

NĂNG LƯỢNG HYDRO – CHÌA KHÓA HÓA GIẢI NHỮNG THÁCH THỨC CỦA THẾ KỶ

■ Lê Thanh Sơn*

TÓM TẮT

Tìm kiếm nguồn năng lượng mới để thay thế năng lượng hóa thạch (than, dầu mỏ, khí thiên nhiên) nhằm đối phó với những thách thức sống còn của thế kỷ, đã và đang là mối quan tâm của các Quốc gia cũng như các nhà khoa học trên thế giới. Với những ưu thế vượt trội, chất mang năng lượng hydro đang là giải pháp thay thế tối ưu nhất hiện nay và nền kinh tế dựa vào năng lượng tái tạo hydro đang dần trở thành xu thế phát triển mới trên thế giới. Bằng phương pháp quang điện hóa phân rã nước có thể nhận được hydro từ nước, năng lượng mặt trời và chất xúc tác quang. Đây là hướng đi nhiều triển vọng để thu được sản phẩm hydro ở quy mô thương mại và đã trở thành đối tượng thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học. Các thành tựu nghiên cứu trong lĩnh vực này sẽ là động lực thúc đẩy thế giới chuyển từ nền kinh tế hóa thạch sang nền kinh tế hydro.

ABSTRACT

Hydrogen energy as a key to solve century's challenge

Finding alternative energy sources for fossil one (coal, petroleum, natural gas) to encounter century's challenge has been attracted by the nations as well as scientists in the world. Hydrogen energy substrate is an optimal solution with unique advantages and the economics based renewable hydrogen energy become gradually the modern trend in the world. Photoelectronchemical water splitting using water, solar energy and photocatalyst proves hydrogen. This is a potential way to obtain hydrogen at commercial scale and interested by scientists. The achievements in this field should boost the world shifting from fossil energy economy to hydrogen energy one.

1. Những thách thức đối với nhân loại

Ngay từ cuối thế kỷ 20, thế giới đã phải đối mặt với 3 thách thức nghiêm trọng:

1.1. Thách thức thứ nhất: Nguồn năng lượng hóa thạch đang cạn kiệt nhanh chóng

Theo đánh giá của Liên Hiệp Quốc, tổng dự trữ năng lượng hóa thạch (than, dầu mỏ, khí thiên nhiên) đã xác định (proved reserves) trên toàn thế giới hiện nay là 848 Gtoe (toe-tonne of oil equivalent: tương đương tấn dầu; Gtoe: Gigatone = 109 toe), trong đó dầu mỏ: 143 Gtoe, khí thiên nhiên: 139 Gtoe, than: 566 Gtoe. Như vậy nếu mức khai thác và sử dụng hàng năm chỉ cần bằng mức năm 2001, trong đó với dầu mỏ:

3,51 Gtoe/năm; khí thiên nhiên: 2,16 Gtoe/năm; than: 2,26 Gtoe/năm, thì lượng tài nguyên hóa thạch trên đây chỉ đủ dùng cho 41 năm đối với dầu mỏ, 64 năm đối với khí thiên nhiên và 250 năm đối với than. Hệ quả là, nếu không được phát hiện thêm thì ngay trong thế kỷ 21, dầu mỏ và khí thiên nhiên sẽ không còn giữ vai trò cung ứng năng lượng chính cho thế giới. Viễn cảnh không còn dầu, khí vào thế kỷ này sẽ là nỗi kinh hoàng đối với nhân loại vì từ lâu con người đã quá lệ thuộc vào dầu, khí. Đó là một thách thức mang tính sống còn của nhân loại.

Bên cạnh đó, nhu cầu năng lượng cho thế kỷ 21 tăng lên rất nhanh do hai nguyên nhân. Thứ

*PGS.TS.

nhất là sự gia tăng dân số với tốc độ bùng nổ (hiện nay là 6,5 tỷ người, đến giữa thế kỷ theo dự báo sẽ tăng lên 9,1 tỷ, tức là tăng 40%) và thứ hai là sự gia tăng quy mô sản xuất trong thời đại toàn cầu hóa và hội nhập các nền kinh tế thế giới. Nếu như năm 1700, mức năng lượng toàn thế giới sử dụng chỉ có 3 Mtoe/năm (Mtoe: *Megatone* = 106 toe), năm 1800 là 11 Mtoe, năm 1900 là 534 Mtoe, thì đến năm 2000 đã tăng vọt lên đến 9.020,6 Mtoe và năm 2003 là 10.523,8 Mtoe. Theo đánh giá mới nhất của *Cơ quan Năng lượng thế giới* (IEA), mức tiêu thụ năng lượng của toàn thế giới ở thế kỷ này hàng năm sẽ có thể tăng thêm 1,7%.

Nhu cầu tiêu thụ dầu của thế giới năm 2007 là 86,1 triệu thùng/ngày, năm 2008 là hơn 88 triệu thùng/ngày, đến năm 2012 tăng lên 95,8 triệu thùng/ngày và dự báo đến năm 2025 có thể sẽ đến 118 triệu thùng/ngày. Với dự báo nhu cầu năng lượng toàn thế giới sẽ tăng gấp đôi trong vòng 50 năm tới thì cân đối cung-cầu về dầu khí sẽ bị đe dọa, giá dầu sẽ có nhiều biến động khó kiểm soát nổi. Nói khác đi, vấn đề an ninh năng lượng đang là nguy cơ đe dọa đến sự phát triển ổn định của các nền kinh tế thế giới và là đang mối quan tâm của nhiều quốc gia.

