

NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM HIỆN TƯỢNG CHÁY HỖN HỢP KHÍ RÒ QUA MÀNG ĐIỆN LY TRONG PIN NHIÊN LIỆU

AN INVESTIGATION INTO GAS-LEAKED COMBUSTION IN POLYMER MEMBRANE FUEL CELLS

Ngô Phi Mạnh^{1,2*}, Kohei Ito²

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

²Trường Đại học Kyushu, Nhật Bản

*Tác giả liên hệ: manhnghuyen4188@gmail.com

(Nhận bài: 04/2/2022; Chấp nhận đăng: 09/6/2022)

Tóm tắt - Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu thực nghiệm về quá trình cháy giữa H₂ và O₂ rò qua màng điện ly của pin nhiên liệu. Màng điện ly Nafion (dày 25 μm) sau khi được phun tạo lớp xúc tác sẽ được lắp vào 1 cell có thiết kế đặc biệt, với ô kính có hệ số xuyên qua cao ở cực dương. Màng điện ly được thử bên ở điều kiện không tải (OCV) kết hợp với sự thay đổi chu kỳ của độ ẩm tương đối của hydro ở cực dương. Trong khi thử bên, ảnh nhiệt của bề mặt lớp phân phối khí ở cực âm được ghi lại định kỳ bằng 1 máy ảnh hồng ngoại. Kết quả phân tích ảnh nhiệt giúp xác định được vị trí các điểm có nhiệt độ cao hình thành khi quá trình cháy chuyển từ mức an toàn sang nguy hiểm. Bên cạnh đó, các thông số đánh giá mức độ hư hại của màng điện ly bao gồm lưu lượng H₂ rò qua màng, OCV được đo đạt nhằm làm rõ sự tương quan giữa quá trình cháy và mức độ hư hại màng điện ly.

Từ khóa - Quá trình cháy; pin nhiên liệu; ảnh nhiệt; điều kiện không tải (OCV); lưu lượng khí hydro rò

1. Tổng quan

Xe điện sử dụng pin nhiên liệu hydro (Fuel cell vehicles - FCVs) là phương án thay thế đầy hứa hẹn cho các phương tiện sử dụng động cơ đốt trong (Internal combustion engine vehicles - ICEVs) vì những ưu điểm nổi bật sau: Quãng đường di chuyển từ 570 km đến 650 km sau 1 lần nạp đầy hydro (đối với ô tô cá nhân) [1], thời gian nạp đầy hydro ngắn (khoảng 5 phút [2]), không phát thải các khí độc hại vào môi trường và bụi mịn (PM) trong quá trình vận hành, hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao. Loại phương tiện này đặc biệt phù hợp khi sử dụng thay thế các phương tiện hoạt động liên tục, có tải trọng vừa và lớn như xe tải, xe buýt. Tuy nhiên, giá thành cao, độ bền của cụm pin nhiên liệu vẫn đang trong quá trình nghiên cứu cải tiến [3], giá bán hydro cao, và thiếu các trạm nạp hydro [4] là những nguyên nhân chính kìm hãm tốc độ phổ biến của các phương tiện chạy pin nhiên liệu.

Trong quá trình vận hành, các thành phần của cụm pin nhiên liệu chịu tác động cơ học và hóa học đồng thời do sự thay đổi giữa các chế độ vận hành, như thay đổi tải, dừng và chạy, chế độ không tải. Đặc biệt, màng điện ly là thành phần dễ bị hư hại nhất trong cụm pin nhiên liệu. Trong xe chạy pin nhiên liệu, màng điện ly dù rất mỏng (<25 μm) nhưng thực hiện 3 nhiệm vụ rất quan trọng, đó là: Môi trường truyền dẫn proton từ cực dương sang cực âm; Ngăn chặn electron đi tắt (cách điện); Ngăn chặn sự hỗn hợp giữa

Abstract - The article presents experimental research on the catalytic combustion between hydrogen and oxygen that leaks through the membrane of PEM fuel cells. After catalyst coating, the Nafion (thickness of 25μm) membrane is installed in a cell specially designed with a high transmittance glass at the cathode. The membrane, then, is tested in open-circuit voltage (OCV) conditions combined with a cyclical change in the relative humidity of the hydrogen stream at the anode. Periodically, the IR images of the gas diffusion layer are recorded by an infrared camera during the durability test. Thermal images help to determine the location of hot spots at which combustion transitions from an acceptable to an incident scale. In addition, the parameters for membrane degradation evaluation, including hydrogen crossover rate and OCV, are also measured to clarify the correlation between the combustion and the membrane integrity.

Key words - Combustion; PEM fuel cells; Infrared images; open-circuit voltage (OCV); hydrogen crossover rate

khí hydro ở cực dương và không khí ở cực âm. Vì vậy, độ bền của màng điện ly sẽ quyết định độ bền và mức độ tin cậy của toàn bộ cụm pin.

Khi màng điện ly còn ở điều kiện tốt, các khí rò qua màng theo cơ chế khuếch tán do có sự chênh lệch nồng độ giữa 2 cực của pin. Vì lượng khí rò lúc này nhỏ, khoảng 3 mA/cm² với màng điện ly dày 25 μm [5], nên khi tạo thành hỗn hợp khí cháy và được kích cháy với sự có mặt của bạch kim trong lớp xúc tác thì lượng nhiệt giải phóng không quá lớn và được truyền một cách hiệu quả qua kết cấu của pin nhiên liệu. Ngược lại, khi các hư hại xuất hiện trong màng điện ly như các vết nứt (do tác động cơ học), và màng điện ly bị mỏng cục bộ (dưới tác động hóa học) thì lượng khí rò tăng lên đáng kể tại những vị trí hư hại này. Nồng độ khí hydro trong hỗn hợp với oxy trong không khí tăng lên, quá trình cháy của hydro với xúc tác là bạch kim có nhiệt tỏa lớn (-285,83 kJ/mol ở 25°C [6]) chuyển sang mức độ nguy hiểm. Nhiệt lượng sinh ra quá lớn, vượt khả năng tự làm mát của kết cấu pin, nhiệt độ tăng lên cục và tạo thành các điểm nóng. Nhiệt lượng sinh ra phụ thuộc vào lưu lượng khí rò qua màng. Trường hợp tệ nhất hay quá trình cháy ở mức sự cố, màng điện ly bị đốt cháy tức thì khi nhiệt độ tăng lên trên 296°C [7]. Kết quả, màng điện ly bị hư hại vĩnh viễn, hình thành các lỗ rò kích thước lớn, lượng lớn khí hydro tràn từ cực dương sang cực âm và pin nhiên liệu mất khả năng hoạt động ngay lập tức [8, 9]. Do đó, việc phát triển các công cụ

¹ The University of Danang - Univeristy of Science and Technology (Ngo Phi Manh)

² Kyushu University, Japan (Kohei Ito)

phát hiện sớm sự chuyển tiếp của quá trình cháy từ mức an toàn sang mức nguy hiểm là vô cùng cấp thiết.

