

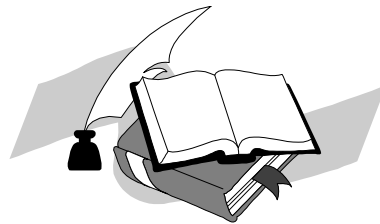
**SỞ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ TP-HCM  
TRUNG TÂM THÔNG TIN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**BÁO CÁO PHÂN TÍCH XU HƯỚNG CÔNG NGHỆ**

**Chuyên đề:**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO PIN NHIÊN LIỆU – TRIỂN VỌNG XU  
HƯỚNG NHIÊN LIỆU SẠCH VÀ XANH**



***Biên soạn:* Trung tâm Thông tin Khoa học và Công nghệ TP. HCM**

***Với sự cộng tác của:* PGS.TS. Nguyễn Mạnh Tuấn – Phó Viện Trưởng –  
Viện Vật Lý Thành phố Hồ Chí Minh**

***TP. Hồ Chí Minh, 12/2011***

# MỤC LỤC

TT			NỘI DUNG	TRANG
<b>I</b>			<b>LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN, KHÁI NIỆM VÀ TRIỂN VỌNG KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG CỦA PIN NHIÊN LIỆU</b>	
	<b>1</b>		<b>Lịch sử phát triển pin nhiên liệu</b>	
	<b>2</b>		<b>Khái niệm về pin nhiên liệu</b>	
		2.1	Khái niệm	
		2.2	Cấu tạo pin nhiên liệu	
		2.3	Cơ chế hoạt động	
		2.4	Phân loại pin nhiên liệu	
		2.4.1	Pin nhiên liệu dùng màng polymer rắn làm chất điện giải (PEMFC)	
		2.4.2	Pin nhiên liệu dùng axit phosphoric (PAFC)	
		2.4.3	Pin nhiên liệu oxit rắn (SOFC)	
		2.4.4	Pin nhiên liệu cacbonat nóng chảy (MCFC)	
		2.4.5	Pin nhiên liệu kiềm (AFC)	
		2.4.6	Pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp	
		2.5	Ưu – nhược điểm của pin nhiên liệu	
	<b>3</b>		<b>Triển vọng và ứng dụng pin nhiên liệu</b>	
<b>II</b>			<b>PHÂN TÍCH XU HƯỚNG SẢN XUẤT VÀ ỨNG DỤNG PIN NHIÊN LIỆU TRÊN CƠ SỞ SÁNG CHẾ QUỐC TẾ</b>	
	<b>1</b>		<b>Tình hình đăng ký sáng chế (ĐKSC) về pin nhiên liệu nói chung</b>	
		1.1	ĐKSC về pin nhiên liệu qua các năm (1930-2011)	
		1.2	Các quốc gia có nhiều sáng chế về pin nhiên liệu qua các giai đoạn	

		1.3	Các hướng nghiên cứu của sáng chế đăng ký về pin nhiên liệu (1930-2011)	
		1.4	Nhận xét 1	
	<b>2</b>		<b>Tình hình ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu</b>	
		<b>2.1</b>	<b><i>Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu hydro</i></b>	
		2.1.1	Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu hydro qua các năm (1960-2011)	
		2.1.2	Các quốc gia có nhiều sáng chế qua các giai đoạn	
		2.1.3	Các hướng nghiên cứu đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu hydro (1960-2011)	
		<b>2.2</b>	<b><i>Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu methanol</i></b>	
		2.2.1	Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu methanol qua các năm (1970-2011)	
		2.2.2	Các quốc gia có nhiều sáng chế qua các giai đoạn	
		2.2.3	Các hướng nghiên cứu đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu methanol (1970-2011)	
		<b>2.3</b>	<b><i>Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu acid</i></b>	
		2.3.1	Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu acid qua các năm (1961-2011)	
		2.3.2	Các quốc gia có nhiều sáng chế qua các giai đoạn	
		2.3.3	Các hướng nghiên cứu đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu acid (1961-2011)	
		<b>2.4</b>	<b><i>Nhận xét 2</i></b>	
	<b>3</b>		<b><i>Nhận xét chung</i></b>	
<b>III</b>			<b>MỘT SỐ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT PIN NHIÊN LIỆU TRÊN THẾ GIỚI</b>	
<b>IV</b>			<b>NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT PIN NHIÊN LIỆU DÙNG METHANOL TRỰC TIẾP (DMFC) CỦA VIỆN VẬT LÝ TP.HCM</b>	

	1				
	2				
				<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	

## **I. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN, KHÁI NIỆM VÀ TRIỂN VỌNG KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG CỦA PIN NHIÊN LIỆU**

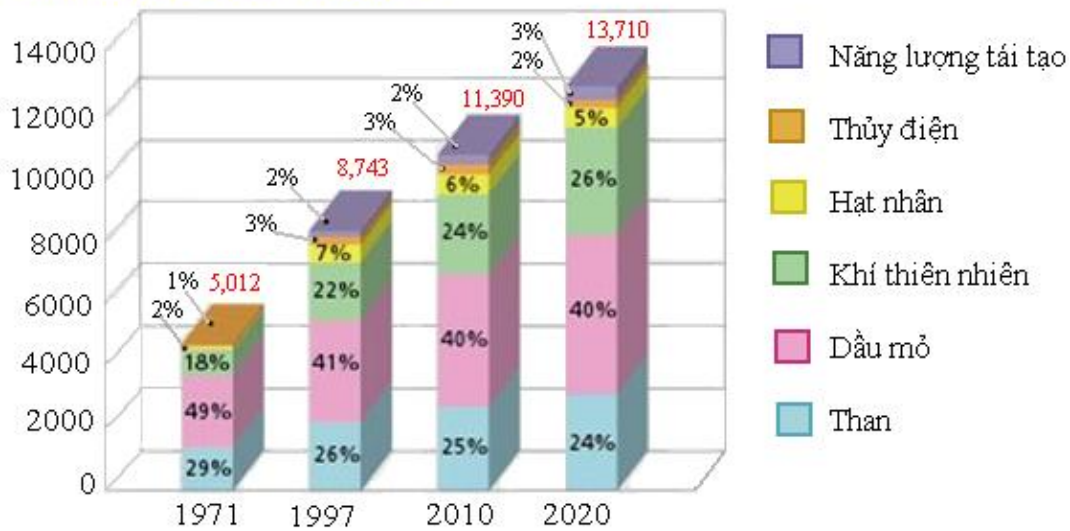
### **1. Lịch sử phát triển pin nhiên liệu**

#### ***1.1 Những nhân tố hình thành và phát triển của pin nhiên liệu***

Năng lượng có vai trò quyết định đến sự phát triển của xã hội loài người, đó là điều đã được thực tế khẳng định. Hầu hết các nguồn năng lượng được cung cấp từ nhiên liệu hóa thạch (than, dầu mỏ và khí thiên nhiên). Đó là nguồn tài nguyên thiên nhiên quan trọng nhất của các thế kỷ qua và cho đến ngày nay. Nó cung cấp hơn 85% nhu cầu năng lượng cho sự vận hành của nền kinh tế: chủ yếu là bảo đảm nhu cầu điện năng, nhiệt năng và nhiên liệu động cơ cho mọi hoạt động của con người. Tuy vậy, việc sử dụng nguồn nhiên liệu này đang gặp phải những vấn đề cần phải giải quyết:

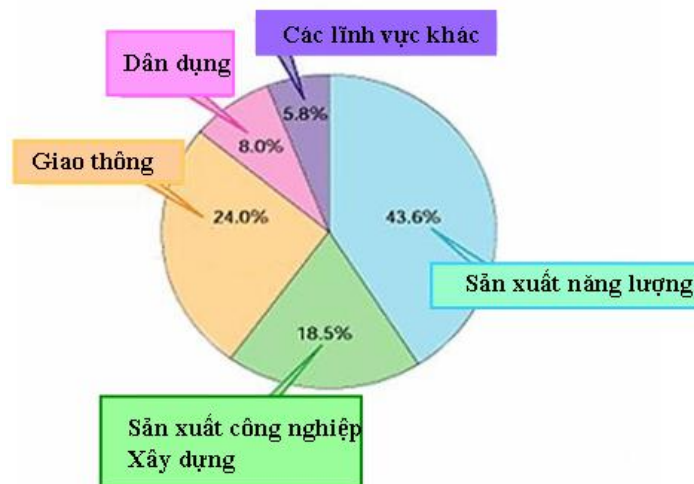
Nhu cầu năng lượng ngày càng tăng theo cấp số nhân do sự phát triển như vũ bão của thế giới (hình 1). Trong khi đó, nguồn năng lượng hóa thạch không thể tái tạo được. Hơn nữa, trữ lượng các nguồn năng lượng này có hạn và sự cạn kiệt của chúng cũng đang được dự báo bởi nhiều tính toán khoa học.

Đương lượng dầu thô ( triệu tấn)



Hình 1: Dự báo về xu hướng sử dụng nguồn nhiên liệu thế giới

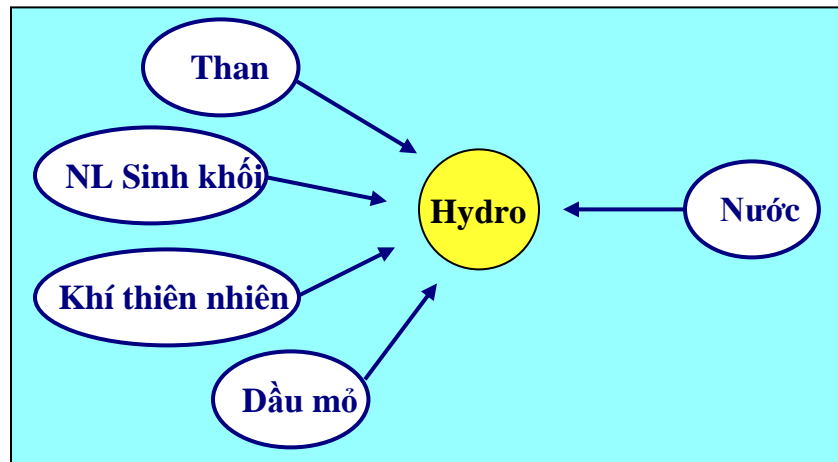
Một vấn đề nghiêm trọng khác mang tính thách thức đối với toàn nhân loại đó là năng lượng hóa thạch đã bộc lộ những nhược điểm không thể tránh được trong quá trình sử dụng. Nguyên nhân là vì than, dầu mỏ và khí thiên nhiên đều là những hợp chất hữu cơ chứa carbon. Vì thế, nguồn nhiên liệu tiêu thụ càng nhiều kéo theo các khí thải cacbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) càng tăng. Đó là một loại khí gây hiệu ứng nhà kính, làm khí hậu trái đất nóng dần lên dẫn đến những biến đổi xấu của thiên nhiên. Ngoài ra, rất nhiều chất độc hại có nguồn gốc từ tạp chất chứa trong nhiên liệu hóa thạch thải ra gây ô nhiễm môi trường, sinh ra nhiều bệnh tật cho con người. Theo thống kê năm 2000, ngành sản xuất năng lượng thải ra khí  $\text{CO}_2$  nhiều nhất.



Hình 2: Thống kê lượng  $\text{CO}_2$  thải ra từ các lĩnh vực

Hàng loạt giải pháp đã được thực hiện để khắc phục các vấn đề trên. Trong đó, việc tìm ra các nguồn năng lượng mới được xem là một yêu cầu quan trọng. Nổi bật trong các nguồn năng lượng tái tạo, hệ thống pin nhiên liệu sử dụng hydro đang được phát triển mạnh bởi nhiều ưu điểm về hiệu suất, thuận tiện, thân thiện với môi trường...

Hydro là nguồn năng lượng lý tưởng, có nhiệt năng riêng cao đồng thời không gây ô nhiễm môi trường. Mặt khác, hydro có thể điều chế từ nhiều nguồn khác nhau nên không phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch. Từ đó, ý tưởng pin nhiên liệu sử dụng hydro ra đời.



Hình 3: Các nguồn nguyên liệu có thể điều chế hydro

### **1.2 Lịch sử phát triển của pin nhiên liệu:**

Nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu đã được tìm ra từ năm 1802 nhưng mãi tới năm 1839 nó mới có được bước tiến quan trọng: sử dụng các điện cực bằng platinum có cấu trúc xốp và dung dịch điện phân là acid sunfuric. Đó là công trình của một nhà khoa học người Anh, William Robert Grove, ông đã chế tạo thành công pin nhiên liệu đầu tiên.

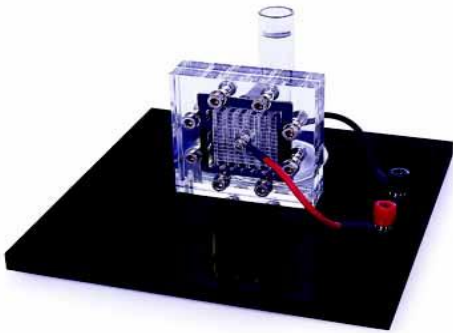
Đến năm 1855, nhiều nghiên cứu hướng vào việc chế tạo, thiết kế pin nhiên liệu đã đạt được một số kết quả: than được dùng làm nhiên liệu.

Năm 1889, Ludwig Mond và Charles Langer đã thử nghiệm chế tạo ra pin nhiên liệu hoạt động khá tốt, sử dụng nguồn nhiên liệu là không khí và khí than đá công nghiệp. Cũng trong thời gian này, William White Jaques đã thành công với một loại pin nhiên liệu có dung dịch điện giải là acid phosphoric.

Năm 1959, Francis T. Bacon đã chế tạo thành công pin nhiên liệu có công suất 5kW sử dụng điện cực bằng niken và chất điện giải kiềm.

Pin nhiên liệu sử dụng trong chương trình Gemini được NASA phát triển vào năm 1965. NASA đã tập trung đầu tư kinh phí cho trên 200 hợp đồng nghiên cứu để hoàn thiện và khai thác pin nhiên liệu hydro cho chương trình không gian.

Từ cuối năm 1980, pin nhiên liệu bắt đầu được mở rộng sang khu vực dân dụng và được các nhà khoa học tiếp tục nghiên cứu đến ngày nay.



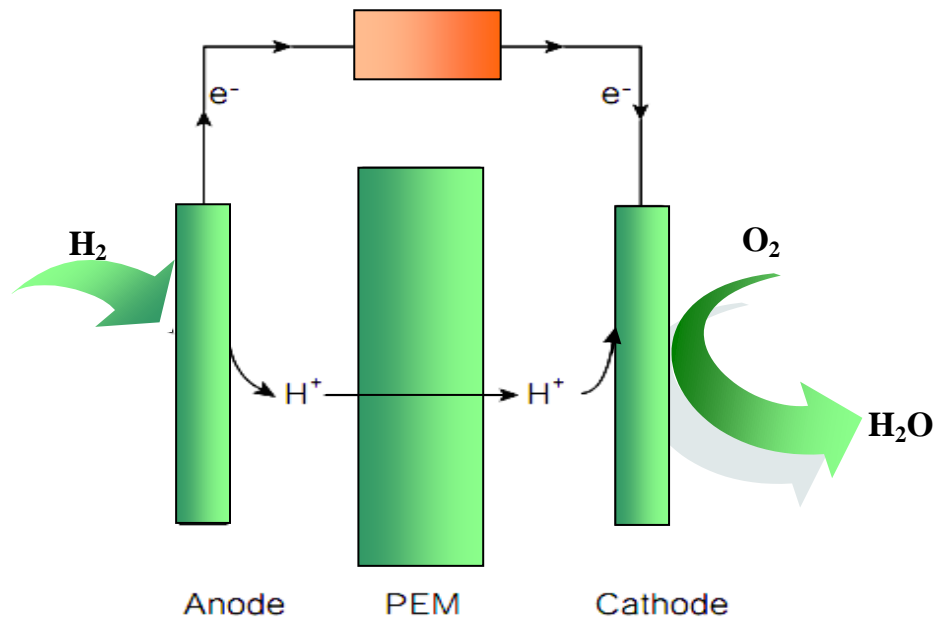
Hình 4: Hình dạng của pin nhiên liệu

## 2. Khái niệm về pin nhiên liệu

### 2.1 Khái niệm

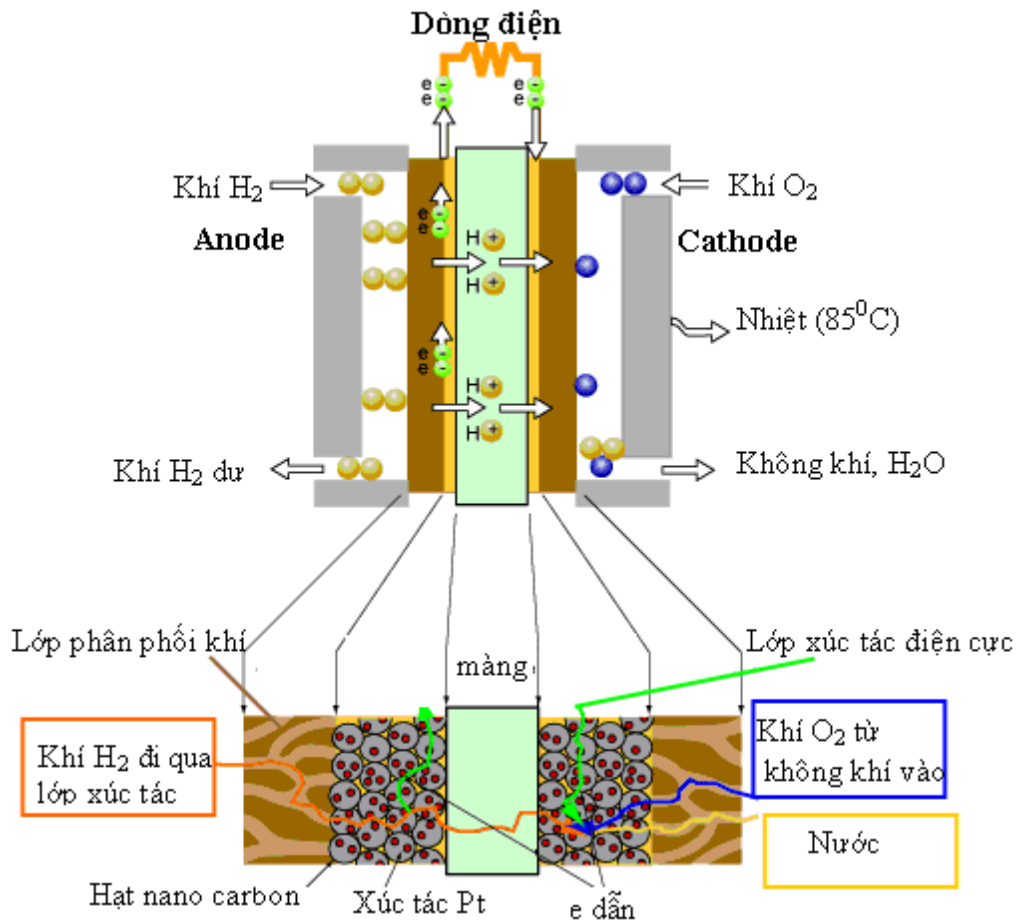
Pin nhiên liệu là thiết bị điện hóa biến đổi trực tiếp hóa năng (thường là khí hydro, methanol, ethanol,... và chất oxy hóa như oxy) thành điện năng. Về cơ bản pin nhiên liệu có những thành phần và đặc điểm giống ắc quy nhưng có rất nhiều điểm khác pin thông thường là thiết bị tồn trữ năng lượng và sẽ ngừng hoạt động khi các chất hóa học được tiêu thụ hết cần phải nạp điện lại từ nguồn cung cấp điện bên ngoài, ngược lại pin nhiên liệu thì không tích trữ nhiên liệu bên trong, dòng điện trong pin được tạo ra liên tục khi có nguồn nhiên liệu bên ngoài được cung cấp trực tiếp và liên tục. So với các loại pin cổ điển, pin nhiên liệu sinh ra chất thải gây ô nhiễm môi trường rất thấp hoặc không gây ô nhiễm và lượng nước sinh ra sau phản ứng là nước sạch có thể dùng uống được.

Loại thiết bị điện khí hóa thông dụng nhất mà chúng ta sử dụng hàng ngày là pin. Hóa chất tích trữ trong pin chuyển đổi thành năng lượng điện nhưng rồi hóa chất sẽ hết dần làm cho pin bị phế thải. Ngược lại, pin nhiên liệu chuyển hóa năng lượng từ phản ứng hóa học thành điện năng. Cụ thể là quá trình tổng hợp hydro và oxy thành nước vừa tạo ra dòng điện ở mạch ngoài vừa tạo sức nóng cho động cơ làm việc. Đó là một hệ thống hở đòi hỏi phải cung cấp nhiên liệu liên tục trong suốt quá trình hoạt động nhờ vậy pin sẽ vận hành mãi mãi. Ngày nay, phần lớn pin nhiên liệu sử dụng hydro và oxy làm nguồn chạy pin, một số khác dùng methanol...



Hình 5: Sơ đồ hoạt động của pin nhiên liệu

## 2.2 Cấu tạo pin nhiên liệu





### Hình 6: Cấu tạo của pin nhiên liệu

Pin nhiên liệu có cấu tạo đơn giản bao gồm ba lớp nằm trên nhau:

- Lớp thứ nhất là điện cực nhiên liệu - anode.
- Lớp thứ hai là chất điện giải dẫn proton - màng.
- Lớp thứ ba là điện cực khí oxy - cathode.

Hai điện cực được làm bằng chất dẫn điện (kim loại, than chì, ...). Trên bề mặt các điện cực có phủ một lớp chất xúc tác. Chất xúc tác làm bằng bột platinum, phủ rất mỏng lên giấy than hoặc vải than, rất nhám và rỗ với những lỗ rất nhỏ. Mặt nhám tiếp xúc với khí hydro và oxy, mặt phẳng mềm tiếp xúc với tác nhân hóa học.

Chất điện giải được dùng từ nhiều chất khác nhau tùy thuộc vào loại của pin: có loại ở thể rắn, có loại ở thể lỏng và có cấu trúc màng.

Vì một pin riêng lẻ chỉ tạo được một điện thế rất thấp cho nên tùy theo điện thế cần dùng thì nhiều pin được ghép lại với nhau, tức là chồng lên nhau. Người ta thường gọi sự chồng lớp lên nhau như vậy là stack.

Ngoài ra, hệ thống đầy đủ cần có các thiết bị phụ trợ như máy nén, máy bơm, để cung cấp các khí đầu vào, máy trao đổi nhiệt, hệ thống kiểm tra các yêu cầu, sự chắc chắn của vận hành máy, hệ thống dự trữ và điều chế nhiên liệu.

### 2.3 Cơ chế hoạt động



### Hình 7: Cơ chế hoạt động của pin nhiên liệu hydro

Về phương diện hóa học pin nhiên liệu là phản ứng ngược lại của sự điện phân. Trong quá trình điện phân, nước bị tách ra thành khí hydro và oxy nhờ vào năng

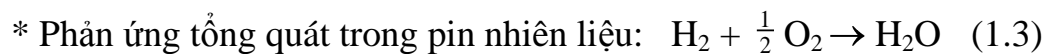
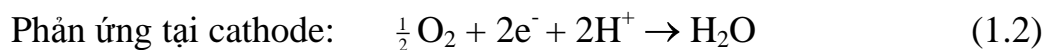
lượng điện. Pin nhiên liệu lấy hai chất này biến đổi chúng thành nước và tạo ra dòng điện ở mạch ngoài.

Nhiên liệu (khí  $H_2$ ) được dẫn liên tục vào điện cực anode; còn chất oxy hóa, thông thường là oxy, được đưa vào cathode.

\*  $H_2$  đi qua màng xúc tác dưới tác dụng của áp suất. Khi một phân tử  $H_2$  đến tiếp xúc Pt, sẽ bị phân tách thành  $2H^+$  và  $2e^-$ .



\* Các proton  $H^+$  di chuyển trong chất điện giải xuyên qua màng đi đến cathode. Các điện tử được giải phóng đi từ anode qua mạch bên ngoài về cathode kết hợp với khí oxy và các ion  $H^+$  sinh ra nước đồng thời tạo ra dòng điện ở mạch ngoài.



**2.4 Phân loại pin nhiên liệu:** Một số tiêu chí để phân loại pin nhiên liệu:

Phân loại theo nhiệt độ hoạt động

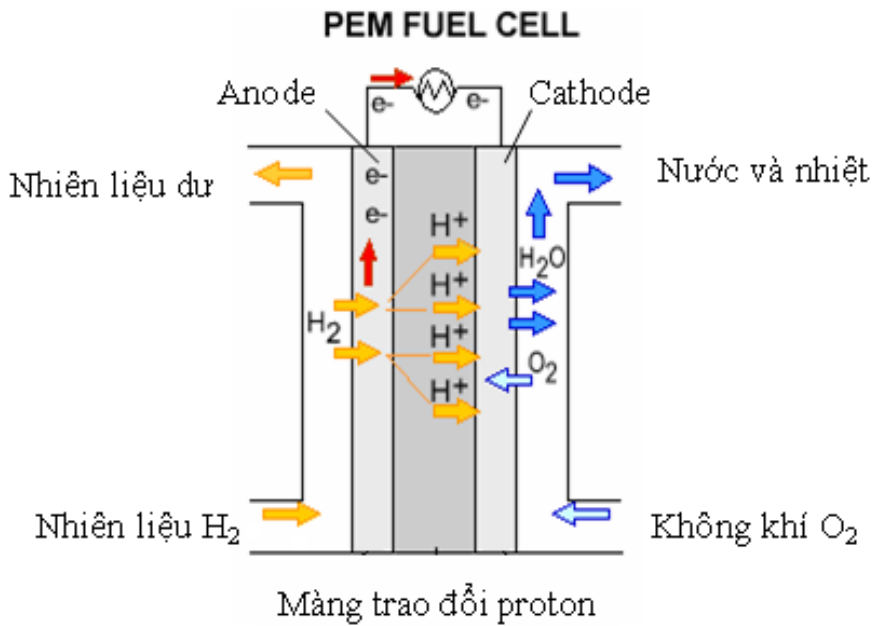
Phân theo loại các chất tham gia phản ứng

Phân loại theo điện cực

Phân theo loại chất điện giải. Đây là cách phân loại thông dụng ngày nay. Với các loại pin như sau:

#### **2.4.1 Pin nhiên liệu dùng màng polymer rắn làm chất điện giải (PEMFC)**

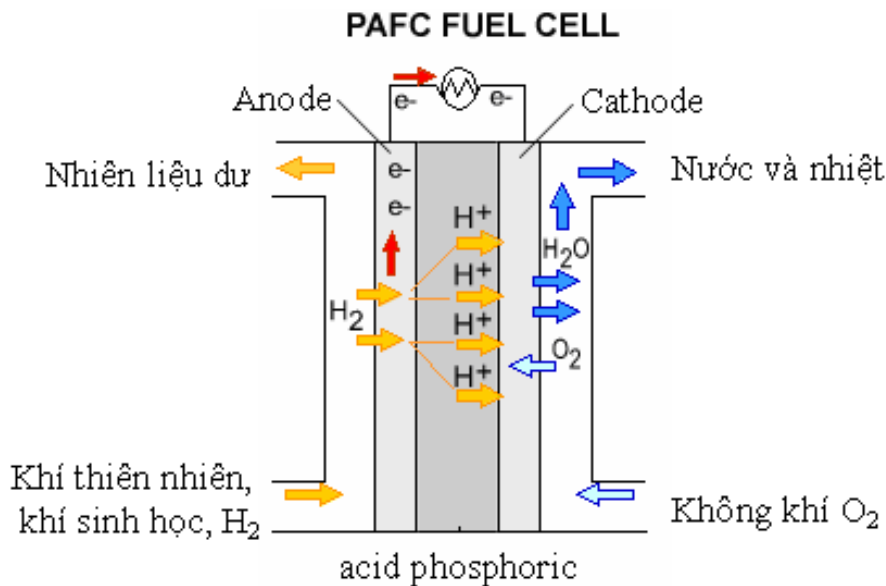
PEMFC sử dụng màng polymer rắn làm chất điện giải nên giảm sự ăn mòn và dễ bảo dưỡng. Nhiệt độ hoạt động  $50^{\circ}C$ -  $80^{\circ}C$ . Loại pin này được sản xuất nhiều nhất để sử dụng cho các phương tiện vận tải vì công suất lớn, nhiệt độ vận hành thấp và ổn định. Tuy nhiên, sản phẩm tham gia phản ứng phải có độ tinh khiết cao.



Hình 8: Pin nhiên liệu dùng màng polymer rắn làm chất điện giải

#### 2.4.2 Pin nhiên liệu dùng axit phosphoric (PAFC)

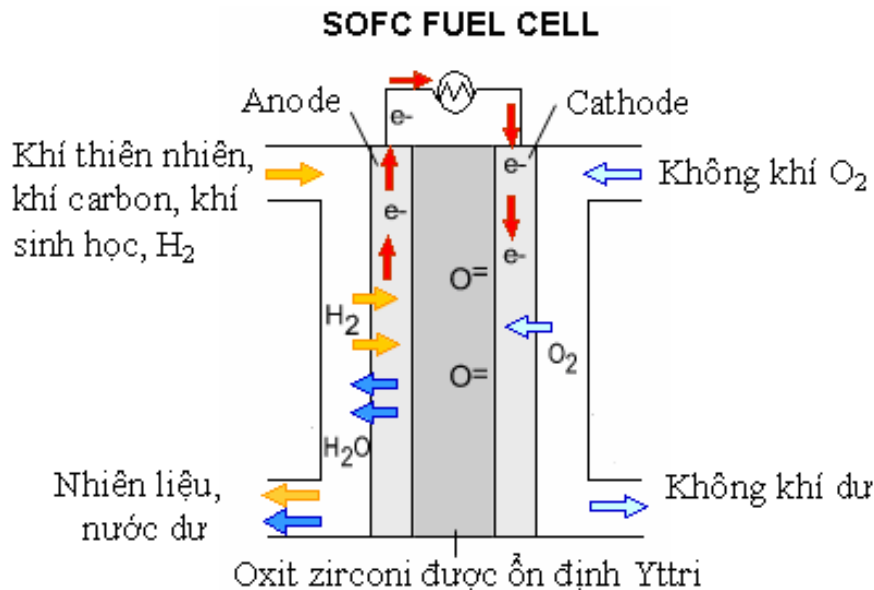
Loại pin nhiên liệu này dùng acid phosphoric, có rất nhiều hứa hẹn sẽ thành công trong thị trường nhỏ như máy phát điện tư nhân. Loại này chỉ hoạt động với nhiệt độ  $150^{\circ}C$ -  $200^{\circ}C$  cao hơn PEMFC cho nên phải tốn nhiều thời gian hâm nóng. Vì vậy, nó sử dụng nhiều nhiên liệu hơn và không thể đưa vào thị trường xe ô tô.



