NHỮNG TIỀM NĂNG VÀ THÁCH THỨC CỦA PHƯƠNG TIỆN GIAO THÔNG SỬ DỤNG PIN NHIÊN LIỆU HYDRO

POTENTIALS AND CHALLENGES OF THE HYDROGEN POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL VEHICLES

Ngô Phi Mạnh[1,2*], Dương Đình Nghĩa[1], Bùi Viết Cường[1]

[1]Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng
[2]Trường Đại học Kyushu, Nhật Bản

*Tác giả liên hệ: npmanh@dut.udn.vn

(Nhận bài: 04/10/2020; Chấp nhận đăng: 01/3/2021)

Tóm tắt - Hiện nay, các vấn đề nghiêm trọng về môi trường như ô nhiễm không khí, biến đổi khí hậu do phát thải từ các phương tiện giao thông sử dụng động cơ đốt trong; Cùng với sự cạn kiệt của nguồn dầu mỏ và khí đốt đang thúc đẩy con người phải nhanh chóng tìm ra các phương tiện giao thông mới. Và pin nhiên hiệu hydro được đánh giá là một trong những thay thế đầy tiềm năng nhằm cung cấp nguồn động lực với hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao, thân thiện môi trường và đảm bảo tính phát triển bền vững cho các phương tiện giao thông trong tương lai. Để hiện thực được điều này, công nghệ pin nhiên liệu cần vượt qua nhiều thách thức về mặt kinh tế lẫn kỹ thuật. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ tập trung phân tích 2 trở ngại chính làm chậm quá trình thương mại hóa của các phương tiện giao thông chạy pin nhiên liệu hydro, đó là giá thành sản xuất và độ bền của cụm pin nhiên liệu. Đồng thời, các giải pháp khắc phục 2 trở ngại trên cũng được tổng hợp.

Từ khóa - Phương tiện giao thông sử dụng động cơ đốt trong; pin nhiên liệu hydro; hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao; thân thiện môi trường; giá thành sản xuất và độ bền cụm pin nhiên liệu

Abstract - Nowadays, many serious environmental problems such as air pollution, climate change caused by emission from Internal Combustion Engine Vehicles (ICEVs) in combination with the exhaustion of crude oil and natural gas resources are forcing humans to seek new means of transport. The hydrogen polymer electrolyte fuel cell (H_2-PEFC) is considered as a viable and promising power supply with high-energy conversion efficiency, environmental friendliness and sustainability for future means of transport. In order to reach this goal, the hydrogen polymer electrolyte fuel cell technology must overcome both technical and economic challenges. In this article, we focus on analyzing two main obstacles which slow down the commercialization of the hydrogen fuel cell vehicles (HFCVs), namely the initial costs and the durability of the fuel cell stack. At the same time, corrective measures to overcome the above-mentioned obstacles are also synthesized.

Key words - Internal Combustion Engine Vehicles (ICEVs); H_2-PEFCs; high energy conversion efficiency; environmental friendliness; initial costs and durability of the fuel cell stack.

1. Tổng quan

Sự ra đời của động cơ đốt trong (Internal Combustion Engine-ICE) có ý nghĩa vô cùng quan trọng, đặc biệt là ứng dụng của chúng trong lĩnh vực giao thông vận tải, với việc thay thế cho động cơ hơi nước rất cồng kềnh, nặng nề, và hiệu suất thấp. Vào năm 1876, kỹ sư người Đức tên Nikolaus August Otto đã chế tạo và vận hành thành công một động cơ đốt trong thực tế. Sau đó, vào năm 1885, một kỹ sư người Đức khác tên Gottlieb Daimler đã hoàn thiện động cơ đốt trong sử dụng xăng là nhiên liệu đốt thay thế cho than bột. Động cơ mới này có tốc độ nhanh hơn và rất phù hợp khi áp dụng cho các phương tiện giao thông cá nhân như xe gắn máy, ô tô, xe tải nhỏ [1]. Vào những năm đầu thập niên 1890s, một loại động cơ đốt trong khác được chế tạo bởi Rudolf Diesel, cho phép sử dụng nhiên liệu có độ nhớt cao, khó cháy và rẻ tiền hơn như dầu diesel. Động cơ này sau đó được đặt theo tên người phát minh ra nó là động cơ diesel. Chúng đặc biệt phù hợp với các ứng dụng cho máy móc công suất lớn như xe tải, tàu lửa, tàu thuyền, các máy móc khác trong ngành công nghiệp nặng [1].

Tính đến năm 2016, có khoảng 1,2 tỷ xe ô tô cá nhân và 380 triệu các phương tiện giao thông khác đang có mặt trên toàn cầu [2]. Chúng chiếm khoảng 20% tổng năng lượng tiêu thụ của thế giới và góp phần phát thải 23% lượng CO_2 (nói riêng) trên toàn cầu. Nếu tính các thành phần khác của khí nhà kính như khí mê-tan thì hằng năm các phương tiện giao thông phát thải khoảng 7 tỷ tấn CO_2 (tương đương), chiếm 14% lượng khí nhà kính phát thải của thế giới [3, 4, 5].

Những ưu điểm của các phương tiện sử dụng động cơ đốt trong là không thể bàn cãi, chúng có khả năng đáp ứng nhanh, thay đổi tải linh hoạt, phù hợp với mọi điều kiện thời tiết, độ bền và độ ổn định cao. Tuy nhiên, những tác động tiêu cực của khí nhà kính đến khí hậu toàn cầu, cũng như sự thiếu hụt và tăng giá do khan hiếm của các nhiên liệu truyền thống (xăng, dầu) trong tương lai đòi hỏi chúng ta cần tìm ra các giải pháp nhằm thay thế cho động cơ đốt trong.

Hiện nay, bên cạnh việc tiếp tục cải tiến để nâng cao hiệu suất, giảm phát thải cho động cơ đốt trong, thì các xe sử dụng động cơ điện chạy bằng pin rắn (Battery electric vehicles-BEVs) và các xe chạy pin nhiên liệu hydro (Hydrogen Fuel cell vehicles-HFCVs) được xem là 2 thay thế có tính khả thi cao. Trong khi xe chạy pin rắn dễ chế tạo, việc chuẩn bị cơ sở hạ tầng phục vụ cho kiểu xe này (các trạm sạc) rất dễ thực hiện và rẻ. Tuy nhiên, giá thành cao, khoảng đường di chuyển ngắn sau 1 lần sạc, thời gian sạc kéo dài và tuổi thọ pin ngắn là những trở ngại chính mà kiểu xe này đang gặp phải.

Trong khi đó, xe chạy pin nhiên liệu hydro vừa có những ưu điểm có thể bù đắp cho xe chạy động cơ đốt trong

[1] The University of Danang - University of Science and Technology (Manh Ngophi, Duong Dinh Nghia, Cuong Viet BUI)
[2] Kyushu University, Japan (Manh Ngophi)

(hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao, không phát thải khí gây hiệu ứng nhà kính trong quá trình hoạt động, hoạt động êm, sử dụng hydro được sản xuất từ các nguồn năng lượng tái tạo), vừa có thể tiệm cận với xe chạy động cơ đốt trong về khoảng đường di chuyển sau 1 lần nạp nhiên liệu, thời gian nạp nhiên liệu ngắn, mật độ công suất tương đối lớn. Tuy nhiên, giá thành cao, độ bền thấp và thiếu các trạm hydro là những hạn chế tạm thời của loại xe này.

Công nghệ pin nhiên liệu được biết đến từ rất lâu. Vào năm 1839, William Grove là người đầu tiên đã tiến hành thực nghiệm chứng minh khả năng hoạt động thực tế của pin nhiên liệu [6]. Tuy nhiên, vì những hạn chế về khoa học công nghệ mà giá thành chế tạo pin nhiên liệu rất cao. Do đó, việc ứng dụng pin nhiên liệu vào thực tế không khả thi. Vào những năm 1950s, pin nhiên liệu đã thu hút nhiều sự chú ý khi được ứng dụng trong sản xuất điện và cung cấp nước uống cho các phi hành gia trong các chương trình khám phá không gian của NASA, Mỹ (như Gemini và Apollo). Và cho đến bây giờ, chúng vẫn đang được sử dụng cho các sứ mệnh khám phá vũ trụ của con người. Hiện nay, nhờ vào những thành tựu khoa học kỹ thuật, đặc biệt trong lĩnh vực vật liệu nano, đã giúp công nghệ pin nhiên liệu có những bước phát triển mới và nâng cao khả năng ứng dụng của chúng vào sản xuất điện cũng như cung cấp nhiệt với hiệu suất cao, ít phát thải hơn. Và đặc biệt là ứng dụng của chúng vào các phương tiện giao thông vận tải.

Dựa vào dãy nhiệt độ hoạt động có thể phân loại pin nhiên liệu thành 5 loại chính: Pin oxit kim loại (SOFCs) có nhiệt độ hoạt động trong khoảng 800-1000°C; Pin nhiên liệu loại muối carbonat nóng chảy (MCFCs) có nhiệt độ hoạt động từ 600-700°C; Pin nhiên liệu với chất điện môi là dung dịch acid phosphoric (PAFCs) có nhiệt độ hoạt động từ 160°C đến 220°C; Pin nhiên liệu sử dụng dung dịch kiềm (AFCs) làm chất điện môi. Đây là loại pin nhiên liệu đặc biệt phù hợp ứng dụng cho các tàu không gian. Khoảng nhiệt độ hoạt động rất rộng từ 60°C đến 250°C.

Và cuối cùng, pin nhiên liệu dùng chất điện môi là màng polymer để truyền dẫn proton (H^+) sử dụng nhiên liệu hydro (H_2-PEFCs), có nhiệt độ hoạt động từ 20°C đến 90°C. Vì có nhiệt độ hoạt động thấp, nên loại pin này khả năng khởi động nhanh và cho phép thay đổi tải linh hoạt. Bên cạnh đó, hiệu suất chuyển hóa năng lượng của nó rất cao (lý thuyết là 83% ở nhiệt độ phòng [7]), trong quá trình hoạt động chỉ sinh ra nước và không phát thải khí CO_2, mật độ công suất lớn so với 4 loại pin nhiên liệu còn lại (>1,3 kW/L cho cụm pin nhiên liệu và >0,6 kW/L cho cả hệ thống [8]). Vì vậy, loại pin nhiên liệu này đặc biệt phù hợp khi ứng dụng vào các phương tiện giao thông và thường được gọi là xe chạy pin nhiên liệu (Fuel cell vehicles-FCVs).

Hầu như các hãng sản xuất xe trên thế giới đang tập trung vào phát triển kiểu xe chạy pin nhiên liệu hydro này. Đặc biệt, các hãng xe Châu Á đã bắt đầu thương mại các sản phẩm xe chạy pin nhiên liệu đầu tiên của mình, như Mirai (Toyota, Nhật Bản), Clarity Fuel cell (Honda, Nhật Bản), Tucson/iX35 và Nexo (Huyndai, Hàn Quốc).

