



Nghiên cứu chế tạo lớp phủ IrRuO₂ lên tấm lưỡng cực ứng dụng trong thiết bị điện phân nước màng trao đổi proton (PEMWE)

Preparation of IrRuO₂ coating on bipolar plate for Proton exchange membrane water electrolyzer (PEMWE)

Phạm Hồng Hạnh^{1,*}, Đoàn Đình Phương¹, Đỗ Chí Linh¹, Ngô Thị Ánh Tuyết¹, Phạm Thi San¹

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

* Email: hanhph@ims.vast.ac.vn

ARTICLE INFO

Received: 31/03/2024

Accepted: 22/07/2024

Published: 30/12/2024

Keywords:

PEMWE; bipolar plates;

IrO₂-RuO₂; Titan

ABSTRACT

Water electrolysis using proton exchange (PEMWE) is an effective method for hydrogen production without CO₂ emission. The most important part in a PEMWE is the bipolar plates (BPPs). They are multifunctional components, ensuring the supply of water and removal of gases in each individual cell and facilitating charge carrier transport between them. The BPPs need to be maintained in the harsh PEMWE-operating environment with low costs and high electrical conductivity. Excellent corrosion resistance is found in Ti and the metal is therefore considered to be the best candidate for BPPs in PEMWE today. However, under the harsh conditions of PEMWE, the titanium material is degraded: brittle, cracked and forms a passive oxide layer on the surface, and increasing the ohmic resistance. To overcome this, a thin oxide layer of mixed metallic oxides including IrO₂ and RuO₂ has been considered intensively for coating on the surface of the titanium. In this report, a thin film of Ir_xRu_(1-x)O₂ is applied over titanium by thermal decomposition. The XRD, SEM, cyclic voltammetry (CV), anodic polarization, chronoamperometry are employed to determine the physical characteristics and the electrochemical properties of material in 0.5 M H₂SO₄ solution. Based on testing results, the thin film of Ir₅Ru₅O₂ coated bipolar plate having high durability and electric conductivity to serve as BPPs in PEMWE

Giới thiệu chung

Ngay từ cuối thế kỷ 20 và đặc biệt là những thập kỷ gần đây, thế giới đã, đang và sẽ phải đối mặt với những thách thức nghiêm trọng là nguồn năng lượng hóa thạch đang cạn kiệt nhanh chóng dẫn đến cuộc khủng hoảng năng lượng ngày càng gia tăng mạnh mẽ. Để giải quyết vấn đề này đòi hỏi phải phát triển

nguồn năng lượng tái tạo thích hợp đi cùng với công nghệ lưu trữ và chuyển đổi năng lượng. Hydro xanh hiện đang được kỳ vọng là năng lượng hợp lý nhất để tạo nên một hệ thống năng lượng thế hệ mới ở quy mô toàn cầu. Nhiên liệu hydro có nhiều ưu thế như: là loại khí có nhiệt cháy cao nhất trong tất cả các loại nhiên liệu khí và lỏng trong thiên nhiên; trong phân tử chỉ chứa duy nhất nguyên tố hydro nên sản phẩm cháy

của nhiên liệu hydro chỉ là nước. Đây được xem là nhiên liệu sạch lý tưởng bởi nó cho phép loại bỏ hoàn toàn nguy cơ ô nhiễm không khí và làm nóng trái đất, gây biến đổi khí hậu. Đặc biệt sản xuất hydro có thể kết hợp với các nguồn năng lượng tái tạo khác như năng lượng gió, năng lượng mặt trời... [1].