Hình 9: Pin nhiên liệu dùng acid phosphoric

#### 2.4.3 Pin nhiên liệu oxit rắn (SOFC)

Năng suất SOFC tương đối cao, có thể sử dụng hơi nước với sức ép cao nạp vào turbin sản xuất thêm điện năng. SOFC không bị nhiễm độc bởi CO do không sử dụng chất xúc tác Pt. Ở nhiệt độ cao, quá trình tách hydro ra khỏi nhiên liệu xảy ra dễ dàng. Yêu cầu về sự tinh khiết đối với nhiên liệu thấp. Loại pin nhiên liệu này rất thích hợp cho những công nghệ lớn như nhà máy phát điện.

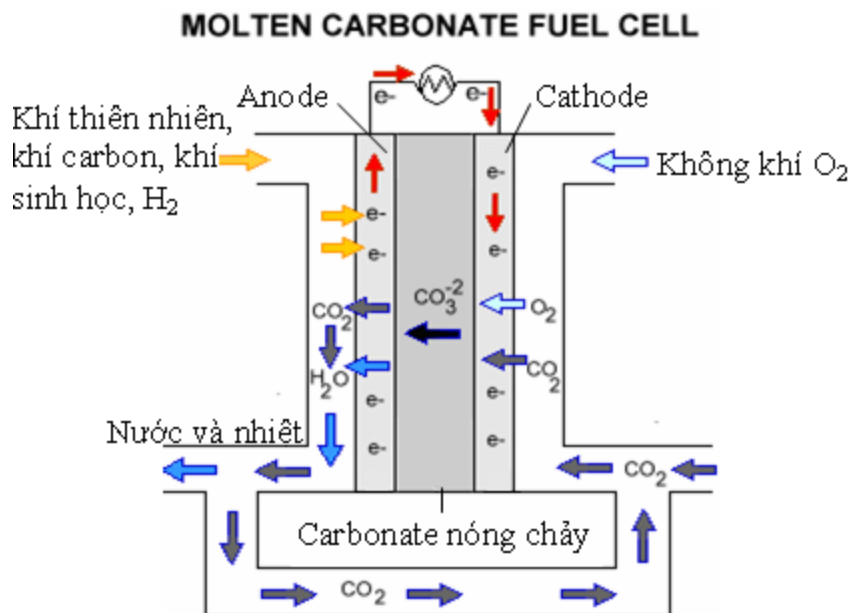


Hình 10: Pin nhiên liệu oxit rắn

Tuy nhiên, việc thiết kế pin phức tạp, yêu cầu bảo dưỡng nhiều hơn. Hoạt động ở nhiệt độ quá cao khoảng  $700^{\circ}\text{C}$ -  $1000^{\circ}\text{C}$  nên độ tin cậy trong suốt quá trình này không được đảm bảo. Vì lý do an toàn mà SOFC không thể đưa vào thị trường.

#### 2.4.4 Pin nhiên liệu cacbonat nóng chảy (MCFC)

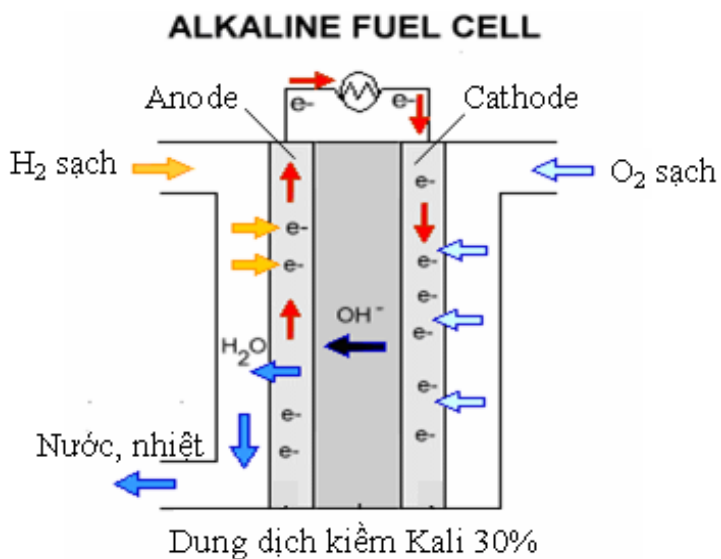
Loại pin nhiên liệu này cũng giống như SOFC, chỉ hoạt động ở nhiệt độ cao, khoảng  $600^{\circ}\text{C}$  –  $650^{\circ}\text{C}$ . MCFC thích hợp cho công nghệ lớn như nhà máy phát điện, sử dụng hơi nước để chạy turbin. Với tầm hoạt động trong nhiệt độ tương đối thấp, MCFC sử dụng ít chất liệu hóa học khác lạ và giá thiết kế thấp hơn SOFC. Tuy nhiên, tính bền của pin không cao. Pin hoạt động ở nhiệt độ cao nên dễ bị ăn mòn và sự đánh thủng các thành phần nhanh dần.



Hình 11: Pin nhiên liệu cacbonat nóng chảy

#### 2.4.5 Pin nhiên liệu kiềm (AFC)

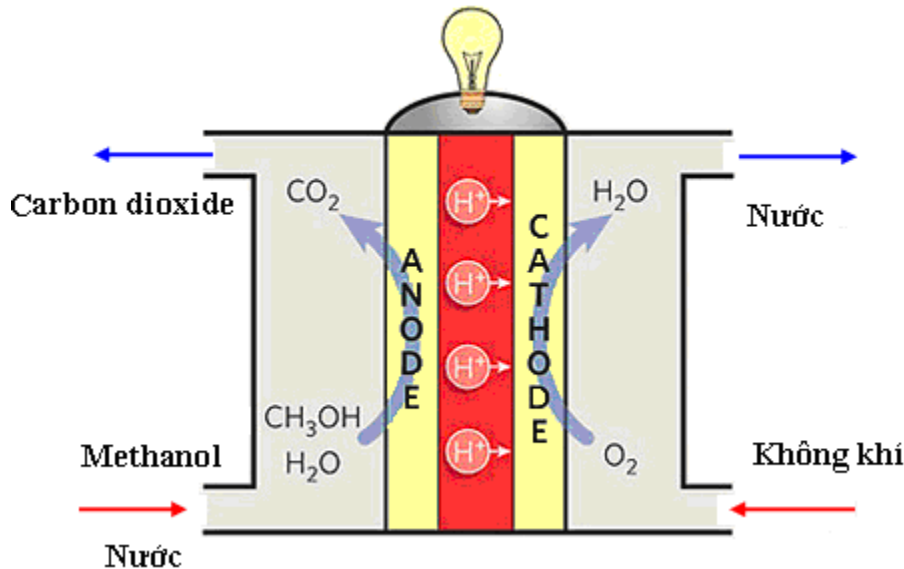
Đây là loại pin nhiên liệu sử dụng chất điện giải là kiềm được dùng trong chương trình Không Gian Hoa Kỳ (NASA) từ năm 1960. Năng suất của AFC sẽ bị ảnh hưởng rất nhiều nếu ô nhiễm. Do đó, AFC cần phải có hydro và oxy tinh khiết. Nhiệt độ hoạt động  $60^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C}$ . Ngoài ra, thiết kế loại pin này rất tốn kém cho nên không thể nào tung ra thị trường cạnh tranh với các loại pin nhiên liệu khác. Hiệu suất pin cao.



Hình 12: Pin nhiên liệu kiềm

### 2.4.6 Pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp

DMFC sử dụng nhiên liệu là methanol, hoạt động ở nhiệt độ  $30^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}$ , không đòi hỏi một bộ chuyển đổi nhiên liệu bên ngoài. DMFC có hiện tượng methanol bị thấm qua màng nên hiệu suất bị giảm. Bao gồm hai loại: pin nhiên liệu kiềm và pin nhiên liệu acid.



Hình 13: Pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp

- Pin nhiên liệu kiềm:  $\text{CO}_2$  được giữ lại bởi chất điện giải ăn da (như  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) tạo thành carbonate trung tính. Không cần nhiều chất xúc tác kim loại quý.

- Pin nhiên liệu acid:  $\text{CO}_2$  được rút hết ra ngoài. Chất điện giải vẫn không đổi nếu thực hiện việc quản lý nước phù hợp.

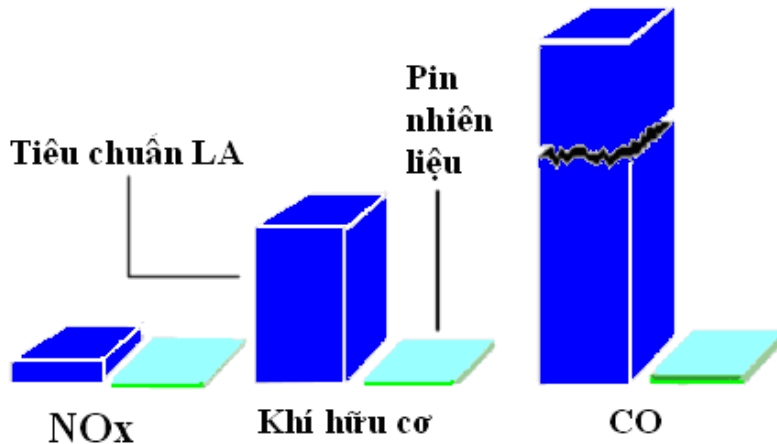
### 2.5 Ưu – nhược điểm của pin nhiên liệu

#### Ưu điểm:

\* Hiệu suất cao: Các pin nhiên liệu thường có hiệu suất cao hơn so với động cơ nhiệt ủa chu trình Carnot. Nếu chỉ sản xuất điện thì đạt 40% (bằng nhiệt điện), nếu là cụm nhiệt điện thì có thể đạt tới 90%. Hiệu suất này ít thay đổi theo công suất phát.

\* Đơn giản: Do chuyển đổi trực tiếp năng lượng từ nhiên liệu nên pin có cấu tạo rất đơn giản.

\* Thân thiện với môi trường: Lượng chất thải độc hại thấp, sản phẩm của pin nhiên liệu hydro là nước tinh khiết do đó sự hao mòn được giảm thiểu, nó có thể coi là nguồn năng lượng xanh và sạch.



Hình 14: So sánh tiêu chuẩn môi trường với lượng khí thải ra của PAFC

\* Yên lặng: Không gây tiếng ồn khi hoạt động, hoàn toàn yên lặng trong quá trình vận hành.

\* Thời gian nạp nhiên liệu nhanh: Chỉ cần nạp trực tiếp nhiên liệu vào bình là sử dụng được ngay. Khác với pin truyền thống phải nạp điện trong thời gian dài mới dùng được.

\* Thuận tiện: Có thể đặt nhà máy cấp điện dùng pin nhiên liệu ở một địa phương bất kỳ mà không làm thay đổi kiến trúc và phá hủy các công trình sẵn có, không phá hoại môi trường. Năm 1973, tại 37 bang ở Canada và Mỹ, người ta đã lắp đặt 60 tổ hợp pin nhiên liệu chạy bằng khí đốt tự nhiên, công suất 12.5kW cho mỗi trạm. Với kỹ thuật hiện nay, người ta có thể xây dựng nhà máy cấp điện dùng pin nhiên liệu với giá thành thiết bị lắp đặt là 350 – 450 USD/kW.

#### **Nhược điểm:**

- Giá thành cao: Hệ thống pin nhiên liệu khoảng 20.000\$ trên một đơn vị kW nên sản phẩm chưa được thương mại hóa rộng rãi.
- Mức độ an toàn: Hệ thống tồn trữ, cung cấp nhiên liệu chưa thật đơn giản và an toàn, nhất là nhiên liệu hydro rất dễ gây ra cháy nổ.
- Nhiệt độ làm việc: Một số loại pin nhiên liệu hoạt động ở nhiệt độ khá cao.

### **3. Triển vọng và ứng dụng pin nhiên liệu**

Năng lượng có vai trò rất quan trọng cho sự phát triển của xã hội loài người, đó là điều đã được thực tế cuộc sống khẳng định. Quốc gia nào tự chủ được năng lượng, giàu có về năng lượng, quốc gia đó sẽ có điều kiện thuận lợi để phát triển mạnh mẽ.

Nguồn tài nguyên năng lượng hóa thạch (than, dầu mỏ và khí thiên nhiên) là nguồn tài nguyên quan trọng nhất của thế kỉ qua và cho đến cả ngày nay, nó cung cấp hơn

85% nhu cầu năng lượng cho sự vận hành của nền kinh tế, chủ yếu là đảm bảo nhu cầu điện năng, nhiệt năng và nhu cầu nhiên liệu động cơ của mọi hoạt động con người. Ngoài ra, nó còn đóng vai trò không thể thiếu trong công nghiệp hóa học với tư cách làm nguyên liệu để sản xuất vô số các sản phẩm hữu cơ cho mọi mặt của đời sống và sản xuất công, nông nghiệp.

Tuy nhiên, trữ lượng của các nguồn năng lượng hóa thạch là có hạn và đang có dấu hiệu dần cạn kiệt. Bên cạnh đó, việc sử dụng các nguồn năng lượng này đã bộc lộ những nhược điểm không thể tránh khỏi trong quá trình sử dụng, đó là sự phát thải khí CO<sub>2</sub> gây hiệu ứng nhà kính, dẫn đến hiện tượng biến đổi khí hậu theo chiều hướng xấu: bão lụt, hạn hán, nước biển dâng, lục địa mất dần... Ngoài ra, còn quá nhiều chất độc hại có nguồn gốc từ các tạp chất chứa trong nhiên liệu hóa thạch thải ra gây ô nhiễm môi trường ngày càng trầm trọng, phát sinh nhiều loại bệnh tật nguy hiểm. Cả thế giới đang chứng kiến một nghịch lý là kinh tế càng phát triển thì môi trường sống ngày càng xấu đi. Vì vậy, việc nghiên cứu, phát triển những nguồn năng lượng mới, có hiệu suất cao và thân thiện với môi trường được nhiều nước quan tâm và đầu tư thích đáng. Đã có nhiều nguồn năng lượng được đưa vào sử dụng nhằm dần bổ sung và thay thế khoảng trống năng lượng mà các nguồn năng lượng hóa thạch để lại. Bên cạnh các nguồn năng lượng tái tạo có tiềm năng cung cấp một lượng lớn năng lượng cho thế giới như năng lượng gió, năng lượng mặt trời, năng lượng thủy triều,... thì pin nhiên liệu được cho là ứng cử viên sáng giá bổ sung cho nhiên liệu hóa thạch và các nguồn nhiên liệu cổ điển.

Ngày càng có nhiều loại pin nhiên liệu ra đời, ứng dụng được trong nhiều lĩnh vực từ quân sự cho đến dân dụng, từ các động cơ lớn như máy bay, xe ô tô, đến các thiết bị cầm tay như điện thoại di động, máy tính xách tay, máy nghe nhạc,... Trong đó, nổi bật hơn hết là pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp (DMFC). Với những ưu điểm vượt trội như: nhiên liệu methanol rẻ tiền, có thể sản xuất với trữ lượng lớn, không gây ô nhiễm môi trường, tái sử dụng nhanh,... DMFC được xem là sự thay thế lý tưởng cho các nguồn cung cấp năng lượng có công suất vừa và nhỏ.

Sự phát triển nhanh chóng của khoa học và công nghệ nano đã mang đến khả năng to lớn và đầy hứa hẹn cho nền công nghệ pin nhiên liệu. Nhiều loại vật liệu mới có cấu trúc nano được khám phá nhằm tạo ra những sản phẩm pin nhiên liệu có giá thành thấp, kích thước nhỏ gọn, hiệu suất cao và khả năng ứng dụng rộng rãi trong đời sống và kỹ thuật. Đóng vai trò quyết định về mặt hiệu suất cũng như về giá thành của pin nhiên liệu, chất xúc tác điện cực ngày càng được quan tâm và nghiên cứu sâu hơn, hướng tới mục tiêu đưa sản phẩm ra thị trường.

### **3.1 Ứng dụng trong quân sự và giao thông:**

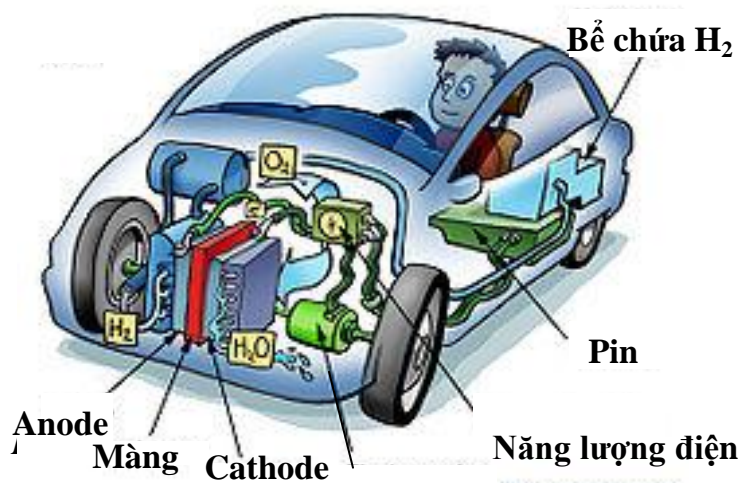


Pin nhiên liệu nhẹ và hiệu quả hơn ắc quy đồng thời đáng tin cậy và ít ồn ào hơn động cơ Diesel. Do đó, giới quân sự và ngành du hành vũ trụ quan tâm đến công nghệ này rất sớm. Một số tàu thuyền trên biển cũng dùng pin nhiên liệu.



Hình 15: Máy bay sử dụng pin nhiên liệu của Đức

Điều lý thú là bản thân pin nhiên liệu không chỉ cung cấp năng lượng mà còn cung cấp nước uống siêu sạch cho các phi hành gia vì nước là chất thải của pin nhiên liệu hydro. Tại Mỹ, chính quyền thành phố Chicago đã cho một số loại xe buýt chạy thử nghiệm pin nhiên liệu.



lưu ý ..... **Động cơ điện** ..... chạy thử pin nhiên liệu từ nước. Energy Visions Inc (EVI) cũng đã

sản xuất DMFC với công suất 300W có thể cung cấp cho các phương tiện về quân sự. Mục đích của EVI là thử nghiệm và đưa ra thị trường những phương tiện nhỏ như xe đánh golf, mô tô, xe đạp điện.

### 3.2 Ứng dụng trong các thiết bị điện tử, sinh hoạt gia đình:

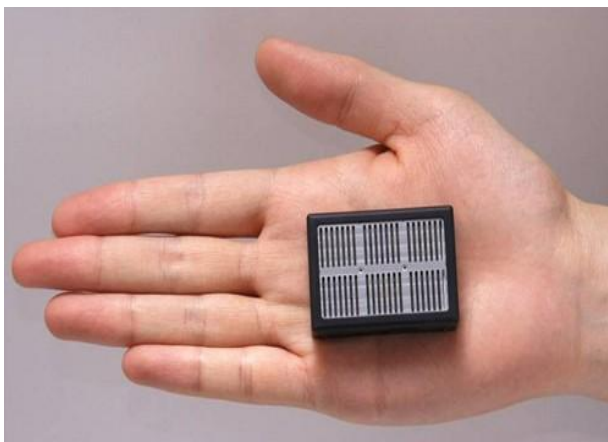


Hình 17: Pin nhiên liệu cho điện thoại, máy vi tính

Pin nhiên liệu cho điện thoại: Sản phẩm do Toshiba chế tạo có tên Dynario hiện mới được tung ra với số lượng có hạn là 3.000 chiếc với giá khoảng 320 USD mỗi chiếc. Hiệu suất năng lượng của loại pin này có thể tăng thời lượng sử dụng cho điện thoại, máy nghe nhạc... lên gấp 3 lần. Người dùng pin Dynario mua nhiên liệu methanol với giá 35 USD cho 5 lần sạc. Dynario sử dụng phần pin chính lithium ion để lưu năng lượng được tạo ra từ chất lỏng. Thiết bị to bằng bàn tay này nặng khoảng 280 gram khi trống rỗng.

Sony ra mắt pin nhiên liệu siêu nhỏ đầu tiên: Loại pin này có kích thước 50×30mm, có thể nằm gọn trong lòng bàn tay. Đây là công nghệ kết hợp với công nghệ pin lithium-polymer, pin dự phòng, kiểm soát vòng thích hợp ứng dụng cho các thiết bị di động trong tương lai. Nó sử dụng methanol làm nhiên liệu và kết hợp với hệ thống bơm tổng hợp để điều chỉnh năng lượng cần thiết dùng cho thiết bị.

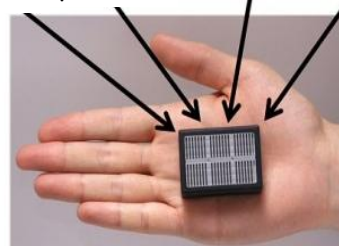
Hãng Sony khẳng định với chỉ 10ml methanol sẽ tạo ra nguồn năng lượng đủ để cho các thiết bị di động chạy các chương trình chiếu phim suốt 14 giờ. Dự kiến, với bộ pin nhiên liệu có kích thước siêu nhỏ này, Sony sẽ tạo ra một cuộc cách mạng mới cho dòng pin nhiên liệu của các thiết bị di động tương lai.



#### Hệ thống pin nhiên liệu siêu nhỏ



Bảng DMFC    Bộ điều chỉnh    Mạch điều khiển    Pin Li ion



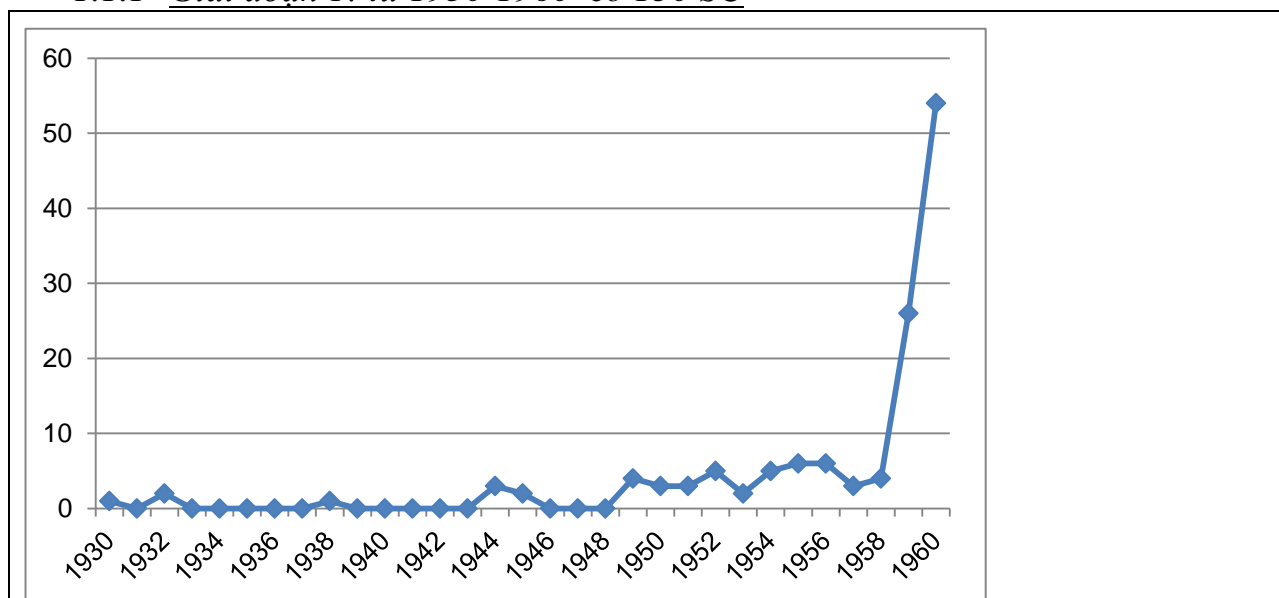
Hình 18: Pin nhiên liệu siêu nhỏ

## II. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG SẢN XUẤT VÀ ỨNG DỤNG PIN NHIÊN LIỆU TRÊN CƠ SỞ SÁNG CHẾ QUỐC TẾ

### 1. Tình hình đăng ký sáng chế (ĐKSC) về pin nhiên liệu nói chung

#### **1.1 ĐKSC về pin nhiên liệu qua các năm (1930-2011) có 144.931 sáng chế: được chia thành 3 giai đoạn:**

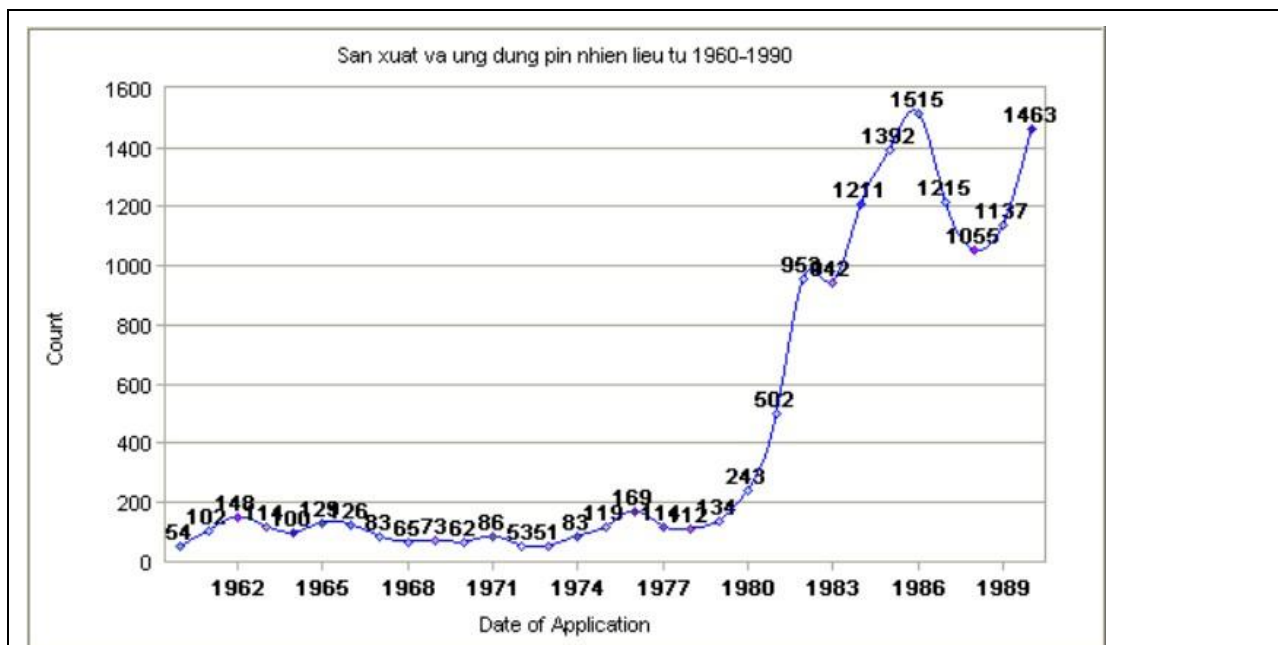
##### **1.1.1 Giai đoạn 1: từ 1930-1960 có 130 SC**



Hình 19. Đăng ký sáng chế về pin nhiên liệu từ 1930-1960 (SL: 130 SC, nguồn Wipsglobal)

Theo hình 19, năm 1930 bắt đầu có ĐKSC về pin nhiên liệu, tuy nhiên lượng ĐKSC trong giai đoạn này rất ít, nhiều nhất vào 1960 (54 sáng chế).

##### **1.1.2 Giai đoạn 2: từ 1960-1990 có 13.551 SC**

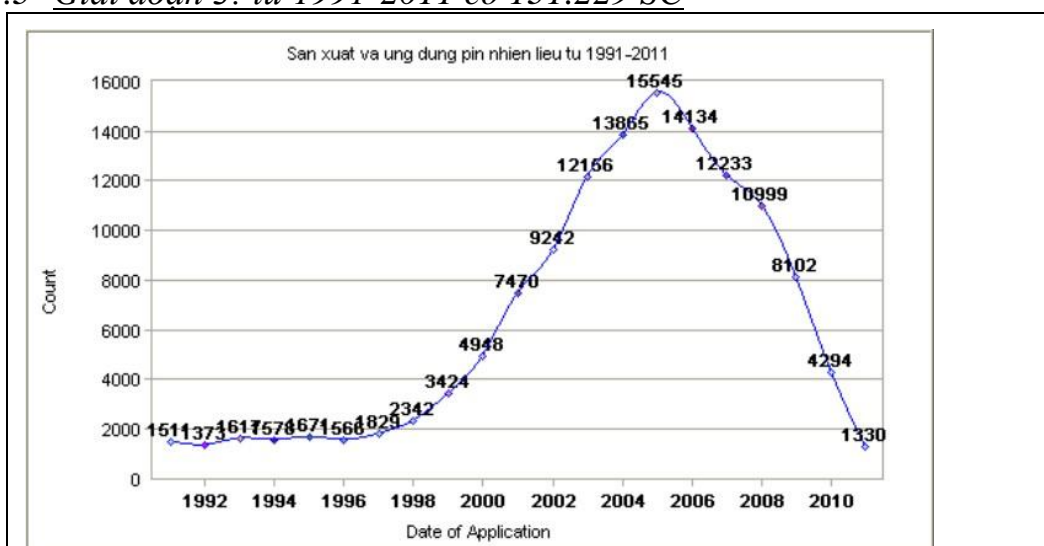


Hình 20. Đăng ký sáng chế về pin nhiên liệu từ 1961-1990 (SL: 13.551 SC, nguồn Wipsglobal)

Theo hình 20, so với giai đoạn trước, từ 1961-1980 bắt đầu gia tăng lượng các ĐKSC về pin nhiên liệu.

Sau 1980 lượng ĐKSC về pin nhiên liệu tăng cao, nhiều nhất vào 2 năm 1986 (1.515 SC) và 1990 (1.463 SC).