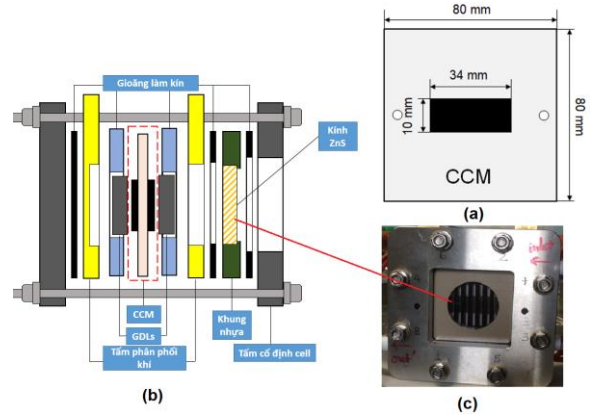
Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả muốn khảo sát quá trình cháy trong pin nhiên liệu, từ đó tìm ra phương pháp chuẩn đoán sớm cho sự chuyển tiếp của quá trình cháy từ mức an toàn sang mức sự cố nguy hiểm. Để hoàn thành mục tiêu này, nhóm tác giả gia công một tế bào nhiên liệu hoặc pin nhiên liệu sử dụng màng điện ly Nafion NR211 (có độ dày 25 μm), với một ô kính (ZnS) có hệ số xuyên qua cao ở cực âm. Màng điện ly trong pin nhiên liệu này chịu tác động hóa học và cơ học đồng thời từ bài kiểm tra bền ở OCV kết hợp thay đổi chu kỳ độ ẩm tương đối của dòng khí hydro ở cực dương. Một camera hồng ngoại được sử dụng để chụp các bức ảnh nhiệt trên bề mặt lớp phân chia khí (GDL) ở cực âm ở OCV. Dựa vào phân bố nhiệt độ thu được từ các ảnh nhiệt, thời điểm, vị trí và độ tăng nhiệt độ các điểm nóng do quá trình cháy sẽ được xác định. Bên cạnh đó, các thông số đánh giá mức độ hư hại của màng điện ly như lượng khí hydro rò qua màng, hiệu điện thế không tải cũng được đo đạt định kỳ. Nhờ đó, sự tương quan giữa quá trình cháy và mức độ hư hại màng điện ly cũng được tiết lộ. Cuối cùng, để đánh giá mức độ hư hại của màng điện ly một cách trực tiếp, các vị trí xuất hiện các điểm nóng trong các ảnh nhiệt sẽ được cắt và quan sát ở độ phân giải cao sau khi kết thúc bài kiểm tra bền.

2. Thực nghiệm

2.1. Hệ thống thiết bị và cấu tạo pin nhiên liệu

Hình 1 mô tả hệ thống thiết bị được thiết kế và chế tạo nhằm thử nghiệm độ bền của màng điện ly trong pin nhiên liệu. Dòng khí hydro và không khí sẽ được cung cấp vào cực dương (anode) và cực âm (cathode) của pin nhiên liệu trong quá trình thử bền và trong quá trình kiểm tra định kỳ hiệu điện thế không tải. Trong khi đó, lưu lượng khí hydro rò qua màng, khí ni-tơ sẽ thay thế cho không khí ở cực âm.

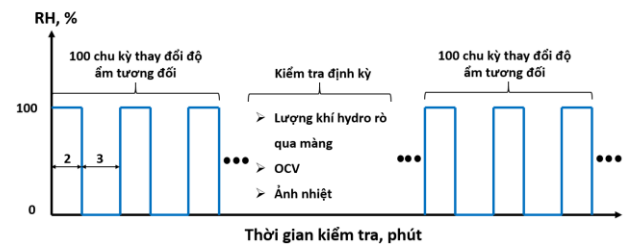
khí (flow field plate), và ngoài cùng là các tấm kẹp cố định (Hình 2b). Đặc biệt, trên phần tấm kẹp phía cực âm được khoét 1 ô rỗng có kích thước 52x52 mm, một kính có hệ số xuyên qua lớn có đường kính 40 mm dày 2 mm được lắp trên 1 tấm nhựa có kích thước 80x80 mm. Tấm nhựa đỡ kính này được lắp giữa tấm chia không khí và tấm kẹp. Các bulong và ốc phi 6mm sẽ giúp ép các thành phần trên lại với nhau tạo nên 1 cell pin nhiên liệu hoàn chỉnh. Hình 2c là mặt trước của cực âm pin nhiên liệu. Cell này sẽ được kết nối vào hệ thống thiết bị bên trên (Hình 1) để tiến hành thực nghiệm.



Hình 2. Cấu tạo pin nhiên liệu: a- Màng điện ly được phủ lớp xúc tác (CCM), b- Hình minh họa mặt cắt của cell, c- Hình thực tế cực âm của cell

2.2. Bài kiểm tra bền màng điện ly

Độ ẩm tương đối (relative humidity - RH) của khí hydro ở cực dương được không chế thay đổi theo chu kỳ 5 phút (3 phút ở trạng thái 0% RH và 2 phút ở trạng thái 100% RH) bằng cách đóng mở các van HAV-1, HAV-2, HAV-3 ở Hình 1, ở OCV. Trong khi đó, RH của không khí ở cực âm được giữ ở trạng thái khô (bằng cách đóng van AAV-2 trên Hình 1) vì nước ngưng có thể hấp thụ sóng hồng ngoại từ quá trình cháy, làm giảm độ chính xác của các ảnh nhiệt thu được.



