

SẢN XUẤT HYDROGEN HIỆU QUẢ CAO BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC SỬ DỤNG XÚC TÁC FeB

THE HIGHT EFFECTIVE HYDROGEN GENERATION BY CHEMICAL METHOD USING FeB CATALYSIS

Trịnh Ngọc Tuấn

TÓM TẮT

Hydrogen là một trong những nguồn năng lượng rất hứa hẹn trong tương lai bởi những ưu điểm nổi trội của nó như là nhiên liệu sạch, an toàn và sử dụng thiết bị lưu trữ rẻ tiền. Hydrogen có nhiều ứng dụng trong pin nhiên liệu, động cơ ít khí thải và tàu vũ trụ. Sản xuất hydrogen bằng phương pháp hóa học được dùng rất phổ biến bởi giá thành rẻ, sản phẩm tinh khiết và thời gian phản ứng nhanh. Trong nghiên cứu này, tác giả sử dụng hóa chất Natri borohydride (NaBH_4) để sản xuất hydrogen với sự tham gia của xúc tác FeB nhằm thúc đẩy tốc độ phản ứng. Trong quá trình thí nghiệm, các điều kiện phản ứng được thay đổi để tối ưu hóa việc chế tạo xúc tác và nâng cao hiệu quả sản xuất hydrogen. Kết quả thí nghiệm cho thấy, tốc độ phát sinh hydrogen lên tới 3,8L/phút/g, giá trị này có thể so sánh với các nghiên cứu khác sử dụng xúc tác kim loại quý hiếm.

Từ khóa: Hydrogen, natri borohydride, xúc tác, sắt (III) clorua.

ABSTRACT

Hydrogen is one of potential energy resources in the future due to remarkable advantages such as clear and safe fuel, and cheap storage. It has several applications on fuel cell, non-exhaust engine, and spacecraft. Hydrogen generation by chemical method is very popular because of its cost-effectiveness, pure product, and time saving. In this research, author uses Natri borohydride (NaBH_4) to produce hydrogen with speeding up the reaction of FeB catalysis. Here, reaction conditions are varied in order to optimize catalysis production for enhancing hydrogen generation capacity. The result shows that hydrogen generation rate achieves 3,8L/min/g which can compare with other studies using noble metal catalyses.

Keywords: Hydrogen, sodium borohydride, catalysis, iron (III) chloride.

Khoa Công nghệ năng lượng, Trường Đại học Điện lực

Email: tuantn@epu.edu.vn

Ngày nhận bài: 01/10/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/4/2019

Ngày chấp nhận đăng: 15/10/2019

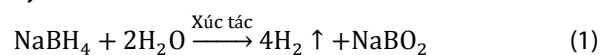
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sự phát triển nhanh chóng nền công nghiệp và bùng nổ dân số thế giới hiện nay khiến nhu cầu năng lượng ngày càng lớn trong khi các nguồn tài nguyên thiên nhiên không thể đáp ứng được. Giải pháp tối ưu nhất là sử dụng các nguồn năng lượng tái tạo, trong đó nguồn nhiên liệu tiềm năng nhất hiện nay là Hydrogen (H_2). Hydrogen là nguyên tố dồi dào nhất trong vũ trụ và được coi là nhiên liệu sạch

tiềm năng trong tương lai, rất an toàn, không thể gây ra bất cứ sự cố môi trường nào cho con người. Hydrogen có rất nhiều ứng dụng hữu ích: sử dụng làm nhiên liệu động cơ, pin nhiên liệu, là thành phần chủ chốt trong hệ thống năng lượng sạch và bền vững [1, 2].

Hydrogen có thể được sản xuất từ các phản ứng hóa học [1], điện phân nước [2], nhiệt phân các hydrocarbon [3] hay phương pháp sinh học [4]. Phương pháp điện phân nước có thể sản xuất được hydrogen sạch nhưng lại tiêu tốn nhiều năng lượng điện và giá thành xúc tác cao, phương pháp nhiệt phân hydrocarbon và sinh học giá thành rẻ hơn nhưng hydrogen được sản xuất không tinh khiết bởi lẫn rất nhiều khí khác như CH_4 , CO_2 và SO_2 . Với phương pháp hóa học, hydrogen thu được vừa có độ tinh khiết cao giá thành lại rẻ bởi phương pháp sản xuất rất đơn giản và sử dụng xúc tác rẻ tiền.

Khi sản xuất hydrogen bằng phương pháp hóa học, người ta thường sử dụng hóa chất Natri borohydride (NaBH_4) bởi những ưu điểm như không có khả năng cháy nổ, rất bền trong không khí, dễ kiểm soát quá trình phát sinh hydrogen và hiệu suất thu được hydrogen cao (10,8% khối lượng H_2/NaBH_4). Phương trình phản ứng có thể được trình bày như sau:



Trên thế giới có nhiều nghiên cứu sử dụng xúc tác có nguồn gốc kim loại. Xúc tác là các kim loại quý hiếm đã được thử nghiệm trong các phản ứng thủy phân NaBH_4 nhưng gặp hạn chế ở giá thành đắt đỏ [5-8]. Với xúc tác rẻ tiền hơn, Cobalt và Nikel được dùng phổ biến với kết quả thu được khá khả quan. Năm 2018, H.Y. Kao đã nghiên cứu ảnh hưởng của xúc tác CoB tới việc sản xuất hydrogen sạch và ứng dụng hydrogen làm nhiên liệu cho pin năng lượng [9]. Một nghiên cứu khác của R. Fernandes thử nghiệm xúc tác Co/(Co+Ni) với kết quả có thể giảm được năng lượng hoạt tính kích thích phản ứng từ 45kJ/mol trong trường hợp chỉ sử dụng xúc tác Co/B) xuống còn 34kJ/mol [10]. Năm 2017, Z. Liang và cộng sự nghiên cứu chế tạo xúc tác $\text{NiB}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, kết quả chỉ ra rằng hiệu quả sản xuất hydrogen đạt được 299,88mL/phút/g khi sử dụng NaBH_4 5% [11].