Xe chạy pin nhiên liệu hydro có hiệu suất (lớn nhất có thể đạt 60% [9]) cao hơn từ 2 tới 3 lần so với hiệu suất các phương tiện sử dụng động cơ đốt trong, mức tiêu thụ năng lượng và lượng phát thải cũng thấp hơn. Cụ thể, quãng đường di chuyển khi tiêu thụ 1 lít xăng quy đổi tương đương (số km di chuyển trên 1 lít xăng tương đương) của xe sử dụng động cơ xăng Kia K3 GDi và động cơ dầu Kia K3 lần lượt là 14,2 km và 16,3 km. Trong khi đó, với dòng xe chạy pin nhiên liệu hydro Clarity của Honda là 27,3 km [10]. Có thể thấy rằng, với mức tiêu thụ nhiên liệu như nhau quãng đường di chuyển của xe chạy pin nhiên liệu hydro là lớn hơn đáng kể so với xe chạy xăng và dầu.

Tùy thuộc vào nguồn gốc H_2 được sản xuất mà lượng phát thải khí gây hiệu ứng nhà kính bởi xe chạy pin nhiên liệu có thể giảm từ 2,2 (khi H_2 sản xuất từ khí thiên nhiên) đến hơn 12 lần (khi H_2 sản xuất từ khí biogas) [11] so với xe chạy động cơ đốt trong với cùng công suất. Và đặc biệt, xe chạy pin nhiên liệu ít gây tiếng ồn, và không phát thải các khí độc hại như NO_x, SO_x, CO, PM (particulate matter) … trong quá trình hoạt động như xe sử dụng động cơ đốt trong.

Nguyên tố hydro rất phổ biến trong tự nhiên, là thành phần có mặt ở hầu hết các hợp chất hữu cơ trong tự nhiên. Tuy nhiên, phân tử khí H_2 xuất hiện trong tự nhiên rất ít, khoảng 0,6 ppm trong không khí [12]. Khí H_2 được xem là nguồn nhiên liệu thứ cấp có nhiệt trị khối lượng cao hơn gần 3 lần so với xăng, có thể được sản xuất bằng các các phương pháp khác nhau. Phổ biến nhất là chuyển hóa các hợp chất hydrocarbon trong khí thiên nhiên, khí biogas, hoặc khí sinh ra từ quá trình khí hóa than và biomass (Steam Methane Reforming -SMR). Cách thứ hai, hydro có thể được sinh ra bởi quá trình điện phân nước sử dụng điện năng sản xuất từ các nguồn năng lượng tái tạo (mặt trời, gió, thủy triều). Do đó, việc sử dụng hydro làm nhiên liệu cho phương tiện giao thông sẽ giúp đa dạng nguồn cung nhiên liệu và giảm được sự phụ thuộc vào nguồn nhiên liệu hóa thạch sẽ cạn kiệt trong tương lai. Tính đến năm 2019, giá thành hydro vẫn tương đối cao, khoảng 10$ /kgH_2, vì hydro chủ yếu được sản xuất từ nhiên liệu hóa thạch theo phương pháp SMR [13]. Mục tiêu giá thành hydro sẽ giảm xuống khoảng 3 $/kg$H_2$ (2030) và tương lai xa hơn là 2 $/kg$H_2$ khi hydro được sản xuất từ các nguồn năng lượng tái tạo. Với giá thành rất thấp như thế, tiềm năng thay thế xe chạy chạy động cơ đốt trong bằng xe chạy pin nhiên liệu là hoàn toàn khả thi.

Bên cạnh đó, xe chạy pin nhiên liệu có thời gian nạp nhiên liệu khá ngắn, khoảng 3 đến 5 phút cho 1 lần nạp 5 -7 kg H_2 dạng khí ở áp suất 70 MPa vào bình chứa [14], đáp ứng quãng đường di chuyển 480-500 km, gần như tương đồng với xe chạy động cơ đốt trong.

Chính những ưu việt trên mà pin nhiên liệu hydro sẽ là 1 nguồn cung động lực vừa có hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao, giảm phát thải và vừa đảm bảo mục tiêu phát triển bền vững, thay thế cho động cơ đốt trong truyền thống đang được sử dụng trong các phương tiện giao thông. Tuy nhiên, căn cứ vào số lượng xe chạy pin nhiên liệu được thương mại còn rất hạn chế trên thế giới, phần nào đó chứng tỏ công nghệ này còn nhiều trở ngại cần phải vượt qua. Tại Hàn Quốc, số lượng xe chạy pin nhiên liệu được sản xuất vào năm 2018 chỉ gần 900 xe so với hơn 15 triệu xe chạy động cơ đốt trong [15]. Trong khi đó tại Nhật Bản vào năm 2019, chỉ khoảng hơn 4.000 xe chạy pin nhiên liệu hydro được sản xuất [16].

Nếu như trong các xe chạy động cơ đốt trong thì động cơ chính là bộ phận quan trọng nhất, chiếm chi phí nhiều nhất. Và, trong các xe chạy điện (BEVs) thì giá thành của cụm pin

cũng chiếm tỷ trọng lớn nhất, quyết định giá thành của phương tiện. Cụ thể, với mẫu xe Tesla S series công suất 85kWh thì riêng hệ thống pin có giá lên đến 16.150 $ (190 $/kWh) [17]. Tương tự, trong các xe chạy pin nhiên liệu hydro thì hệ thống pin nhiên liệu có chi phí sản xuất cao nhất so với các thiết bị còn lại. Bên cạnh chi phí bình chứa hydro khoảng 3.000 đến 4.000 $ [18], giá thành sản xuất hệ thống pin nhiên liệu sẽ quyết định chi phí chung của 1 xe loại này. Hệ thống pin nhiên liệu bao gồm cụm pin nhiên liệu (Fuel cell stack), máy nén không khí (air compressor), hệ thống tái tuần hoàn khí hydro (hydrogen recirculation system), thiết bị tạo ẩm cho màng điện li (Membrane humidifier) và các thiết bị phụ khác. Giá xe chạy pin nhiên liệu hydro Mirai của Toyota tại Nhật Bản và thị trường Châu Âu lần lượt là 125.000 $ và 75.000 $ [19]. Trong khi đó, mẫu xe chạy pin nhiên liệu của Clarity của Honda có giá bán 7.660.000 yên (khoảng 74.137 $) [20]. Các mức giá này khá cao so với các xe chạy động cơ đốt trong (động cơ xăng và dầu diesel) có cùng công suất. Do đó, để tăng tính cạnh tranh trên thị trường với các xe truyền thống, cần phải giảm đáng kể chi phí sản xuất của hệ thống pin nhiên liệu.

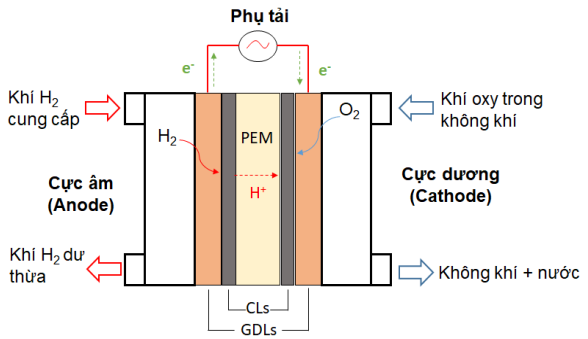
Bên cạnh giá thành, tuổi thọ của xe chạy pin nhiên liệu hydro cũng khá "khiêm tốn" so với các xe truyền thống. Tuổi thọ ngắn vì độ bền thấp của các bộ phận trong hệ thống pin nhiên liệu, đặc biệt là ở cụm pin nhiên liệu (Fuel cell stack). Tuổi thọ của xe chạy pin nhiên liệu hydro công suất 80kW trong điều kiện thay đổi phụ tải lần lượt khoảng 1.000 giờ (2010) [10] và 3.900 giờ (2015) [21].

Trong bài báo này, nhóm tác giả sẽ tập trung vào phân tích những nguyên nhân ảnh hưởng đến giá thành sản xuất và độ bền của cụm pin nhiên liệu. Tiếp đến, các hướng nghiên cứu mới, những cải tiến về mặt kỹ thuật đang được tiến hành nhằm nâng cao độ bền cũng như giảm chi phí sản xuất cụm pin nhiên liệu cũng sẽ được tổng hợp và đánh giá.

2. Chi phí sản xuất của phương tiện sử dụng pin nhiên liệu hydro

2.1. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu hydro

Pin nhiên liệu là thiết bị chuyển hóa trực tiếp hóa thế năng trong nhiên liệu (H_2 và O_2) thành điện năng, được biểu diễn trên Hình 1. Cụ thể, tại cực âm (cực Anode), khí H_2 (thường được tạo ẩm) cung cấp vào pin và được chia đều vào lớp xúc tác nhờ lớp vật liệu xốp (Gas diffusion layer-GDLs). Nhờ có sự xuất hiện của các kim loại như bạch kim tại lớp xúc tác (Catalyst layers –CLs), phân tử H_2 sẽ bị oxy hóa thành 2 proton (H^+) và 2 electron (e^-) tự do (phản ứng (1)). Các electron sẽ di chuyển qua các phụ tải bên ngoài sinh công.



Hình 1. *Sơ đồ nguyên lý của 1 pin nhiên liệu đơn*

Trong khi đó, màng polymer điện li (PEM: proton exchange membrane) cho phép các proton (H^+) chuyển từ cực âm sang cực dương. Tại cực dương (Cathode), oxy (thường lấy trong không khí) khuếch tán qua lớp GDL và tiếp xúc với chất xúc tác (bạch kim). Phân tử oxy nhận electron từ cực âm sang nên bị khử thành ion O^{-2}, rồi kết hợp với proton (H^+) tạo thành nước H_2O (Phản ứng (2)).

Phản ứng oxy hóa H_2 tại cực âm:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (1)$$

Phản ứng khử O_2 tại cực dương:

$$2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \quad (2)$$

Nhờ những phản ứng này mà giữa 2 đầu cực xuất hiện 1 hiệu điện thế. Nếu toàn bộ hóa thế năng của nhiên liệu (H_2) và oxy (O_2) được chuyển hóa thành công có ích thì hiệu điện thế là 1,48V (điều kiện tiêu chuẩn: Áp suất 1 atm và nhiệt độ 25°C). Tuy nhiên, quá trình chuyển hóa hóa thế năng thành điện năng này là quá trình không thuận nghịch, luôn có 1 lượng nhiệt tổn thất tỏa ra môi trường. Do vậy, hiệu điện thế giữa 2 bản cực giảm xuống còn 1,23 V. Khi đó, hiệu suất lý thuyết của pin nhiên liệu hydro là 83,1% (1,23V/1,48V) ở điều kiện tiêu chuẩn. Trong các động cơ đốt trong, nhiệt độ nguồn nóng do phản ứng cháy của nhiên liệu và oxy trong không khí từ 700°C trở lên. Nếu nhiệt độ trung bình của nguồn nóng từ 1.400K (1.127°C) đến 2.000K (1.727°C) [22], nhiệt độ nguồn lạnh 400K, thì theo chu trình Các-nô hiệu suất chuyển hóa năng lượng tương ứng là 71,5% và 80%.

Trong thực tế, pin nhiên liệu hoạt động với hiệu điện thế từ 0,6V đến 0,8V ở điều kiện có tải. Do đó, để đáp ứng đủ công suất yêu cầu, nhiều pin đơn được mắc nối tiếp với nhau thành những cụm pin nhiên liệu (fuel cell stack). Điển hình, một cụm pin nhiên liệu công suất đầu ra cực đại 114 kW của xe chạy pin nhiên liệu Mirai, Toyota được ghép từ 370 pin đơn [23].