1.2. *Thách thức thứ hai: Biến đổi khí hậu diễn ra nhanh chóng, khắc nghiệt và phức tạp trên diện rộng*

Khí hậu trái đất đang thay đổi nhanh hơn bất kỳ giai đoạn nào trong hơn 500.000 năm qua. Đặc biệt, trong vài chục năm gần đây, biến đổi khí hậu đã diễn ra ở mức khốc liệt và kéo theo nhiều hệ lụy nghiêm trọng. Đáng kể nhất là hiện tượng băng vĩnh cửu ở hai địa cực tan nhanh một cách đáng kinh ngạc. Mùa hè năm 2002, ở Bắc cực, khoảng 655.000 km² băng vùng *Greenland* đã tan chảy. Cũng vào mùa hè năm 2002, một khối băng khoảng 3,5 triệu tấn tan chảy đã gây lũ băng từ dãy núi *Mali* trên đỉnh *Caucase* (Nga). Tháng 3 năm 2003, một khối băng khoảng 500 tỷ tấn ở Nam Cực đã tan thành ngàn mảnh. Ở *Bang Motana* hơn 110 sông băng và những cánh đồng băng vĩnh cửu đã biến mất trong vòng 100 năm qua. Từ 1991-2004, số lượng băng tan ở Châu Âu tăng gấp đôi so với

30 năm trước (1960-1990). Do băng tan, các số liệu quan trắc mực nước biển trên thế giới đã cho thấy mức dâng cao, trung bình 1,8 mm/năm trong vòng 100 năm qua. Đặc biệt, trong vòng 12 năm gần đây, mức độ nước biển dâng càng đáng lo lắng hơn vì đạt mức 3,2 mm/năm, tức là gần bằng gấp đôi so với trước. Mực nước biển tăng dẫn đến diện tích lục địa bị nước biển xâm lấn càng mở rộng, con người mất dần đất đai để sinh sống, hiện tượng xói mòn bờ biển và sa mạc hóa lan rộng ngày càng nghiêm trọng, đói nghèo gia tăng, nguy cơ biến đổi khí hậu gắn liền với bão, lụt, hạn hán đã và đang xảy ra ở khắp nơi trên thế giới với tần suất ngày càng nhiều, mức độ tàn phá ngày càng dữ dội như cơn bão *Karita* kinh hoàng năm 2005 ở Mỹ, cơn bão *Nargis* khủng khiếp ở Myanmar năm 2008 và trong năm 2013 là siêu bão *Haiyan* làm đất nước *Philippin* chìm trong thảm họa.

Nhiệt độ trái đất tăng lên có nguyên nhân chủ yếu từ hiệu ứng nhà kính mà thủ phạm chính là phát thải CO₂. So với thời kỳ tiền công nghiệp, nhiệt độ trái đất đã tăng 0,74°C, ứng với nồng độ CO₂ trong khí quyển dao động quanh mức 280 ppm (*ppm: parts per million*-phần triệu). Hiện nay, lượng khí nhà kính đã vượt quá 380 ppm, nghĩa là trung bình mỗi thập kỷ qua, nồng độ CO₂ trong khí quyển đã tăng lên khoảng 4%. Do đó, nếu không có những giải pháp hữu hiệu và phối hợp trên quy mô toàn cầu, lượng khí nhà kính đến năm 2100 có thể tăng rất cao, từ 541 đến 970 ppm và tương ứng nhiệt độ trái đất có thể tăng thêm lên đến 5-6,4°C so với nhiệt độ trái đất thời kỳ tiền công nghiệp.

Để tránh biến đổi khí hậu gây thảm họa cho loài người, nhiệt độ trái đất chỉ được tăng tối đa 2°C, tương ứng với nồng độ khí nhà kính khoảng 450 ppm CO₂. Theo tính toán, ứng với nồng độ CO₂ nói trên trong khí quyển, lượng phát thải CO₂ chỉ được tối đa 14,5 tỉ tấn/năm. Trong khi đó lượng phát thải hiện nay đã là 21,9 tỉ tấn/năm. Hậu quả là ngân quỹ CO₂ (*ngân quỹ cacbon*) cho toàn bộ thế kỷ 21 có thể cạn kiệt vào năm 2032. Như vậy lượng khí nhà kính phát thải từ nay đến năm 2050 phải giảm đi 50% so với năm 1990 và phải tiếp tục giảm đến cuối thế

kỷ 21 mới tránh được việc nhiệt độ bề mặt trái đất vượt ngưỡng 2°C.

Kết quả do Tổ chức khí tượng thế giới (WMO) công bố cũng cho thấy: lượng khí thải gây hiệu ứng nhà kính trong không khí tăng lên theo từng năm và đạt mức kỷ lục mới trong năm 2012, cao hơn 41% so với mức của thời kỳ tiền công nghiệp. Cũng theo tổ chức này thì lượng khí nhà kính vào năm 2020 dự kiến cao hơn từ 8 đến 12 tỷ tấn so với mức cần thiết để duy trì mức tăng nhiệt độ toàn cầu dưới 2°C.

1.3. Thách thức thứ ba: Môi trường bị ô nhiễm nghiêm trọng

Xã hội công nghiệp phát triển gắn liền với việc gia tăng tốc độ tiêu thụ năng lượng nhằm thỏa mãn ngày càng cao nhu cầu vật chất của con người nhưng đã để lại những hậu quả nặng nề về môi trường sống. Hiện tượng mưa axit diễn ra với tần suất ngày càng nhiều do các khí SO_x, NO_x, CO₂ thải liên tục ra bầu khí quyển. Sông, biển bị ô nhiễm bởi các tai nạn tràn dầu, làm hư hỏng nhiều vùng biển và hủy diệt nhiều hệ động, thực vật thủy sinh. Bầu không khí bị ô nhiễm nghiêm trọng bởi bụi, khói, các khí độc hại như CO, NO_x, VOC, các chất phóng xạ... từ khí xả động cơ của các phương tiện vận tải cũng như khói thải công nghiệp. Con người ngày càng phải đối mặt với nhiều bệnh tật và những đại dịch nguy hiểm (như các bệnh đường hô hấp, dị ứng, hen suyễn, bệnh ngoài da, các hiện họa về bệnh ung thư gia tăng và trở nên phổ biến). Đây là nguyên nhân trực tiếp cướp đi sinh mạng của hàng triệu người mỗi năm trên thế giới.

