

THÔNG TIN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TÊN LUẬN ÁN: NGHIÊN CỨU LƯU TRỮ KHÍ HYDRO SỬ DỤNG VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ KIM LOẠI MIL-88S BẰNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHÒNG

Chuyên ngành: Vật lý kỹ thuật

Mã số chuyên ngành: 62520401

Họ và tên NCS: Nguyễn Thị Xuân Huynh

Tập thể hướng dẫn: TS. Đỗ Ngọc Sơn, TS. Phạm Hồ Mỹ Phương

Tóm tắt luận án

Tiêu thụ năng lượng dựa trên nguồn nhiên liệu hóa thạch ngày càng ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường như gây ô nhiễm không khí, hiệu ứng nhà kính. Do đó, để đáp ứng nhu cầu phát triển bền vững cho đời sống xã hội và nền kinh tế toàn cầu, việc tìm kiếm các nguồn năng lượng sạch và có thể tái tạo là vấn đề hết sức cấp thiết. Như đã biết, hydro là nguồn khí rất phong phú đáp ứng cho nhu cầu năng lượng sạch, có thể tái tạo và không gây ô nhiễm môi trường cho cả các ứng dụng di chuyển và tại chỗ. Hydro lại có mật độ năng lượng cao hơn nhiều so với các nhiên liệu khác nên nó được chọn như là ứng viên sáng giá cho việc thay thế xăng dầu. Với những đặc tính như vậy nên sự quan tâm đến nghiên cứu và phát triển năng lượng hydro đã tăng lên không ngừng trong những năm gần đây. Một giải pháp đảm bảo tính an toàn, hiệu quả và kinh tế cho lưu trữ hydro đó là hấp phụ khí vào trong vật liệu xốp. Những vật liệu xốp được đánh giá cao cho khả năng lưu trữ khí hydro hiện nay đó là các vật liệu xốp có diện tích bề mặt rất lớn và tính xốp cực cao như họ vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOF). Để được chọn làm vật liệu lưu trữ khí, các vật liệu MOF phải có tính ổn định và bền để tránh hiện tượng phá vỡ cấu trúc trong môi trường ẩm. Chuỗi MIL-88A, MIL-88B, MIL-88C và MIL-88D (viết tắt là MIL-88s) có thể đáp ứng được yêu cầu trên vì chuỗi vật liệu này có cấu trúc rất linh hoạt và rất bền trong môi trường ẩm. Do đó, chuỗi MIL-88s này được dự đoán là những ứng viên sáng giá cho lưu trữ hydro dựa trên tính chất hấp phụ. Hơn nữa, MIL-88s còn chứa các tâm kim loại chưa bão hòa mà đặc tính này được cho là một trong những giải pháp chiến lược có thể tăng cường đáng kể lượng khí hấp phụ vào trong MOF ở điều kiện nhiệt độ phòng và áp suất thấp. Trong thời gian gần đây, chuỗi MIL-88s đã từng được nghiên cứu và được đánh giá cao cho nhiều ứng dụng như lưu trữ, bắt giữ và tách khí; tuy nhiên, chúng chưa được

đánh giá cho khả năng lưu trữ hydro bằng cả phương pháp thực nghiệm và tính toán. Với những tính năng nổi bật như trên, các phương pháp tính toán được sử dụng để xem xét khả năng lưu trữ hydro của MIL-88s và giải thích chi tiết tương tác giữa các trạng thái điện tử của phân tử H₂ với các nguyên tử của MIL-88s.

Trong luận án này, phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) có hiệu chỉnh van der Waals (vdW-DF) được sử dụng để tính năng lượng liên kết hay năng lượng hấp phụ và từ đó tìm các vị trí hấp phụ bền cho H₂ trong chuỗi MIL-88s. Cụ thể hơn, dựa trên tính chất cấu trúc điện tử, tương tác giữa H₂ và MIL-88s được làm sáng tỏ. Kết quả tính toán chỉ ra được các vị trí hấp phụ bền nhất của H₂ trong các cấu trúc MIL-88s. Kết quả cũng chỉ ra rằng tương tác giữa H₂ và MIL-88s được đóng góp chính bởi trạng thái liên kết (σ - trạng thái bonding) của phân tử H₂ tương tác với các quỹ đạo *p* của các nguyên tử O và C trong MIL-88s. Đối với MIL-88A và B, tính toán vdW-DF cũng chỉ ra các quỹ đạo *d* của kim loại cũng đóng vai trò quan trọng trong tương tác với H₂.