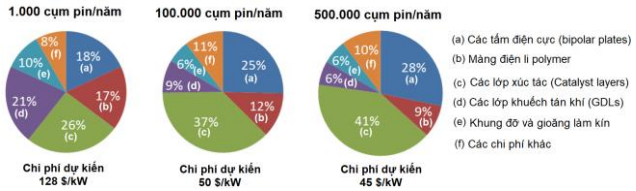
2.2. Chi phí sản xuất cụm pin nhiên liệu

Như đã đề cập, giá thành của xe chạy pin nhiên liệu hydro cao hơn đáng kể so với xe chạy động cơ đốt trong với cùng mức công suất đầu ra. Do đó, để có thể cạnh tranh với xe chạy động cơ đốt trong (xe truyền thống), cũng như có được sự chấp nhận của người tiêu dùng, thì giá thành của xe pin nhiên liệu cần phải giảm nhiều so với mức giá hiện tại. Trong đó, nếu giá thành hệ thống pin nhiên liệu phải được giảm xuống mức 45 $/kW hay 30 $/kW (Theo US Department of Energy - DOE), mới đảm bảo xe chạy pin nhiên liệu có thể cạnh tranh với các xe truyền thống.

Chi phí của hệ thống pin nhiên liệu là 53 $/kW [24] (2015) và 45-50 $/kW [25] (2017), trong đó giá thành của cụm pin (fuel cell stack) đã chiếm 48-71% (2015), từ 43% đến 66% (2017). Với trình độ công nghệ của năm 2015, nếu 500.000 hệ thống pin nhiên liệu được sản xuất thì ước tính giá của mỗi hệ là 53 $/kW, trong đó giá của cụm pin đã chiếm 26 $/kW.

Giá thành của 1 xe chạy pin nhiên liệu được quyết định chính bởi chi phí sản xuất cụm pin nhiên liệu (fuel cell stack). Các thành phần chính của cụm pin bao gồm các tấm điện cực (Bipolar plates), các lớp khuếch tán khí (GDLs), các lớp chất xúc tác (CLs) và màng điện li polymer (Polymer membrane). Với trình độ khoa học kỹ thuật năm

2017, giá thành cụm pin được tính toán dự đoán theo số lượng hệ thống pin nhiên liệu sản xuất trong 1 năm cho các mức 1.000, 100.000 và 500.000 (Hình 2).

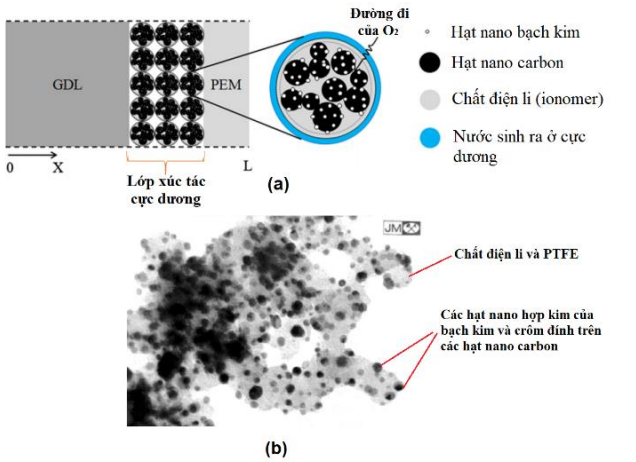


Hình 2. *Giá thành dự kiến các thành phần của cụm pin nhiên liệu tương ứng với quy mô sản xuất hằng năm 1.000, 100.000 và 500.000 [25]*

2.2.1. Giá thành của lớp xúc tác

Có thể nhận thấy, các lớp chất xúc tác (CLs) có chứa hàm lượng kim loại quý nhóm bạch kim chiếm tỷ trọng giá thành cao nhất so với các thành phần còn lại của cụm pin ở cả 3 sản lượng dự kiến (Hình 2). Hàm lượng chất xúc tác được tính theo đơn vị mg trên 1 cm^2 (mg/cm^2) và không giống nhau ở 2 cực của pin. Chất xúc tác có tác dụng rất quan trọng trong pin nhiên liệu, sự có mặt của chúng giúp các phản ứng oxy hóa H_2 và phản ứng khử O_2 diễn ra dễ dàng. Tuy nhiên, cơ chế của phản ứng khử O_2 ở cực dương (Cathode) phức tạp hơn, chậm hơn so với phản ứng oxy hóa H_2 ở cực âm (Anode). Do đó, hàm lượng bạch kim trong lớp xúc tác tại cực dương luôn lớn hơn ở cực âm. Cụ thể, tại cực dương, hàm lượng bạch kim thường trong khoảng 0,2 - 0,8 mg/cm^2 [26] so với 0,05 mg/cm^2 tại cực âm [27]. Điều này làm cho giá thành của cụm pin nhiên liệu tăng cao. Giá thành của 1 troy ounce bạch kim (155,5 cara hoặc 31,1 gram) có giá khoảng $1.500 (khoảng 34,76 triệu đồng).

Các lớp chất xúc tác có cấu trúc xốp (độ rỗng 40-60%) và gồm thành phần chính là các hạt nano chất xúc tác có kích thước 2-10 nm (thường là bạch kim hoặc hợp kim của bạch kim) được đính trên các hạt nano carbon có kích thước lớn hơn 45-90 nm nhằm tăng diện tích tiếp xúc của chất xúc tác với các chất khí, tiếp đến là thành phần chất điện li (ionomer) và cuối cùng là 1 ít polytetrafluouroethylene (Teflon) nhằm tăng khả năng thoát nước (Hình 3 a, b).

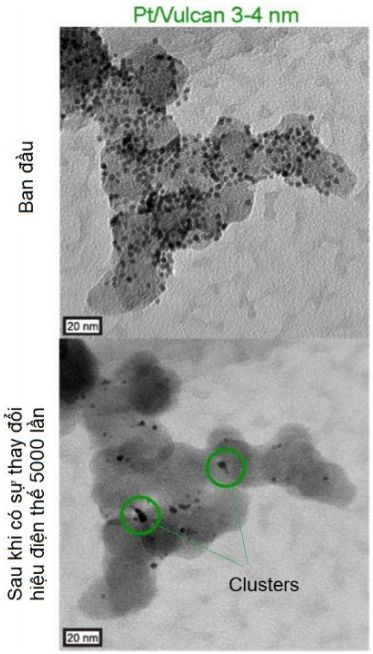


Hình 3. *Cấu tạo lớp xúc tác: (a) Mô hình cấu tạo của lớp xúc tác bạch kim, (b) Hình chụp độ phân giải cao (TEM) của lớp xúc tác của hợp kim giữa bạch kim và crôm [8]*

Để có thể cắt giảm giá thành sản xuất của lớp xúc tác trong cụm pin nhiên liệu, có 3 phương pháp chính: Tăng sản lượng sản xuất, giảm lượng bạch kim trong lớp xúc tác và cải tiến phương pháp gia công lớp xúc tác.

Với phương pháp đầu tiên, chi phí chung của cụm pin sẽ giảm xuống khi tăng số lượng hệ thống pin sản xuất trong năm. Dựa trên trình độ khoa học và những cải tiến công nghệ của các năm từ 2012 đến 2017, một mô hình đã được phát triển để dự đoán chi phí sản xuất của hệ thống pin nhiên liệu với mức công suất đầu ra 80 kW (khoảng 107,4 hp) cho các năm, ở 2 mức sản lượng 100.000 và 500.000 [25]. Đồng thời, mô hình cũng được sử dụng để dự đoán chi phí cho hệ thống pin đến năm 2020 và trong tương lai lần lượt là 40 $/kW và 30 $/kW. Đầu tiên, nhờ những cải tiến về công nghệ đã góp phần giảm chi phí sản xuất hệ thống pin theo thời gian. Thứ hai, vì khấu hao của chi phí đầu tư dây chuyền công nghệ trên 1 sản phẩm sẽ giảm đáng kể khi tăng sản lượng. Do đó, có thể thấy chi phí sản xuất hệ thống pin nhiên liệu với sản lượng dự kiến 500.000 chiếc luôn thấp hơn khi sản lượng là 100.000 chiếc. Điều này là hợp lý và đặc biệt đúng với ngành công nghiệp sản xuất ô tô với hàng triệu chiếc được sản xuất mỗi năm.

Lượng bạch kim trong xe chạy pin nhiên liệu năm 2013 là 1g/3,57kW, với công suất xe 80kWe thì lượng bạch kim cần là 22,4 g [28]. Theo DOE, khối lượng kim loại nhóm bạch kim phải được giảm xuống mức thỏa mãn được yêu cầu 8 kW/g. Các nỗ lực nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc giảm tối đa hàm lượng chất xúc tác, nhưng vẫn phải đảm bảo hiệu quả và độ ổn định hoạt động của pin nhiên liệu. Kết quả, hàm lượng kim loại quý nhóm bạch kim trong lớp xúc tác đã được giảm xuống đáng kể ở các mức 0,134 mg/cm^2 (2016) và 0,125 mg/cm^2 (2017). Bên cạnh đó, các hợp kim của bạch kim với các kim loại có tính xúc tác yếu hơn nhưng giá thành thấp hơn như Coban (PtCo), Niken (PtNi) đã được sử dụng để giảm hàm lượng bạch kim và giảm giá thành chế tạo.



Hình 4. *Ảnh chụp độ phân giải cao (TEM) của lớp xúc tác tại thời điểm ban đầu và sau khi trải qua 5000 lần thay đổi hiệu điện thế giữa 0,4V đến 1,4V [29]*

Giải pháp cuối cùng là cải tiến phương pháp gia công lớp xúc tác. Vì bạch kim tồn tại dưới dạng các hạt nano rắn, nên rất khó để phân bố đều các hạt trên bề mặt cần phủ chất xúc tác (màng điện li hoặc trên bề mặt của lớp khuếch tán khí). Hay nói cách khác, các hạt dưới tác dụng của lực liên kết sẽ hình thành các chùm hạt (clusters), khiến cho diện tích hữu ích của chất xúc tác bị giảm đáng kể. Thêm vào đó, dưới điều kiện hoạt động của pin nhiên liệu, vì luôn có sự thay đổi của hiệu điện thế (đặc biệt khi xe tắt máy và khởi động), nên sẽ dẫn đến hiện tượng các hạt xúc tác tách ra khỏi lớp xúc tác xâm nhập vào màng điện li, hoặc liên kết với nhau tạo thành chùm (clusters). Cả hai trường hợp này đều làm giảm diện tích bề mặt hữu ích của chất xúc tác (Electrochemical surface area loss), kết quả làm giảm hiệu quả hoạt động của pin nhiên liệu. Từ hình chụp TEM của lớp xúc tác (Hình 4) với các hạt bạch kim có kích thước 3-4 nm tại thời điểm ban đầu và sau khi trãi qua 5.000 lần thay đổi hiệu điện thế trong khoảng 0,4V-1,4V [29]. Nếu như ban đầu, các hạt nano carbon có mang các hạt chất xúc tác bạch kim (chấm màu đen) phân bố khá đồng đều. Nhưng, sau khi phải trãi qua điều kiện thay đổi hiệu điện thế này, các hạt carbon dồn lại và tạo thành các chùm hạt (Clusters). Diện tích phản ứng của chất xúc tác giảm đáng kể, làm giảm hiệu quả hoạt động của pin.

