

PIN NHIÊN LIỆU - NGUỒN NĂNG LƯỢNG TƯƠNG LAI

Nguyễn Thị Lê Hiền

Viện Dầu khí Việt Nam

Email: hienntl@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Pin nhiên liệu là tế bào điện hóa chuyển đổi năng lượng tiềm tàng từ nhiên liệu thành điện thông qua phản ứng điện hóa của nhiên liệu hydro với chất oxy hóa thường là oxy. Pin nhiên liệu cho phép cung cấp điện liên tục khi nhiên liệu được nạp vào, với hiệu suất chuyển hóa cao và không gây ô nhiễm môi trường. Mặc dù đang được sử dụng thử nghiệm, song pin nhiên liệu có tiềm năng phát triển rất lớn trong tương lai.

Từ khóa: Pin nhiên liệu, phản ứng điện hóa giữa hydro và oxy, hiệu suất cao, thân thiện môi trường.

1. Giới thiệu

Bên cạnh các nguồn năng lượng tái tạo đang được phát triển mạnh (như năng lượng gió, năng lượng mặt trời), pin nhiên liệu đang là hướng nghiên cứu đầy triển vọng [1 - 4]. Khác với các nguồn năng lượng tái tạo, không có khả năng tích trữ và phụ thuộc vào điều kiện tự nhiên, pin nhiên liệu cho phép cung cấp năng lượng ổn định, liên tục theo yêu cầu và có khả năng tàng trữ dưới dạng nhiên liệu.

Pin nhiên liệu là thiết bị điện hóa có khả năng biến đổi trực tiếp năng lượng hóa học thành năng lượng điện nhờ quá trình oxy hóa khử, nhiên liệu thường là khí hydro và khí oxy hoặc không khí bằng phản ứng điện hóa [4].

Đây là loại máy phát điện tĩnh, chạy rất êm, không gây tiếng động, không tạo các loại chất thải độc hại gây ô nhiễm môi trường và có hiệu suất rất cao (có thể đạt được hiệu suất 90% nếu sử dụng cả điện và nhiệt). Với ưu thế vượt trội đó, pin nhiên liệu được dự báo sẽ trở thành nguồn nhiên liệu sạch đầy triển vọng và được áp dụng rộng rãi trong tương lai.

2. Nguyên lý hoạt động và cấu tạo của pin nhiên liệu

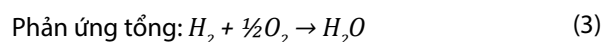
2.1. Nguyên lý hoạt động

Nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu rất đơn giản [1 - 4], là quá trình ngược của phản ứng điện phân nước. Pin nhiên liệu hoạt động trên nguyên tắc tổ hợp oxy và hydro để tạo thành nước, cung cấp điện và nhiệt mà không thải ra các chất gây ô nhiễm.

Khí hydro được cấp vào khoang cực âm (anode), tại đó xảy ra quá trình oxy hóa theo phản ứng:



Các ion H^+ tạo thành khuếch tán qua dung dịch điện ly tới bề mặt cực dương (cathode), nơi xảy ra phản ứng khử oxy theo phương trình (2) và giải phóng ra nước tinh khiết:



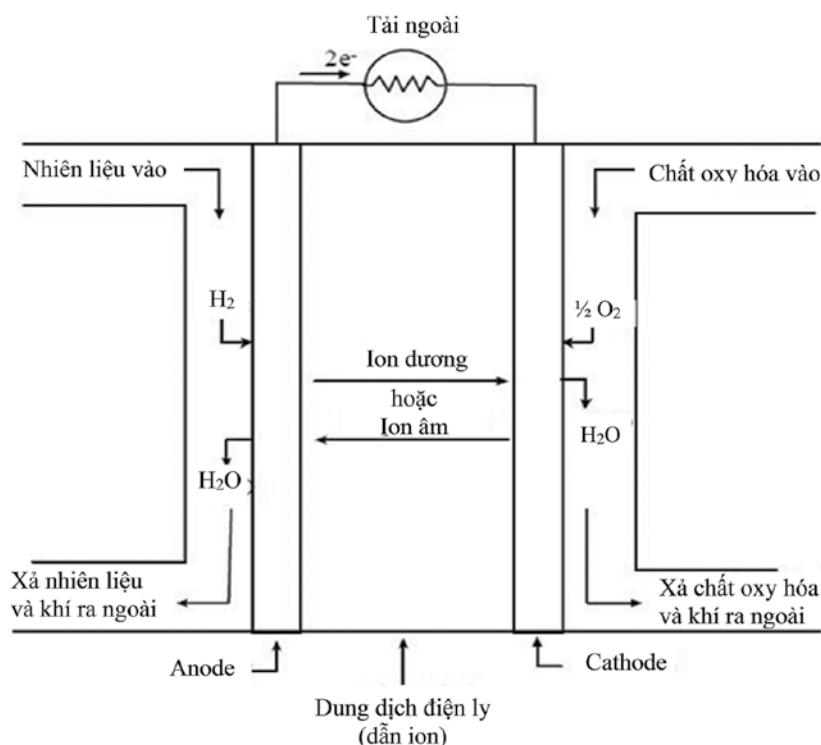
Tại 2 đầu của điện cực anode và cathode, xuất hiện một sức điện động. Tại điều kiện tiêu chuẩn ($25^\circ C$, $[H^+] = 1 \text{ mol}$, $P_{H_2} = P_{O_2} = 1 \text{ atm}$), sức điện động chuẩn của một tế bào nhiên liệu là [5]:

$$E^0 = \phi^0 H_2O/O_2 - \phi^0 H^+/H_2 = 1,23 - 0 = 1,23 \text{ (V)}$$

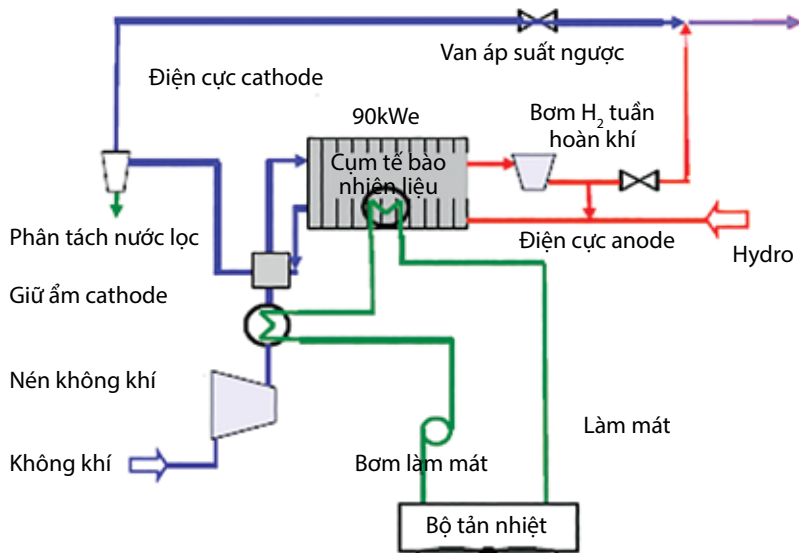
Khi nối tế bào pin nhiên liệu với mạch ngoài, các điện tử sẽ chuyển từ anode qua mạch ngoài sang cathode, dòng điện sẽ chuyển dịch theo chiều ngược lại cung cấp cho mạch ngoài tạo mạch điện khép kín như Hình 1.

Về nguyên tắc, pin nhiên liệu hoạt động tương tự như một pin điện/ắc quy, tuy nhiên pin điện/ắc quy thông thường chỉ có thể cung cấp lượng điện năng giới hạn, sẽ ngừng hoạt động khi các chất phản ứng phản ứng hết, trong khi đó pin nhiên liệu là một thiết bị sản xuất điện năng khi nhiên liệu được cung cấp một cách liên tục.

