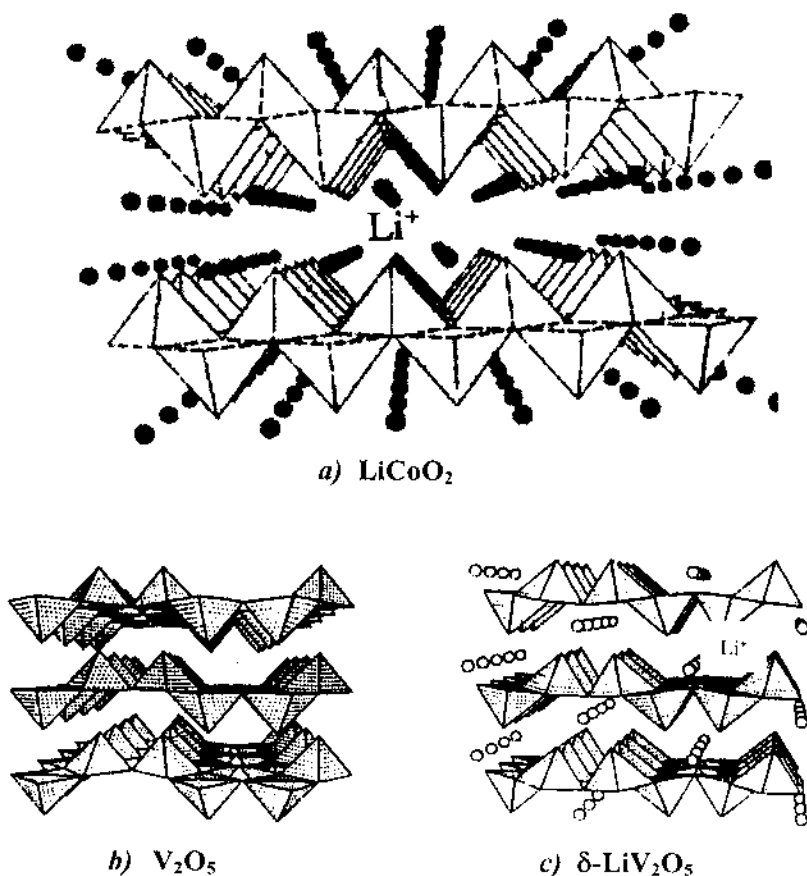
Hằng số khuếch tán của Li^+ (D_{Li^+}) trong mạng rắn của vật liệu cài, được xác định tùy thuộc vào chế độ quá độ điện hóa và hệ số cài x, nằm trong khoảng $10^{-10} \div 10^{-13} \text{ cm}^2.\text{giây}^{-1}$.

Bảng III.16 trình bày một số oxit kim loại chuyển tiếp đặc trưng có thể sử dụng như là vật liệu catot cài:

Bảng III.16. Hợp chất cài $LixMO_2$.

MO_2	Hợp chất cài $LixMO_2$	Cấu trúc
TiO_2	$LixTiO_2$ ($0 < x \leq 1$)	MO_6 (cp), kênh, rutil
VO_2	$LixVO_2$ ($0 < x \leq 1$)	- , đường hầm, rutil méo
MoO_2	$LixMoO_2$ ($0 < x \leq 1$)	- , đường hầm, rutil méo
MnO_2	$LixMnO_2$ ($0 < x < 1$)	- , đường hầm, ramsdellite
RuO_2	$LixRuO_2$ ($0 < x \leq 1$)	- , đường hầm, rutil
CrO_2	$LixCrO_2$ ($0 < x < 0,2$)	- , đường hầm, rutil
CoO_2	$LixCoO_2$ ($0 < x < 1$)	MO_6 (cp), xen lớp
NiO_2	$LixNiO_2$ ($0 < x < 1$)	- , xen lớp

Hình III.29 mô tả một số cấu trúc điển hình của MO_2 có chứa vị trí trống dạng đường hầm hoặc lớp trống xen lớp.



Hình III.21: Cấu trúc điển hình của họ MO_2 .

a) Cấu trúc xen lớp của LiCoO_2 .

b) Cấu trúc kênh của V_2O_5 .

c) Ion Li^+ cài vào mạng V_2O_5 để tạo thành $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$.

