

# NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN ĐỘ BỀN MÀNG ĐIỆN LY TRONG PIN NHIÊN LIỆU Ở ĐIỀU KIỆN THỬ BỀN HỖN HỢP CƠ – HÓA HỌC

## INVESTIGATION ON THE EFFECTS OF TEMPERATURE ON THE MEMBRANE DURABILITY IN THE POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELLS UNDER COMBINED CHEMICAL AND MECHANICAL STRESS TEST

Ngô Phi Mạnh<sup>1,2\*</sup>, Kohei Ito<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

<sup>2</sup>Trường Đại học Kyushu, Nhật Bản

\*Tác giả liên hệ: manhnghuyen4188@gmail.com; npmanh@dut.udn.vn

(Nhận bài: 17/7/2022; Chấp nhận đăng: 27/8/2022)

**Tóm tắt** - Bài báo làm rõ ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ bền của màng điện ly trong pin nhiên liệu. Màng điện ly Nafion NR211 sau khi được phun tạo các lớp xúc tác sẽ được lắp vào một tế bào nhiên liệu được thiết kế với một ô kính có hệ số xuyên qua cao ở cực âm. Màng được thử bền bằng cách thay đổi độ ẩm tương đối dòng khí hydro theo chu kỳ ở điều kiện không tải, ở 80 và 90°C. Dưới tác động đồng thời của hai cơ chế cơ học và hóa học, màng hư hại sau 500 chu kỳ ở hai nhiệt độ. Các điểm nóng trên ảnh nhiệt được chụp bởi camera hồng ngoại ở cực âm xuất hiện trùng với thời điểm hư hại của màng điện ly ở 80°C. Trong khi, các điểm nóng xuất hiện sau 900 chu kỳ ở 90°C. Độ ẩm cao hơn ở 90°C đã kìm hãm tốc độ hư hại của màng. Các vết nứt và một lỗ rò lớn được phát hiện trên màng điện ly bởi kính hiển vi điện tử quét tại các vị trí xuất hiện điểm nóng.

**Từ khóa** - Pin nhiên liệu; bài thử bền màng điện ly; lưu lượng khí rò; hiệu điện thế không tải; ảnh nhiệt.

### 1. Tổng quan

Pin nhiên liệu hydro được xem là một nguồn cung động lực thay thế đầy khả thi cho động cơ đốt trong trong các phương tiện giao thông vận tải. Việc thúc đẩy sử dụng khí hydro xanh được sản xuất từ các dạng năng lượng tái tạo, và công nghệ pin nhiên liệu sẽ là giải pháp nhằm giảm sự lệ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch và đạt được mục tiêu cắt giảm phát thải về không trước năm 2050.

Vào năm 1955, pin nhiên liệu sử dụng màng điện ly polymer đã được sáng chế bởi Grubb và Niedrach [1]. Ứng dụng đầu tiên của pin nhiên liệu màng điện ly polymer là cung cấp điện cho các tàu vũ trụ Nasa, Mỹ. Loại pin nhiên liệu này có khả năng hoạt động ở nhiệt độ thấp (60-90°C) hơn so với các loại pin nhiên liệu khác. Do đó, chúng đặc biệt phù hợp với ứng dụng trong lĩnh vực giao thông vận tải, vốn yêu cầu thời gian khởi động ngắn, và thay đổi tải linh hoạt. Ban đầu, màng điện ly kiểu hydrocarbon-based polymer được sử dụng, nhưng vì độ bền kém nên tuổi thọ chỉ được vài trăm giờ. Đến khi, màng điện ly kiểu perfluorosulfonic acid (PFSA) có độ bền hóa học và cơ học cao hơn được sáng chế bởi DuPont vào năm 1966 [1], kỹ thuật ứng dụng loại pin nhiên liệu sử dụng màng điện ly polymer vào thương mại được mở ra.

Bên cạnh trở ngại về giá cả, độ bền của các thành phần

**Abstract** - The paper aims to elucidate the effects of temperature on the membrane durability in the polymer electrolyte membrane fuel cells. Catalyst coated membranes that embed membrane Nafion NR211 are subjected to the relative humidity cycling test under the OCV condition at 80 and 90°C in a visualization cell, which is designed with a high transmittance glass at the cathode side. Under the simultaneous impact of the chemical and mechanical mechanisms, membranes fail quickly after enduring 500 relative humidity cycles in both temperatures. At 80°C, the emergence of a hotspot, which is captured by an infrared camera at the cathode side, is in accordance with the membrane collapse. Meanwhile, the hotspot appears slower after 900 RH cycles at 90°C. A higher water content at 90°C suppresses the membrane's deterioration. Moreover, scanning electron microscope images demonstrate a pinhole and micro-cracks appearing at hotspot locations.

**Key words** - PEM fuel cells; membrane durability test; open circuit voltage; hydrogen crossover rate; infrared images.

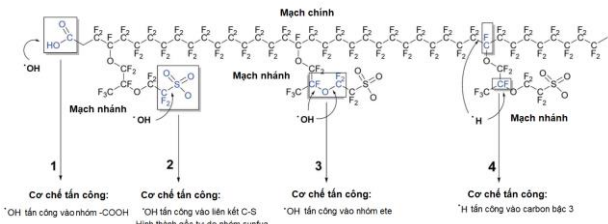
pin nhiên liệu, đặc biệt là màng điện ly, vẫn đang là trở ngại lớn để thương mại hóa thành công xe chạy pin nhiên liệu. Màng điện ly trong các xe chạy pin nhiên liệu thường rất mỏng (<25 μm). Trong quá trình vận hành màng điện ly bị tác động đồng thời về mặt hóa học và cơ học, theo thời gian sẽ gây ra các hư hại như các vết nứt, và hiện tượng màng bị mỏng đi. Mục tiêu tuổi thọ mà màng điện ly cần đáp ứng để các phương tiện sử dụng pin nhiên liệu có thể thay thế động cơ đốt trong là 8000 giờ [2]. Để có thể hoàn thành mục tiêu này, các cơ chế tác động lên màng điện ly cần được nghiên cứu kỹ, từ đó đề xuất các biện pháp cải tiến nhằm tăng tuổi thọ của màng điện ly, cũng như phát triển các công cụ chuẩn đoán đáng tin cậy về mức độ hư hại của màng điện ly.

Về mặt hóa học, các gốc tự do ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OOH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ) được hình thành trong quá trình hoạt động của pin nhiên liệu sẽ tấn công vào cấu trúc của màng điện ly cả ở mạch chính, mạch nhánh và phần truyền dẫn proton. Hình 1 mô tả bốn cơ chế phá hủy vào cấu trúc màng điện ly của gốc tự do  $\cdot\text{OH}$  được đề xuất bởi Zaton và các đồng nghiệp [3]. Kết quả là chiều dày của màng điện ly giảm đi đáng kể, làm tăng lượng khí rò qua màng, tăng điện trở truyền dẫn proton, giảm hiệu quả hoạt động và sự an toàn của pin nhiên liệu. Về mặt tác động cơ học, khi nhiệt độ và độ ẩm của màng điện ly thay đổi, các ứng suất dư (kéo và nén) được sinh ra. Tuy độ lớn

<sup>1</sup> The University of Danang - University of Science and Technology (Ngo Phi Manh)

<sup>2</sup> Kyushu University, Japan (Ngo Phi Manh, Kohei Ito)

của các ứng suất dư này không thể làm hư hại màng điện ly một cách nhanh chóng, nhưng chúng đóng vai trò như ứng suất môi và sẽ làm hư hại màng điện ly về mặt cơ học theo thời gian. Các hư hại cơ học đặc trưng là các vết nứt, và sự phân lớp giữa màng điện ly với các lớp xúc tác.