Hình 3. Quy trình thử bền màng điện ly

Hình 1. Sơ đồ nguyên lý hệ thống thiết bị thử bền pin nhiên liệu

Màng điện ly Nafion NR211 (đầy 25 μm) có kích thước 80x80 mm, được phun phủ lớp xúc tác để tạo nên điện tích phản ứng (CCM) có kích thước 10x34 mm nằm ở tâm của màng (Hình 2a). Lượng bạch bạch kim trong chất xúc tác ở 2 cực bằng nhau 0,17 mg (hoặc 0,5 mg/cm²). Màng điện ly sau khi được phun phủ lớp xúc tác sẽ được ép nóng ở nhiệt độ 130°C trong 180 giây để tạo sự đảm bảo tiếp xúc tốt giữa các lớp xúc tác và màng điện ly. Tiếp đến, màng điện ly sẽ được kẹp giữa 2 lớp phân chia khí (GDL, dày 315 μm , Sigracet 34BC), 2 tấm có các kênh chia khí hydro và không

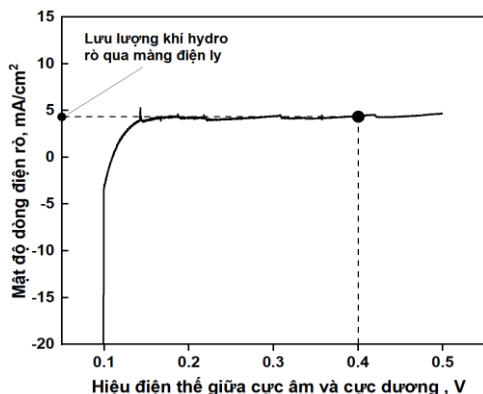
Sau mỗi 100 chu kỳ (từ đầu đến sau 1000 chu kỳ) và sau mỗi 200 chu kỳ (từ sau 1000 chu kỳ đến đến thúc thử bền), mức độ hư hại của màng điện ly được đánh giá thông qua lưu lượng khí hydro rò qua màng và OCV. Đồng thời, trong quá trình đo đạt OCV, một camera hồng ngoại được sử dụng để ghi lại phân bố nhiệt độ bề mặt GDL phía cực âm.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Lượng khí hydro rò qua màng điện ly và hiệu điện thế không tải của pin nhiên liệu (OCV)

Lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly được đo đạt theo kỹ thuật LSV (linear sweep voltammetry) bằng cách sử

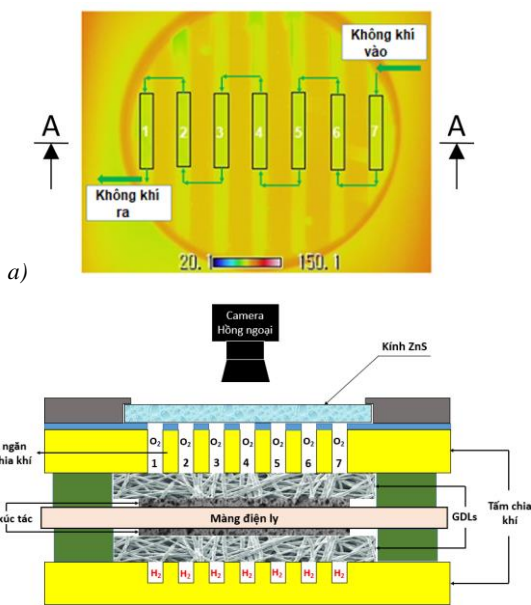
dụng hệ thống thiết bị điện hóa (SP300, BioLogic Science Instruments). Hiệu điện thế đặt vào 2 cực của pin tăng tuyến tính từ 0,05 V đến 0,5 V, với tốc độ 0,5 mV/s. Khí hydro rò từ cực dương qua màng điện ly sang cực âm sẽ được ô-xy hóa, các electron tách ra và di chuyển sang cực dương do có sự chênh lệch hiệu điện thế tạo nên dòng điện. Lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly được thể hiện bằng đơn vị mật độ dòng điện mA/cm², và được trích xuất tại hiệu điện thế 0,4 V. Hình 4 mô tả phương pháp đo lưu lượng khí hydro rò bằng kỹ thuật LSV. Chỉ số này được kiểm tra ở áp suất khí quyển ở cả 2 cực và với độ chênh áp 20 kPa giữa cực dương và cực âm. Khi các vết nứt xuyên màng được hình thành, lưu lượng khí hydro rò qua tại vị trí này sẽ tăng mạnh khi có sự chênh lệch áp suất. Do đó, độ chênh áp 20 kPa giúp phát hiện sự có mặt sớm của các vết nứt nghiêm trọng trên màng điện ly trong quá trình đo lưu lượng hydro rò qua màng.



Hình 4. Sơ đồ nguyên lý hệ thống thiết bị thử bền pin nhiên liệu

2.3.2. Phân tích ảnh nhiệt

Một máy ảnh hồng ngoại (NEC Avio, R300) được sử dụng để chụp các ảnh nhiệt bề mặt lớp phân phối khí (GDL) phía cực âm qua ô kính siêu trong (ZnS) ở OCV, và ở 2 điều kiện áp suất: Áp suất khí quyển ở cả 2 cực, và trường hợp cực dương có áp suất cao hơn áp suất cực âm 20 kPa.



Hình 5. Ảnh nhiệt phía cực âm của pin nhiên liệu (a) và hình minh họa mặt cắt A-A của pin nhiên liệu (b)

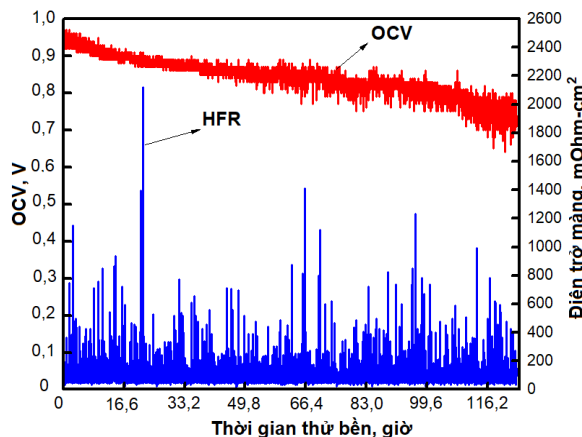
Hình 5a là ảnh nhiệt được đặc trưng được chụp với màng điện ly còn ở trạng thái tốt. Phần diện tích phản ứng (CCM) chia thành 2 khu vực bởi tấm chia khí, một phần nằm dưới chân của vách ngăn (lands) và phần xảy ra phản ứng nằm trong kênh (channels). Hình 5b mô tả mặt cắt của pin nhiên liệu. Hydro và ô-xy có thể rò qua màng điện ly đến các cực đối diện và quá trình cháy xảy ra với sự có mặt của bạch kim có trong lớp xúc tác ở 2 cực. Trong bài báo này, phân bố nhiệt độ của bề mặt lớp phân phối khí ở 7 kênh (Hình 5a) được tập trung khảo sát vì quá trình cháy chủ yếu xảy ra tại đây.