### 1.1.3 Giai đoạn 3: từ 1991-2011 có 131.229 SC



Hình 21. Đăng ký sáng chế về pin nhiên liệu từ 1991-2011 (SL: 131.229 SC, nguồn Wipsglobal)

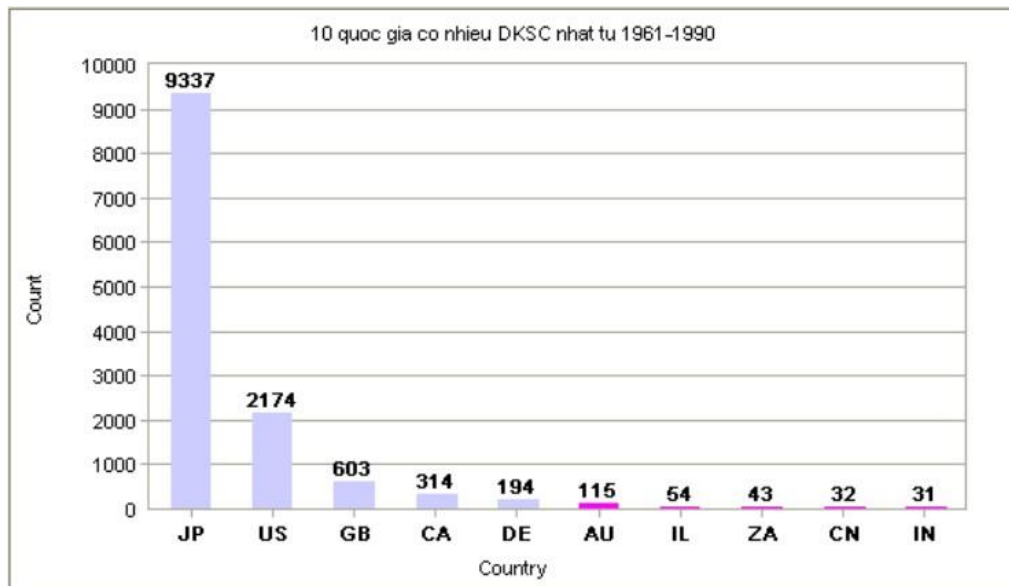
Theo hình 21, từ 1991-2000 lượng ĐKSC về pin nhiên liệu vẫn giữ mức độ như cuối giai đoạn 2. Tổng số sáng chế từ 1991-2000 là 21.859 SC - chiếm 16,7% số sáng chế giai đoạn 3 và bằng 1/5 số sáng chế từ 2001-2011 (109.370 SC).

Sau năm 2000 lượng ĐKSC về pin nhiên liệu tiếp tục tăng cao, và cao nhất là năm 2005 (15.545 sáng chế).

Tuy nhiên, từ 2009 đến nay, xu hướng ĐKSC về pin nhiên liệu giảm.

## **1.2 Các quốc gia có nhiều sáng chế về pin nhiên liệu qua các giai đoạn**

### **1.2.1 10 quốc gia có nhiều sáng chế nhất về pin nhiên liệu trong giai đoạn 2 (từ 1961-1990)**



Hình 22. 10 quốc gia có nhiều đăng ký sáng chế về pin nhiên liệu trong giai đoạn 1 (từ 1961-1990) (nguồn Wipsglobal)

Theo hình 22:

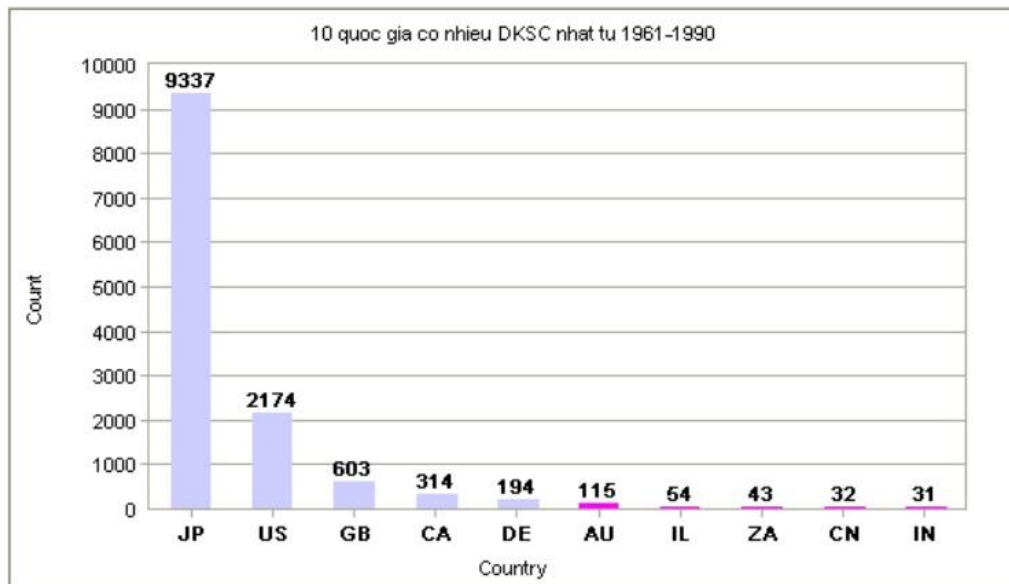
- Thứ tự từ 1-5: Nhật (JP: 9.337 SC), Mỹ (US: 2.174 SC), Anh (GB: 603 SC), Canada (CA: 314 SC), và Đức (DE: 194 SC)

- Thứ tự từ 6-10: Úc (AU: 194 SC), Israel (IL: 54 SC), Nam Phi (ZA: 43 SC), Trung Quốc (CN: 32 SC) và Ấn Độ (IN: 31 SC)

- Số ĐKSC tại Nhật có sự cách biệt lớn so với các quốc gia còn lại: gấp 4 lần so với Mỹ, chiếm xấp xỉ 70% tổng số sáng chế của giai đoạn. Số sáng chế ở các quốc gia cuối top 10 nhìn chung còn thấp.

- Các quốc gia ĐKSC giai đoạn này tập trung tại các nước phát triển.

### 1.2.2 10 quốc gia có nhiều sáng chế nhất về pin nhiên liệu trong nửa đầu giai đoạn 3 (từ 1991-2000)



*Hình 23. 10 quốc gia có nhiều đăng ký sáng chế về pin nhiên liệu trong giai đoạn 1 (từ 1961-1990) (nguồn Wipsglobal)*

Theo hình 23:

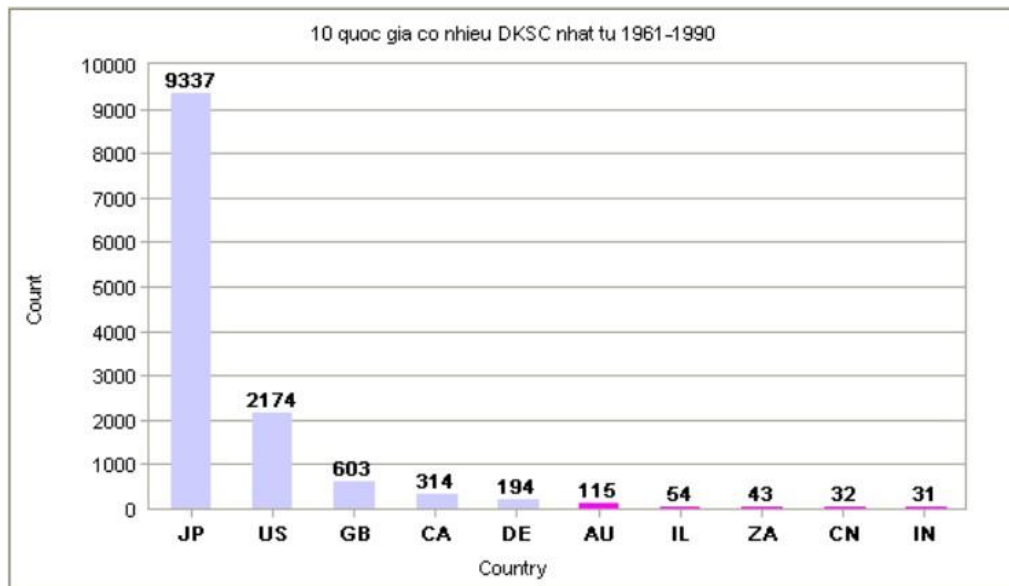
- Thứ tự từ 1-5: Nhật (JP: 9.337 SC), Mỹ (US: 2.174 SC), Anh (GB: 603 SC), Canada (CA: 314 SC), và Đức (DE: 194 SC)

- Thứ tự từ 6-10: Úc (AU: 194 SC), Israel (IL: 54 SC), Nam Phi (ZA: 43 SC), Trung Quốc (CN: 32 SC) và Ấn Độ (IN: 31 SC)

- Số ĐKSC tại Nhật có sự cách biệt lớn so với các quốc gia còn lại: gấp 4 lần so với Mỹ, chiếm xấp xỉ 70% tổng số sáng chế của giai đoạn. Số sáng chế ở các quốc gia cuối top 10 nhìn chung còn thấp.

- Các quốc gia ĐKSC giai đoạn này tập trung tại các nước phát triển.

### 1.2.3 10 quốc gia có nhiều sáng chế nhất về pin nhiên liệu trong nửa cuối giai đoạn 3 (từ 2001-2011)



Hình 24. 10 quốc gia có nhiều đăng ký sáng chế về pin nhiên liệu trong giai đoạn 1 (từ 1961-1990) (nguồn Wipsglobal)

Theo hình 24:

- Thứ tự từ 1-5: Nhật (JP: 9.337 SC), Mỹ (US: 2.174 SC), Anh (GB: 603 SC), Canada (CA: 314 SC), và Đức (DE: 194 SC)

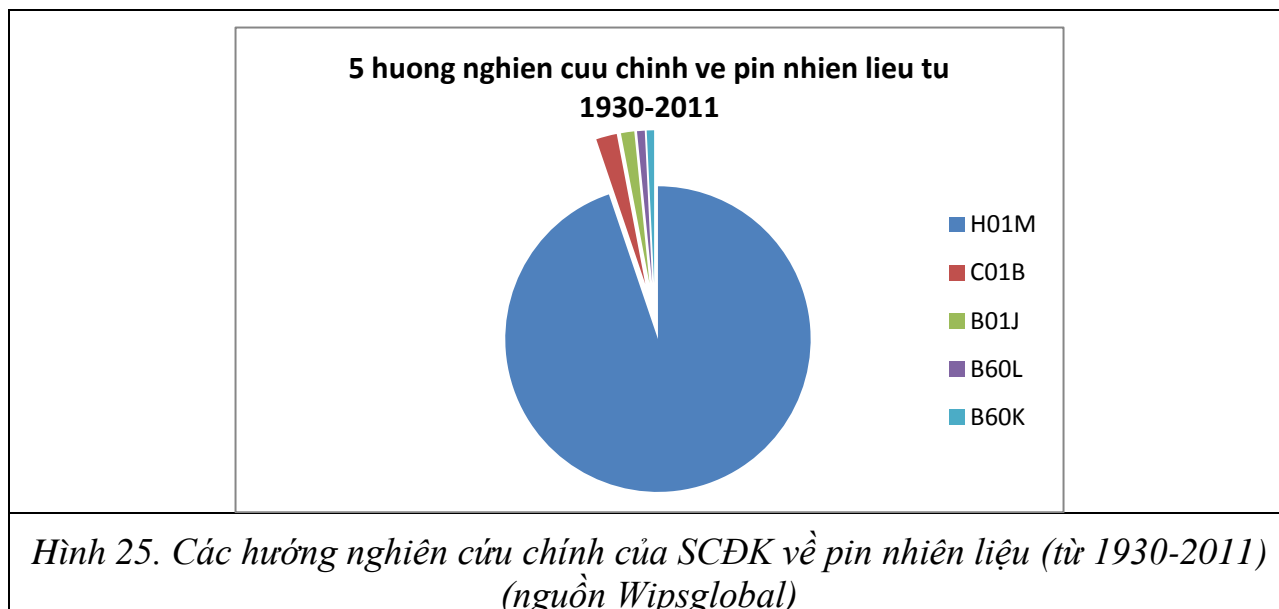
- Thứ tự từ 6-10: Úc (AU: 194 SC), Israel (IL: 54 SC), Nam Phi (ZA: 43 SC), Trung Quốc (CN: 32 SC) và Ấn Độ (IN: 31 SC)

- Số ĐKSC tại Nhật có sự cách biệt lớn so với các quốc gia còn lại: gấp 4 lần so với Mỹ, chiếm xấp xỉ 70% tổng số sáng chế của giai đoạn. Số sáng chế ở các quốc gia cuối top 10 nhìn chung còn thấp.

- Các quốc gia ĐKSC giai đoạn này tập trung tại các nước phát triển.

### 1.3 Các hướng nghiên cứu của sáng chế đăng ký về pin nhiên liệu (1930-2011)





Theo hình 25, nghiên cứu về pin nhiên liệu có 5 hướng chính như sau:

1. Hướng nghiên cứu sản xuất pin nhiên liệu nói chung (H01M), có 116.775 SC, chiếm 95%.
2. Hướng nghiên cứu các enzym dùng để lên men các hợp chất vô cơ trong quá trình sản xuất pin nhiên liệu (C01B), có 2.717 SC, chiếm 2%
3. Hướng nghiên cứu các quá trình cơ, lý, hóa để sản xuất pin nhiên liệu (B01J), có 1.736 SC, chiếm 1%
4. Hướng nghiên cứu vận hành pin nhiên liệu trong các loại xe điện (B60L), có 1.002 SC, chiếm 1%
5. Hướng nghiên cứu vận hành pin nhiên liệu trong các phương tiện vận chuyển (B60K), có 956 SC, chiếm 1%

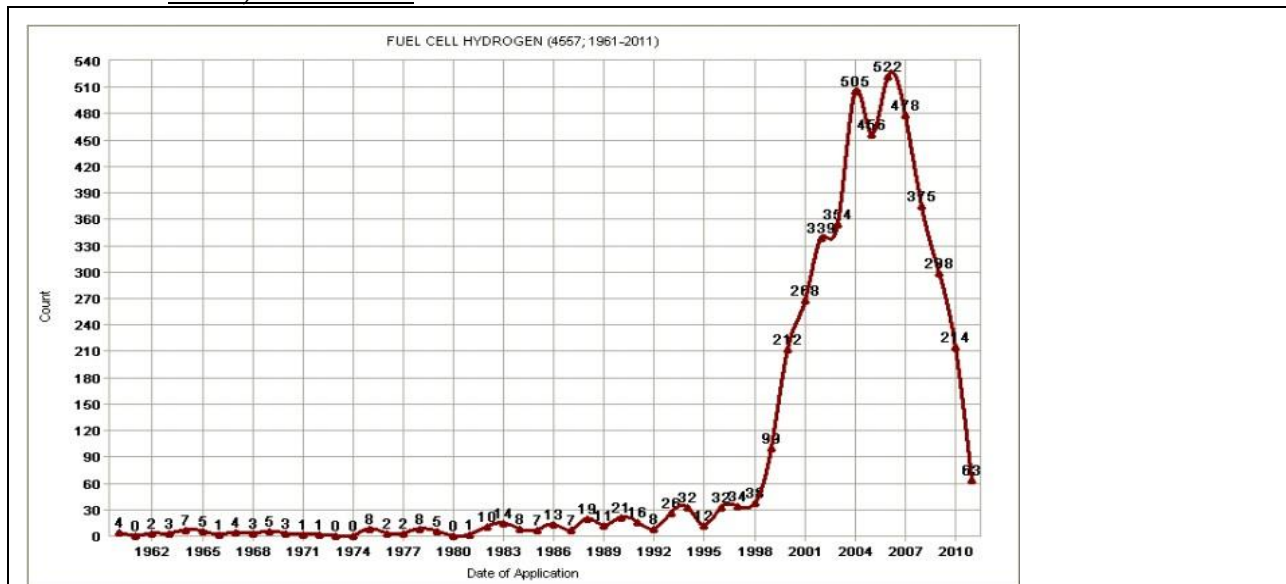
#### **1.4 Nhận xét 1**

- Lượng ĐKSC về pin nhiên liệu tại Nhật, Mỹ luôn đứng vị trí 1 và 2 trong bảng xếp hạng và từ 1991-2011, có thêm sự xuất hiện của 1 số nước châu Á như: Trung Quốc, Hàn Quốc và Đài Loan.
- Hướng nghiên cứu sản xuất pin nhiên liệu chiếm tỷ lệ cao nhất.

## **2. Tình hình ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu**

### **2.1 Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu hydro**

2.1.1 Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu hydro qua các năm (1960-2011): 4.557 SC



Hình 26. Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu từ hydro qua các năm (từ 1960-2011): (SL: 4.557 SC, nguồn Wipsglobal)

Theo hình 26, năm 1960 có 4 sáng chế đầu tiên đăng ký tại Mỹ

Từ năm 1960-1999 biến động về lượng ĐKSC là rất ít, thể hiện trong hình là đường biểu diễn đi ngang với lượng trung bình dưới 30 sáng chế/năm. Tổng số ĐKSC trong giai đoạn này là 373 sáng chế.

Từ năm 2000 – 2006 số ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ hydro bắt đầu tăng nhanh. Năm đạt số lượng cao nhất trong giai đoạn này là 2004 (với 505 sáng chế) và năm 2006 (với 522 sáng chế); đây cũng là 2 năm có số đăng ký sáng chế cao nhất trong suốt quá trình nghiên cứu về sản xuất pin nhiên liệu từ hydro. Tổng số ĐKSC trong giai đoạn này là 2.755 sáng chế.

Các nước đăng ký Sáng chế trong năm 2004:

Nước	JP	US	CN	KR	DE	CA	HK	GB	AU	Tổ chức
Số sáng chế	184	101	70	63	15	6	1	1	1	

Các nước đăng ký Sáng chế trong năm 2006:

Nước	JP	US	KR	CN	CA	DE	AU	TW	MY	RU	GB	FR	Tổ chức
Số sáng chế	101	99	85	49	14	9	6	2	2	1	1	1	

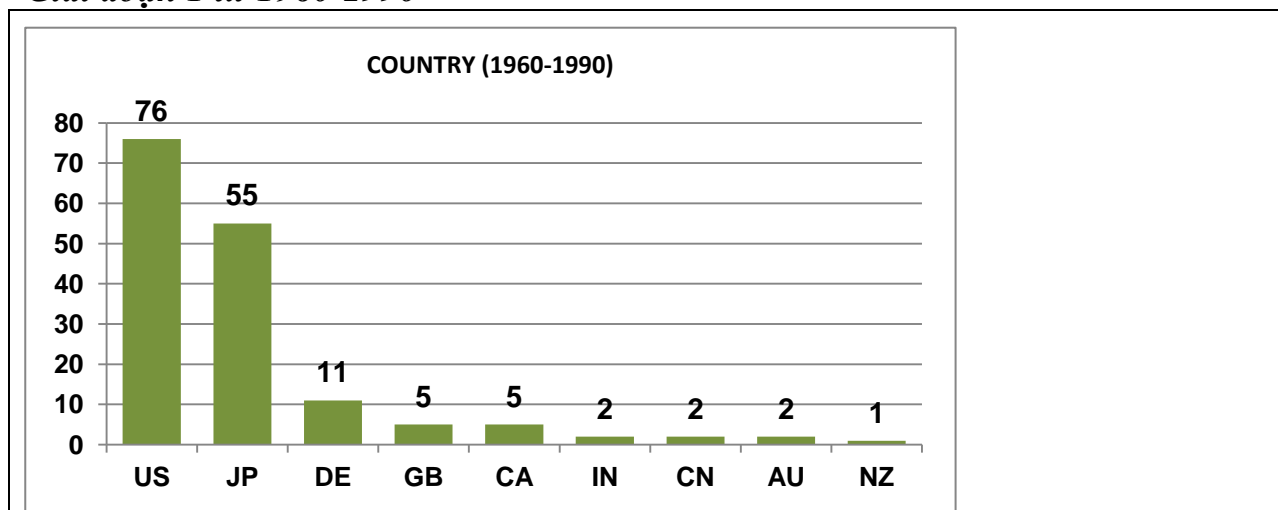
- Từ năm 2007 đến nay số lượng ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ hydro có xu hướng giảm, trung bình 1 năm giảm 20-30%, riêng năm 2011 giảm đến 70% so với năm 2010. Tổng số ĐKSC trong giai đoạn 2007-2011 là 1,428 sáng chế.

- Các nước đăng ký Sáng chế trong năm 2011:

Nước	US	CN	MX	KR	Tổ chức
Số sáng chế	22	8	3	2	

### 2.1.2 Các quốc gia có nhiều sáng chế qua các giai đoạn

#### Giai đoạn 1 từ 1960-1990



Hình 27. Các quốc gia ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ hydro trong giai đoạn từ 1960-1990 (nguồn Wipsglobal)

Trong giai đoạn này, có 9 quốc gia trên thế giới đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu từ hydro với 158 sáng chế. Theo hình trên, thứ tự như sau:

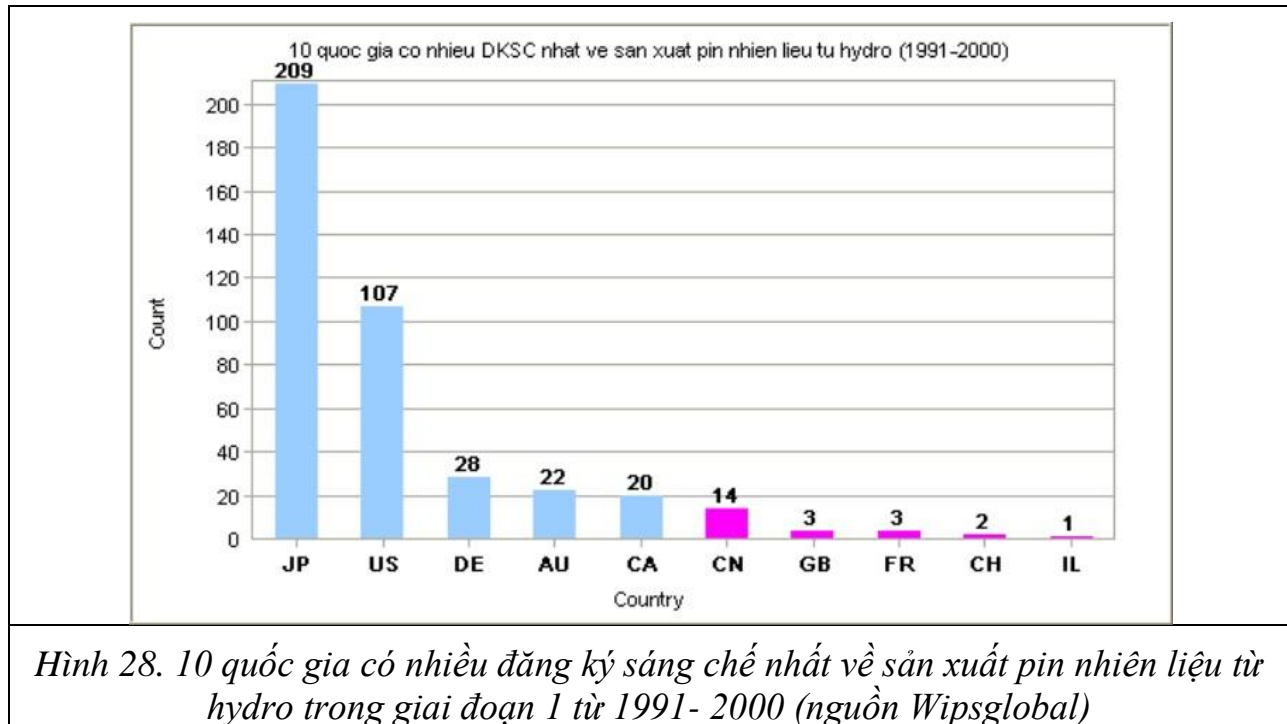
Từ 1-5: Mỹ (US: 76 SC), Nhật (JP: 55 SC), Đức (DE: 11 SC), Anh (GB: 5 SC), và Canada (CA: 5 SC)

Từ 6-9: Ấn Độ (IN: 2 SC), Trung Quốc (CN: 2 SC), Úc (AU: 2 SC), và

Số ĐKSC tại Mỹ và Nhật có sự cách biệt lớn so với các quốc gia còn lại.

Các quốc gia ĐKSC trong giai đoạn này tập trung tại các nước phát triển.

#### Giai đoạn 2 từ 1991-2000



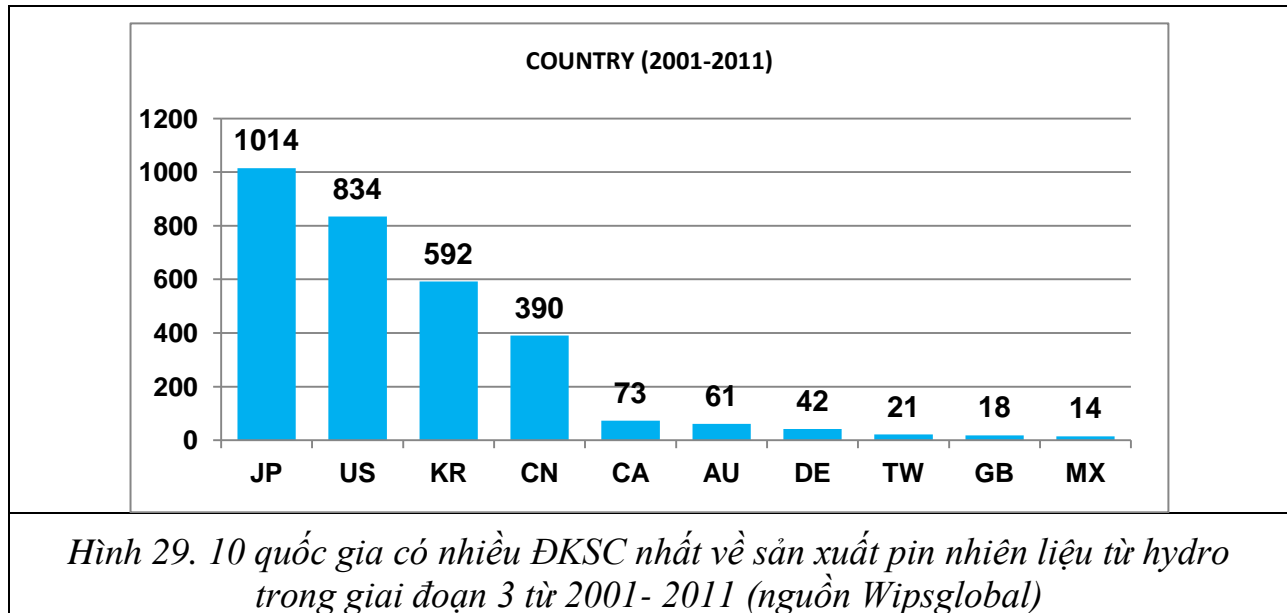
- Trong giai đoạn này, có 16 quốc gia trên thế giới ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ hydro. Theo hình 28, thứ tự các nước dẫn đầu như sau:

- Từ 1-5: Nhật (JP: 209 SC), Mỹ (US: 107 SC), Đức (DE: 28 SC), Úc (AU: 22 SC), và Canada (CA: 20 SC)

- Từ 6-10: Trung Quốc (CN: 14 SC), Anh (GB: 3 SC), Pháp (FR: 3 SC), Thụy Sĩ (CH: 2 SC) và Israel (IL: 1 SC)

- Số đăng ký sáng chế tại Mỹ và Nhật vẫn có sự cách biệt lớn so với các quốc gia còn lại. Nhật hoán đổi vị trí với Mỹ với số sáng chế đăng ký (209 SC) tăng gấp đôi số sáng chế đăng ký tại Mỹ (107SC).

### ***Giai đoạn 3 từ 2001-2011***



- Trong giai đoạn 3, có 26 quốc gia trên thế giới ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ hydro. Theo hình 29, thứ tự các nước dẫn đầu như sau:

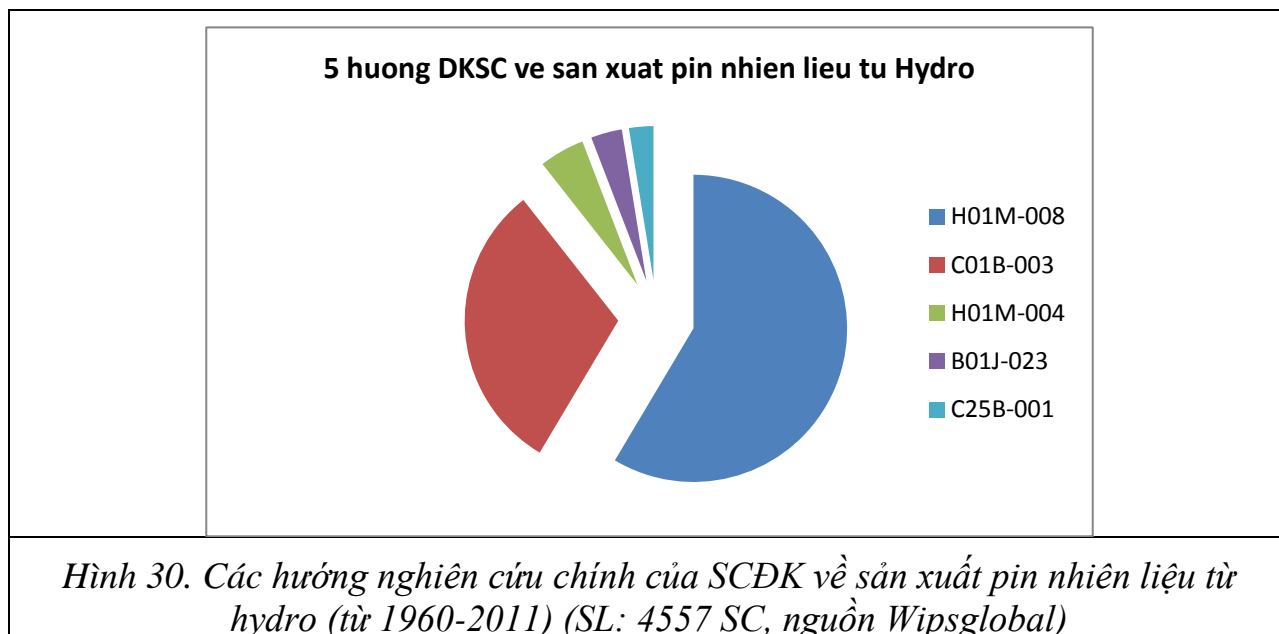
- Từ 1-5: Nhật (JP: 1014 SC), Mỹ (US: 834 SC), Hàn Quốc (KR: 592 SC), Trung Quốc (CN: 390 SC) và Canada (CA: 73 SC)

- Từ 6-10: Úc (AU: 61 SC), Đức (DE: 42 SC), Đài Loan (TW: 21 SC), Anh (GB: 18 SC) và Mexico (MX: 14 SC)

- Trung Quốc và Hàn Quốc là hai nước Châu Á mới có mặt trong top 5.