Máy điện phân nước sử dụng màng polymer (màng polymer dựa trên axit perfluorosulfonic được sử dụng làm chất điện phân - PEMWE) là thiết bị chuyển đổi năng lượng điện hóa để tách nước thành hydro và oxy hiện đang và sẽ được sử dụng phổ biến trên thế giới. Công nghệ này với nhiều ưu điểm như: thiết bị gọn nhẹ hơn, năng suất và độ tinh khiết hydro cao hơn, thân thiện với môi trường...[2]. Khi máy điện phân nước PEMWE hoạt động bên trong đặc biệt ở phía cực dương tạo ra môi trường axit khắc nghiệt cùng với điện thế cao và hỗn hợp oxy/nước. Điều này đòi hỏi phải sử dụng vật liệu có khả năng chống ăn mòn cao. Do đó, titan thường được sử dụng để chế tạo các thành phần của PEMWE, chẳng hạn như làm tấm lưỡng cực và lớp vận chuyển xốp (PTL) [3]. Tuy nhiên, chi phí cao của titan thô cộng với công gia công phức tạp/đắt tiền chiếm đến 50 % tổng chi phí của PEMWE [4]. Quan trọng hơn, trong điều kiện làm việc khắc nghiệt kể trên, titan kim loại (Ti^0) cũng thay đổi trạng thái oxy hóa theo thời gian, chủ yếu phụ thuộc vào mức điện thế ở cực dương, độ pH và nhiệt độ làm việc. Những yếu tố này làm hình thành một lớp mỏng, liên tục phát triển trên bề mặt titan đó là lớp titan oxit thụ động (TiO_x). Các nghiên cứu trước đây đã mô tả hiện tượng thụ động của titan và chỉ ra rõ ràng rằng lớp titan oxit sẽ không thể hiện đặc tính dẫn điện tương tự so với khi nó ở trạng thái oxy hóa bằng 0 [5]. Để khắc phục vấn đề này, các thành phần chế tạo bằng titan trong máy điện phân PEMWE thường được phủ bằng kim loại thuộc nhóm kim loại quý chẳng hạn như platin, vàng, iridi, rutheni.... Lớp phủ các kim loại quý sẽ đảm bảo sự ổn định điện hóa lâu dài của các thiết bị điện phân PEMWE [6-7]. Trong số các kim loại quý trên, xét về độ bền trong môi trường axit thì lớp phủ IrO_2 có độ bền tốt nhất, xét về độ dẫn điện thì lớp phủ RuO_2 có độ dẫn tốt nhất [8]. Việc tạo ra vật liệu kết hợp 2 oxit này với nhau sẽ tối ưu được độ bền và độ dẫn điện cũng như giảm giá thành thiết bị PEMWE.

Vật liệu trên cơ sở các oxit kim loại chuyển tiếp dẫn điện như RuO_2 , IrO_2 phủ trên nền titan từ lâu đã được biết đến với tên gọi anot trơ. Anot trơ có những tính chất điện hóa tuyệt vời như độ hoạt hóa và độ bền cao nên đã được sử dụng rộng rãi trong một số quá trình điện hóa và trong bảo vệ catot chống ăn mòn [9]. Chính vì vậy, việc ứng dụng anot trơ làm tấm lưỡng

cực cho PEMWE là một xu hướng đầy hứa hẹn. Nghiên cứu của Choe và các cộng sự cho thấy đã chế tạo lớp IrO_2 trên lưới titan vừa đóng vai trò là lớp xúc tác cực dương hiệu quả vừa là lớp màng bảo vệ chống ăn mòn giúp ngăn chặn sự ăn mòn lớp thụ động của nền titan trong thiết bị PEMWE nhiệt độ cao [10]. Lui và các cộng sự đã nghiên cứu và báo cáo một phương pháp đơn giản và có thể mở rộng bằng cách phun xạ lớp iridi dày 20 nm lên trên PTL, làm giảm điện trở tiếp xúc và cải thiện đáng kể hiệu suất của PEMWE. Tổng lượng iridi chỉ là $0,1 \text{ mgIr/cm}^2$, thấp hơn khoảng 10 lần các lớp bảo vệ Au hoặc Pt được áp dụng cho các nghiên cứu khác và các máy điện phân thương mại hiện nay [11]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung chế tạo lớp phủ hoạt hóa IrO_2 - RuO_2 trên nền titan, RuO_2 được thêm vào với mục đích làm tăng độ hoạt hóa cũng như làm giảm giá thành của lớp phủ. Ảnh hưởng của thành phần Ir và Ru tới tính chất của lớp phủ được nghiên cứu và đánh giá bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X, SEM, quét thế tuần hoàn CV, phân cực anot... Các điều kiện tối ưu để chế tạo tấm lưỡng cực titan phủ (IrO_2 - RuO_2) cho thiết bị điện phân nước PEM có độ bền và độ hoạt hóa cao bằng phương pháp phân hủy nhiệt cũng đã được đề xuất.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chuẩn bị vật liệu nền.

Vật liệu nền là tấm titan thương mại của Trung quốc với độ dày 2 mm. Đầu tiên mẫu được mài bằng giấy nháp có độ mịn lần lượt là 100-300-600. Sau đó được tẩy dầu mỡ trong dung dịch chứa NaOH 30 g/L, Na_3PO_4 30 g/L, Na_2CO_3 40 g/L, thủy tinh lỏng 5 g/L ở $60^\circ C$ trong thời gian 30 phút. Cuối cùng mẫu được tẩy hoá học trong axit HCl 20 % ở $100^\circ C$ trong thời gian 10 phút.