Việc điều chế dioxit kim loại dạng MO_2 nói chung không khó khăn ví dụ như TiO_2 , MnO_2 , CrO_2 , MoO_2 , RuO_2 ... ở dạng mới điều chế, những vật liệu catot này cho điện thế làm việc 3-3,6 V trong môi trường điện ly không nước. Tuy nhiên một số vật liệu khác như VO_2 , CoO_2 , NiO_2 chỉ là dạng oxit giả bền, chỉ có thể điều chế từ hợp chất LiMO_2 bằng con đường “đề - lithium hóa” theo nguyên lý điện hóa hoặc hóa học (chiết Li^+ bằng

Br_2 , I_2 trong dung môi hữu cơ). Cần lưu ý là các vật liệu dioxit kim loại MO_2 kém bền trong môi trường không khí ẩm.

Trong số các vật liệu MO_2 , dioxit mangan MnO_2 được chú ý đặc biệt vì giá nguyên vật liệu thấp và ít độc so với một số vật liệu có tính chất điện hóa tốt hơn như NiO_2 và CoO_2 .

Để cải thiện tính chất cài ion Li^+ của MnO_2 , gần đây người ta đã tổng hợp MnO_2 vô định hình, ký hiệu $\alpha\text{-MnO}_2$ cho phép tăng dung lượng cài lên 1,6 mol Li^+ /1 mol MnO_2 . Vật liệu vô định hình còn có ưu điểm là khắc phục được sự chuyển pha bất thuận nghịch thường xảy ra ở vật liệu tinh thể gắn liền với hiệu ứng Jahn-Teller (xảy ra khi hóa trị trung bình của Mn trong mạng MO_6 nhỏ hơn 3,5 dẫn đến méo cấu trúc) làm cho vật liệu kém bền chu kỳ. Ở trong $\alpha\text{-MnO}_2$ hóa trị của Mn là 4.

b) Vật liệu catot họ Mn - Spinel LiMn_2O_4

Trong số vật liệu catot có điện áp hở mạch cao so với Li gồm có LiCoO_2 (4,2 V so với Li), LiNiO_2 (4,1 V so với Li) và LiMn_2O_4 (4,4 V so với Li). thì vật liệu Mn-Spinel LiMn_2O_4 ngày càng được chú ý để đưa vào chế tạo ác quy ion Li^+ vì đặc tính kỹ thuật khá thuận lợi như giá thành rẻ, không độc, mật độ dung lượng riêng có thấp hơn so với hai vật liệu đầu.

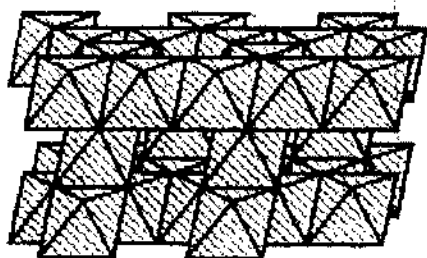
Có nhiều con đường để tổng hợp vật liệu LiMn_2O_4 dạng bột:

- Tổng hợp bằng phản ứng pha rắn nhiệt độ cao ($\sim 900^\circ\text{C}$) giữa hỗn hợp Li_2CO_3 và MnO_2 trong môi trường khí quyền trong thời gian kéo dài nhiều chục giờ. Chất lượng sản phẩm thường khó khống chế thuần pha.
- Tổng hợp sol-gel đi từ LiOH và Mn-axetat hoặc bằng phương pháp citric đi từ dung dịch muối Li^+ và Mn^{2+} v.v.. cho phép nhận sản phẩm ở nhiệt độ thấp ($< 600^\circ\text{C}$). Sản phẩm rắn nhận được ở dạng tinh thể mịn cho đến vô định hình, độ thuần pha cao hơn.