- Số ĐKSC tại 4 nước dẫn đầu (Mỹ, Nhật, Trung Quốc và Hàn Quốc) cũng có sự cách biệt lớn so với các quốc gia còn lại.

### 2.1.3 Các hướng nghiên cứu của sáng chế đăng ký về sản xuất pin nhiên liệu hydro (1960-2011)

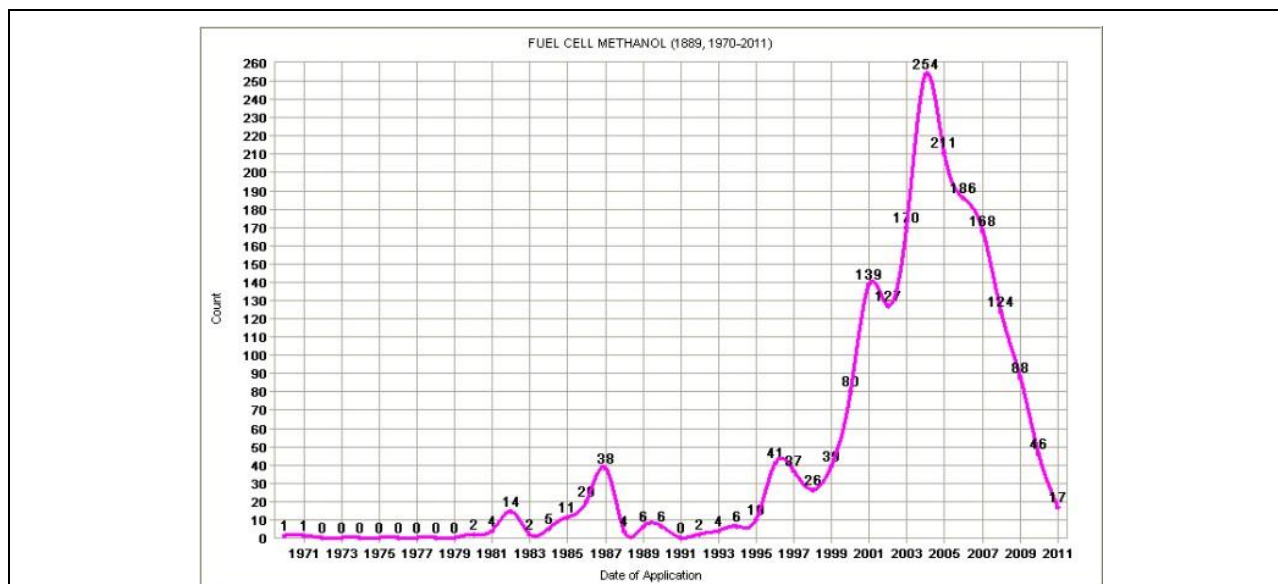


Theo hình 30, sản xuất pin nhiên liệu từ hydro có 5 hướng nghiên cứu chính như sau:

1. Hướng nghiên cứu sản xuất pin nhiên liệu dùng trong máy phát điện (H01M-008), có 1.894 SC, chiếm 59%
2. Hướng nghiên cứu sản xuất hydro từ các hợp chất khí có chứa hydro dùng cho pin nhiên liệu (C01B-003), có 998 SC, chiếm 31%
3. Hướng nghiên cứu sản xuất các điện cực dùng trong pin nhiên liệu (H01M-004), có 154 SC, chiếm 5%
4. Hướng nghiên cứu chất xúc tác hữu cơ trong sản xuất pin nhiên liệu (B01J-023), có 106 SC, chiếm 3%
5. Hướng nghiên cứu sử dụng hydro từ các hợp chất vô cơ để sản xuất pin nhiên liệu (C25B-001), có 83 SC, chiếm 3%

## **2.2 Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu methanol**

**2.2.1 Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu methanol qua các năm (1970-2011): 1.889 SC**



Hình 31. ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol qua các năm (từ 1970-2011) (SL: 1889, nguồn Wipsglobal)

- Theo hình 31, năm 1970 có 1 SC đăng ký tại Đức về sản xuất pin nhiên liệu từ Methanol dùng trong máy phát điện

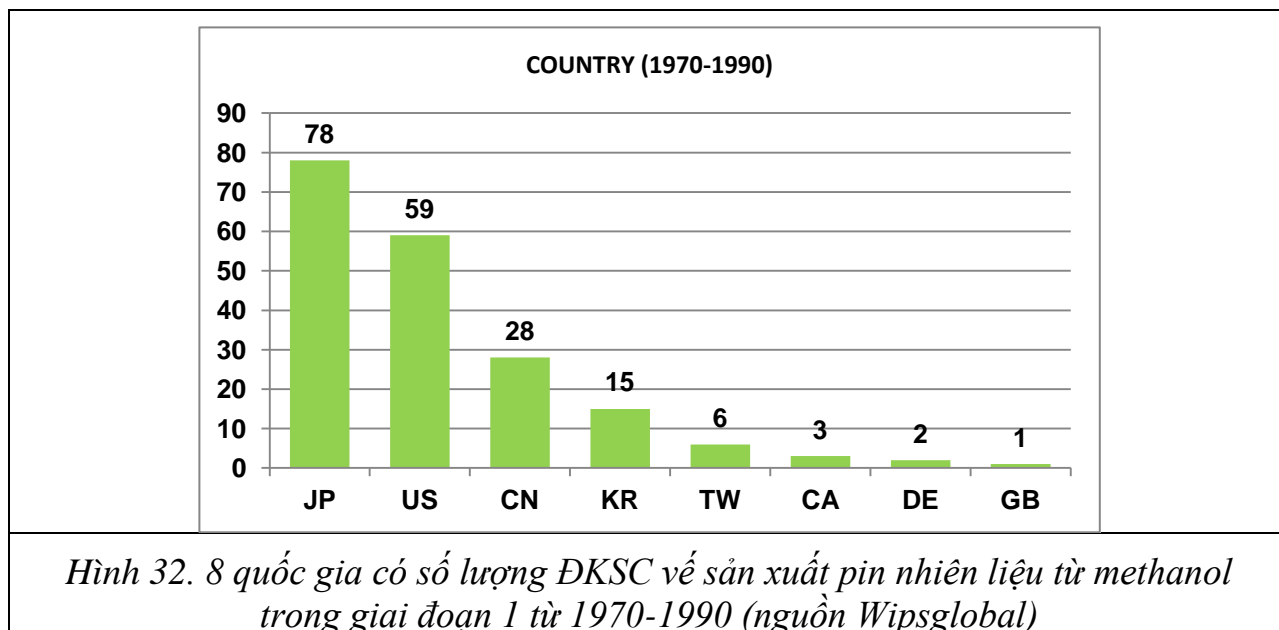
- Từ năm 1970-1999 số lượng ĐKSC là rất ít, tuy có chút biến động mạnh trong 2 năm (năm 1987 và năm 1996), thể hiện trong hình là đường biểu diễn có vài đỉnh thấp. Tổng số ĐKSC trong giai đoạn này là 279 sáng chế.

- Từ năm 2000 – 2004 số ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol bắt đầu tăng khá nhanh. Năm đạt số lượng cao nhất trong giai đoạn này là năm 2004 (với 254 sáng chế); đây cũng là năm có số ĐKSC cao nhất về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol trong suốt quá trình nghiên cứu (1970-2011). Tổng số ĐKSC trong giai đoạn này (5 năm) là 770 sáng chế.

- Từ năm 2005 đến nay số lượng ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol có xu hướng giảm, năm 2011 giảm đến 63% so với năm 2010. Tổng số ĐKSC trong giai đoạn này (7 năm) là 840 sáng chế.

### 2.2.2 Các quốc gia có nhiều sáng chế qua các giai đoạn

#### Giai đoạn 1 từ 1970-1990



- Trong giai đoạn này, có 8 quốc gia trên thế giới ĐKSC. Theo hình 32, thứ tự như sau:

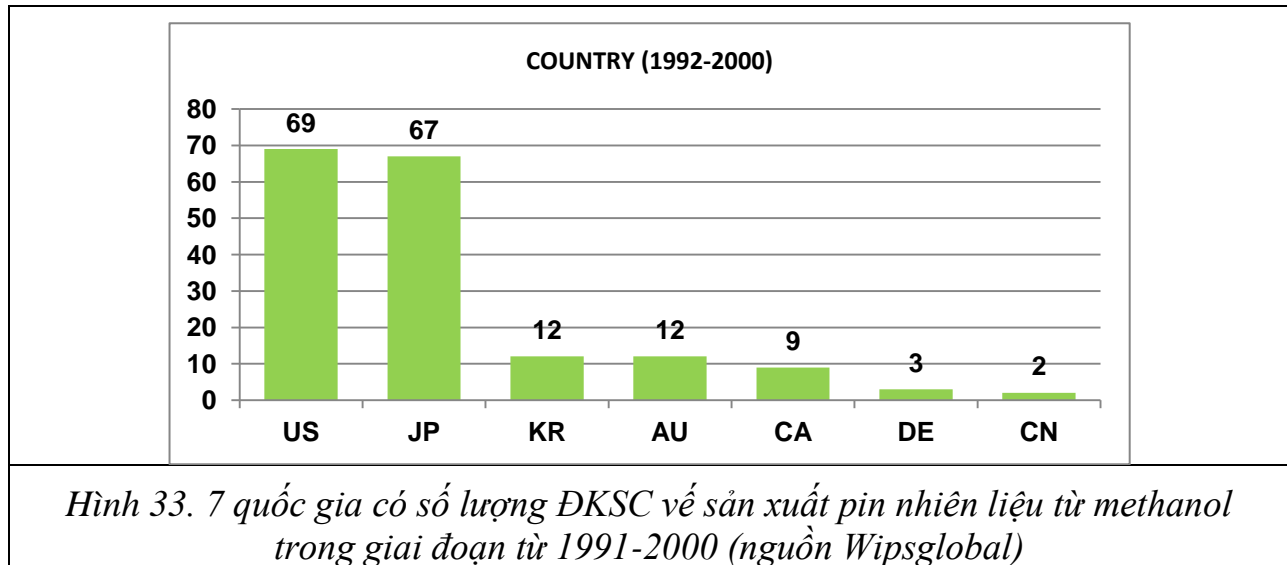
- Từ 1-5: Nhật (JP: 78 SC), Mỹ (US: 59 SC), Trung Quốc (CN: 28 SC), Hàn Quốc (KR: 15 SC), và Đài Loan (TW: 6 SC)

- Từ 6-8: Canada (CA: 3 SC), Đức (DE: 2 SC) và Anh (GB: 1 SC)

Số đăng ký sáng chế tại tập trung ở Mỹ và các nước Châu Á phát triển (Nhật, Trung Quốc và Hàn Quốc).

***Giai đoạn 2 từ 1991-2000***





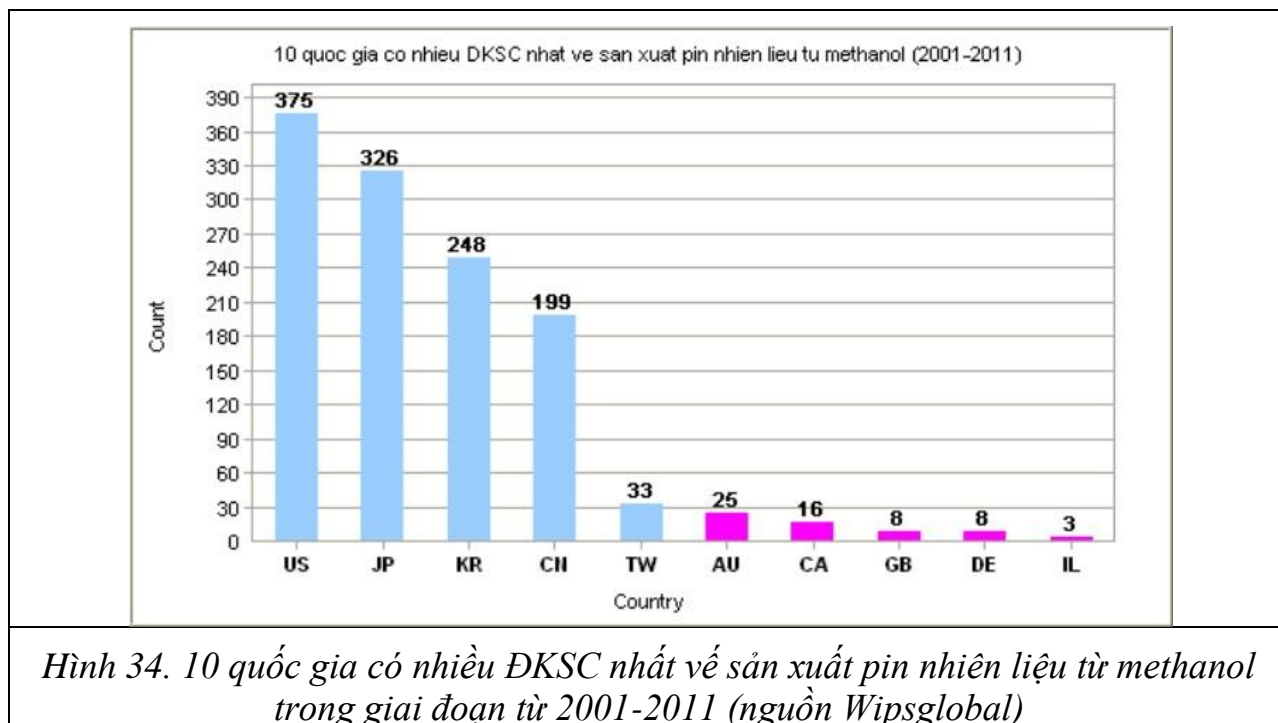
- Trong giai đoạn này có 7 quốc gia trên thế giới ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol. Theo hình 33, thứ tự như sau:

- Từ 1-5: Mỹ (US: 69 SC), Nhật (JP: 67 SC), Hàn Quốc (KR: 12 SC), Úc (AU: 12 SC), và Canada (CA: 9 SC),

- Từ 6-7: Đức (DE: 3 SC) và Trung Quốc (CN: 2 SC).

- So với giai đoạn trước, số quốc gia ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol giảm và tại Trung Quốc, số sáng chế cũng giảm nhiều. Số đăng ký sáng chế tập trung chủ yếu ở Mỹ và Nhật.

### ***Giai đoạn 3 từ 2000-2011***



- Trong giai đoạn 3, có 15 quốc gia trên thế giới ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol. Theo hình 34, thứ tự các nước dẫn đầu như sau:

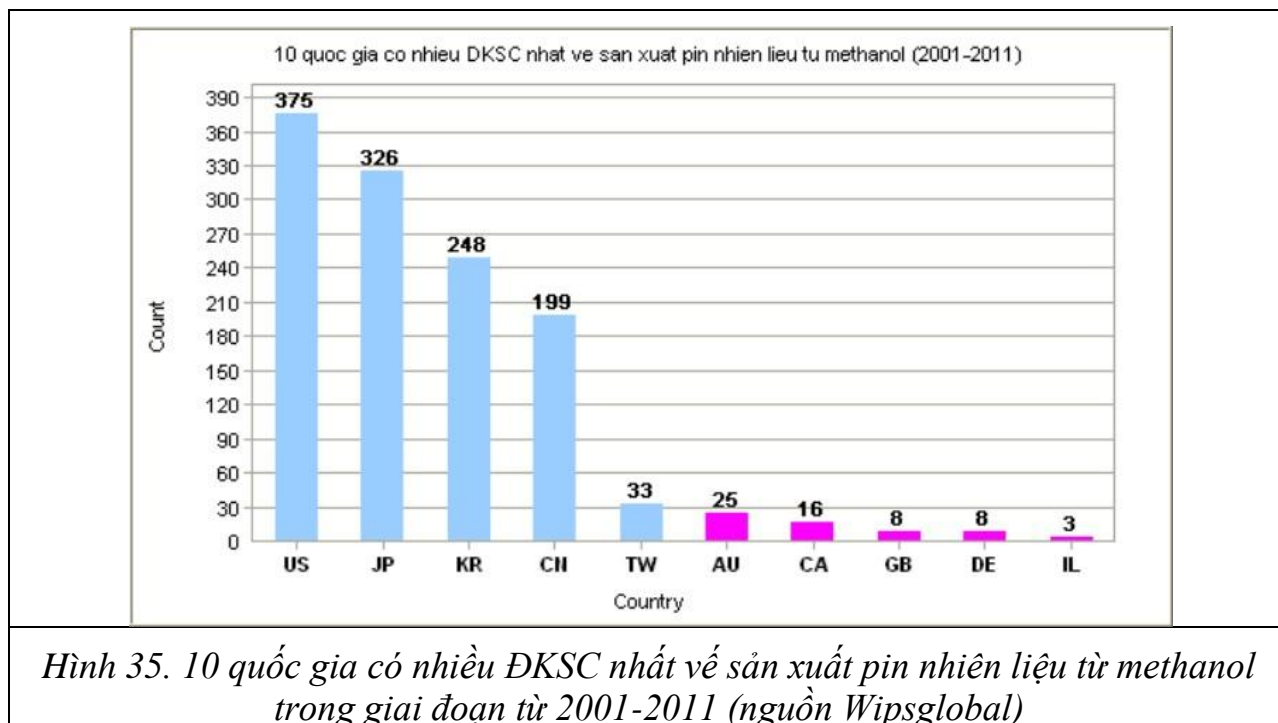
- Từ 1-5: Mỹ (US: 375 SC), Nhật (JP: 326 SC), Hàn Quốc (KR: 248 SC), Trung Quốc (CN: 199 SC), và Đài loan (TW: 33 SC),

- Từ 6-10: Úc (AU: 25 SC), Canada (CA: 16 SC), Anh (GB: 8 SC), Đức (DE: 8 SC), và Israel (IL: 3 SC)

- Các quốc gia còn lại chỉ có 1 hoặc 2 SC

- Cũng như sản xuất pin nhiên liệu từ hydro, số ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol cũng tập trung (75% số lượng sáng chế) ở Mỹ và các nước Châu Á phát triển (Nhật, Trung Quốc và Hàn Quốc).

### 2.2.3 Các hướng nghiên cứu của sáng chế đăng ký về sản xuất pin nhiên liệu methanol (1970-2011)



- Trong giai đoạn 3, có 15 quốc gia trên thế giới ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol. Theo hình 35, thứ tự các nước dẫn đầu như sau:

- Từ 1-5: Mỹ (US: 375 SC), Nhật (JP: 326 SC), Hàn Quốc (KR: 248 SC), Trung Quốc (CN: 199 SC), và Đài loan (TW: 33 SC),

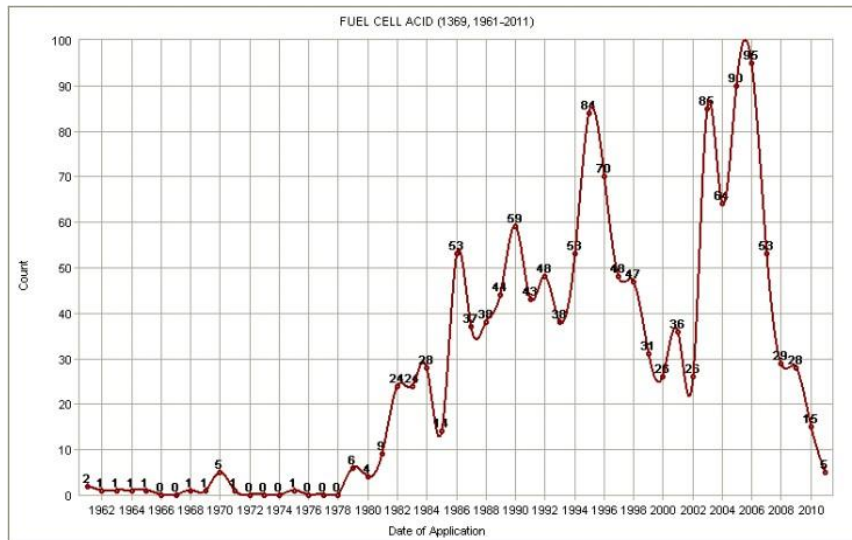
- Từ 6-10: Úc (AU: 25 SC), Canada (CA: 16 SC), Anh (GB: 8 SC), Đức (DE: 8 SC), và Israel (IL: 3 SC)

- Các quốc gia còn lại chỉ có 1 hoặc 2 SC

- Cũng như sản xuất pin nhiên liệu từ hydro, số ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ methanol cũng tập trung (75% số lượng sáng chế) ở Mỹ và các nước Châu Á phát triển (Nhật, Trung Quốc và Hàn Quốc).

### **2.3 Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu acid**

#### **2.3.1 Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu acid qua các năm (1961-2011): 1.369 SC**

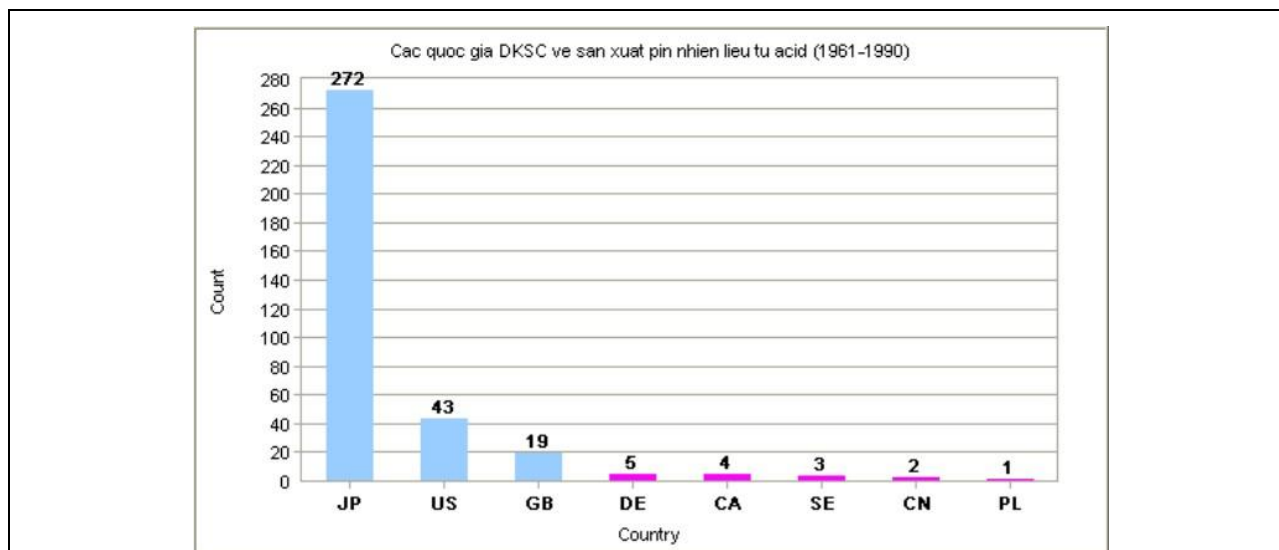


Hình 36. Đăng ký sáng chế về sản xuất pin nhiên liệu từ acid qua các năm (1961-2011) (SL: 1.369, nguồn Wipsglobal)

- Theo hình 36, năm 1961 có 2 sáng chế đầu tiên đăng ký tại Mỹ về sản xuất pin nhiên liệu từ acid dùng trong máy phát điện.
- Từ năm 1961-1980 số lượng ĐKSC là rất ít. Tổng số ĐKSC trong giai đoạn này là 25 SC
- Từ năm 1981 – 2011 số ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ acid bắt đầu gia tăng nhưng không đều giữa các năm, có nhiều biến động tăng giảm khác nhau trong các khoảng thời gian khác nhau, cao nhất vào năm 2006 (với 95 SC).

### 2.3.2 Các quốc gia có nhiều sáng chế qua các giai đoạn

#### Giai đoạn 1 từ 1961-1990



*Hình 37. Các quốc gia ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ acid trong giai đoạn từ 1961-1990 (nguồn Wipsglobal)*

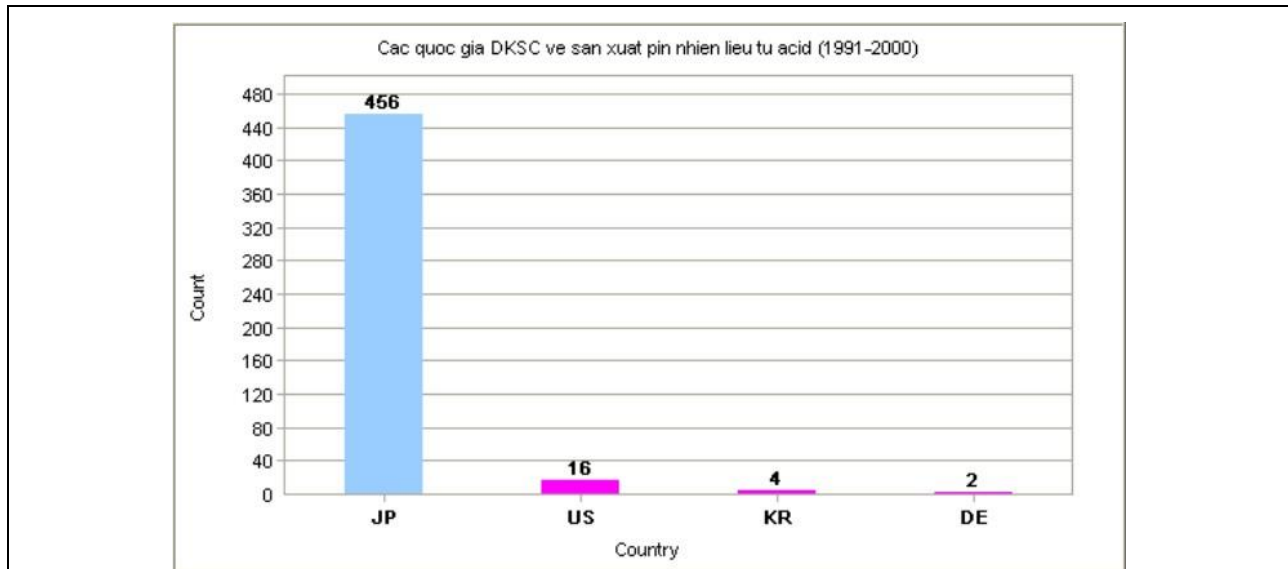
- Trong giai đoạn này, có 8 quốc gia trên thế giới ĐKSC. Theo hình 37, thứ tự như sau:

- Từ 1-5: Nhật (JP: 272 SC), Mỹ (US: 43 SC), Anh (GB: 19 SC), Đức (DE: 5 SC) và Canada (CA: 4 SC),

- Từ 6-8: Thụy điển (SE: 3 SC), Trung Quốc (CN: 2 SC), và Hà Lan (PL: 1 SC)

- Lượng ĐKSC tập trung chủ yếu tại Nhật và Mỹ với các tỷ lệ tương ứng là 77% và 12%.

### ***Giai đoạn 2 từ 1991-2000***

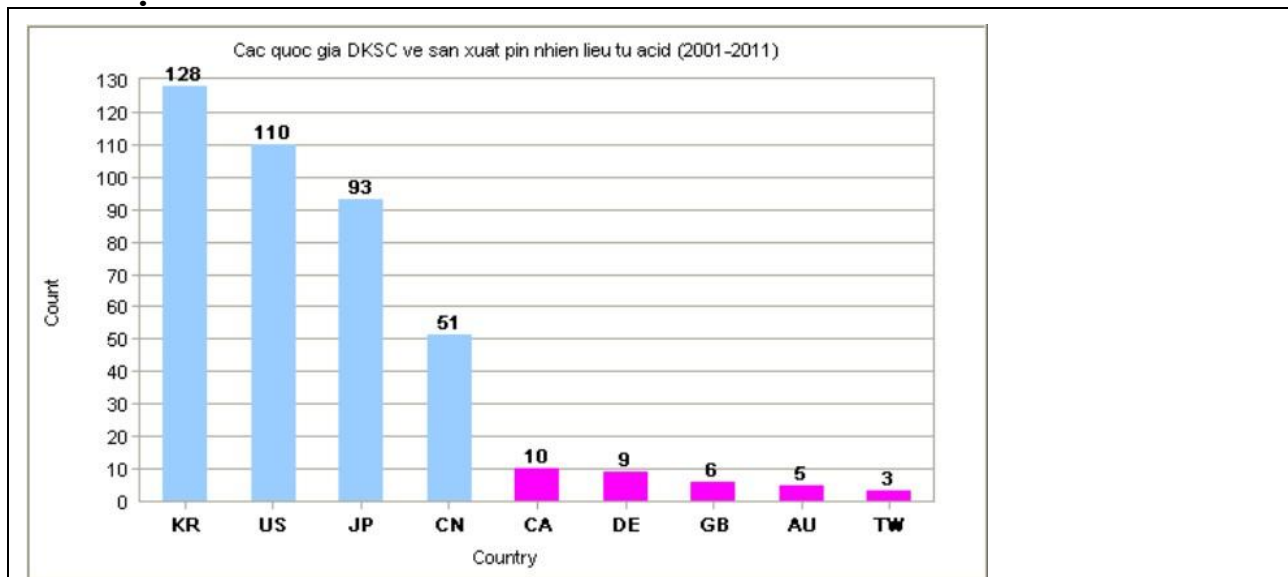


Hình 38. Các quốc gia ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ acid trong giai đoạn từ 1991-2000 (nguồn Wipsglobal)

- Trong giai đoạn này, có 4 quốc gia trên thế giới ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ acid. Theo hình 38, thứ tự như sau: Nhật (JP: 456 SC), Mỹ (US: 18 SC), Hàn Quốc (KR: 4 SC), và Đức (DE: 2 SC)

- So với giai đoạn trước, số quốc gia ĐKSC giảm phân nửa, số ĐKSC tập trung chủ yếu tại Nhật (chiếm 93%), tỷ lệ tại Mỹ giảm mạnh (chỉ chiếm 3%).