Tóm lại, bạch kim là 1 loại chất xúc tác mạnh, không thể thay thế hoàn toàn trong các xe chạy pin nhiên liệu hydro. Tuy nhiên, đây là kim loại quý, giá thành cao. Do đó, cần phải tiếp tục nghiên cứu các giải pháp làm giảm hàm lượng bạch kim trong các chất xúc tác, cũng như cải tiến các phương pháp gia công nhằm đảm bảo pin hoạt động vừa hiệu quả, vừa ổn định khi sử dụng trong điều kiện vận hành thực tế.

2.2.2. Giá thành của các tấm điện cực

Các tấm điện cực là thành phần quan trọng trong pin nhiên liệu hydro, chúng có nhiều vai trò khác nhau, như phân phối khí (H_2 và O_2), truyền dẫn các hạt electron giữa 2 cực, giải nhiệt cho pin, ngăn chặn rò rỉ của các khí thành phần và nước làm mát, đảm bảo thoát nhanh nước sinh ra trong quá trình hoạt động tránh hiện tượng ngập lỏng tại cực dương. Những yêu cầu chính của vật liệu chế tạo các tấm điện cực được đưa ra bởi DOE, được thể hiện trên Bảng 1.

Bảng 1. *Những yêu cầu cơ bản của vật liệu chế tạo tấm điện cực trong vận hành pin nhiên liệu hydro (H_2-PEFCs), theo DOE [30]*

Thông số	Đơn vị	Giá trị
Độ bền kéo	MPa	>41
Độ bền uốn	MPa	>59
Độ dẫn điện	S/cm	>100
Tốc độ ăn mòn hóa học	$\mu A/cm^2$	<1
Điện trở tiếp xúc	$m\Omega.cm^2$	<20
Độ thẩm thấu hydro	$cm^3/cm^2.s$	$<2.10^{-6}$
Tỷ lệ khối lượng/công suất	kg/kW	<1
Mật độ	g/cm^3	<5
Hệ số dẫn nhiệt	W/mK	>10

Có thể chia thành 3 nhóm vật liệu có thể sử dụng để chế tạo các tấm điện cực [30], bao gồm vật liệu phi kim (than chì đặc được gọi là non porous graphite), kim loại (được mạ và không mạ), và vật liệu tổng hợp (composite). Mỗi nhóm vật liệu này có ưu và nhược điểm riêng. Nhóm vật liệu phi kim (than chì đặc) dẫn điện tốt, chịu được ăn mòn hóa học nhưng khối lượng lớn, giá thành cao, khó gia công và độ bền cơ học thấp.

Theo như yêu cầu ở Bảng 1, nhóm vật liệu kim loại rất phù hợp để chế tạo các tấm điện cực nhờ vào độ bền cơ học cao (đặc biệt quan trọng khi ứng dụng cho các phương tiện giao thông), khả năng dẫn điện tốt, dễ gia công, đáp ứng quá trình sản xuất hàng loạt và có khả năng tái chế. Các kim loại được sử dụng phổ biến gồm thép không gỉ (inox), titan (Ti), niken (Ni) và hợp kim nhôm. Tuy nhiên, nhược điểm chung của kim loại là bị ăn mòn dưới môi trường có tính axit của pin nhiên liệu (pH =2-3 [31]). Điện trở tiếp xúc tăng lên với sự xuất hiện của lớp oxit kim loại trên bề mặt tấm điện cực, làm giảm hiệu quả hoạt động của pin nhiên liệu. Các cation kim loại (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}…) bị tách ra khỏi bề mặt tấm điện cực và xâm nhập vào màng điện li làm thay đổi cấu trúc polymer, dẫn đến giảm độ cách điện, giảm khả năng dẫn proton (H^+). Để khắc phục những nhược điểm trên, bề mặt kim loại được mạ các lớp vật liệu chịu được ăn mòn hóa học, giảm tính dính ướt của bề mặt (tăng góc dính dướt của bề mặt). Ví dụ, inox 316L được mạ vàng, bạc hay than chì. Tuy nhiên, vật liệu mạ phải kết dính tốt với vật liệu nền để đảm bảo độ ổn định của lớp mạ.

Bên cạnh inox, titan và niken cũng được đánh giá là vật liệu đáp ứng yêu cầu chế tạo các tấm điện cực, tuy nhiên giá thành cao chính là trở ngại chính của chúng. Trong khi đó, các hợp kim nhôm được ứng dụng chế tạo các tấm điện cực cho pin nhiên liệu hydro vì chúng có giá thành rẻ [32], khối lượng nhẹ nhưng độ bền thấp, thường được mạ các lớp vật liệu khi sử dụng.

So với kim loại, nhóm vật liệu tổng hợp (carbon composite) có khối lượng nhỏ, chịu được ăn mòn hóa học, khi kết hợp với các vật liệu mạ chúng sẽ đảm bảo yêu cầu dẫn điện. Tuy nhiên, độ bền là vấn đề chính cần tiếp tục nghiên cứu, cải tiến trong tương lai của nhóm vật liệu này. Những vật liệu phổ biến của nhóm này có thể kể tên như polycarbonate, thermoplastics (Poly (vinylidene fluoride), Polypropylene, Polyethylene), thermosets (Epoxy resin, Phenolic resins, Furan resin, Vinyl ester).

Các tấm điện cực là thành phần chiếm khối lượng, thể tích chủ yếu của cụm pin (khoảng 80% tổng khối lượng), cũng như chiếm tỷ trọng cao trong chi phí sản xuất cụm pin nhiên liệu (45% [33]). Năm 2009, giá thành các tấm điện cực đã giảm còn 25% tổng giá thành của cụm pin [34]. Năm 2017, theo DOE, giá thành dự kiến của chúng chiếm khoảng 18%, 25% và 28% tương ứng với 1.000, 100.000 và 500.000 cụm pin được sản xuất hằng năm (Hình 2). Trong khi đó, theo báo cáo của Fuel Cell Technical Team Roadmap [35], giá thành của các tấm điện cực năm 2017 là 5,4 $/kW (tương ứng với 500.000 hệ pin được sản xuất hằng năm), cao hơn mục tiêu của DOE năm 2020 và 2025 lần lượt là 3 $/kW và 2 $/kW.

Giống như lớp xúc tác, việc tăng sản lượng sản xuất hệ thống pin không tác động làm giảm giá thành của các tấm điện cực, mà ngược lại còn tăng lên về tỷ trọng. Điều này có thể giải thích vì cho đến hiện tại các tấm điện cực chủ yếu vẫn là kim loại (phổ biến nhất là inox được mạ để tăng

khả năng chịu ăn mòn hóa học và giảm điện trở tiếp xúc), có giá thành cố định hoặc ít thay đổi cùng với sự cạn kiệt của các mỏ quặng kim loại. Trong các xe chạy pin nhiên liệu hydro, chi phí của các tấm điện cực không chỉ bao gồm giá của kim loại nền, mà còn chi phí gia công (cắt, dập, đục lỗ…) và chi phí cho công đoạn mạ.

Trong tương lai, để có thể cắt giảm chi phí cho cụm pin, cần nghiên cứu sử dụng những vật liệu có khả năng thay thế cho các tấm điện cực kim loại như hiện nay. Khi đó, không những giảm được giá thành mà mật độ công suất của cụm pin (kW/kg) cũng được cải thiện, giảm khối lượng xe, tiết kiệm nhiên liệu.

3. Độ bền của phương tiện sử dụng pin nhiên liệu hydro

Cụm pin nhiên liệu là "trái tim" của phương tiện giao thông sử dụng pin nhiên liệu. Độ bền, độ tin cậy của nó sẽ ảnh hưởng đến độ bền, độ tin cậy chung của toàn hệ thống. Theo [35], có 5 thách thức chính mà hệ thống pin nhiên liệu hydro cần vượt qua để có thể được sản xuất đại trà và thương mại hóa trên thị trường, bao gồm: khả năng khởi động nhanh từ nhiệt độ thấp, mật độ công suất đạt 900 W/kg, hiệu suất cực đại 65%, giá thành thấp, và tuổi thọ 8.000 giờ. Trong các mục này, ngoại trừ khả năng khởi động nhanh từ nhiệt độ thấp và hiệu suất hệ thống pin, 3 mục tiêu còn lại vẫn chưa đạt được (tính đến 2017). Đặc biệt, để có thể cạnh tranh với xe chạy động cơ đốt trong, tuổi thọ hệ thống pin phải đạt mục tiêu 8.000 giờ (tương đương quãng đường 150.000 dặm hoặc 240.000 km), với độ giảm hiệu quả hoạt động dưới 10%. Tuy nhiên, độ bền thực tế của hệ thống pin (tính đến 2017) chỉ thỏa mãn được khoảng 45-47% so với mục tiêu đề ra đến năm 2025 [35].

Độ bền của nó được quyết định bởi các thành tố trong 1 pin đơn (1 cell): Các tấm điện cực (Bipolar plates), các lớp khuếch tán khí (GDLs), các lớp xúc tác (CLs) và màng điện li. Trong khi, độ bền của các tấm điện cực và lớp phân bố khí (GDLs) tương đối cao [36]. Ngược lại, các lớp xúc tác và màng điện li là 2 thành phần có độ bền thấp hơn. Trong bài báo này, nhóm tác giả sẽ chỉ tập trung vào độ bền của màng điện li, vì đây là 1 thành phần vô cùng quan trọng của pin nhiên liệu hydro, cũng là thành phần có độ bền kém nhất so với các thành phần còn lại [38]. Độ bền của nó quyết định tuổi thọ, mức độ tin cậy và độ an toàn hoạt động của pin nhiên liệu hydro.

Màng điện li trong pin nhiên liệu hydro (H_2-PEFCs) là 1 loại polymer tổng hợp đặc biệt, PFSA (PerFlourinated Sulfonic Acid). Chúng có 2 thành phần chính là PTFE (còn gọi là Teflon) đóng vai trò xương sống trong cấu tạo của màng điện li, giúp màng chịu được ăn mòn hóa học, đảm bảo độ bền cơ học và các mạch nhánh nhóm axit sulfonic (HSO_3) có khả năng truyền dẫn proton (H^+) khi được làm ẩm. Cấu trúc của màng điện li được biểu diễn ở Hình 5. Phụ thuộc vào công ty sản xuất mà tên thương mại của màng điện li sẽ khác nhau. Trong đó, phổ biến nhất là Nafion của Dupon (Mỹ), Gore của công ty W.L Gore (Mỹ), Flemion của công ty hóa chất AGC (Nhật Bản) và Aciplex của công ty Asahi Kasei (Nhật Bản).

Màng điện li có vai trò cực kỳ quan trọng trong pin nhiên liệu hydro. Nó có 3 nhiệm vụ chính là dẫn proton (H^+) từ lớp xúc tác cực âm sang lớp xúc tác cực dương, ngăn không để H_2 và O_2 tác dụng hóa học trực tiếp với nhau, và cách điện (không để các electron đi tắt từ cực âm sang cực dương).

Trong xe chạy pin nhiên liệu, màng điện li có chiều dày rất nhỏ, thường không quá 25 μm nhằm đảm bảo mật độ công suất lớn. Đây là thành phần yếu nhất, dễ bị phá hủy dưới các tác động của môi trường và chế độ làm việc. Có nhiều cơ chế gây ra sự hư hại của màng polymer này: Các tác động về mặt hóa học (Chemical degradation), các tác động về mặt cơ học (Mechanical degradation), và kết hợp giữa 2 nhóm tác động này (Combined chemical/ mechanical degradation).