Về lý thuyết, mọi chất có thể bị oxy hóa được cung cấp liên tục dưới dạng dòng chảy để xảy ra phản ứng đều có thể sử dụng như nhiên liệu cung cấp cho anode của pin nhiên liệu. Tương tự, chất oxy hóa thường là dòng lưu chất mà có thể bị khử với tốc độ đủ lớn. Việc sử dụng các nhiên



Hình 1. Sơ đồ nguyên tắc của một tế bào pin nhiên liệu [1]



Hình 2. Cấu tạo chung của pin nhiên liệu [6]

liệu thông dụng, giàu tiềm năng, có thể tái tạo dễ dàng và không độc hại là mục tiêu hướng tới của pin nhiên liệu. Tuy nhiên ngày nay, các loại pin nhiên liệu đang phát triển chủ yếu sử dụng nhiên liệu là khí hydro hoặc khí tổng hợp giàu hydro.

2.2. Cấu tạo pin nhiên liệu

Một tế bào pin nhiên liệu gồm 2 điện cực anode và cathode tiếp xúc với dung dịch điện ly. Nhiên liệu hydro được cung cấp liên tục vào khoang anode và chất oxy hóa (oxy hoặc không khí) được cung cấp liên tục vào khoang cathode [1 - 4, 6, 7].

Khi tế bào nhiên liệu hoạt động có tải, hiệu điện thế tạo ra thực tế giữa 2 điện cực anode và cathode đạt khoảng 0,7V. Do đó để có thể cung cấp điện thế hoặc dòng điện cao hơn, cần đặt nhiều phần tử như vậy nối tiếp hoặc song song tạo thành cụm tế bào nhiên liệu (fuel cell stack) để đạt được một điện áp/dòng điện đầu ra mong muốn. Ngoài cụm tế bào pin nhiên liệu, hệ pin nhiên liệu còn đòi hỏi một hệ thống phụ trợ và các bộ phận cấu thành khác, được gọi là BoP (balance of plant) như Hình 2 [6].

Việc bố trí chính xác BoP phụ thuộc vào loại tế bào nhiên liệu, nhiên liệu lựa chọn và ứng dụng. Ngoài ra, điều kiện vận hành cụ thể và yêu cầu của tế bào nhiên liệu quyết định các đặc tính của BoP. Tuy nhiên, các loại pin nhiên liệu cơ bản gồm các bộ phận chính sau:

Cung cấp khí đầu vào:

- Chuẩn bị nhiên liệu: Đây là khâu quan trọng và cần thiết nhất, quyết định công nghệ, hiệu suất cũng như hiệu quả kinh tế của pin nhiên liệu. Khí hydro có thể được điều chế từ các nguồn khác nhau: từ các loại hydro carbon (C_xH_y), các sản phẩm phụ của công nghiệp hóa và hóa dầu hoặc điều chế hydro từ nước...

Trừ nhiên liệu sạch (như hydro tinh khiết) được sử dụng, thông thường khí nhiên liệu đòi hỏi sự chuẩn bị nhiên liệu, thường gồm khâu loại bỏ tạp chất và điều hòa nhiệt. Ngoài ra, pin nhiên liệu sử dụng nhiên liệu khác hydro tinh khiết cần quá trình chế biến nhiên liệu như tinh lọc mà ở đó nhiên liệu được phản ứng với chất oxy hóa (thường là hơi nước hoặc không khí) để tạo ra hỗn hợp giàu hydro cung cấp cho anode.

- Cung cấp khí cháy: Khí cháy thông thường sử dụng oxy trong không khí ở điều kiện bình thường. Tuy nhiên trong một số trường hợp để tăng hiệu suất của pin nhiên liệu, không khí thường được lọc và nén trước khi đưa vào pin nhiên liệu.

Sản phẩm đầu ra:

- Quản lý nhiệt năng: Phản ứng oxy hóa khử trong pin là phản ứng tỏa nhiệt, nên cần có hệ thống tản nhiệt nhằm đảm bảo nhiệt độ làm việc của pin cũng như tận dụng nhiệt năng tạo ra (gần tương đương với năng lượng điện thu được) cho các mục đích khác nhằm tăng hiệu quả làm việc của pin nhiên liệu.

- Thiết bị điều hòa công suất điện: Điện phát ra trên 2 cực của pin phải đảm bảo được điện áp một chiều tối thiểu làm việc của pin. Điện áp làm việc (điện áp ra) sẽ được cố định nhờ các bộ biến đổi điện. Nếu yêu cầu dòng điện xoay chiều, cần bổ sung thêm bộ biến đổi điện áp một chiều thành xoay chiều.

- Quản lý nước: Nước là cần thiết trong một số bộ phận của tế bào nhiên liệu đồng thời là sản phẩm của phản ứng trong pin. Để tránh phải cung cấp thêm nước và để đảm bảo hoạt động liên tục, hệ thống quản lý nước cần được trang bị trong hầu hết các hệ thống tế bào pin nhiên liệu.

- Bộ phận thải khí: Để thải các khí trơ bám ở anode làm giảm quá trình phản ứng, khí bão hòa sẽ thành nước bám vào cathode.

Hệ thống phụ trợ:

Để khởi động pin nhiên liệu cần dùng đến hệ thống pin điện hóa để nâng nhiệt độ của pin đến ngưỡng cần thiết, đảm bảo hoạt động của các bộ phận của pin lúc khởi động, đồng thời cũng đảm bảo an toàn cho pin trong các trường hợp sự cố.

Hệ thống điều khiển gồm tất cả các bộ đo, đồng hồ... cho phép theo dõi và kiểm soát trạng thái vận hành của hệ thống, tình trạng, thông số của các phần tử cấu thành nên pin nhiên liệu..., được lập trình chính xác cho các quá trình khởi động, quá độ, dừng và chế độ làm việc xác lập để điều khiển hệ thống làm việc tối ưu.

Như vậy, với sự ra đời của pin nhiên liệu, điện năng có thể tích trữ được dưới dạng nhiên liệu. Tuy nhiên vấn đề đặt ra là nguồn nhiên liệu và khả năng tàng trữ quyết định công nghệ, giá thành và quy mô áp dụng của pin nhiên liệu.

2.3. Các loại pin nhiên liệu

Dung dịch điện ly quyết định phản ứng diễn ra trên bề mặt điện cực cũng như loại ion dẫn điện trong pin nhiên liệu. Dựa vào dung dịch điện ly, có thể phân loại pin nhiên liệu như sau [1, 2, 4]:

- Pin kiềm (AFC);
- Pin màng điện ly polymer (PEMFC);
- Pin methanol (DMFC);
- Pin acid phosphoric (PAFC);
- Pin carbonate nóng chảy (MCFC);
- Pin oxide rắn (SOFC).

Nhiệt độ và thời gian vận hành quyết định yêu cầu đối với các tính chất hóa lý và cơ nhiệt của vật liệu sử dụng trong các bộ phận cấu thành pin (điện cực, dung dịch điện ly, bộ phận kết nối, bộ phận tập hợp dòng điện...).