2. Các giải pháp thay thế năng lượng hóa thạch

Mặc dù không thể phủ nhận vai trò to lớn của năng lượng hóa thạch đối với sự phát triển của xã hội loài người trong nhiều thế kỷ qua, nhưng những thách thức trên đây đều có nguyên nhân bắt nguồn từ việc sử dụng năng lượng hóa thạch. Vì vậy, để có thể đối phó đồng thời với các thách thức trên, nghĩa là vừa chủ động tìm nguồn năng lượng thay thế năng lượng hóa thạch đang dần cạn kiệt, vừa ngăn ngừa và tránh các thảm họa về môi trường, nhiều quốc gia trên thế giới đã

sử dụng các nguồn năng lượng khác để thay thế (một phần hoặc hoàn toàn) năng lượng hóa thạch.

Trước hết là năng lượng hạt nhân. Tuy không phát thải CO₂, nhưng cũng như năng lượng hóa thạch, năng lượng hạt nhân là nguồn năng lượng không tái tạo. Vào những năm 70 của thế kỷ trước, nhiều quốc gia đã cho rằng: năng lượng hạt nhân sẽ là sự lựa chọn thay thế cho năng lượng hóa thạch. Tuy nhiên, thực tế đã cho thấy: năng lượng hạt nhân chỉ có thể là nguồn năng lượng hỗ trợ, bổ sung, chứ không thể là giải pháp mang tính chiến lược để thay thế hoàn toàn năng lượng hóa thạch trong tương lai. Lý do trước hết là vấn đề an toàn của các nhà máy điện hạt nhân bị thách thức. Hàng loạt các vụ rò rỉ phóng xạ nghiêm trọng xảy ra, điển hình là vụ nổ lò phản ứng hạt nhân tồi tệ nhất trong lịch sử vào ngày 26/4/1986 ở nhà máy Chernobyl (Ucraina); vụ rò rỉ phóng xạ nghiêm trọng ngày 28/3/1979 ở nhà máy The Three-Mile Island (Mỹ); Các sự cố phóng xạ ở Nhật Bản (nhà máy Tokaimura ngày 30/9/1999, nhà máy Mihama ngày 9/8/2004, nhà máy Kashiwazaki-Kariwa ngày 16/7/2007 và gần đây là thảm họa kép động đất sóng thần tháng 3/2011 đã hủy hoại 4 nhà máy điện hạt nhân ở Fukushima, buộc Chính phủ Nhật phải tuyên bố “tình trạng khẩn cấp điện hạt nhân” và phải mất nhiều thời gian và tiền bạc để khắc phục hậu quả)... Ngoài ra, nhiều vấn đề nghiêm trọng khác về chất thải hạt nhân, nguy cơ thất thoát nguyên liệu hạt nhân vào tay các phần tử khủng bố; Quy trình chế biến, làm giàu là những công nghệ không phổ biến vì dễ dẫn đến việc sản xuất vũ khí hạt nhân tràn lan... cũng là những trở ngại cho việc sử dụng năng lượng hạt nhân. Một lý do nữa là chi phí đầu tư xây dựng lò phản ứng hạt nhân rất lớn (khoảng từ 2 đến 3,5 tỷ USD cho mỗi lò). Các lý do trên đây đã lý giải vì sao kế hoạch của cơ quan năng lượng nguyên tử thế giới (IAEA) nhằm đưa mức đóng góp của các nhà máy điện nguyên tử toàn thế giới năm 2000 lên 4.000 gigawatts (1gigawatts = 10⁹ watts) đã bị thất bại chỉ sau 10 năm thực hiện. Từ cuối những năm 80 của thế kỷ trước, nhiều quốc gia Châu Âu đã từ bỏ chương trình điện hạt nhân. Ba

Lan đã dừng xây dựng nhà máy điện hạt nhân; Bỉ, Đức, Hà lan, Tây Ban Nha và Thụy Điển quyết định từ bỏ chương trình hạt nhân; Đức quyết định đóng cửa các nhà máy điện hạt nhân vào năm 2020. Ở Nhật Bản, năm 2003, có 17 nhà máy của công ty điện lực Tokyo phải đóng cửa vì phát hiện có sự cố không an toàn. Ở Mỹ, hơn ba thập kỷ qua không có nhà máy điện hạt nhân nào được xây thêm...

Một số nguồn năng lượng tái tạo khác như năng lượng gió, năng lượng mặt trời, thủy điện, thủy triều, sinh khối, địa nhiệt..., mà cơ bản là năng lượng thủy điện và năng lượng gió đã được một số nước (chủ yếu là châu Âu và Mỹ) quan tâm phát triển. Đây là những nguồn năng lượng thân thiện với môi trường, không chỉ giúp làm giảm sự lệ thuộc vào nguồn năng lượng hóa thạch, mà còn góp phần làm giảm lượng phát thải cacbon. Tuy vậy, điện năng từ các nguồn năng lượng tái tạo kể trên vẫn chỉ chiếm tỷ lệ rất nhỏ (khoảng vài phần trăm) và chưa cạnh tranh nổi với nguồn điện năng từ năng lượng hóa thạch. Lý do là công nghệ và thiết bị thu-chuyển hóa năng lượng tái tạo thành điện năng chưa đạt mức cho phép sản xuất điện năng với giá thành hạ.