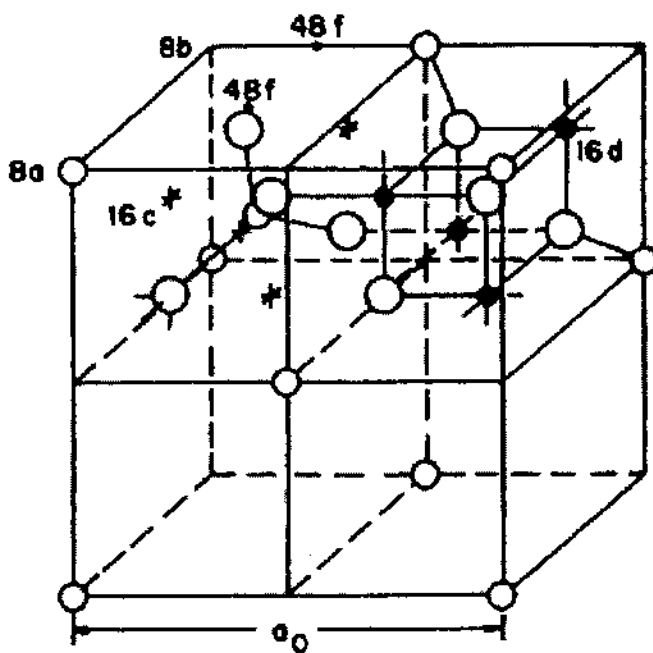
Tuy nhiên cần phải nhấn mạnh rằng dù tổng hợp bằng con đường nào, tính chất điện hóa phụ thuộc mạnh vào cấu trúc tinh thể, độ hợp thức, hình thái hạt, mật độ vật chất v.v..

Thật vậy, cấu trúc của LiMn_2O_4 thuộc họ spinel AB_2O_4 , nhóm không gian $\text{Fd}3\text{m}$. Hình III.30b trình bày sự sắp xếp của các ion O^{2-} , $\text{Mn}^{3+/4+}$ và Li^+ trong một ô cơ sở (để dễ nhìn chỉ trình bày sự sắp xếp của 1/2 ô mạng cơ sở). O^{2-} chiếm vị trí 32e, ion $\text{Mn}^{3+/4+}$ chiếm vị trí 16d còn ion Li^+ chiếm vị trí 8a. Tuy nhiên vì chỉ có 1/2 số vị trí bát diện và 1/8 vị trí tứ diện được chiếm chỗ, nên còn nhiều vị trí trống như 8b, *16c và 48f có thể cài ion vào ở những vị trí này và các ion trở nên rất linh động. Ở điều kiện làm việc của vật liệu điện cực, tùy thuộc vào sự phân cực mà các ion cài có kích thước nhỏ như Li^+ có thể vào/ra. Đây chính là bản chất

tích/thoát của LiMn_2O_4 . Những không gian trống trong mạng spinel có thể sắp xếp thành các đường hầm kiểu 1×1 như hình 30a



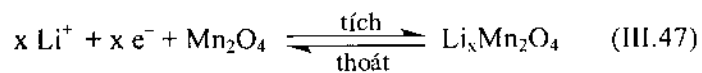
a) Cấu trúc đường hầm 1×1



b) Mạng spinel LiMn_2O_4

Hình III.30. Cấu trúc của spinel LiMn_2O_4 .

Phản ứng điện cực của vật liệu catot LiMn_2O_4 viết dưới dạng tích/thoát ion như sau:



Dạng Mn_2O_4 , một dạng thù hình của dioxit mangan ký hiệu $\lambda\text{-MnO}_2$, có cùng cấu trúc lập phương như LiMn_2O_4 . Như vậy, hoạt động tích/thoát ion không phá vỡ cấu trúc chủ, mặc dầu có sự dao động hằng số mạng ($a=8,245\div8,025$ Å) và dẫn đến một sự co giãn thể tích nhất định ($\sim 6\%$). Vật liệu điện cực cho nguồn điện tích/thoát ion có được thuộc tính bền cấu trúc là điều kiện tiên quyết để đảm bảo cho tính chất làm việc thuận nghịch và bền chu kỳ.

