



Ảnh hưởng của các thông số công nghệ phun siêu âm đến các đặc trưng điện hóa của lớp xúc tác được phun trực tiếp trên lớp khuếch tán trong điện cực màng (MEA)
 The influence of ultrasonic spray technology parameters on the electrochemical characterization of the catalyst layer directly sprayed onto the diffusion layer in membrane electrode assembly (MEA)

Giang Hồng Thái^{1*}, Nguyễn Đức Lam¹, Ngô Thị Ánh Tuyết¹,
 Đỗ Chí Linh¹, Phạm Hồng Hạnh¹, Bùi Thị Hoa¹, Phạm Thi San¹

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
 * Email: thaigh@ims.vast.ac.vn

ARTICLE INFO

Received: 21/05/2024

Accepted: 22/07/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

Catalyst layer; PEMFC;
 ultrasonic spraying; CV; MEA

ABSTRACT

In PEMFC fuel cells, the catalyst layer plays a crucial role, significantly influencing the characteristics of the fuel cell. Various methods for fabricating this catalyst layer, such as brushing, decanting, and spraying, are employed. In this report, the method of fabricating the catalyst layer by directly spraying the catalyst onto the gas diffusion layer with an ultrasonic spraying device is implemented. The impact of some spraying parameters, such as solvent ratio and spraying rate, on the electrochemical activity of the catalyst layer is investigated. The electrochemical properties are evaluated using techniques such as LSV and CV. The uniformity and surface morphology of the catalyst layer are assessed using optical microscopy. The electrical properties of the catalyst layer are assessed through the employment of I-V curve measurements. The results are discussed and indicate that the spraying mode gives a high-quality catalyst layer at a solvent dilution ratio of 60% of the initial catalytic ink solution and a spraying rate of 1.5 ml/min. And this mode is applied to fabricate the catalytic layer for PEMFC fuel cells.

Giới thiệu chung

Năng lượng hydro được xem là một nguồn năng lượng sạch, bền vững và có tiềm năng phát triển cao để thay thế cho các nguồn năng lượng từ các nguồn hóa thạch như than và dầu mỏ [1]. Hiện nay, các Quốc gia trên thế giới đang nỗ lực tìm kiếm các phương pháp tiên tiến hoặc công nghệ mới nhằm nâng cao hiệu suất cung cấp cũng như sử dụng hydro một cách hiệu quả [2]. Đây cũng chính là xu hướng phát triển ngành công nghiệp hydro xanh trong bối cảnh dịch chuyển nguồn năng lượng trên thế giới hiện nay.

Pin nhiên liệu màng trao đổi proton (PEMFC) là một thiết bị chuyển hóa năng lượng hóa học trực tiếp thành năng lượng điện. PEMFC sử dụng nhiên liệu hydro và oxy để sinh ra dòng điện, nhiệt và nước. Với nhiều ưu điểm: không gây ồn, linh hoạt, có hiệu suất chuyển hóa năng lượng khá cao, mật độ năng lượng và điện năng rất lớn, khởi động tương đối nhanh, nhiệt độ làm việc không cao (< 80 °C), sử dụng nguồn năng lượng sạch nên không tạo ra các chất thải cho môi trường ... vì thế PEMFC hứa hẹn là nguồn điện thay thế và áp dụng trong rất nhiều lĩnh vực của đời sống từ các thiết bị điện tử xách tay tới các trạm phát điện gia đình và trong giao thông vận tải [2].

Trong pin nhiên liệu, các phản ứng điện hóa sẽ xảy ra trên lớp xúc tác (CL) của điện cực màng (MEA) [3]. Hiệu suất chuyển hóa năng lượng của PEMFC được quyết định bởi tính chất của MEA. Tính chất của MEA sẽ bị ảnh hưởng bởi các thông số quan trọng của lớp xúc tác như mật độ xúc tác, hàm lượng chất dẫn ion và đặc biệt là phương pháp chế tạo lớp xúc tác. Để chế tạo lớp xúc tác trên lớp khuếch tán khí, người ta đã sử dụng các kỹ thuật như quét, in lưới, bar coating [4-6].... Các kỹ thuật này dễ thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm, không đòi hỏi các thiết bị hiện đại, đắt tiền. Tuy nhiên, các kỹ thuật này cũng có nhiều hạn chế như lớp xúc tác chế tạo được khó đạt được sự đồng đều, các hạt xúc tác phân bố cục bộ, dẫn đến giảm hiệu quả sử dụng của xúc tác.