Bảng 1. Các loại pin nhiên liệu khác nhau đã và đang được phát triển [2]

	Pin kiềm (AFC)	Pin màng điện ly (PEMFC)	Pin methanol (DMFC)	Pin acid phosphoric (PAFC)	Pin carbonate nóng chảy (MCFC)	Pin oxide rắn (SOFC)
Nhiệt độ vận hành (°C)	<100	60 - 120	60 - 120	160 - 220	600 - 800	800 - 1000 hoặc có thể thấp hơn (500 - 600)
Phản ứng anode	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Phản ứng cathode	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Áp dụng	Giao thông, vũ trụ, quân đội, hệ tích trữ năng lượng			Kết hợp nhiệt và điện cho các trạm điện phân cấp	Kết hợp nhiệt và điện cho các trạm điện phân cấp và cho các phương tiện giao thông (tàu hỏa, tàu thủy...)	
Công suất hoạt động	Nhà máy nhỏ Modular: 5 - 150kW	Nhà máy nhỏ Modular: 5 - 250kW	Nhà máy nhỏ 5kW	Nhà máy vừa và nhỏ 50kW - 11MW	Nhà máy nhỏ 100kW - 2MW	Nhà máy nhỏ 100 - 250kW
Điện tích mang trong dung dịch điện ly	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}

Nhiệt độ vận hành cũng đóng vai trò quyết định công nghệ của pin nhiên liệu. Tại nhiệt độ cao, khí CO và CH₄ có thể chuyển thành hydro bên trong pin hoặc có thể bị oxy hóa điện hóa trực tiếp, tuy nhiên khi dùng chất điện ly lỏng, áp suất hơi bão hòa tăng và dung dịch dễ bị phân hủy. Ngoài ra, nhiệt độ cao gây nên ăn mòn và làm suy giảm các đặc tính cơ lý của thiết bị... Khi pin vận hành ở nhiệt độ thấp, mọi nhiên liệu cần phải được chuyển thành hydro trước khi đưa vào pin nhiên liệu. Hơn nữa xúc tác anode trong pin nhiên liệu (chủ yếu là platin) làm việc tại nhiệt độ thấp dễ bị ngộ độc bởi CO.

Dựa vào việc áp dụng pin nhiên liệu, các loại pin được phân chia thành pin nhiên liệu có khả năng mang đi được/cầm tay (portable), trạm pin nhiên liệu (stationary) và pin nhiên liệu vận chuyển (transport) với các đặc tính như Bảng 2.

3. Các kết quả nghiên cứu và ứng dụng của pin nhiên liệu trên thế giới

Nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu đã được tìm ra từ năm 1802, nhưng tới năm 1839 pin nhiên liệu đầu tiên được chế tạo sử dụng điện cực platine trong dung dịch acid sulfuric [8]. Đến những năm 60 của thế kỷ XX, pin nhiên liệu lại thu hút được sự quan tâm khi được sử dụng làm nguồn điện trong các thiết bị không gian trong cuộc chinh phục vũ trụ nằm trong dự án Gemini, Apollo và tàu con thoi của NASA. Bắt đầu từ những năm 80, pin nhiên liệu được sử dụng trong các nhà máy điện có công suất nhỏ (20 - 50kW). Đến nay, có rất nhiều nhà máy điện sử dụng năng lượng này ở các nước phát triển như: Mỹ, Canada, Nhật Bản và một số nước châu Âu với công suất hàng trăm MW và tuổi thọ lên đến hàng chục nghìn giờ làm việc.

Ngày 15/11/2011, Công viên pin nhiên liệu lớn nhất thế giới với công suất 11,2MW của FuelCell Energy đã

chính thức được đưa vào hoạt động tại Daegu, Hàn Quốc. Công viên này là một tổ hợp 4 nhà máy pin nhiên liệu có công suất 2,8MW, cung cấp đủ điện năng cho hơn 20.000 gia đình. Nhiệt lượng sinh ra từ pin nhiên liệu có thể dùng để xử lý nước thải tại các khu vực lân cận.

Từ năm 2007, Nedstack đã cho ra mắt tế bào pin nhiên liệu màng trao đổi proton (PEM) dưới dạng thương mại hóa. Nhà máy pin nhiên liệu với công suất 70kW đã được lắp đặt tại nhà máy sản xuất clo AkzoNobel Delfzijl. Tế bào nhiên liệu của Nedstack có tuổi thọ ấn tượng. Sau 5 năm hoạt động liên tục, Nhà máy điện Akzo PEM chỉ yêu cầu bảo trì, bảo dưỡng tối thiểu. Thế hệ gần đây nhất của các tế bào nhiên liệu Nedstack đã đạt trên 13.000 giờ hoạt động liên tục và dự kiến sẽ kéo dài hơn 20.000 giờ. Đầu năm 2012, Nhà máy Hóa chất Solvay giới thiệu hệ thống tế bào pin nhiên liệu của Nedstack được lắp đặt tại Nhà máy sản xuất clo của Solvay ở Lillo, Bỉ. Hệ thống này được lắp đặt từ tháng 9/2011, sau thử nghiệm, đã được vận hành liên tục với hiệu suất điện đạt 50%, hiệu suất tổng gồm tận dụng nhiệt năng có thể đạt trên 80%. Thực tế, ngay trong giai đoạn đầu hoạt động, Nhà máy đã đạt được hiệu suất 99%. Hệ thống pin nhiên liệu PEM 1MW bao gồm



Hình 3. Công viên pin nhiên liệu tại Daegu, Hàn Quốc. Ảnh: Smart Planet

Bảng 2. Phân loại pin nhiên liệu theo ứng dụng thực tế [6]

Loại ứng dụng	Cầm tay	Trạm cố định	Vận chuyển
Định nghĩa	Các bộ phận được tích hợp hoặc sạc, được thiết kế để có thể di chuyển được, gồm cả các thiết bị phát điện hỗ trợ nhỏ (APU)	Pin nhiên liệu cung cấp điện (và có thể cung cấp nhiệt) được đặt cố định, không thiết kế để có thể di chuyển được	Pin nhiên liệu cung cấp điện cho chuyển động
Công suất	1W - 20kW	0,5kW - 2MW	1 - 300kW
Loại công nghệ	PEMFC, DMFC, SOFC	PEMFC, MCFC, AFC, SOFC, PAFC	PEMFC, DMFC
Ví dụ áp dụng	Nhà di động (campervan), thuyền, chiếu sáng...	Trạm điện và kết hợp giữa điện và nhiệt; Trạm điện nhỏ; Nguồn cung cấp điện liên tục; Thiết bị phát điện hỗ trợ vĩnh cửu loại lớn hơn (xe tải, tàu)	Xe xử lý vật liệu; Xe chạy bằng pin nhiên liệu; Xe tải và xe bus; Phương tiện đường sắt; Xe tự hành (trong không khí, đất, nước)

12.600 tế bào nhiên liệu, sử dụng hydro sản phẩm phụ của quá trình điện phân xút - clo, để sản xuất điện và nhiệt. Ngành công nghiệp sản xuất xút - clo tiêu tốn rất nhiều năng lượng, Nhà máy điện PEM của Nedstack cho phép tự cung cấp 20 - 40% lượng điện tiêu thụ, tương đương lượng điện tiêu thụ của 1.370 gia đình. Nhà máy điện PEM của Solvay tạo ra 1MW điện và 500kW nhiệt, được tái sử dụng trong quá trình sản xuất để tiết kiệm đáng kể chi phí bổ sung, giảm tiêu thụ năng lượng và khí thải CO₂.

Ngoài ra, pin nhiên liệu dạng màng trao đổi proton cũng phát triển mạnh trong công nghiệp ô tô vận tải, là nguồn nguyên liệu trong xe hơi, đang được phát triển trong các công ty ô tô hàng đầu thế giới như: General Motor, Ford (Mỹ), Daimler Benz (Đức), Renaul (Pháp), Toyota, Nissan, Honda... (Nhật Bản), Hyundai (Hàn Quốc)... và tiềm năng của nó trong các ngành công nghiệp phục vụ đời sống là rất lớn.

