

VẬT LIỆU LƯU TRỮ HYDRO DỰA TRÊN TẦM MỎNG POLYMER FLUORENONE

Vật liệu lưu trữ và vận chuyển hydro hiệu quả luôn là mục tiêu hướng đến của nhiều nhà khoa học kể từ khi năng lượng hydro được phát hiện.

Tuy nhiên trong suốt một thời gian dài, người ta vẫn chưa tìm được một vật liệu phù hợp. Các vật liệu hấp phụ truyền thống chỉ giữ được hydro trên bề mặt thông qua các liên kết yếu, đặc biệt chỉ hiệu quả khi vận hành ở áp suất rất cao hoặc nhiệt độ rất thấp. Ngược lại, những hợp chất hữu cơ có thể nạp và phóng thích hydro tuần hoàn lại thường ở dạng lỏng, dễ bay hơi, dễ cháy và khó vận chuyển. Gần đây, nhóm nghiên cứu của hai giáo sư Hiroyuki Nishide và Kenichi Oyaizu thuộc Khoa hóa học ứng dụng (Đại học Waseda, Nhật Bản) đã phát triển một loại vật liệu mới dựa trên fluorenone (một loại polymer ketone) dưới dạng tấm mỏng có khả năng nạp và giải phóng hydro hiệu quả sau nhiều lần sử dụng. Vật liệu này vừa có trọng lượng nhẹ, dễ dàng vận chuyển, vừa khó cháy và không độc hại, vì vậy trong tương lai gần nó hoàn toàn có thể trở thành một vật liệu lưu trữ và vận chuyển hydro.

Nguồn năng lượng từ hydro

Hydro vốn được biết đến như là nguyên tố cơ bản nhất trên trái đất cũng như có hàm lượng nhiều nhất trong vũ trụ. Mặc dù có cấu trúc nguyên tử rất đơn giản, chỉ bao gồm 1 proton và 1 electron, hydro đã được chứng minh là một trong những nguồn dự trữ và chuyển hóa năng lượng dồi dào, sạch, đa năng và rất hiệu quả (hình 1) [1, 2]. Bản thân phân tử hydro sở hữu rất nhiều tính chất độc đáo, chẳng hạn: (i) hydro có thể được chuyển hóa thành điện năng với hiệu suất rất cao; (ii) là nguồn nhiên liệu tái tạo hoàn toàn; (iii) hydro có thể được lưu trữ dưới dạng khí (trong các thiết bị lưu trữ quy mô lớn), hoặc dạng lỏng (trong các phương tiện vận chuyển trong không gian), hoặc dưới dạng các hợp chất hydrua của kim loại (trong các phương tiện vận chuyển trên bề mặt); (iv) hydro có thể được chuyển đi với khoảng cách xa nhờ vào hệ thống ống dẫn; (v) quá trình sản xuất, lưu trữ, vận chuyển và sử dụng hydro đều thân thiện với môi trường, không sinh ra các chất gây hại cho môi trường như khí nhà kính.



Hình 1: pin nhiên liệu dựa trên năng lượng hydro

Tuy nhiên, hydro ít khi tồn tại dưới dạng đơn chất trên trái đất. Nguyên tố này thường xuyên kết hợp với các nguyên tố khác để tạo thành hợp chất, chẳng hạn như nước. Hydro cũng được tìm thấy trong các hợp chất hydrocarbon, vốn là thành phần chính trong nhiều loại nhiên liệu được sử dụng hiện nay, bao gồm xăng, khí thiên nhiên, metanol