3. Chất mang năng lượng Hydro-giải pháp hữu hiệu hóa giải những thách thức thế kỷ

3.1. Những ưu thế của nhiên liệu hydro

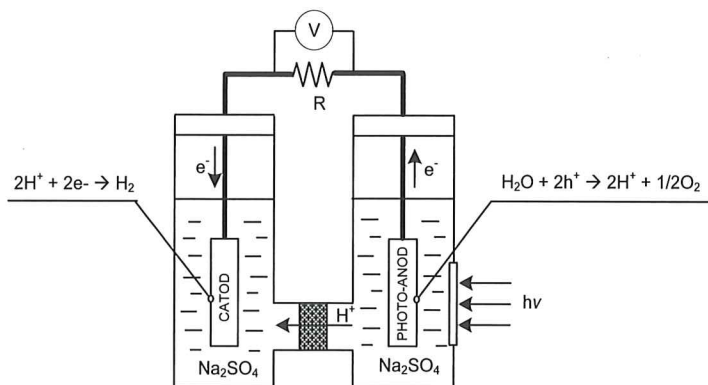
Hydro có công thức hóa học: H₂, là loại khí có nhiệt cháy cao nhất trong tất cả các loại nhiên liệu khí và lỏng trong thiên nhiên (nhiệt trị là

141,89 kJ/kg, so với CH₄: 55,53 kJ/kg và với C₃H₈: 50,41 kJ/kg). Đặc điểm quan trọng của hydro là trong phân tử chỉ chứa duy nhất nguyên tố hydro, nên sản phẩm cháy của nhiên liệu hydro chỉ là nước (H₂O). Đây được xem là nhiên liệu sạch lý tưởng bởi nó cho phép loại bỏ hoàn toàn nguy cơ ô nhiễm không khí và làm nóng trái đất, gây biến đổi khí hậu.

Hydro là nhiên liệu an toàn, không thể gây bất cứ sự cố môi trường nào cho con người như các sự cố rò rỉ phóng xạ từ nguồn năng lượng hạt nhân đã nói ở trên.

Nguồn hydro được sản xuất từ nước và năng lượng mặt trời (gọi là *hydro nhờ năng lượng mặt trời-solar hydrogen*) là nguồn *năng lượng bền vững*. Nước và ánh sáng mặt trời được xem là tài nguyên vô tận: nước có ở khắp nơi trên trái đất; năng lượng mặt trời được thiên nhiên ban tặng hào phóng và vĩnh hằng, với khoảng 3.1024 J/ngày, tức khoảng 104 lần năng lượng toàn thế giới tiêu thụ hàng năm. Vì vậy, hydro thu được từ nước và năng lượng mặt trời là nguồn nhiên liệu vô tận, có thể sử dụng từ thế kỷ này sang thế kỷ khác, đảm bảo năng lượng cho loài người mà không sợ cạn kiệt, không thể có khủng hoảng năng lượng và đảm bảo sự độc lập về năng lượng cho mỗi quốc gia, không có quốc gia nào độc quyền sở hữu hoặc tranh giành nguồn năng lượng hydro như đã từng xảy ra với năng lượng hóa thạch.

3.2. Sản xuất hydro bằng quá trình quang phân rã nước (photoelectrochemical water splitting)

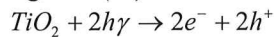


Hình 1: Sơ đồ thí nghiệm quang điện phân rã nước tạo thành H₂ bằng điện cực quang TiO₂

Cơ sở của quá trình là phát minh nổi tiếng, mang tính khai phá, mở đường của Honda-Fujishima (1972), và được gọi là *hiệu ứng Honda-Fujishima*. Một hệ thống điện hóa gồm điện cực Anod là chất xúc tác quang bán dẫn TiO_2 và điện cực Catod đối diện là Pt , cả hai điện cực được nhúng chìm trong dung dịch điện ly và được nối với nhau tạo thành mạch kín bên ngoài. Khi chiếu nguồn sáng vào điện cực bán dẫn, sẽ xuất hiện dòng điện ở mạch ngoài nối hai điện cực. Trên điện cực Pt có khí H_2 thoát ra, trong khi ở điện cực TiO_2 có khí O_2 thoát ra (hình 1).

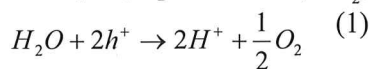
Hiện tượng này được giải thích như sau:

Dưới tác dụng của photon ánh sáng có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm của TiO_2 , có sự di chuyển điện tử từ vùng hóa trị lên vùng dẫn để tạo điện tử quang sinh (e^-) và lỗ trống quang sinh (h^+):

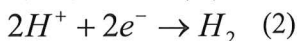


Các lỗ trống quang sinh di chuyển đến bề mặt tiếp xúc giữa Anod và chất điện ly, còn điện tử quang sinh di chuyển về điện cực Catod theo mạch nối bên ngoài. Tại photo-anod, nước bị oxi hóa bởi lỗ trống quang sinh, tạo thành khí O_2 và ion H^+ trong dung dịch. Các ion H^+ di chuyển về Catod và bị khử bởi các điện tử quang sinh, tạo thành khí H_2 thoát ra:

- Ở điện cực photo-anod (TiO_2):



- Ở điện cực Catod (Pt):



Nhiên liệu hydro thu được từ quá trình quang phân rã nước (*water splitting*) trên đây sẽ được chuyển hóa thành năng lượng điện thông qua pin nhiên liệu hydro (*hydrogen fuel cell*) và được sử dụng trên các phương tiện giao thông (ôtô, máy bay, tàu ngầm, phi thuyền...). Hiện đã có nhiều mẫu xe ôtô chạy bằng nhiên liệu hydro (*hydrogen car*) và xe kết hợp giữa động cơ đốt trong bằng hydro và động cơ điện có tên gọi là xe ghép lai (*hybrid car*), được gọi chung là *dòng xe hoàn toàn không có khói xả (Zero Emission Vehicle-ZEV)*. Trên hình 2 mô tả một bloc pin nhiên liệu hydro lắp trên ôtô và hình 3 là một số loại ôtô sử dụng nhiên liệu hydro của các hãng nổi tiếng đã được thử nghiệm.