Ở Việt Nam chưa có chương trình quốc gia trọng điểm nào liên quan đến năng lượng hydrogen chuẩn bị cho thời kỳ "hậu hóa thạch". Xét trong chiến lược phát triển năng

lượng quốc gia đến năm 2020, tầm nhìn đến năm 2050 chủ yếu phát triển năng lượng như điện, than, dầu khí... Để phát triển, hydrogen giải quyết sự thiếu hụt năng lượng trong tương lai thì ngay từ bây giờ thì chúng ta cần có chính sách đầu tư nghiên cứu phát triển nguồn nhiên liệu đầy triển vọng này.

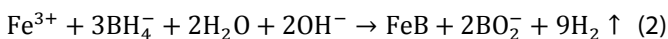
Trong nghiên cứu này, tác giả nghiên cứu chế tạo xúc tác Fe-B được phủ lên tấm Nikel mỏng, sử dụng phương pháp nhúng ngập. Tấm Nikel mỏng và bền nhiệt có tác dụng cố định xúc tác Fe-B và giảm thiểu việc hao hụt xúc tác trong quá trình phản ứng sinh khí hydrogen. Xúc tác Fe-B được chế tạo bởi phản ứng oxy hóa khử giữa NaBH₄ với muối sắt FeCl₃ được kỳ vọng có độ bền và hoạt tính cao. FeB tạo thành được sử dụng làm xúc tác để tăng tốc độ cho phản ứng phát sinh hydrogen từ NaBH₄ trong môi trường nước (theo phương trình phản ứng (1)). Việc sử dụng nguyên liệu muối sắt FeCl₃ giá thành rẻ hơn rất nhiều so với muối của các kim loại quý khiến chi phí chế tạo xúc tác đã được tiết kiệm đáng kể. Trong quá trình thí nghiệm, ảnh hưởng của nồng độ hóa chất, nhiệt độ phản ứng và số lần nhúng hóa chất sẽ được nghiên cứu để tạo ra xúc tác tốt nhất dùng cho phản ứng sản xuất khí hydrogen sạch.

2. PHƯƠNG PHÁP VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu này được xây dựng dựa trên hai thí nghiệm: phản ứng chế tạo xúc tác Fe-B và phản ứng sản xuất hydrogen sạch.

2.1. Chế tạo xúc tác Fe-B bám dính trên tấm Ni mỏng

Xúc tác Fe-B được chế tạo bởi phản ứng hóa học giữa muối sắt FeCl₃ và dung dịch NaBH₄ trong môi trường kiềm tính NaOH. FeCl₃, NaBH₄ và NaOH tinh khiết được cung cấp bởi công ty Sigma Aldrich, CHLB Đức. Tấm Nikel dày 2mm có cấu trúc lưới rỗng, kích thước dài x rộng là 30 x 20mm. Tấm Nikel có đặc tính rỗng xốp, bề mặt nhám, từ tính cao và rất nhẹ giúp hấp phụ dễ dàng FeB lên bề mặt. Sau khi được hấp phụ, lực liên kết của xúc tác và tấm Nikel rất tốt khiến FeB không bị tách rời ra trong quá trình phản ứng sản xuất hydrogen. Đầu tiên, tấm Ni được nhúng chìm trong dung dịch FeCl₃ trong 10s sau đó được nhúng tiếp và dung dịch NaBH₄ (có đệm môi trường NaOH) trong 30s. Phản ứng tạo thành FeB xảy ra như sau:



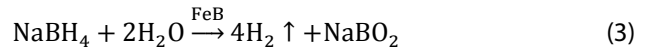
FeB được tạo thành sau phản ứng sẽ dính bám vào tấm Nikel. Các bước phản ứng được lặp lại cho tới khi lượng FeB dính bám đủ lớn và đạt được khối lượng mong muốn để làm xúc tác cho phản ứng sản xuất khí hydrogen sạch. FeB được tạo thành sẽ được rửa qua bởi nước cất sau đó sấy khô ở 60°C trong 2h để loại bỏ hoàn toàn độ ẩm.