và propan. Chính vì vậy, để có thể sử dụng hydro như một nguồn năng lượng sạch, hydro cần được tách khỏi các hydrocarbon nêu trên thông qua nhiều phương pháp khác nhau. Ngày nay, hầu hết hydro được sản xuất từ khí thiên nhiên bằng một quy trình xử lý nhiệt được gọi là reforming. Điện phân nước cũng là một phương pháp có thể điều chế đồng thời oxy và hydro. Một số vi khuẩn và tảo cũng có thể sử dụng ánh sáng mặt trời để tạo ra hydro trong những điều kiện thích hợp. Một cách tổng quát, sau khi được tổng hợp từ các nhà máy hóa chất, hydro thường phải được lưu trữ và vận chuyển trong các bình áp suất hoặc bình đông lạnh đến các địa điểm sử dụng cuối cùng [3]. Mặc dù vậy, các kỹ thuật lưu trữ và vận chuyển này thường tiêu tốn năng lượng rất lớn, cũng như luôn đi kèm với các nguy cơ tai nạn, chẳng hạn như nổ khi va chạm hoặc sự giòn hóa thành bình [4]. Vì vậy, một hệ thống lưu trữ và vận chuyển hydro với độ an toàn cao, dễ dàng vận hành, đồng thời tiêu thụ năng lượng thấp hiện đang là mục tiêu hướng đến của rất nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới.

Vật liệu lưu trữ hydro

Một vài nghiên cứu đã đề nghị sử dụng những vật liệu xốp như bột carbon [5], vật liệu khung cơ kim [6, 7] để hấp phụ khí hydro. Tuy nhiên, sự hấp phụ này chỉ là những tương tác yếu giữa hydro với bề mặt vật liệu xốp, thường chỉ tồn tại ở nhiệt độ rất thấp hoặc ở áp suất rất cao [8]. Gần đây, các hợp chất hữu cơ với khả năng lưu trữ hydro thuận nghịch đã được tập trung nghiên cứu, bao gồm các hợp chất vòng dị thể nitơ, formadehyde và amide [9-11]. Những vật liệu này không chỉ sở hữu khả năng lưu trữ hydro cao (2-6% khối lượng) mà còn có độ bền cao của các hợp chất hydro hóa nhờ sự hình thành liên kết hóa học với hydro. Nhưng đáng tiếc là, những hợp chất này thường ở dạng lỏng hoặc trạng thái dung dịch, có độc tính, dễ cháy và dễ bay hơi. Hơn nữa, quá trình hydro hóa chúng chủ yếu diễn ra ở áp suất hydro cao thông qua những giai đoạn tiêu thụ năng lượng lớn. Mặc dù một vài hợp chất hữu cơ lỏng đã được kiểm tra và xác nhận có thể trở thành vật liệu lưu trữ hydro trên quy mô công nghiệp nhằm phục vụ cho các cơ sở lưu trữ và vận chuyển dầu, các hợp chất hữu cơ này không phải luôn luôn phù hợp cho những ứng dụng quy mô nhỏ như trong vật liệu lưu trữ hydro. Chúng cần những bình chứa lớn vận hành ở áp suất cao vốn thường xuyên gây ra nhiều khó khăn trong việc tách chúng

ra khỏi khí hydro sinh ra.

Trước đây, các nhà khoa học cũng đã thử nghiệm sử dụng nhiều loại rượu khác nhau cho mục đích lưu trữ hydro, trong đó phức chất iridium đóng vai trò làm xúc tác cho phản ứng sản xuất hydro từ rượu dưới những điều kiện tương đối êm dịu [12, 13]. Tuy nhiên, hầu hết các phân tử rượu này chỉ có thể cung cấp hydro một chiều, khiến cho khả năng ứng dụng của chúng trong thực tế bị hạn chế đáng kể. Chính vì vậy, người ta tiếp tục mong đợi về một hệ thống lưu trữ hydro linh động, an toàn và có khả năng tái sử dụng tốt hơn.