Tháng 3/2015, công ty Sifang (Công ty đường sắt quốc doanh CSR) Trung Quốc đã giới thiệu chiếc tàu điện ngầm chạy bằng hydro đầu tiên trên thế giới (hình 4). Tàu có thể chở hơn 380 hành khách và chạy với vận tốc 70 km/g, nhiệt độ trong pin nhiên liệu hydro được kiểm soát dưới 100°C do đó không sinh ra chất ô nhiễm thứ cấp là oxit nito.



Hình 2: Bloc pin nhiên liệu hydro



Hình 3: Một số mẫu ôtô sử dụng pin nhiên liệu hydro

a. Xe bus Mercedes Benz (2005)

b. Xe Honda FCX (2006)

c. Xe Toyota FCV (sẽ ra mắt 2015)

d. Xe Hyundai Tucson



Hình 4: Tàu điện chạy bằng hydro đầu tiên trên thế giới

3.3. Sản xuất thương mại Hydro bằng quá trình quang điện hóa học phân rã nước

Công trình của Honda-Fujishima là phát minh có ý nghĩa khoa học vô cùng to lớn. Nó cho phép thực hiện quá trình phân rã nước để thu được chất mang năng lượng hydro chỉ từ ánh sáng mặt trời, nước và chất xúc tác quang, mà không cần dùng điện năng hoặc bất cứ nguồn năng lượng nào khác. Công trình này mở ra hy vọng hóa giải một cách bền vững thách thức về nguồn năng lượng cho loài người cũng như thách thức về biến đổi khí hậu, ô nhiễm môi trường dựa vào nhiên liệu hydro.

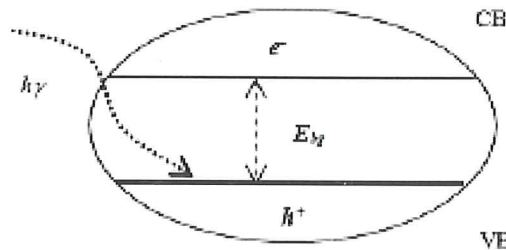
mặt trời lên đến 12%, giá thành hydro sẽ khoảng 3 USD/gge (gge: gallon gasoline equivalent- tương đương 1 gallon xăng hoặc khoảng 1 kg H₂), là mức mà theo tính toán có thể sản xuất thương mại hydro làm chất mang năng lượng cho tương lai. Đây là lý do giải thích vì sao số lượng nghiên cứu trong lĩnh vực xúc tác và vật liệu điện cực đã không ngừng tăng lên với tốc độ nhanh chóng và đã mang lại những thành tựu rất quan trọng, giúp đưa mục tiêu trên đây gần hơn với hiện thực.

4. Nguyên nhân làm giảm hiệu suất chuyển hóa hydro

Có 3 nguyên nhân dẫn đến làm giảm hiệu suất chuyển hóa hydro trong quá trình quang xúc tác phân rã nước, đó là:

4.1. Quá trình tái kết hợp điện tử quang sinh và lỗ trống quang sinh.

Như đã nói, sự kích thích của photon ánh sáng có năng lượng ($h\nu$) lớn hơn năng lượng vùng cấm của chất xúc tác quang (*Bandgap En-*



Hình 5: Sự hình thành điện tử quang sinh và lỗ trống quang sinh trên chất xúc tác quang

Mặc dù vậy, công trình của Honda-Fujishima chưa có giá trị thương mại vì hiệu suất chuyển hóa hydro còn rất thấp: chỉ thu được 7 lít hydro tính trên 1m² bề mặt điện cực, tức hiệu suất chuyển hóa năng lượng mặt trời thành hydro (Solar to hydrogen efficiency) chỉ có 0,3%. Khả năng sản xuất thương mại hydro bằng quá trình quang điện hóa chỉ có thể thực hiện khi hiệu suất chuyển hóa năng lượng mặt trời thành hydro trên điện cực xúc tác quang TiO₂ đạt 10% trở lên.

Chương trình mục tiêu nghiên cứu của Mỹ đặt ra cho các phòng thí nghiệm đến năm 2015 phải nâng cao hiệu suất chuyển hóa năng lượng

ergy-Ebg), sẽ làm xuất hiện các điện tử quang sinh (e^-) trên vùng dẫn (*Conductance Band-CB*) và lỗ trống quang sinh (h^+) trên vùng hóa trị (*Valance Band-VB*) (Hình 5).

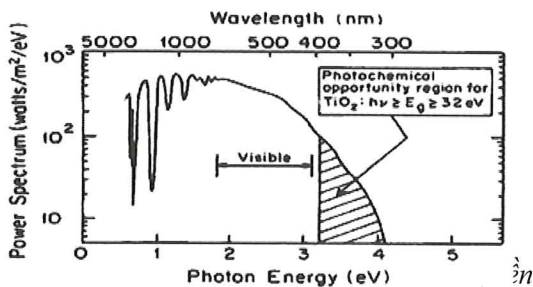
Các điện tử quang sinh và lỗ trống quang sinh là các trung tâm phản ứng: lỗ trống quang sinh sẽ oxi hóa nước trên Anod tạo Oxi (phản ứng 1) và điện tử quang sinh sẽ khử H⁺ trên Catod để tạo Hydro (phản ứng 2).

Tuy nhiên, song song với quá trình hình thành điện tử và lỗ trống quang sinh nói trên, luôn tồn tại quá trình ngược lại, xảy ra với tốc độ rất lớn, đó là: quá trình tái kết hợp điện tử và

lỗ trống quang sinh ($e + h^+ \rightarrow$ nhiệt/ánh sáng). Chính quá trình tái kết hợp này đã dẫn đến hậu quả làm tiêu hao các trung tâm hoạt động, do đó làm giảm hiệu suất phân rã nước.