Chuẩn bị dung dịch phủ

Dung dịch phủ là hỗn hợp muối của ($Ru^{3+}Ir^{3+}$) với nồng độ khác nhau. Đầu tiên, các muối kim loại $H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$ (99,98 %, Sigma) và $RuCl_3 \cdot yH_2O$ (99,98 %, Sigma) được pha riêng rẽ trong dung dịch HCl 20 %. Sau đó trộn dung dịch có chứa ion Ru^{3+} với dung dịch chứa ion Ir^{3+} , theo các tỉ lệ nhất định để tạo lớp hỗn hợp oxit có các thành phần mol ($Ir:Ru$) = (10:0); (3:7); (5:5); (7:3); (0:10) tương ứng với công thức IrO_2 ; $Ir_3Ru_7O_2$; $Ir_5Ru_5O_2$; $Ir_7Ru_3O_2$; RuO_2 (viết chung là: $Ir_xRu_{(1-x)}O_2$). Cuối cùng thêm butanol vào để tạo độ bóng cho lớp phủ.

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.082>

Tạo lớp phủ hoạt hóa

Các mẫu Ti sau khi được xử lý bề mặt được quét dung dịch phủ tương ứng lên trên bề mặt với một lượng khoảng 0,002÷0,0025 ml/cm²/lần quét. Làm khô mẫu đã được phủ ở nhiệt độ 50÷70 °C trong 10 phút. Sau đó mẫu được nung trong lò đã nóng sẵn ở nhiệt độ 350 °C trong 15 phút. Các bước trên được lặp lại nhiều lần và được cân để xác định khối lượng tăng thêm, khi mật độ khối lượng đạt được chiều dày 0,7 mg kim loại/cm² thì kết thúc quá trình quét. Cuối cùng, mẫu được nung ở nhiệt độ 500 °C trong thời gian 1 giờ.

Phương pháp đánh giá các tính chất của lớp phủ

Phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TG) được sử dụng để nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt của muối tiền chất H₂IrCl₆.xH₂O và RuCl₃.xH₂O. Hình thái học bề mặt và thành phần các nguyên tố có trong lớp phủ được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM và phổ tán xạ tia X (HITACHI S-4800, điện áp 20kV). Kích thước hạt và cấu trúc của lớp phủ được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy SIEMEN D5000 với bức xạ CuK α radiation ($\lambda_{Cu-K\alpha}$ =0,154 nm), điện áp 45 kV của Viện khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Kích thước tinh thể của một mặt phản xạ được tính theo phương trình Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Trong đó:

- d: là kích thước trung bình của tinh thể
- K: Yếu tố hình dạng, thường có giá trị bằng 0,9
- λ : bước sóng của tia X có giá trị bằng 0,154 nm),
- β : chiều dài chân pic tại một nửa của cường độ cực đại, có đơn vị là radians
- θ : góc Bragg, đơn vị đo là độ.

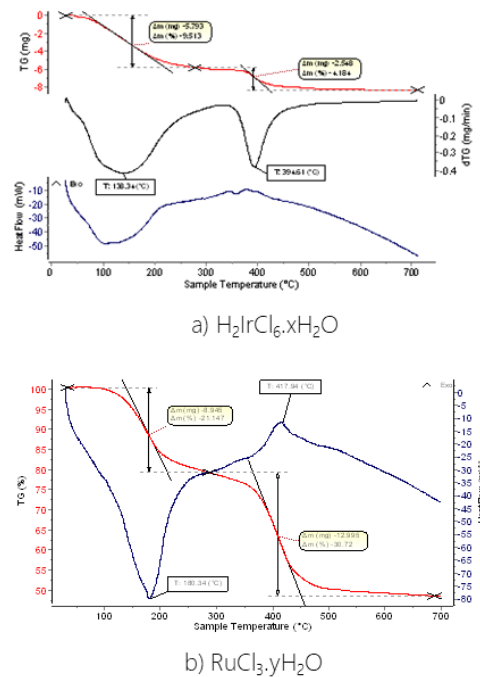
Độ dẫn điện của lớp phủ được đánh giá bằng các phương pháp đo CV và phân cực anot. Mẫu dùng trong đo điện hóa là mẫu Ir_xRu_(1-x)O₂/Ti được giới hạn diện tích 1 cm². Các phép đo điện hóa được thực hiện trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M với thiết bị điện hóa Autolab sử dụng hệ ba điện cực với điện cực đối là điện cực platin, điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl. Các đường cong CV được quét trong khoảng điện thế 0,2÷1,3 V (so với điện cực Ag/AgCl) với tốc độ quét thế 50 mV/s. Các mẫu đo phân cực anot được quét thế từ -250 mV so với điện thế ăn mòn tới giá trị điện thế 1,3 V (so với điện cực Ag/AgCl) với tốc độ quét thế 1 mV/s. Từ các đường đo điện hóa các thông số: tổng điện lượng, điện thế tại mật độ dòng 2 mA/cm² sẽ được tính toán và phân tích để đánh giá độ dẫn điện của lớp phủ.