**Hình 1.** Bốn cơ chế phá hủy cấu trúc của màng điện ly dưới tác động của gốc hydroxyl \*OH [3]

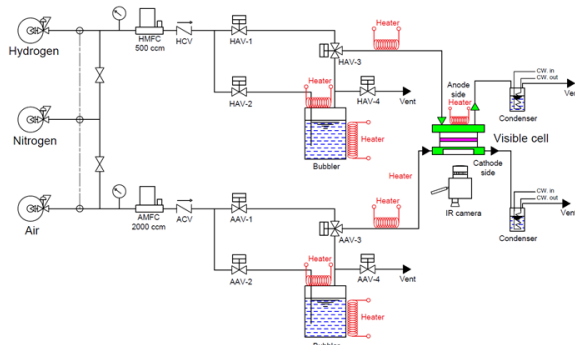
Bên cạnh hai cơ chế kể trên, khi lượng khí rò qua màng điện ly tăng lên tại các vết nứt hay tại vị trí mà chiều dày của màng bị giảm đi, phản ứng cháy giữa khí hydro và ô-xi sẽ được kích hoạt ở lớp xúc tác, nơi có mặt của chất xúc tác mạnh (như bạch kim). Tùy vào lượng khí rò và cấu trúc của pin nhiên liệu, nhiệt lượng sinh ra từ phản ứng cháy có thể đốt nóng và phá hủy ngay lập tức màng điện ly, hậu quả là pin nhiên liệu mất khả năng hoạt động [4, 5] và có thể gây mất an toàn cho cả cụm pin nhiên liệu.

Trên thế giới, có rất nhiều nghiên cứu chỉ tập trung vào một cơ chế tác động đến màng điện ly. Tuy nhiên, trong thực tế hoạt động của pin nhiên liệu ứng dụng trong các phương tiện giao thông, các cơ chế này tác động đồng thời lên màng điện ly. Thêm vào đó, pin nhiên liệu hydro ứng dụng trong xe hơi vận hành ở nhiệt độ dưới 80°C. Nhiệt độ làm việc thấp là ưu điểm vì thời gian khởi động nhanh (gần như xe xăng, dầu), nhưng làm mát lại kém hiệu quả vì độ chênh nhiệt với môi trường nhỏ, dẫn đến kích thước bộ tản nhiệt lớn. Do đó, một trong những mục tiêu cải tiến của xe chạy pin nhiên liệu là nâng cao nhiệt độ làm việc. Tuy nhiên, khi nhiệt độ vận hành tiệm cận nhiệt độ chuyển dịch rắn-lỏng của màng điện ly ( $T_g = 100 - 150^\circ\text{C}$  [6]), thì độ bền cơ học của màng điện ly giảm đáng kể. Bên cạnh đó, khi màng điện ly bị hư hại bởi các tác nhân cơ học và hóa học, lượng khí rò qua màng điện ly sẽ tăng lên, tạo nên hỗn hợp cháy giữa hydro và không khí. Phản ứng cháy sẽ dễ dàng được kích hoạt dù với nồng độ hydro rất thấp trong hỗn hợp vì sự có mặt của chất xúc tác mạnh bạch kim trong lớp xúc tác. Nhiệt lượng sinh ra từ quá trình cháy có thể gia nhiệt cho màng điện ly đến nhiệt độ nóng chảy, hoặc nhiệt độ tự bốc cháy, và kết quả tạo ra hư hại nghiêm trọng cho pin nhiên liệu hoặc cho cả cụm pin. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả muốn khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ bền màng điện ly ở nhiệt độ vận hành 80°C và nhiệt độ cao hơn 90°C (gần với  $T_g$ ) trong bài thử bền màng điện ly kết hợp hai cơ chế cơ học và hóa học. Cụ thể, độ ẩm tương đối (RH, %) của dòng khí hydro ở cực dương của pin nhiên liệu được không chế thay đổi theo chu kỳ giữa hai trạng thái 0 và 100%, ở hai nhiệt độ 80 và 90°C, và pin được giữ ở điều kiện không tải (OCV). Mức độ hư hại của màng điện ly được đánh giá thông qua lưu lượng khí rò và hiệu điện thế không tải. Đồng thời, hiện tượng cháy của hỗn hợp khí rò qua màng điện ly được kiểm tra nhờ phương pháp phân tích ảnh hồng ngoại. Cuối cùng, mức độ hư hại của màng điện ly được xem xét trực tiếp nhờ kính hiển vi điện tử quét sau khi kết thúc thử bền.

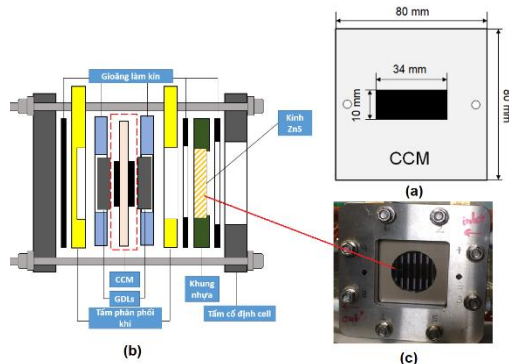
**2. Thực nghiệm**

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

Hình 2 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.



**Hình 2.** Sơ đồ nguyên lý hệ thống thiết bị thử bền màng điện ly pin nhiên liệu



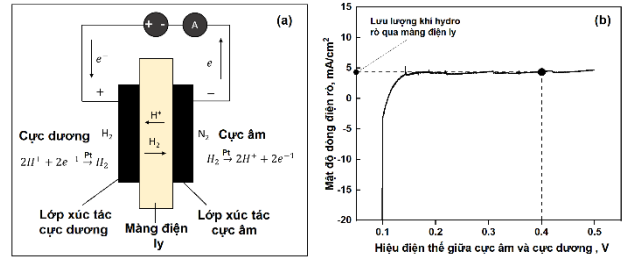
**Hình 3.** Cấu tạo pin nhiên liệu: (a) Màng điện ly được phủ lớp xúc tác (CCM); (b) Hình minh họa mặt cắt của pin nhiên liệu; và (c) Hình thực tế cực âm của pin nhiên liệu

Màng điện ly Nafion NR211 (dày 25  $\mu\text{m}$ ) có kích thước 80x80 mm, được phun phủ lớp xúc tác để tạo nên diện tích phản ứng (CCM) có kích thước 10x34 mm nằm ở tâm của màng (Hình 3a). Lượng bạch kim trong chất xúc tác ở 2 cực bằng nhau 0,17 mg (hoặc 0,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ). 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  $\mu\text{m}$ , Sigracet 34BC), 2 tấm có các kênh chia khí hydro và không khí (flow field plate), và ngoài cùng là các tấm kẹp cố định (Hình 3b). Đặc biệt, trên phần tấm kẹp phía cực dương 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 3c là mặt trước của cực dương pin nhiên liệu. Cell này sẽ được kết nối vào hệ thống thiết bị bên trên (Hình 2) để tiến hành thực nghiệm.

**2.2. Bài kiểm tra bền màng điện ly**

Độ ẩm tương đối (relative humidity-RH) của dòng 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 2, ở điều kiện không tải. Trong khi đó, độ ẩm tương đối của không khí ở cực âm được giữ ở trạng thái khô (bằng cách đóng van AAV-2 trên Hình 2) 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. Hiệu điện thế không tải và điện trở màng điện ly được đo bằng thiết bị HFR (Tsuruga, 3566), và dữ liệu được thu thập mỗi giây bằng máy ghi dữ liệu (Graphtec Corporation, GL840).