### Giai đoạn 3 từ 2001-2011



Hình 39. Các quốc gia ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ acid trong giai đoạn từ 2001-2011 (nguồn Wipsglobal)

Trong giai đoạn 3, có 9 quốc gia trên thế giới ĐKSC về sản xuất pin nhiên liệu từ acid. Theo hình 39, thứ tự như sau:

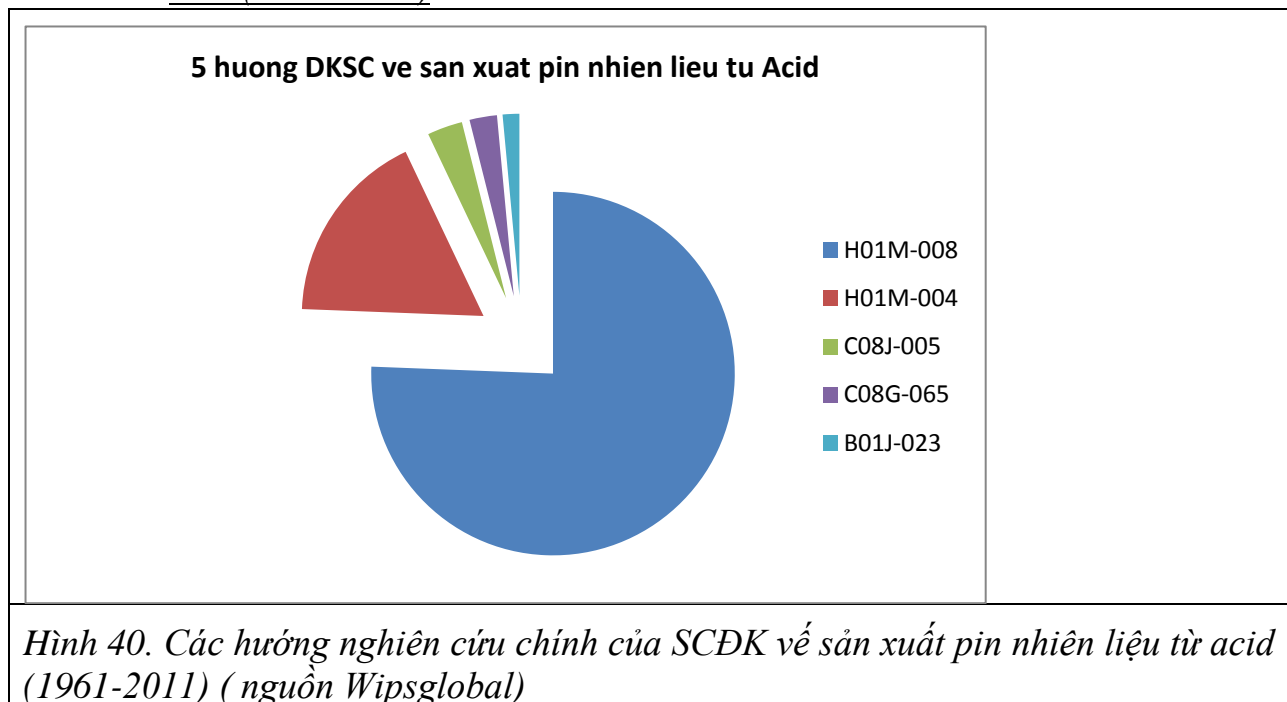
Từ 1-5: Hàn Quốc (KR: 128 SC), Mỹ (US: 110 SC), Nhật (JP: 93 SC), Trung Quốc (CN: 51 SC), và Canada (CA: 10 SC)

Từ 6-9: Đức (DE: 9 SC), Anh (GB: 6 SC), Úc (AU: 5 SC) và Đài Loan (TW: 3 SC)

- So với giai đoạn 2:

- Có sự thay đổi ở vị trí số 1, Hàn Quốc từ vị trí thứ 4, nay vươn lên đầu bảng và Nhật từ đầu bảng xuống vị trí thứ 3.
- trong giai đoạn này số sáng chế tại các nước giảm, chỉ tập trung tại 4 nước đứng đầu (Hàn Quốc, Mỹ, Nhật và Trung Quốc).
- Tỷ lệ ĐKSC tại Nhật giảm nhiều (chỉ chiếm 22%).

### 2.3.3 Các hướng nghiên cứu của sáng chế đăng ký về sản xuất pin nhiên liệu acid (1961-2011)



Theo hình 40, sản xuất pin nhiên liệu từ acid có 5 hướng nghiên cứu chính như sau:

Hướng nghiên cứu sản xuất pin nhiên liệu dùng trong máy phát điện (H01M-008), có 868 SC, chiếm tỷ lệ 76%

Hướng nghiên cứu sản xuất các điện cực dùng trong pin nhiên liệu (H01M-004), có 199 SC, chiếm tỷ lệ 17%

Hướng nghiên cứu sản xuất màng bán thấm dùng trong pin nhiên liệu (C08J-005), có 36 SC, chiếm 3%

Hướng nghiên cứu cấu trúc các phân tử trong phản ứng hóa học của quá trình sản xuất pin nhiên liệu (C08G-065), có 28 SC, chiếm 2%

Hướng nghiên cứu chất xúc tác hữu cơ trong sản xuất pin nhiên liệu (B01J-023), có 17 SC, chiếm 1%

## **2.4 Nhận xét 2**

- Nghiên cứu sản xuất pin nhiên liệu đang phát triển mạnh từ 10 năm trở lại đây.
- Nghiên cứu sản xuất pin nhiên liệu tại Nhật và Mỹ luôn có lượng sáng chế cao nhất qua các giai đoạn của năm.
- Dù sản xuất pin nhiên liệu từ acid, hydro, hay metanol thì xu hướng chung vẫn là nghiên cứu sản xuất pin nhiên liệu dùng cho máy phát điện.
- Trong quy trình sản xuất các loại pin nhiên liệu, hướng nghiên cứu sản xuất điện cực có lượng ĐKSC khá cao.

## **3. Nhận xét chung**

Nghiên cứu về pin nhiên liệu đã và đang phát triển mạnh từ 10 năm trở lại đây, trong đó sản xuất pin nhiên liệu là hướng nghiên cứu chủ yếu, tiếp theo là hướng nghiên cứu ứng dụng pin nhiên liệu trong máy phát điện. Các hướng nghiên cứu khác như dùng pin nhiên liệu trong các loại xe điện hay các phương tiện vận chuyển còn tương đối ít.

## **III. MỘT SỐ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT PIN NHIÊN LIỆU TRÊN THẾ GIỚI**

Patent 1: **Sản xuất điện cực cacbon-chất xúc tác dạng tổ ong xốp, rỗng cho pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp**

Số patent: US20060166811

Ngày nộp đơn: 27/07/2006

Tác giả: Huang, Chun-Chieh; Lo, Man-Yin; Lin, Hong-Pin



Sáng chế cho biết sản xuất điện cực xúc tác cho pin nhiên liệu methanol trực tiếp bằng cách sử dụng một tiền chất carbon dạng xốp rỗng để rây phân tử, bề mặt carbon xốp có diện tích  $800-1000 \text{ m}^2 / \text{g}$  và kích thước một lỗ khoảng 4-5nm, và điện cực xúc tác – carbon xốp dùng để loại bỏ các kim loại như Pt-Ru.

**Patent 2: Phương pháp sản xuất pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp dạng tấm phẳng**

Số patent: US20070184968

Ngày nộp đơn: 09/08/2007

Tác giả LIU, Yung-Yi; SHANG, Shi-Shyan James; SHU, Hsi-Ming; CHANG, Tsang-Ming; DENG, Feng-Yi

Phương pháp sản xuất pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp dạng tấm phẳng (DMFC) bao gồm một điện cực cathode tích hợp, một màng điện cực (MEA), một lớp liên kết trung gian, một điện cực anode tích hợp, và một thùng chứa nhiên liệu. Chế tạo các tấm điện cực cathode / anode tích hợp phải tương thích với các quy trình trong bảng mạch in (PCB).

**Patent 3: Điện cực anode Pt-Ru có cấu trúc nano dùng trong pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp**

Số patent: US7670988

Ngày nộp đơn:

Tác giả: Switzer, Elise; Atanassov, Plamen; Datye, Abhaya

Một phương pháp khí dung hỗ trợ để tổng hợp chất xúc tác điện phân kim loại có cấu trúc nano. Chất xúc tác điện phân có thể được hình thành từ các kim loại như: bạch kim, kim loại nhóm bạch kim, các phân tử và các phức chất gồm 3 phân tử như: bạch kim - rutheni và bạch kim - thiếc. Kết quả là chất xúc tác điện phân không được hỗ trợ là đồng nhất và phân tán cao.

**Patent 4: Hoạt động của pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp trên nền methanol nguyên chất**

Số patent: US20090214905

Ngày nộp đơn: 27/08/2009

Tác giả: Narayanan, Sekharipuram R.; Kindler, Andrew; Valdez, Thomas I.

Một hệ thống pin nhiên liệu hoạt động trực tiếp trên nền methanol nguyên chất. Sự khuếch tán ngược của nước từ cực âm đến cực dương là đủ cao để nước không được tích lũy ở cực âm, từ đó dẫn đến hệ thống pin nhiên liệu mà không cần một hệ thống bơm để loại bỏ lượng lưu nước thông từ cực âm đến cực dương.

**Patent 5: Thiết bị điện tử xách tay và hộp nhiên liệu sử dụng pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp**

Số patent: US20100092827

Ngày nộp đơn: 15/10/2010

Tác giả: Nozue Mitsuru

Một hộp nhiên liệu có 2 mặt phẳng trong đó có các lỗ hồng. Các lỗ được hình thành như một mạng lưới, và methanol rắn được đưa vào bên trong hộp nhiên liệu. Một pin nhiên liệu, có hình dạng như một hộp phẳng, bao gồm một cặp phần tương bằng phẳng, một cặp dài, và một cặp ngắn. Mỗi phần phẳng được cung cấp hai MEAS, như các bộ pin nhiên liệu được sắp xếp sao cho các điện cực nhiên liệu (không được hiển thị) phải quay mặt vào bên trong. Một phần mặt phẳng dài được mở trên cạnh của chúng một ống bọc cáp đàn hồi như một bộ phận kín. Một nắp mở và đóng cửa được cung cấp để mở một trục. Kết quả là giảm kích thước của hệ thống pin nhiên liệu methanol có đủ không khí chặt chẽ và hiệu quả phát điện tốt, và là 1 trúc đơn giản.

**Patent 6: Sử dụng màng điện phân polymer cho pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp**

Số patent: US20100081031

Ngày nộp đơn: 01/04/2010

Tác giả: Arimura, Tomoaki

Pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp gồm một anode là dung dịch methanol và một cathode là một chất ôxi hóa, một màng điện phân polymer được đặt giữa các cực dương và cực âm và màng điện phân này chứa một hợp chất ester copolymer có cấu trúc dị vòng.

**IV. NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT PIN NHIÊN LIỆU DÙNG METHANOL TRỰC TIẾP (DMFC) CỦA VIỆN VẬT LÝ TP.HCM**

**1. Pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp**

### 1.1 Cấu trúc và cơ chế hoạt động của DMFC.

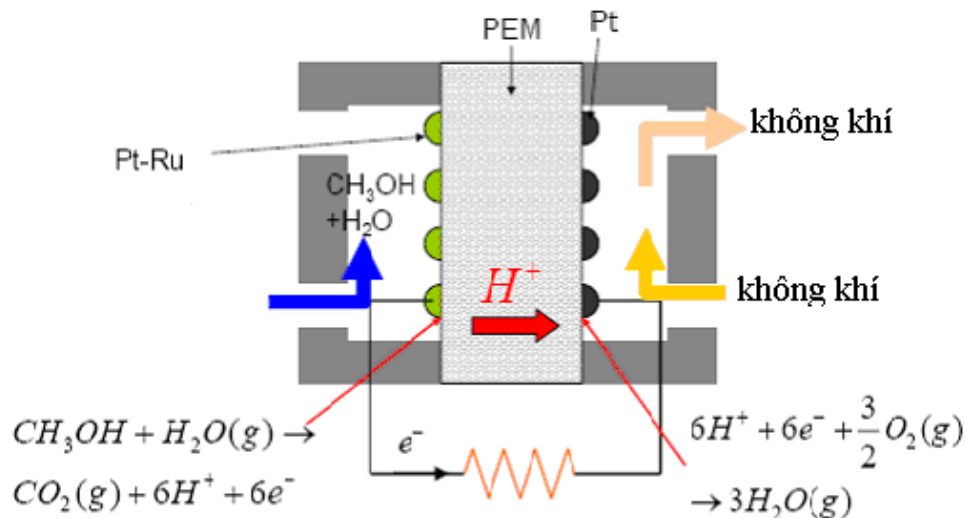
Từ những hạn chế trong việc sử dụng nhiên liệu hydro (giá thành, an toàn, lưu trữ...) mà nhiều nghiên cứu về nhiên liệu mới đã được tiến hành. Methanol là một trong những nhiên liệu mới, dễ sản xuất, lưu trữ và vận chuyển dễ dàng. Pin nhiên liệu sử dụng methanol là một dạng của pin nhiên liệu nhiệt độ thấp hoạt động trên cơ sở màng trao đổi proton (PEM).

Có 2 cách sử dụng methanol đối với pin nhiên liệu:

- + Sử dụng gián tiếp thông qua bộ xử lý nhiên liệu từ methanol thành hydro. Tuy nhiên bộ chuyển đổi methanol thành hydro khá phức tạp nên ít được sử dụng.
- + Sử dụng trực tiếp methanol làm nhiên liệu, tức là methanol phản ứng trực tiếp tại anode để tạo thành dòng điện

làm nhiên liệu trực tiếp, kết cấu của pin nhiên liệu trở nên khá đơn giản  
 sử dụng . Khi sử dụng  
 ờng với khả năng tồn trữ dễ

Pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp sử dụng cho các thiết bị có công suất nhỏ. Về cấu trúc, nó cũng bao gồm điện cực âm (anode) và điện cực dương (cathode) đặt trong chất điện giải là màng nafion.



41.

Nhiên liệu methanol được oxy hóa bởi chất xúc tác tạo thành các ion H<sup>+</sup> và e<sup>-</sup> sẽ đi đến cathode theo các con đường khác nhau. Electron chuyển qua mạch ngoài tạo

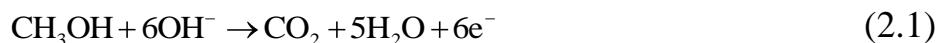
thành dòng điện, các  $H^+$  xuyên qua nafion đến cathode. Tại cathode xảy ra phản ứng khử giữa các ion  $H^+$ ,  $e^-$  và Oxy từ không khí tạo thành  $H_2O$  và sinh nhiệt.

## 1.2 Các phản ứng tổng quát trong DMFC

Phản ứng tại anode và cathode phụ thuộc chất điện phân được sử dụng. Tuy nhiên để đảm bảo tính đơn giản của hệ nhiên liệu lỏng cũng như nhiệt độ làm việc của pin methanol thấp, người ta thường sử dụng chất điện phân là kiềm hoặc màng trao đổi proton - PEM.

### 1.2.1 Phản ứng tại anode trong DMFC

➤ Phản ứng tại anode của DMFC sử dụng chất điện phân là kiềm:



Do sự tác động qua lại giữa chất điện phân và methanol nên carbon dioxit vừa tạo ra sẽ tác dụng với hidroxit tạo thành cacbonat:



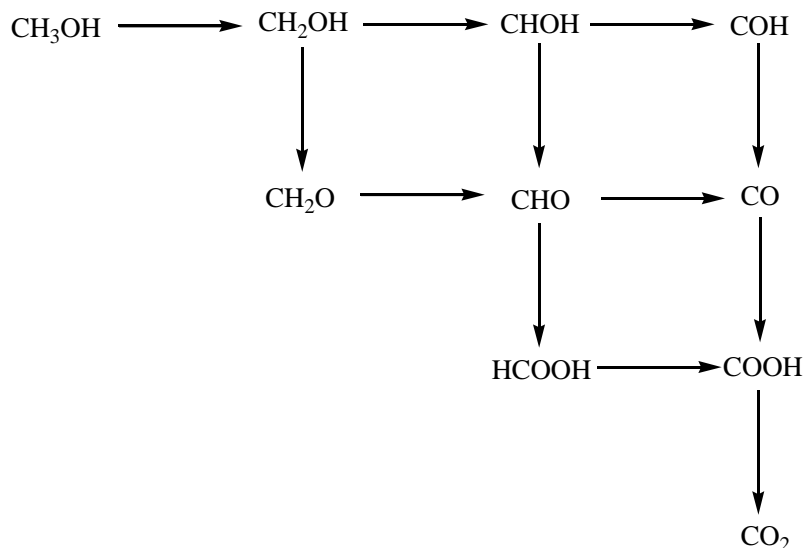
Chất điện phân sẽ bị mất tính kiềm nên thời gian sử dụng ngắn. Từ những hạn chế này mà chất điện phân kiềm ít được sử dụng.

➤ Phản ứng tại anode củ proton PEM.



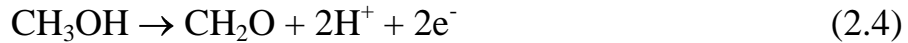
Mỗi phân tử methanol phản ứng sinh ra  $6e^-$  và được duy chuyển qua mạch ngoài,  $H^+$  đi qua chất điện phân.

Nước tạo thành có thể được cung cấp cho phản ứng tại anode, tuy nhiên thường ta trộn sẵn nước vào methanol. Quá trình phản ứng (2.3) diễn ra theo các bước sau[2]:

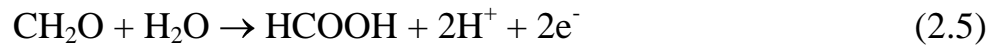


#### Hình 42. Các bước nhảy oxy hóa của methanol tại anode của DMFC

Từ sơ đồ trên ta thấy, các phản ứng đi từ phía trên bên trái đến phía dưới bên phải đều cho cùng kết quả là tạo ra 6 electron, 6 proton và CO<sub>2</sub>. Tuy nhiên, theo cạnh huyền từ gốc trên bên trái đến phía dưới cùng bên phải là những hợp chất ổn định và đây là con đường phản ứng hóa học xảy ra [2,5,10,14]. Ta chia thành 3 bước:



Kế đó, methanal phản ứng để tạo thành methanoic (axit formic) qua một bước bên phải và một bước xuống:



Bước cuối cùng, tiếp một bước bên phải và một bước xuống, axit formic bị oxy hóa trở thành CO<sub>2</sub>:



Tóm lại, từ phản ứng (2.4) đến phản ứng (2.6) tương tự như phản ứng (2.3).

Chúng ta có thể sử dụng chất trung gian ổn định (formoldehyde hoặc axit formic) làm nhiên liệu cho DMFC thay vì sử dụng nhiên liệu methanol. Tuy nhiên, mật độ năng lượng của chúng sẽ ít hơn do chỉ có bốn hoặc hai electron được tạo ra từ một phân tử nhiên liệu.

Điều thú vị là trong việc sử dụng pin nhiên liệu dùng axit formic trực tiếp sẽ có ưu điểm giảm rõ rệt lượng nhiên liệu đi ngang qua chất điện phân. Tuy nhiên, nhược điểm của nó là mật độ năng lượng bị giảm khá nhiều, làm cho giá thành của pin tăng, hiệu năng toàn phần giảm, chất thải độc tăng, dẫn đến khả năng ứng dụng thấp.

#### 1.2.2 Phản ứng tại cathode trong DMFC

Khi pin hoạt động tại cathode xảy ra phản ứng khử:



Phản ứng cần có sự tác động của chất xúc tác. Chất xúc tác thường dùng là Pt vì nó cho khả năng khử O<sub>2</sub> tại cathode tốt nhất.

Tuy nhiên, do sự thấm qua màng của CH<sub>3</sub>OH nên tại anode còn xảy ra phản ứng với oxy.



Methanol thấm qua màng đến cathode hấp thụ tại bề mặt điện cực làm cản trở sự hoạt hóa bề mặt của chất xúc tác. Đồng thời, methanol cũng bị oxy hóa tại cathode (hình thành CO), gây ra sự sụt thế cathode[27].



Các nghiên cứu gần đây tập trung vào hướng sử dụng chất xúc tác tại cathode. Lúc đó sẽ tránh được sự giảm hiệu suất của pin.

Từ các phản ứng xảy ra tại anode và cathode ta đưa ra phản ứng tổng quát của pin nhiên liệu sẽ là:

$$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

Sự thay đổi năng lượng tự do Gibbs và enthalpy của phản ứng là

$$\Delta G = -698.2 \text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H = -726.5 \text{kJmol}^{-1}$$

Hiệu suất của DMFC:

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} \times 100\% = \frac{-702.4}{-726.5} \times 100\% = 96.7\%$$

Bởi vì mỗi phân tử methanol phản ứng tại ra 6 electron, nên theo phương trình (1.12) thế hở mạch của pin là

$$E = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{-\Delta G}{6F} = 1.21\text{V}$$

Điện thế đạt được thấp hơn nhiều so với giá trị trên vì do các nguyên nhân của tính bất thuận nghịch đã nêu ở chương 1.

### **1.3 Chất xúc tác và cơ chế xúc tác trong DMFC**

#### **1.3.1 Giới thiệu**

Khi nghiên cứu về pin nhiên liệu thì có ba vấn đề trọng tâm cần nghiên cứu:

- Chất xúc tác sử dụng trong pin nhiên liệu.
- Màng vận chuyển proton.
- Cấu trúc điện cực và cấu trúc của pin nhiên liệu.

Tuy nhiên, do điều kiện nghiên cứu hạn chế, ở đây chúng tôi chỉ tập trung vào việc nghiên cứu các loại vật liệu xúc tác sử dụng và cơ chế hoạt động của nó trong pin nhiên.

✓ *Trước tiên ta sẽ tìm hiểu sơ lược về khái niệm xúc tác và cơ chế xúc tác nói chung.*

**Định nghĩa:** Chất xúc tác là những chất được dùng với một lượng rất nhỏ so với chất phản ứng có tác dụng làm tăng vận tốc phản ứng hoặc định hướng phản ứng theo chiều mong muốn.

**Tính chất của chất xúc tác:**

- Trên nguyên tắc, chất xúc tác được dùng với một lượng rất nhỏ so với tác chất và sau phản ứng, chất xúc tác vẫn giữ nguyên khối lượng như trước phản ứng. Nhưng trạng thái tồn tại của nó có thể thay đổi như từ dạng tinh thể chuyển thành dạng bột rời rạc và hoạt tính của chất xúc tác cũng có thể bị giảm đi[5,10].

- Mỗi chất xúc tác thường chỉ có tác dụng đối với một phản ứng nhất định. Tính chất này được gọi là tính chất chuyên biệt (hay tính chọn lọc) của chất xúc tác. Đặc biệt chất xúc tác men (chất xúc tác sinh học) có tính chất chuyên biệt rất cao.

- Trong trường hợp phản ứng cân bằng (hay phản ứng thuận nghịch) thì chất xúc tác không làm thay đổi mức độ cân bằng, vai trò của chất xúc tác là làm tăng vận tốc phản ứng mà thôi, tức là làm cho phản ứng cân bằng mau đạt tới trạng thái cân bằng chứ không làm mức cân bằng thiên về chiều nào nhiều hơn[12]. Như vậy, chất xúc tác vừa làm tăng vận tốc phản ứng thuận vừa làm tăng vận tốc phản ứng nghịch với tỉ lệ như nhau.

- Chất xúc tác làm tăng vận tốc của một phản ứng có khả năng xảy ra mặc dù hết sức chậm, chứ không thể gây nên được phản ứng. Một phản ứng có khả năng xảy ra hay không là tùy thuộc vào yếu tố nhiệt động học, đó là biến đổi năng lượng tự do ở điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp  $\Delta G_{T,P}$  có âm hay không. Lưu ý là với  $\Delta G_{T,P} > 0$  phản ứng xảy ra được về nguyên tắc nhưng yếu tố này không cho biết phản ứng xảy ra với vận tốc như thế nào, nhiều phản ứng xảy ra quá chậm nên thực tế coi như không xảy ra.

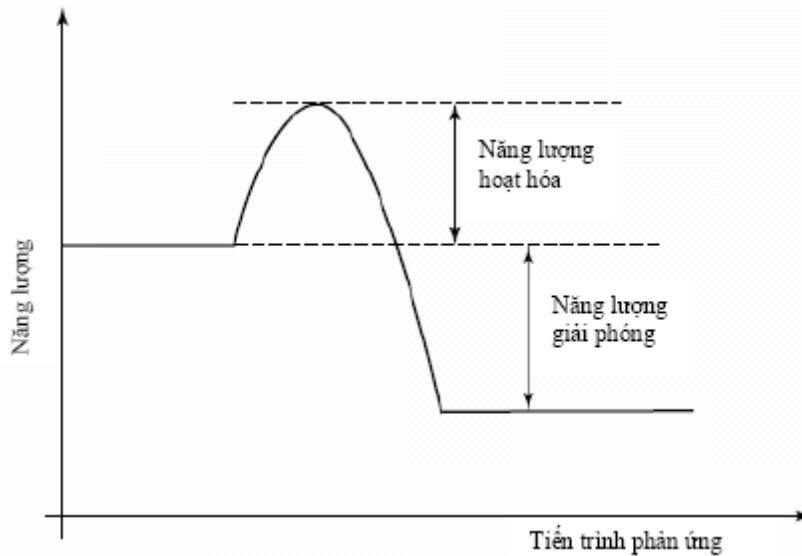
Nói cách khác chất xúc tác làm tăng vận tốc phản ứng nhưng không làm thay đổi  $\Delta G$  của phản ứng. Như vậy chất xúc tác chỉ có tác dụng làm tăng vận tốc phản ứng của những phản ứng có  $\Delta G < 0$  còn đối với những phản ứng có  $\Delta G > 0$  thì dù dùng bất kỳ chất xúc tác nào cũng không thể xảy ra được. Nói một cách khác, chất xúc tác chỉ tham gia vào thành phần chất trung gian còn  $\Delta G$  phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối.

Tác dụng của chất xúc tác là ở chỗ chúng hướng phản ứng tiến hành theo con đường mới có năng lượng kích hoạt nhỏ hơn so với trường hợp không có xúc tác, do đó làm cho hằng số vận tốc phản ứng có trị số lớn hơn. Chất xúc tác càng hoạt động thì tác dụng làm giảm năng lượng kích động càng lớn.

- Có một số chất có mặt với một số lượng rất nhỏ cũng đủ làm giảm hoặc mất hẳn khả năng hoạt động (hoạt tính) của chất xúc tác. Những chất như vậy được gọi là *chất độc xúc tác* và lúc đó chất xúc tác được gọi là bị nhiễm độc. Ngược lại, có một số chất tự nó không có tính xúc tác nhưng khi thêm vào chất xúc tác thì nó lại làm tăng hoạt tính xúc tác của chất xúc tác này, những chất như vậy được gọi là *chất kích thích xúc tác*.

- Có những phản ứng mà trong đó tác chất hay sản phẩm của nó đóng vai trò chất xúc tác thì được gọi là phản ứng tự xúc tác. Những phản ứng nào thay đổi vận tốc do chính các chất được sinh ra trong phản ứng làm xúc tác thì vận tốc của các phản ứng này tăng theo thời gian.

✓ **Sử dụng chất xúc tác trong pin nhiên liệu.**



Hình 43. *Giản đồ năng lượng của quá trình phản ứng hóa học.*

Phản ứng oxy hóa nhiên liệu là phản ứng tỏa nhiệt, nhưng cần năng lượng để kích hoạt phản ứng. Nếu xác suất những phân tử có đủ năng lượng là nhỏ thì phản ứng xảy ra chậm. Để kích hoạt phản ứng cần các điều kiện sau:

- Sử dụng chất xúc tác có hoạt tính cao.
- Tăng nhiệt độ phản ứng.
- Tăng diện tích của điện cực.

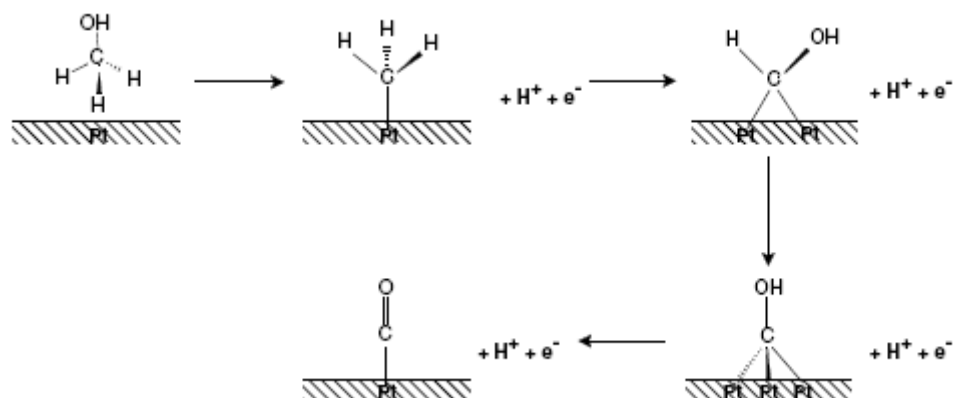
Với pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp, hoạt động ở điều kiện nhiệt độ cao là không khả thi, vì khi đó cấu trúc màng vận chuyển proton sẽ bị phá vỡ. Vì vậy những nghiên cứu về pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp chủ yếu tập trung vào việc sử dụng các loại chất xúc tác kim loại khác nhau và tăng diện tích của điện cực (sử dụng vật liệu có kích thước nanomet).

1.3.2 Các chất xúc tác điện cực sử dụng cho pin nhiên liệu DMFC

Nghiên cứu cơ chế xúc tác trong pin nhiên liệu là vấn đề được quan tâm đáng kể từ khi việc nghiên cứu về pin nhiên liệu bắt đầu phát triển mạnh. Hiểu được cơ chế xúc tác, hay là biết được các sản phẩm trung gian được tạo thành trong quá trình oxy hóa nhiên liệu giúp chúng ta chọn lựa được vật liệu xúc tác phù hợp để nâng cao hoạt tính oxy nhiên liệu.



Khác với pin nhiên liệu dùng hidro, pin nhiên liệu dùng Methanol trực tiếp có cơ chế oxy hóa nhiên liệu rất phức tạp[11]:



Hình 44. Các hợp chất trung gian hình thành trong quá trình oxy hóa methanol.