Công nghệ phun siêu âm [7] dựa trên việc chuyển đổi sóng âm thanh tần số cao thành năng lượng cơ học. Các sóng siêu âm tạo ra một áp lực và năng lượng rung động mạnh mẽ, làm mất ổn định bề mặt của chất lỏng và tách nó thành các giọt nhỏ. Phun siêu âm cung cấp năng lượng để tách các giọt khỏi bề mặt dung dịch thông qua rung động tần số cao của vòi phun.

Các nghiên cứu chỉ ra rằng mẫu được chuẩn bị bằng phương pháp phun siêu âm cho độ rỗng tốt, đồng nhất và các hạt nano phân bố đều trên bề mặt của lớp phủ [8, 9]. Các nghiên cứu cũng cho thấy đặc tính của mực cũng như kích thước đầu phun có tác động đến tốc độ dòng mực, và tốc độ này thay đổi từ $\mu\text{L/p}$ đến mL/p . Vì vậy, công thức mực và quá trình phủ có tầm quan trọng rất lớn đến chất lượng của lớp phủ. Các yếu tố trong quá trình chế tạo lớp xúc tác như: tính chất bề mặt vật liệu phủ, độ nhớt của mực, phương pháp chuẩn bị mực, tốc độ đầu phun, chiều cao đầu phun, kích thước hoặc loại đầu phun, tốc độ dòng mực, nhiệt độ bề mặt mẫu phun [10-14]... Ảnh hưởng đến hình thái và cấu trúc của lớp xúc tác và do đó ảnh hưởng đến tính chất của lớp xúc tác trên điện cực, từ đó ảnh hưởng tới hiệu suất của pin. Cuối cùng, quy trình tối ưu để sản xuất MEA thường được giữ bí mật và tạo thành giá trị gia tăng của các nhóm khoa học hoặc hoạt động kinh doanh của các nhà công nghiệp.

Trong báo cáo này chúng tôi tiến hành nghiên cứu và đánh giá ảnh hưởng của các thông số phun đến chất lượng của lớp xúc tác nhằm làm chủ công nghệ phun và đưa ra được chế độ phun phù hợp cho việc chế tạo lớp xúc tác của điện cực màng MEA trong pin nhiên liệu PEMFC.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chuẩn bị mực xúc tác

Dung dịch mực xúc tác ban đầu có thành phần gồm: chất xúc tác Pt/C với hàm lượng 40% Pt theo khối lượng

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.079>

của hãng Johnson Mathey (USA), dung dịch Nafion 5 % của hãng Ion Power, dung môi là nước khử ion và isopropanol theo tỉ lệ tương ứng là 1/5. Tỉ lệ xúc tác trên dung môi $m_{xt}/m_{dm}=1/30$. Hỗn hợp được khuấy trộn trong 5 chu kì, mỗi chu kỳ bao gồm rung siêu âm 10 phút, sau đó khuấy từ trong 30 phút. Khối lượng của mực xúc tác được tính toán chính xác cho điện tích mẫu cần được chế tạo. Trước khi được nạp vào thiết bị phun, hỗn hợp mực xúc tác được đồng bộ hóa bằng thiết bị quay siêu âm CV18 trong thời gian 3 phút.

Chế tạo lớp xúc tác và điện cực màng MEA

Lớp xúc tác được chế tạo bằng cách phun mực xúc tác trực tiếp lên tấm khuếch tán khí kích thước (5x5)cm (giấy carbon Sigracet 36 BB) bằng thiết bị phun siêu âm Siansonic UC330 tại Viện Khoa học vật liệu. Theo các bước sau:

- Hỗn hợp mực xúc tác sau khi khuấy trộn được pha loãng với dung môi isopropanol theo các tỉ lệ tương ứng 20; 40; 60; 80; 100% thể tích dung môi của mực ban đầu.
- Sau đó mẫu được phun với các tốc độ phun khác nhau 1,0; 1,2; 1,5 và 2,0 ml/ph trong cùng điều kiện nhiệt độ để 42 °C, khoảng cách đầu phun - đế 32 mm. Thể tích dung dịch phun 1,1 ml/1 mẫu.
- Mẫu được làm khô trong lò sấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 2 giờ.
- Để tiến hành đo để tiến hành đo điện hóa: quét thế vòng (CV) và thế tuyến tính (LSW), mẫu được cắt thành những đĩa tròn có diện tích 1cm^2 .
- Để chế tạo điện cực màng MEA, 2 tấm khuếch tán phủ xúc tác được ép nóng với màng Nafion 212 ở giữa trong điều kiện nhiệt độ 120-130°C.
- Để đánh giá tính chất điện của MEA. Điện cực màng MEA được lắp trong bộ Hardware pin đơn. Tính chất điện được đo trên thiết bị Fuel Cell Testing C10-LT của hãng Horiba (Đức).