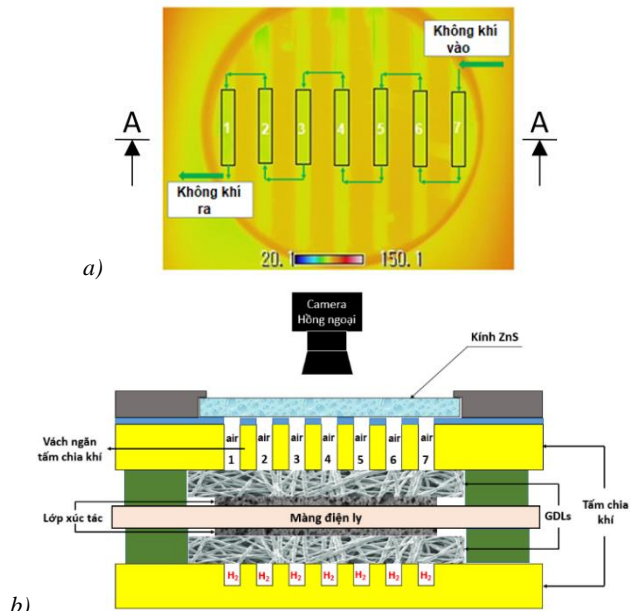
nhỏ so với ứng suất dư sinh ra bởi tác động cơ học trong quá trình thử bền (ở mức MPa), nên sẽ không gây ra tác động cơ học làm hư hại màng điện ly. Độ chênh áp này được lựa chọn căn cứ vào quy trình thử bền của DOE [7], giúp phát hiện sự có mặt sớm của các vết nứt nghiêm trọng trên màng điện ly.



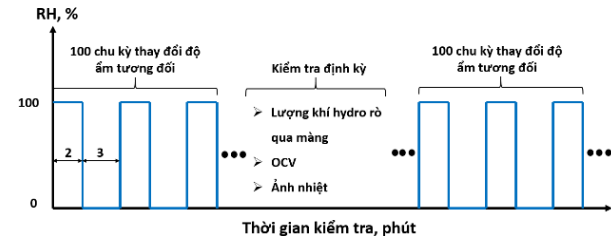
**Hình 5.** (a) Nguyên lý đo đặc lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly theo phương pháp điện hóa LSV (linear sweep voltammetry); và (b) mô tả cách xác định lưu lượng khí rò

**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 điều kiện không tải, 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 6.** Ảnh nhiệt phía cực âm của pin nhiên liệu (a) và hình minh họa mặt cắt A-A của pin nhiên liệu (b). GDLs là các lớp phân chia khí ở cực âm và cực dương của pin nhiên liệu. Air là không khí được cấp vào cực âm của pin nhiên liệu



**Hình 4.** Quy trình thử bền màng điện ly

Sau mỗi 100 chu kỳ (từ đầu đến sau 1000 chu kỳ) và sau mỗi 200 chu kỳ (từ sau 1000 chu kỳ đến kết thúc thử bền ở 90°C), 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 đặc OCV, một camera hồng ngoại được sử dụng để ghi lại phân bố nhiệt độ bề mặt lớp phân chia khí phía cực âm. Quy trình thử bền màng điện ly được thể hiện trên Hình 4.

**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**

Màng điện ly có vai trò phân chia không khí ở cực âm và khí hydro ở cực dương. Khi màng điện ly bị hư hại, lưu lượng khí rò qua màng sẽ tăng lên. Do đó, lưu lượng khí rò qua màng là một đại lượng quan trọng và trực tiếp dùng để đánh giá mức độ hư hại của màng điện ly. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả sử dụng phương pháp điện hóa LSV (linear sweep voltammetry) nhằm xác định lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly trong quá trình thử bền. Một hệ thống thiết bị điện hóa (SP300, BioLogic Science Instruments) được sử dụng. Hiệu điện thế đặt vào 2 cực của pin tăng tuyến tính từ 0,05 V đến 0,5 V, với tốc độ tăng hiệu điện thế 0,5 mV/s. Hình 5a mô tả nguyên lý xác định lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly theo phương pháp LSV. Khí hydro rò từ cực dương qua màng điện ly sang cực âm sẽ được ô-xy hóa dưới tác dụng của chất xúc tác Bạch kim (Pt), các electron tách ra và di chuyển sang cực dương do có sự chênh lệch hiệu điện thế tạo nên dòng điện. Hiệu điện thế cực đại 0,5 V sẽ đảm bảo các phân tử khí hydro rò qua màng điện ly sẽ bị ô-xy hóa hoàn toàn ở lớp tiếp xúc cực âm. Mật độ dòng điện (mA/cm<sup>2</sup>) được trích xuất tại hiệu điện thế 0,4 V (Hình 5b) tương ứng với lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly. Đại lượng này được kiểm tra ở hai điều kiện áp suất: (a) Ở áp suất khí quyển ở cả 2 cực của pin, và (b) với độ chênh áp 20 kPa giữa cực dương và cực âm. Vì độ chênh áp 20 kPa này rất

Hình 6a là một ảnh nhiệt đặc trưng, được chụp với màng điện ly còn ở trạng thái tốt (trước khi bắt đầu thử bền). Phần điện 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 6b 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, nhóm tác giả tập trung vào khảo sát phân bố nhiệt độ của bề mặt lớp

phân phối khí ở 7 kênh (Hình 6a), nơi xảy ra quá trình cháy của hỗn hợp khí rô.

### 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 pin nhiên liệu. 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 (Helios Nanolab 600i, FEI).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Sự thay đổi điện trở màng điện ly và hiệu điện thế không tải trong quá trình thử bền

Hình 7 và 8 thể hiện sự dao động của điện trở màng điện ly theo thời gian thử bền. Sự dao động của điện trở là minh chứng cho sự thay đổi độ ẩm của màng điện ly gây nên bởi sự thay đổi mang tính chu kỳ khi độ ẩm tương đối dòng khí hydro ở cực dương. Độ ẩm của màng điện ly dao động xung quanh một giá trị trung bình. Khi độ ẩm lớn hơn giá trị trung bình này, màng giãn nở, và sinh ra ứng suất nén ( $\sigma > 0$ ). Khi độ ẩm nhỏ hơn giá trị trung bình, màng co lại, và ứng suất kéo được hình thành ( $\sigma < 0$ ). Sự thay đổi theo chu kỳ của ứng suất kéo và nén là tác nhân cơ học làm hư hại màng điện ly. Trong cơ chế cơ học, độ chênh ứng suất dư ( $\Delta\sigma$ ) được xem là thông số quan trọng để xem xét mức độ gây ra hư hại cơ học trên màng điện ly.

Để tính toán ứng suất dư trong màng điện ly, hệ số giãn nở màng điện ly theo độ ẩm cần được xác định. Trình tự tính toán ứng suất dư hình thành trong màng điện ly được tiến hành theo các bước sau:

Bước 1: Thiết lập mối quan hệ giữa độ ẩm tương đối dòng khí RH (%) và điện trở màng điện ly R (m $\Omega$ ) bằng thực nghiệm.

Bước 2: Từ số liệu điện trở màng điện ly ở Hình 7 và 8, mối quan hệ giữa điện trở R và độ ẩm tương đối dòng khí hydro được xây dựng dựa vào công thức thực nghiệm ở bước 1.

