

TỔNG HỢP VẬT LIỆU LƯU TRỮ NHIỆT LƯỢNG DỰA TRÊN COMPOSITE VO_2 /THỦY TINH

Nhu cầu về một loại vật liệu lưu trữ nhiệt lượng có khả năng hoạt động được ở nhiệt độ thấp đã thúc đẩy nhiều nhà khoa học thực hiện nghiên cứu trên VO_2 , oxide có quá trình chuyển pha rắn - rắn chỉ ở khoảng 68°C . Tuy nhiên, cho đến hiện tại, VO_2 vẫn có giá thành cao do nguồn cung vanadium khan hiếm, đồng thời đa phần VO_2 được điều chế dưới dạng bột, gây khó khăn trong quá trình sử dụng. Vừa qua, GS Takumi Fujiwara và các cộng sự thuộc Viện Vật lý ứng dụng (Đại học Tohoku, Nhật Bản) đã đề nghị tổng hợp một vật liệu chuyển pha mới dựa trên vật liệu composite VO_2 /thủy tinh, nơi mà bột VO_2 được phân bố đều trong mạng lưới chất nền thủy tinh. Đề nghị này không chỉ cho phép nhóm nghiên cứu giảm lượng VO_2 sử dụng mà còn tăng khả năng bền vững của vật liệu trong môi trường nước, đồng thời giúp quá trình sử dụng trở nên dễ dàng hơn.

Nhu cầu lưu trữ nhiệt lượng

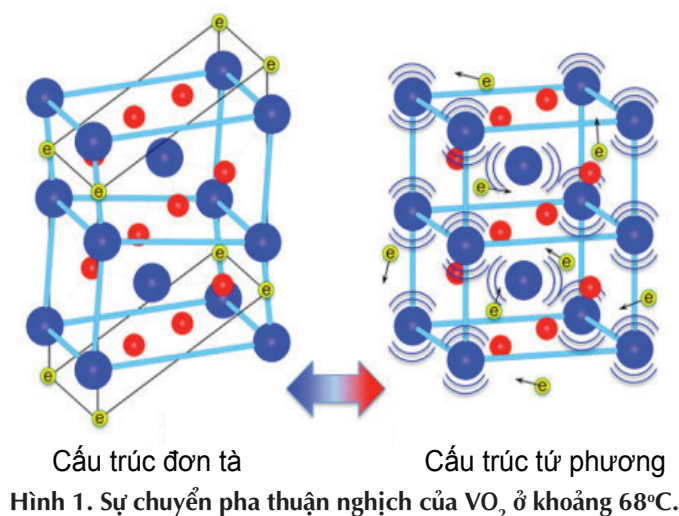
Nhiệt từ lâu đã được nhìn nhận là nguồn năng lượng dồi dào sẵn có, vốn có thể đến từ tự nhiên như mặt trời hoặc các hoạt động của con người, chẳng hạn quá trình thải nhiệt từ các nhà máy công nghiệp hoặc các phương tiện giao thông. Mặc dù vậy, cũng như những nguồn năng lượng khác, sử dụng và chuyển hóa nhiệt lượng theo ý muốn luôn là bài toán thách thức đối với các nhà khoa học trên thế giới. Gần đây, công nghệ lưu trữ nhiệt thường xuyên được nhắc đến như một giải pháp tiềm năng, cho phép khai thác nhiệt lượng một cách hiệu quả nhằm phục vụ cho mục tiêu phát triển bền vững của xã hội [1]. Theo đó, các vật liệu lưu trữ nhiệt lượng đã được giới khoa học tập trung nghiên cứu cũng như ứng dụng vào rất nhiều thiết bị, vật dụng hàng ngày (các thiết bị giao thông, các hệ thống điện mặt trời...). Đặc biệt, công nghệ lưu trữ nhiệt lượng còn tỏ ra rất hấp dẫn đối với các sứ mệnh khám phá và chinh phục vũ trụ vì chúng cho phép duy trì nhiệt độ ổn định ở các khu vực ngoài không gian hoặc trên bề mặt các hành tinh nơi có sự chênh lệch nhiệt độ rất lớn giữa ngày và đêm. Chẳng hạn, trên mặt trăng và sao hỏa, sự chênh lệch nhiệt độ ngày - đêm rất lớn, đêm thường rất lạnh. Điều kiện khắc nghiệt này khiến cho các nhiệm vụ thám hiểm mặt trăng hoặc sao hỏa thường yêu cầu một lượng điện năng lớn để đảm bảo nhiệt độ phù hợp cho sự sinh tồn của phi hành đoàn. Vì vậy, nếu các vật liệu lưu trữ nhiệt lượng có thể giải phóng hiệu quả năng lượng nhiệt