Trong năm 2003, lần đầu tiên ở châu Âu xuất hiện xe buýt chạy bằng pin nhiên liệu. Tháng 1/2007, hệ thống sản xuất hydro (HGM 2000 Hydrogen) - Chevron Hydrogen Co. ở Florida đã đưa vào hoạt động nhằm cung cấp nhiên liệu hydro với công suất 115kg hydro nguyên chất (99,999% tinh khiết) đủ cung cấp cho 8 chiếc xe bus lớn chạy suốt ngày trong phi trường Orlando. Hệ thống này dựa trên nguyên tắc chuyển đổi khí thiên nhiên và nước thành hydro, do đó bảo đảm an toàn tuyệt đối trong khi di chuyển.

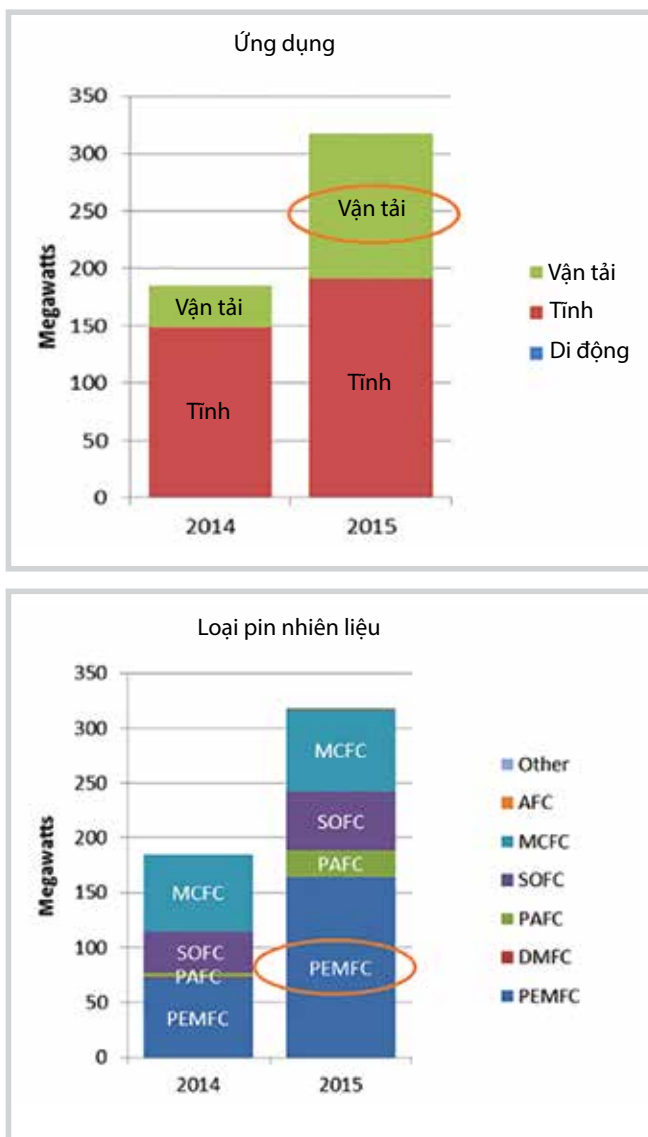
Theo các thống kê gần đây của Văn phòng công nghệ pin nhiên liệu (Fuel Cell Technologies Office) thuộc Phòng Năng lượng Mỹ (US Department Energy) cho thấy Mỹ, châu Âu và các quốc gia phát triển trên thế giới đã sử dụng hydro như là nhiên liệu thay thế dầu mỏ với mức độ phát triển nhanh và mạnh, đặc biệt nhất là khu vực Bắc Mỹ và châu Á, tập trung chủ yếu vào dạng pin dạng màng trao đổi proton ứng dụng trong giao thông vận tải (Hình 5) [9]. Đây là bước ngoặt trong việc hạn chế khí thải CO₂ và là hướng đi có nhiều triển vọng [10].

Ngoài các ứng dụng trong lĩnh vực giao thông, sản xuất điện và nhiệt năng, pin nhiên liệu còn được nghiên cứu trong các ứng dụng di động (máy điện thoại, máy tính xách tay)... [11].

Trên cơ sở nguyên lý hoạt động cũng như các nghiên cứu và ứng dụng pin nhiên liệu trên thế giới đã cho thấy rõ nhiên liệu để cung cấp điện và nhiệt trong pin là hydro [1 - 4, 12]. Do đó, việc sản xuất và tích trữ



Hình 4. Pin nhiên liệu "khủng" phát điện cho gần 1.400 hộ dân. Ảnh: Discovery



Hình 5. Thống kê năng lượng điện sử dụng pin nhiên liệu trên toàn thế giới [9]

hydro là một trong vấn đề quyết định hiệu quả kỹ thuật, hiệu quả kinh tế cũng như ứng dụng cụ thể của pin nhiên liệu.

4. Nhiên liệu khí hydro - sản xuất và tích trữ

4.1. Nhiên liệu khí hydro

Trong lĩnh vực năng lượng, hydro thể hiện chất mang năng lượng gần như hoàn hảo. Hydro khi cháy trong không khí với khoảng nồng độ 4 - 75% thể tích. Nhiệt độ cháy của hydro cao nhất so với tất cả các loại khí, có thể đạt được 2.318°C ở nồng độ 29% thể tích, nếu cháy trong oxy - nhiệt độ có thể lên đến 3.000°C. Ngoài ra, do trong phân tử không chứa carbon nên sản phẩm cháy hoàn toàn là nước, không thải các chất độc hại. Vì vậy, hydro được coi là nhiên liệu có hiệu suất cao và thân thiện với môi trường [13].

Mặc dù, hydro không có sẵn trong thiên nhiên nhưng được xem là một dạng năng lượng tái tạo. Do hydro có thể được tách ra từ nước nhờ vào các nguồn năng lượng tái tạo như: năng lượng mặt trời, năng lượng gió, năng lượng sinh khối, năng lượng địa nhiệt, năng lượng nước, vì vậy có thể tái tạo vô hạn cho con người sử dụng. Hydro còn có thể thu được từ năng lượng sinh khối trực tiếp bằng cách chuyển hóa khí tự nhiên (CH_4) hoặc khí hóa trong điều

kiện có mặt hơi nước, các vật liệu phế thải chứa carbon dạng cellulose như củi, gỗ, rơm, bã mía... Quá trình sản xuất hydro từ năng lượng sinh khối hoàn toàn giống như quá trình sản xuất hydro trong công nghiệp hóa học hiện nay.