Hình 1: Thiết bị phun siêu âm Siansonic UC330 tại Viện Khoa học vật liệu

Phương pháp nghiên cứu

Trong quá trình thí nghiệm, các mẫu được tiến hành đánh sơ bộ bằng phương pháp chụp ảnh quang học (Kính hiển vi Skybasic 50X-1000X) để quan sát các khuyết tật của lớp xúc tác trong quá trình chế tạo.

- Các phép đo điện hóa trên thiết bị điện hóa Autolab PGSTAT-302N với các phần mềm chuyên dụng tại phòng thí nghiệm Ăn mòn và bảo vệ vật liệu.

- Các phép đo điện hóa được tiến hành trong hệ ba điện cực: Điện cực làm việc (W): các mẫu xúc tác được phủ lên tấm khuếch tán GDL. Điện cực so sánh (R): điện cực Ag/AgCl bão hòa ($E_0 = 0,197$ vs. SHE). Điện cực đối (C): điện cực Pt. Điện cực làm việc là mẫu.

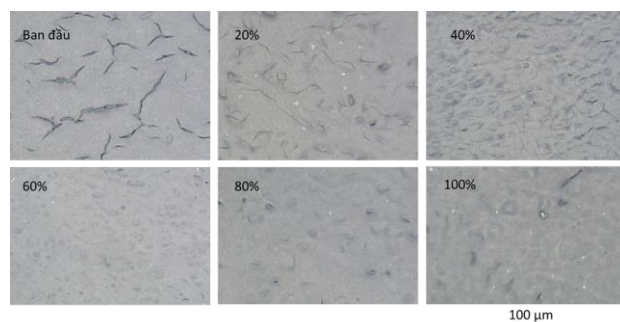
- Đo quét thế vòng (CV): thực hiện với chế độ quét thế $-0,3V$ đến $1,3 V$ theo chiều thuận và chiều ngược từ $1,3 V$ về $-0,3V$. Tốc độ quét là 50 mV/s trong dung dịch H_2SO_4 $0,5$ M (theo điện cực so sánh SCE).

- Đo quét tuyến tính LSW: Chế độ quét thế từ $-0,0V$ - $1,5V$ với tốc độ quét 5 mV/s trong dung dịch H_2SO_4 $0,5M$.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của sự pha loãng mực xúc tác tới chất lượng của lớp xúc tác

Trong quá trình phun phủ, độ đậm đặc của dung dịch mực xúc tác có ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng của lớp xúc tác được tạo ra. Để đánh giá sự ảnh hưởng này, các dung dịch mực xúc tác khác nhau (bằng cách pha thêm dung môi isopropanol từ 20, 40, 60, 80 và 100% thể tích vào dung dịch mực ban đầu) được sử dụng để chế tạo lớp xúc tác trên các tấm khuếch tán khí với tốc độ phun $1,0$ ml/phút; mật độ xúc tác Pt $0,4$ mg/cm².



Hình 2: Hình thái học bề mặt của lớp xúc tác được chế tạo với độ pha loãng khác nhau

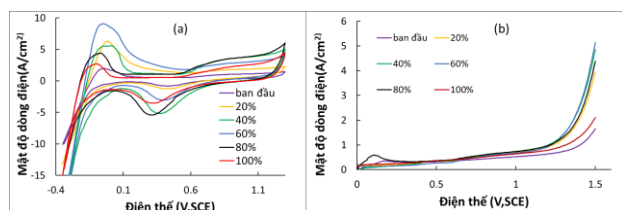
Hình thái học bề mặt của các lớp xúc tác chế tạo được thể hiện trên hình 2. Chúng ta thấy rằng mẫu với xúc tác ban đầu cho bề mặt bị nứt nhiều. Quá trình phun cho thấy hạt phun to, không đều và thường hay bị tắc tại đầu phun. Điều này cho thấy khi phun với dung dịch quá đặc, lượng xúc tác của lớp phun nhiều lượng dung môi ít nên quá trình phân tán của xúc tác trong dung