b) Vật liệu anot cacbon

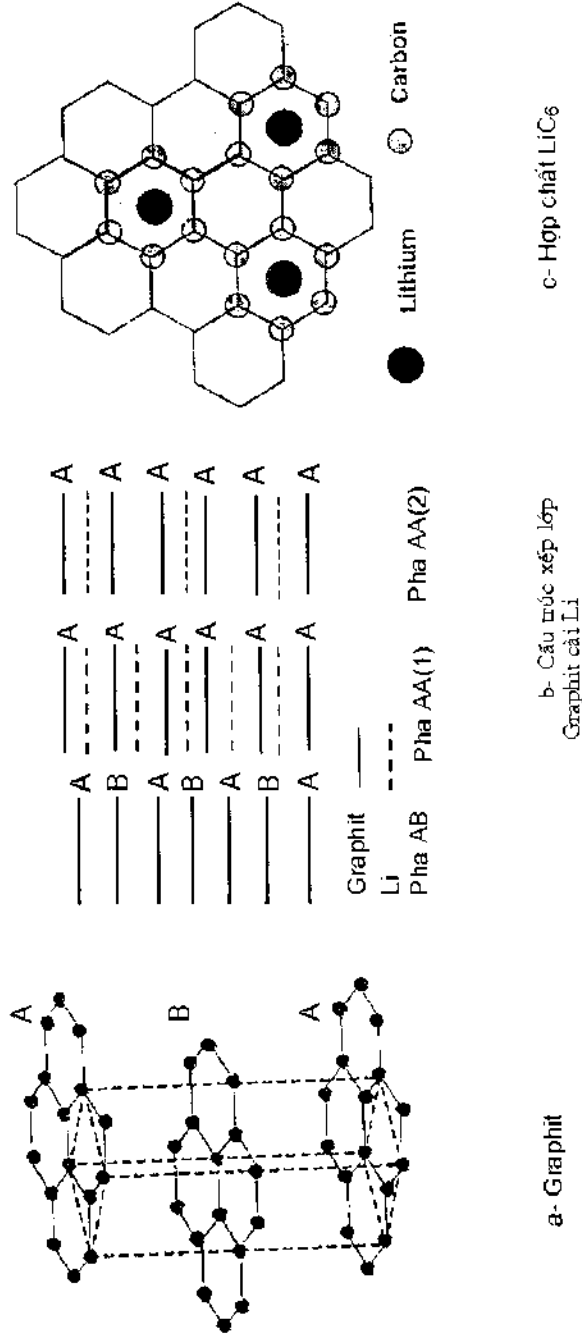
Đối với nguồn điện ắc quy ion Li^+ , thì việc thay thế anot kim loại Li bằng vật liệu anot cacbon cho đến nay là một sự lựa chọn gần như duy nhất bởi nhiều lý do.

Trên cơ sở vật liệu cacbon như graphit có thể cài được 1 nguyên tử Li trên 6 nguyên tử cacbon (LiC_6) và như vậy có thể đạt được dung lượng tích trữ riêng tối đa ~ 230 mAh/g hoặc ~ 330 mAh/cm³. Dĩ nhiên so với anot kim loại Li, mật độ tích trữ năng lượng này là một sự thụt lùi (dung lượng riêng lý thuyết của Li 3860 mAh/g, nhưng theo thực tế sử dụng chỉ đạt 750 mAh/g hoặc 370mAh/cm³), song đổi lại có được một loại vật liệu anot hoàn toàn an toàn, giá thành công nghệ chế tạo nguồn điện ion Li^+ trên cơ sở anot cacbon khá thuận lợi (bao gồm từ những vật liệu phụ trợ như lá cách, sườn cực... cho đến công nghệ đóng gói), chu kỳ làm việc của anot cacbon có thể đạt 1200 CK (vượt xa anot Li ~ 500 CK), có thể nạp nhanh ở chế độ C/2 (còn ở ắc quy kim loại Li không thể nạp lớn hơn C/10).

Có 3 dạng vật liệu cacbon, đó là graphit, cacbon mềm và cacbon cứng được chế tạo để sử dụng cho nguồn điện:

- Graphit có cấu trúc lục giác xếp lớp kiểu luân phiên ABABAB (còn gọi 2H- graphit hoặc kiểu ABCABC (3R-graphit), tuy nhiên trong thực tế bao giờ cũng có một tỷ lệ xếp lớp không theo đúng trật tự.
- Cacbon mềm và cacbon cứng có xuất xứ từ các nguồn nguyên liệu khác nhau như than cốc, cốc dầu mỏ, bồ hóng, muội than... không có cấu trúc xếp lớp trật tự. Tuy nhiên nếu như qua xử lý nhiệt ($\sim 2200^\circ\text{C}$) mà graphit hóa được (đưa về cấu trúc xếp lớp) thì ta gọi là cacbon mềm. Còn ngược lại ta gọi là cacbon cứng.

Là vật liệu anot người ta quan tâm đến khả năng cài ion Li^+ vào xen lớp. Dễ dàng thấy rằng ở trường hợp graphit, lớp ion Li^+ có thể nằm vào các xen lớp (người ta gọi khe Van der Waal) và biến cấu trúc xếp lớp ban đầu ABABAB thành xếp lớp kiểu AAAAAA (hình III.31b). Trên cấu trúc phẳng của LiC_6 ta thấy Li nằm ở tâm của lục giác gồm 6 nguyên tử C và không bao giờ có 2 nguyên tử Li liền kề (hình III. 31c).