2.3.3. Phân tích mức độ hư hại màng điện ly bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Sau khi kết thúc thử bền, màng điện ly sẽ được tách ra khỏi cell. Trên phần phản ứng trên màng điện ly (CCM), những vị trí xuất hiện các điểm nóng trên ảnh nhiệt được cắt ra và quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (FIB-SEM, Helios Nanolab 600i).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Sự thay đổi điện trở màng điện ly và OCV trong quá trình thử bền



Hình 6. Sự thay đổi của hiệu điện thế không tải và điện trở màng điện ly trong quá trình thử bền. Lưu lượng khí hydro ở cực dương là 100 cm³/phút, lưu lượng không khí khô ở cực âm là 200 cm³/phút, nhiệt độ pin được giữ không đổi ở 90 °C

Hình 6 thể hiện sự thay đổi của OCV và điện trở màng điện ly (high frequency resistance - HFR) trong quá trình thử bền. Lượng nước trong màng điện ly thay đổi gây nên bởi sự thay đổi mang tính chu kỳ của RH của dòng khí hydro ở cực dương. Khi màng được làm ẩm thì điện trở giảm và trương phình lên, và ngược lại, điện trở tăng và màng co lại khi khô đi. Trong pin nhiên liệu, vì màng điện ly bị kẹp bởi các thành phần khác, nên khi màng thay đổi kích thước do sự thay đổi độ ẩm sẽ sinh ra các ứng suất kéo và nén. Cụ thể, khi màng nhận ẩm sẽ trương phình lên, ứng suất nén sinh ra để chống lại sự tăng kích thước này. Trong khi đó, màng co lại khi bị làm khô đi, ứng suất kéo sinh ra để chống lại sự biến dạng này. Những ứng suất này không thể phá hủy màng điện ly ngay lập tức, nhưng chúng đóng vai trò như ứng suất môi, và sẽ gây ra hư hại về mặt cơ học màng điện ly theo thời gian. Tốc độ hư hại cơ học của màng điện ly phụ thuộc lớn vào biên độ và tần số dao động của các ứng suất. Ở Hình 6, các ứng suất không được thể hiện

trực tiếp mà gián tiếp thông qua sự dao động của điện trở màng điện ly. Các hư hại cơ học đặc trưng như các vết nứt, hay sự phân lớp giữa lớp xúc tác và màng điện ly sẽ hình thành và phát triển trong quá trình thử bền. Thông qua các vết nứt, lượng khí rò qua màng điện ly sẽ tăng lên theo thời gian. Do đó, lưu lượng khí rò được xem là 1 thông số giúp chuẩn đoán mức độ hư hại của màng điện ly. Sự thay đổi của lưu lượng khí rò được định kỳ đo đạc và sẽ được trình bày ở phần tiếp theo của bài báo này.

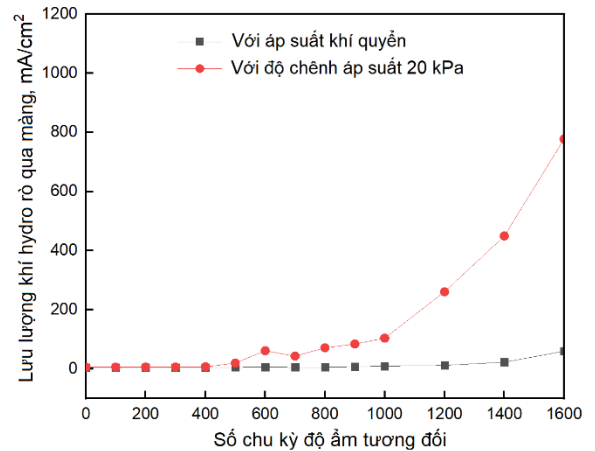
Hiệu điện thế không tải cũng là 1 thông số đánh giá hiệu quả hoạt động của pin nhiên liệu và mức độ hư hại của màng điện ly. Hiệu điện thế lý thuyết giữa 2 đầu cực pin ở OCV là 1,23 V ở 298K [10]. Tuy nhiên, trong pin nhiên liệu kiểu màng điện ly, giá trị thực tế dao động từ 0,9 V đến 1,0 V. Sự sụt giảm chủ yếu do các khí thành phần rò qua màng điện ly sang các cực đối diện và xảy ra các phản ứng ngoại lai, cuối cùng làm giảm OCV của pin nhiên liệu. Hình 6 cho thấy, chỉ số OCV dao động và giảm dần theo thời gian. Sự dao động của OCV xảy ra do sự thay đổi của lưu lượng khí hydro rò qua màng trong quá trình thử bền. Khi dòng hydro ở trạng thái khô (RH 0%), phân áp suất của khí hydro lớn hơn khi dòng hydro ở cực dương ở trạng thái ẩm (RH 100%). Hay nói cách khác, lưu lượng khí hydro rò qua màng ở trạng thái khô lớn hơn so với trạng thái ẩm của dòng hydro. Trong khi đó, sự hư hại của màng điện ly dưới tác dụng đồng thời của các tác động cơ học và hóa học trong quá trình thử bền làm tăng lượng khí rò qua màng, và dẫn đến sự sụt giảm của chỉ số OCV theo thời gian. Sau 500 chu kỳ (hoặc gần 42 giờ thử bền), OCV bắt đầu dao động mạnh. Đây là dấu hiệu cho sự xuất hiện của các hư hại nguy hiểm như các vết nứt (do tác động cơ học), và màng bị mỏng cục bộ (do tác động hóa học). Càng về cuối quá trình thử bền, các vết nứt tăng về số lượng và mở rộng về kích thước. Do đó, OCV giảm mạnh hơn và cũng dao động với biên độ càng lớn.

3.2. Sự thay đổi của lưu lượng khí hydro rò qua màng và của hiệu điện thế không tải

Như đã đề cập ở trên, lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly là một thông số đáng tin cậy để đánh giá mức độ hư hại của màng điện ly. Hình 7 thể hiện kết quả lưu lượng khí hydro rò qua màng được kiểm tra định kỳ trong quá trình thử bền. Từ khi bắt đầu đến sau 400 chu kỳ, lưu lượng khí rò ở 2 điều kiện áp suất gần như nhau và không thay đổi nhiều trong khoảng 4,3 mA/cm² đến 6,6 mA/cm². Từ sau 500 chu kỳ (gần 42 giờ thử bền), lượng khí rò bắt đầu tăng lên 19,5 mA/cm² ở trường hợp có sự chênh lệch áp suất, và vượt ngưỡng tiêu chuẩn hư hại của màng điện ly 15 mA/cm² [11]. Kết quả này là minh chứng cho sự xuất hiện của một hư hại nghiêm trọng trên màng điện ly (như vết nứt xuyên màng điện ly), nó giải thích cho sự sụt giảm và dao động mạnh của OCV sau 500 chu kỳ ở Hình 6. Từ sau 500 chu kỳ đến kết thúc thử bền, lượng khí hydro rò qua màng tiếp tục tăng lên đáng kể, đặc biệt từ sau 1000 chu kỳ trở về sau. Sự gia tăng số lượng và kích thước các vết nứt trên màng điện ly là nguyên nhân dẫn đến sự gia tăng nhanh chóng này.