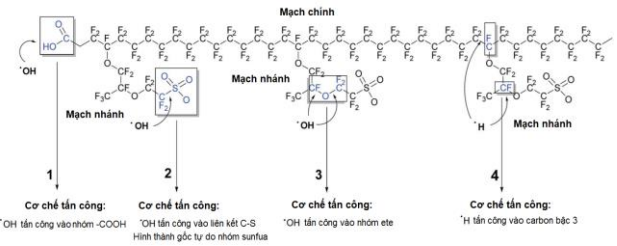
3.1. Tác động hóa học đến màng điện li

Sự xuất hiện của các gốc tự do có tính oxy hóa mạnh như $^{\bullet}OH$ (hydroxyl radical), $^{\bullet}OOH$ (hydroperoxyl radical). Các gốc này được hình thành bởi các phản ứng hóa học hoặc quá trình điện hóa, khi có sự khuếch tán hydro và oxy giữa 2 cực của pin. Các màng điện li có độ rỗng nhất định, dưới sự chênh lệch nồng độ các khí thành phần ở 2 cực mà chúng có thể khuếch tán qua lại theo định luật Fick.

Sự xuất hiện của H_2O_2 tác dụng với các cation kim loại (Cu^{2+}, Ti^{3+} …) xâm nhập vào màng từ các tấm điện cực bị ăn mòn hóa học, hoặc trong chính thành phần của màng điện li sẽ tạo thành các gốc hydroxyl $^{\bullet}OH$ (phản ứng (3), M là tượng trưng cho kim loại)

$$H_2O_2 + M^{z+} \rightarrow M^{z+1} + {}^{\cdot}OH + OH^- \quad (3)$$

Chi tiết về cơ chế tác động hóa học đến màng điện li vẫn chưa được làm rõ. Nhưng những tác động tiêu cực của cơ chế tác động hóa học đến màng điện li là rõ ràng, như làm thay đổi cấu trúc, giảm độ bền, giảm hiệu quả hoạt động của pin do trở truyền dẫn proton tăng lên. Theo Zaton và các đồng nghiệp có thể chia làm 4 cơ chế chính mà các gốc hydroxyl phá hủy cấu trúc hóa học của màng điện li (Hình 5) [37].



Hình 5. *Bốn (4) cơ chế phá hủy cấu trúc của màng điện li dưới tác động của gốc hydroxyl $^{\bullet}OH$ [37]*

Theo cơ chế thứ nhất, các gốc hydroxyl sẽ tấn công vào nhóm –COOH (cacboxylic axit) trên mạch chính của màng điện li. Kết quả khối lượng của màng điện li giảm đáng kể do quá trình phân rã và giải phóng thành phần axit flohydric (HF) và khí CO_2. Có thể kiểm tra sự tồn tại của cơ chế này với sự xuất hiện của axit flohydric trong nước thoát khỏi pin. Trong khi đó, gốc hydroxyl còn có thể phá hủy các liên kết giữa carbon và lưu huỳnh ở mạch nhánh với cơ chế thứ 2, dẫn đến sự hình thành của các gốc tự do nhóm sunfua ($^{\bullet}SO_3$) và axit flohydric (HF). Việc mạch nhánh (đóng vai trò truyền dẫn các proton (H^+)) bị phá hủy sẽ làm giảm đáng kể hiệu quả hoạt động của pin nhiên liệu. Cũng tại mạch nhánh, các hydroxyl cũng có thể phá hủy các ete (theo cơ chế 3). Hậu

quả làm mạch nhánh bị tách ra khỏi mạch chính của cấu trúc màng điện li, giảm đáng kể khả năng dẫn H^+. Và cuối cùng, cơ chế thứ 4 được đề xuất với khả năng gốc tự do •H tấn công vào vị trí nguyên tử carbon bậc 3 (Tertiary carbon) ở mạch chính và cả mạch nhánh. Nếu xảy ra ở mạch chính, nó khiến mạch chính bị đứt đoạn do liên kết C-F bị phá vỡ. Còn nếu xảy ra tại mạch nhánh, nó sẽ khiến nhóm axit sulfonic (HSO_3) bị tách ra khỏi liên kết với phần còn lại.

Những cơ chế này có thể xảy ra riêng lẻ hay đồng thời. Tùy vào điều kiện mà một trong bốn cơ chế chiếm ưu thế. Ví dụ, dựa vào thuyết thay đổi mật độ (DFT- Density Functional Theory) khi độ ẩm của các khí thành phần cao thì cơ chế thứ 3 chiếm ưu thế. Ngược lại, khi độ ẩm thấp thì cơ chế 2 chiếm ưu thế [38, 39].

Tuy H_2O_2 (hydrogen peroxide) là 1 chất oxy hóa yếu, không có tác động trực tiếp phá hủy màng điện li [40]. Nhưng theo phản ứng (3), gốc hydroxyl được hình thành khi có sự xuất hiện của H_2O_2. Nồng độ của H_2O_2 phụ thuộc vào điều kiện vận hành của pin và chiều dày của màng điện li. H_2O_2 có thể hình thành tại cực dương (cathode) theo phản ứng (4) [41], và cũng có thể hình thành tại cực âm (anode) theo các phản ứng từ (4) đến (7) nhờ sự có mặt của chất xúc tác mạnh là bạch kim ở lớp xúc tác (CLs).

$$2H^+ + 2e^- + O_2 \rightarrow H_2O_2 \quad (4)$$

$$H_2 \rightarrow 2H^{\cdot} \quad (5)$$

$$H^{\cdot} + O_2 \rightarrow HOO^{\cdot} \quad (6)$$

$$HOO^{\cdot} + H^{\cdot} + e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (7)$$

Các bài kiểm tra độ bền hóa học của màng điện li sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự xuất hiện của H_2O_2. Trong đó, phổ biến nhất là giữ cho pin ở điều kiện không tải (Open Circuit Voltage - OCV). Cụ thể, các khí H_2 và O_2 (trong không khí) được cung cấp vào 2 cực âm và dương tương ứng, nhưng không áp tải vào pin (cường độ dòng điện qua phụ tải i = 0 A). Ở điều kiện OCV, hiệu điện thế giữa 2 đầu cực là lớn nhất (lý thuyết 1,23 V), nhưng do có sự rò rỉ H_2 từ cực âm sang cực dương mà hiệu điện thế của pin giảm khoảng 0,2 V so với giá trị lý thuyết. Đồng thời, cũng ở điều kiện OCV này, độ chênh lệch nồng độ các khí thành phần ở cực âm và cực dương có giá trị lớn nhất (do các khí không tham gia phản ứng). Kết quả O_2 sẽ khuếch tán từ cực dương sang cực âm và ngược lại H_2 khuếch tán từ cực âm sang cực dương. Do đó, khả năng hình thành H_2O_2 ở cả 2 cực là rất cao ở điều kiện OCV.

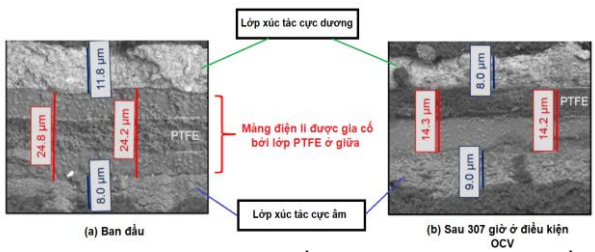
Kết quả của những nghiên cứu khảo sát độ bền hóa học của màng điện li ở điều kiện không tải (OCV) đều chỉ ra rằng, dưới tác động của các gốc tự do nhóm hydroxyl màng điện li bị phân rã, giảm khối lượng, giảm chiều dày dẫn đến hiện tượng rò khí qua màng tăng lên (crossover rate), nồng độ axit flohydric tìm thấy ở nước thoát tăng lên so với pin hoạt động ở điều kiện bình thường. Minoru Inaba và các đồng tác giả [42] đã chỉ ra rằng ở điều kiện OCV, dưới tác động của các gốc tự do •OH có thể đã làm giảm chiều dày đáng kể của màng điện li Nafion 117 của Dupon (dày 183µm), đặc biệt từ sau ngày thứ 30. Điều này được minh chứng bởi lượng khí H_2 rò đo được tăng đột biến tại thời điểm này so với trước đó. Lượng khí H_2 rò qua màng điện li tiếp tục tăng gần 14 lần sau 60 giờ thí nghiệm so với giá trị ban đầu. Hiện tượng rò khí H_2 cực kỳ nguy hiểm vì không những làm giảm hiệu suất làm việc của pin mà còn gây ra phản ứng cháy giữa hydro và oxy trong không khí (phản ứng 8). Đây là phản ứng tỏa nhiệt mạnh, nhiệt lượng sinh ra có thể gia nhiệt cục bộ màng điện li, khiến nhiệt độ màng tăng cao. Nếu nhiệt độ màng đạt nhiệt độ nóng chảy của nó (khoảng 230°C [43], thì màng sẽ phá hủy và khí H_2 sẽ tràn ồ ạt sang cực dương. Đây là một sự cố vô cùng nguy hiểm, có thể gây nổ và phá hủy cả cụm pin nhiên liệu.

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + Q < 0 \quad (8)$$

Bên cạnh đó, nhóm tác giả cũng phân tích thành phần nước thải ra khỏi pin ở cả 2 cực. Kết quả cho thấy nồng độ axit flohydric (HF) trong nước thải tăng theo thời gian. Điều này cho thấy H_2O_2 có thể đã hình thành ở cả cực âm và cực dương của pin nhiên liệu dưới điều kiện OCV.

Rangachary Mukundan và đồng nghiệp [44] đã khảo sát rõ hơn tác động của các gốc tự do hydroxyl đến màng điện li ở điều kiện OCV, nhiệt độ pin giữ ở 90°C và độ ẩm tương đối các khí thành phần ở 30%. Họ sử dụng kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Eclectron Microscope) để đánh giá cấu trúc của màng điện li trước và sau thí nghiệm. Ở Hình 6, màng điện li được ghép với 2 lớp xúc tác ở 2 mặt tạo thành 1 cụm gồm 3 lớp (2 lớp xúc tác và lớp màng điện li) gọi là MEA (Membrane Electrode Assembly). Có thể dễ dàng nhìn thấy chiều dày của màng điện li đã giảm đi đáng kể sau 307 giờ thí nghiệm ở điều kiện OCV, từ khoảng trên 24 µm giảm xuống còn khoảng 14 µm. Đặc biệt, màng điện li phía cực dương (cathode) gần như biến mất, chỉ còn lại lớp gia cố PTFE. Điều này có thể do tác động của các gốc tự do hydroxyl ở cực dương mạnh hơn tại cực âm (Anode).