Bước 3: Độ ẩm thực của màng điện ly  $\lambda$  (mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/SO<sub>3</sub>H) được tính dựa theo độ ẩm tương đối RH (%) đã xác định ở bước 2 bằng cách sử dụng công thức thực nghiệm sau [8]:

$$\lambda = 0,043 + 17,8 \frac{RH}{100} - 0,3985 \left(\frac{RH}{100}\right)^2 + 0,36 \left(\frac{RH}{100}\right)^3 \quad (1)$$

Bước 4: Tính toán độ ẩm trung bình của màng điện ly  $\lambda_{TB}$  từ số liệu đã tính ở bước 3.

Bước 5: Tính toán hệ số thay đổi kích thước màng điện ly theo độ ẩm bằng công thức thực nghiệm sau [9]:

$$\varepsilon = \beta_{swe}(\lambda_i - \lambda_{TB}) \quad (2)$$

với  $\beta_{swe} \approx 0.009$  là hệ số giãn nở theo độ ẩm màng điện ly;  $\lambda_i$  và  $\lambda_{TB}$  lần lượt là độ ẩm tức thời trong quá trình thử bền và độ ẩm trung bình của màng điện ly (mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/SO<sub>3</sub>H).

Bước 6: Ứng suất dư phát sinh trong màng điện ly được tính theo công thức:

$$\sigma = \varepsilon \bar{E} \quad (3)$$

với  $\bar{E}$  (Mpa) là module ứng suất Young của màng điện ly Nafion NR211. Giá trị này thay đổi theo độ ẩm và nhiệt độ màng điện ly.  $\bar{E} = 100$  Mpa ở 80°C và  $\bar{E} = 87,5$  Mpa ở 90°C [7].

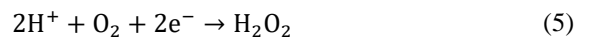
Bước 7: Tính toán độ chênh ứng suất dư,  $\Delta\sigma$  (Mpa), theo công thức:

$$\Delta\sigma = \bar{\sigma}_{max} - \bar{\sigma}_{min} \quad (4)$$

Với  $\bar{\sigma}_{max}$  là trung bình của các ứng suất nén lớn nhất (MPa), và  $\bar{\sigma}_{min}$  là trung bình của các ứng suất kéo nhỏ nhất (MPa).

Từ kết quả tính toán, độ ẩm trung bình của màng điện ly ở 90°C là 9,3 mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/SO<sub>3</sub>H cao hơn so với 6,0 mol<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/SO<sub>3</sub>H ở 80°C. Phân áp suất bão hòa của hơi nước ( $p_s(T)$ ) trong dòng khí hydro ở cực dương tỷ lệ thuận với nhiệt độ, và có giá trị lần lượt là 47,5 và 70,5 kPa ở 80 và 90°C. Điều này lý giải cho việc màng điện ly được làm ẩm tốt hơn ở 90°C khi độ ẩm tương đối dòng khí hydro đạt 100%. Do đó, kết quả tính toán này là hợp lý. Khi màng điện ly ở độ ẩm cao hơn, dù sự thay đổi nhỏ của độ ẩm màng cũng sẽ dẫn tới việc sinh ra ứng suất lớn. Do đó, độ chênh ứng suất ở nhiệt độ 90°C là 11,4 MPa, cao hơn so với trường hợp ở nhiệt độ 80°C với 8,45 MPa. Như vậy, màng điện ly chịu tác động cơ học mạnh hơn ở 90°C.

Về tác động hóa học, việc hình thành các gốc tự do ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OOH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ) phụ thuộc vào sự có mặt của hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [3] và tạp chất trong màng điện ly có chứa các cation kim loại như Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>... H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> có thể hình thành cả ở cực dương và cực âm của pin nhiên liệu với sự có mặt của chất xúc tác. Cường độ hình thành H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> càng lớn khi lưu lượng khí rô càng lớn, và hiệu điện thế càng thấp. Vì trong bài thử bền, hiệu điện thế của pin ở trạng thái không tải, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> chủ yếu hình thành ở cực dương, nơi có điện thế gần bằng 0. Khí ô-xy (trong không khí) ở cực âm khuếch tán qua màng điện ly sang cực dương và bị khử hình thành H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dưới xúc tác của Bạch kim theo công thức 5 [10]:



Tốc độ hình thành H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\dot{R}_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{An}}$ , mol/s) phụ thuộc vào lưu lượng khí ô-xy rô qua màng ( $\dot{J}_{\text{O}_2}$ , mol/s) và hệ số chuyển đổi ô-xy thành H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) ở công thức 6 [11]:

$$\dot{R}_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{An}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}_2} \dot{J}_{\text{O}_2} \quad (6)$$

với hệ số chuyển đổi  $\chi_{\text{H}_2\text{O}_2}$  được tính theo công thức 7. Hệ số này tăng khi độ ẩm màng điện ly giảm (hoặc giảm RH).

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2081 - 0,1208 \times \frac{RH}{100} - 0,072 \times \left(\frac{RH}{100}\right)^2 - 2,132 \times 10^{-14} \left(\frac{RH}{100}\right)^3 \quad (7)$$

Lưu lượng khí ô-xy rô qua màng được tính theo công thức Fick:

$$\dot{J}_{\text{O}_2} = D_{\text{O}_2-PEM} \frac{p_{\text{O}_2, \text{Ca}}}{H_{\text{O}_2- \text{màng}} L_{\text{Màng}}} \quad (8)$$

với  $D_{\text{O}_2-PEM} = 2,88 \times 10^{-6} \exp(2933 \times (\frac{1}{313} - \frac{1}{T}))$  (cm<sup>2</sup>/s) là hệ số khuếch tán khí ô-xy qua màng điện ly [12], T (°C);  $p_{\text{O}_2, \text{Ca}} = 0,21$  (atm) là phân áp suất ô-xy trong không khí khô ở cực âm;  $L_{\text{Màng}} = 25$  (cm) là chiều dày màng điện ly;  $H_{\text{O}_2- \text{màng}} = 201615$  (atm  $\times$  cm<sup>3</sup>/mol) là hằng số Henry's của khí ô-xy khuếch tán vào màng điện ly [13].

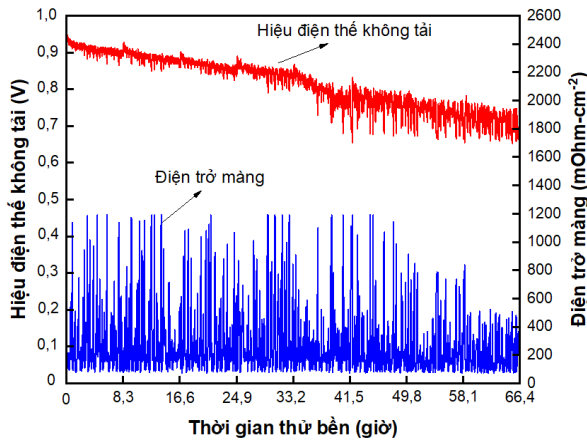
Bảng 1 tổng hợp kết quả tính toán tốc độ hình thành

$H_2O_2$  ở cực dương của pin nhiên trong bài thử bền ở 80 và 90°C. Có thể thấy rằng, tốc độ hình thành  $H_2O_2$  ở 90°C nhanh hơn so với ở nhiệt độ 80°C, và khi dòng khí ở trạng thái khô tốc độ hình thành  $H_2O_2$  cũng nhanh hơn.