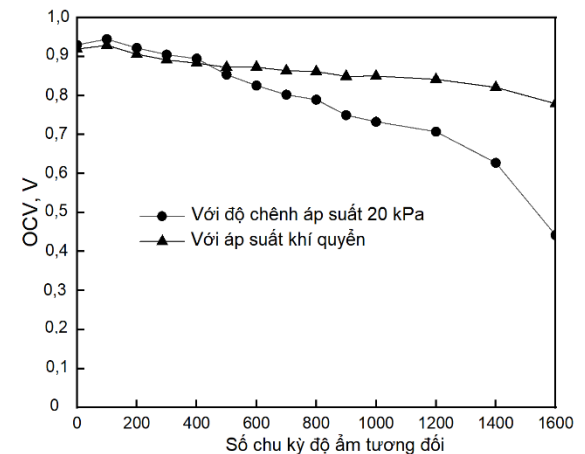
Trong khi đó, lượng khí rò ở áp suất khí quyển tăng lên không đáng kể so với trường hợp có độ chênh áp suất. Điều này có thể do các vết nứt được điền đầy và bịt kín bởi nước, làm giảm lưu lượng khí rò qua màng. Với 20 kPa chênh lệch áp suất, ảnh hưởng của của nước ngưng sẽ bị loại bỏ. Vì vậy, với cùng

mức độ hư hại của màng điện ly, lượng khí rò lớn hơn nhiều so với các trường hợp tương ứng ở áp suất khí quyển.



Hình 7. Sự thay đổi của lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly trong quá trình thử bền. Dòng hydro ở trạng thái bão hòa với lưu lượng 100 cm³/phút, lưu lượng khí ni-tơ (N₂) khô ở cực âm là 200 cm³/phút, và nhiệt độ pin nhiên liệu ở 90 °C

Hình 8 biểu diễn kết quả đo đạc OCV định kỳ trong quá trình thử bền. Trong cả 2 điều kiện áp suất, OCV giảm dần theo thời gian do sự gia tăng của lượng khí rò qua màng theo thời gian, nhưng với tốc độ khác nhau. Với điều kiện áp suất khí quyển, OCV giảm tuyến tính và tương quan với sự gia tăng của lượng khí rò ở cùng điều kiện được biểu diễn ở Hình 7.



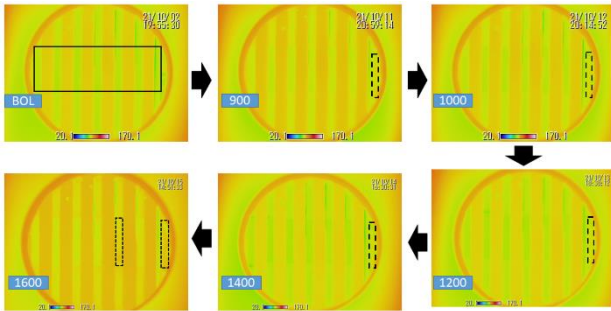
Hình 8. Sự thay đổi của hiệu điện thế không tải được kiểm tra định kỳ trong quá trình thử bền. Dòng hydro ở trạng thái bão hòa với lưu lượng 100 cm³/phút, lưu lượng không khí khô ở cực âm là 200 cm³/phút, và nhiệt độ pin nhiên liệu ở 90 °C

Từ khi bắt đầu đến sau 400 chu kỳ, OCV với độ chênh áp luôn lớn hơn so với trường hợp áp suất khí quyển, vì phân áp suất hydro lớn hơn. Tuy nhiên, sau 500 chu kỳ, OCV với độ chênh bắt đầu giảm nhanh hơn và nhỏ hơn so với các trường hợp ở áp suất khí quyển. Kết quả này một lần nữa xác nhận, sự xuất hiện của những hư hại nghiêm trọng trên màng điện ly sau 500 chu kỳ, đã được chỉ ra bởi lưu lượng khí rò ở Hình 7. Hay nói cách khác, OCV với độ chênh áp được thiết lập giữa cực dương và cực âm cũng là một công cụ đáng tin cậy để chuẩn đoán sự hư hại của màng điện ly. So với lưu lượng khí rò, OCV là chỉ số có thể được kiểm tra dễ dàng, nhanh hơn ở điều kiện hoạt động thực tế của pin nhiên liệu trong các ứng dụng.

3.3. Sự thay đổi nhiệt độ

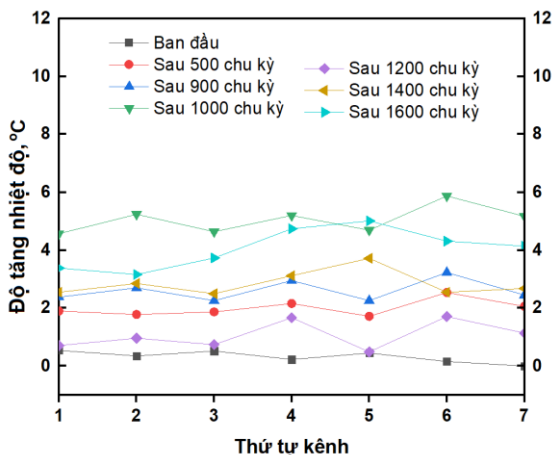
3.3.1. Ở áp suất khí quyển

Hình 9 là thể hiện một số ảnh nhiệt được kiểm tra định kỳ ở áp suất khí quyển và OCV của pin nhiên liệu. Ở trường hợp bắt đầu thí nghiệm (begin of life-BOL), nhiệt độ trung bình bề mặt của lớp GDL ở cực âm ở các kênh từ 1 đến 7 gần như đồng nhất. Nhiệt độ các kênh lớn hơn so với nhiệt độ của pin nhiên liệu do quá trình cháy của khí rò, với độ tăng nhiệt độ trung bình ở các kênh khoảng 0,6°C.