4.2. Nguồn ánh sáng sử dụng là ánh sáng tử ngoại (có năng lượng lớn)

Năng lượng vùng cấm của chất xúc tác quang TiO_2 khá lớn ($3,2 eV$), do đó ánh sáng kích thích phải có bước sóng $\lambda \leq 387,5 nm$, nghĩa là phải nằm trong miền tử ngoại của phổ ánh sáng mặt trời. Đây là một nhược điểm khi sử dụng chất xúc tác quang TiO_2 , bởi nó chỉ hấp thu được khoảng 2,5% năng lượng trong vùng ánh sáng tử ngoại (hình 6), trong khi ánh sáng khả kiến chiếm đến 40% phổ năng lượng ánh sáng mặt trời (trương ứng với photon có năng lượng từ 1,4 eV đến 3,0 eV). Vì vậy, để tăng hiệu quả của quá trình quang xúc tác bán dẫn trên TiO_2 cần phải tìm cách sử dụng nguồn năng lượng ánh sáng khả kiến, tức phải giảm năng lượng vùng cấm của chất xúc tác quang xuống thấp hơn 3,0 eV.



hoạt động quang của TiO_2

4.3. Phản ứng tái kết hợp sản phẩm H_2 và O_2

Trong quá trình thực hiện phản ứng phân rã nước trên TiO_2 , tùy điều kiện mà phản ứng tái kết hợp sản phẩm H_2 và O_2 xảy ra ở mức độ khác nhau. Phản ứng ngược này cũng là nguyên nhân dẫn đến làm giảm hiệu quả phân rã nước.

5. Các giải pháp khắc phục

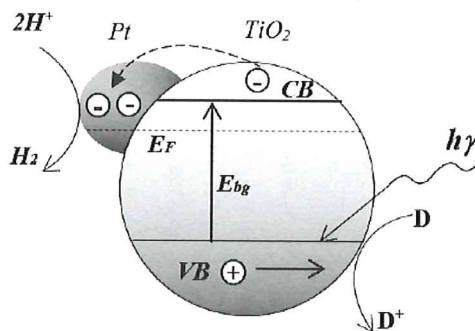
Cho đến nay, TiO_2 vẫn là chất xúc tác quang bán dẫn được sử dụng phổ biến do những ưu điểm: có hoạt tính cao, bền về mặt hóa học và sinh học, không bị ăn mòn bởi ánh sáng, giá

không đắt. Dưới đây trình bày một số cải tiến dựa trên chất bán dẫn TiO_2 .

5.1. Ghép TiO_2 với kim loại và Oxit kim loại.

Để ngăn cản quá trình tái kết hợp điện tử và lỗ trống quang sinh, có thể tiến hành ghép (grafting) kim loại (ví dụ Pt) lên TiO_2 để tạo một pin quang điện hóa học bị “đoàn mạch”, ở đó điện cực quang bán dẫn TiO_2 và điện cực đối diện Pt tiếp xúc trực tiếp với nhau.

Như vậy, những hạt xúc tác quang Pt/TiO_2 phân tán cao hoạt động như một mini-photoanod. Khi có bức xạ UV, trên TiO_2 xảy ra quá trình kích thích, tạo electron quang sinh trên vùng dẫn. Electron quang sinh này sẽ bị Pt “bắt” lấy và thực hiện quá trình khử nước thành hydro. Vì vậy, quá trình tái kết hợp điện tử quang sinh với lỗ trống quang sinh không còn khả năng xảy ra (hình 7).

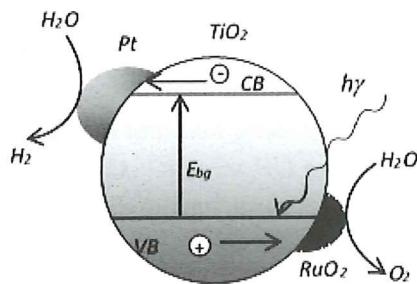


Hình 7: Xúc tác quang Pt/TiO_2

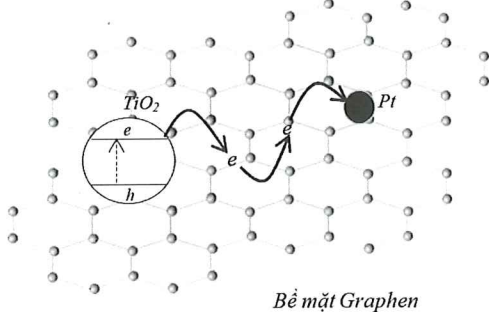
Cũng có thể ghép đồng thời kim loại và oxit kim loại vào TiO_2 , chẳng hạn như ghép Pt và RuO_2 vào TiO_2 như mô tả trên hình 8 dưới đây. Khi đó phản ứng phân rã nước thành H_2 và O_2 được thực hiện trên cùng một hạt xúc tác: điện tử quang sinh di chuyển đến Pt và thực hiện phản ứng khử nước tạo H_2 , còn lỗ trống quang sinh di chuyển đến RuO_2 để thực hiện phản ứng oxi hóa nước tạo O_2 . Các điện tử và lỗ trống quang sinh được tách riêng trên hai tâm phản ứng.

Lợi dụng các đặc tính quý báu của graphen như: có bề mặt riêng lớn, có khả năng sẵn bắt và vận chuyển electron rất đặc thù, Kamat và đồng nghiệp đã chế tạo chất xúc tác hai thành phần TiO_2 và Pt nằm tách riêng trên graphen và thực hiện phản ứng phân rã nước trên hai tâm này:

phản ứng quang xúc tác cho phép nhận được O_2 trên tâm oxi hóa (TiO_2) và H_2 trên tâm khử (Pt). Điều này không chỉ hạn chế sự tái kết hợp điện tử và lỗ trống quang sinh mà còn hạn chế quá trình tái kết hợp O_2 với H_2 và nhờ đó mà hiệu quả phân rã nước được cải thiện rõ rệt (hình 9).