Như vậy, để đảm bảo độ bền hóa học cho màng điện li, cần áp dụng các phương pháp nhằm hạn chế tối đa tác động của các gốc tự do hydroxyl đến màng điện li. Hiện nay, các nghiên cứu đang tập trung vào 2 hướng chính xoay quanh việc hạn chế sự hình thành của các hydroxyl theo phản ứng (3) và vô hiệu hóa các gốc hydroxyl. Thứ nhất, hạn chế sự xuất hiện của các gốc hydroxyl. Vì sự xuất hiện của H_2O_2 là không thể tránh khỏi cả ở 2 cực. Do đó, để ngăn sự hình thành của các gốc hydroxyl cần hạn chế sự xuất hiện của các Cation kim loại (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ti^{3+}, Mg^{2+}, Na^+). Những cation này chủ yếu từ vật liệu chế tạo các tấm điện cực, từ nước trong các bình làm ẩm khí cấp và có thể bị nhiễm bẩn trong quá trình thao tác, lắp ghép pin nhiên liệu.



Hình 6. *Hình chụp SEM mặt cắt của cụm MEA: (a) Ban đầu, (b) Sau 307 giờ pin được giữ ở điều kiện OCV [44]*

Tùy vào từng nguồn phát sinh cation mà có những giải pháp cụ thể. Như các tấm điện cực, nhờ vào phương pháp mạ giúp giảm ăn mòn hóa học đồng thời giảm sức căng mặt ngoài của bề mặt các tấm điện cực, không để nước có thời gian tiếp xúc lâu dài. Với nguồn phát sinh cation từ nước trong các bình làm ẩm, cần có biện pháp quản lý chất lượng

nước. Bình chứa và các đường ống dẫn, hồi nước cần chế tạo bằng vật liệu không có khả năng phát sinh các cation kể trên.

Một giải pháp mới được tập trung áp dụng gần đây, mang lại hiệu quả rất tốt đó là trộn các cation của kim loại Xê-ri (Ce^{3+}, Ce^{4+}) hoặc Mangan (Mn^{2+}) vào màng điện li. Ce và Mn và các oxit của chúng đóng vai trò là vật liệu thu hút các gốc tự do hydroxyl đến tác dụng, màng điện li sẽ hạn chế bị tấn công [45]. Cũng theo F.D Coms và các đồng nghiệp, với sự xuất hiện cation Ce^{3+} trong màng điện li mà hiệu điện thế của pin giảm đi không đáng kể, và làm giảm hơn 1.000 lần nồng độ axit flohydric ở nước thoát so với màng điện li thông thường ở điều kiện OCV. Hơn thế nữa, sau 200 giờ ở điều kiện OCV, độ hụt khối của màng điện li có bổ sung Ce^{3+} chỉ là 0,2%. Trong khi đó, ở màng điện li thông thường chiều dày giảm mạnh từ 55 µm xuống 35 µm.

Bên cạnh đó, Ce^{4+} còn có khả năng oxy hóa H_2O_2 thành Oxy (O_2) theo cơ chế sau [46]:

$$Ce^{4+} + H_2O_2 \leftrightarrow Ce^{3+} + {\cdot}OOH + H^+ \quad (9)$$

$$Ce^{4+} + {\cdot}OOH \rightarrow Ce^{3+} + O_2 + H^+ \quad (10)$$

$$2Ce^{4+} + H_2 \rightarrow 2Ce^{3+} + 2H^+ \quad (11)$$

$$4Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow 4Ce^{3+} + O_2 + 4H^+ \quad (12)$$

Cơ chế này vô cùng quan trọng, một mặt nó sẽ giúp giảm nồng độ của H_2O_2, đồng nghĩa với việc giảm khả năng hình thành gốc tự do hydroxyl. Mặt khác, nó cũng sinh ra cation Ce^{3+} tiếp tục trung hòa các gốc hydroxyl đã hình thành. Tạo thành lớp bảo vệ kép cho màng điện li trước tác động hóa học. Tuy nhiên, hàm lượng Xeri trong màng điện li phải tiếp tục được nghiên cứu tối ưu vì sự suất hiện của chúng làm giảm hiệu quả hoạt động của pin nhiên liệu. Và các bài kiểm nghiệm độ bền hóa cần được tiến hành ở các điều kiện khắc nghiệt hơn để đảm bảo độ an toàn và mức độ ổn định của xe chạy pin nhiên liệu hydro, như ở điều kiện OCV với nhiệt độ cao và độ ẩm tương đối rất thấp (Được xem là điều kiện thuận lợi cho sự hình thành của hợp chất H_2O_2).

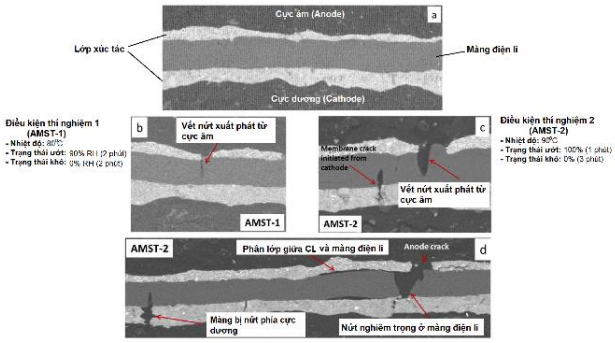
3.2. Tác động cơ học đến màng điện li

Trong màng điện li có chứa các nhóm axit sulfonic ở mạch nhánh (Hình 5), khi hấp thụ ẩm trong các khí thành phần sẽ truyền dẫn proton (H^+) từ cực âm sang cực dương. Tùy vào số lượng của các nhóm này mà lượng nước màng điện li hấp thụ nhiều hay ít. Như vậy, khi màng hút ẩm càng nhiều thì khả năng truyền dẫn H^+ càng tăng, nhưng đồng thời kích thước và thể tích của nó cũng tăng lên đáng kể. Vì màng bị kẹp bởi các tấm điện cực nên chúng không tự do dãn nở khi hút ẩm, kết quả ứng suất nén (compressive stress) sẽ sinh ra trong màng. Ngược lại, nếu độ ẩm của các khí thành phần thấp, màng sẽ mất ẩm do nước bay hơi. Màng sẽ co lại, nhưng do chúng bị kẹp bởi các tấm điện cực nên sẽ không tự do co lại. Do vậy, ứng suất kéo (tension stress) sẽ sinh ra trong màng [47]. Tương tự, khi nhiệt độ tăng màng dãn nở và co lại khi nhiệt độ giảm. Vì trong quá trình hoạt động, xe chạy pin nhiên liệu thay đổi chế độ vận hành liên tục, nên màng sẽ gánh chịu các ứng suất dư mang tính chu kỳ này. Trong kỹ thuật vật liệu, màng điện li phải chịu ứng suất mỏi và theo thời gian sẽ gây ra các khuyết tật nguy hiểm như nứt, rách hay rạng bề mặt. Những khuyết tật này không những làm giảm độ bền cơ học của màng, mà còn làm tăng lượng khí rò qua màng góp phần làm giảm hiệu quả hoạt động của pin, cũng như tạo điều kiện cho sự hình thành của các gốc tự do như đã trình bày ở Phần 3.1.

Để kiểm tra độ bền cơ học của màng điện li, các điều kiện kiểm tra được xây dựng nhằm mô phỏng cho sự thay đổi của độ ẩm màng điện li. Thay đổi độ ẩm tương đối của các khí cấp vào pin (Relative Humidity Cycle test-RHC) là bài kiểm tra độ bền cơ học phổ biến nhất.

Ở bài kiểm tra RHC, để loại bỏ ảnh hưởng của tác động hóa học đến màng điện li, các khí như Ni-tơ (N_2), không khí thường được sử dụng cung cấp vào pin. Trong mỗi chu kỳ, các khí sẽ được giữ ở độ ẩm tương đối thấp (trạng thái khô) và độ ẩm tương đối cao (trạng thái ướt). Có rất nhiều nghiên cứu thực nghiệm được tiến hành theo bài kiểm tra bền cơ học này, nhằm khảo sát ảnh hưởng của các tác động cơ học đến cấu trúc, độ bền của màng điện li, cũng như ảnh hưởng đến hiệu quả hoạt động của pin nhiên liệu.

Alavijeh và các đồng nghiệp [48] đã tiến hành bài kiểm tra bền cơ học RHC với khí Ni-tơ ở hai điều kiện khác nhau về độ ẩm, nhiệt độ và độ dài của 2 trạng thái khô và ướt (AMST-1 và AMST-2). Kết quả nghiên cứu cho thấy cấu trúc của màng điện li bị thay đổi ở các mức độ khác nhau (Hình 7). Sau 20.000 chu kỳ thay đổi độ ẩm được áp dụng cho pin, khuyết tật chính do tác động cơ học đến màng điện li là các vết nứt (phát triển từ cả cực âm và cực dương), bên cạnh đó còn có sự phân lớp giữa lớp xúc tác và màng điện li. Ở điều kiện 2 (AMST-2), ảnh hưởng của nhiệt độ cao mà các vết nứt xuất hiện trên màng điện li nghiêm trọng hơn so với điều kiện 1 (AMST-1). Vì sự xuất hiện của các vết nứt trên màng điện li mà sau 20.000 chu kỳ đã cho thấy sự tăng lên đột biến lượng khí rò giữa 2 điện cực, và đã vượt qua giới hạn hư hỏng của màng điện li theo tiêu chuẩn của DOE (10 cm^3/phút ở điều kiện tiêu chuẩn) [49].

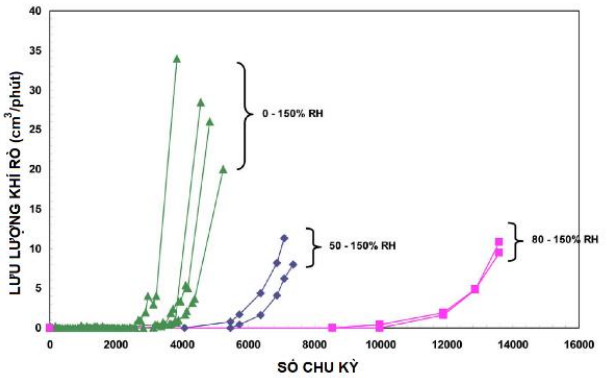


Hình 7. *Ảnh chụp SEM mặt cắt của cụm màng điện li MEA (a) Ban đầu, (b) Sau 20.000 chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối ở điều kiện 1 (AMST-1), (c-d) Sau 20.000 chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối ở điều kiện 2 (AMST-2) [48]*

Từ đặc điểm này, lưu lượng khí rò qua màng được xem là 1 chỉ tiêu đánh giá mức độ hư hại của màng điện li. Một kết luận đáng chú ý nữa là các khuyết tật xuất hiện tập trung tại khu vực đầu vào của pin nhiên liệu trên cả 2 mẫu MEA (AMST-1 và AMST-2). Điều này có thể do sự thay đổi lớn của độ ẩm và nhiệt độ của màng điện li tại khu vực này so với các phần còn lại của pin nhiên liệu.

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng biên độ dao động độ ẩm của màng càng lớn, nhiệt độ càng cao thì những tác động cơ học đến màng càng mạnh, càng nhanh dẫn đến hư hỏng.

Lai Y và đồng nghiệp của mình [50] đã kiểm tra tác động cơ học đến màng điện li thương hiệu Gore ở cùng nhiệt độ (80°C) và lưu lượng không khí vào hai cực của pin. Họ đã kiểm tra ở 3 khoảng thay đổi độ ẩm tương đối $\Delta\varphi_1 = 150\%$ (0% đến 150%), $\Delta\varphi_2 = 100\%$ (50% đến 150%), và $\Delta\varphi_3 = 70\%$ (80% đến 150%). Với lưu lượng khí rò ở ngưỡng hư hại của màng điện li, 10 cm^3/phút ở điều kiện tiêu chuẩn theo DOE [49], số chu kỳ khiến màng hư hỏng tăng dần (4.000, 7.000 và 14.000) tương ứng với biên độ dao động độ ẩm tương đối giảm dần (Hình 8).