Hình 9. Những ảnh nhiệt bề mặt lớp phân chia khí cực dương của pin nhiên liệu. Dòng hydro ở trạng thái bão hòa với lưu lượng 100 cm³/phút, lưu lượng không khí khô ở cực âm là 200 cm³/phút, và nhiệt độ pin nhiên liệu ở 90°C

Sau 900 chu kỳ thay đổi RH của dòng khí hydro ở cực dương, sự phân bố nhiệt độ trên các kênh có sự không đồng nhất. Một điểm nóng xuất hiện ở kênh 7 (được làm rõ bởi hình chữ nhật trên Hình 9) với nhiệt độ 95°C (tăng 5°C so với nhiệt độ của pin). Lượng khí hydro rò qua màng tăng cục bộ tại 1 vị trí sẽ làm nồng độ khí hydro trong hỗn hợp với không khí ở cực âm tăng lên, và vì thế nhiệt lượng sinh ra từ quá trình cháy hỗn hợp hydro và o₂-xy sẽ càng lớn. Khi đó, mật độ dòng nhiệt sinh ra từ quá trình cháy lớn hơn khả năng tự làm mát của cấu trúc pin, thì nhiệt độ của lớp GDL tăng lên so với nhiệt độ của pin nhiên liệu [8] và hình thành điểm nóng trên ảnh nhiệt. Vì dòng không khí ở cực âm và dòng khí hydro ở cực dương ngược chiều nhau, nên kênh số 7 ở vị trí mà dòng không khí vào và dòng hydro ra khỏi pin nhiên liệu. Khi dòng hydro đột thu từ kênh số 7 vào đường thoát, áp suất tĩnh tại vị trí này lớn hơn so với các kênh khác và kết quả làm lượng khí hydro rò qua màng.



Hình 10. Độ gia tăng nhiệt độ bề mặt lớp phân chia khí cực âm của pin nhiên liệu ở áp suất khí quyển sau những chu kỳ thử bền khác nhau

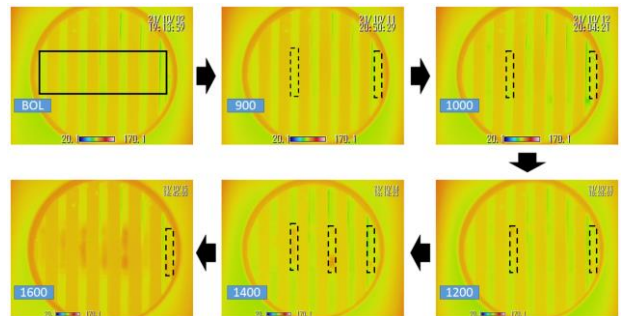
Khi tăng dần số chu kỳ sau khi điểm nóng xuất hiện ở kênh 7, nhiệt độ trung bình của các kênh có khuynh hướng tăng dần (Hình 10) vì tỷ lệ với việc tăng lượng khí rò theo thời gian đã được đề cập ở Hình 7. Tuy nhiên, nước ngưng tụ từ quá trình cháy và trong dòng hydro làm kín các vết nứt. Chính điều này đã khiến lượng khí rò thay đổi và dẫn đến sự thay đổi nhiệt độ trung bình các kênh không rõ ràng. Ví dụ, trường hợp sau 500 và 900 chu kỳ lại có độ tăng nhiệt độ lớn hơn so với trường hợp sau 1.200 chu kỳ.

Thêm vào đó, các kênh 5, 6 và 7 gần đầu vào của dòng không khí (tương ứng gần đầu ra của dòng khí hydro) xuất hiện các điểm nóng và độ tăng nhiệt độ trung bình cũng cao hơn các kênh còn lại. Điều này gợi ý rằng, khi áp suất hai cực của pin bằng nhau và ở áp suất khí quyển, lượng khí rò sẽ tăng lên chủ yếu thông qua các kênh này. Khi kết thúc thử bền (sau 1.600 chu kỳ), nhiệt độ tại các điểm nóng ở kênh 5 và 7 lần lượt là hơn 99°C và 98°C.

3.3.2. Với độ chênh áp suất 20 kPa giữa cực dương và cực âm

Vì lưu lượng khí hydro rò qua màng ứng với độ chênh áp 20 kPa lớn hơn so với trường hợp ở áp suất khí quyển, nên quá trình cháy của khí rò phát sinh nhiệt lượng lớn hơn. Khi bắt đầu thí nghiệm (BOL), độ tăng nhiệt độ trung bình ở các kênh khoảng 1,2°C (Hình 12).

Theo kết quả đo đạt lượng khí rò ở Mục 3.2, màng điện ly được đánh giá hư hại sau 500 chu kỳ. Tuy nhiên, các điểm nóng đã không xuất hiện cho đến sau sau 900 chu kỳ, thời điểm mà 2 điểm nóng xuất hiện ở kênh 3 và 7 (theo Hình 11), với nhiệt độ lần lượt là 95,5°C và 95°C. Điều này chỉ ra rằng, dù pin nhiên liệu hoạt động với màng điện ly bị hư hại và lượng khí rò vượt ngưỡng an toàn theo chuẩn [11], nhưng nhiệt lượng sinh ra từ quá trình cháy khí rò vẫn được truyền tải hiệu quả ra môi trường.

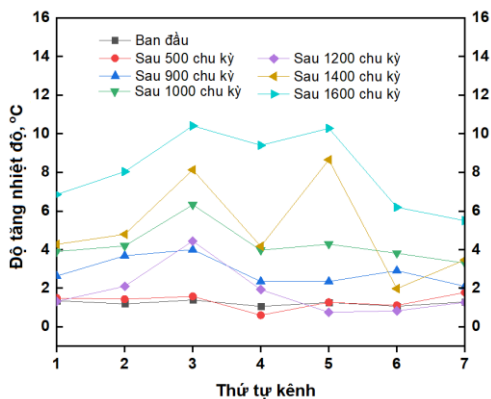


Hình 11. Những ảnh nhiệt bề mặt lớp phân chia khí cực dương của pin nhiên liệu. Dòng hydro ở trạng thái bão hòa với lưu lượng 100 cm³/phút, lưu lượng không khí khô ở cực âm là 200 cm³/phút, và nhiệt độ pin nhiên liệu ở 90°C