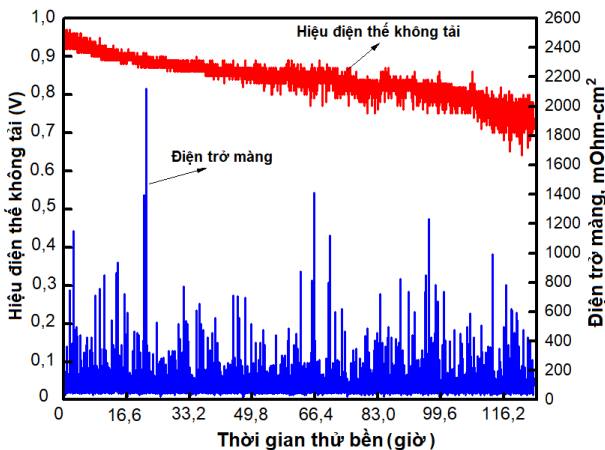
**Bảng 1.** Kết quả tính toán tốc độ hình thành  $H_2O_2$  ở cực dương của pin nhiên liệu trong quá trình thử bền ở 80 và 90°C

Thông số	80°C		90°C	
	0%RH	100%RH	0%RH	100%RH
$\chi_{H_2O_2}$	0,2081	0,0153	0,2081	0,0153
$\dot{J}_{O_2}$ (mol/s)	$3,48 \times 10^{-9}$	$3,48 \times 10^{-9}$	$4,15 \times 10^{-9}$	$4,15 \times 10^{-9}$
$\dot{R}_{H_2O_2,An}$ (mol/s)	$7,24 \times 10^{-10}$	$5,26 \times 10^{-11}$	$8,64 \times 10^{-10}$	$6,36 \times 10^{-11}$

Từ các tính toán ứng suất dư và tốc độ hình thành  $H_2O_2$  bên trên, các tác động cơ học và hóa học lên màng điện ly mạnh hơn ở nhiệt độ 90°C.



**Hình 7.** 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  $100 \text{ cm}^3/\text{phút}$ ; và lưu lượng không khí khô ở cực âm là  $200 \text{ cm}^3/\text{phút}$ ; nhiệt độ pin được giữ không đổi ở 80°C. Các dòng khí ở áp suất khí quyển



**Hình 8.** 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  $100 \text{ cm}^3/\text{phút}$ ; lưu lượng không khí khô ở cực âm là  $200 \text{ cm}^3/\text{phút}$ ; nhiệt độ pin được giữ không đổi ở 90°C

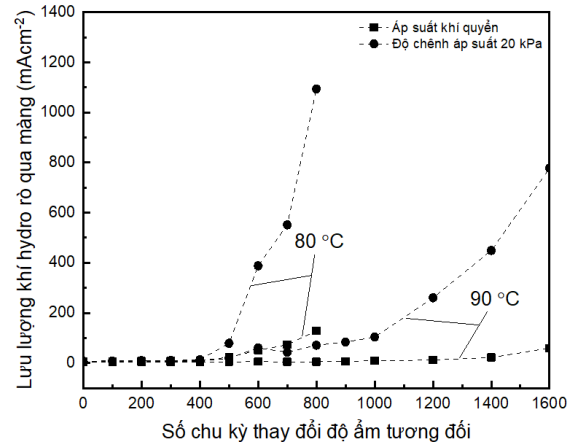
Thêm vào đó, Hình 7 và 8 cũng thể hiện sự sụt giảm của hiệu điện thế không tải ở 80 và 90°C. Hiệu điện thế không tải sụt giảm do sự gia tăng lượng khí rò qua màng theo thời gian dưới tác động đồng thời của hai cơ chế cơ học và hóa học. Màng điện ly càng bị hư hại thì lượng khí

rò càng lớn và hiệu điện thế không tải giảm càng nhanh. Ở 80°C, tốc độ sụt giảm là  $3,11 \text{ mV}/\text{giờ}$  nhanh hơn gần 1,78 lần so với độ sụt giảm ở 90°C với  $1,74 \text{ mV}/\text{giờ}$ .

Sau 500 chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối ở cực dương (gọi tắt là chu kỳ) (khoảng 42 giờ), độ sụt giảm hiệu điện thế nhanh hơn và biên độ dao động cũng rộng hơn ở cả hai nhiệt độ. Hiện tượng này chứng tỏ, màng điện ly đã đột ngột hư hại nặng hơn, lượng khí rò qua màng đã bắt đầu tăng lên. Đây có thể là dấu hiệu nhận biết cho sự hư hại nghiêm trọng xuất hiện trên màng điện ly. Chi tiết về mức độ hư hại màng điện ly sẽ được đánh giá bởi hai thông số hiệu điện thế không tải và lượng khí hydro rò qua màng được kiểm tra định kỳ ở phần 3.2 của bài báo này.

### 3.2. Đánh giá mức độ hư hại màng điện ly

Nhằm đánh giá mức độ hư hại của màng điện ly, hai thông số quan trọng là lưu lượng khí hydro rò qua màng và hiệu điện thế không tải của pin nhiên liệu được đo đặc định kỳ, ở áp suất khí quyển và độ chênh áp suất 20 kPa giữa cực dương và cực âm (gọi tắt là độ chênh áp).



**Hình 9.** 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 (100%RH) với lưu lượng  $100 \text{ cm}^3/\text{phút}$ ; lưu lượng khí ni-tơ ( $N_2$ ) khô ở cực âm là  $200 \text{ cm}^3/\text{phút}$ ; và nhiệt độ pin nhiên liệu ở 80 và 90°C

Lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly ở 2 nhiệt độ là khác nhau ở cùng độ ẩm tương đối dòng khí hydro. Lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly ( $\dot{J}_{H_2}$ ) tỷ lệ thuận với phân áp suất của nó ( $p_{H_2}$ ), và được tính theo công thức Fick:

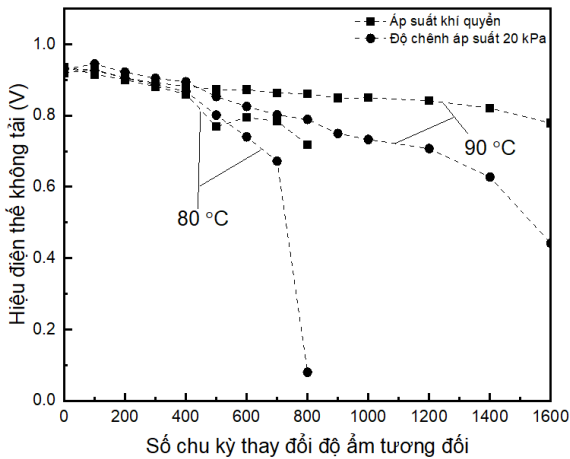
$$\dot{J}_{H_2} = D_{H_2-PEM} \frac{p_{H_2}}{H_{H_2-màng} L_M} \quad (9)$$

với  $D_{H_2-M}$  và  $L_{Màng}$  lần lượt là hệ số khuếch tán khí hydro qua màng điện ly và độ dày của màng;  $H_{H_2-màng}$  là hằng số Henry's của khí hydro khuếch tán vào màng điện ly.