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.082>

Độ bền của lớp phủ được đánh giá qua thử nghiệm dòng ổn định: các mẫu Ir_xRu_(1-x)O₂/Ti, được phân cực anot ở mật độ dòng điện cao (1 A/cm²) trong môi trường axit H₂SO₄ 0,5 M nhằm gia tốc quá trình hòa tan của anot, từ đó đánh giá nhanh thời gian sống của điện cực. Giá trị điện thế được ghi lại theo thời gian, thời gian sống của điện cực là thời gian tính từ lúc đo đến khi điện cực bị phá hủy, tức là khi thế điện cực tăng vọt do lớp phủ (màu đen) bị bong tróc ra khỏi nền titan.

Kết quả và thảo luận

Để nghiên cứu cơ chế của quá trình nhiệt phân muối clorua kim loại tạo thành oxit kim loại, các phép phân tích nhiệt đã được thực hiện.



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt TG và DTA của muối (a) H₂IrCl₆.xH₂O và (b) RuCl₃.yH₂O

Hình 1a thể hiện kết quả đo nhiệt vi sai DTA và nhiệt trọng lượng TG của muối H₂IrCl₆.xH₂O. Quan sát thấy trên đồ thị TG chia làm ba vùng thay đổi nhiệt trọng lượng với sự khác biệt rõ ràng khi tăng nhiệt độ. Ở vùng nhiệt độ thấp (<300 °C), sự giảm trọng lượng xuất hiện chủ yếu do quá trình bay hơi của phân tử nước hấp phụ vật lý và dưới dạng hydrat trong muối của iridium. Tương ứng trên đồ thị giản đồ DTA xuất hiện một pic của quá trình thu nhiệt có đỉnh tại nhiệt độ 138 °C và kết thúc tại nhiệt độ 350 °C. Tiếp tục tăng nhiệt độ của mẫu thì không thấy xuất hiện sự thay đổi về trọng lượng. Khi nhiệt độ đạt tới 394 °C, quá trình thay đổi trọng lượng tiếp tục diễn ra cùng với sự xuất hiện một pic của quá trình tỏa nhiệt trên đồ thị TG.

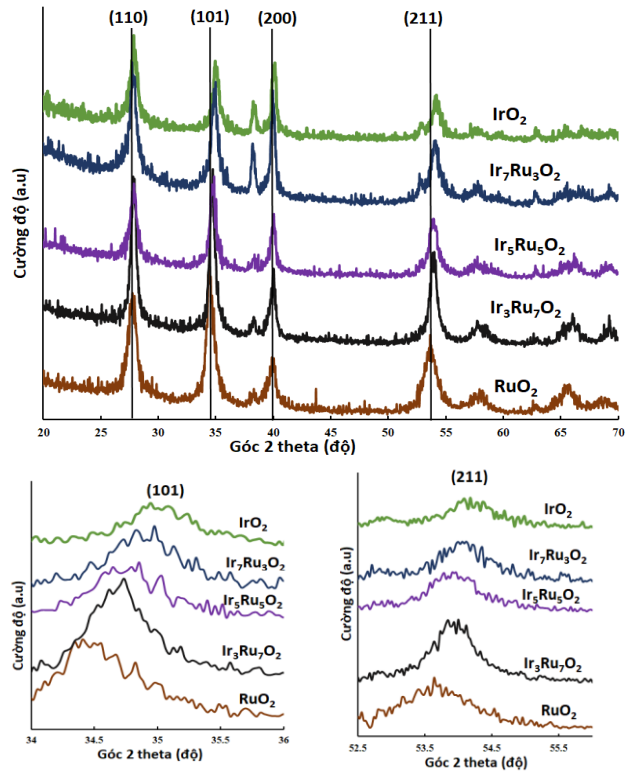
Điều này có thể do các liên kết hóa học của các nguyên tử H và Cl với kim loại Ir bị phá vỡ tạo thành khí bay ra khỏi cấu trúc tinh thể của muối. Tại khoảng nhiệt độ 700 °C thì một giá trị thay đổi khối lượng thu nhận được là 4,18 %. Như vậy khoảng nhiệt độ từ 300÷600 °C thích hợp để chế tạo IrO₂.