Trước nhu cầu đó, nhóm nghiên cứu dẫn đầu bởi hai giáo sư Hiroyuki Nishide và Kenichi Oyaizu thuộc Khoa hóa học ứng dụng (Đại học Waseda, Nhật Bản) đã phát triển một loại vật liệu mới dựa trên fluorenone (một loại polymer ketone) dưới dạng tấm mỏng (hình 2) có thể cố định hydro thông qua quá trình điện phân hydro hóa đơn giản trong nước ở nhiệt độ phòng [14]. Vật liệu này có thể giải phóng hydro dễ dàng khi được gia nhiệt ở 80°C với xúc tác iridium. Nhóm nghiên cứu cũng đã chứng minh dưới những điều kiện êm dịu, vật liệu có thể được tái sử dụng nhiều lần mà khả năng nạp hydro/giải phóng hydro không suy giảm đáng kể theo thời gian.

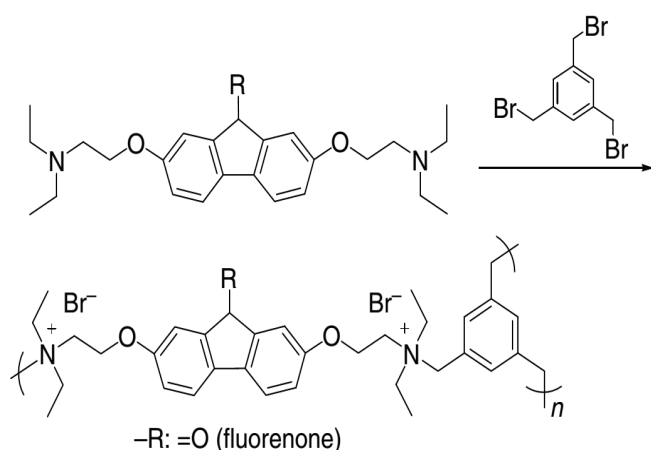


Hình 2: tấm mỏng polymer fluorenone được tổng hợp trong nghiên cứu của hai giáo sư Nishide và Oyaizu

Tổng hợp polymer fluorenone

Quá trình tổng hợp polymer fluorenone được nhóm nghiên cứu của hai giáo sư Nishide và Oyaizu thực hiện thông qua quy trình một giai đoạn (hình 3) dựa trên phản ứng khâu mạng của các fluorenone hai chức với 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene trong hệ Teflon thủy nhiệt. Cụ thể, các tiền chất polymer

được hòa tan trong dung dịch N-methylpyrrolidone rồi cho vào hệ thủy nhiệt đun ở 90°C. Sau đó, sản phẩm được lấy ra, rửa sạch lần lượt với N-methylpyrrolidone, nước và rượu methylic để thu được hệ gel không tan thành phẩm với hiệu suất đạt khoảng 86%. Cấu trúc của sản phẩm polymer được khẳng định thông qua phổ cộng hưởng từ hạt nhân góc xoay ^{13}C và các phép đo cơ học dao động. Các kết quả ^{13}C CP/MAS NMR cũng cho thấy, các polymer fluorenone có thể tồn tại bền vững ở 80°C trong 30 ngày mà không thể hiện bất cứ sự phân hủy hoặc thay đổi cấu trúc nào.