Khi tiếp tục tăng số chu kỳ, các điểm nóng xuất hiện ở nhiều vị trí hơn và nhiệt độ các điểm nóng cũng tăng lên. Sau 1.400 chu kỳ, điểm nóng xuất hiện ở ba kênh 3, 5 và 7. Nhiệt độ điểm nóng cao nhất ở kênh số 3 ở 106°C (tăng 16°C so với nhiệt độ của pin nhiên liệu). Vị trí các điểm nóng tiết lộ vị trí mà các hư hại nguy hiểm xuất hiện trên màng điện ly do các tác động cơ học và hóa học từ quá trình thử bền. Lượng khí rò qua màng điện ly không còn đồng nhất mà tăng lên cục bộ tại các vị trí xuất hiện vết nứt xuyên màng điện ly hoặc các điểm màng giảm độ dày một cách đáng kể. Sau khi kết thúc thử bền (sau 1.600 chu kỳ), nhiệt độ bề mặt của lớp

GDL ở tất cả các kênh đều cao hơn đáng kể so với nhiệt độ của pin nhiên ở 90°C, vì lượng khí hydro rò qua màng là rất lớn với hơn 777 mA/cm² (Hình 7). Với lưu lượng khí rò lớn hơn gần 52 lần so với ngưỡng hư hại của màng điện ly 15 mA/cm² [11], nhiệt độ điểm nóng được dự đoán sẽ tăng lên rất cao. Tuy nhiên, nhiệt độ cực đại của bề mặt GDL ghi nhận ở các kênh chỉ khoảng 106°C. Điều này có thể là nhờ tác dụng của lớp phân phối khí (GDL). Cụ thể, trong trường hợp màng bị hư hại, nhiệt lượng sinh ra từ quá trình cháy của các khí rò sẽ được dẫn nhanh chóng ra ngoài nhờ vào hệ số dẫn nhiệt cao của lớp GDL.

Với độ chênh áp 20 kPa, độ tăng nhiệt độ trung bình (Hình 12) ở các kênh cao hơn so với các trường hợp tương ứng ở áp suất khí quyển vì lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly lớn hơn. Và ở điều kiện áp suất này, thông qua kết quả ảnh nhiệt có thể kết luận rằng quá trình cháy đã xảy ra chủ yếu ở các kênh 3, 4 và 5, những nơi có độ gia tăng nhiệt độ trung bình cao hơn các kênh còn lại trong pin nhiên liệu.



Hình 12. Độ gia tăng nhiệt độ bề mặt lớp phân chia khí cực âm của pin nhiên liệu với độ chênh áp suất 20 kPa sau những chu kỳ thử bền khác nhau

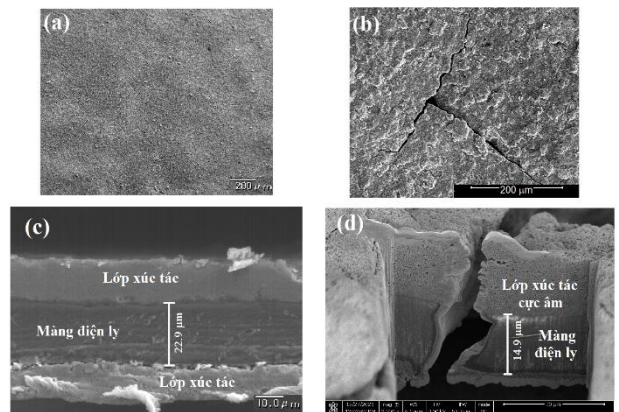
Cuối cùng, nhiệt độ đo đạt là của bề mặt của lớp phân phối khí ở cực âm. Trong khi, quá trình cháy xảy ra ở lớp xúc tác với sự có mặt của bạch kim (Hình 5b). Nhiệt trở dẫn nhiệt của màng điện ly và lớp xúc tác thấp hơn nhiệt trở dẫn nhiệt của lớp phân phối khí lần lượt gần 12 và 7 lần [12]. Do đó, trong thực tế, tại các điểm nóng, nhiệt độ màng điện ly chắc chắn lớn hơn so với nhiệt độ bề mặt của lớp phân phối khí ở cực âm trên các ảnh nhiệt, và có thể tiệm cận hoặc vượt qua nhiệt độ chuyển thủy tinh (glass transition temperature), vào khoảng 100-150°C [13]. Tại mức nhiệt độ này, màng điện ly trở nên mềm hơn và độ bền cơ học giảm mạnh. Đây được xem là một tác động góp phần đẩy nhanh sự phát triển của các hư hại trên màng điện ly tại các điểm nóng này.

3.4. Phân tích mẫu sau bài kiểm tra bền

Vì phần CCM ở các kênh số 2, 3 và 4 bị hư hại nặng khi tháo khỏi cell, chỉ còn phần kênh số 7 là nguyên vẹn và được xem xét dưới kính hiển vi kiểu quét. Tại vị trí xuất hiện điểm nóng trên ảnh nhiệt, một vết nứt nguy hiểm xuất hiện dưới kính hiển vi điện tử quét, được thể hiện ở Hình 13b. Vết nứt rất nghiêm trọng khi so với bề mặt của CCM trước khi thử bền ở Hình 13a. Đây là một hư hại cơ học điển hình gây nên bởi sự thay đổi mang tính chu kỳ của độ ẩm màng điện ly.

Để xác nhận vết nứt này có tạo ra lỗ rò xuyên qua màng hay không, chùm ion năng lượng cao (Focused ion beam-FIB) sẽ được sử dụng để tạo mặt cắt tại vết nứt này. So với mặt cắt của CCM còn nguyên vẹn ở Hình 13c, có thể thấy vết nứt đã phát triển xuyên màng điện ly, tạo nên lỗ rò có kích thước đáng kể ở Hình 13d. Điều này minh chứng rằng màng điện ly đã không thể ngăn chặn sự tiếp xúc trực tiếp giữa khí hydro và không khí ở hai cực của pin nhiên liệu. Kết quả, lượng khí hydro rò qua màng điện ly tăng lên đáng kể thông qua vết nứt này, và đã gây nên phản ứng cháy ở mức lớn, nhiệt lượng sinh ra truyền sang lớp chia khí làm tăng nhiệt độ cục bộ, tạo thành điểm nóng trên ảnh nhiệt ở Hình 9 và Hình 11.

Thêm vào đó, chiều dày màng điện ly đã giảm đáng kể từ khoảng 23 μm trước khi thử bền (Hình 13c) xuống khoảng 15 μm sau thử bền (Hình 13d). Kết quả này là minh chứng cho tác động hóa học lên màng điện ly. Cụ thể, các gốc tự do •OH, •OOH, •H sinh ra khi pin nhiên liệu được giữ ở OCV trong bài thử bền hiện tại đã tấn công vào cấu trúc của màng điện ly cả ở mạch chính và mạch nhánh [3, 14]. Kết quả làm màng điện ly bị hụt khối, và giảm chiều dày. Màng điện ly mỏng đi không những làm tăng lượng khí rò qua màng điện ly, mà còn rút ngắn thời gian các vết nứt phát triển xuyên qua màng. Thêm vào đó, chiều dày lớp xúc tác ở cực dương mỏng hơn rất nhiều so với cực âm. Kết quả này cho thấy các gốc tự do hình thành chủ yếu ở cực dương. Các gốc tự do này không những tấn công màng điện ly, mà còn làm giảm lượng chất truyền dẫn proton (có cấu tạo tương tự màng điện ly) có trong lớp xúc tác ở cực dương.