Hình 1b là giản đồ DTA và TG khi nung RuCl₃.yH₂O trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến 700 °C với tốc độ tăng nhiệt 10 °C/phút. Do muối RuCl₃ ngậm nước và hút nước, nên khi nhiệt độ tăng đến hơn 100 °C có sự giảm trọng lượng (TG) và phản ứng thu nhiệt do có sự bốc hơi nước (DTA) tại 180 °C. Sau đó là phản ứng phân hủy RuCl₃ thành RuO₂ và phản ứng là tỏa nhiệt. Từ khoảng 300 °C mẫu bắt đầu giảm trọng lượng lớn, đến nhiệt độ khoảng 500 °C mẫu được phân hủy hoàn toàn (trọng lượng không giảm). Vì vậy, khoảng nhiệt độ từ 200÷500 °C là khoảng nhiệt độ thích hợp để nhiệt phân RuCl₃ thành RuO₂.

Kết hợp hai giản đồ TG và TGA của muối H₂IrCl₆.xH₂O và RuCl₃.yH₂O, chúng tôi đưa ra khoảng nhiệt độ thích hợp để chế tạo lớp phủ hỗn hợp IrO₂-RuO₂ là từ 350÷500 °C.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các lớp phủ Ir_xRu_{1-x}O₂ với x = 1; 7; 5; 3 và 0. Có thể quan sát thấy giản đồ nhiễu xạ của tất cả các mẫu đều có đỉnh tín hiệu rõ ràng, chân pic hẹp. Pic nhiễu xạ của oxit rutheni và oxit iridi tinh khiết được phân bố ở các góc 2θ gần như tương tự nhau. Các pic nhiễu xạ của hỗn hợp oxit đều có cả tất cả các góc nhiễu xạ đặc trưng của hai oxit tinh khiết. Khi quan sát, tính toán các pic ở các đỉnh nhiễu xạ chính (110), (101), (211) cho thấy các pic này chuyển dịch từ từ về phía các pic của oxit IrO₂

khi tăng dần nồng độ iridi (bảng 1a). Điều này chứng tỏ có sự sai lệch ô mạng cơ của hỗn hợp Ir_xRu_(1-x)O₂ so với ô mạng cơ sở của IrO₂ và RuO₂. Sử dụng phương trình Scherrer để tính kích thước tinh thể tại các mặt phản xạ chính và tính giá trị kích thước tinh thể trung bình của các mặt phản xạ, cho thấy các lớp phủ đều có kích thước nano, dao động từ 4-6 nm.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các lớp phủ hỗn hợp Ir_xRu_(1-x)O₂

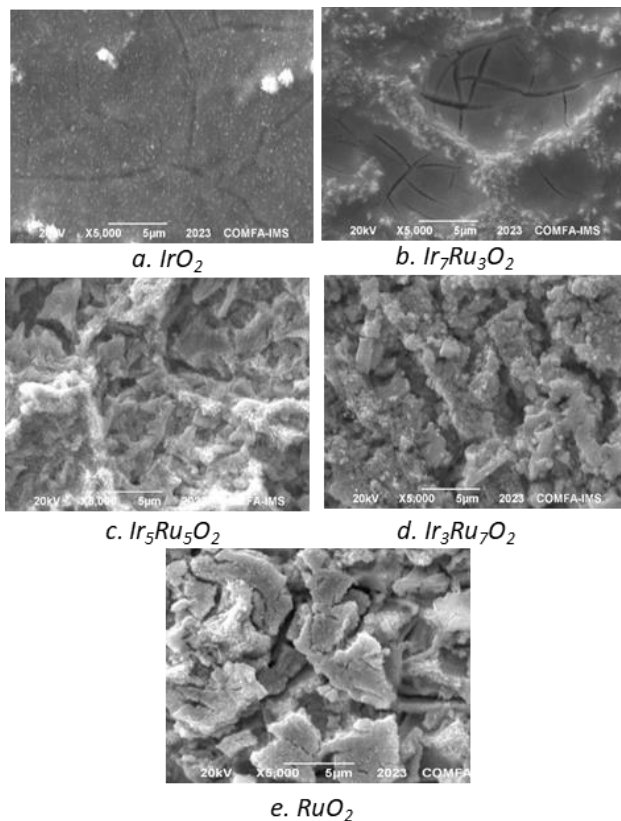
Bảng 1: (a) Các thông số vị trí đỉnh pic chính và kích thước tinh thể của các lớp phủ Ir_xRu_(1-x)O₂; (b) Kết quả phân tích thành phần của bột xúc tác Ir_xRu_(1-x)O₂