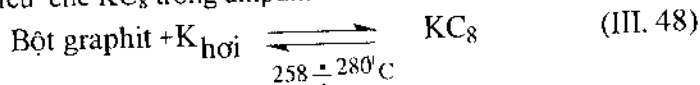


Hình III.31. Graphit và cấu trúc xếp lớp cái Li

Các vật liệu cacbon mềm và cứng tuy không có cấu trúc xếp lớp có trật tự song có nhiều không gian rỗng nên có thể cài Li ở dạng ion và dạng giả kim loại. Điều này mở ra khả năng nâng dung lượng tích trữ rất đáng kể. Hơn nữa tính hấp dẫn của vật liệu này là rẻ tiền do tận dụng phế liệu cacbon (ví dụ than hạt cà phê). Để có thể khảo sát cấu trúc xếp lớp của vật liệu graphit cài Li, người ta theo dõi đồ thị V phóng/ nạp theo thành phần x; x là hệ số cài trong hợp chất Li_xC (hình III.32a). Khi trong cấu trúc tồn tại các pha chứa nồng độ Li cài khác nhau, thì ta thấy trên đồ thị “V-x” sẽ có những đoạn dừng nằm ngang, và điều này sẽ thể hiện trên đồ thị dx/dV biểu diễn theo V dưới dạng các pic. Trên đồ thị “V-x” và “ $dx/dV - V$ ” của graphit tổng hợp và của cacbon mềm cho thấy quá trình tích/thoát ion Li^+ trong cấu trúc chủ của C đều diễn ra qua hai chuyển pha (Hình III.32b) chung quanh điện thế $0 - 0,2\text{V}$ / so với Li. Trong graphit thì hình thành hợp chất cài LiC_6 còn ở cacbon mềm là Li_xC_2 với $x < 1$ tùy thuộc vào nhiệt độ graphit hóa.

Người ta có thể điều chế sẵn hợp chất cài bằng con đường tổng hợp vô cơ như KC_8 , $(\text{F}_x\text{C})_n$:

- Phản ứng điều chế KC_8 trong ampun:

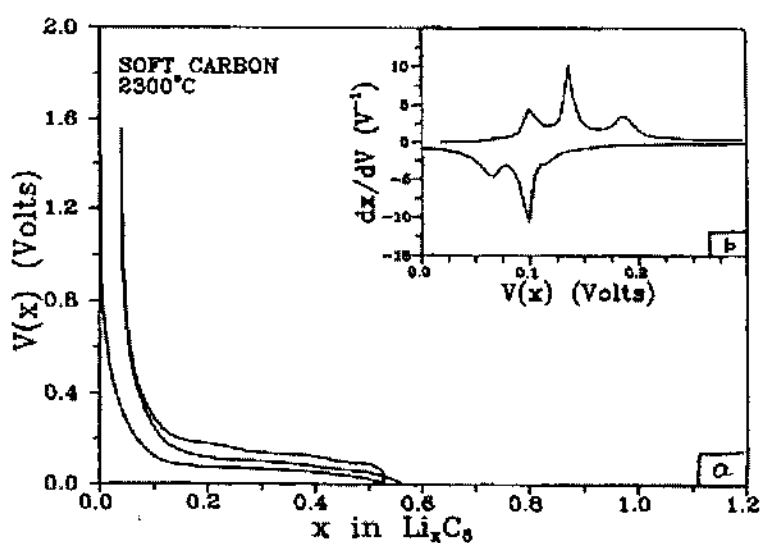
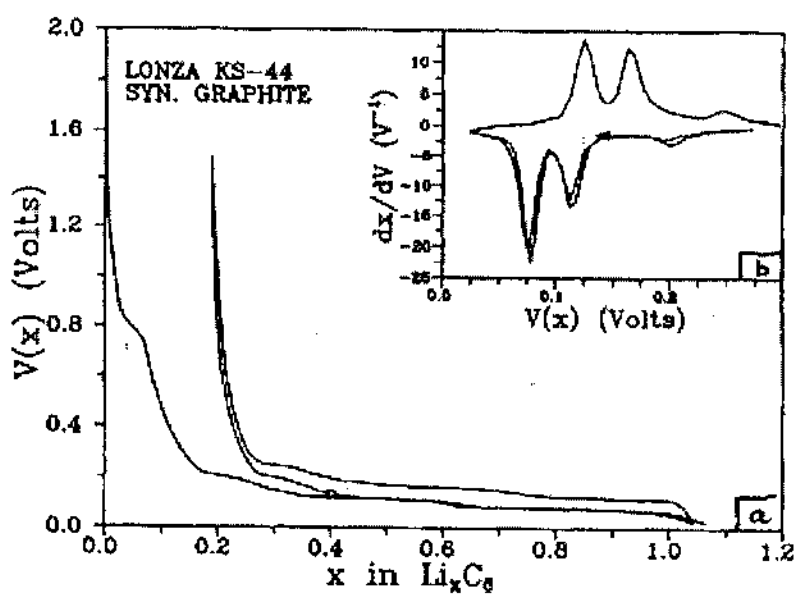