Vì áp suất của dòng khí hydro ( $p$ ) là không đổi (công thức 10), nên với cùng một độ ẩm tương đối thì phân áp suất hơi nước ( $p_v$ ) ở nhiệt độ cao hơn sẽ lớn hơn, hay phân áp suất của khí hydro ( $p_{H_2}$ ) sẽ thấp hơn ở nhiệt độ cao hơn. Trong quá trình thử bền, khi độ ẩm tương đối lớn hơn 0%, phân áp suất khí hydro ở nhiệt độ 80°C luôn lớn hơn ở nhiệt độ 90°C, đồng nghĩa lượng khí hydro rò qua màng điện ly lớn hơn ở 80°C.

$$p = p_{H_2} + p_v = p_{H_2} + \frac{RH}{100} \times p_s(T) \quad (10)$$

Kết quả đo đặc lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly theo phương pháp LSV ở hai nhiệt độ được thể hiện ở Hình 9. Vì khí đo lưu lượng khí hydro rò qua màng, dòng khí hydro ở cực dương được giữ ở trạng thái bão hòa (hay 100%RH), nên phân áp suất của khí hydro ở cực dương pin nhiên liệu ở 90°C thấp hơn ở 80°C 1,48 lần. Vì thế, kết quả lưu lượng khí rò qua màng điện ly khi màng trước khi trải qua bài thử bền (BOL) ở 80°C có giá trị 7,85 mA/cm<sup>2</sup>, cao hơn 1,42 lần so với lưu lượng khí rò ở 90°C với 5,52 mA/cm<sup>2</sup>, ứng với độ chênh áp suất giữa hai cực là 20 kPa. Sau 500 chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối (gọi tắt là chu kỳ), lượng khí rò qua màng điện ly vượt ngưỡng hư hại 15 mA/cm<sup>2</sup> [14] trong cả 2 bài thử bền ở nhiệt độ 80 và 90°C, với độ lớn lần lượt là 19,5 và 79,1 mA/cm<sup>2</sup> (ở điều kiện có độ chênh áp). Sự gia tăng đột ngột của lượng khí rò này là dấu hiệu rõ ràng của sự xuất hiện của những hư hại nghiêm trọng ở màng điện ly như các vết nứt xuyên qua màng, hay các lỗ rò. Kết quả này phù hợp với sự thay đổi của hiệu điện thế không tải được ghi nhận trong quá trình thử bền ở Hình 7 và 8. Lúc này, lượng khí rò ở 80°C cao hơn 4 lần so với lưu lượng khí rò ở 90°C. Điều này cho thấy, hư hại trên màng điện ly ở nhiệt độ 80°C là nghiêm trọng hơn, và khí hydro rò qua màng điện ly theo cơ chế đối lưu. Từ sau 500 chu kỳ đến khi kết thúc bài thử bền, lượng khí rò tăng nhanh ở 80°C, và tăng chậm hơn ở 90°C.

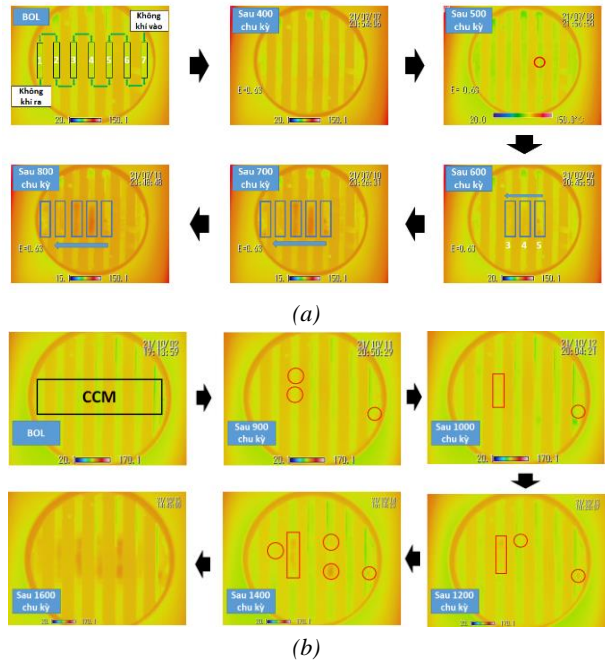


**Hình 10.** Sự thay đổi của hiệu điện thế không tải được kiểm tra định kỳ trong quá trình thử bền. Dòng hydro ở trạng thái bão hòa (100%RH) với lưu lượng 100 cm<sup>3</sup>/phút; lưu lượng không khí khô ở cực âm là 200 cm<sup>3</sup>/phút; và nhiệt độ pin nhiên liệu ở 80 và 90 °C

Trong khi đó, sự thay đổi hiệu điện thế không tải của pin nhiên liệu ở hai nhiệt độ sau các chu kỳ thử bền khác nhau được biểu diễn ở Hình 10. Nếu như lưu lượng khí rò là thông số trực tiếp đánh giá mức độ hư hại của màng điện ly, thì hiệu điện thế không tải là một thông số gián tiếp chỉ ra sự xuất hiện của những hư hại trên màng điện ly. Khi các khí thành phần rò qua màng điện ly sang cực đối diện, hiệu điện thế không tải của pin nhiên liệu sẽ giảm [15]. Khác với thông số lưu lượng khí rò phải được đo bằng thiết bị chuyên dụng, việc kiểm tra hiệu điện thế không tải có thể được kiểm tra rất nhanh và phù hợp với điều kiện vận hành thực tế của các ứng dụng pin nhiên liệu. Sự sụt giảm nhanh chóng của hiệu điện thế không tải xảy ra sau khi màng điện ly chịu 500 chu kỳ thử bền là tín hiệu tương tự được chỉ ra bởi lưu lượng khí rò ở Hình 9. Hay nói cách

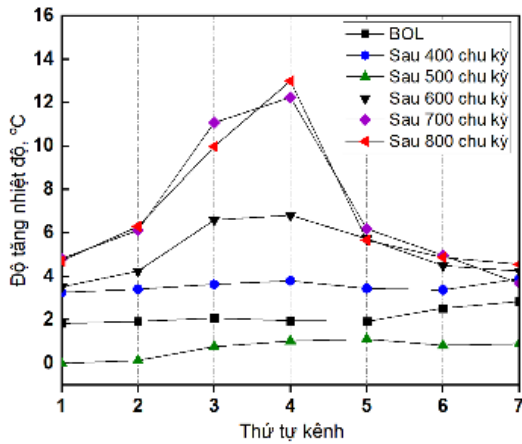
khác, hiệu điện thế không tải cũng là một thông số đáng tin cậy chuẩn đoán sự hư hại của màng điện ly.

**3.3. Quá trình cháy của khí rò qua màng điện ly**

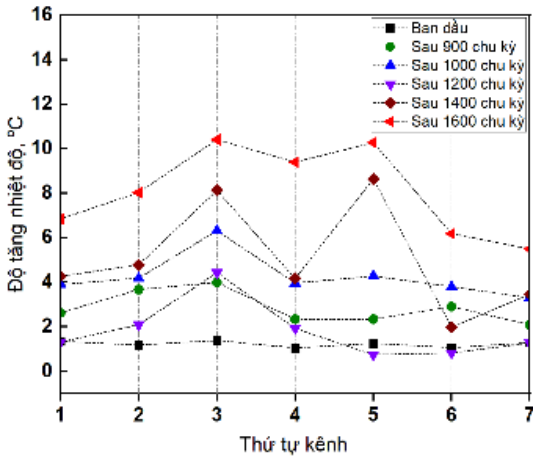


**Hình 11.** Các ảnh nhiệt bề mặt cực âm của pin nhiên liệu sau các chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối khác nhau ở (a) 80°C và (b) 90°C. Dòng hydro ở trạng thái bão hòa (100%RH) với lưu lượng 100 cm<sup>3</sup>/phút; lưu lượng không khí khô ở cực âm là 200 cm<sup>3</sup>/phút; độ chênh áp suất giữa cực dương và cực âm là 20 kPa. Điểm nóng xuất hiện trên ảnh nhiệt được đánh dấu bằng các khoanh tròn và các khung hình chữ nhật