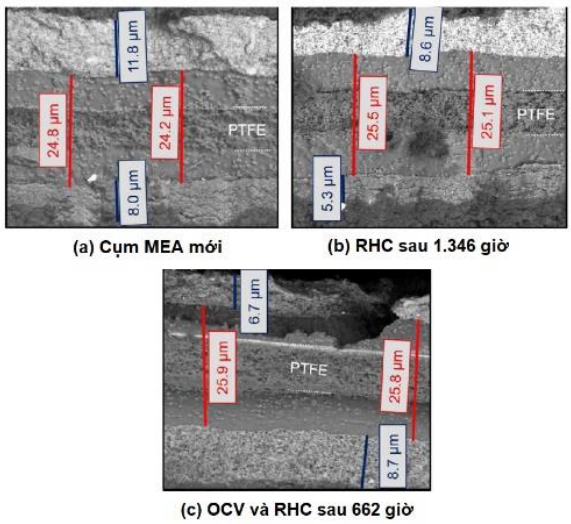
Hình 8. *Lưu lượng khí rò qua màng điện li loại Gore ở 3 biên độ dao động độ ẩm tương đối [50]*

3.3. Tác động kết hợp về mặt cơ học và hóa học đến màng điện li

Trong thực tế hoạt động của pin nhiên liệu, các tác động cơ học và hóa học cùng gây ảnh hưởng lên màng điện li. Sự kết hợp nguy hiểm này có thể khiến màng điện li hư hỏng nhanh hơn, và tuổi thọ của pin sẽ bị rút ngắn hơn so với khi chịu một tác động đơn lẻ. Hai tác động này có thể bổ trợ cho nhau để phát triển. Cụ thể, hậu quả chính của tác động hóa học là làm mỏng màng điện li do sự tấn công của các gốc tự do, sẽ làm độ bền cơ học của màng điện li tại vị trí đó yếu hơn so với phần còn lại. Đồng nghĩa với khả năng nứt và rách màng điện li do các tác động cơ học dễ xảy ra hơn. Khi các vết nứt xuất hiện, các khí thành phần sẽ dễ dàng rò qua màng, thúc đẩy cho sự hình thành của hợp chất hydrogen peroxide (H_2O_2) vốn được xem là "thủ phạm" cấu thành các gốc tự do. Khiến các tác động hóa học đến màng điện li càng nghiêm trọng hơn.

Để khảo sát độ bền của màng điện li dưới điều kiện kết hợp này, hai bài kiểm tra thường được xây dựng. Một là giữ pin ở điều kiện OCV kết hợp với thay đổi theo chu kỳ độ ẩm tương đối khí cấp RHC [44]. Và hai là thay đổi theo chu kỳ độ ẩm tương đối khí cấp RHC kết hợp với việc sử dụng các khí H_2 và O_2 (hoặc không khí) tương ứng ở cực âm và cực dương của pin [49].

Theo nghiên cứu của Rangachary Mukundan và đồng nghiệp [44], so với tác động động cơ học đơn lẻ lên màng điện li (RHC) thì sự kết hợp giữa điều kiện OCV và RHC gây nên những hư hỏng đáng kể hơn. Điều này được thể hiện qua lưu lượng khí rò qua màng và hình chụp SEM mặt cắt cụm MEA. Cụ thể, lượng khí rò qua màng ở điều kiện RHC chỉ dao động từ 2 mA/cm^2 (có thể quy đổi sang đơn vị cm^3/phút bằng công thức Faraday) đến dưới 5 mA/cm^2 sau hơn 20.000 chu kỳ (gần 1.500 giờ thí nghiệm). Trong khi ở điều kiện kết hợp OCV và RHC, màng điện li nhanh chóng hư hỏng chỉ sau gần 100 giờ (kiểu màng ballard HD6, dày 25 µm), gần 200 giờ (kiểu màng ballard P5, dày 50 µm), và ~670 giờ (kiểu màng cải tiến Nafion XL, dày 27,5 µm). Ở Hình 9b có thể thấy, khi kiểm tra đồ bền của màng ở điều kiện RHC, sau thời gian 1.346 giờ thì không có hư hại gì xuất hiện trên màng. Tuy nhiên, khi kết hợp OCV và RHC thì chỉ sau 662 giờ kiểm tra, cấu trúc màng đã bị phá hủy dưới tác động kép (hóa học và cơ học). Một phần màng điện li phía cực dương (phía trên lớp PTFE) đã mất đi, làm giảm cục bộ chiều dày của màng điện li.



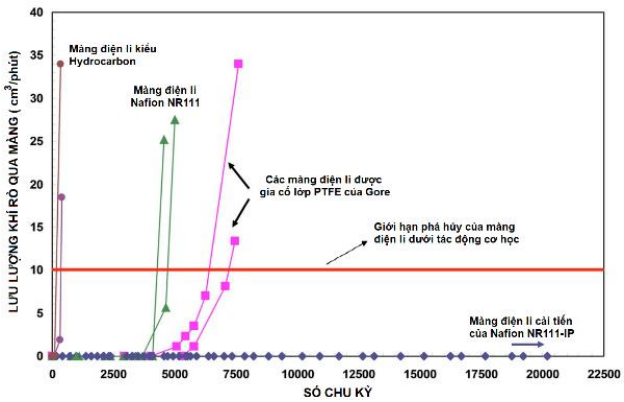
Hình 9. *Ảnh SEM mặt cắt của cụm MEA dùng màng điện li cải tiến Nafion XL ở (a) Ban đầu, (b) sau 1.346 giờ ở điều kiện RHC, (c) Sau 662 giờ ở điều kiện kết hợp OCV và RHC [44]*

Vengatesan và các đồng nghiệp [51] đã tiến hành nghiên cứu thực nghiệm về ảnh hưởng kết hợp của 2 tác động hóa học và cơ học đến màng điện li. Họ tiến hành bài kiểm tra độ bền của màng điện li (Ion Power NR212, dày 50,8 µm) ở điều kiện RHC sử dụng các khí thực tế trong hoạt động của pin nhiên liệu (H_2 và không khí). Đây là bài kiểm tra mô phỏng gần nhất với điều kiện hoạt động thực tế của pin nhiên liệu. Để đánh giá tác động kép này, các chỉ tiêu được phân tích chính bao gồm độ giảm hiệu điện thế 2 cực, lượng khí rò qua màng, và nồng độ axit flohydric trong nước thoát. Kết quả cho thấy, sau khoảng 330 - 350 giờ kiểm tra, cả ba chỉ tiêu trên đều đồng loạt thay đổi nhanh, theo hướng tiêu cực. Điều này chứng tỏ màng điện li đã xuất hiện những hư hỏng nặng. Cụ thể, hiệu điện thế của pin (khi tải ở mức 0,3 A/cm^2) sau 350 giờ giảm đột ngột so với trước đó. Điều này có thể do H_2 rò từ cực âm sang cực dương với lượng lớn với sự xuất hiện của lỗ thủng trên màng điện li. Trong khi đó, lượng khí rò được đo bằng kỹ thuật CV (cyclic voltammetry) đã cho thấy sau 240 chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối của các khí (RHC) tương ứng sau 334 giờ thí nghiệm, lượng khí rò tăng đột biến so với trước đó. Điều này cũng cố giả thuyết rằng màng điện li đã xảy ra hư hỏng nghiêm trọng trong khoảng thời gian này. Nếu so sánh với kết quả của Lai Y và các đồng nghiệp [50], có thể thấy số chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối của các khí để dẫn đến hư hỏng màng điện li ở nghiên cứu này là nhỏ hơn đáng kể. Điều này cho thấy rằng tác động kết hợp của 2 cơ chế phá hủy hóa học và cơ học sẽ rút ngắn thời gian dẫn đến hư hỏng màng điện li của pin nhiên liệu hydro.

Những yêu cầu mới của màng điện li ứng dụng trong các phương tiện giao thông đã được xây dựng, như có khả năng làm việc ở độ ẩm thấp nhằm cắt giảm chi phí và kích thước hệ thống tạo ẩm; chịu được nhiệt độ làm việc cao (≥110°C) để nâng cao khả năng làm mát cụm pin; có độ bền cơ học và hóa học cao đảm bảo tuổi thọ của xe chạy pin nhiên liệu tương đương với xe sử dụng động cơ đốt trong; và có chi phí thấp.

Cho đến hiện tại, chưa có loại màng điện li của bất cứ hãng sản xuất nào thỏa mãn hết các yêu cầu trên. Do đó, việc nghiên cứu nhằm tìm ra các loại màng điện li mới nhằm thỏa mãn tất những các điều kiện trên đã và đang được tiến hành. Tuy nhiên, ưu tiên trước mắt và quan trọng nhất của xe chạy pin nhiên liệu là tăng tuổi thọ vận hành, nhằm đạt được mục tiêu 8.000 giờ vào năm 2025 [35]. Hay nói cách khác, lớp màng điện li sẽ được được chế tạo để chịu được các tác động hóa học và cơ học kết hợp, chấp nhận giảm hiệu quả hoạt động của pin ở mức cho phép.

Có nhiều phương pháp cải tiến, nâng cao độ bền màng điện li đã và đang được tiến hành. Một trong những giải pháp khả thi nhất được các hãng áp dụng là gia cố thêm 1 lớp PTFE (Teflon) có cấu trúc 3D ở giữa màng điện li (Hình 6a, 9a). Có sự xuất hiện của lớp này sẽ đảm bảo các khí không rò với lượng lớn từ cực này sang cực kia khi các tác động hóa học và cơ học làm mất, hoặc các vết nứt lớn xuất hiện ở lớp điện li. Từ đó, độ bền cơ học của màng điện li được nâng cao, đảm bảo an toàn cho cụm pin nhiên liệu. Tuy nhiên, ta cũng biết rằng lớp PTFE không có khả năng dẫn proton (H+), với sự xuất hiện của chúng sẽ làm tăng trở dẫn proton của màng điện li, làm giảm hiệu quả hoạt động của pin nhiên liệu. Bù lại, chúng cho phép giảm độ dày của màng điện li xuống đáng kể (dày từ 5-30 μm) nhưng vẫn đảm bảo độ bền cơ học. Với độ dày nhỏ sẽ khiến trở dẫn proton của màng giảm xuống nhỏ hơn so với màng điện li không được gia cường có độ dày 50-200 μm [52]. Như vậy, để tận dụng được ưu điểm và khắc phục nhược điểm của lớp gia cố PTFE này, cần kết hợp nghiên cứu các loại màng điện li chứa nhiều gốc axit sulfonic (gốc có nhiệm vụ truyền dẫn proton). Sự xuất hiện càng nhiều của các gốc axit sulfonic sẽ làm tăng khả năng truyền dẫn proton, nhưng đồng thời độ bền cơ học của màng cũng sẽ giảm đáng kể. Lúc này, lớp PTFE sẽ làm nhiệm vụ đảm bảo độ bền cơ học cho màng điện li.