Hình 13. Hình ảnh được chụp dưới kính hiển vi điện tử quét: a- Bề mặt CCM trước khi thử bền, b- Vết nứt trên bề mặt CCM sau khi thử bền ở kênh 7, c- Mặt cắt CCM còn nguyên vẹn trước khi thử bền, d- Mặt cắt tại vết nứt ở hình b

4. Kết luận

Từ những phân tích kết quả thực nghiệm thu được, một số kết luận chính được rút ra như sau:

Thứ nhất, trong quá trình thử bền, màng điện ly chịu tác động đồng thời về mặt cơ học gây nên bởi các ứng suất dư hình thành khi màng thay đổi lượng nước, và về mặt hóa học gây nên bởi các gốc tự do hình thành ở OCV. Kết quả là màng điện ly hư hại nhanh chóng chỉ sau 500 chu kỳ (gần 42 giờ thử bền) thông qua 2 chỉ số quan trọng là lưu lượng khí rò và OCV.

Thứ hai, nhờ vào phân tích ảnh nhiệt, đặc biệt các trường hợp với độ chênh áp suất 20 kPa giữa cực dương và cực âm, những vị trí hư hại chính của màng điện ly trong quá trình thử bền được tiết lộ thông qua vị trí các điểm nóng.

Thứ ba, ngưỡng hư hại của màng điện ly 15 mA/cm² không thể tạo nên các điểm nóng. Hay nói cách khác, cấu trúc của pin nhiên liệu vẫn có thể giúp phân tán lượng nhiệt sinh ra từ quá trình cháy ứng với lưu lượng khí rò này, đảm bảo sự an toàn của pin nhiên liệu.

Và cuối cùng, đến cuối quá trình thử bền, màng điện ly bị hư hại nghiêm trọng, làm tăng lưu lượng khí hydro rò qua màng lên đáng kể (777 mA/cm² với độ chênh áp 20 kPa). Tuy nhiên, nhiệt độ tối đa điểm nóng tương ứng chỉ ghi nhận ở 106°C. Điều này chứng tỏ vai trò vô cùng quan trọng của lớp phân phối khí trong việc ngăn chặn quá trình cháy xảy ra ở mức sự cố nguy hiểm, gây mất an toàn trong pin nhiên liệu. Vì thế, trong khâu thiết kế và lắp ráp cụm pin nhiên liệu, bề mặt các lớp tiếp xúc phải được phủ hoàn toàn bởi lớp phân phối khí (GDL).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Drew Dorian, Mihir Maddireddy, “2022 Toyota Mirai”, *Car and Driver*, 2022. <https://www.caranddriver.com/toyota/mirai>. Truy cập vào ngày 31 tháng 1 năm 2022
- [2] Toyota Santa Monica, “Where to Find and How to Fuel the 2021 Toyota Mirai”, *Toyota Santa Monica*, 2021. <https://www.toyotasantamonica.com/blog/2021/june/29/where-to-find-and-how-to-fuel-the-2021-toyota-mirai.htm#:~:text=The%20hydrogen%20tank%20holds%20about,the%20pump%20quick%20and%20efficient>. Truy cập vào ngày 31 tháng 1 năm 2022
- [3] Ngô Phi Mạnh, Dương Đình Nghĩa, Bùi Viết Cường. “Những tiềm năng Và thách thức của phương tiện Giao thông sử dụng Pin Nhiên liệu Hydro”. *Tạp Chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, vol. 19, No. 3, 2021, tr 12-22, <https://jst-ud.vn/jst-ud/article/view/7375>. <https://www.britannica.com/technology/energy-conversion/Internal-combustion-engines>
- [4] Nils Arnold, “Hydrogen fuel cars: everything you need to know”, *BMW*, 2020. <https://www.bmw.com/en/innovation/how-hydrogen-fuel-cell-cars-work.html>. Truy cập vào ngày 31 tháng 1 năm 2022.
- [5] Min-Kyu Song, Young-Taek Kim, James M Fenton, H.Russell Kunz, Hee-Woo Rhee, “Chemically-modified Nafion®/poly(vinylidene fluoride) blend ionomers for proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 2003, Volume 117, Issues 1–2, Pages 14-21
- [6] M.R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager, B.E. Conway, J. O’M. Bockris, in: E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), “Comprehensive Treatise of Electrochemistry, vol. 7”, *Plenum Press*, New York, 1983, p.301.
- [7] Stanic, Vesna & Hoberecht, Mark. “Mechanism of Pinhole Formation in Membrane Electrode Assemblies for PEM Fuel Cells”. *Proceedings - Electrochemical Society*, 2004, Volume 21, Pages 391-401.
- [8] Hiroyuki Gunji, Mika Eguchi, Fumiaki Sekine, Yasuyuki Tsutsumi, “Gas-leak-induced pinhole formation at polymer electrolyte membrane fuel cell electrode edges”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 1, 2017, Pages 562-574
- [9] Lakshmanan, Balasubramanian & Huang, Wayne & Olmeijer, David & Weidner, John, “Polyetheretherketone Membranes for Elevated Temperature PEMFCs”. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2003, 6 (12), A282-A285.
- [10] Brown, Theodore L, and H E. LeMay. *Chemistry: The Central Science*. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall, 1988
- [11] A. B. LaConti, M. Hamdan, and R. C. McDonald, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, Vol. 3*, W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger, Editors, Wiley, New York, 2003.
- [12] Khandelwal M, Mench MM. “Direct measurement of throughplane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials”. *J Power Sources*, 2006, Volume 161, Issue 2, pages 1106-1115.
- [13] Sumit Kundu, Leonardo C. Simon, Michael Fowler, Stephen Grot, “Mechanical properties of Nafion™ electrolyte membranes under hydrated conditions”, *Polymer*, 2005, Volume 46, Issue 25, Pages 11707-11715.
- [14] Lorenz Gubler, Sindy M. Dockheer, and Willem H. Koppenol, “Radical (HO•, H• and HOO•) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158 (7), B755-B769.