Khi khí hydro rò qua màng điện ly từ cực dương sang cực âm, gặp ô-xy trong không khí và quá trình cháy xảy ra nhờ sự có mặt của kim loại bạch kim trong lớp xúc tác. Nhiệt lượng sinh ra từ quá trình cháy tỷ lệ thuận với lượng khí rò. Hình 11a và b là một số ảnh nhiệt của cực âm của pin nhiên liệu trong khi kiểm tra hiệu điện thế ở độ chênh áp 20 kPa, lần lượt ở 80 và 90°C. Thông qua phân tích màu sắc trên ảnh nhiệt, một điểm nóng (ở kênh số 5) có nhiệt độ gần 89°C cao hơn (9°C) so với các vùng phản ứng (CCM) khác của pin nhiên liệu đã xuất hiện sau 500 chu kỳ ở 80°C. Điểm nóng này được đánh dấu bằng vòng tròn nhỏ trên Hình 11a. Sự xuất hiện của điểm nóng này trùng với thời điểm lưu lượng khí rò tăng lên đột ngột 79,1 mA/cm<sup>2</sup> (Hình 9), tương ứng với nồng độ thể tích khí hydro trong hỗn hợp không khí ở cực âm pin nhiên liệu là 1,2 % (Bảng 2). Khi màng điện ly tiếp tục được thử bền, lưu lượng khí rò tiếp tục tăng mạnh, và nồng độ khí hydro ở cực âm tăng lên tương ứng. Vì vậy, nhiệt độ của các điểm nóng đã tăng lên 98, 99 và 101°C tương ứng sau 600, 700, và 800 chu kỳ. Thêm vào đó, khu vực xảy ra phản ứng cháy đã phát triển và lan rộng từ kênh số 5 sang các kênh 4, 3 và 2 theo chiều chuyển động của dòng không khí ở cực âm. Như vậy, có thể dự đoán lượng khí rò chủ yếu ở vị trí trên kênh số 5, nhưng đã không cháy hết ở đây mà tiếp tục cháy ở các kênh tiếp theo. Màng điện ly sẽ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét sau khi kết thúc thử bền, kết quả quan sát sẽ giúp củng cố giả thuyết này ở phần tiếp theo của bài báo. Theo Hình 12a, độ tăng nhiệt độ trung bình của các kênh 3 và 4 là cao hơn so với các kênh còn lại.



a)



b)

**Hình 12.** Độ gia tăng nhiệt độ trung bình bề mặt lớp phân chia khí cực âm của pin nhiên liệu sau các chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối khác nhau ở (a) 80°C và (b) 90°C

Trong trường hợp màng điện ly được thử bền ở 90°C, tuy màng điện ly được đánh giá hư hại sau 500 chu kỳ, các điểm nóng đã không xuất hiện cho đến sau 900 chu kỳ, với các điểm nóng xuất hiện ở kênh 3 và 7 (được đánh dấu bởi các vòng tròn trên Hình 11b), với nhiệt độ lần lượt 96 và 95°C (tăng 6 và 5°C so với nhiệt độ pin nhiên liệu). 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 [14], nhưng nhiệt lượng sinh ra từ quá trình cháy khí rò vẫn được truyền tải hiệu quả ra môi trường. Cho đến khi lượng khí rò tăng lên đáng kể sau 900 chu kỳ, và tương ứng với nồng độ khí hy-dro ở cực âm đạt 1,31% (Bảng 2) thì quá trình cháy mới diễn ra ở mức độ nghiêm trọng, và dẫn đến sự hình thành các điểm nóng.

Khi tiếp tục tăng số chu kỳ thử bền, các điểm nóng xuất hiện ở nhiều vị trí hơn và nhiệt độ các điểm nóng cũng tăng lên. Sau 1400 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). Các điểm nóng này 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 chiều dày màng giảm một cách đáng kể. Sau khi kết thúc thử bền (sau 1600 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 hy-dro rò qua màng là rất lớn với hơn 777 mA/cm<sup>2</sup> (Bảng 2). Theo Hình 12b, độ tăng nhiệt độ trung bình của các kênh 3, 4, và 5 lớn hơn các kênh còn lại.

**Bảng 2.** Môi tương quan giữa lưu lượng khí rò và nồng độ hydro trong hỗn hợp với không khí tại cực âm của pin nhiên liệu.

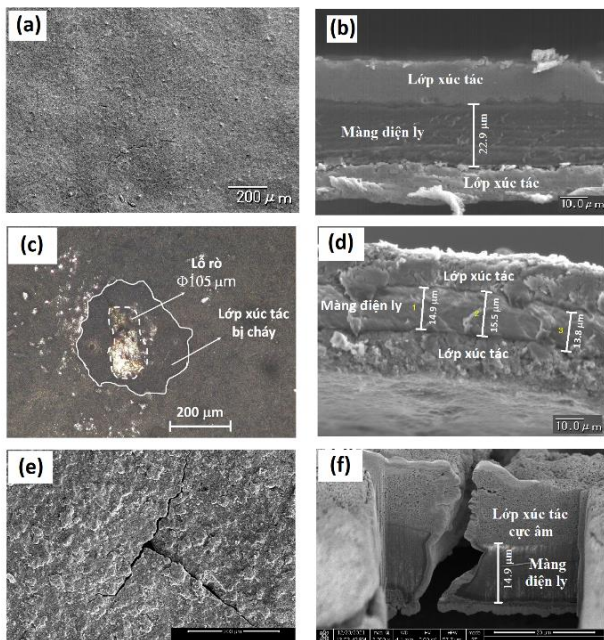
Số chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối	BOL	500	600	700	800				
80	$J_{H_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	7,85	79,1	388	551	1.094			
(°C)	$C_{H_2}$ (vol%)	0,12	1,2	5,63	7,81	14,4			
Số chu kỳ thay đổi độ ẩm tương đối	BOL	500	800	900	1000	1200	1400	1600	
90	$J_{H_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	5,52	19,5	70,9	83,9	104	260	449	777
(°C)	$C_{H_2}$ (vol%)	0,09	0,31	1,11	1,31	1,61	3,95	6,63	10,9

Sau khi kết thúc thử bền, vì nồng độ khí hy-dro ở cực âm ở 80 và 90°C lần lượt là 14,4% và 10,9%, lớn hơn rất nhiều so với giới hạn giới hạn cháy dưới (4%) của khí hy-dro trong hỗn hợp với không khí, nên nhiệt độ các 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 (ở nhiệt độ thử bền 90°C) và 101°C (ở nhiệt độ thử bền 80°C). Điều này có thể là nhờ tác dụng của lớp phân phối khí (GDL), vì 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 [16]. Tuy nhiên, 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 vì quá trình cháy sẽ xảy ra ở lớp xúc tác, vốn tiếp xúc trực tiếp với màng điện ly. Vì vậy, nhiệt độ màng điện ly tại các điểm nóng này có thể tiệm cận hoặc vượt qua nhiệt độ chuyển thủy tinh (glass transient temperature), vào khoảng 100-150°C [6]. Tại mức nhiệt độ này, màng điện ly bị mềm đi và độ bền cơ học giảm mạnh. Đây được xem là một tác động góp tiêu cực, cộng hưởng với hai cơ chế cơ học và hóa học trong bài thử bền góp phần đẩy nhanh sự tốc độ hư hại của màng điện ly.