Nó gồm một chuỗi các quá trình. Trong mỗi quá trình đòi hỏi phải có sự xúc tác tăng cường. Chất xúc tác được phân bố trên bề mặt của chất carbon đen nhằm tăng khả năng phản ứng. Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào nhiều chất khác nhau như: Pt, W, Pd, Ni, Ti, Rh... nhưng với ưu điểm vượt trội của chất xúc tác Pt (độ mịn của hạt, chiếm diện tích bề mặt lớn...) mà nó được chọn làm nền tảng cho sự xúc tác điện cực.

Khi sử dụng platin tinh khiết làm chất xúc tại các điện cực của pin nhiên liệu DMFC, thì quá trình của sự oxy hoá methanol trên bề mặt platin có thể xem là bao gồm năm bước như: hấp thụ methanol, kích hoạt liên kết C – H (tách methanol), hấp thụ nước, kích hoạt nước, oxy hóa cacbonmonoxit. Sự hình thành nhóm (-OH) bằng sự kích hoạt nước trên bề mặt platin là một bước cần thiết cho việc loại bỏ chất hấp thụ oxy hóa cacbonmonoxit CO để đạt điện thế cao.

Ngoài ra nhằm tăng cường tốc độ, hiệu suất phản ứng cũng như các mặt tích cực về giá thành (thông qua việc giảm lượng kim loại quý)...các nghiên cứu gần đây tập trung vào việc cải thiện khả năng xúc tác của Pt bằng sự pha trộn Pt với những thành phần nguyên tố khác như: Ru, Sn, Mo, W... với thành phần Pt làm nền tảng. Quá trình tạo ra các chất đa xúc tác có những kết quả cải thiện đáng kể. Đó là sự pha trộn giữa Pt và Ru hoặc Sn thành chất xúc tác điện cực có khả năng oxy hóa methanol và hấp thụ CO cao.

Sự pha trộn Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-W, Pt-Ru-Sn, Pt-Ru-W-Sn... cũng được đưa vào thử nghiệm như là chất xúc tác cho DMFC, sự pha trộn này cũng cải thiện tốc độ phản ứng rất tốt đặc biệt là khả năng phân li  $\text{H}_2\text{O}$ .

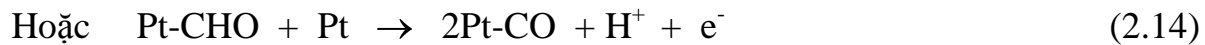
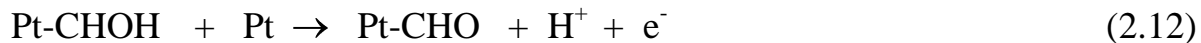
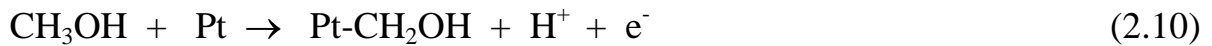
Tuy nhiên, việc tăng tốc độ phản ứng và tăng hiệu suất của pin đòi hỏi nhiều yếu tố khác như: Diện tích bề mặt tiếp xúc của chất xúc tác với nhiên liệu methanol, khả

năng phân bố hạt trên carbon đen tăng cường...và điều rất quan trọng phải kể đến là giá thành của sản phẩm. Do đó việc chọn loại xúc tác cho phù hợp và có nhiều ưu điểm là rất quan trọng.

### 1.3.3 Chất xúc tác điện cực Pt

Sự oxy hóa methanol trên chất xúc tác Pt bao gồm nhiều bước trung gian.

Quá trình diễn ra như sau:



Chất hấp thụ carbonmonoxit - CO hình thành trong phản ứng trên là nguyên nhân của hiện tượng chất độc xúc tác, nó ngăn cản các hoạt động trên bề mặt của điện cực. Phản ứng xảy ra nhanh nên chất độc xúc tác tạo thành nhanh trên bề mặt Platin. Vì vậy bước trung gian là hình thành chất trung gian (-CHO), nó có thể tạo thành sản phẩm cuối cùng hoặc là tiền chất để hình thành chất độc.

Để oxy hóa được (-CHO) cần sự có mặt của gốc (-OH) hình thành từ sự phân li của H<sub>2</sub>O theo phản ứng:



Bước sau cùng là phản ứng giữa Pt-OH và Pt-CO tại bề mặt điện cực tạo thành CO<sub>2</sub>.



Từ các phản ứng trên ta thấy CO được hình thành, hấp thụ mạnh lên bề mặt Pt, là chất độc xúc tác, cản trở các phản ứng xúc tác tiếp theo trong tất cả quá trình của phản ứng Oxy hóa methanol vì quá trình phân li H<sub>2</sub>O trên bề mặt Pt diễn ra chậm. Vì vậy, tính hấp thụ trên bề mặt Pt phải thay đổi nhằm tăng tốc độ phản ứng. Điều đó được thực hiện bằng cách tăng độ phủ -OH trên bề mặt Pt, chất xúc tác cơ sở Pt được thêm vào kim loại thứ hai để sự phân li nước tạo thành -OH xảy ra nhanh hơn.

### 1.3.4 Chất xúc tác điện cực Pt-Ru

Từ các quá trình oxy hóa trên ta thấy có sự tạo thành chất độc xúc tác CO trong quá trình oxy hóa methanol (với nhiên liệu Hydro thì chất độc xúc tác là lượng CO tồn đọng không thể tránh khỏi trong quá trình sản xuất hydro). Vì vậy ngoài Pt người ta còn bổ sung thêm một hoặc nhiều kim loại khác để loại bỏ chất độc xúc

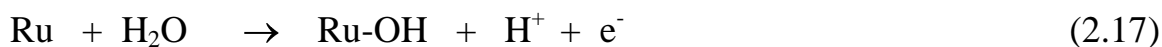
tác trên bề mặt Pt, qua đó tạo thành sản phẩm oxy hóa cuối cùng. Những kim loại đã được sử dụng để tăng hoạt tính xúc tác khi kết hợp với Pt.

Phương pháp hoạt hóa	Chất hoạt hóa xúc tác	Chú thích
Hợp kim hoặc phân tán đều để tạo ra bề mặt có các kim loại phân bố đều	Cr, Fe, Sn, Rh	Hoạt tính thấp
Tạo ra những nguyên tử phụ trên bề mặt Pt	Sn Bi	nt
Hợp kim hóa với Pt	Ru, Sn, Mo, Os, Ir, Ti, Re	Ru thể hiện hoạt tính mạnh nhất trong số các chất đã liệt kê khi hợp kim với Pt.
Kết hợp trong trạng thái oxide (kim loại quý)	Ru	Hoạt tính cao
Kết hợp với các oxide (kim loại thông thường)	W, Nb, Zr, Ta	Oxide W là có hoạt tính đáng kể.

*Bảng 1. Các kim loại được sử dụng để kết hợp với Pt để sử dụng làm vật liệu xúc tác trong pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp*

Bằng nhiều thực nghiệm với nhiều chất khác nhau cho kết quả: Ruthenium Ru đóng vai trò là kim loại thứ hai kết hợp với Pt tạo thành hợp chất xúc tác mạnh đáng kể so với đơn xúc tác Pt.

Cơ chế khử CO trên bề mặt Pt khi bổ sung thêm kim loại Ru:



Bước tiếp theo là phản ứng của Ru-OH với Pt-CO tạo thành CO<sub>2</sub>



Quá trình hấp thụ của methanol trên Ru là rất ít so với trên Pt. Tuy nhiên có sự hấp thụ của CO trên bề mặt của Ru (CO do sự phân li methanol trên bề mặt Pt tạo nên và duy chuyển đến bề mặt Ru). Sự hấp thụ này xảy ra nhanh hơn sự hấp thụ CO của Pt như phương trình (7).

Từ các phương trình trên ta thấy khi có mặt Ru thì quá trình phân li nước tạo thành  $-OH$  để hấp thụ CO xảy ra nhanh hơn khi chỉ có Pt. Ngoài ra sự hấp thụ CO nhanh làm tăng tốc độ phản ứng còn đòi hỏi việc phân bố các hạt Pt-Ru lên bề mặt carbon đen phù hợp để đạt diện tích bề mặt lớn nhất.

Những tiêu chuẩn chung cho chất xúc tác Pt-Ru/C để pin nhiên liệu DMFC có thể đạt hiệu năng cao là: Sự phân hạt với kích cỡ nano trong phạm vi hẹp, những hạt nano có phân bố đồng đều trên nền là chất mang carbon, mức độ hợp kim đầy đủ, độ phân tán của kim loại xúc tác cao trên chất mang carbon.

Tỷ lệ tối ưu của Pt:Ru đã được công bố trên các tạp chí là không thống nhất (tỷ lệ này thay đổi từ 9:1 tới 1:1). Có thể giải thích điều này là do độ phân tán đạt được của các nhóm tác giả khác nhau là không giống nhau, cũng như là việc sử dụng chất trợ xúc tác (support catalyst) khác nhau, cấu trúc của chất trợ xúc tác khác nhau,...

Hiện tại có ba phương pháp phổ biến để tổng hợp Pt-Ru/C bao gồm:

- Phương pháp thấm.
- Phương pháp chất keo.
- Phương pháp vi nhũ tương.

Tất cả những phương pháp này bao gồm một quá trình hóa học để hình thành những hạt có kích cỡ nano và bước tiếp theo là quá trình lắng đọng để tạo ra sự phân tán chất xúc tác lên chất mang carbon.

### 1.3.5 Các chất xúc tác điện cực ba thành phần, bốn thành phần

Những vật liệu xúc tác gồm có ba kim loại đầu tiên là nghiên cứu ảnh hưởng của Cr và Ga lên hoạt tính của Pt-Ru (Troughton, 1993) cho thấy chỉ có Ga là có tác động tích cực mặc dù điện thế giảm khoảng 30 mV.

Sử dụng kim loại Mo và W kết hợp với Pt-Ru cũng được nghiên cứu bởi Gotz và Wendt (1998). Nghiên cứu đã chỉ ra rằng chỉ có chất xúc tác ba kim loại gồm Pt-Ru-Mo làm tăng đáng kể hoạt tính so với vật liệu Pt-Ru vẫn thường được sử dụng. Bổ sung thêm một lượng Os với tỷ lệ thích hợp vào Pt-Ru cũng cho thấy hoạt tính tốt hơn so với vật liệu chỉ gồm có Pt-Ru. Vai trò của Mo, Os trong quá trình oxy hóa methanol là nó sẽ hấp thụ những phân tử CO trên bề mặt Pt, nhờ vậy khử được chất độc xúc tác trên bề mặt Pt, đẩy nhanh tốc độ oxy hóa.

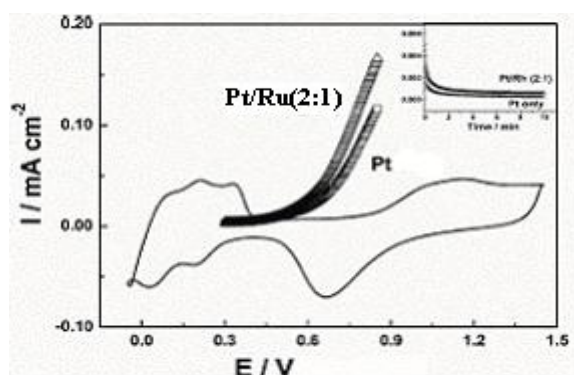
Những nghiên cứu đầu tiên về chất xúc tác gồm có bốn kim loại đã được Arico và cộng sự thực hiện vào năm 1996 trên cơ sở bốn kim loại là Pt-Ru-Sn-W, tiếp sau đó là Pt-Ru-Os-Ir và sự kết hợp của các nguyên tố Pt, Ru, Os, Ir, Rh, Ni với tỷ lệ khác nhau. Nghiên cứu chỉ ra rằng hầu hết các hợp chất đó đều thể hiện hoạt tính

oxy hóa tốt hơn so với Pt-Ru. Tuy nhiên, vai trò của Rh và Ni trong việc làm tăng hoạt tính xúc tác vẫn chưa được hiểu rõ.

Ngoài các kim loại đã được đề cập đến ở trên, một vài oxít kim loại chuyển tiếp ( $\text{WO}_x$ ,  $\text{MO}_x$ ,  $\text{VO}_x$ ) cũng chứng tỏ được hoạt tính oxy hóa methanol mạnh, đặc biệt là  $\text{WO}_3$  (Shen và cộng sự, 1993; Shukla và cộng sự 1995), sở dĩ hoạt tính oxy hóa methanol của  $\text{WO}_3$  cao là do sự tạo thành nhóm hydroxyl trên bề mặt  $\text{WO}_3$  xảy ra nhanh.

### 1.3.6 So sánh xúc tác hai, ba và bốn thành phần

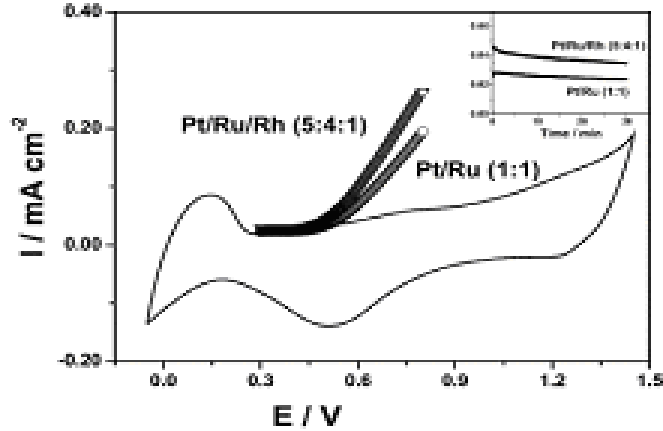
Bước đầu, các nhà nghiên cứu tập trung vào hợp kim hai thành phần, đặc biệt chú trọng đến hợp kim Pt-Ru, Pt-Mo... và đã đạt được các kết quả như trên.



Hình 45. Sơ đồ điện thế so sánh Pt và Pt/Ru

Hình trên hiển thị đồ thị điện thế của chất xúc tác trong dung dịch axit  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  với  $2\text{M CH}_3\text{OH}$  mà ở đó mật độ dòng được chuẩn hóa so với diện tích bề mặt đạt được bởi sự tích hợp hấp thụ hydro. Ta thấy rằng Pt-Ru (2:1) hiển thị thế thấp hơn nhưng mật độ dòng lớn hơn cho khả năng oxy hóa methanol cao so với xúc tác Pt. Điều này chỉ ra rằng Pt-Ru (2:1) có thể oxy hóa methanol với năng lượng thấp hơn và nhiều methanol hơn. Khi áp một thế không đổi là  $0.45\text{V}$  vào điện cực, mật độ dòng được sinh ra bằng cách oxy hóa methanol của Pt-Ru (2:1) là lớn hơn xúc tác Pt. Mặc dù, xúc tác Pt-Ru có nhiều tỉ lệ khác nhau hay thành phần Ru trong hợp chất Pt/Ru khác nhau nhưng chỉ có Pt-Ru (2:1) có tính xúc tác cao hơn Pt. Ngoài ra khi khảo sát điện thế oxy hóa CO (CO stripping voltammetry) của Pt-Rh (2:1) và Pt tinh khiết sau khi khí CO được hấp thụ trên mỗi bề mặt xúc tác bằng cách giữ  $0.1\text{ V}$  so với RHE trong vòng 10 phút với dung dịch  $2\text{M CH}_3\text{OH} + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ . Nó được tìm thấy có sự khác nhau một chút giữa hai đỉnh điện thế của hai chất xúc tác. Do đó, nó được kết luận rằng, việc tăng khả năng oxy hóa methanol của Pt-Ru chủ yếu là do có sự cải thiện hoạt tính xúc tác.

Tương tự, Pt-Ru-Rh (5:4:1) biểu thị hoạt tính xúc tác cao hơn so sánh với Pt-Ru (1:1) với mật độ dòng lớn hơn và thế thu được thấp hơn.

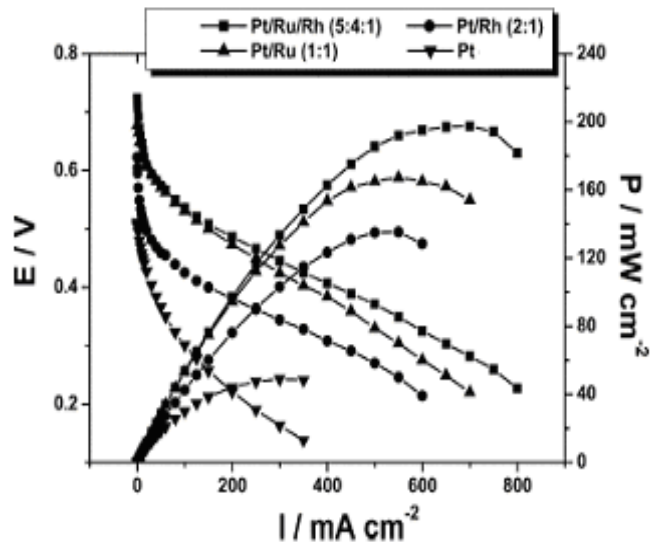


Hình 46. So sánh hiệu suất giữa Pt-Ru-Rh và Pt-Ru

Bằng cách sử dụng hợp kim của Pt đóng vai trò anode và Pt đóng vai trò cathode, người ta khảo sát hiệu suất của DMFC dựa trên nhiều chất xúc tác hợp kim Pt khác nhau. Ứng với mỗi chất xúc tác, thế hở mạch khác nhau và thứ tự thế hở mạch được xếp như sau: Pt-Ru-Rh (5:4:1) > Pt-Ru (1:1) > Pt-Rh (2:1) > Pt.

Thế hở mạch của Pt-Rh là 0.62V, lớn hơn 0.11V so với Pt. Mặc dù thế hở mạch cao nhất là 0.72V của chất xúc tác Pt-Ru-Rh (5:4:1) nhưng nó vẫn còn khá xa so với thực tế. Khi mật độ dòng tăng lên, sự khác nhau giữa Pt và Pt-Ru (2:1) là càng lớn. Mật độ công suất cũng đạt được dữ liệu mật độ dòng và thế pin nhiên liệu.

Ví dụ: Mật độ công suất lớn nhất của Pt, Pt-Rh, Pt-Ru và Pt-Ru-Rh tương ứng là 49, 135, 169 và 197mW/cm<sup>2</sup>.



Hình 47. Biểu đồ công suất của các xúc tác khác nhau

Qua đây ta nhận thấy rằng, bằng cách quan sát thế đạt được và mật độ dòng, thứ tự hoạt tính xúc tác cho khả năng oxy hóa methanol là Pt-Ru-Rh (5:4:1) > Pt-Ru (1:1) > Pt-Rh (2:1) > Pt.

Một số loại hợp chất khác như Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-Os hay Pt-Ru-Rh cũng thể hiện những ưu điểm nhất định nhưng việc chế tạo chúng khó khăn như phải thực hiện trong môi trường chân không, môi trường khí trơ.

Cơ chế xúc tác của hợp kim Pt-Ru là khác với Pt-Ru-Sn. Maset và cộng sự của ông cho rằng vai trò chính của Ru là hòa tan nước và do đó Pt-Ru biểu thị hoạt tính xúc tác cho khả năng oxy hóa methanol và khí CO.

### 1.3.7 Các loại vật liệu xúc tác nhiều thành phần có hoạt tính tốt hơn so với Pt-Ru

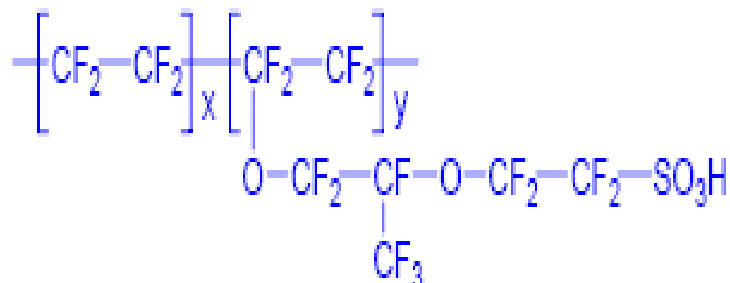
Tổng hợp Pt/nano-Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C bằng phương pháp đồng kết tủa. Sử dụng các loại oxit có công thức phức tạp: ABO<sub>3</sub> (A = Sr, Ce, La, etc. and B = Co, Fe, Ni, Pt, Ru, etc.), ABO<sub>3</sub> và A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>. Những nghiên cứu trên các loại vật liệu đó chứng tỏ rằng Sr có hoạt tính tương đương với Pt-Ru, và nếu thêm một lượng Pt rất nhỏ thì hoạt tính của chất xúc tác tỏ ra vượt trội. Tuy nhiên vì điều kiện thí nghiệm chưa cho phép nên chưa thực hiện được.

## 1.4 Màng trao đổi proton (Proton Exchange Membrane - PEM) và sự thẩm methanol qua màng

### 1.4.1 Màng trao đổi proton

Ồi proton sử dụng cho pin nhiên liệu hay còn được gọi là chất điện phân polymer rắn. Được phát triển từ những năm 1960, để sử dụng cho cơ quan hàng không vũ trụ NASA trên các tàu vũ trụ.

Chất điện phân là một màng polimer dẫn ion. Ion dẫn qua màng là ion H<sup>+</sup>(hoặc proton), do đó cơ sở hoạt động của màng về bản chất giống như là chất điện phân axit trong pin nhiên liệu[11,14]. PEM màng điện phân polymer làm việc ở nhiệt độ thấp nên dễ đưa vào sử dụng. Những mẫu PEM ban đầu được sử dụng ở NASA với thời gian sống kéo dài trong 500h, nhưng nó cũng là cơ sở cho sự phát triển những mẫu PEM mới. Năm 1967, công ty <sup>®</sup>Dupont đã đưa ra sản phẩm với tên gọi là Nafion (màng perfluorinated sulfonic acid), có cấu trúc như sau[10,11,14]:



Hình 48. Cấu trúc phân tử của màng Nafion

Nafion bao gồm mạch chính là PTFE (polytetrafluoroethylene, tên thương mại là Teflon), vì vậy nó có độ trơ về mặt hóa học rất cao. Mạch nhánh bao gồm perfluorinated vinyl polyether liên kết với mạch chính PTFE thông qua những nguyên tử Oxy. Nhóm acid sulfonic,  $-\text{SO}_3\text{H}$  được gắn tại đầu mút của mạch nhánh tạo ra khả năng hoán chuyển



3

ionomer.

Bởi vì tương tác tĩnh điện (ion  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ), những nhóm ion có xu hướng kết tụ tạo thành những đám (cluster). Điều này tạo thành những vùng ưa nước và kỵ nước riêng rẽ.

Vùng kỵ nước bao gồm sườn fluorocarbon, điều làm cho PEM có độ bền hóa học và độ bền cơ học cao.

Vùng ưa nước là những đám ion kết tụ do tương tác tĩnh điện, đây là vùng tạo ra sự dịch chuyển của nước, proton cũng như sự thâm của methanol. Vùng ưa nước có thể hấp thụ lượng nước lớn. Do đó, tăng khối lượng khô của vật liệu khoảng 50%. Trong vùng hydrate hóa đó, ion  $\text{H}^+$  liên kết yếu với  $\text{SO}_3^-$ . Vì vậy, proton ( $\text{H}^+$ ) có thể di chuyển ) và PEM có tính chất giống như là axit loãng. Khi bị hydrate hóa, những đường kính đám ion và vị trí hoán chuyển proton tăng, điều này làm giảm số đám ion nhưng lại tăng về kích thước. Tính dẫn ion của màng PEM phụ thuộc mạnh vào mức độ

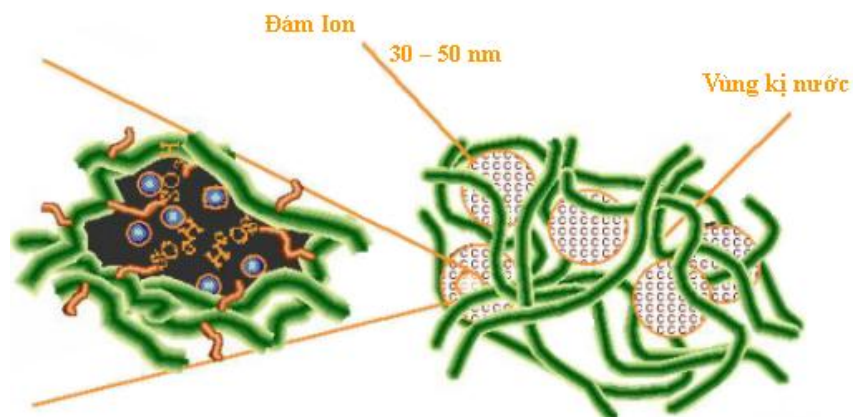
3

$$0.1 \text{ S.cm}^{-1}.$$

Như

[10].





Hình 49. Sơ đồ cấu trúc đám (cluster) trong màng Nafion (<sup>®</sup>Dupont).

Hiện tại có nhiều biến thể khác nhau của màng Nafion như là N105, N112, N115, N117,...tùy thuộc vào khối lượng tương đương (tức khối lượng của polymer trên mỗi nhóm sulfonic acid) và độ dày của màng. Độ dày của màng Nafion ảnh hưởng mạnh lên hiệu suất của pin nhiên liệu. Giảm độ dày của màng có thể tăng hiệu suất của pin một cách đáng kể do điện trở của màng giảm, độ hydrate hóa của màng tăng, hơn nữa lượng vật liệu sử dụng để tạo màng thấp hơn, vì vậy giá giảm[3]. Tùy thuộc vào số lượng được đặt mua, giá hiện tại của màng Nafion khoảng từ 500 đến 1000 U.S.\$/m<sup>2</sup>.

Một nhược điểm đáng chú ý của màng Nafion là nhiên liệu (thường là methanol) có thể thấm qua màng[3,10,16], điều này làm hao hụt lượng nhiên liệu sử dụng cũng như là hiệu suất của pin nhiên liệu.

Bởi vì những lý do kể trên, nhiều nỗ lực nghiên cứu nhằm tổng hợp những loại màng mới thay thế cho màng Nafion. Hầu hết những hướng nghiên cứu đều nhằm mục tiêu là giảm giá thành, giảm khả năng thấm qua của methanol...

#### 1.4.2 Quá

ché

ớ

ẫn proton rất tốt nhưng không hạn

$\eta_f$  [10,14,17]:

$$\eta_f = \frac{i}{i + i_c}$$

$i_c$

➤ Các phương pháp giảm thấm methanol qua màng.

- 

+

+ thấp hơn so với màng được lấp đầy bởi ion  $H^+$ . Tuy nhiên ion  $Cs^+$  có khả năng hydrate thấp

+

- Nò

-

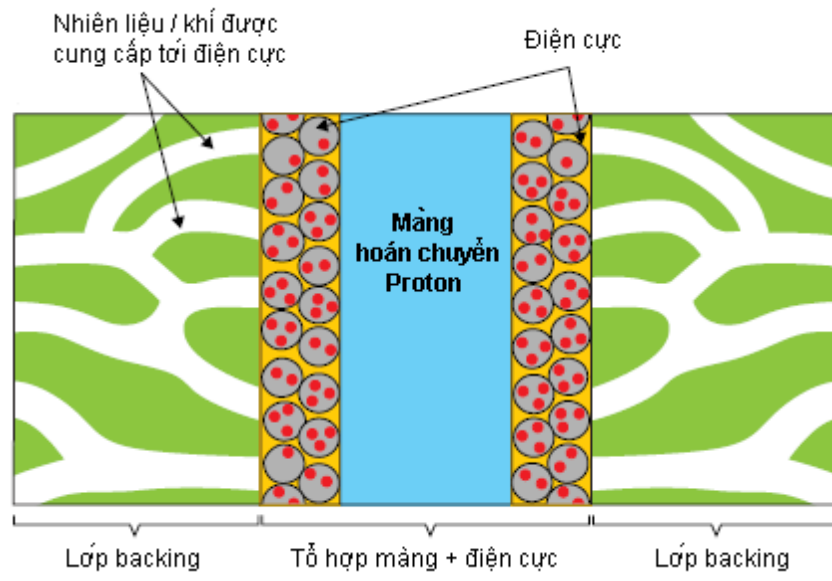
- 



### 1.5 Tổ hợp màng điện cực (Membrane Electrode Assembly - MEA)

Màng điện cực hay còn được gọi là MEA là thành phần cơ bản của pin nhiên liệu. Màng điện cực MEA bao gồm: Hai điện cực anode, cathode, chất điện phân polymer và các lớp khuếch tán khí[25].

➤ **Sơ đồ cấu trúc của hệ MEA.**



Hình 50. Sơ đồ cấu tạo của MEA.

Thành phần của MEA	Nhiệm vụ / ảnh hưởng
--------------------	----------------------

Lớp khuếch tán khí anode	Cung cấp và phân phối nhiên liệu Dẫn điện Loại bỏ nhiệt sinh ra từ phản ứng anode Cung cấp nước cho lớp chất xúc tác
Lớp chất xúc tác anode	Xúc tác cho phản ứng anode Dẫn proton tới màng Dẫn điện Vận chuyển nước và nhiệt
Màng trao đổi proton	Dẫn proton Vận chuyển nước Cách điện
Lớp chất xúc tác cathode	Xúc tác cho phản ứng cathode Vận chuyển oxy tới vị trí phản ứng Dẫn proton từ màng tới vị trí phản ứng Loại bỏ nước khỏi vùng phản ứng Sinh nhiệt hoặc loại bỏ nhiệt
Lớp khuếch tán khí cathode	Cung cấp và phân phối chất ôxy hóa Dẫn electron tới vùng phản ứng Loại bỏ nhiệt Vận chuyển nước

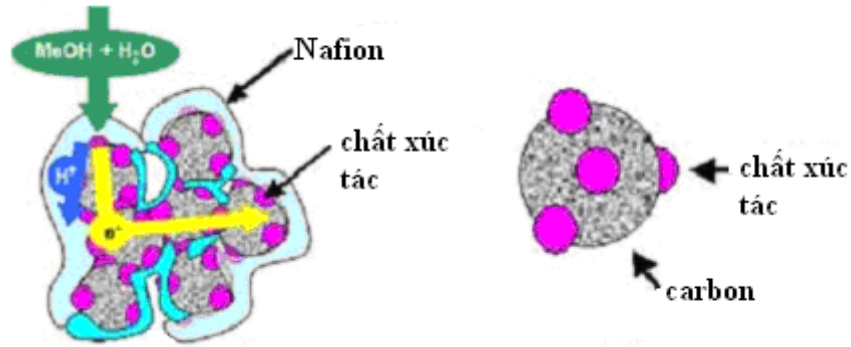
*Bảng 2 Các thành phần của hệ MEA*



.

Naf

.



Hình 51. Cấu trúc của lớp chất xúc tác.