Hình 8: Quang phân rã nước trên xúc tác TiO_2 ghép với Pt và RuO_2

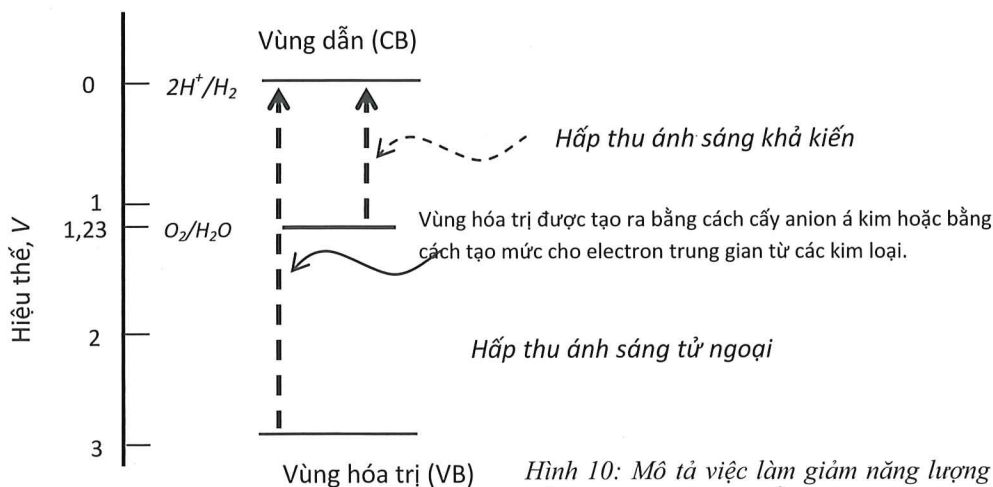


Bề mặt Graphen

Hình 9: Xúc tác 2 tâm trên bề mặt Graphen

5.2. Thu hẹp vùng cấm của TiO_2

Như đã nói ở trên, do có năng lượng vùng cấm lớn (3,2 eV) nên TiO_2 chỉ có thể hấp thu



Hình 10: Mô tả việc làm giảm năng lượng vùng cấm của xúc tác TiO_2 bằng kỹ thuật doping

bức xạ ánh sáng trong vùng tử ngoại. Để có thể mở rộng vùng ánh sáng sử dụng sang miền khả kiến, cần thu hẹp bề rộng vùng cấm của TiO_2 . Nhiều nghiên cứu đã tập trung vào hướng này, trong đó chủ yếu là kỹ thuật “cấy” (doping) các ion kim loại hoặc phi kim loại vào TiO_2 .

Trong lĩnh vực sản xuất chất bán dẫn, doping là đưa chất lạ (vai trò như chất bẩn) vào chất bán dẫn nguyên chất (tinh sạch) một cách có dụng ý với một lượng nhỏ kiểm soát được. Kết quả là các tính chất điện tử của chất bán dẫn ban đầu bị thay đổi do sự xuất hiện các vùng năng lượng mới của chất bẩn xen vào vùng cấm của chất bán dẫn tinh sạch. Như vậy, kỹ thuật doping đã làm thu hẹp vùng cấm của chất bán dẫn TiO_2 , nhờ đó việc kích thích điện tử lên vùng dẫn có thể thực hiện bằng nguồn ánh sáng khả kiến có năng lượng nhỏ hơn (hình 10).

Ion doping có thể là ion kim loại như $Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag...$ hoặc ion phi kim loại như: $N, S, C, B, P, I, F...$ Về kỹ thuật, có thể doping bằng cách tẩm; đưa chất doping vào trong quá trình tổng hợp sol-gel; bắn ion với với năng lượng cao; phun chùm ion thứ cấp (ion-assisted sputtering); plasma... Bản chất ion doping cũng như kỹ thuật doping đều có ảnh hưởng đến việc cải thiện hiệu quả hoạt tính xúc tác của TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến.

5.3. Các cải tiến liên quan đến môi trường phản ứng

Nếu phản ứng xúc tác quang xảy ra trong dung dịch nước có chứa tác nhân khử để bị oxi hóa, các lỗ trống quang sinh sẽ oxi hóa không

thuận nghịch tác nhân khử thay cho oxi hóa nước. Kết quả là chất xúc tác quang trở nên giàu electron quang sinh, phản ứng tạo hydro sẽ được thúc đẩy. Những tác nhân nói trên đóng vai trò như những chất “*hy sinh*” để thực hiện một nửa phản ứng nhằm hạn chế sự tái kết hợp của electron quang sinh và lỗ trống quang sinh, nhờ đó nâng cao hiệu quả của quá trình trên chất xúc tác quang. Một số tác nhân “*hy sinh*” thường được sử dụng để bắt giữ lỗ trống quang sinh là: *Metanol, Etanol, EDTA, Na₂S, axit lactic* hoặc các ion như: $S^{2-} / SO_3^{2-}, IO_3^- / I^-, Ce^{4+} / Ce^{3+} \dots$

Abe đã tiến hành thí nghiệm phân rã nước dưới ánh nắng mặt trời trong hệ gồm chất môi giới hoạt động qua lại kiểu “con thoi” IO_3^- / I^- và hai chất xúc tác quang khác nhau là: TiO_2 -*anatase* mang Pt (*Pt-TiO₂-anatase*) để tạo hydro và TiO_2 -*rutil* để tạo oxi. Quá trình phân rã nước xảy ra bằng chu trình oxi hóa-khử giữa IO_3^- và I^- trong môi trường kiềm như sau:

a/.Khử nước thành H_2 và oxi hóa I^- thành trên *Pt-TiO₂-anatase*, và

b/.Khử IO_3^- thành I^- và oxi hóa nước thành O_2 trên *TiO₂-rutil*.