(a)							
Lớp phủ	Vị trí đỉnh pic (2θ)			Kích thước tinh thể (nm)			
	Mặt (110)	Mặt (101)	Mặt (211)	Mặt (110)	Mặt (101)	Mặt (211)	Trung bình
IrO ₂	27,865	34,945	54,085	3,42	5,24	5,61	4,76
Ir ₇ Ru ₃ O ₂	27,860	34,937	54,024	4,87	5,55	3,69	4,70
Ir ₅ Ru ₅ O ₂	27,805	34,855	53,995	5,05	5,91	5,50	5,49
Ir ₃ Ru ₇ O ₂	27,785	34,735	53,905	4,87	5,24	4,96	5,02
RuO ₂	27,745	34,405	53,635	4,62	4,02	3,45	4,03

(b)					
Lớp phủ	Phần mol lý thuyết (%)		Phần mol thực tế (%)		
	Ir	Ru	Ir	Ru	
IrO ₂	100	0	100	0	
Ir ₇ Ru ₃ O ₂	70	30	67,85	32,15	
Ir ₅ Ru ₅ O ₂	50	50	50,58	49,92	
Ir ₃ Ru ₇ O ₂	30	70	28,57	71,43	
RuO ₂	0	100	0	100	

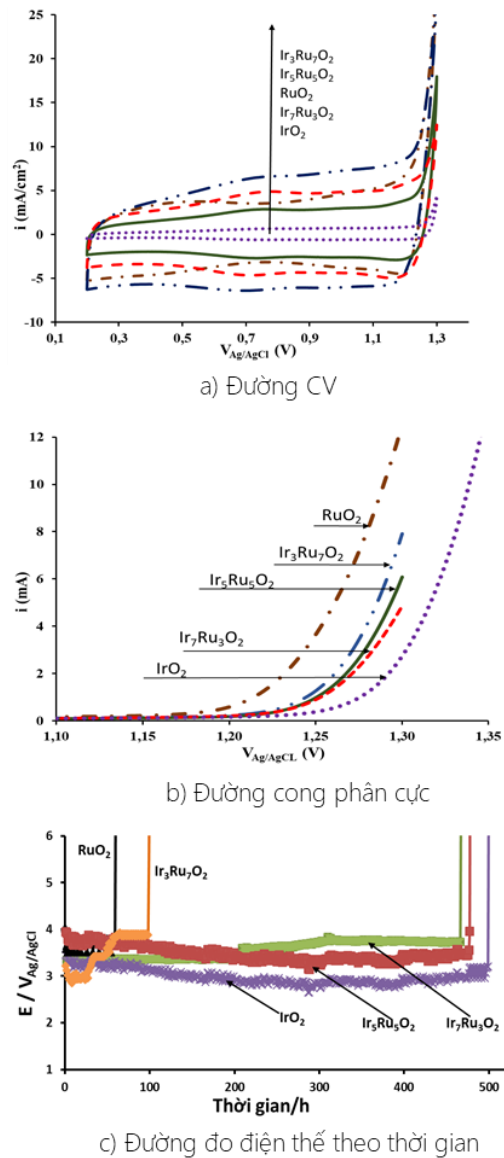
Bảng 1b đưa ra kết quả phân tích EDX của các mẫu phủ $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$ tại các giá trị x khác nhau. Kết quả cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Ir, Ru, O_2 tại tất cả các mẫu hỗn hợp ôxit và tỉ lệ mol Ir và Ru lý thuyết và tỉ lệ mol thực tế tương đối giống nhau, điều này chứng tỏ phương pháp nhiệt phân là phương pháp thích hợp để chế tạo hỗn hợp phủ $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$ với thành phần mong muốn.

Hình 3 là hình ảnh bề mặt của các lớp phủ IrO_2 , RuO_2 và hỗn hợp $(\text{IrO}_2+\text{RuO}_2)$ ở các tỉ lệ (Ir:Ru) khác nhau. Hình 3.a là hình ảnh bề mặt của lớp phủ IrO_2 , bề mặt hầu như không bị nứt nẻ, có những đám hạt phân bố đều trên bề mặt. Trong khi đó lớp phủ RuO_2 bị nứt nẻ và rỗ xốp. Các vết nứt được tạo thành là do sức căng cơ học giữa nền titan và lớp phủ trong quá trình phân hủy nhiệt, tuy vậy các vết nứt còn phụ thuộc vào thành phần lớp phủ. Đối với lớp phủ hỗn hợp, hình thái và cấu trúc bề mặt có sự thay đổi theo thành phần iridi và rutheni, $\text{Ir}_7\text{Ru}_3\text{O}_2$ có có hàm lượng iridi lớn hơn nên có cấu trúc bề mặt gần giống IrO_2 , hai lớp phủ $\text{Ir}_5\text{Ru}_5\text{O}_2$, $\text{Ir}_3\text{Ru}_7\text{O}_2$ có cấu trúc bề mặt xốp giống như của RuO_2 , tuy nhiên lớp phủ $\text{Ir}_5\text{Ru}_5\text{O}_2$ có những mảng xốp lớn hơn, các hạt tích tụ cũng to hơn so với $\text{Ir}_3\text{Ru}_7\text{O}_2$, có lẽ đây là 1 cấu trúc lớp phủ tối ưu cho những tính chất điện hóa tốt.