dịch đồng đều dẫn đến hạt phun to và tạo nên lớp phủ dày với sự phân bố cũng không đồng đều của các thành phần mực xúc tác, các vật liệu rắn platin/carbon và nafion tại từng lớp phun. Trong quá trình làm khô lớp mực xúc tác, có thể gây ra hiện tượng nứt do một số nguyên nhân như sau: ứng suất làm khô sinh ra do sự trương nở và sau đó co lại của màng, và gây ra nứt. Sự phân bố không đồng đều các thành phần rắn trong mực xúc tác dẫn đến sự phân bố ứng suất khác nhau trong màng xúc tác và sức căng bề mặt ở từng lớp phun. Hiện tượng này cũng gây nên sự nứt vỡ lớp xúc tác trong quá trình khô. Mặt khác, do lượng dung môi ít, tốc độ bay hơi của dung môi quá nhanh gây ra sự chênh lệch nhiều về tốc độ làm khô giữa phần ngoài và phần bên trong của lớp xúc tác, dẫn đến tăng ứng suất và gây ra nứt [15]. Khi pha loãng 20%, trong quá trình phun quan sát thấy hạt phun vẫn còn thô và điều này cũng được quan sát trên hình ảnh bề mặt mẫu (hình 2). Tuy nhiên bề mặt bằng phẳng hơn và các vết nứt trong quá trình làm khô nhỏ hơn. Điều này cho thấy sự phân bố xúc tác trong dung dịch đều hơn, lớp phủ mỏng hơn ở mỗi chu kỳ dẫn đến mức độ nứt giảm.

Tiếp tục tăng tỉ lệ pha loãng bằng dung môi, các tia phun mịn và bề mặt mẫu của lớp xúc tác trở nên bằng phẳng hơn và ít nứt hơn. Với độ pha loãng 60% bề mặt lớp xúc tác bằng phẳng và chỉ có xuất hiện một số vết rạn nhỏ. Tăng độ pha loãng lên 80 và 100%, nhận được lớp xúc tác đều và bằng phẳng nhưng vẫn xuất hiện các vết nứt trung bình tuy rất ít và một số phòng rộp nhỏ. Điều này cho thấy khi pha quá loãng, mỗi lượt phun tạo thành các lớp mỏng và để đạt được mật độ $0,4$ mg/cm² số lượt phun nhiều (thường là 9-12 lượt). Vì thế, các lớp hình thành sau mỗi chu kỳ phun với lượng dung môi lớn chưa kịp khô đã bị các lớp sau phủ lên dẫn đến quá trình bay hơi của các lớp trong ra phía bên ngoài mặt thoáng diễn ra liên tục và việc tích tụ nhiều lớp dẫn đến những giai đoạn dung môi bay hơi nhanh làm phá huỷ cấu trúc màng, làm rộp hay nứt màng.

Để đánh giá ảnh hưởng của việc pha loãng mực xúc tác đến hoạt tính xúc tác của lớp xúc tác, các phép đo điện hoá đã được tiến hành. Kết quả đo đặc điện hóa được trình bày trên Hình 3. Đồ thị CV (hình 3a) cho thấy có các pic ứng với ba giai đoạn chính của quá trình điện hoá tại các khoảng điện thế khác nhau. Trong khoảng điện thế $-0,2V$ đến $0,1V$ xuất hiện các pic oxy hóa với các quá trình hấp phụ/hấp phụ của hydro trên bề mặt kim loại Pt. Cơ chế của quá trình này diễn ra theo cơ chế hai bước [10]. Đầu tiên hydro hấp phụ lên bề mặt các tâm xúc tác Pt dưới dạng các nguyên tử. Sau đó các nguyên tử này bị oxy hóa thành các proton. Trong quá trình quét thuận, khoảng điện thế từ $0,1V$ đến $0,55V$

tương ứng với quá trình nạp điện tích của lớp điện tích kép bởi sự hấp phụ của nhóm chức bị oxy hoá. Tại điện thế 0,55V bắt đầu xảy ra quá trình ôxy hóa của Pt tạo thành ôxít. Đối với quá trình quét thế nghịch xuất hiện pic khử có đỉnh tại điện thế tương ứng trong khoảng từ 0,45 đến 0,30V của quá trình khử Pt-O. Kết quả cho thấy trong 6 đường CV với độ pha loãng khác nhau, pic oxy hóa của H₂ cao nhất và diện tích pic lớn nhất đạt được tương ứng với độ pha loãng 60% và trong khi giá trị đó là bé nhất tương ứng với dung dịch mực ban đầu.