Sản phẩm KC_8 hình thành có màu đồng thau, có độ dẫn kim loại và khá hoạt động. Dùng vật liệu này để chế tạo anot cho ắc quy ion Li^+ , thì ở chu kỳ phóng đầu tiên sẽ tạo ra khung graphit ($\text{KC}_8 \xrightarrow{p} \text{K}^+ + 8\text{C} + \text{e}^-$), sau đó khi nạp trong môi trường điện ly chứa Li^+ sẽ hình thành LiC_6 ($\text{Li}^+ + \text{e}^- + 6\text{C} \xrightarrow{n} \text{LiC}_6$) và tiếp tục làm việc ở dạng màng.

- Các hợp chất $(\text{F}_2\text{C})_n$ được điều chế trong điều kiện phản ứng trực tiếp giữa bột graphit và môi trường $\text{HF} + \text{F}_2$ ở nhiệt độ $375-650^\circ\text{C}$. Nhiệt độ càng cao thì hàm lượng fluor trong CF_x càng nhiều ($0,5 \leq x \leq 1,3$). Việc các ion cài xâm nhập vào cấu trúc lớp của graphit làm cho khoảng cách giữa các xen lớp trong graphit rộng rãi. Thật vậy, khoảng cách ban đầu ở graphit là $3,35 \text{ \AA}$, khi cài K^+ vào khoảng cách nới rộng ra là $3,41 \text{ \AA}$. Còn ở trường hợp cài ion F^- thì tăng lên $5,5 \text{ \AA} - 6,6 \text{ \AA}$ tùy thuộc vào các hợp chất hình thành.

Để kết thúc cho phần trình bày này có thể tóm tắt chỗ đứng hiện nay về mặt kỹ thuật (1995) của ắc quy ion Li và một vài xu thế phát triển khác:

- Hiện tại sản phẩm ắc quy ion Li được thương mại hóa tại Nhật và Mỹ chủ yếu vẫn là trên cơ sở vật liệu catot LiCoO_2 và vật liệu anot là graphit hoặc cacbon. Cấu tạo cơ bản như hình III.33 với kích thước hình trụ cao 65 mm, đường kính 18 mm. Các thông số kỹ thuật đạt được trình bày ở bảng III.17.



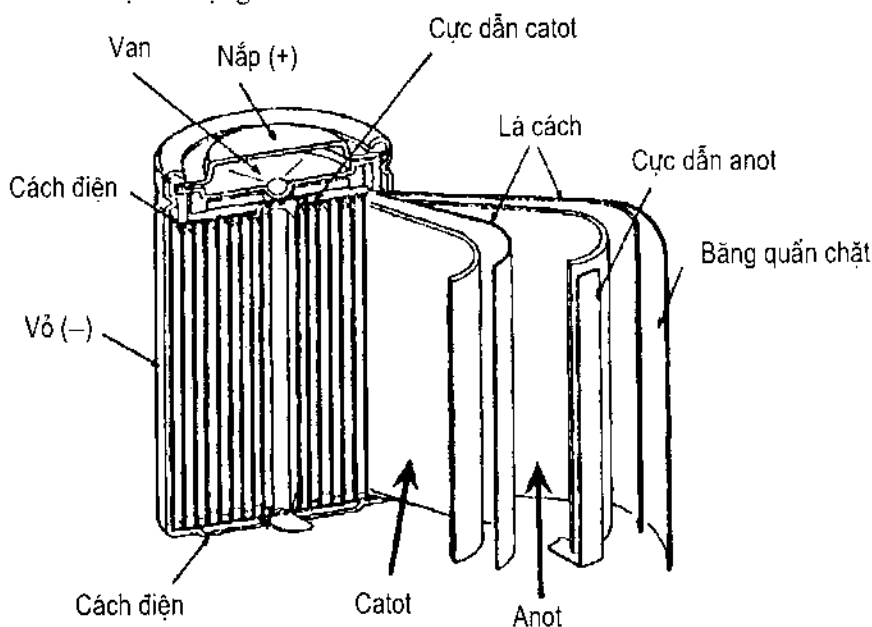
Hình III.32. Đồ thị " $V-x$ " và " $dx/dV - V$ ".