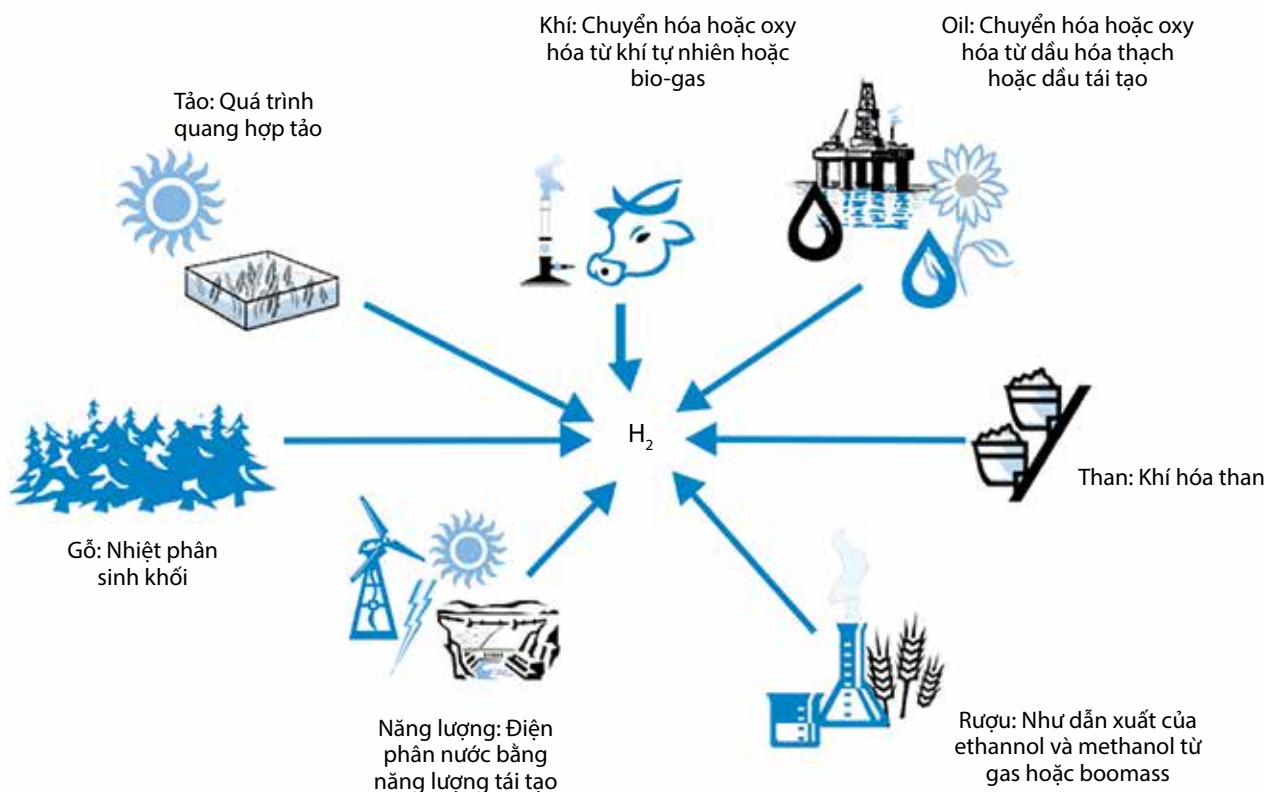
Tuy nhiên, các dạng năng lượng tái tạo khác không thể chứa và trữ lại để sử dụng mọi lúc mọi nơi, còn chất mang năng lượng hydro thì có thể lưu giữ, tồn chứa, vận chuyển, phân phối như tính chất của các dạng năng lượng hóa thạch, cho phép con người sử dụng khi cần; nói cách khác, hydro là chất chuyển tải năng lượng. Do đó, các nhà khoa học không ngừng nghiên cứu nhằm hoàn thiện công nghệ sản xuất khí hydro kinh tế, hiệu quả và thân thiện môi trường.

4.2. Các phương pháp cơ bản sản xuất hydro

Hydro có thể được sản xuất từ các nguồn nguyên liệu khác nhau và bằng các phương pháp khác nhau (Hình 6).

4.2.1. Phương pháp chuyển hóa hydrocarbon bằng nhiệt (reforming) [15 - 18].

- Chuyển hóa khí thiên nhiên với hơi nước (natural gas steam reforming):

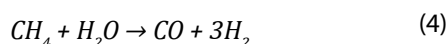


Hình 6. Một số nguyên liệu và quá trình sản xuất hydro [14]

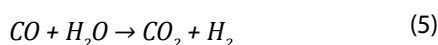
Điều chế hydro từ các nguồn nguyên liệu thiên nhiên như khí đốt được thực hiện dễ dàng nhất, trực tiếp không cần qua nguyên liệu trung gian khác. Mặt khác, phương pháp này không yêu cầu công nghệ phức tạp và thu được tỷ lệ hydro/carbon cao, do đó hạn chế được tối đa lượng khí carbonic phát thải vào không khí. Phương pháp này thích hợp với những quốc gia có nguồn dự trữ khí đốt lớn.

Quá trình chuyển hóa khí thiên nhiên bao gồm 2 giai đoạn chính:

+ Khí thiên nhiên được tách carbon và chuyển hóa thành hydro nhờ hơi nước dạng siêu nhiệt dưới áp suất cao có mặt xúc tác thích hợp ở nhiệt độ khoảng 900°C theo phản ứng:



+ Carbon mono-oxide sinh ra lại tiếp tục được phản ứng với hơi nước, dưới tác dụng của xúc tác chuyển hóa thành khí carbonic và hydro.



Đây là phương pháp công nghiệp phổ biến hiện nay để sản xuất hydro với quy mô lớn và hiệu quả kinh tế cao.

- Khí hóa hydrocarbon nặng (gasification heavy hydrocarbon):

Than đá trước khi khí hóa phải được nghiền thành dạng bột rồi hòa trộn với nước. Thông thường, nhiên liệu được hóa nhiệt ở khoảng 1.400°C có mặt oxy hoặc không khí, tạo ra hỗn hợp gồm hydro, carbon mono-oxide (CO) và một vài sản phẩm phụ. CO sinh ra lại tiếp tục được phản ứng với hơi nước với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa thành khí carbonic (CO₂) và khí hydro, tương tự như phương trình (5).

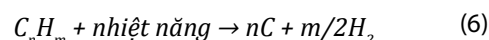
Cách thức sản xuất hydro như trên chưa phải là phương án tối ưu do sử dụng nhiên liệu hóa thạch làm nguyên liệu và đồng thời cũng làm nhiên liệu cung cấp nhiệt lượng cho quá trình sản xuất. Nhiên liệu hóa thạch là nguồn tài nguyên hữu hạn, hơn nữa quá trình đốt sẽ tạo ra khí carbonic gây hiệu ứng nhà kính, do đó phương pháp này xét về lâu dài không bền vững.

Tuy vậy, phương pháp sản xuất khí hydro từ nhiên liệu hóa thạch đã và đang chiếm ưu thế do trữ lượng nhiên liệu hóa thạch, nhất là khí thiên nhiên trên thế giới còn tương đối dồi dào, với giá thành không cao. Ngoài ra, phương pháp sản xuất hydro công nghiệp từ khí thiên nhiên nói riêng và nhiên liệu hóa thạch nói chung đã khá quen thuộc trong công nghiệp hóa chất, trong khi cơ sở

hạ tầng cho việc phát triển sản xuất hydro từ các nguồn khác vẫn còn thiếu.

- Chuyển hóa hydrocarbon tạo hydro không phát thải:

Năm 1980, Kvaerner (Na Uy) đã phát triển công nghệ «Kvaerner Carbon Black and Hydrogen Process» [11] nhằm tách hydro và than hoạt tính từ các hợp chất hydrocarbon trong thiết bị đốt plasma ở nhiệt độ khoảng 1.600°C theo phản ứng sau:



Ưu điểm nổi trội của phương pháp này là hiệu suất chuyển hóa khí tự nhiên tạo than hoạt tính và hydro tinh khiết có thể đạt 100%. Than hoạt tính tạo ra có thể được ứng dụng làm phụ gia, chất gia cường vật liệu, đặc biệt trong công nghiệp sản xuất lốp xe ô tô... và các lĩnh vực khác nhau trong công nghiệp.