2.2. Xác định cấu trúc và tính chất xúc tác FeB

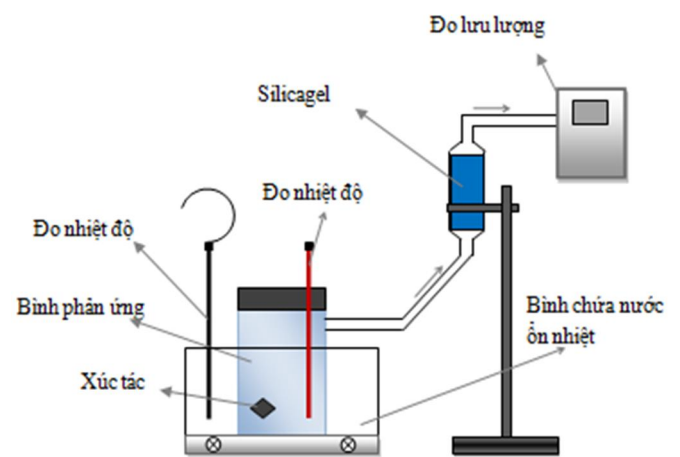
Phân tích cấu trúc bề mặt và các thành phần các nguyên tố trong xúc tác được thực hiện bởi máy đo scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM 5200) và X-ray diffraction (XRD, Rigaku D/MAXIII A).

2.3. Thí nghiệm sản xuất khí hydrogen sạch

Thí nghiệm sử dụng xúc tác FeB trong phản ứng phát sinh khí hydrogen được thể hiện ở hình 1. Bình phản ứng được làm bằng thủy tinh với thể tích 200mL. Xúc tác FeB/Ni có diện tích 1cm² và kích thước 1 x 1cm được đặt vào trong bình phản ứng, 100mL dung dịch 5% NaBH₄ và 1% NaOH được rót vào trong bình phản ứng. Nhiệt độ phản ứng được đo bởi nhiệt kế. Phương trình phản ứng như sau:



Sản phẩm của phản ứng chứa hydrogen và hơi nước được đi qua thiết bị phân tách pha khí - lỏng (chứa chất hấp phụ hơi nước Silicagel). Tại đây hơi nước được giữ lại và khí hydrogen đi qua được đo lưu lượng bởi kết nối với máy đo lưu lượng cảm tay.



Hình 1. Thí nghiệm sản xuất hydrogen

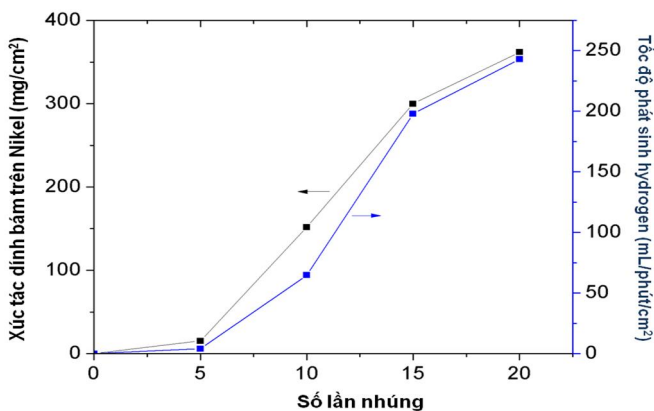
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của số lần nhúng ngập Nikel trong quá trình chế tạo xúc tác

FeB được chuẩn bị trong các điều kiện khác nhau và ảnh hưởng của các điều kiện này tới hoạt tính của xúc tác sẽ được phân tích. Đầu tiên, tiến hành xác định mối liên hệ giữa số lần nhúng ngập của tấm Nikel trong dung dịch tới khối lượng xúc tác thu được (xúc tác dính bám trên tấm Nikel sau phản ứng). Nồng độ FeCl₃, NaBH₄ và NaOH được cố định lần lượt ở 15%, 10% và 1% (tính theo khối lượng). Sau phản ứng chế tạo xúc tác, FeB dính bám trên tấm Nikel được đo khối lượng. Mối liên hệ giữa khối lượng xúc tác và số lần nhúng ngập Nikel được thể hiện ở hình 2. Ở đây, khối lượng xúc tác tăng tỷ lệ thuận với số lần nhúng. Khối lượng FeB lần lượt là 15,3; 151,8; 300,0 và 361,9mg/cm² tương ứng với 5; 10; 15 và 20 lần nhúng chất mang (Nikel) vào dung dịch phản ứng. Ở 5 lần nhúng đầu tiên, khối lượng xúc tác tạo thành rất ít nhưng khi tăng số lần nhúng lên 10 và 15 lần, khối lượng này tăng đột ngột lên 10 và 20 lần. Điều này có thể được giải thích bởi trong bình phản ứng có phản ứng xảy ra đồng thời: phản ứng oxy hóa khử chế tạo xúc tác FeB (phương trình 2) và phản ứng thủy phân phát sinh khí hydrogen nhờ chính xúc tác FeB được tạo thành (phương trình 3). Khi số lần nhúng thấp, rất ít FeB được tạo

thành đủ cho phản ứng thủy phân tạo hydrogen. Với số lần nhúng tăng lên, FeB tạo thành cũng tăng giúp tăng tốc phản ứng thủy phân, phản ứng này tỏa nhiệt khiến nhiệt độ tăng rất nhanh lại giúp đẩy nhanh tốc độ phản ứng oxy hóa khử, xúc tác FeB sẽ được tạo thành với khối lượng tăng đột biến. Khi nhiệt độ phản ứng đạt đến mức giới hạn, tốc độ phản ứng oxy hóa khử không tăng nữa khiến khối lượng FeB tăng chậm hơn. Kết quả này giải thích cho việc tăng số lần nhúng từ 15 lên 20 lần nhưng khối lượng xúc tác FeB tạo thành chỉ tăng 1,2 lần so với tăng 2 lần từ số lần nhúng 10 tới 15.