trong đêm, chúng sẽ giúp giảm mạnh lượng điện năng tiêu thụ, từ đó giúp tiết kiệm đáng kể chi phí du hành vũ trụ.

Vật liệu lưu trữ nhiệt lượng

Khả năng lưu trữ nhiệt tiềm ẩn của một vật liệu thường dựa trên quá trình thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt khi vật liệu này trải qua các giai đoạn chuyển pha từ rắn sang lỏng hoặc ngược lại [2, 3]. Những vật liệu chuyển pha này có thể thu thập nhiệt lượng tương ứng với nhiệt lượng tiềm ẩn cần thiết cho quá trình chuyển pha của vật liệu (vốn là giá trị đặc trưng của vật liệu) rồi sau đó có thể sinh nhiệt ở nhiệt độ chuyển pha [4]. Trong một thời gian dài, nước đá, paraffin, acid béo và các hợp chất vô cơ hydrat hóa đã được biết đến rộng rãi như là những chất chuyển pha có thể lưu trữ nhiệt ở nhiệt độ thấp (dưới 150°C). Tuy nhiên, cơ chế lưu trữ nhiệt của những vật liệu này chủ yếu dựa trên quá trình chuyển pha rắn - lỏng, do vậy nếu muốn các vật liệu này lưu trữ nhiệt, bắt buộc chúng phải được giữ ở dạng lỏng trong các thùng chứa, gây khó khăn trong vận chuyển và sử dụng. Ngoài ra, các hợp chất này còn có khả năng gây tổn hại cho thùng chứa do sự thay đổi mạnh thể tích của chất lỏng diễn ra trong suốt quá trình chuyển pha cũng như có nguy cơ rò rỉ khi bảo quản. Chính vì vậy, nhiều nghiên cứu đã cố gắng phát triển các loại vật liệu lưu trữ nhiệt mới dựa trên quá trình chuyển pha rắn - rắn, mà $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ là một ví dụ [5]. Tuy nhiên, quá trình điều chế quá phức tạp đã trở thành rào

cần lớn đối với $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ trong những ứng dụng thực tế. Bên cạnh đó, phần lớn các vật liệu pha rắn đều cần nhiệt độ từ cao cho đến rất cao để thực hiện quá trình chuyển pha. Thậm chí, $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ cũng cần nhiệt độ lên đến 175°C để chuyển từ pha đơn tà (pha bền ở nhiệt độ thấp) sang cấu trúc giả brookite, khiến cho mục đích tìm ra một vật liệu lưu trữ nhiệt có thể hoạt động ở nhiệt độ thấp ngày càng khó khăn. Gần đây, một số nhà khoa học đã đề nghị sử dụng VO_2 làm vật liệu lưu trữ nhiệt lượng mới khi phát hiện oxide này có thể chuyển pha rắn - rắn ở nhiệt độ rất thấp, chỉ khoảng 68°C [6, 7]. Ở nhiệt độ này, quá trình chuyển pha thuận nghịch (hình 1) giữa cấu trúc đơn tà và cấu trúc tứ phương (pha bền ở nhiệt độ cao) diễn ra luôn kèm với hiệu ứng nhiệt (thu hoặc tỏa nhiệt) [8, 9]. Nhiệt lượng tiềm ẩn của VO_2 cũng được xác định khoảng 237 J/cm^3 , xấp xỉ những vật liệu chuyển pha truyền thống. Nhờ vậy, VO_2 không chỉ được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm mà còn đang được thương mại hóa bởi nhiều công ty trên thế giới, như Công ty hóa chất Kojundo hoặc Tập đoàn Nippon Denko. Tuy nhiên, VO_2 vẫn còn một vài hạn chế. Cho đến thời điểm hiện tại, VO_2 đa phần chỉ được điều chế dưới dạng bột, dẫn đến vấn đề khi sử dụng làm vật liệu chuyển pha trong những ứng dụng lưu trữ nhiệt, bột VO_2 luôn cần vật chứa. Hơn nữa, giá thành của VO_2 thường khá cao do vanadium vốn là một kim loại hiếm.