**3.4. Khảo sát mức độ hư hại của màng điện ly**

Dựa vào lưu lượng khí rò, hiệu điện thế không tải, và các điểm nóng xuất hiện trên ảnh nhiệt đã làm rõ sự xuất hiện của những hư hại nghiêm trọng trên màng điện ly sau khi chịu bài kiểm tra bền, ở 80 và 90°C. Để xác định cụ thể các hư hại trên màng điện ly, các mẫu màng điện ly có phủ lớp xúc tác (CCM) được cắt nhỏ và xem xét dưới kính hiển vi điện tử quét. Hình 13c mô tả một lỗ rò ở kênh số 5, nơi điểm nóng (Hình 11a) xuất hiện sau 500 chu kỳ thử bền ở 80°C. Lỗ rò này có kích thước lớn, với đường kính trung bình 105 μm. Phản ứng tác xung quanh lỗ rò này bị cháy và đen hóa. Đây là dấu hiệu quá trình cháy giữa khí hy-dro (rò qua màng điện ly) và ô-xy trong không khí tại vị trí này. Như vậy, chính hai tác động cơ học và hóa học đã làm hư hại màng điện ly, làm tăng lượng khí rò tại vị trí này. Quá trình cháy của hỗn hợp khí cháy đã gia nhiệt màng điện ly vượt quá nhiệt độ tự bốc cháy 296°C [4], và một lỗ rò được hình thành. Sự xuất hiện của lỗ rò này đã dẫn đến sự gia tăng nhanh chóng lưu lượng khí rò qua màng điện ly, cũng như sự sụt giảm đáng kể của chỉ số OCV ở 80°C. Trong khi đó, Hình 13e cho thấy một vết nứt kích thước lớn xuất hiện trên bề mặt CCM tại kênh số 7 ở nhiệt độ thử bền 90°C. Tiếp đó, chùm ion năng lượng cao (Focused ion beam-FIB) được sử dụng để tạo mặt cắt tại vết nứt này, và kết quả được thể hiện

trên Hình 13f. Qua Hình 13f, vết nứt đã phát triển xuyên qua màng điện ly, kết quả làm tăng lượng khí rò vết nứt này, và sự xuất hiện của điểm nóng tại vết nứt này. Hơn nữa, chiều dày màng điện ly đã giảm đáng kể từ khoảng 23  $\mu\text{m}$  (trước khi tiến hành thử bền ở Hình 13b) xuống còn gần 15  $\mu\text{m}$ . Kết quả này cũng được thể hiện ở mặt cắt ở mẫu CCM sau thử bền ở 80°C (Hình 13d), chiều dày màng điện ly cũng giảm còn 15  $\mu\text{m}$ .



**Hình 13.** Hình ảnh được chụp dưới kính hiển vi điện tử quét: (a) là bề mặt và (b) mặt cắt của CCM trước khi thử bền; c là lỗ rò ở kênh 5 và (d) là mặt cắt CCM sau 800 chu kỳ (80°C); (e) là vết nứt trên bề mặt và (f) là mặt cắt vết nứt của CCM ở kênh 7 sau 1600 chu kỳ (90°C)

#### 4. Kết luận

Màng điện ly chịu tác động đồng thời của hai cơ chế cơ và hóa học trong hai bài thử bền ứng với hai nhiệt độ đã nhanh chóng hư hỏng sau khoảng 42 giờ thử bền, khi lưu lượng khí rò vượt ngưỡng hư hại. Theo kết quả tính toán ứng suất dư và tốc độ hình thành của  $\text{H}_2\text{O}_2$ , các tác động cơ học và hóa học lên màng điện ly ở 90°C là khắc nghiệt hơn. Tuy nhiên, vì lưu lượng khí hydro rò qua màng điện ly ở 80°C luôn lớn hơn ở trường hợp 90°C trong quá trình thử bền, nên hiện tượng cháy của hỗn hợp khí rò ở mức nguy hiểm đã xảy ra, dẫn đến sự hình thành lỗ rò kích thước lớn trên màng điện ly. Thêm vào đó, khi các vết nứt nhỏ xuất hiện trong quá trình thử bền, màng điện ly được làm ẩm tốt hơn ở 90°C sẽ trương phồng và làm giảm kích thước các vết nứt, góp phần giảm lượng khí rò qua màng điện ly. Vì thế, nguy cơ xảy ra quá trình cháy nguy hiểm của hỗn hợp khí rò sẽ giảm khi màng điện ly được làm ẩm tốt.

Thông qua các hư hại trên màng điện ly, hiện tượng cháy hỗn hợp hydro (rò từ cực dương) đã được quan sát nhờ phương pháp phân tích ảnh nhiệt. Độ gia tăng nhiệt độ của các điểm nóng tỷ lệ với lưu lượng khí hydro rò qua màng. Tuy nhiên, nhiệt lượng sinh ra từ quá trình cháy nhanh chóng được truyền tải nhờ lớp phân phối khí là vật liệu dẫn nhiệt tốt, dù nồng độ thể tích của khí hydro trong

hỗn hợp với không khí vượt ngưỡng cháy 4%. Đồng thời, vị trí xuất hiện các hư hại nguy hiểm trên màng điện ly đã được dễ dàng xác định và khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét nhờ vào các điểm nóng xuất hiện trên các bức ảnh nhiệt. Các vết nứt, lỗ rò, và màng điện ly mỏng đi ở các hình chụp từ kính hiển vi điện tử quét đã làm rõ tác động đồng thời của hai cơ chế (hóa học và cơ học), dẫn đến sự hư hại màng điện ly trong quá trình thử bền.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ryan Baker and Jiujun Zhang. "Proton exchange membrane or polymer electrolyte membrane (pem) fuel cells". April, 2011. <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-f04-fuel-cells-pem.htm>. Truy cập ngày: 24/6/2022.
- [2] Department of Energy of the United States, "Fuel Cell Technical Team Roadmap" (2017). [https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/11/f46/FCTT\\_Roadmap\\_Nov\\_2017\\_FINAL.pdf](https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/11/f46/FCTT_Roadmap_Nov_2017_FINAL.pdf).
- [3] 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, Volume 1, Page 409-438.
- [4] Stanic, Vesna, Hoberecht, Mark. "Mechanism of Pinhole Formation in Membrane Electrode Assemblies for PEM Fuel Cells". *Proceedings - Electrochemical Society*, 2004, Volume 21, pp. 391-401.
- [5] Lakshmanan, Balasubramanian & Huang, Wayne & Olmeijer, David & Weidner, John. "Polyetheretherketone Membranes for Elevated Temperature PEMFCs". *Electrochemical and Solid State Letters - Electrochem solid state lett.* 6. 10.1149/1.1619647.
- [6] 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.
- [7] US Department of Energy, "DOE cell component accelerated stress test protocols for PEM fuel cells", (2007). [https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component\\_durability\\_profile.pdf](https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component_durability_profile.pdf).
- [8] A. Kusoglu, A.Z. Weber. "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers". *Chemical Reviews* 117 (3) (2017) 987–1104.
- [9] Kai, Y, Kitayama, Y, Omiya, M, Uchiyama, T, & Kato, M. "Crack Formation on Membrane Electrode Assembly (MEA) Under Static and Cyclic Loadings". *Proceedings of the ASME 2012 10th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology collocated with the ASME 2012 6th International Conference on Energy Sustainability. ASME 2012 10th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology. San Diego, California, USA. July 23–26, 2012*, pp. 143-151.
- [10] M.R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager B.E. Conway, J.O.M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, 7, Plenum Press, New York (1983), p. 301.
- [11] V. A. Sethuraman, J.W. Weidner, A. T. Haug, S. Motupally, L.V. Protsailo, "Hydrogen Peroxide Formation Rates in a PEMFC Anode and Cathode", *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B50-B57.
- [12] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, C.R. Martin "Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion® Interface—A Microelectrode Investigation", *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2530.
- [13] Dawn M. Bernardi, Mark W. Verbrugge, "Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte", *AICHE Journal*, 37 (1991) 1151-1163.
- [14] 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.
- [15] Weizhong Lü, Zhixiang Liu, Cheng Wang, Zongqiang Mao, Milin Zhang, "The effects of pinholes on proton exchange membrane fuel cell performance", *International Journal of Energy Research*, 35 (2011) p.24-30
- [16] 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.