Để xác định ảnh hưởng của số lần nhúng ngập tới hiệu quả của xúc tác, tác giả thực hiện thí nghiệm thủy phân sản xuất khí hydrogen với 4 xúc tác này, kết quả được thể hiện ở hình 2. Nhiệt độ bên ngoài bình phản ứng được giữ cố định ở nhiệt độ phòng, dung dịch phản ứng được chuẩn bị với 5% NaBH₄ và 1% NaOH. Lưu lượng khí hydrogen sinh ra được đo để xác định tốc độ phát sinh khí hydrogen tính trên diện tích xúc tác. Kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng tốc độ phát sinh hydrogen tăng với số lần nhúng ngập: 4,1; 64,7; 198,0 và 243,0mL/phút/cm² tương ứng với 5; 10; 15; 20 lần nhúng. Ở 5 lần nhúng ngập đầu tiên, tốc độ sản xuất hydrogen tăng rất chậm, tốc độ này đạt được cực đại ở số lần nhúng 15 sau đó giảm dần. Cụ thể, từ lần nhúng 10 đến 15, tốc độ phát sinh hydrogen tăng 3 lần tương ứng với 133,3mL/phút nhưng ở lần nhúng thứ 20, lưu lượng hydrogen chỉ tăng 1,2 lần tương ứng với 45mL/phút. Kết quả này có thể được giải thích bởi ở lần nhúng thứ 20, do lượng xúc tác dính bám trên Ni lớn, sự tiếp xúc giữa các hạt FeB ở các lớp bên trong với hóa chất phản ứng FeCl₃ và NaBH₄ sẽ bị hạn chế hơn dẫn tới kết quả hiệu quả phát sinh hydrogen (tính theo khối lượng xúc tác) giảm nhẹ mặc dù tổng lưu lượng hydrogen thu được vẫn tăng (243mL/phút/cm² so với 198mL/phút/cm²). Do đó, tác giả chọn xúc tác được chế tạo với 15 lần nhúng cho các thí nghiệm tiếp theo.

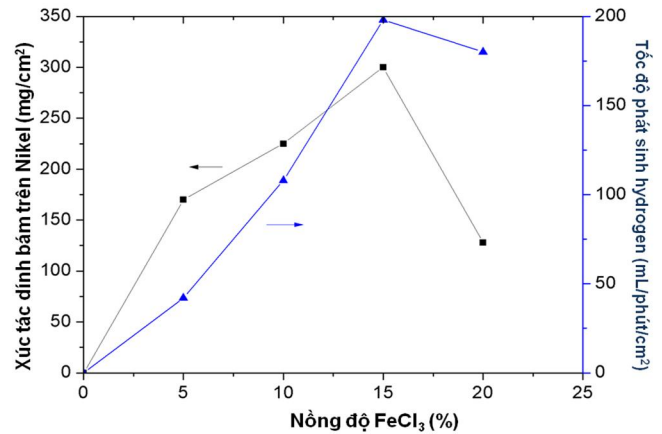


Hình 2. Mối liên hệ giữa khối lượng xúc tác, tốc độ phát sinh hydrogen và số lần nhúng

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ FeCl₃ đến quá trình chế tạo xúc tác

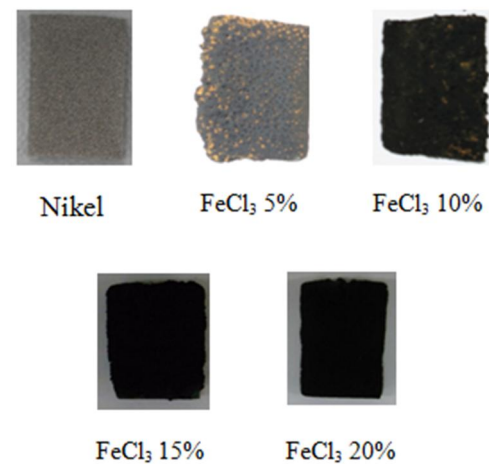
Nồng độ FeCl₃ trong phản ứng chế tạo xúc tác được chuẩn bị từ 5; 10; 15 và 20% (tính theo khối lượng), trong

khi nồng độ của NaBH₄ và NaOH được giữ cố định ở 10 và 1%, số lần nhúng ngập là 15 như được chọn ở thí nghiệm trước. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở hình 3. Theo đó, với nồng FeCl₃ từ 5 đến 15%, khối lượng xúc tác bám dính trên tấm Nikel và tốc độ sản xuất hydrogen tăng, đạt tối đa 300mg/cm² và 198mL/phút/cm², nhưng tăng nồng độ FeCl₃ lên 20%, lượng xúc tác và tốc độ phát sinh hydrogen giảm dần.



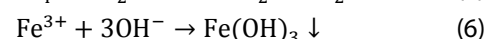
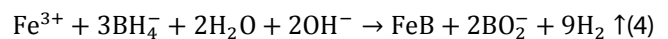
Hình 3. Mối liên hệ giữa khối lượng xúc tác tạo thành, tốc độ phát sinh hydrogen và nồng độ FeCl₃

Bốn xúc tác được chế tạo ở thí nghiệm này được thể hiện ở hình 4. Ở nồng độ FeCl₃ 5%, xúc tác FeB sau khi sấy khô có màu nâu đỏ cho thấy sự có mặt của tạp chất Fe³⁺ trong xúc tác và đã có sự oxy hóa của sắt. Khi tăng nồng độ FeCl₃ lên thì màu sắc của xúc tác chuyển dần từ nâu đỏ sang đen cho thấy hàm lượng tạp chất Fe³⁺ trong xúc tác giảm dần và FeB khó bị oxy hóa có hàm lượng lớn trong xúc tác.