Bên cạnh đó, để đánh giá định lượng khả năng lưu trữ hydro trong MIL-88s ở nhiệt độ 77 K và 298 K với áp suất lên đến 100 bar, phương pháp mô phỏng Monte Carlo chính tắc lớn (GCMC) được sử dụng. Phương pháp này cũng được dùng để đánh giá độ mạnh tương tác giữa H₂ và MIL-88s qua nhiệt hấp phụ Q_{st} .

Đánh giá khả năng lưu trữ hydro của chuỗi MIL-88s (với thành phần kim loại là Fe), kết quả chỉ ra rằng MIL-88D có tiềm năng nhất cho khả năng lưu trữ hydro tính theo phần trăm trọng lượng (dung khối) với dung lượng hấp phụ toàn phần/bề mặt tương ứng là 5,15/4,03 wt% ở 77 K và 0,69/0,23 wt% ở 298 K, nhưng nếu đánh giá theo dung tích thì MIL-88A lại tốt hơn cho lưu trữ hydro (dung tích toàn phần/bề mặt tương ứng là 50,69/44,32 g/L ở 77 K, và 6,97/2,49 g/L ở 298 K). Kết quả của luận án cũng chỉ ra rằng với việc thay thế Fe trong MIL-88A lần lượt bởi một số kim loại chuyển tiếp có thể nâng cao khả năng lưu trữ H₂ và kim loại tốt nhất trong chuỗi kim loại được khảo sát đó là scandium (Sc). Cụ thể, kết quả lưu trữ toàn phần/bề mặt đạt 5,30/4,63 wt% ở 77 K và 0,72/0,29 wt% ở 298 K tính theo dung khối; 51,99/45,51 g/L ở 77 K và 7,08/2,83 g/L ở 298 K tính theo dung tích. Khả năng lưu trữ hydro trong M-MIL-88A theo thứ tự giảm dần là Sc-, Ti-, V-, Cr-, Mn-, Fe- và Co-MIL-88A.

Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy tiềm năng của chuỗi MIL-88s cho lưu trữ hydro và kết quả này có thể so sánh được với nhóm vật liệu MOF đã từng được đánh

giá cao cho lưu trữ H₂ đến nay. Các kết quả cũng giải thích được khả năng hấp phụ hydro phụ thuộc mạnh vào các đặc tính cấu trúc như diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ rỗng của MIL-88s. Những đặc tính quan trọng này nếu được cải thiện phù hợp sẽ tăng được khả năng hấp phụ hydro trong MIL-88s.

Những đóng góp của luận án

Luận án này có một số đóng góp khoa học chính sau đây:

– Cung cấp phương pháp tối ưu ô đơn vị cơ sở của cấu trúc MOF bằng cách kết hợp các tính toán DFT với phương pháp fitting Murnaghan dựa trên phương trình trạng thái mô tả năng lượng toàn phần hàm theo hằng số mạng.

– Diện tích xen phủ (overlapping DOS) giữa DOS của H₂ sau hấp phụ và DOS của các nguyên tử trong MOF cũng được đưa ra giúp định lượng tương tác giữa H₂ và MOF bằng phương pháp DFT.

– Đánh giá chính xác và tường minh hơn tương tác giữa H₂ và MOF có thể quan sát sự chồng chập hàm sóng giữa các nguyên tử của chúng.

– Cung cấp phương pháp mô phỏng GCMC với điện tích nguyên tử được thông số bằng phương pháp DDEC dựa trên tính toán DFT kết hợp với trường lực phổ phát (UFF) mô tả tương tác vdW có thể dễ dàng giúp thu được đường đẳng nhiệt hấp phụ cả về dung lượng và dung tích (toàn phần và bề mặt) và từ đó xác định được khả năng lưu trữ H₂ đạt được cao nhất trong điều kiện nhiệt độ và áp suất xác định với độ tin cậy cao.

Trên cơ sở kết hợp các phương pháp trên, nghiên cứu tính toán của luận án này chỉ ra rằng trong chuỗi M-MIL-88A, kim loại scandium (Sc) làm cho cấu trúc MIL-88A có khả năng lưu trữ H₂ cao nhất theo dung tích; trong khi đó, MIL-88D có khả năng lưu trữ H₂ tính theo phần trăm trọng lượng là cao nhất.

Tập thể hướng dẫn

Nghiên cứu sinh

TS. Đỗ Ngọc Sơn TS. Phạm Hồ Mỹ Phương

Nguyễn Thị Xuân Huỳnh