- Sản xuất hydro từ than đá:

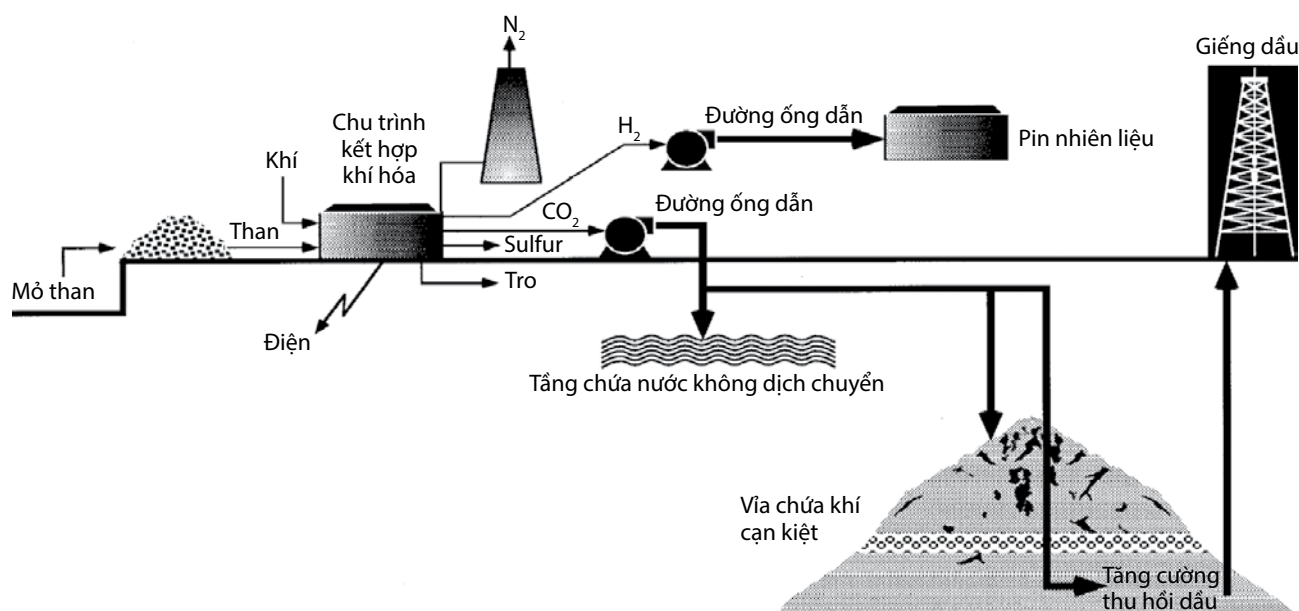
Phương pháp này được áp dụng ở các nhà máy nhiệt điện dùng than và chu trình hỗn hợp kết hợp khí hóa than (IGCC) như Hình 7.

Đây là phương pháp sạch biến than thành năng lượng đang được phát triển mạnh ở Mỹ. Việc phối hợp vừa sản xuất điện và khí hydro trong các nhà máy phát điện dùng than sẽ giảm giá thành của hydro và có hiệu quả kinh tế rất cao. Phương pháp khí hóa than (gasification) dựa theo nguyên lý oxy hóa than đá với hơi nước ở nhiệt độ và áp suất cao, cho phép thu được sản lượng hydro lớn có khả năng đáp ứng cho nhiều hệ thống phân phối nhiên liệu khí trong một vùng rộng lớn.

Nhược điểm của phương pháp này là lượng khí thải CO₂ rất lớn, lớn hơn tất cả phương pháp đang áp dụng để sản xuất hydro. Do đó, cần phải có hệ thống thu hồi khí carbonic và chôn lấp.

- Khí hóa sinh khối và nhiệt phân (biomass gasification and pyrolysis):

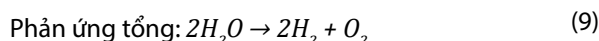
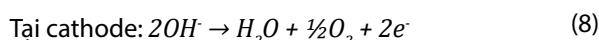
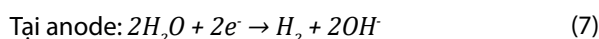
Sinh khối có thể được sử dụng để sản xuất hydro. Đầu tiên, sinh khối được chuyển thành dạng khí qua quá trình khí hóa ở nhiệt độ cao có tạo ra hơi nước. Hơi nước chứa hydro được ngưng tụ trong các đầu nhiệt phân và sau đó có thể được hóa nhiệt để sinh ra hydro. Quá trình này thường tạo ra sản lượng hydro khoảng từ 12 - 17% trọng lượng hydro của sinh khối. Nguyên liệu cho phương pháp này có thể là mùn cưa, sinh khối thực vật, rác thải nông nghiệp và đô thị... Do các chất thải sinh học được sử dụng làm nguyên liệu nên phương pháp sản xuất hydro này hoàn toàn tái tạo được và bền vững.



Hình 7. Quy trình tổng hợp khí hóa than

4.2.2. Điện phân nước sản xuất hydro sử dụng nguồn năng lượng tái tạo

Điện phân sử dụng dòng điện để phân hủy nước thành hydro và oxy. Quá trình gồm 2 phản ứng xảy ra ở 2 điện cực:



Dòng điện yêu cầu có thể được sử dụng các nguồn năng lượng khác nhau. Để giảm thiểu tối đa hiệu ứng nhà kính và tận dụng nguồn năng lượng tái tạo không có khả năng tích trữ, sản xuất điện sử dụng năng lượng gió, mặt trời, địa nhiệt và thủy điện... được ưu tiên.

Ngoài quá trình điện phân ở điều kiện thường với chất điện ly là nước hoặc dung dịch kiềm được tiến hành trong bình điện phân có màng ngăn để tránh hòa lẫn 2 khí hydro và oxy sinh ra tại điện cực anode và cathode, quá trình điện phân nước ở điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao cũng được đặc biệt quan tâm. Với điều kiện áp suất cao, điện phân nước có thể sinh ra hydro ở áp suất đến 5MPa, tuy nhiên quá trình này vẫn đang trong giai đoạn nghiên cứu và hoàn thiện, chưa được áp dụng thực tế. Trong khi đó, điện phân nước ở nhiệt độ cao có ưu điểm là đưa một phần năng lượng cần thiết cho quá trình điện phân ở dạng nhiệt năng, nhiệt độ 800 - 1.000°C vào quá trình, do đó có thể hạn chế bớt lượng điện năng tiêu thụ. Nhiều nghiên cứu đã hướng đến việc thu nhiệt từ các chảo parabol tập trung năng lượng mặt trời hay tận dụng nhiệt thừa từ các trạm năng lượng.

4.2.3. Phương pháp sinh học sản xuất hydro

Một số tảo [19] và vi khuẩn chuyên biệt có thể sản sinh ra hydro dưới tác động của ánh sáng mặt trời như là sản phẩm phụ trong quá trình trao đổi chất tự nhiên. Các sinh vật này thường sống trong nước, phân tách nước thành khí hydro và oxy.