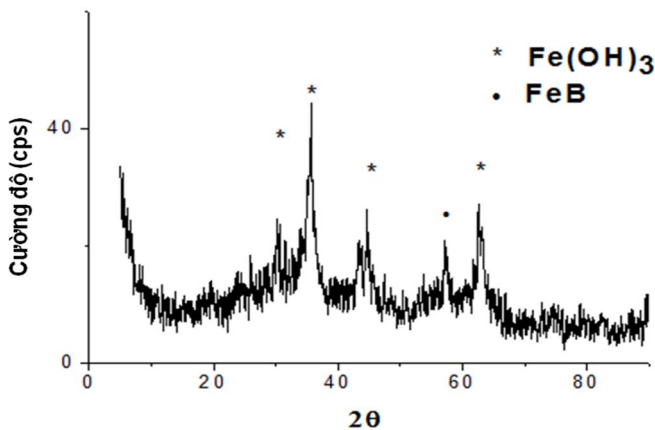
Hình 4. Các xúc tác chuẩn bị từ các nồng độ FeCl₃ khác nhau

Sự oxy hóa của xúc tác FeB có thể được giải thích bởi cơ chế phản ứng oxy hóa khử của FeCl₃ với NaBH₄ trong môi trường kiềm NaOH như sau:

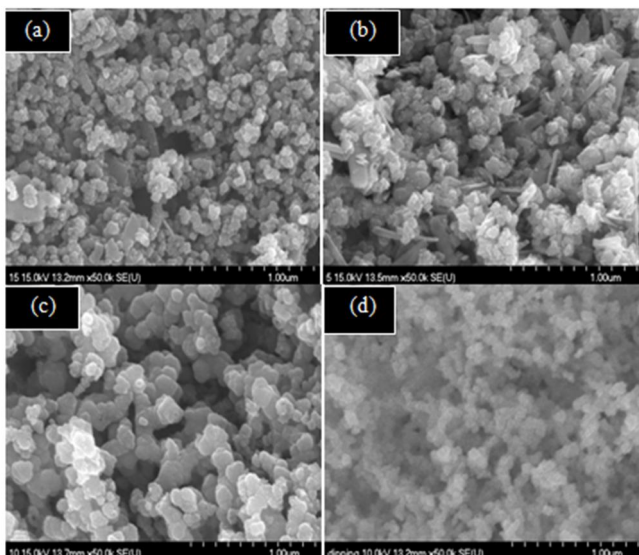


Phản ứng (4) và (6) xảy ra đồng thời với phản ứng sản xuất khí hydrogen (5). Trong hỗn hợp các dung dịch, ion Cl⁻ có tác dụng giúp giảm hoạt tính của phản ứng (6) do đó phản ứng (4) sẽ chiếm ưu thế. Nếu nồng độ FeCl₃ thấp (hàm lượng Cl⁻ nhỏ), phản ứng (6) sẽ chiếm ưu thế khiến Fe(OH)₃ tạo thành lớn, xúc tác có màu nâu đỏ. Khi tăng nồng độ Cl⁻, phản ứng (4) chiếm ưu thế, phản ứng (6) xảy ra rất chậm khiến hàm lượng Fe(OH)₃ tạo thành nhỏ, điều này giải thích cho nguyên nhân xúc tác có màu đen (trùng với màu của FeB). Kết quả thí nghiệm là tương đồng với nghiên cứu của Chuan Wu [12].

Kết quả đo nhiễu xạ XRD của xúc tác được thể hiện ở hình 5. Xúc tác được chế tạo từ phản ứng oxy hóa khử với nồng độ FeCl₃, NaBH₄ và NaOH lần lượt là 15%; 10% và 1% (tính theo khối lượng). Xúc tác có cấu trúc tinh thể với các peak 57,65° được xác định là nhiễu xạ (001) của FeB (JCPDS No. 75-0033), peak 36,7° và 61,2° là nhiễu xạ của Fe(OH)₃ (JCPDS No. 75-0033). Như vậy, chúng ta thấy sự có mặt của cả FeB và Fe(OH)₃ trong xúc tác. Hàm lượng của hai chất này thay đổi phụ thuộc vào nồng độ của hóa chất trong quá trình chế tạo xúc tác.