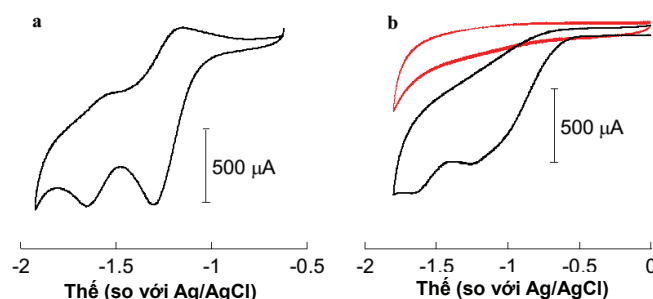


Hình 3: phản ứng khâu mạng dùng để tổng hợp polymer fluorenone

Khả năng nạp và giải phóng hydro của vật liệu

Trong một nghiên cứu trước đó, giáo sư Nishide đã từng chứng minh các polymer xuất phát từ dẫn xuất của ketone như polymer anthraquinone có thể bị khử thuận nghịch trong bình điện phân và được ứng dụng như vật liệu hoạt hóa anode trong các thiết bị điện hóa hữu cơ [15]. Fluorenone là hợp chất ketone thơm có 2 giai đoạn trao đổi electron trong giản đồ quét thế vòng tuần hoàn (CV) khi được phân tán dung môi khác nước [16], điều này cho thấy mỗi đơn vị fluorenone có thể lưu trữ hai điện tích âm. Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu nhận thấy polymer fluorenone cũng thể hiện hai giai đoạn oxy hóa khử thuận nghịch trong dung môi acetonitrile, lần lượt ở -1,3 V và -1,7 V (hình 4a). Khả năng nhận electron trong quá trình điện phân của lớp polymer fluorenone đạt 67 mA.h.g⁻¹, trong đó 92% các đơn vị fluorenone sẽ đón nhận 2 electron trong suốt chiều dài của mạch polymer. Chính vì vậy, khi thực hiện khảo sát tính chất điện hóa của lớp polymer trong dung môi giàu proton, chẳng hạn trong dung môi

acetonitrile/nước, nhóm nghiên cứu phát hiện sự suy giảm và biến mất của các peak oxy hóa khử ở vùng thế âm (hình 4b).



Hình 4: giản đồ quét thế vòng tuần hoàn CV của mẫu polymer fluorenone trong dung môi acetonitrile (a) và acetonitrile/nước (b)

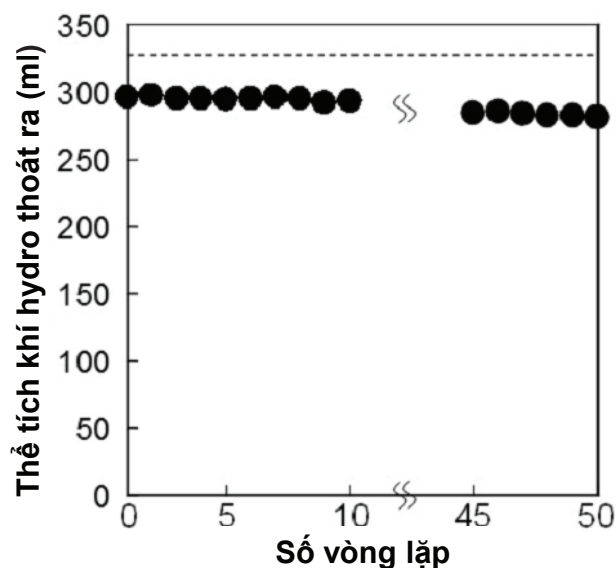
Điều này chứng tỏ quá trình bị khử và đón nhận proton của các đơn vị fluorenone diễn ra mạnh mẽ trong acetonitrile/nước, từ đó polymer fluorenone chuyển hóa dần thành polymer fluorenoneol, vật liệu giàu hydro (hình 5).



Hình 5: tấm mỏng polymer fluorenoneol được hình thành sau quá trình hydro hóa polymer fluorenone

Sau khi nạp hydro vào vật liệu để tạo thành polymer fluorenoneol, vật liệu này được kiểm tra khả năng giải phóng hydro thông qua quá trình tương tác với xúc tác iridium. Cụ thể, 10 g polymer được khuấy đều trong dung dịch nước chứa 157 mg (6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine)(pentamethylcyclopentadienyl) iridium(III) bis(triflate) ở 80°C. Trong quá trình khuấy, khí hydro thoát ra khỏi vật liệu được dẫn vào trong máy sắc ký khí. Kết quả cho thấy sau 5 giờ, 309 ml H₂ được giải phóng, tương ứng với 94% lượng hydro linh động tối đa trong phân tử polymer fluorenone. Điều này chứng tỏ khả năng lưu trữ và giải phóng hydro rất hiệu quả của polymer fluorenone. Hình 6 thể hiện khả năng giải phóng hydro của mẫu polymer

fluorenone này sau 50 lần nạp và giải phóng khí hydro. Có thể nhận thấy, khả năng lưu trữ và phóng thích hydro được giữ ổn định, chỉ suy giảm nhẹ trong suốt 50 vòng lặp.