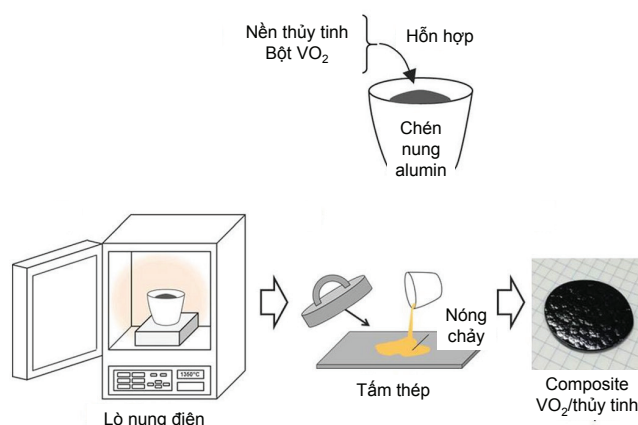


Vừa qua, GS Takumi Fujiwara và các cộng sự thuộc Viện Vật lý ứng dụng (Đại học Tohoku, Nhật Bản) đã đề nghị tổng hợp một vật liệu chuyển pha mới dựa trên vật liệu composite VO_2 /thủy tinh, nơi mà bột VO_2 được phân bố đều trong mạng lưới chất nền thủy tinh [10]. Nhóm nghiên cứu cho rằng, việc

phân bố hạt VO_2 vào chất nền thủy tinh có thể vừa giúp giảm lượng VO_2 cần thiết, vừa giúp loại bỏ vật chứa VO_2 trong quá trình sử dụng, đồng thời chất nền hữu cơ có thể bảo vệ pha VO_2 khỏi độ ẩm và các quá trình oxy hóa. Ngoài ra, trên quan điểm vật liệu học, thủy tinh vốn thể hiện nhiều ưu điểm, bao gồm độ linh hoạt, giá thành thấp và khả năng sản xuất ở quy mô lớn [11]. Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu hy vọng vật liệu thủy tinh chứa VO_2 có thể đáp ứng được những nhu cầu về vật liệu lưu trữ nhiệt trong thực tế.

Tổng hợp vật liệu composite VO_2 /thủy tinh

Để sản xuất composite VO_2 /thủy tinh trong nghiên cứu của mình, đầu tiên, GS Fujiwara và các cộng sự tiến hành tổng hợp chất nền thủy tinh với các thành phần khác nhau ($35\text{BaO}-65\text{B}_2\text{O}_3$, $15\text{B}_2\text{O}_3-10\text{P}_2\text{O}_5-75\text{V}_2\text{O}_5$ và $30\text{BaO}-10\text{TeO}_2-60\text{V}_2\text{O}_5$ (% mol)) bằng phương pháp nung nóng chảy truyền thống. Sự thay đổi thành phần thủy tinh cho phép nhóm nghiên cứu có thể tìm ra chất nền phù hợp nhất cho quá trình phân bố và ổn định các hạt VO_2 . Cụ thể, các tiền chất bao gồm BaCO_3 , B_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, V_2O_5 và TeO_2 được nghiền thành bột và phối trộn theo tỷ lệ tương ứng. Khối bột được nung trong không khí ở 1.200°C trong 30 phút (đối với hệ $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$), 800°C trong 60 phút (đối với hệ $\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ và hệ $\text{BaO}-\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$). Sản phẩm nóng chảy sau đó sẽ được rót vào một tấm thép đã gia nhiệt ở 200°C , rồi được ép bằng một tấm thép khác nhằm làm nguội nhanh mẫu thủy tinh đến nhiệt độ phòng.