Hình 5. Phân tích thành phần và cấu trúc xúc tác bởi phép đo XRD



Hình 6. Phân tích SEM với xúc tác Fe-B chuẩn bị từ (a) FeCl₃ 5% (b) FeCl₃ 10% (c) FeCl₃ 15% (d) FeCl₃ 20%

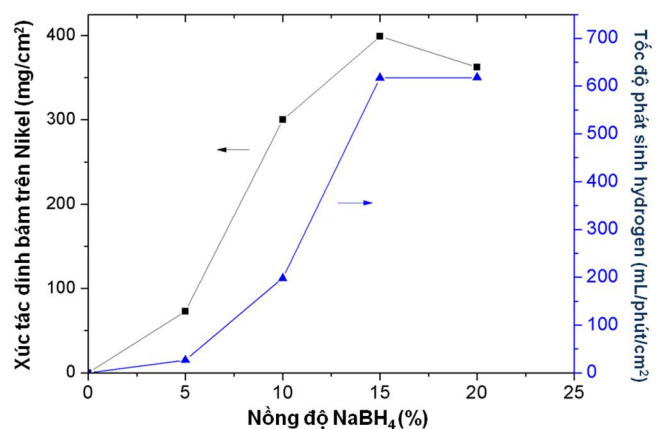
Hình 6 là cấu trúc SEM của các xúc tác được chuẩn bị với nồng độ FeCl₃ khác nhau. Các xúc tác có hình thái thay đổi khi tăng nồng độ FeCl₃. Kích thước và hình dạng của xúc tác được chế tạo từ FeCl₃ nồng độ 15 và 20% đồng đều hơn so với ở nồng độ thấp.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ NaBH₄ đến quá trình chế tạo xúc tác

Ở thí nghiệm này, tác giả tiến hành điều tra ảnh hưởng của nồng độ NaBH₄ tới tốc độ oxy hóa khử, từ đó tối ưu hóa được điều kiện của quá trình chế tạo xúc tác. Nồng độ NaBH₄ được thay đổi ở 5; 10, 15 và 20% (tính theo khối lượng). Xúc tác sau phản ứng được sử dụng cho phản ứng phát sinh hydrogen. Tại đây, nồng độ NaBH₄ và NaOH được chuẩn bị ở 5 và 1%. Kết quả mối liên hệ giữa khối lượng xúc tác, tốc độ sản xuất hydrogen và nồng độ NaBH₄ được thể hiện ở hình 7. Với nồng độ NaBH₄ từ 5 - 15%, khối lượng FeB dính bám trên tấm Nikel tăng tuyến tính từ 72,9 - 399,1mg/cm² nhưng giảm xuống còn 362,5mg/cm² ở 20% NaBH₄. Hiện tượng này được giải thích bởi ở nồng độ NaBH₄ cao, quá trình khử diễn ra rất nhanh, khó kiểm soát và gây khó khăn cho xúc tác FeB dính bám trên tấm Nikel.

Ở thí nghiệm thủy phân NaBH₄ sản xuất H₂ có mặt của xúc tác FeB, từ 5 - 10% NaBH₄, tốc độ phát sinh H₂ rất chậm, từ 28,7 - 198,0mg/phút/cm²; tuy nhiên từ 10 - 15% NaBH₄, tốc độ phát sinh H₂ tăng đột ngột lên lên 617mg/phút/cm² sau đó gần như không tăng dù tăng nồng độ NaBH₄ từ 15 lên 20%, bởi khối lượng xúc tác tạo cung cấp cho hai phản ứng này đã giảm nhẹ. Rõ ràng, xúc tác được chuẩn bị với nồng độ NaBH₄ 15% cho hiệu quả tốt hơn ở các nồng độ khác.

Kết hợp với thí nghiệm xác định ảnh hưởng của nồng độ FeCl₃ tới quá trình chế tạo xúc tác, chúng tôi chọn các nồng độ thích hợp của hóa chất trong quá trình chế tạo xúc tác: FeCl₃ và NaBH₄ đều là 15%, số lần nhúng ngập 15, nồng độ NaOH tạo môi trường kiềm cho phản ứng là 1%.

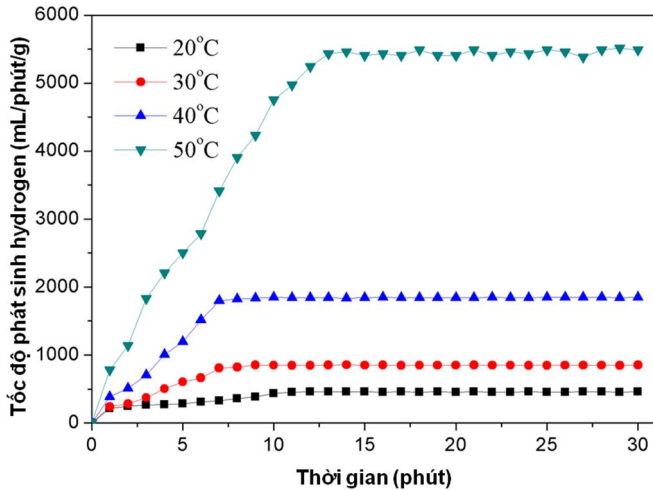


Hình 7. Mối liên hệ giữa khối lượng xúc tác tạo thành, tốc độ phát sinh hydrogen và nồng độ NaBH₄. Nồng độ NaBH₄ thay đổi từ 5 - 20%, nồng độ FeCl₃ và NaOH được giữ cố định ở 15% và 1%

3.4. Sản xuất hydrogen từ xúc tác FeB

Ở thí nghiệm này, tác giả sử dụng xúc tác FeB được chế tạo từ 15% FeCl₃, 15% NaBH₄ và 1% NaOH. H₂ được sản xuất

từ 20% NaBH₄ và 1%NaOH. Nhiệt độ thí nghiệm được kiểm soát ở 20; 30; 40 và 50°C để từ đó xác định cơ chế, động lực và năng lượng hoạt tính của phản ứng. Như được thể hiện ở hình 8, tốc độ phát sinh hydrogen tăng rất nhanh khi tăng nhiệt độ phản ứng. Ở 15 phút đầu tiên của phản ứng, tốc độ tạo thành hydrogen tăng tuyến tính, sau đó giữ cố định ở thời gian phản ứng tiếp theo. Khi nhiệt độ phản ứng tăng từ 20 - 50°C, tốc độ phát sinh hydrogen tăng từ 461 - 5487mL/phút/g xúc tác.