Bảng III.17. Các thông số kỹ thuật của ắc qui ion LiCoO_2/C .

• Điện thế làm việc trung bình	3,6 V
1000 Nạp với dòng 1A đạt	max 4,2 V
1000 Phóng ở chế độ 0,2 C dừng tại	2,75 V
	1350 mAh
• Dung lượng	120 Wh/kg hay 295 Wh/l
• Mật độ năng lượng	1000 CK
• Số chu kỳ làm việc	

Thị trường tiêu thụ chính là điện thoại di động, máy tính và thiết bị nhấc nhả sách tay phát triển quan trọng tiếp theo sẽ là:

- Tìm cách thay thế vật liệu catot đắt tiền LiCoO_2 bằng vật liệu rẻ tiền và thân thiện với môi trường hơn (như vật liệu Mn-spinel) để tăng tính hấp dẫn cho việc sử dụng.

Hình III.33. Cấu tạo cơ bản dạng trụ của ắc qui Li^+

- Công nghệ chế tạo vật liệu anot và catot ở dạng băng cuộn cố phụ gia hóa dẻo và sử dụng điện li polime đã cho phép ra đời một thế hệ ắc qui ion Li mới, đó là ắc qui PLI (plastic lithium ion - batteries). Cách bao gói cũng như các phụ kiện bên trong tế bào sẽ đơn giản đến mức tối đa mở ra triển vọng tăng đáng kể dung lượng tích trữ trên đơn vị thể tích và khối lượng. Những sản phẩm chế thử theo hướng này đã cho thấy đạt các thông số kỹ thuật vượt xa công nghệ cũ như số chu kỳ làm việc dễ dàng đạt 1500

hoặc hơn nữa mà dung lượng vẫn còn 80% so với ban đầu ở chế độ phóng 1C. Mật độ năng lượng đạt cỡ 130 Wh/kg hoặc 300 Wh/l. Điều này hoàn toàn thỏa mãn các yêu cầu của một nguồn nuôi cho thiết bị điện tử kỹ thuật cao

- * Triển vọng chế tạo ắc qui hoàn toàn rắn (all solid - state batteries) là hoàn toàn có thể thực hiện được sau khi đã phát hiện ra hệ thủy tinh dẫn điện như $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-LiS-SiS}_2$ với độ dẫn ion đạt $> 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Như vậy lại có thể chế tạo ắc qui sử dụng hợp kim Lithium như hệ $\text{Li/Li}_x\text{TiS}$ hoặc $\text{In-Li/Li}_x\text{CoO}_2$ vì chất điện li rắn bền với Li và đảm bảo an toàn làm việc. Hướng ứng dụng ắc qui hoàn toàn rắn ban đầu là để phục vụ công nghệ tích hợp của điện tử vẫn còn nguyên ý nghĩa song có thể mở rộng cho các lĩnh vực ứng dụng khác.

Tài liệu tham khảo

Chương I. Năng lượng hóa học và sự chuyển hóa sang các dạng năng lượng khác

1. W. J. Culp, *Principles of Energy Conversion*, Mc Graw-Hill, New York, 1979.
2. J. O'M. Bockris and D. M. Drazic, *Electrochemical Science*, Taylor & Francis LTD, 1972.
3. J. O'M. Bockris et al, *Modern Electrochemistry*, Plenum/Rosetta, New York, 1973.
4. J. S. Connolly, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Academic Press, New York, 1981.
5. M. Gratzel, *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic, New York, 1983.
6. *Reviews of J. Chem. Education* (1977) 432, 619; (1980) 216; (1983) 447, 834, 882; (1988) 272; (1992) 108, 264; (1993) 158.
7. J. M. Bolton, *Solar Energy* **57** (1996) 37- 50.
8. O. Comakli, *Solar Energy* **56** (1996) 485- 492.