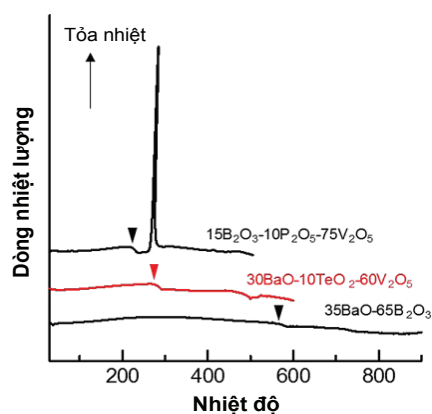
Hình 2. Sơ đồ tổng hợp vật liệu composite VO_2 /thủy tinh.

Ở giai đoạn thứ hai, nhóm nghiên cứu sẽ phân tán bột VO_2 vào chất nền thủy tinh bằng kỹ thuật xâm nhập pha nóng chảy (hình 2). Thủy tinh được nghiền

và trộn với bột VO_2 thương mại (độ tinh khiết 99%) trong cối chày nhôm với tỷ lệ khối lượng 50/50. Tiếp theo, hỗn hợp phối liệu được nung trong không khí ở 1.200°C trong 10 phút (hệ $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$), 1.200°C trong 15 phút (hệ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$) và 900°C trong 10 phút (hệ $\text{BaO-TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$). Sau khi nung, các mẫu được làm nguội nhanh tương tự như quy trình làm nguội đối với chất nền thủy tinh.

Tính chất và khả năng lưu trữ nhiệt lượng của vật liệu VO_2 /thủy tinh

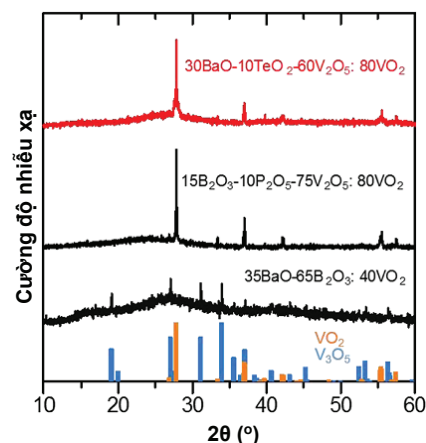
Hình 3 trình bày giản đồ phân tích nhiệt của các mẫu chất nền hữu cơ. Theo đó, các hệ $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ và $\text{BaO-TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ cho thấy độ bền nhiệt cao của cấu trúc vô định hình khi toàn bộ giản đồ không thể hiện mũi tín hiệu nhiệt trong phạm vi nhiệt độ từ 0°C đến hơn 800°C . Ngược lại, hệ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ thể hiện mũi hiệu ứng nhiệt ở khoảng 240°C , ứng với sự hình thành pha V_2O_5 . Như vậy để duy trì cấu trúc vô định hình, các mẫu vật liệu cần có nhiệt độ làm việc thấp hơn 240°C . Ngoài ra, theo giản đồ phân tích nhiệt, các hệ thủy tinh dựa trên vanadate đều có nhiệt độ thủy tinh hóa thấp hơn nhiều so với hệ borate, thích hợp để phân tán các hạt VO_2 ở nhiệt độ thấp nhằm tiết kiệm năng lượng và tránh quá trình phân hủy của VO_2 .



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt của các mẫu nền thủy tinh khác nhau.