Hình 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới tốc độ phát sinh hydrogen. Dung dịch phản ứng gồm 20% NaBH₄ và 1% NaOH

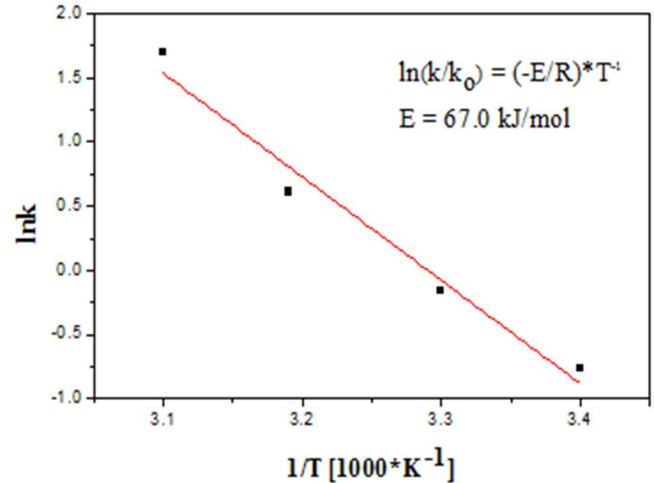
Phản ứng phát sinh hydrogen có thể được coi là phản ứng bậc 0, với phương trình tốc độ phản ứng:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{7}$$

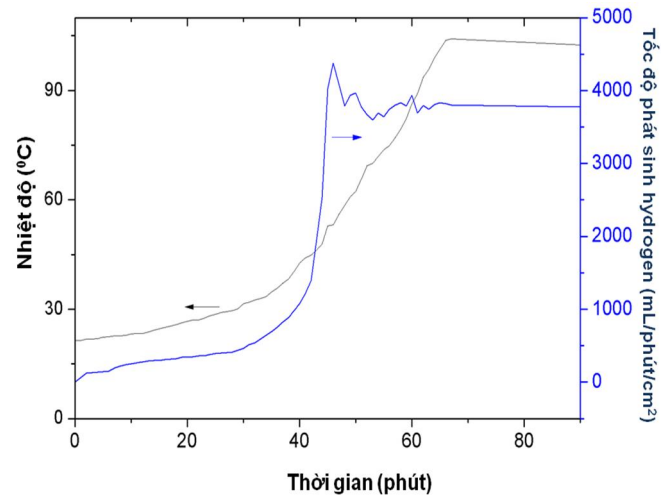
Trong đó, k: tốc độ phản ứng (mL/phút/g), k₀: hằng số phản ứng (mL/phút/g), E: năng lượng hoạt hóa của phản ứng, R: hằng số khí lý tưởng và T: nhiệt độ phản ứng (°K). Từ phương trình (7) ta tính được $\ln(k/k_0) = (-E/R)*T^{-1}$. Dựa vào số liệu về mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng phát sinh hydrogen và nhiệt độ phản ứng ở hình 8 ta vẽ được đồ thị mối quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$ như hình 9. Rõ ràng, $\ln k$ và $1/T$ tỷ lệ tuyến tính với nhau, từ đó năng lượng hoạt hóa cho phản ứng sản xuất hydrogen tính được là 67,0kJ/mol. Giá trị này cao hơn nghiên cứu khác của Amendola sử dụng xúc tác kim loại quý Ru, 56kJ/mol [13] và tương tự giá trị của xúc tác CoB, 65 - 69kJ/mol từ các nghiên cứu khác [14,15]. Kết quả này chứng tỏ mặc dù xúc tác FeB rẻ hơn nhưng vẫn có ưu điểm trong việc giảm thời gian khởi động và đẩy nhanh tốc độ phản ứng sản xuất khí hydrogen.

Nghiên cứu về hiệu quả sản xuất hydrogen từ xúc tác cũng được xác định với việc không kiểm soát nhiệt độ phản ứng, trong đó nồng độ của NaBH₄ và NaOH vẫn được cố định ở 20 và 1%. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở hình 10. Từ đồ thị ta thấy ở 40 phút đầu tiên, nhiệt độ phản ứng tăng chậm, tương ứng với nó là tốc độ phát sinh hydrogen cũng thấp. Ở 20 phút sau, khi nhiệt độ phản ứng tăng đủ lớn, xúc tác có hoạt tính tối đa, phản ứng xảy ra rất mãnh liệt và nhiệt độ cũng tăng liên tục lên 104°C. Sau khoảng 60 phút, nhiệt độ giảm nhẹ cho tới khi NaBH₄ phản ứng hết.

Có thể nói, phản ứng này là quá trình tự xảy ra, tỏa nhiệt và tận dụng hoạt tính của xúc tác để tăng tốc độ phản ứng. Khi tốc độ phản ứng đạt được tối đa, lưu lượng khí hydrogen thu được khoảng 3,8L/phút/g. Kết quả này cao hơn các giá trị ở các nghiên cứu khác của Krishman [16], (2,4L/phút/g với xúc tác PtRu-LiCoO₂), Ingersoll (2,6L/phút/g với xúc tác Ni-Co-B) và thấp hơn giá trị 5,1L/phút/g trong nghiên cứu sử dụng xúc tác CoB của Huang [17].