Hình 6: thể tích hydro thoát ra từ vật liệu polymer trong 50 vòng lặp nạp/giải phóng hydro

Chính vì vậy, nhóm tác giả rất kỳ vọng về tương lai tươi sáng của polymer fluorenone trong nhiệm vụ lưu trữ và vận chuyển hydro. Những tấm mỏng polymer này không chỉ có thể thu nhận và phóng thích hydro dễ dàng ở điều kiện êm dịu mà còn thể hiện độc tính thấp, dễ dàng gia công, khó cháy, trọng lượng nhẹ, thích hợp dùng để phát triển những hệ thống phân bố năng lượng ở những khu vực xa xôi.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel (2001), "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, **(414)**, pp.353-358.
- [2] R.C. Armstrong (2016), "The frontiers of energy", *Nat. Energy*, **(1)**, pp.1-8.
- [3] B.C.H. Steele, A. Heinzel (2001), "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, **(414)**, pp.345-352.
- [4] J. Zheng (2012), "Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies", *Int. J. Hydrogen Energy*, **(37)**, pp.1048-1057.

pp.1048-1057.

- [5] A. Strobel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jorissen, G. Wolf (2006), "Hydrogen storage by carbon materials", *J. Power Sources*, **(159)**, pp.781-801.
- [6] L.J. Murray, M. Dinca, J.R. Long (2009), "Hydrogen storage in metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, **(38)**, pp.1294-1314.
- [7] J.R. Li, J. Sculley, H.C. Zhou (2012), "Metal-organic frameworks for separations", *Chem. Rev.*, **(112)**, pp.869-932.
- [8] A.F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasemann, S. Moret, G. Laurenczy (2013), "Hydrogen storage: beyond conventional methods", *Chem. Commun.*, **(49)**, pp.8735-8751.
- [9] K. Fujita, Y. Tanaka, M. Kobayashi, R. Yamaguchi (2014), "Homogeneous perdehydrogenation and perhydrogenation of fused bicyclic N-heterocycles catalyzed by iridium complexes bearing a functional bipyridonate ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, **(136)**, pp.4829-4832.
- [10] L.E. Heim, N.E. Schlörer, J.H. Choi, M.H.G. Precht (2014), "Selective and mild hydrogen production using water and formaldehyde", *Nat. Commun.*, **(5)**, pp. 3621.
- [11] P. Hu, E. Fogler, Y. Diskin-Posner, M.A. Iron, D. Milstein (2015), "A novel liquid organic hydrogen carrier system based on catalytic peptide formation and hydrogenation", *Nat. Commun.*, **(6)**, pp.6859.
- [12] T. Suzuki (2011), "Organic synthesis involving iridium-catalyzed oxidation", *Chem. Rev.*, **(111)**, pp.1825-1845.
- [13] S. Musa, I. Shaposhnikov, S. Cohen, D. Gelman (2011), "Ligand-metal cooperation in PCP pincer complexes: rational design and catalytic activity in acceptorless dehydrogenation of alcohols", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **(50)**, pp.3533-3537.
- [14] R. Kato, K. Yoshimasa, T. Egashira, T. Oya, K. Oyaizu, H. Nishide (2016), "A ketone/alcohol polymer for cycle of electrolytic hydrogen-fixing with water and releasing under mild conditions", *Nat. Commun.*, **(7)**, pp.13032.
- [15] W. Choi, D. Harada, K. Oyaizu, H. Nishide (2011), "Aqueous electrochemistry of poly(vinylanthraquinone) for anode-active materials in high-density and rechargeable polymer/air batteries", *J. Am. Chem. Soc.*, **(133)**, pp.19839-19843.
- [16] D.S. Canby, G.T. Cheek (2007), "Electrochemical studies of fluorenone in ionic liquids and aprotic solvents", *ECS Transact.*, **(3)**, pp.609-611.