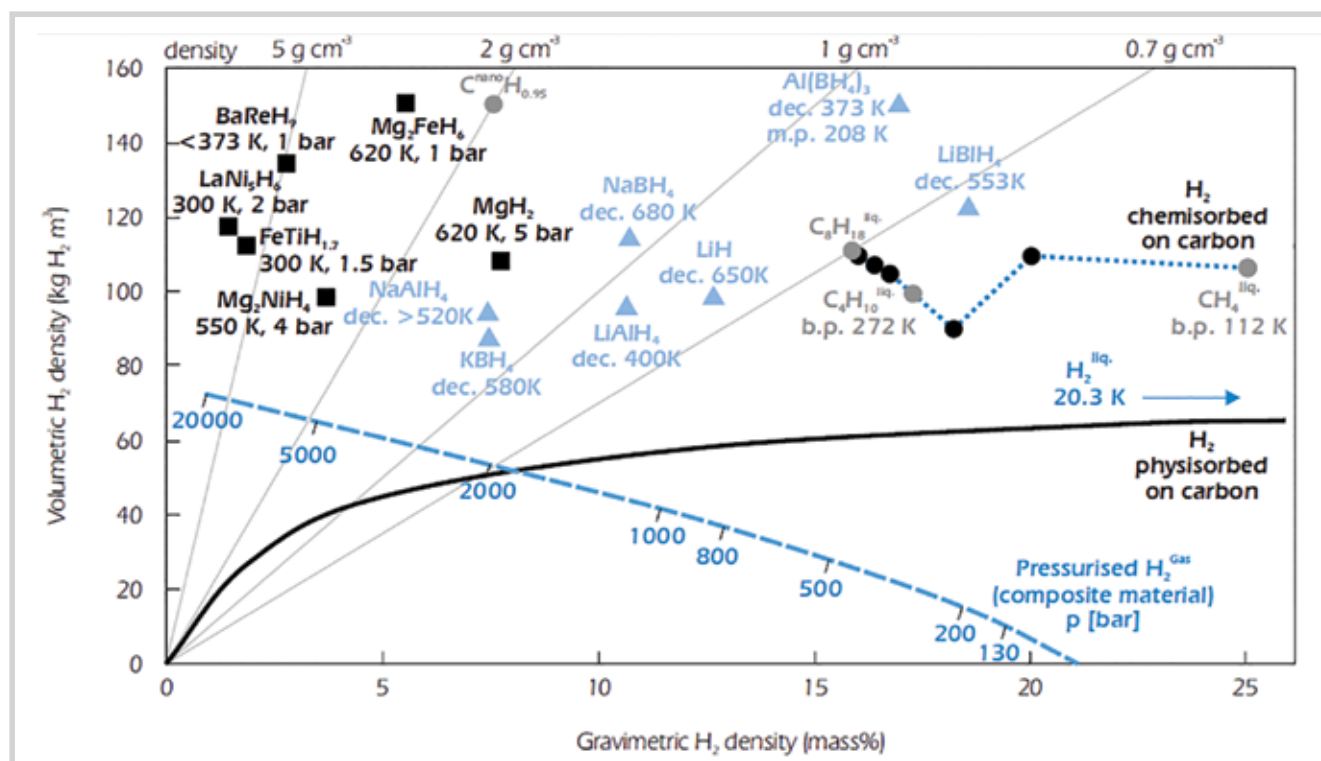
Các nghiên cứu của A.Melis và cộng sự đã chỉ ra rằng có thể ứng dụng một loại tảo đơn bào có tên Chlamydomonas reinhardtii chứa enzyme hydrogenase có khả năng phân tách nước thành hydro và oxy [20]. Các nhà khoa học đã bước đầu xác định được cơ chế quá trình [21], cho phép hứa hẹn một phương pháp gần như vô hạn để sản xuất hydro sạch và tái sinh. Cơ chế này đã phát triển qua hàng triệu năm tiến hóa giúp tảo tồn tại trong môi trường không có oxy. Trong chu trình này, tảo "thở" bằng oxy lấy từ nước và giải phóng ra khí hydro.

Một số các loại vi tảo khác có thể tiết xuất hydro trực tiếp từ sinh khối.

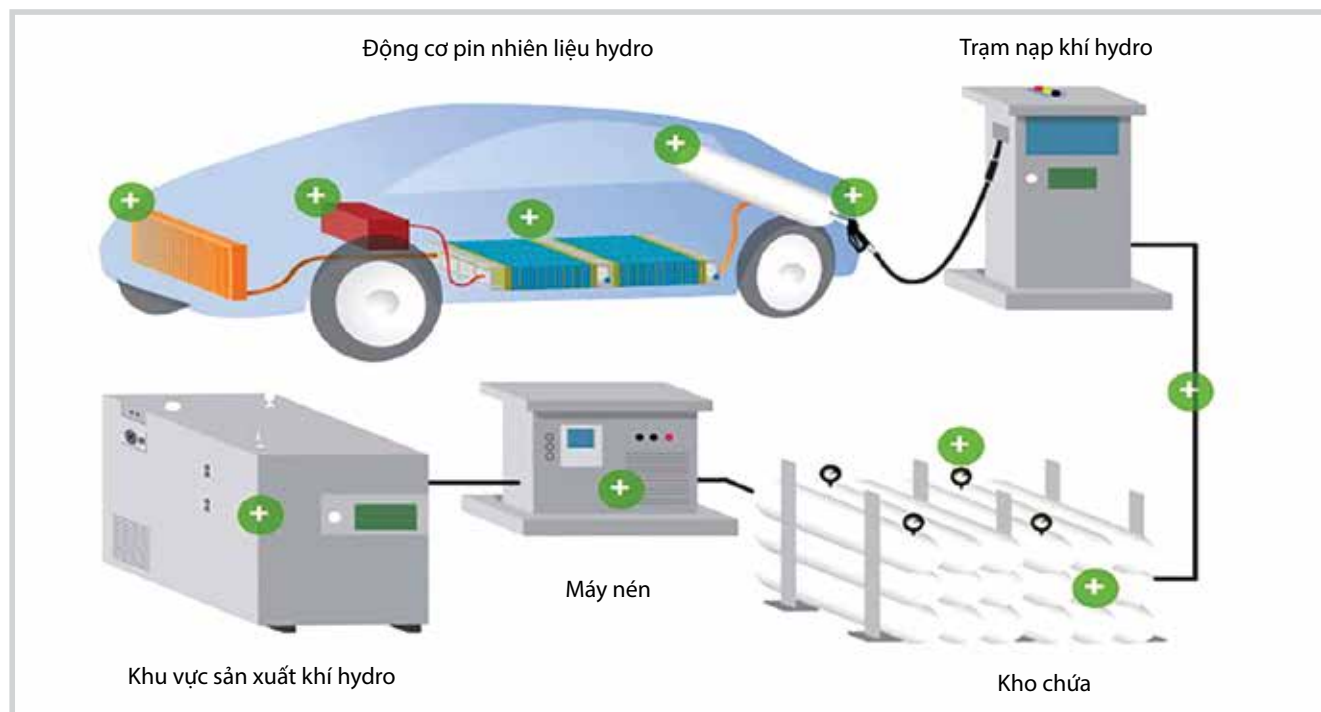
4.3. Lưu chứa khí hydro

Với vai trò nhiên liệu, hydro đóng vai trò "chuyển tải" năng lượng (energy carrier) hơn là một nguồn năng lượng cơ bản, giống như điện năng, hydro giúp cho việc phân phối, sử dụng năng lượng được thuận tiện. Thêm vào đó, khác với điện năng, hydro còn có thể lưu trữ được lâu dài. Về cơ bản có 3 phương thức lưu trữ hydro như sau:

- Lưu chứa khí hydro được nén áp suất cao trong các bình composít;
- Lưu chứa hydro dưới dạng khí hóa lỏng;



Hình 8. Tỷ trọng khí đối với các phương pháp tích trữ khí hydro khác nhau [22]



Hình 9. Mô tả các công đoạn chính phân phối và nạp khí hydro trong pin nhiên liệu [9]

- Lưu trữ hydro trong hợp chất khác (hấp thụ hóa học, hấp phụ trong hợp chất khác như với các hydride kim loại hay ống carbon nano rỗng);
- Lưu trữ hydro trong các vi cầu thủy tinh (glass microsphere).

4.4. Phân phối và nạp khí hydro trong pin nhiên liệu

Hiện tại pin năng lượng đang được sử dụng nhiều nhất dưới dạng các trạm phát điện cố định nhằm phát điện hòa lưới điện hoặc cung cấp điện năng/nhiệt cho một khu vực hoặc với mục đích cụ thể và sử dụng cho giao thông vận tải.