Hình 3: a- CV, b- LSW của các lớp xúc tác được chế tạo với tỉ lệ pha loãng khác nhau 20, 40, 60, 80 và 100% thể tích

Đồ thị quét tuyến tính hình 3b thể hiện rằng so với mẫu chưa pha loãng, các mẫu được pha loãng có giá trị dòng điện lớn hơn khi so sánh ở 1 điện thế nhất định. Tại điện thế 1,3 V bắt đầu có sự tăng lên của dòng điện, tại điện thế này, mẫu chưa pha loãng có giá trị dòng điện là 0,736 mA trong khi đó dòng điện đạt được 0,993; 1,437; 1,575; 1,379 và 1,325 mA tương ứng với các mẫu độ pha loãng ở các nồng độ 20; 40; 60; 80 và 100%. Sự tăng đột ngột của giá trị dòng điện khi điện thế >1,3V có thể là do phản ứng thoát oxy xảy ra trên bề mặt điện cực. Trong đó, giá trị dòng điện cao nhất đạt được 5,149 mA tại điện thế 1,5V tương ứng với mẫu pha loãng 60%. Điều này thể hiện mẫu pha loãng 60% có hoạt tính xúc tác cao nhất.

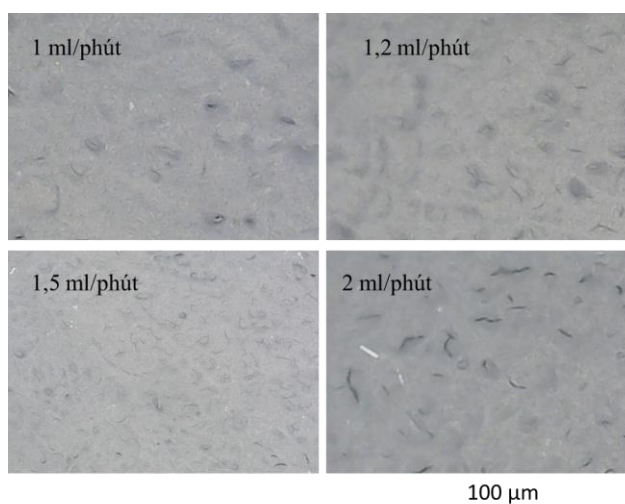
Như vậy, các kết quả đo điện hoá cho thấy hoạt tính của lớp xúc tác nhận được bằng phương pháp phun siêu âm đạt giá trị cao nhất ở độ pha loãng 60%, tiếp đó là 40%, 80%, 100%, 20% và cuối cùng là dung dịch mực ban đầu. Điều này có thể được giải thích như sau: Có nhiều yếu tố ảnh hưởng tới hoạt tính xúc tác của lớp phủ như: hình thái học, cấu trúc của lớp xúc tác trong quá trình phun phủ, công thức mực xúc tác, quá trình phủ và quá trình khô của lớp xúc tác...Tuy nhiên, có thể giải thích đặc tính điện hoá không tốt của mực xúc tác ban đầu và pha loãng 20% trước tiên là do ảnh hưởng của các vết nứt tại bề mặt của lớp xúc tác. Các vết nứt này đã tác động xấu đến đặc tính điện hoá của lớp, chẳng hạn như gây ngập ứ đọng nước tại các vết nứt làm giảm độ bền và hoạt tính của lớp [16, 17]. Vì vậy việc hạn chế vết nứt trong quá trình chế tạo lớp xúc tác là hết sức cần thiết. Mặt khác do sự phân bố không đồng đều của các vật

liệu rắn trong lớp xúc tác cũng ảnh hưởng đến tính chất điện hoá của lớp xúc tác.

Từ đường CV và LSW cho thấy khả năng hoạt hoá của lớp xúc tác với độ pha loãng 80% và 100% không tốt bằng so với pha loãng 60%. Điều này có thể giải thích là do một số nguyên nhân như sau: thứ nhất là hiện tượng phồng và nứt trên bề mặt xúc tác. Mặt khác, do lượng dung môi lớn sự bay hơi chủ yếu xảy ra ở mặt phân cách giữa bề mặt lớp phủ và không khí, nên quá trình khô màng diễn ra trong thời gian dài, các hạt xúc tác có thể di chuyển dưới tác động của chuyển động nhiệt và sự khuếch tán của các phân tử dẫn đến các hạt xúc tác có thể keo tụ lại với nhau tạo thành các hạt lớn, dẫn đến diện tích bề mặt xúc tác hiệu dụng giảm và làm giảm hoạt tính xúc tác. Ngoài ra, quá trình này cũng có thể gây ra các khuyết tật trong lớp xúc tác gây nên những vùng có ứng suất khác nhau dẫn đến nứt màng và giảm tính chất điện hoá của màng. Dung dịch mực xúc tác pha loãng 60% thể tích cho phép tạo được lớp xúc tác trên đế khuếch tán khí bằng phương pháp phun siêu âm có tính chất điện hoá tốt nhất. Vì vậy chúng tôi lựa chọn thành phần mực xúc tác này để tiếp tục đánh giá ảnh hưởng của tốc độ phun tới tính chất của lớp xúc tác.