➤ **Lớp khuếch tán khí.**

Lớp khuếch tán khí thường dùng là vải carbon hoặc giấy carbon. Trước khi được phủ lớp chất xúc tác, lớp khuếch tán khí thường được phủ một lớp rất mỏng carbon trộn với dung dịch Nafion để cải thiện khả năng khuếch tán nhiên liệu. Tại điện cực cathode lớp khuếch tán khí thường được phủ một lượng thích hợp dung dịch PTFE để tăng khả năng loại bỏ nước, sản phẩm phụ sinh ra trong phản ứng cathode.

➤ **Các phương pháp tạo MEA.**

Có hai phương pháp cơ bản để tạo MEA. Phương pháp thứ nhất

a

[21,22].

trong chân k

ẽ

ên ion  $\text{Na}^+$

Bởi vì MEA là thành phần cơ sở của DMFC, nên quá trình tạo MEA ảnh hưởng mạnh lên hiệu suất cũng như giá thành của DMFC.

### **1.6 Chất mang xúc tác**

Carbon cũng được sử dụng như là những chất mang cho chất xúc tác Pt, Ru..., bởi vì, so với những chất xúc tác kim loại khối hoặc màng mỏng, chất mang cho chất xúc tác carbon thích hợp trong môi trường axit và bazơ, tính dẫn điện cao và diện tích bề mặt lớn.

Nguyên liệu carbon có ảnh hưởng lớn đến những tính chất của chất xúc tác kim loại quý như: Kích cỡ hạt kim loại, mức độ hợp kim và sự phân tán. Mặt khác, carbon cũng có thể ảnh hưởng đến tính năng của chất xúc tác trong pin nhiên liệu như: Sự chuyển khối và tính dẫn electron của lớp chất xúc tác, diện tích hoạt động điện hoá và sự ổn định của hạt kim loại trong suốt thời gian hoạt động. Do đó, sự tối ưu hoá chất mang carbon rất quan trọng trong sự phát triển pin nhiên liệu DMFC. Vì vậy, trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã tập trung để tìm hiểu những tác dụng chất mang carbon và khảo sát những chất mang carbon mới.

#### **1.6.1 Carbon đen (carbon black)**

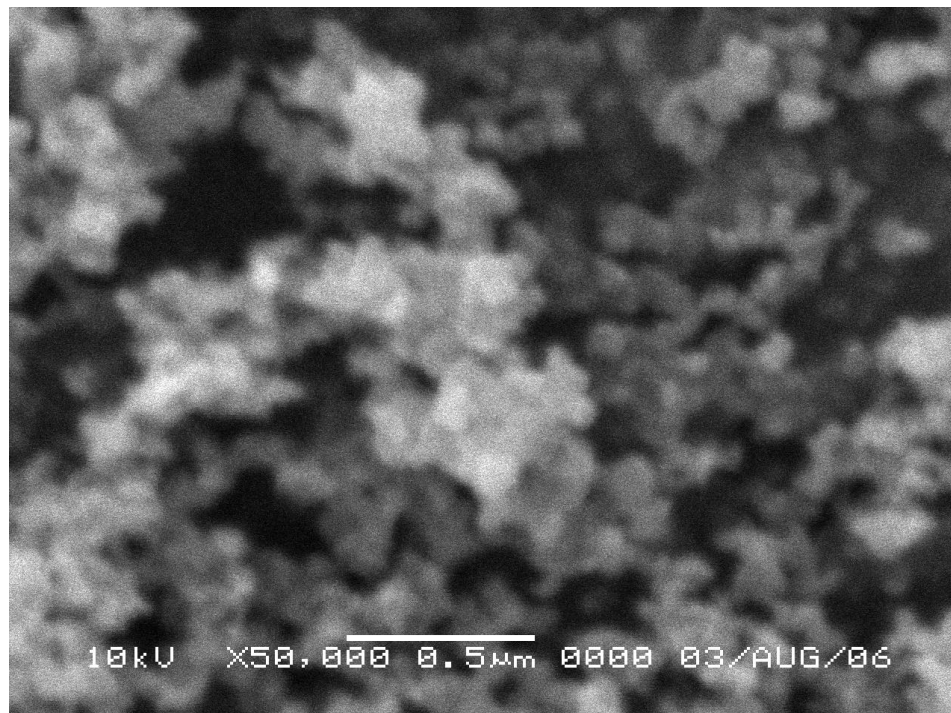
Carbon đen thường được sử dụng rộng rãi như là chất mang cho chất xúc tác kim loại tại anode của DMFC. Có nhiều loại carbon như Acetylene Black, Vulcan XC-72, Ketjen Black ... và những carbon đen này thường được sản xuất bằng cách nhiệt phân hydrocarbon từ khí tự nhiên hay những thành phần được lấy từ việc xử lý dầu mỏ. Những carbon đen này cho thấy những tính chất hoá học và vật lý khác nhau như: Diện tích bề mặt, tính xốp và tính dẫn điện. Trong những yếu tố này, diện tích bề mặt có một ảnh hưởng quan trọng đến việc sự tổng hợp và đặc tính của chất mang cho chất xúc tác. Thông thường, để đạt được sự phân tán cao, chất mang xúc tác thường không sử dụng carbon đen có diện tích bề mặt nhỏ (ví dụ: Acetylene Black).

Những carbon đen có diện tích bề mặt lớn (ví dụ: Ketjen black) có thể tăng độ phân tán của hạt xúc tác kích cỡ hạt nano. Tuy nhiên, chất mang Ketjen Black đã cho thấy điện trở Ohmic cao và giới hạn vận chuyển khối lớn trong suốt thời gian hoạt động của pin nhiên liệu. Vulcan XC – 72 có diện tích bề mặt  $\sim 250\text{m}^2\text{g}^{-1}$  đã được sử dụng rộng rãi như là chất mang cho chất xúc tác. Diện tích bề mặt lớn để

có thể phân tán tốt chất xúc tác là yếu tố quan trọng nhưng chưa đủ để thu được chất mang xúc tác tối ưu.

Những nhân tố khác như kích cỡ lỗ xốp, và nhóm chức năng bề mặt của carbon đen cũng ảnh hưởng đến sự điều chế và đặc tính của chất xúc tác được phân tán lên carbon đen[30].

*Ví dụ:* Trong một quy trình kết tinh thông thường, một phần hạt nano kim loại có thể bị ghim vào những lỗ nhỏ của Vulcan XC-72 phần bên trong những lỗ nhỏ này có ít hoặc không có hoạt động điện hóa bởi chất tham gia phản ứng khó có thể tới được. Đây là lý do chính tại sao vài chất mang cho chất xúc tác được pha chế bằng phương pháp kết tinh không chứng tỏ sự hoạt động cao ngay cả khi có lượng kim loại rất cao. Theo Anderson *et al.*, nạp trọng lượng bảo hoà của platin trên carbon Vulcan bằng phương pháp thấm là khoảng 9 – 10 wt% Pt tương ứng với 10 – 40%wt Pt bằng phương pháp kết tinh.



Hình 52. Hình chụp SEM của mẫu carbon Vulcan

### 1.6.2 Vật liệu carbon mao quản trung bình (Mesoporous carbon)

Mesoporous carbon được sử dụng như những chất mang tại anode của DMFC. Mesoporous carbon có kích cỡ lỗ trong khoảng 2 – 50 nm rất hấp dẫn cho việc sử dụng làm chất mang cho chất xúc tác[8]. Carbon mao quản trung bình này có thể chế tạo trong phòng thí nghiệm và dần thay thế carbon vulcan.

Mesoporous carbon được tổng hợp bằng phương pháp tạo khuôn, bắt đầu bằng mesoporous silica hoặc hạt silica kích cỡ nano với mesoporous silica hoặc hạt

silica kích cỡ nano là chất tạo khuôn, vật liệu hữu cơ được khuếch tán vào những lỗ và mang theo carbon đã được hoà tan[7]. Mesoporous carbon được hình thành sau khi loại bỏ chất tạo khuôn silica bằng phương pháp ăn mòn trong axit Flohydric (HF). Yu *et al.*, đã tổng hợp một loạt carbon xốp với những kích cỡ lỗ từ 10 – 1000 nm và đã nghiên cứu hiệu năng của carbon xốp hỗ trợ cho Pt – Ru trong DMFC. Họ thấy rằng, carbon xốp có kích cỡ lỗ 25 nm thì có hiệu năng cao. Hiệu năng cao không những do diện tích do bề mặt cao, thể tích lỗ lớn, mức phân tán chất mang cao hơn, mà còn do trật tự lỗ có tính tuần hoàn cao, cho phép vận chuyển hiệu quả những chất phản ứng và sản phẩm. Thực nghiệm của Raghuvier và Manthiram[23,24] cho thấy 5%Pt/C mesoporous carbon biểu lộ hoạt tính cao hơn 3 lần so với 20%Pt/C trong phản ứng hóa học methanol.

Bởi vì mesoporous carbon đem lại một giải pháp hiệu quả về mặt giá cả cũng như hoạt tính chất mang, nên việc chế tạo và đưa mesoporous carbon vào DMFC đem lại một giải pháp khả thi trong việc thương mại hóa DMFC.

### 1.6.3 Vật liệu carbon có cấu trúc nano

Trong những năm gần đây, một loạt những vật liệu carbon có cấu trúc nano mới đã được khảo sát như là những chất mang cho chất xúc tác. Họ ống carbon nanotubes (CNT<sub>s</sub>) là carbon có cấu trúc nano được biết đến nhiều nhất, được hy vọng là chất mang chất xúc tác được ứng dụng vào pin nhiên liệu bởi những đặc tính và cấu trúc khác thường của nó. Những báo cáo nghiên cứu cho thấy CNT<sub>s</sub> làm chất mang có hoạt tính tốt hơn so với khi sử dụng carbon đen. Một chất xúc tác Pt có chất mang xúc tác CNT (Pt/CNT) với thành phần khối lượng 12wt%Pt có thể cho điện thế pin nhiên liệu cao hơn 10% và công suất điện gấp hai lần so với chất xúc tác 29wt% Pt được phân tán trên cacbon đen[13]. Tuy nhiên, việc tổng hợp CNT<sub>s</sub> và phân tán vi hạt kim loại xúc tác lên CNT<sub>s</sub> gặp phải nhiều khó khăn, đặc biệt là khi ứng dụng vào pin nhiên liệu. CNT<sub>s</sub> thường được tổng hợp bằng phương pháp phóng điện hồ quang carbon, ăn mòn laser carbon, hoặc lắng đọng pha hơi hóa học (CVD). Những phương pháp này bị hạn chế khi thực hiện sản xuất với số lượng lớn cũng như hạn chế về mặt giá thành. Điều kiện tổng hợp phức tạp và sản phẩm thu được thấp là những nhược điểm chính của phương pháp này.

Che *et al.*, đã nghiên cứu sự oxi hoá methanol được xúc tác bằng những chất xúc tác kim loại khác nhau với chất mang xúc tác là CNT<sub>s</sub> và carbon Vulcan thương phẩm có sẵn. Kết quả hoạt động và tính ổn định của những điện cực này được xếp từ cao đến thấp như sau: Pt – WO<sub>3</sub>/CNT > Pt-Ru/Vulcan > Pt/CNT > Pt/Vucan > Pt khối[9].

Ngoài ra, Li *et al.*, [18,19] báo cáo bằng những chất mang xúc tác nanotube carbon đa vách (MWNT) cho tính năng tốt hơn so với những chất mang carbon thông dụng trong DMFC ở những điều kiện tương tự.



## **1.7 Methanol nhiên liệu**

### **1.7.1 Sản xuất, an toàn, vận chuyển và tồn trữ methanol**

Methanol thường được sản xuất từ nguồn nhiên liệu hydrocarbon, những nguồn khí tự nhiên từ các giếng dầu.

Sử dụng methanol làm nhiên liệu đặt ra những vấn đề liên quan đến sự an toàn của người sử dụng. Bởi vì methanol là nhiên liệu dễ cháy, và cũng là chất độc, nó có thể gây ra những nguy hiểm cho người sử dụng pin nhiên liệu. Do đó, đòi hỏi hệ pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp được thiết kế tỉ mỉ để bảo đảm an toàn cho người sử dụng.

So với việc lưu trữ nhiên liệu khí hydro, vấn đề lưu trữ khi sử dụng methanol đơn giản hơn rất nhiều[14]. Tuy nhiên, methanol là dung môi có tính ăn mòn (khi trộn với nước), vì vậy vật liệu dùng làm bình chứa methanol phải được lựa chọn kỹ lưỡng (không phải vật liệu nào cũng có thể sử dụng làm bình chứa methanol). Hơn nữa do tính dễ cháy và độc của methanol, vấn đề lưu trữ methanol phải được đảm bảo để không xảy ra hiện tượng rò rỉ methanol qua bình chứa.

### **1.7.2 Methanol so với ethanol**

Từ một vài nhược điểm dễ nhận thấy của methanol về vấn đề an toàn, nhiều người đặt câu hỏi là tại sao không sử dụng ethanol làm nhiên liệu thay thế methanol. Giống như methanol, ethanol cũng là chất mang hydro, nhưng nó có ưu điểm là không có độc tính như methanol. Ethanol là nguồn nguyên liệu được sản xuất với trữ lượng lớn, trữ lượng sản xuất hàng năm của ethanol là tương đương với methanol. Tuy nhiên, so với methanol thì giá thành của ethanol lại cao hơn. Bởi vì ethanol không thể được tổng hợp trực tiếp từ nguồn khí tự nhiên, ethanol thường được điều chế thông qua nguồn nhiên liệu trung gian là ethylene (được tổng hợp từ nguồn nhiên liệu hydrocarbon).

Tỷ lệ hydro trong ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) là 13%, cao hơn so với tỷ lệ 12.5% trong methanol (CH<sub>3</sub>OH). Tuy nhiên, việc tạo thành hydro từ ethanol đòi hỏi điều kiện phản ứng phức tạp, như là nhiệt độ phản ứng cao, thiết bị làm sạch carbon monoxide phức tạp... Vì vậy với pin sử dụng nguồn nhiên liệu gián tiếp để chuyển đổi thành hydro, methanol có nhiều ưu điểm hơn so với ethanol.

Với pin sử dụng nhiên liệu trực tiếp. Bậc oxy hóa ban đầu để loại bỏ hai nguyên tử hydro, tạo thành hai electron là tương đương với cả hai loại nhiên liệu methanol và ethanol. Tuy nhiên với ethanol những bậc oxy hóa tiếp theo không xảy ra, ethanol chỉ oxy hóa một phần để tạo thành ethanal (CH<sub>3</sub>CHO) và hai electron.



Vì vậy mật độ năng lượng của ethanol thấp hơn so với methanol (sự oxy hóa methanol tạo thành sáu electron). Do vậy, sử dụng ethanol làm nhiên liệu trực tiếp không mang lại hiệu suất cao trong pin nhiên liệu so với methanol.

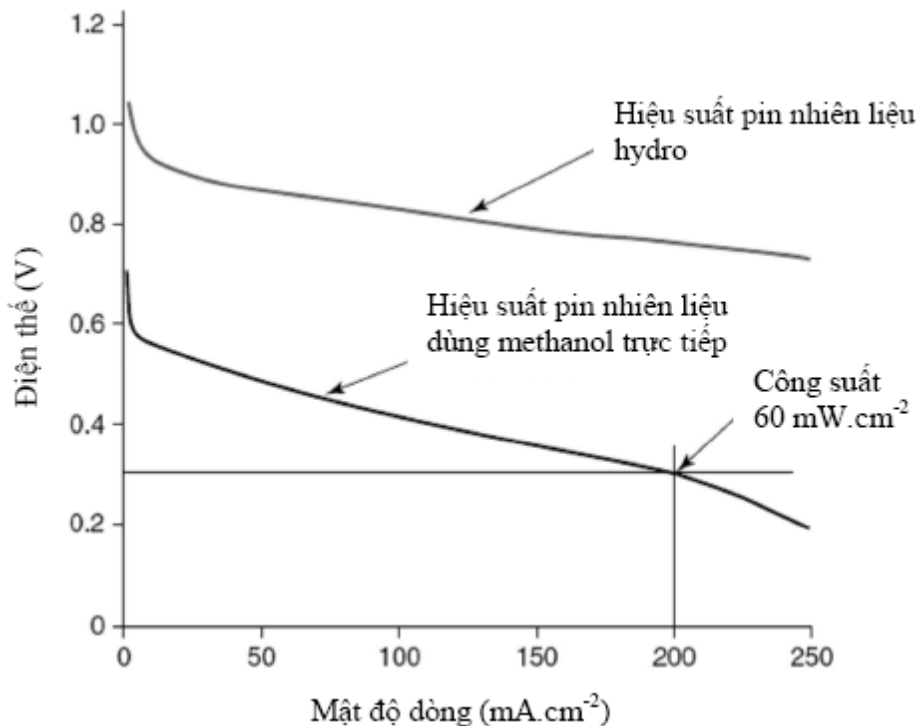
### 1.8 Ưu và nhược điểm của pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp (DMFC)

➤ Ưu điểm: Ưu điểm của pin nhiên liệu sử dụng methanol trực tiếp

liệu lỏng dễ tìm, giá thành thấp, mật độ năng lượng cao [14].

➤ Nhược điểm: Bên cạnh những ưu điểm trên của DMFC, những hạn chế đáng kể sau đây đã khiến cho hiệu suất của pin nhiên liệu methanol trực tiếp thấp hơn so với pin nhiên liệu hydro.

Đã được chứng minh (xem Hình 53), cho ta thấy hiệu suất của pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp thấp hơn so với pin nhiên liệu hydro.



Hình 53. Hiệu suất của pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp.

Phản ứng của methanol tại anode xảy ra chậm hơn so với phản ứng của hydro.

Do đó, DMFC phù hợp với những ứng dụng với công suất thấp nhưng cần mật độ năng lượng cao như thiết bị di động thể hệ thứ ba (3G), thiết bị trợ giúp cá nhân (PDA), hoặc là camera kỹ thuật số...

## 2. Thực nghiệm

Trong các yếu tố gây ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất và mật độ năng lượng của DMFC thì hoạt tính của chất xúc tác đóng vai trò quan trọng. Cải thiện hoạt tính của chất xúc tác là nhằm làm tăng khả năng oxy hóa methanol.

Sử dụng xúc tác một điện cực (Pt) hiện nay còn một vấn đề lớn là tính năng yếu kém của Pt cho việc oxy hóa methanol. Platinum có hoạt tính xúc tác cao nhất khi hoạt động ở nhiệt độ dưới 100°C và methanol nhanh chóng bị oxy hóa thành CO<sub>2</sub>. Dĩ nhiên, bề mặt platinum bị ảnh hưởng bởi khí CO do sản phẩm phụ trong quá trình oxy hóa methanol sinh ra, điều này làm giảm hiệu suất của pin. Để giải quyết vấn đề này, việc hợp kim hóa Pt với một kim loại khác (Ru, Mo, Sn, W và Os) đang mở ra một hướng đi mới. Nhiều công trình nghiên cứu đã được công bố. Trong đó Pt-Ru được xem là hỗn hợp có hoạt tính xúc tác tốt nhất cho hợp kim hai thành phần. Khi có sự xuất hiện của Ru, chất độc xúc tác CO sẽ được hấp thụ và làm tăng diện tích tiếp xúc trên bề mặt Pt.

### 2.1 Làm sạch màng nafion 117.

Trong mẫu DMFC thực nghiệm, chất điện giải được sử dụng là màng Nafion 117 (do hãng <sup>®</sup>Dupont cung cấp). So với màng Nafion 112, Nafion 115, thì màng Nafion 117 có nhiều ưu điểm hơn, chẳng hạn: Giảm lượng methanol đi ngang qua màng, ion H<sup>+</sup> dễ dàng di chuyển. Trước khi tiến hành tạo tổ hợp màng điện cực MEA ta sẽ xử lý màng nafion, là một phần quan trọng cấu thành MEA.

#### ➤ **Hoá chất:**

Dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

Nước cất.

#### ➤ **Thiết bị thí nghiệm:**

Nhiệt kế thủy ngân.

Ba cốc thủy tinh chịu nhiệt loại 200ml.

Kẹp nhựa.

Bếp điện.

#### ➤ **Vật liệu xử lý :** Màng Nafion 117.

#### ➤ **Bố trí thí nghiệm:**



Hình 54. Xử lý màng Nafion 117 trong dung dịch  $H_2SO_4$

➤ **Qui trình xử lý màng Nafion 117:**

Qui trình xử lý màng Nafion 117 gồm những bước sau đây:

- Đun màng Nafion 117 trong nước cất ở nhiệt độ  $80^{\circ}C$  trong thời gian 1 giờ.
- Đun màng Nafion 117 trong dung dịch  $H_2O_2$  3% ở nhiệt độ  $80^{\circ}C$  trong thời gian 1 giờ.
- Đun màng Nafion 117 trong dung dịch  $H_2SO_4$  0,5M ở nhiệt độ  $80^{\circ}C$  trong thời gian 1 giờ.
- Đun màng Nafion 117 trong nước cất ở nhiệt độ  $80^{\circ}C$  trong thời gian 1 giờ. Sau đó để nguội và lấy nafion ra rửa với nước cất ở nhiệt độ phòng, sấy khô trong không khí. Ta thu được màng nafion đã xử lý sạch.

**2.2**

***(Membrane Electrode Assemblies)***

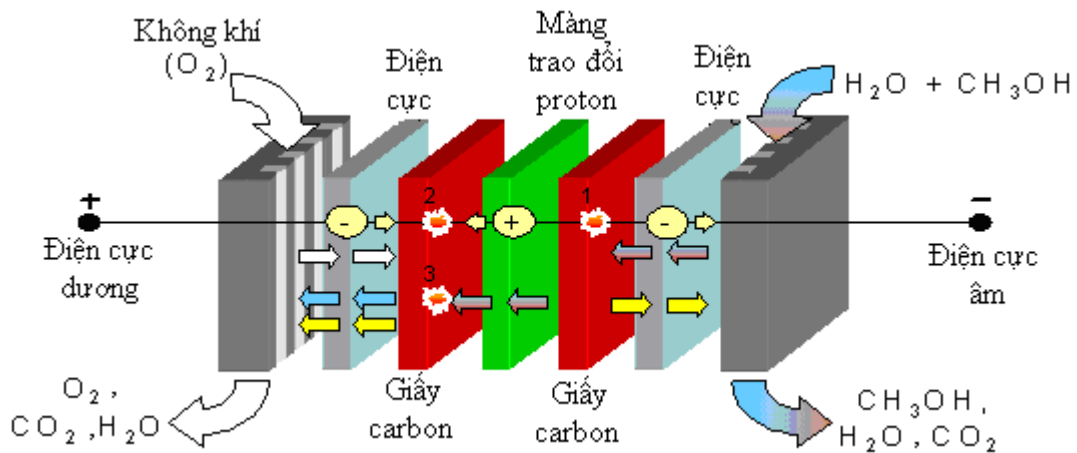


Hình 55. Màng MEA sau khi ép

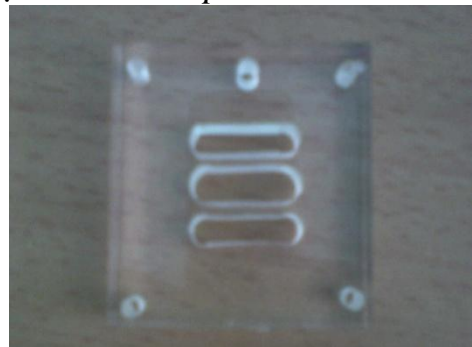
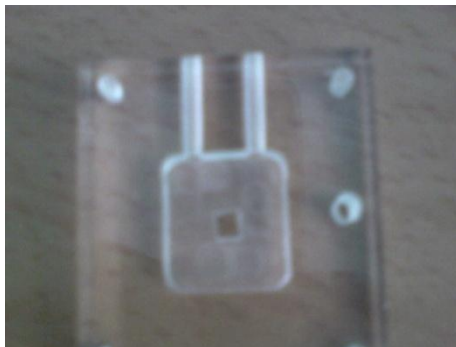
### 2.3 Lắp

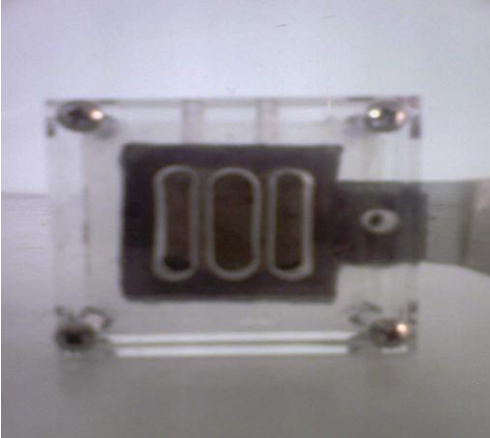
➤ Vật liệu chế tạo:

- + Hai tấm meca có kích thước 50x50x8 (mm<sup>3</sup>).
- + Tấm MEA đã chế tạo ở trên.
- + Keo trung tính.
- + Ốc vít các loại.
- + Tấm đệm bằng nhựa.



Hình 55. Các bộ phận cấu thành pin DMFC





Hình 56. Hai tấm meca có kích thước  $50 \times 50 \times 8$  ( $\text{mm}^3$ )

Hình 57. Các mẫu pin đã được chế tạo

$0,8\text{cm}^3$   
(hệ DMFC thụ

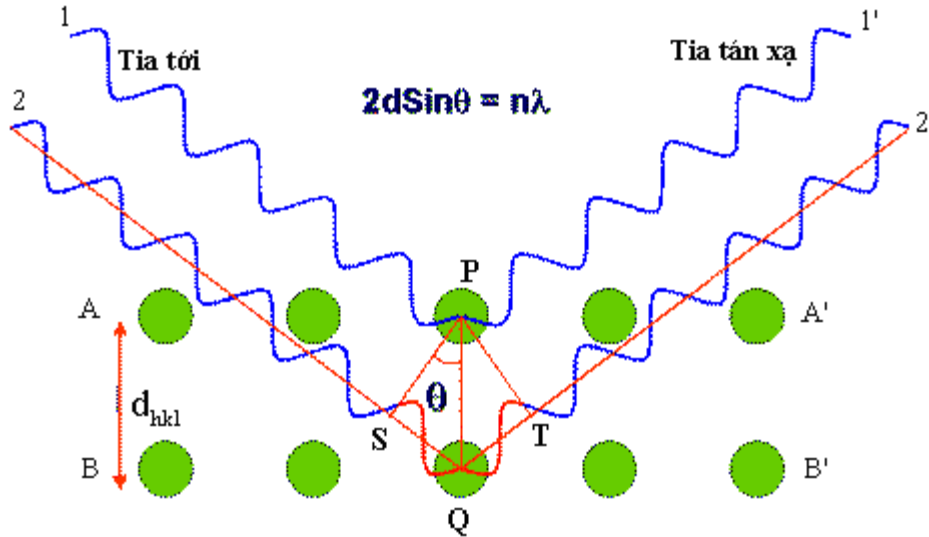
độ

### 3. Phân tích kết quả thực nghiệm

#### 3.1 Phân tích phổ nhiễu xạ (Tia X) mẫu Pt/C và Pt/Ru/C

##### 3.1.1 Phương pháp

Nhiễu xạ là đặc tính chung của các sóng và có thể được định nghĩa là sự thay đổi cách xử sự của các tia sáng hoặc các sóng khác do sự tương tác của nó với vật chất. Phương pháp nhiễu xạ tia X dùng để chụp ảnh nhiễu xạ đa tinh thể. Nếu chiếu một tia đơn sắc, bước sóng  $\lambda$  cố định vào mẫu vật rắn tinh thể ta thấy xuất hiện các tia nhiễu xạ với cường độ và hướng khác nhau do bước sóng tia X có độ dài vào cỡ khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử trong vật rắn tinh thể. Các hướng này bị khống chế bởi bước sóng của bức xạ tới và bởi bản chất của mẫu tinh thể. Định luật Bragg sẽ thể hiện mối quan hệ giữa bước sóng tia X và khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử.



Hình 58. Mô hình nhiễu xạ

Giả sử mỗi mặt phẳng nguyên tử phản xạ sóng tới độc lập như phản xạ gương. Các tia X không thật sự bị phản xạ - chúng bị tán xạ - song rất thuận tiện nếu xem chúng là phản xạ, và người ta gọi các mặt phẳng là mặt phản xạ và tia nhiễu xạ là “tia phản xạ”.

Giả sử có hai mặt phẳng nguyên tử song song A-A' và B-B' có cùng chỉ số Miller h,k và l và cách nhau bởi khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử  $d_{hkl}$ . Để đơn giản, cho mặt phẳng tinh thể của các tâm tán xạ nguyên tử được thay thế bằng mặt tinh thể đóng vai trò như mặt phản xạ gương đối với tia X tới.

Giả thiết hai tia X 1 và 2 là đơn sắc, song song và cùng pha với bước sóng  $\lambda$  chiếu vào hai mặt phẳng này với một góc  $\theta$ . Hai tia bị tán xạ bởi hai nguyên tử P và Q cho hai tia phản xạ 1' và 2' cũng dưới một góc là  $\theta$  so với các mặt phẳng này. Sự giao thoa của tia X tán xạ 1' và 2' xảy ra nếu hiệu quãng đường 1-P-1' và 2-Q-2', tức  $SQ + QT$ , bằng số nguyên lần bước sóng.

Như vậy điều kiện nhiễu xạ là:  $nQ = SQ + QT$  hay  $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$  ( $n = 1,2,3,\dots$ ) gọi là công thức Bragg.