Hình 10. *Lưu lượng khí rò qua các loại màng điện li khi chịu bài kiểm tra thay đổi theo chu kỳ độ ẩm tương đối của các khí cấp (RHC) [50]*

Cấu trúc của lớp gia cố PTFE rất quan trọng, minh chứng ở 2 kiểu màng điện li được gia cố lớp PTFE của Gore và Nafion NR111-IP (Hình 10). Sự khác nhau về cấu trúc của lớp PTFE đã cho thấy kết quả rất khác nhau về độ bền cơ học của 2 loại màng cải tiến này. Màng điện li kiểu hydrocarbon (không được gia cố) có độ bền kém nhất khi chỉ cần khoảng 400 chu kỳ để loại màng này vượt giới hạn hư hại (10 cm^3/phút), trong khi đó màng của Gore vượt ngưỡng hư hỏng ở khoảng 6.000 đến 7.000 chu kỳ, và màng điện li cải tiến của Nafion NR111-IP không có dấu hiệu hư hại về mặt cơ học khi lượng khí rò rất thấp, không đổi sau hơn 20.000 chu kỳ.

4. Kết luận

Trong tương lai gần, các phương tiện giao thông sử dụng động cơ đốt trong sẽ tiếp tục được sử dụng rộng rãi, nhờ vào sự ổn định trong hoạt động, giá thành hợp lý, khả năng đáp ứng nhanh và độ tin cậy cao. Tuy nhiên, những tác động tiêu cực đến môi trường và sức khỏe con người do phát thải từ các phương tiện sử dụng động cơ đốt trong, cũng như sự cạn kiệt của các nguồn nhiên liệu hóa thạch, đặc biệt là dầu mỏ và khí thiên nhiên, việc nghiên cứu tìm ra các phương án thay thế hiệu quả, bền vững và thân thiện môi trường là hết sức cần thiết. Nội dung bài báo này được chia làm hai phần chính. Thứ nhất, với hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao, không phát thải các chất ô nhiễm trong quá trình vận hành, quãng đường di chuyển gần như tương đương (so với xe truyền thống) sau 1 lần nạp nhiên liệu, thời gian nạp nhiên liệu nhanh, và nhiên liệu hydro có thể được sản xuất đa dạng từ nhiều nguồn (đặc biệt là năng lượng tái tạo), đã cho thấy được tiềm năng của phương tiện giao thông sử dụng pin nhiên liệu hydro trong tương lai là hoàn toàn khả thi.

Nội dung thứ hai, nhóm tác giả đã như tập trung vào 2 trở ngại lớn nhất mà loại phương tiện này đã và đang gặp phải là chi phí sản xuất và độ bền của cụm pin nhiên liệu. Qua tổng hợp và phân tích có thể thấy rằng chi phí cụm pin nhiên liệu (fuel cell stack) sẽ giảm đáng kể nếu tăng sản lượng sản xuất, và giảm tối đa hàm lượng kim trong lớp xúc tác (đặc biệt tại cực dương của pin) bằng cách cải tiến phương pháp gia công lớp xúc tác nhằm đảm bảo tính ổn định của lớp xúc tác, cũng như thay thế bạch kim bằng các chất xúc tác khác có giá thành thấp hơn như Ni, Co, và Ir. Tương tự, giá thành của các tấm điện cực bằng kim loại vẫn chiếm tỷ trong cao trong tổng chi phí cụm pin nhiên liệu. Do đó, cần tìm ra nhóm vật liệu chế tạo tấm điện cực có chi phí thấp hơn, nhẹ hơn nhưng vẫn phải đảm bảo các tiêu chuẩn chế tạo của tấm điện cực trong ứng dụng của xe chạy pin nhiên liệu (ví dụ: vật liệu tổng hợp). Trong khi đó, để kéo dài tuổi thọ của xe chạy pin nhiên liệu, độ bền của màng điện li cần được tiếp tục cải tiến nhằm tăng cường khả năng chịu được các tác động kết hợp hóa học và cơ học trong quá trình hoạt động.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] https://www.britannica.com/technology/energy-conversion/Internal-combustion-engines

[2] World Economic Forum; 2016. https://www.weforum.org/agenda/2016/04/thenumber-of-cars-worldwide-is-set-to-double-by-2040

[3] BP Energy outlook; 2017. https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energyeconomics/energy-outlook-2017/bp-energy-outlook-2017.pdf

[4] U.S. Energy Information Administration (EIA). International energy outlook; 2016. https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf

[5] IPCC. Chapter 8: transport IPCC WGIII fifth assessment report. https://www.ipcc. ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_chapter8.pdf]

[6] W. R. Grove, "On Voltaic Series and Combination of gases by Platinum", *Philosohical Magazine,* series 3 Vol. 14, pp. 127–130, 1839.

[7] World energy council, Fuel cell efficiency. http://worldenergy.org, 2010.

[8] Matthew M. Mench, *Hydrogen fuel cell engines,* Nhà XB John Wiley & Sons, 2008 chương 6, trang 285.

[9] W. Sung, Y. Song, K. Yu, and T. Lim, "Recent Advances in the Development of Hyundai-Kia's Fuel Cell Electric Vehicles", *SAE Int. J. Engines* 3.1 (2010): 768-772.

[10] Wonjae Choi et al. "Greenhouse gas emissions of conventional and alternative vehicles: Predictions based on energy policy analysis in South Korea", *Applied Energy 265* (2020), 114754.

[11] US Department of Energy (Well-to-Wheels Greenhouse Gas Emissions and Petroleum Use for Mid-Size Light-Duty Vehicles. *US Department of Energy*, October 2010).

[12] E. Glueckauf, G. P. Kitt, "the hydrogen content of atmospheric air at ground level", *Royal Meteorological Society Volume 83, Issue 358*, October 1957, Pages 522-528.

[13] Eiji Ohira, Japan Policy and Activityon Hydrogen Energy, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), 4 March, 2019

[14] Society of Automotive Engineers (SAE), 2016. Fueling Protocols for Light Duty Gaseous Hydrogen Surface Vehicles (Standard J2601_201612). SAE International.

[15] Greenhouse gas emissions of conventional and alternative vehicles: Predictions based on energy policy analysis in South Korea, *Applied Energy*, 265 (2020) 114754.

[16] Overcoming barriers to developing and diffusing fuel-cell vehicles: Governance strategies and experiences in Japan, *Energy Policy 142* (2020) 111533.

[17] https://electrek.co/2017/01/30/electric-vehicle-battery-cost-dropped-80-6-years-227kwh-tesla-190kwh/

[18] IEA Energy Technology Essentials; 2007. Hydrogen production and distribution. https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/essentials5.pdf

[19] Wikipedia.Toyota Mirai. https://en.wikipedia.org/wiki/Toyota_Mirai.

[20] Honda, 10 March 2016: https://global.honda/newsroom/news/2016/4160310eng.html

[21] DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems and Stacks for Transportation Applications, https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications

[22] Hongqiang Yang et al. "Performance of straight-run naphtha single- and two-stage combustion modes from low to high load", *International Journal of Engine Research* 14(5) 469–478.

[23] https://www.toyota.com/mirai/fullspecs.html

[24] Jason Marcinkoski et al., 2015, Fuel Cell System Cost-2015, DOE Hydrogen and Fuel Cells Record Program. U.S. Department of Energy <https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/15015_fuel_cell_system_cost_2015.pdf>

[25] Adria Wilson, Gregory Kleen, and Dimitrios Papageorgopoulos, 2017, Fuel Cell System Cost-2017, DOE Hydrogen and Fuel Cells Record Program. U.S. Department of Energy <https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/17007_fuel_cell_system_cost_2017.pdf>

[26] Litster, McLean, "PEM fuel cell electrodes", *Journal of Power Sources 130*, 61–76)

[27] H. A. Gasteiger, J. E. Panels, and S. G. Yan, *J. Power Sources*, 127, 162 (2004).

[28] J. Marquis, M.O. Coppens, "Achieving ultra-high platinum utilization via optimization of PEM fuel cell cathode catalyst layer microstructure", *Chemical Engineering Science 102* (2013)151–162.

[29] Josef C. Meier, Carolina Galeano, et al. "Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts", *Beilstein J. Nanotechnol*. 2014, 5, 44–67.

[30] Allen Hermann et al. "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review", *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1297–1302.

[31] J. R. Mawdsley, J. D. Carter, X. Wang et al., "Composite coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, vol. 231, pp. 106–112, 2013.

[32] El-Enim SAA, Abdel-Salam OE, El-Abd H, Amin AM, "New electroplated aluminum bipolar plate for PEM fuel cell", *J Power Sources 2008;*177(1):131–6.

[33] Tsuchiya H, Kobayashi O, "Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve", *Int J Hydrogen Energy 2004*;29(10): 985–90]

[34] Samu A, Pertti K, Jari I, Pasi K, "Bipolar plate, method for producing bipolar plate and PEM fuel cell", *United State Patent Appl 20090142645*; 2009.

[35] U. Drive Fuel cell technical team roadmap US Drive Partnership, New York (2017), pp. 1-34.

[36] Placca L, Kouta R, "Fault tree analysis for PEM fuel cell degradation process modelling", *International Journal of Hydrogen Energy*, (2011), 12393-12405, 36(19).

[37] M. Zaton, J. Roziere and D. J. Jones, "Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review", *Sustainable Energy Fuels*, 2017, 1, 409.

[38] D. Kurniawan, H. Arai, S. Morita and K. Kitagawa, Microchem. J., 2013, 106, 384–388. 116 T.

[39] Tokumasu, I. Ogawa, M. Koyama, T. Ishimoto and A. Miyamoto, *J. Electrochem.* Soc., 2011, 158, B175–B179.

[40] T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, in press..

[41] M.R. Tarasevich et al. "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", *vol. 7, Plenum Press, New York*, 1983, p.301.

[42] Minoru Inaba, Taro Kinumoto, et al. "Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta 51* (2006) 5746–5753.

[43] Gruer, A.; Régis, A.; Schmatko, T. & Colomban –Vibrational Spectrosc. 26, 215 (2001).

[44] Rangachary Mukundan, Andrew M. Baker, et al. Membrane Accelerated Stress Test Development for Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability Validated Using Field and Drive. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (6) F3085-F3093 (2018).

[45] F.D. Coms et al. "Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions", *ECS Trans.* 16 (2) (2008) 1735–1747.

[46] G. Czapski et al. "The Kinetics of the Oxidation of Hydrogen Peroxide by Cerium(IV)", *J. Phys. Chem*. 67 (1963) 201–203.

[47] J. T. Hinatsu, M. Mizuhata, and H. Takenaka, *J Electrochem Soc*, 141, 1493 (1994).

[48] Alavijeh A, Khorasany R, Nunn Z, et al. "Microstructural and Mechanical Characterization of Catalyst Coated Membranes Subjected to In-Situ Hygrothermal Fatigue", *Journal of The Electrochemical Society*, (2015), F1461-F1469, 162(14).

[49] US Department of Energy. DOE CELL component accelerated stress test protocols for pem fuel cells, 3 2007. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component_durability_profile.pdf]

[50] Lai Y, Mittelsteadt C, Gittleman C, et al. "Viscoelastic stress analysis of constrained proton exchange membranes under humidity cycling", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, (2009), 0210021-02100213, 6(2).

[51] S. Vengatesan, Michael W. Fowlera, et.al. "Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling", *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5045–5052.

[52] Y. Tang, A. Kusoglu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, *J. Power Sources* 175 (2008) 817-825.