- Đối với các trạm pin nhiên liệu cố định (Station): Thông thường bộ phận sản xuất khí hydro được tích hợp cùng hệ thống pin nhiên liệu với công suất được thiết kế trước, bao gồm hệ thống phụ trợ và các bộ phận cấu thành (BoP) cho phép trạm pin nhiên liệu vận hành trơn tru và khí hydro sản xuất ra được nạp liên tục vào pin theo công suất thiết kế.

- Đối với pin nhiên liệu sử dụng trong mục đích vận tải: Như các phương tiện vận tải sử dụng khí tự nhiên, cần xây dựng hệ thống cơ sở hạ tầng cho việc tích trữ, phân phối và các trạm nạp khí hydro cho các phương tiện giao thông vận tải sử dụng pin nhiên liệu như Hình 9. Khó khăn lớn nhất là vấn đề tích trữ do hydro rất khó nén và nhiệt độ hóa lỏng hydro lại rất thấp (-250°C) nên để tích trữ với áp suất cao hoặc hóa lỏng cần tiêu tốn một năng lượng lớn. Trên thực tế, áp suất nén hydro để tích trữ hiệu quả và khả thi nhất là 700bar. Ngoài ra, vị trí khu vực sản xuất khí hydro cũng được cân nhắc lắp đặt tại chỗ, gần các trạm phân phối khí để giảm chi phí tích trữ và vận chuyển.

Nhật Bản là một trong các quốc gia đi đầu về xe ô tô sử dụng pin nhiên liệu cùng với sự ủng hộ kinh phí của 2 nhà sản xuất ô tô lớn trong nước là Honda và Toyota. Nhật Bản đang đặt kế hoạch có 160 trạm tiếp nhiên liệu hydro vào tháng 3/2021 nhằm hỗ trợ cho 40.000 xe chạy pin nhiên liệu hydro.

5. Kết luận

Với nhu cầu không ngừng tăng, việc phát triển năng lượng sạch, có khả năng tái tạo ngày càng trở nên cấp bách đối với mọi quốc gia. Với ưu điểm như hiệu suất chuyển hóa cao, độ ổn định lớn, độ phát xạ thấp, không gây ồn, không gây ô nhiễm môi trường và được cung cấp theo yêu cầu... điện năng sinh ra trong tế bào nhiên liệu với công nghệ hydro từ nguồn năng lượng tái tạo có thể được sử dụng khi cần thiết là viễn cảnh của các nhà máy sản xuất điện trong tương lai ở Việt Nam.

Việt Nam có tiềm năng phát triển công nghệ chế tạo hydro và ứng dụng pin nhiên liệu trong đời sống và sản xuất. Việc tận dụng nguồn khí thải giàu hydro trong quá trình hấp thụ CO_2 của quá trình sản xuất ammonia của các nhà máy đạm cho phép tăng giá trị của chuỗi sản phẩm. Tuy nhiên để có thể tận dụng nguồn khí thải này cần có đánh giá chi tiết về phương án sử dụng cũng như đánh giá hiệu quả kinh tế và mức độ khả thi.

Việc tận dụng nguồn khí hydro từ các quá trình điện phân sản xuất xút - clo tại các nhà máy sản xuất hóa chất cơ bản như Nhà máy Hóa chất Việt Trì, Nhà máy Hóa chất

Biên Hòa... hoặc từ các quá trình phân hủy nước nhờ các vi sinh vật, từ các quá trình sinh khối... là các nguồn nhiên liệu cần được quan tâm khai thác và tận dụng triệt để cho phép bổ sung nguồn năng lượng trong nước.

Tài liệu tham khảo

1. EG&G Technical Services Inc. *Fuel cell handbook* (7th edition). 2016.
2. L.Carrette, K.A.Friedrich, U.Stimming. *Fuel cells - fundamentals and applications*. Fuel Cells. 2001; 1(1): p. 5 - 39.
3. Omar Z.Sharaf, Mehmet F.Orhan. *An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014; 32: p. 810 - 853.
4. Omkar Yarguddi, Anjali A.Dharme. *Fuel cell technology: A review*. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. 2014; 3(7): p. 14668 - 14673.
5. David R.Lide. *CRC handbook of chemistry and physics* (89th edition). CRC Press. 2008.
6. E4tech. *The fuel cell industry review*. 2017.
7. Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A.Gasteiger. *Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology, applications*. Wiley. 2003.
8. W.R.Grove. *On voltaic series and the combination of gases by platinum*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1839; 14: p. 127 - 130.
9. Sunita Satyapal. *BOP workshop introduction*. Fuel Cell Technologies Office, U.S. Department of Energy. 31/3/2017.
10. Yorick Ligen, Heron Vrabel, Hubert H.Girault. *Mobility from renewable electricity: Infrastructure comparison for battery and hydrogen fuel cell vehicles*. World Electric Vehicle Journal. 2018; 9(1).
11. Jürgen Garche, Ludwig Jürissen. *Applications of fuel cell technology: Status and perspectives*. The Electrochemical Society Interface. 2015.
12. Neha Singh Chauhan, Vineet Kumar Singh. *Fundamentals and use of hydrogen as a fuel*. ISST Journal of Mechanical Engineering. 2015; 6(1): p. 63 - 68.
13. James Larminie, Andrew Dicks. *Fuel cell systems explained* (2nd edition). Wiley. 2003.

14. Nguyễn Quốc Khánh. *Năng lượng Việt Nam*. 2012.
15. Paul Breeze. *Fuel cells*. Academic Press. 2017.
16. Agostino Olivieri, Francesco Vegliò. *Process simulation of natural gas steam reforming: Fuel distribution optimisation in the furnace*. Fuel Processing Technology. 2008; 89(6): p. 622 - 632.
17. Bryce Anzelmo, Jennifer Wilcox, Simona Liguori. *Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd-Au membrane reactor. Investigation of reaction temperature and GHSV effects and longterm stability*. Journal of Membrane Science. 2018; 565: p. 25 - 32.
18. A.S.A.Kvaerner. *For production of micro domain particles by use of a plasma process*. Patent No PCT/NO98/0009.
19. Jae-Il Park, Jinwon Lee, Sang Jun Sim, Jae-Hwa Lee. *Production of hydrogen from marine macro-algae biomass using anaerobic sewage sludge microflora*. Biotechnology and Bioprocess Engineering. 2009.
20. Anastasios Melis, Thomas Happe. *Hydrogen production. Green algae as a source of energy*. Plant Physiology. 2001.
21. Vincent Chochois, David Dauvillée, Audrey Beyly, Dimitri Tolleter, Stéphan Cuiné, Hélène Timpano, Steven Ball, Laurent Cournac, Gilles Peltier. *Hydrogen production in chlamydomonas: Photosystem II - Dependent and - Independent pathways differ in their requirement for starch metabolism*. Plant Physiology. 2009; 151: p. 631 - 640.
22. Loius Schlapbach, Andreas Züttel. *Hydrogen-storage materials for mobile applications*. Nature. 2001; 414: p. 353 - 357.

FUEL CELL - ENERGY SOURCE FOR THE FUTURE

Nguyen Thi Le Hien

Vietnam Petroleum Institute

Email: hienntl@vpi.pvn.vn

Summary

A fuel cell is an electrochemical cell that converts potential energy from a fuel into electricity through an electrochemical reaction of hydrogen fuel with an oxidising agent such as oxygen. Fuel cells can produce electricity continuously for as long as fuel and oxygen are supplied, with a high conversion efficiency and in an environmentally friendly way. Although fuel cell is being used on an experimental level at present, it has a great potential for the future.

Key words: Fuel cell, electrochemical reaction of hydrogen with oxygen, high efficiency, environmentally friendly.