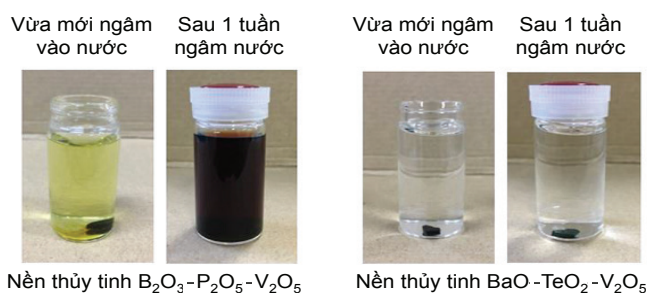
Giản đồ nhiễu xạ tia X cũng được dùng để kiểm tra thành phần pha của các mẫu composite VO_2 /thủy tinh (hình 4). Đối với các hệ vanadate, pha VO_2 tỏ ra bền vững với các mũi nhiễu xạ có cường độ và độ đối xứng cao. Tuy nhiên, đối với hệ borate, VO_2 khi được phân tán vào đã chuyển thành cấu trúc V_3O_5 cùng với sự suy giảm kích thước tinh thể, điều

này cho thấy đã có sự phân tán hoặc pha loãng tiểu phân kim loại vanadium vào khung nền thủy tinh, chứng tỏ nền thủy tinh $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ không phù hợp để tổng hợp composite VO_2 /thủy tinh.



Hình 4. Nhiễu xạ tia X của các mẫu composite VO_2 /thủy tinh trên các nền thủy tinh khác nhau.

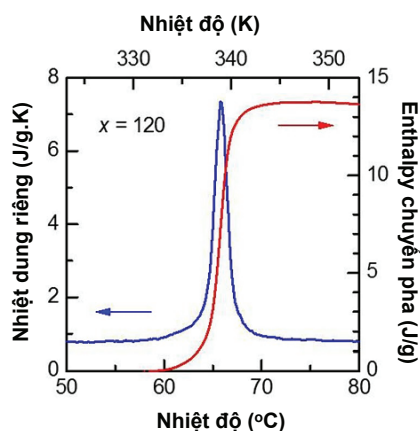
Để lựa chọn giữa hai nền thủy tinh vanadate, nhóm nghiên cứu tiếp tục đánh giá khả năng bền vững trong nước của các vật liệu nền này (hình 5). Mẫu nền thủy tinh $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ khi ngâm vào nước ngay lập tức tạo ra màu vàng nhạt, màu này ngày càng đậm hơn và sau một tuần đã làm cho dung dịch chuyển hoàn toàn sang màu đen. Ngược lại, mẫu nền thủy tinh $\text{BaO-TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ hoàn toàn không ảnh hưởng đến màu sắc của nước ngâm, vẫn đảm bảo dung dịch trong suốt không màu sau một tuần thí nghiệm.



Hình 5. Kiểm tra khả năng chống nước của các mẫu nền thủy tinh vanadate.

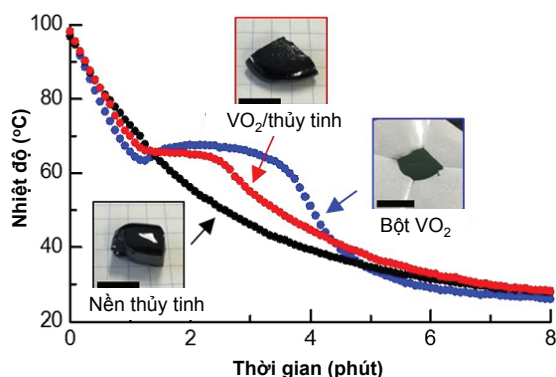
Vì vậy, hệ composite VO_2 phân bố trong nền thủy tinh $\text{BaO-TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ đã được nhóm nghiên cứu của GS Fujiwara chọn để khảo sát hiệu ứng nhiệt thông qua giản đồ nhiệt DSC. Từ kết quả DSC, nhóm nghiên cứu đã xây dựng đường cong biến thiên nhiệt dung riêng của vật liệu theo nhiệt độ (hình 6).