Ảnh hưởng của tốc độ phun siêu âm

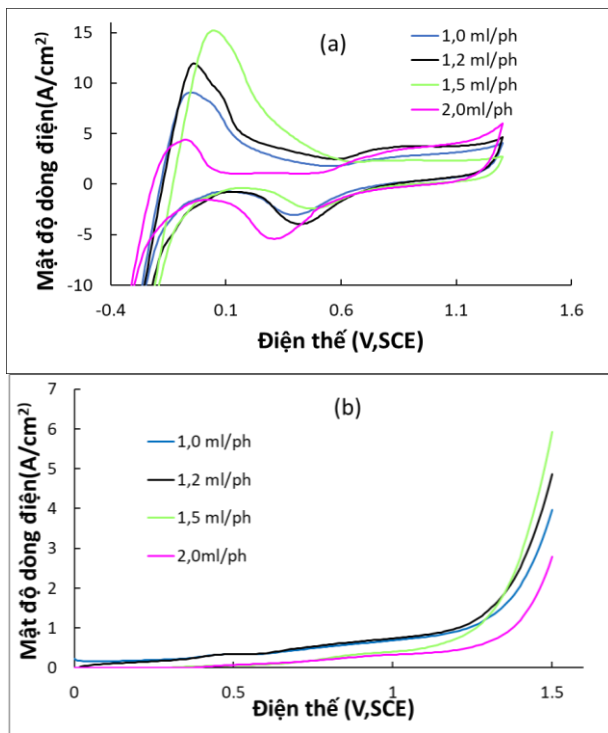
Tốc độ phun mực xúc tác cũng là một trong các thông số quan trọng của quá trình phun. Nó ảnh hưởng đến sự phân bố cũng như vi cấu trúc của lớp xúc tác. Trong nghiên cứu này bốn tốc độ phun là 1,0; 1,2; 1,5 và 2 ml/phút được khảo sát.



Hình 4: Hình thái học bề mặt của lớp xúc tác được chế tạo với các tốc độ phun khác nhau

Tốc độ phun liên quan đến lượng xúc tác và dung môi được phun ra và lắng đọng trên đế. Quá trình này ảnh

hường trực tiếp đến độ dày của các lớp phun sau mỗi chu kỳ, đến sự liên kết giữa các lớp và các thành phần vật liệu xúc tác, cũng như sự lắng đọng giữa các lớp vật liệu trong quá trình phun. Quan sát hình thái học bề mặt các lớp xúc tác trên hình 4, cho thấy mẫu tương ứng với tốc độ phun 1,5 ml/phút cho bề mặt phẳng và đồng đều hơn cả. Sự thay đổi hình thái học bề mặt giữa các tốc độ 1; 1,2 và 1,5 ml/phút là không đáng kể; tốc độ bay hơi dung môi được cho là phù hợp với sự tạo màng trong quá trình phun. Ở tốc độ 2 ml/phút lớp phủ tạo nên dày trong một chu kỳ phun, lượng dung môi còn lại nhiều trong lớp xúc tác nên sau khi sấy xuất hiện nhiều vết nứt gãy. Các nứt gãy này làm gián đoạn các tiếp xúc giữa các pha trong lớp xúc tác, tăng điện trở tiếp xúc, giảm kênh dẫn ion.