Hình 3: Hình ảnh SEM với độ phóng đại 5.000 lần của các lớp phủ hỗn hợp $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$

Hình 4a là đồ thị CV của các mẫu $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2/\text{Ti}$, số liệu tổng điện tích tính toán từ đường CV được liệt kê trong bảng 2.



Hình 4: Kết quả đo điện hóa của các lớp phủ hỗn hợp $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$ trong dung dịch H_2SO_4 0,5M

Nhìn chung, các đường cong CV có hình dáng tương tự nhau chỉ khác nhau về độ lớn. Trong quá trình quét CV, các quá trình điện hóa sẽ xảy ra tại các tâm hoạt hóa trên bề mặt của lớp phủ nơi tiếp xúc với dung dịch đo. Các tâm hoạt hóa càng nhiều thì tổng điện tích của chất đó càng lớn đồng nghĩa với độ dẫn điện của lớp phủ càng cao. Các tâm hoạt hóa liên quan chặt chẽ đến hình thái học, đặc điểm tinh thể và tính chất bề mặt của lớp phủ. Lớp phủ IrO_2 có diện tích đường CV nhỏ nhất nên có giá trị tổng điện tích nhỏ nhất, điều này đa số là do bản chất vật liệu IrO_2 có độ hoạt hóa thấp hơn nhiều so với RuO_2 (điện trở suất của IrO_2 và RuO_2 lần lượt bằng 6.10^{-5} và $5.10^{-5} \Omega\text{m}$ tại 300 K [12]) và một phần có thể do hình thái học bề mặt lớp phủ IrO_2 . Bề mặt lớp

phủ IrO₂ chặt nhất nên diện tích bề mặt nhỏ nhất dẫn đến số lượng các tâm hoạt hóa ít nhất nên độ dẫn sẽ kém hơn các lớp phủ còn lại. Lớp phủ Ir₇Ru₃O₂ có bề mặt tương tự như IrO₂ nhưng xốp hơn và có thêm RuO₂ nên tổng diện tích tăng gần như gấp đôi tổng diện tích của IrO₂. Các lớp phủ RuO₂, Ir₅Ru₅O₂, Ir₃Ru₇O₂ còn lại có tổng diện tích gần bằng nhau và lớn gấp hơn 3 lần tổng diện tích của IrO₂ do các lớp phủ này đa số có chứa thành phần RuO₂ và lại có cấu trúc xốp có nhiều tinh thể nano tích tụ lại với nhau.

Để làm rõ hơn khả năng dẫn điện của lớp phủ trong môi trường axit và điện thế cao, giá trị điện thế tại mật độ dòng 2 mA/cm² được xác định từ đường cong phân cực (hình 4b) và tổng hợp trong bảng 2. Kết quả cũng khá tương đồng với kết quả đo CV, lớp phủ RuO₂ do có điện thế thấp nhất tại mật độ dòng 2 mA/cm² nên có độ dẫn điện tốt nhất. Các lớp phủ hỗn hợp cũng có khả năng dẫn điện tốt gần bằng lớp phủ RuO₂.

Lớp phủ Ir_xRu_(1-x)O₂ trên nền titan không những phải có độ dẫn tốt mà phải có độ bền cao trong môi trường axit, dòng điện và điện thế cao của PEMWE. Để xác định độ bền của các lớp phủ chế tạo được theo thời gian, các mẫu Ir_xRu_(1-x)O₂/Ti được áp mật độ dòng 1 A/cm² và đo điện thế theo thời gian tại trong môi trường H₂SO₄ 0,5 M, các kết quả được trình bày trên đồ thị hình 4c. Quan sát trên đồ thị cho thấy lớp phủ RuO₂ kém bền nhất vì có thời gian sống khoảng 59 giờ, lớp phủ Ir₃Ru₇O₂ do có hàm lượng rutheni cao nên thời gian sống kéo dài đến 98 giờ. Các mẫu còn lại IrO₂, Ir₅Ru₅O₂, Ir₇Ru₃O₂ có độ bền rất cao thời gian sống lên đến gần 500 giờ thử nghiệm.