Có thể nhận thấy, khi nhiệt độ xấp xỉ 68°C (nhiệt độ chuyển pha của VO_2), biến thiên enthalpy của vật liệu composite đạt giá trị $14,3 \text{ J/g}$, tương đương 30% so với bột VO_2 . Cần lưu ý rằng, trong mẫu composite, hàm lượng VO_2 chỉ khoảng 50% khối lượng. Vì vậy, giá trị nhiệt lượng tiềm ẩn của mẫu vật liệu composite tỏ ra rất khả quan trong việc ứng dụng làm vật liệu lưu trữ nhiệt.



Hình 6. Biến thiên nhiệt dung riêng của vật liệu composite VO_2 /thủy tinh theo nhiệt độ.

Cụ thể, khi gia nhiệt cả 3 mẫu vật liệu bao gồm: chất nền thủy tinh, bột VO_2 và vật liệu composite VO_2 /thủy tinh lên đến 100°C và để nguội từ từ đến nhiệt độ phòng, nhóm nghiên cứu quan sát thấy có sự khác biệt lớn trong biến thiên nhiệt độ trên bề mặt của các mẫu (hình 7). Đối với mẫu thủy tinh nền, nhiệt độ giảm đều theo thời gian, trong khi mẫu bột VO_2 và mẫu composite VO_2 /thủy tinh đều thể hiện một quá trình lưu nhiệt ở xấp xỉ 68°C lần lượt trong 2,5 phút và 1,5 phút.



Hình 7. Khả năng duy trì nhiệt độ của nền thủy tinh, bột VO_2 và composite VO_2 /thủy tinh.

Những kết quả này đã chứng tỏ hệ vật liệu VO_2 /thủy tinh trong nghiên cứu của GS Fujiwara hoàn toàn có thể trở thành một loại vật liệu lưu trữ năng lượng mới vừa đơn giản, dễ chế tạo với chi phí thấp, vừa dễ sử dụng và có quá trình chuyển pha ở nhiệt độ thấp với nhiệt lượng tiềm ẩn thích hợp.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Nomura, M. Tsubota, N. Okinaka, T. Akiyama (2015), "Improvement on heat release performance of direct-contact heat exchanger using phase change material for recovery of low temperature exhaust heat", *ISIJ Int.*, **55**, pp.441-447.
- [2] S.M. Hasnain (1998), "Review on sustainable thermal energy storage technologies, part I: heat storage materials and techniques", *Energy Convers. Mgmt.*, **11**, pp.1127-1138.
- [3] B. Zalba, J.M. Marín, L.F. Cabeza, H. Mehling (2003), "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications", *Appl. Thermal Eng.*, **23**, pp.251-283.
- [4] R. Jacob, F. Bruno (2015), "Review on shell materials used in the encapsulation of phase change materials for high temperature thermal energy storage", *Renew. Sust. Energy Rev.*, **48**, pp.79-87.
- [5] T. Nomura, C. Zhu, N. Sheng, G. Saito, T. Akiyama (2015), "Microencapsulation of metal-based phase change material for hightemperature thermal energy storage", *Sci. Rep.*, **5**, p.9117.
- [6] F.J. Morin (1959), "Oxide which show a metal-to-insulator transition at Neel temperature", *Phys. Rev. Lett.*, **3**, pp.34-36.
- [7] A. Abhat (1983), "Low temperature latent thermal energy storage: heat storage materials", *Solar Energy*, **30**, pp.313-332.
- [8] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen (1994), " VO_2 : peierls or pott-hubbard? a view from band theory", *Phys. Rev. Lett.*, **72**, pp.3389-3392.
- [9] C. Wu (2011), "Direct hydrothermal synthesis of monoclinic $\text{VO}_2(\text{M})$ single-domain nanorods on large scale displaying magnetocaloric effect", *J. Mater. Chem.*, **21(8)**, pp.4509-4517.
- [10] K. Muramoto, Y. Takahashi, N. Terakado, Y. Yamazaki, S. Suzuki, T. Fujiwara (2018), " VO_2 -dispersed glass: a new class of phase change material", *Sci. Rep.*, **8**, pp.1-8.
- [11] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago (2012), "Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries", *Nat. Commun.*, **3**, p.856.