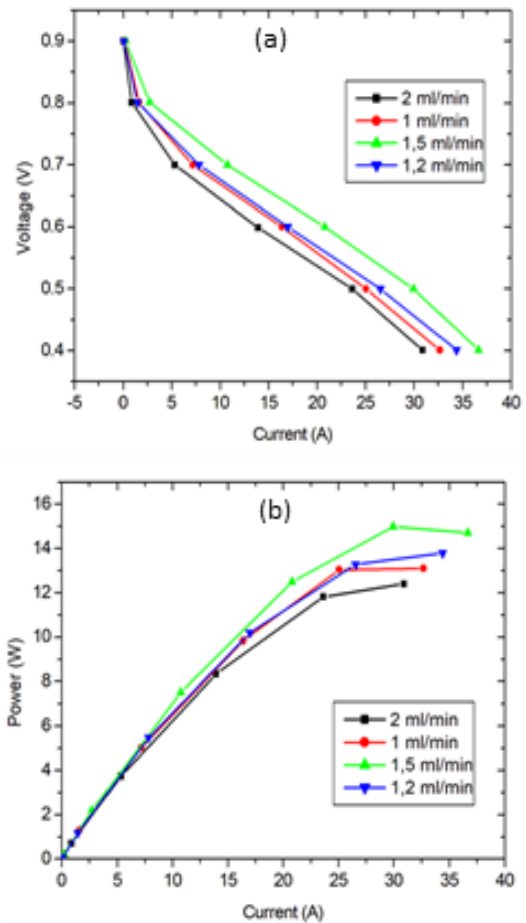
Hình 5: a-CV, b- LSV của các mẫu được chế tạo với các tốc độ phun khác nhau

Các đặc trưng điện hoá của các mẫu được chế tạo với các tốc độ phun khác nhau được biểu diễn trên Hình 5. Giá trị dòng điện của các mẫu có xu hướng tăng theo điện thế quét. Tại điện thế 1,25V, dòng điện có sự tăng lên rất nhanh. Khi tăng điện thế đến 1,3V các giá trị dòng điện đạt được là 1,292; 1,429; 1,432 và 0,682mA tương ứng với các mẫu có tốc độ phun 1,0; 1,2; 1,5 và 2 ml/phút. Như vậy, ở cả hai tốc độ phun là 1,2 và 1,5 ml/phút giá trị dòng điện đạt được tương đối cao và không có sự khác biệt đáng kể. Thêm vào đó, diện tích của đường CV lớn thì tổng điện lượng lớn, diện tích hoạt hoá của mẫu lớn. Nhìn chung, tốc độ phun tăng lên thì diện tích đường CV cũng có xu hướng tăng lên và đạt giá trị cao

nhất tại tốc độ phun 1,5 ml/phút. Từ các kết quả đạt được cho thấy mẫu xúc tác pha loãng 60% và tốc độ phun 1,5 ml/phút là tốt nhất với giá trị dòng điện cao nhất đạt được là 5,919 mA, cao hơn 1,22; 1,49 và 2,13 lần so với các mẫu ở tốc độ phun lần lượt là 1; 1,2 và 2ml/ph và được sử dụng để chế tạo lớp xúc tác cho điện cực màng MEA.

Đường cong phân cực I-V và đặc trưng công suất theo dòng của điện cực màng MEA.

Các tấm điện cực đã phủ xúc tác được lắp ghép và ép nóng tạo thành điện cực màng MEA, sau đó được lắp vào bộ pin đơn để thử nghiệm tính chất điện.



Hình 6: Đường cong phân cực và đặc trưng công suất theo dòng của MEA

Do điện áp quét thế bị giới hạn tại 0,4V như thể hiện các đường cong phân cực I-V trên hình 6a nên ta chỉ quan sát được hai vùng chính: vùng sụt áp gây bởi năng lượng kích hoạt các phản ứng và vùng sụt áp gây bởi điện trở nội của pin. Trong giai đoạn phân cực ban đầu tại các giá trị mật độ dòng điện thấp, bắt đầu từ giá trị điện thế mạch hở OCV đến khoảng 0,8V điện áp của pin sụt giảm nhanh theo hàm mũ khi mật độ dòng điện tăng lên. Điều này có thể được giải thích là do giai đoạn

này tương ứng với quá trình khống chế phân cực hoạt hóa. Sự sụt giảm thế này là do ảnh hưởng của giá trị năng lượng hoạt hóa của phản ứng điện hóa tại các điện cực. Quá trình này xảy ra trong thời gian ngắn và phụ thuộc vào phản ứng xảy ra, cũng như vật liệu và cấu trúc của chất xúc tác điện cực, mức độ hoạt động các chất phản ứng. Khi mật độ dòng điện tiếp tục tăng lên giá trị điện áp của pin giảm dần như tuyến tính với sự tăng giá trị mật độ dòng điện trong khoảng từ vùng 0,7 V tới 0,4 V. Sự sụt giảm giá trị điện áp trong giai đoạn này chủ yếu là do điện trở nội của pin nhiên liệu gây ra. Giá trị điện trở nội này cản trở các dòng ion trong môi trường điện ly và cản trở dòng điện tử đi qua điện cực. Các màng MEA được chế tạo với các mẫu có tốc độ phun 1,0; 1,2; 1,5 ml/phút thể hiện tính chất điện tốt dần lên tương ứng các đường cong phân cực dịch dần sang phía bên phải. Sự cải thiện tính chất điện này thể hiện tính chất tốt hơn của điện cực MEA. Tuy nhiên, khi tốc độ phun là 2 ml/phút thì tính chất điện của các màng MEA bị giảm đi. Điều này cũng phù hợp với các kết quả điện hóa nhận được ở trên.