Bảng 2: Các thông số điện hóa của lớp phủ Ir_xRu_(1-x)O₂

Lớp phủ	Tổng diện tích mC/cm ² /mg	E _(i=2mA/cm²) mV _{Ag/AgCl}	Thời gian sống; h
IrO ₂	121	1293	498
Ir ₇ Ru ₃ O ₂	231	1276	461
Ir ₅ Ru ₅ O ₂	377	1262	477
Ir ₃ Ru ₇ O ₂	395	1258	98
RuO ₂	352	1232	59

Như vậy, khoảng nhiệt độ 350÷500 °C là phù hợp để chế tạo vật liệu Ir_xRu_(1-x)O₂/Ti với thành phần Ir và Ru khác nhau. Sự pha trộn giữa hai oxit IrO₂ và RuO₂ đã tạo ra hỗn hợp (IrO₂-RuO₂) với các tỉ lệ (Ir:Ru)=(3:7); (5:5); (7:3) đã cải thiện được độ kém bền hơn của RuO₂ cũng như độ dẫn điện kém hơn của IrO₂. Lớp phủ hỗn hợp trên nền Ti không những ngăn sự oxy hóa thành lớp oxy thụ động trên bề mặt titan mà còn có độ dẫn điện và độ bền cao trong môi trường axit và điện thế cao. Trong số các lớp phủ hỗn hợp, Ir₅Ru₅O₂ thể hiện

sự kết hợp tốt nhất giữa IrO₂ và RuO₂, lớp phủ này có độ dẫn điện gần như lớn nhất và thời gian sống tốt nhất.

Kết luận

Các lớp phủ IrO₂, Ir₃Ru₇O₂, Ir₅Ru₅O₂, Ir₇Ru₃O₂ và RuO₂ trên nền titan đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Các lớp phủ hỗn hợp Ir_xRu_(1-x)O₂ có kích thước tinh thể chỉ vài nano met làm độ dẫn điện và độ bền trong môi trường axit và điện thế cao tăng lên nhiều so với RuO₂ và IrO₂. Lớp phủ Ir₅Ru₅O₂ có độ dẫn điện và độ bền tối ưu nhất, rất thích hợp để ứng dụng làm tấm lưỡng cực trong PEMWE.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong Hợp phần mã số TĐHYD0.01/22-24

Tài liệu tham khảo

- M.G. Schultz, T. Diehl, G.P. Brasseur, and W. Zittel, *Science*, 302(5645) (2003) 624–627. <https://doi.org/10.1126/science.1089527>
- M. Carmo, et al., *J. Hydrog. Energy* 38(12) (2013) 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2013.01.151>
- T. Bystron, et al., *J. Appl. Electrochem* 48(6) (2018) 713–723. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1174-6>
- S. Shiva Kumar, V. Himabindu, *Materials Science for Energy Technologies* 2(3) (2019) 442–454 <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>
- J.N. Tiwari, S. Sultan, C.W. Myung, T. Yoon, N. Li, M. Ha, A.M. Harzandi, H.J. Park, D.Y. Kim, S.S. Chandrasekaran, W.G. Lee, V. Viji, H. Kang, T.J. Shin, H.S. Shin, G. Lee, Z. Lee, and K.S. Kim, *Nature Energy* 3(9) (2018) 773–782 [https://doi.org/10.1038/s41560-018-0209-x\(9\)](https://doi.org/10.1038/s41560-018-0209-x(9))
- H.Y. Jung, et al. *J. Power Sources* 194 (2) (2009) 972–975 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.030>
- S. Cherevko, et al., *J. Electroanal. Chem* 773 (2016) 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.04.033>
- S. Cherevko, et al., *Catal. Today* 262 (2016) 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.014>
- V. Krstić, B. Pešovski, *Hydrometallurgy* 185 (2019) 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.018>
- S. Choe, B.S. Lee, M.K. Cho, H.J. Kim, D. Henkensmeier, S.J. Yoo, J.Y. Kim, S.Y. Lee, H.S. Park, and J.H. Jang, *Applied Catalysis B-Environmental* 226 (2018) 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.037>
- C. Liu, M. Carmo, G. Bender, A. Everwand, T. Lickert, J.L. Young, T. Smolinka, D. Stolten, and W. Lehnert, *Electrochemistry Communications* 97 (2018) 96–99. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.021>
- Galizzioli D, Tantardi F, Trasatti S. *Journal of Applied Electrochemistry* 4(1) (1974) 57–67. <https://doi.org/10.1007/BF00615906>