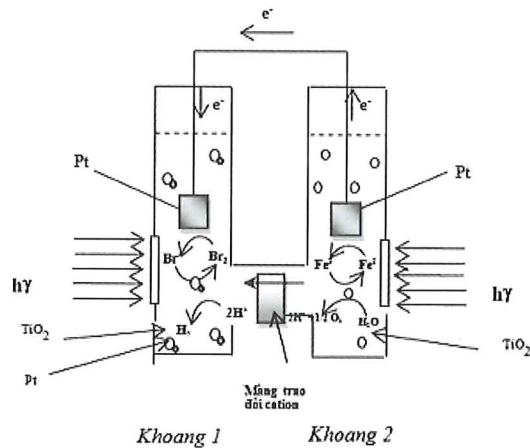
Sản phẩm khí H_2 (180 mmol/g) và khí O_2 (90 mmol/g) được sinh ra đồng thời trong quá trình.

Trên *Pt-TiO₂-anatase* cũng sẽ xảy ra phản ứng khử thành H_2 . Đây là phản ứng không mong muốn, nếu phản ứng này được ngăn chặn, quá trình tổng thể phân rã nước sẽ đạt hiệu quả cao hơn nữa. Ưu điểm của hệ phản ứng nói trên là chỉ có H_2 sinh ra trên xúc tác *Pt/TiO₂-anatase*, còn O_2 chỉ sinh ra trên xúc tác *TiO₂-rutil*. Nhờ đó phản ứng ngược giữa H_2 và O_2 để tạo H_2O sẽ không xảy ra.

Cũng có thể tiến hành quá trình phân rã nước bằng cách kết hợp phản ứng khử nước thành H_2 nhờ các ion Br^- và phản ứng oxi hóa nước thành O_2 nhờ các ion Fe_3^+ (hình 11).

Các ion Br^- bị oxi hóa thành Br_2 trên các hạt nano *Pt/TiO₂*, trong khi đó các ion Fe_3^+ bị khử thành ion Fe_2^+ trên các hạt nano *TiO₂*. Hai phản ứng này được thực hiện trong hai khoang riêng biệt 1 và 2, ở đó đều có các điện cực Pt và được ngăn cách bởi màng trao đổi cation. Tại các điện cực, ion Fe_2^+ bị oxi hóa do sự hiện diện

của Br_2 , proton được vận chuyển qua màng trao đổi cation từ khoang 2 sang khoang 1 để duy trì sự trung hòa điện và pH của dung dịch trong hai khoang. Kết quả, khi được chiếu tia UV vào cả hai khoang, nước liên tục bị phân rã thành H_2 thoát ra trong khoang 1 và O_2 thoát ra trong khoang 2. Những phản ứng thuận nghịch xảy ra trên chất xúc tác quang có ảnh hưởng xấu đến hiệu quả của quá trình được ngăn chặn do nồng độ các sản phẩm trong dung dịch rất thấp. Nhờ vậy hiệu suất chuyển hóa hydro được nâng cao.



Hình 11: Sơ đồ bình phản ứng hai khoang kết hợp hai phản ứng xúc tác quang để phân rã nước

6. Kết luận

Năng lượng hóa thạch (than, dầu mỏ, khí thiên nhiên) là nguồn năng lượng quan trọng chủ yếu ở thế kỷ 20, bảo đảm cung cấp hầu như toàn bộ nhu cầu điện năng, nhiệt năng, nhiên liệu động cơ cho các hoạt động của con người. Tuy vậy, đây là nguồn năng lượng không tái tạo và đang dần bị cạn kiệt nhanh chóng. Hơn nữa, việc sử dụng năng lượng hóa thạch sẽ gây phát thải CO_2 , một loại khí nhà kính làm nhiệt độ trái đất nóng lên, làm khí hậu biến đổi, đe dọa đến sự tồn tại của hành tinh và cuộc sống của loài người.

Thách thức đó đòi hỏi con người không chỉ phải tìm ra được nguồn năng lượng mới, hòng lấp vào “khoảng trống năng lượng” sẽ xảy ra trong thế kỷ 21, mà còn phải là nguồn năng

lượng bền vững và sạch hơn. Chất mang năng lượng hydro chính là nguồn năng lượng tái tạo đặc biệt thỏa mãn được các đòi hỏi mang tính thời đại nói trên.

Sản xuất chất mang năng lượng hydro từ nước, ánh sáng mặt trời và xúc tác quang là một giải pháp tối ưu và khả thi, đã thu hút sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học trên thế

giới và là nguyên nhân tăng nhanh các kết quả nghiên cứu có giá trị trong vài chục năm qua. Các thành tựu khoa học đạt được trong lĩnh vực này sẽ góp phần hiện thực việc thương mại hóa năng lượng hydro và mở ra kỷ nguyên mới về năng lượng: kỷ nguyên của nền kinh tế hydro.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Mạnh Trí, “*Vai trò của xúc tác trong cuộc cách mạng năng lượng ở thế kỷ 21: Chuyển nền kinh tế hóa thạch sang nền kinh tế Hydro nhờ năng lượng mặt trời*”, *Tuyển tập báo cáo khoa học Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ IV (8/2007)*, tr55-76.
- [2] *Carbon Dioxide*, http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide
- [3] T.Ihara, M.Miyoshi, M.Ando, S.Sugihara, Y.Iriyama, *J.Mater.Sci.*, 2001, 4201
- [4] T.Ohno, T.Misui, M.Matsumura, *Chem.Lett.*, 2003, 32, 364
- [5] Hồ Sĩ Thoảng, Trần Mạnh Trí (2009), *Năng lượng cho thế kỷ 21 - những thách thức và triển vọng*, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
- [6] I.V.Lightcap, T.H.Kosel, and P.V.Kamat, *Nano Lett.*, (2010), 10,577.
- [7] Xiaobo Chen, Samuel S.Mao- *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications-Chem. Rev (2007)*, 107, 2891-2959
- [8] *Hydrogen Program Review 2007-US DOE*, <http://www.hnei.hawaii.edu>
- [9] Abe R., Sayama K., Domen K., Arakawa H.-*Chem Phys. Lett. (2001) 344.339*
- [10] Kaneko M., Okura I. *Photocatalysis-Science and Technology- Kodansha and Spriger edition*