Hình 6b biểu diễn các đường đặc trưng công suất tương ứng của các MEA với các chế độ phun 1,0; 1,2; 1,5 và 2 ml/phút ở các cường độ dòng điện khác nhau. Các giá trị công suất cực đại đạt được tương ứng chỉ ra là 13,11; 13,79; 14,71 và 12,39 W.

Các kết quả nghiên cứu và thực nghiệm chỉ ra rằng tốc độ phun mực xúc tác 1,5ml/phút đối với độ pha loãng dung dịch mực xúc tác ban đầu 60% cho kết quả tốt nhất và phù hợp với kết quả đã công bố [18] có thể áp dụng cho việc chế tạo điện cực màng MEA.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, việc lựa chọn thành phần mực phun siêu âm để chế tạo lớp xúc tác cho điện cực màng MEA đã được khảo sát. Dung dịch mực với tỷ lệ pha loãng 60% dung dịch mực ban đầu (cơ sở) bằng isopropanol cho kết quả tốt nhất với mật độ dòng cao nhất đạt được là 5,919 mA, cao hơn 2,13 lần so với các mẫu ở tốc độ phun 2ml/ph và phù hợp để áp dụng chế tạo lớp xúc tác ứng dụng cho pin nhiên liệu PEMFC.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong hợp phần dự án KHCN trọng điểm mã số TĐHYD0.02/22-24.

Tài liệu tham khảo

1. Massoud, M., et al., *Heliyon*, 9(4) 2023 15107. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15107>
2. Rahim Malik, F., et al., *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 43 (2023) 101452. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2023.101452>
3. Zhang, J., *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications 2008*: Springer.
4. K.D. Beard, M.T.S., J.W. Van Zee, J.R. Monnier, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.006>.
5. I.S. Park, L. Wen, M. Arumugam, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 7078–7082. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.004>
6. C.-L. Chang, T.-C. Chang, W.-Y. Ho, J.J. Hwang, D.-Y. Wang, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 4442–4446. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.036>
7. B. Millington, W. Vincent, P.G. Bruno, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8500–8508. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.06.024>
8. S. Shukla, K.D., K. Karan, S. Bhattacharjee, and M. Secanell, *Electrochim. Acta* 156 (2014) 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.028>.
9. I. Fouzaï, S.G., V. C. Bassetto, W. O. Silva, R. Maher, and H. H. Girault, *J. Mater. Chem. A*, 9(18) (2021) 11096–11123. <https://doi.org/10.1039/d0ta07470e>
10. S. Thanasilp, M. Hunsom, *Fuel*, 89 (2010) 3847–3852. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.008>
11. M. B. Sassin, Y.G., R. W. Atkinson, R. M. E. Hjelm, and K. E. Swider-Lyons, *Int. J. Hydrogen Energy* 44(31) (2019) 16944–16955. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.194>
12. T. H. Huang, H.L.S., T. C. Jao, F. B. Weng, and A. Su, *Int. J. Hydrogen Energy* 37(18) (2012) 13872–13879. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.108>
13. S. A. Mauger, J.R.P., M. Wang, S. Medina, A. C. Yang-Neyerlin, K. C. and C.S. Neyerlin, S. Pylypenko, and M. Ulsh, *J. Power Sources* 450 (2020) 227581. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227581>
14. McLean, S.L.a.G., 130(1-2) (2004) 61–76. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.055>
15. W. Wang, S. Chen, J. Li, W. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40(13) (2015) 4649–4658. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.027>
16. S. Kundu, M.W. Fowler, L.C. Simon, S. Grot, J. Power Sources 157 (2006) 650–656. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.027>
17. R.T. White, A. Wu, M. Najm, F.P. Orfino, M. Dutta, E. Kjeang, *Journal of Power Sources* 350 (2017) 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.058>
18. R. Liu et al., *Current Applied Physics* 20(1) (2020) 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.09.016>