Hình 9. Đồ thị năng lượng hoạt tính ($\ln k$ và $1/T$) của phản ứng phát sinh hydrogen



Hình 10. Sự biến đổi của nhiệt độ phản ứng và tốc độ phát sinh hydrogen trong phản ứng sản xuất hydrogen với sự có mặt của xúc tác FeB

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, tác giả đã thành công trong việc chế tạo xúc tác FeB cho phản ứng sản xuất khí hydrogen, đây là nguồn nhiên liệu sạch cho việc phát triển năng lượng tái tạo và bền vững ở Việt Nam. Các điều kiện phản ứng đã được tối ưu hóa với nồng độ FeCl₃, NaBH₄ và NaOH lần lượt là 15%, 15% và 1%. Xúc tác có cấu trúc bề mặt và các đặc tính rất thích hợp cho phản ứng sản xuất hydrogen. Năng lượng hoạt tính của phản ứng phát sinh hydrogen là 67kJ/mol và lưu lượng hydrogen tạo ra tối đa 3,8L/phút/g có thể so sánh được với các nghiên cứu khác trên thế giới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. Sankir, L. Semiz, R.B. Serin, N.D. Sankir, D. Baker, 2015. *Hydrogen generation from chemical hydrides*, in: A. Tiwari, S. Titinchi (Eds.). *Advanced Catalytic Materials*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 145-192.
- [2]. C.R.P. Patel, P. Tripathi, A.K. Vishwakarma, M. Talat, P.K. Soni, T.P. Yadav, O.N. Srivastava, 2018. *Enhanced hydrogen generation by water electrolysis employing carbon nano-structure composites*. *International journal of hydrogen energy* 43 (6), 3180-3189.
- [3]. S. Luo, Q. Peng, J. Liu, S. Zhan, 2018. *Effect of metal centers on electrocatalytic hydrogen generation catalyzed by coordinatively saturated metal-1,10-phenanthroline complexes*. *Polyhedron* 139, 44-49.
- [4]. C. Correa, A. Kruse, 2018. *Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production - Review*. *The Journal of Supercritical Fluids* 133 (2), 573-590.
- [5]. L. Semiz, N. Abdullayeva, M. Sankir, 2018. *Nanoporous Pt and Ru catalysts by chemical dealloying of Pt-Al and Ru-Al alloys for ultrafast hydrogen generation*. *Journal of Alloys and Compounds* 744, 110-115.
- [6]. M. Sankir, L. Semiz, R. Berkay, S. Nurdan, D. Sankir, 2015. *Hydrogen generation from nanoflower platinum films*. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 8522-8529.
- [7]. M. Zhu, C. Zhai, M. Fujitsuka, T. Majima, 2018. *Noble metal-free near-infrared-driven photocatalyst for hydrogen production based on 2D hybrid of black Phosphorus/WS₂*. *Applied Catalysis B: Environmental* 221, 645-651.
- [8]. J. Prakash, S. Sun, H. Swart, R. Kumar Gupta, 2018. *Noble metals-TiO₂ nanocomposites: From fundamental mechanisms to photocatalysis, surface enhanced Raman scattering and antibacterial applications*. *Applied Materials Today* 11, 82-135.
- [9]. H. Kao, C. Lin, C. Hung, C. Hu, 2018. *Kinetics of hydrogen generation on NaBH₄ powders using cobalt catalysts*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* xx, 1-8.
- [10]. R. Fernandes, N. Patel, A. Miotello, M. Filippi, 2009. *Studies on catalytic behavior of Co-Ni-B in hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 298, 1-6.
- [11]. Z. Liang, Q. Li, F. Li, S. Zhao, X. Xia, 2017. *Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ based on high stable NiB/NiFe₂O₄ catalyst*. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (7), 3971-3980.
- [12]. C. Wu, Y. Bai, F. Wu, 2008. *Fast hydrogen generation from NaBH₄ solution accelerated by ferric catalysts*. *Materials Letters* 62, 4242-4244.
- [13]. S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, M.T. Kelly, P.J. Petillo, M. Binder, 2000. *An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst*. *Journal of Power Sources* 85, 186-189.
- [14]. C. Wu, F. Wu, Y. Bai, B. Yi, H. Zhang, 2005. *Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution*. *Materials Letters* 59, 1748-1751.
- [15]. S.U. Jeong, P.K. Kim, E.A. Cho, H.-J. Kim, S.W. Nam, I.-H. Oh, S.-A. Hong, S.H. Kim, 2005. *A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst*. *Journal of Power Sources* 144, 129-134.
- [16]. P. Krishnan, T.H. Yang, W.Y. Lee, C.S. Kim, 2005. *PtRu-LiCoO₂ - an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions*. *Journal of Power Sources* 143, 17-23.

[17]. Y. Huang, Y. Wang, R. Zhao, P. Shen, Z. Wei, 2008. *Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts*. *International journal of hydrogen energy* 33, 7110-7115.

AUTHOR INFORMATION**Trinh Ngoc Tuan**

Faculty of Energy Technology, Electric Power University