Chương II. Quang điện hóa

1. H. Gerischer, *Semiconductor Electrochemistry*, Physical Chemistry Series, (Eds.) by H. Eyring et al., Academic Press, New York, 1972.
2. S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrode*, Plenum Press, New York, 1980.
3. W. Jaegermann, *The Semiconductor, Electrolyte Interface. A surface Science Approach in: Modern Aspects of Electrochemistry*, R. E. White (Ed.), Plenum Press, New York, 1996.
4. J. Manassen, Electrochemical, Solid State, Photochemical and Technological Aspects of Photoelectrochemical Energy Converters, *Nature* (1976) 97.
5. M. D. Archer, Electrochemical aspects of solar energy conversion, *J. Appl. Electrochem* **5** (1975) 17.
6. Haneman, Surface for photoelectrochemical cells, *Surface Science*, **86** (1979) 462-483.
7. J. Nozik, Electrode Materials for Photoelectrochemical Devices, *J. Crystal Growth* **39** (1977) 200.

8. C. A. Koval and. Howard, Electron transfer at semiconductor electrode / liquid electrolyte interface, *Chem. Rev.* **92** (1992) 411-433.
9. *Reviews of J. Electroanal Chem.* **1** (1975), 263-274; **11** (1979) 1-84.
10. *Reviews of Electrochemical Acta* **23** (1978) 117-1144; **25** (1980) 77-88.
11. *Reviews of J. Chem. Education* **60** (1983) 325-329, 333-337, 338-340, 809-814, 877-881.
12. *Reviews of Nature* **353** (1991) 737-740.

Chương III. Nguồn điện hóa học

1. K. Wiesener, *Elektrochemische Stromquelle*, Akademic-Verlag, 1981.
2. K. J. Euler, *Batterien und Brennstoffzellen – Aufbau*, Springer – Verlag, 1982.
3. G. Postola, *Lithium Batterie*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
4. M. Wakihara and O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries, Fundamentals and Performance*, Kodansha, (Eds.), Willey VCH, Tokyo, Japan, 1998.
5. C. Linden, *Handbook of Batteries*, Mc Graw Hill, 1995.
6. J. O. Basenhard, *Handbooks of Battery Materials*, Willey VCH.
7. W. Vielstich, *Moderne Aspekte der Elektrochemischen Energie Speicherung*, In: *Elektrochemische Energietechnik* (1980).
8. Future Outlook for Secondary Batteries and Some Results on CEC Battery Research, Commission of European Communities, 1990.
9. Colin A Vincent, *The Electrochem. Soc. Interface*, Fall (1997) 26-32.
10. P. D. Bennet et al., *The Electrochem. Soc. Interface*, Fall (1999) 20-23.
11. T. F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 5-18.
12. R. J. Brodd, *Review of J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1726-1731.
13. J. Desilvestro and O. Haas, *Chem. Review* **95** (1995) 191-207.
14. K. R. Bullock, Reviews of Advanced Batteries for Electric Vehicles, *Chemtech*, (1994) 32-38.
15. *Chem. Review*, **95**(1995) 191- 207; **104** (2004) 4243- 4865.
16. G. L. Henriksen et al., Advanced Batteries for Electric Vehicles, *Chemtech*, Nov. (1994) 32- 38.
17. F. R. Kalhammer et al., *The Electrochem. Soc. Interface*, Spring, 1996, pp. 32- 37.

Chịu trách nhiệm xuất bản

Chủ tịch Hội đồng biên tập: GS.TSKH Đặng Vũ Minh
PCT Hội đồng biên tập: GS.TSKH Nguyễn Khoa Sơn

Tác giả: PGS. TS Ngô Quốc Quyền

Thẩm định nội dung:

1. TSKH Trần Ngọc Khải
2. PGS. TS Trương Ngọc Liên

Biên tập kỹ thuật: Phạm Thị Hiếu

Trình bày bìa: Nguyễn Bích Nga

In 400 cuốn khổ 16 × 24 tại: Nhà in Khoa học và Công nghệ
GPXB số: 229/QĐ- CXB do Cục Xuất bản Bộ văn hóa thông tin cấp ngày
25 tháng 8 năm 2005.
In xong và lưu chiếu tháng 6 năm 2006