### 3.1.2 Phân tích

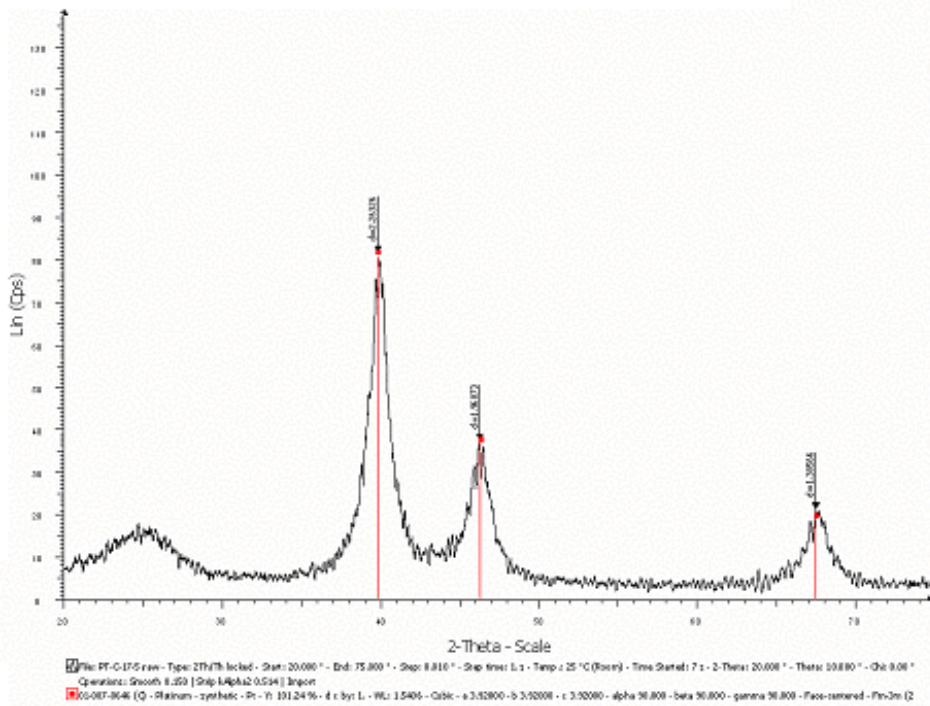
#### ✓ Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Pt/C

Peak tại góc 25 độ là do nhiễu xạ từ mặt mạng (002) của carbon tăng cường. Mẫu X-ray cho thấy sự hiện diện của Pt với cấu trúc fcc.

Những peak nhiễu xạ mạnh tại góc Bragg :  $39.8^\circ, 46.3^\circ, 67.5^\circ, 81.3^\circ$  tương ứng với các mặt mạng (111), (200), (220) và (311) của tinh thể Pt. Sử dụng phương trình Scherrer để tính kích cỡ hạt, tính từ mặt mạng (220)

$$d = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta} \cos\theta_{max}}$$

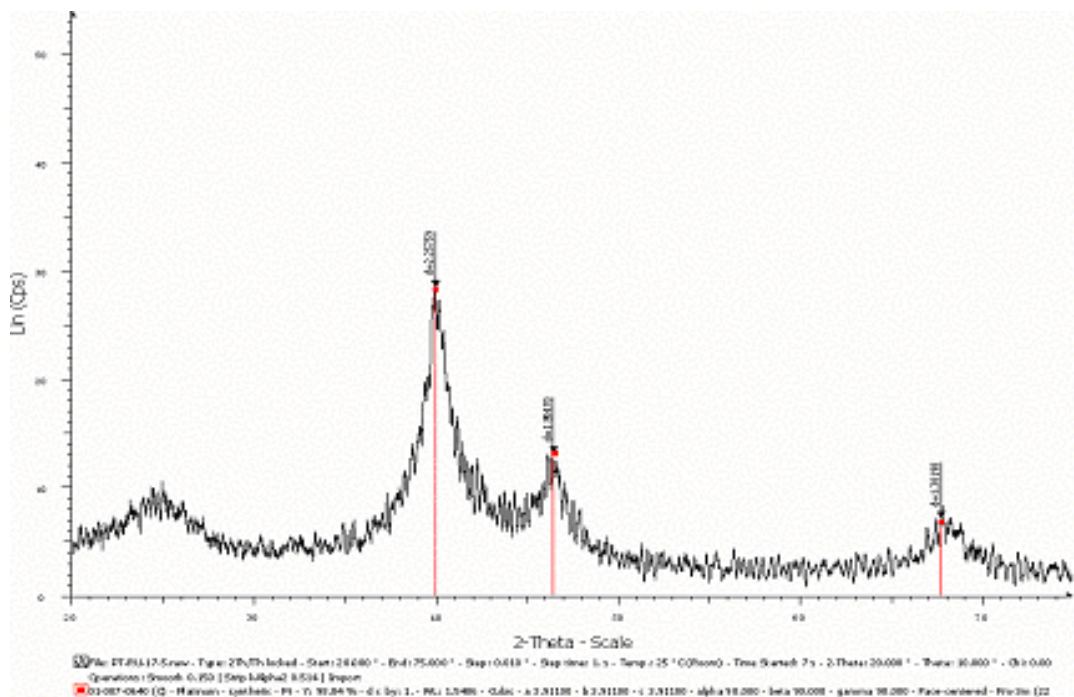
Kích cỡ hạt trung bình khoảng 6.0 nm. Bởi vì peak Pt (220) hoàn toàn tách biệt với đỉnh nhiễu xạ của carbon tăng cường. Kích thước trung bình của hạt Pt được tính từ peak này.



Hình 59. Ảnh nhiễu xạ tia X hợp chất Pt/C

✓ Phổ nhiễu xạ tia X mẫu Pt/Ru/C





Hình 60. Ảnh nhiễu xạ tia X hợp chất Pt/Ru/C

Mẫu nhiễu xạ tia X cho thấy những peak rất rộng (kích cỡ hạt bé) của Pt cấu trúc *fcc* mà không có peak của Ru cấu trúc *hcp* hoặc oxít của nó.

Mẫu	Vị trí góc	Kích thước hạt (nm)	Độ phân tán	Khối lượng riêng ( $\text{g.cm}^3$ )	Diện tích bề mặt ( $\text{m}^2.\text{g}$ )
-----	------------	---------------------	-------------	--------------------------------------	--

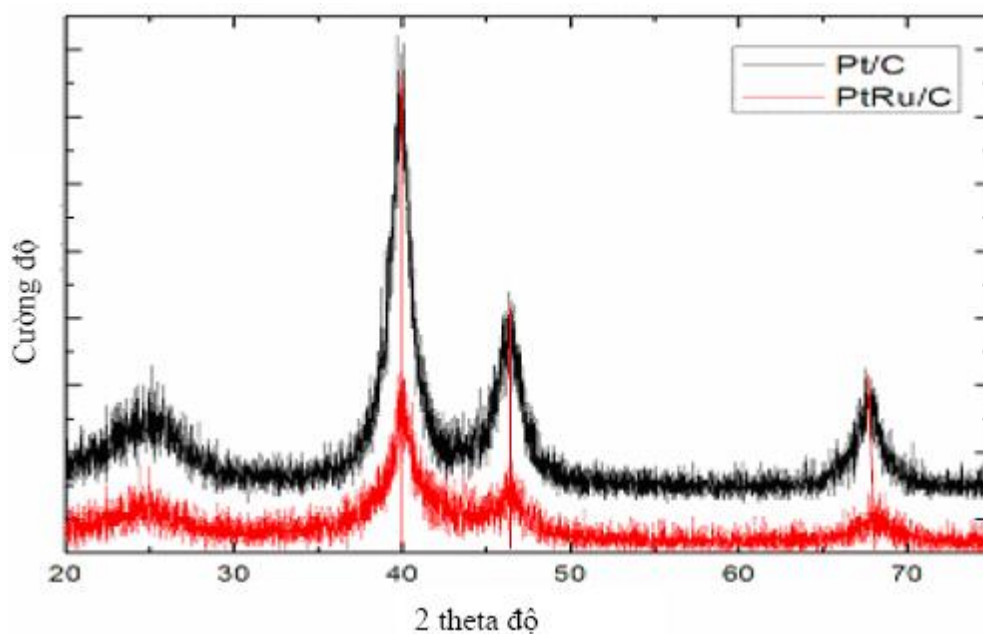
Cấu trúc *fcc* Pt được suy ra từ ba peak tại:

$$2\theta = 39.9^\circ (111), 46.2^\circ (200) \text{ và } 67.9^\circ (220).$$

Do sự hình thành của dung dịch rắn của Ru trong Pt mà không có sự tách pha (hoặc Ru tồn tại ở trạng thái vô định hình, dạng ốc đảo (island) trên bề mặt của hợp kim Pt/Ru). Định nhiễu xạ Pt tại góc lớn hơn so với Pt/C (do sự hình thành của hợp kim giữa Pt và Ru) mà không có peak nào khác ngoại trừ peak *fcc* của Pt. Góc nhiễu xạ lớn hơn, hằng số mạng thấp hơn, do sự thay thế một vài nguyên tử Pt bởi nguyên tử Ru có đường kính nhỏ hơn ( $r_{\text{Ru}} = 0.133 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Pt}} = 0.138 \text{ nm}$ ). Lượng Ru càng nhiều thì góc nhiễu xạ càng lớn.

Pt/C	67.58	6.14	1.45	15.82	2396.31
Pt-Ru/C	39.91	4.24	1.83	15.81	1912.54

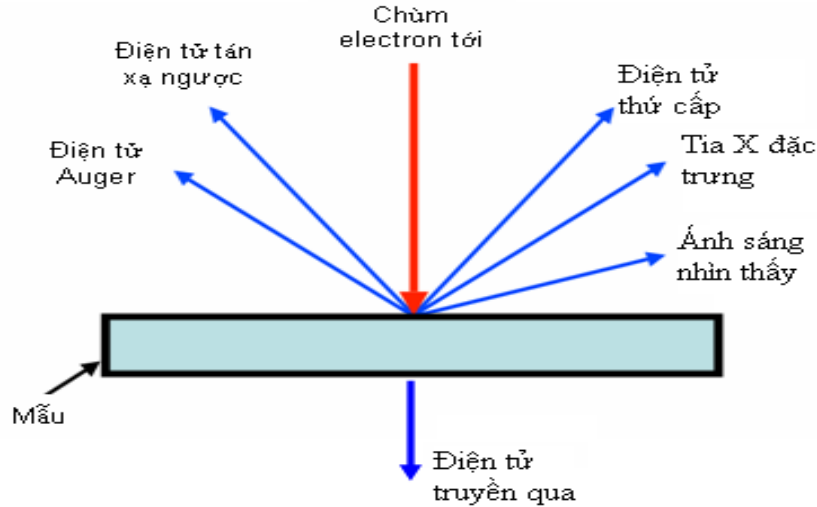
*Bảng 3. Thống kê mẫu Pt/C và Pt-Ru/C.*



*Hình 61. Ảnh nhiễu xạ tổng hợp Pt/C và Pt-Ru/C*

### **3.2 Phân tích bề mặt mẫu điện cực xúc tác bằng ảnh SEM**

#### **3.2.1 Phương pháp**



Hình 62. Các tín hiệu phát ra khi điện tử tương tác với mẫu

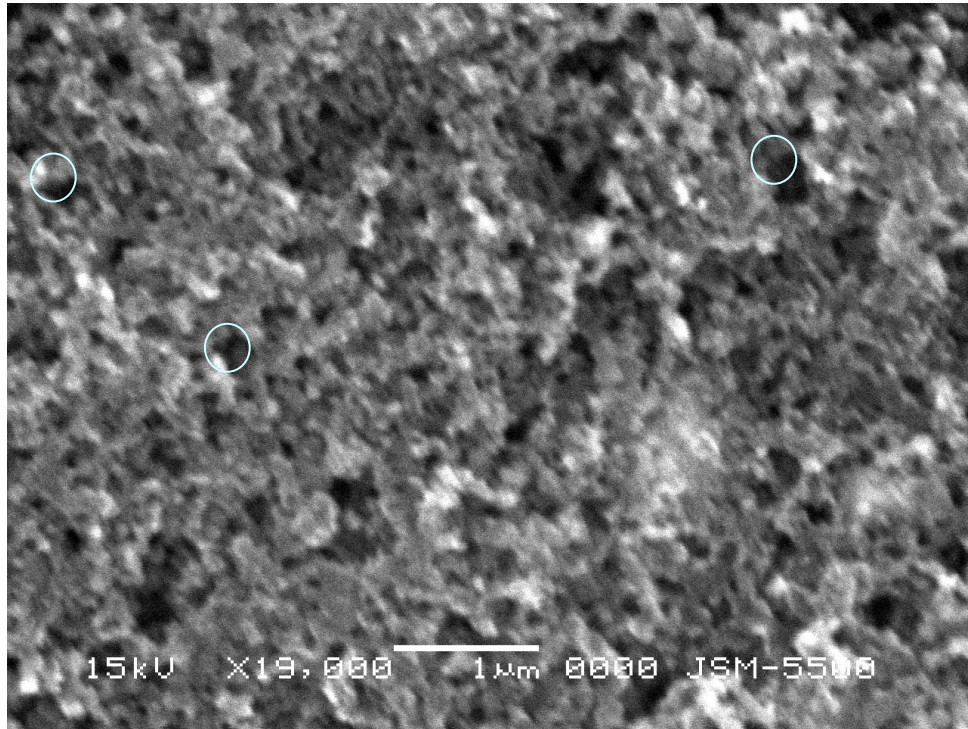
Điện tử được phát ra từ súng phóng điện tử (có thể là phát xạ nhiệt, hay phát xạ trường...), sau đó được tăng tốc. Tuy nhiên, thế tăng tốc của SEM thường chỉ từ 10 kV đến 50 kV vì sự hạn chế của thấu kính từ, việc hội tụ các chùm điện tử có bước sóng quá nhỏ vào một điểm kích thước nhỏ sẽ rất khó khăn. Điện tử được phát ra, tăng tốc và hội tụ thành một chùm điện tử hẹp (cỡ vài trăm Angstrom đến vài nanomet) nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện. Độ phân giải của SEM được xác định từ kích thước chùm điện tử hội tụ, mà kích thước của chùm điện tử này bị hạn chế bởi quang sai, chính vì thế mà SEM không thể đạt được độ phân giải tốt như TEM. Ngoài ra, độ phân giải của SEM còn phụ thuộc vào tương tác giữa vật liệu tại bề mặt mẫu vật và điện tử. Khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu vật, sẽ có các bức xạ phát ra, sự tạo ảnh trong SEM và các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này. Các bức xạ chủ yếu gồm:

- Điện tử thứ cấp (Secondary electrons): Đây là chế độ ghi ảnh thông dụng nhất của kính hiển vi điện tử quét, chùm điện tử thứ cấp có năng lượng thấp (thường nhỏ hơn 50 eV) được ghi nhận bằng ống nhân quang nhấp nháy. Vì chúng có năng lượng thấp nên chủ yếu là các điện tử phát ra từ bề mặt mẫu với độ sâu chỉ vài nanomet, do vậy chúng tạo ra ảnh hai chiều của bề mặt mẫu.

Điện tử tán xạ ngược (Backscattered electrons): Điện tử tán xạ ngược là chùm điện tử ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu bị bật ngược trở lại, do đó chúng thường có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học ở bề mặt mẫu, do đó ảnh điện tử tán xạ ngược rất hữu ích cho phân tích về độ tương phản thành phần hóa học. Ngoài ra, điện tử tán xạ ngược có thể dùng để ghi nhận ảnh nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược, giúp cho việc phân tích cấu trúc tinh thể (chế độ phân cực điện tử).

### 3.2.2 Phân tích

Ảnh SEM được chụp với điện thế cao áp từ 20kV – 50kV, và độ phóng đại ở kích cỡ 1 $\mu$ m.



Hình 63. Ảnh SEM bề mặt điện cực xúc tác Carbon XC72

Ta thấy rằng, cấu trúc dạng lỗ xốp của điện cực xúc tác thể hiện khá rõ nét. Tính đường kính trung bình của lỗ xốp khoảng 30nm đến 50nm. Cấu trúc bề mặt xúc tác là đồng nhất.

### 3.3 Xác định sự phân bố hạt bằng ảnh TEM trên mẫu Pt/C và Pt-Ru/C

#### 3.3.1 Phương pháp

Nguyên tắc tạo ảnh của TEM gần giống với kính hiển vi quang học, điểm khác quan trọng là sử dụng sóng điện tử thay cho sóng ánh sáng và thấu kính từ thay cho thấu kính thủy tinh.

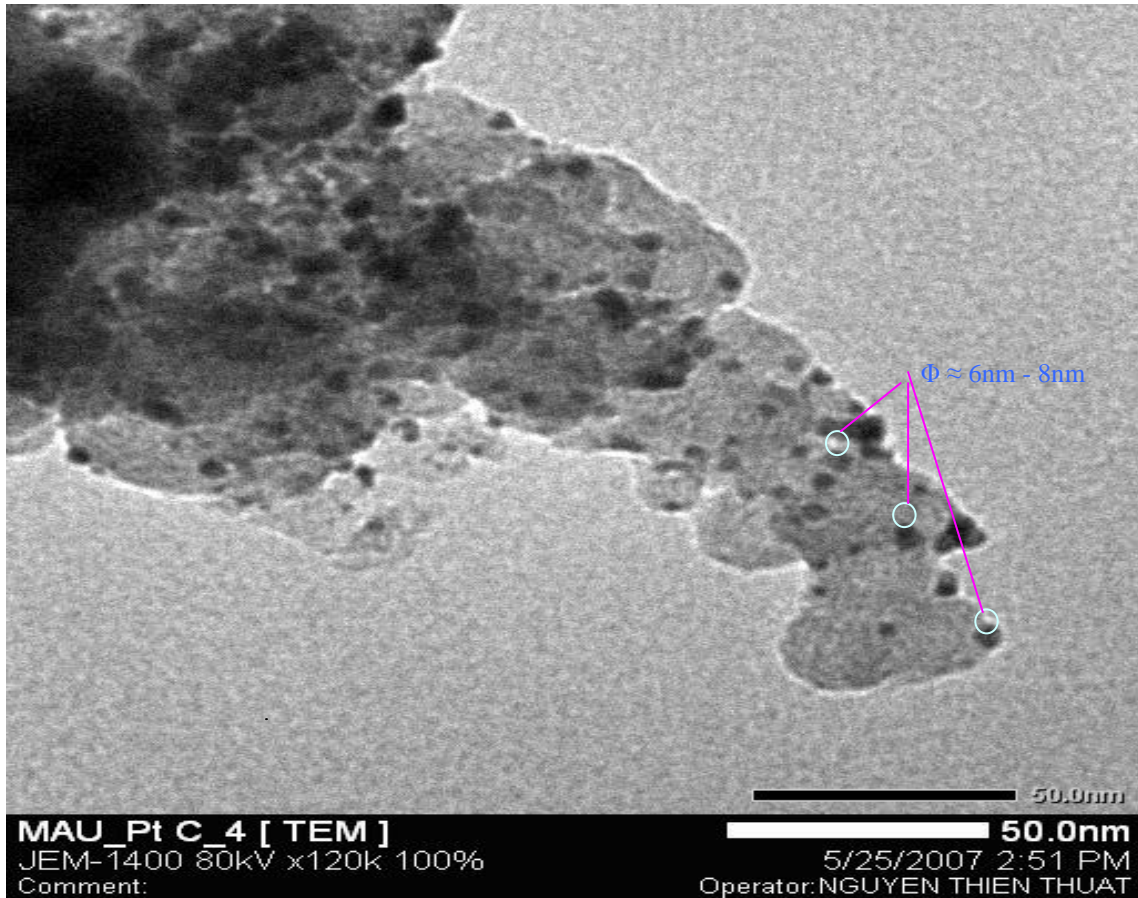
Sóng điện tử được phát ra từ súng phóng điện tử, có thể là sợi đốt tức là điện tử phát xạ nhiệt, phát ra do năng lượng nhiệt đốt nóng cathode (thường dùng sợi tungsten, Wolfram,  $LaB_6$ ...); hoặc đầu phát xạ trường (*field emission gun*), điện tử phát ra do hiệu điện thế cao đặt vào... Sau đó được tăng tốc dưới điện trường V.

Sau đó chùm điện tử được hội tụ, thu hẹp nhờ hệ thấu kính từ và được chiếu xuyên qua mẫu quan sát đã được làm mỏng đến độ dày cần thiết để điện tử xuyên qua. Ảnh sẽ được tạo bằng hệ vật kính phía sau vật, hiện ra trên màn huỳnh quang, hay

trên phim ảnh, trên các máy ghi kỹ thuật số... Tất cả các hệ này được đặt trong buồng được hút chân không cao.

### 3.3.2 Phân tích

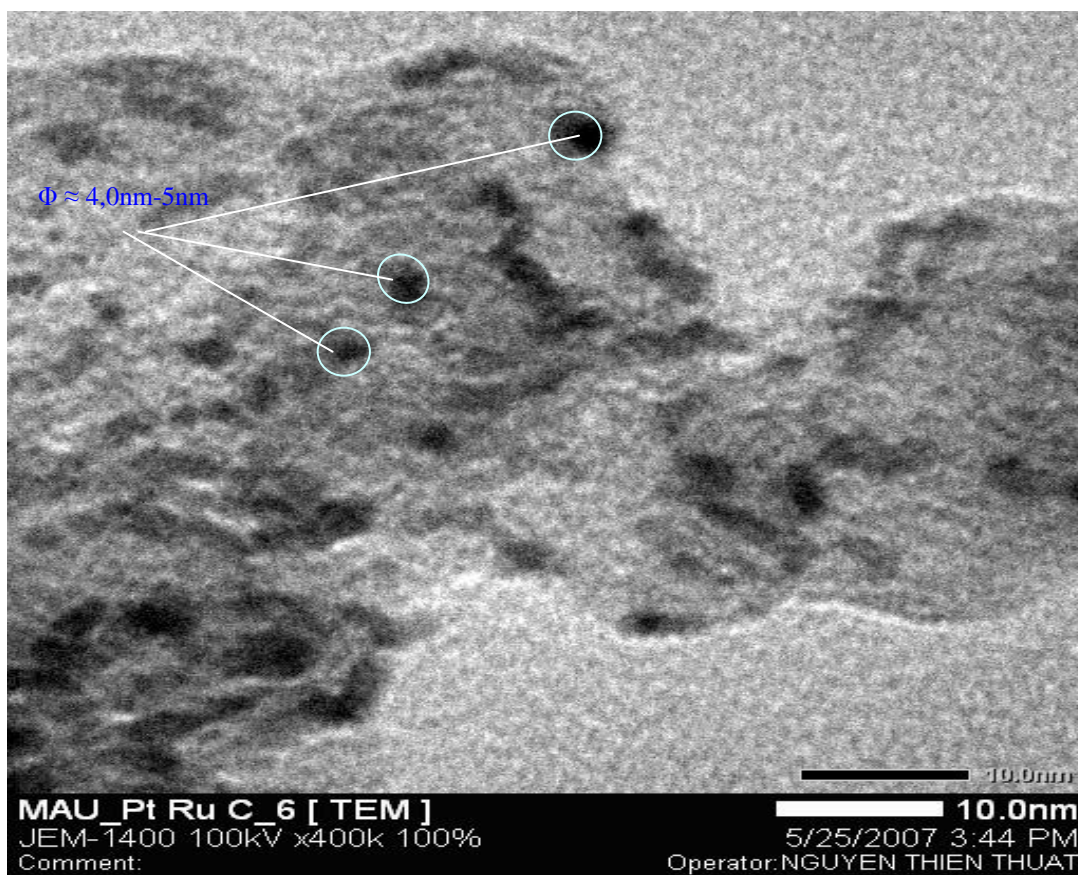
#### ✓ Ảnh TEM mẫu Pt/C



Hình 64. Ảnh TEM của Pt/C

Từ ảnh TEM, có sự phân bố tương đối đều của hạt nano Pt. Và kích cỡ hạt trung bình tính từ ảnh TEM phù hợp với kích cỡ hạt tính từ phổ nhiễu xạ tia X là khoảng 6nm – 8nm.

#### ✓ Ảnh TEM mẫu Pt/Ru/C



Hình 65. Ảnh TEM của Pt/Ru/C

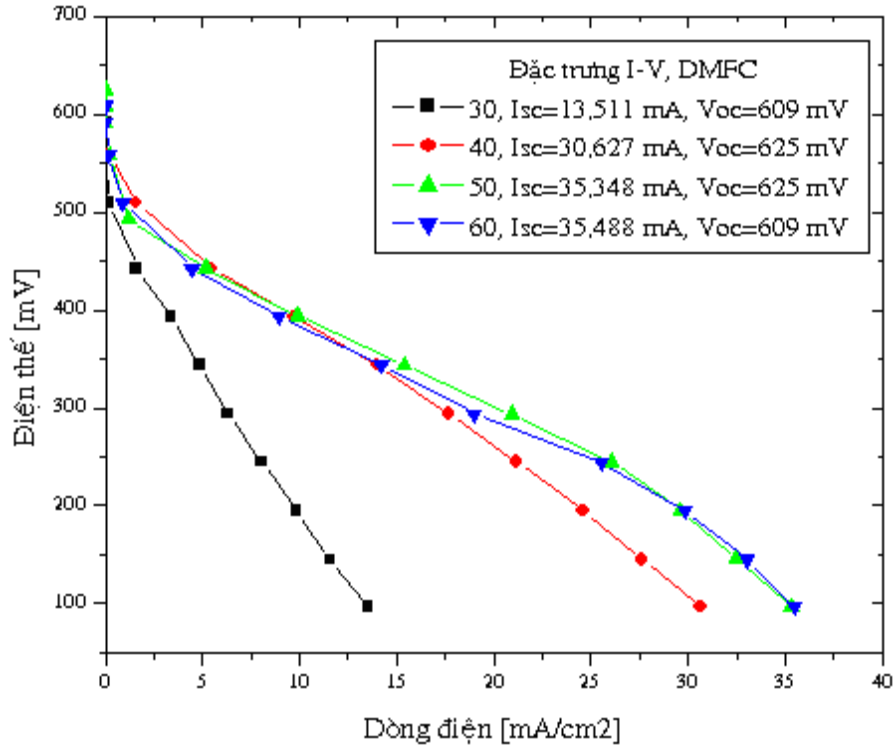
Kích cỡ hạt trung bình tính từ ảnh TEM trong khoảng 4.0nm - 5.0nm. Sự phân bố của hạt nano Pt-Ru trên bề mặt carbon tương đối đều.

### 3.4 -V của DMFC

MEA được hoạt hóa tại mật độ dòng  $250 \text{ mAcm}^{-2}$  tại  $70^{\circ}\text{C}$  trong 8 giờ bằng cách cung cấp dung dịch methanol 1M tại anode và oxy tại cathode. Sau quá trình hoạt hóa, ta tiến hành đo đặc trưng IV của DMFC với nồng độ methanol khoảng 1M (có thể thử lại ở nhiều nồng độ khác nhau).

#### 3.4.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ

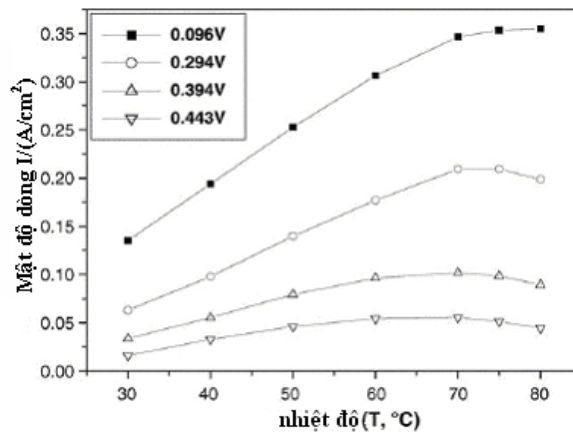
Thực nghiệm với nhiệt độ nằm trong khoảng từ  $30$  đến  $80^{\circ}\text{C}$ , mỗi lần tăng  $10$  độ. Chỉ thay đổi nhiệt độ, các yếu tố khác giữ nguyên, nồng độ methanol 3M.



Hình 66. Đặc trưng I-V của sự thay đổi nhiệt độ

Khi nhiệt độ tăng thì mật độ dòng tăng bởi vì khi đó tốc độ oxy hóa methanol tăng và động học cathode tăng.

Để kiểm tra kỹ lưỡng hơn ảnh hưởng của nhiệt độ, đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mật độ dòng vào nhiệt độ tại những điện thế khác nhau.



Hình 67. Đồ thị ảnh hưởng mật độ dòng vào nhiệt độ

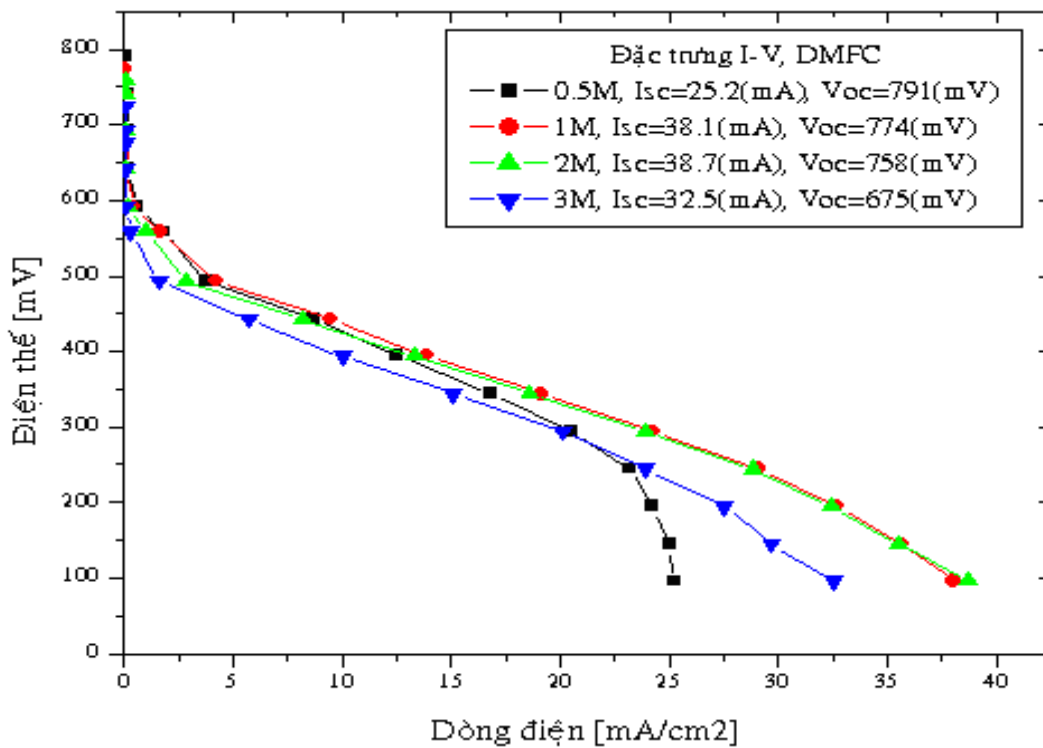
Từ đồ thị ta thấy, mật độ dòng không phải là hàm đơn điệu (đều đều) của nhiệt độ. Với mỗi điện thế khác nhau, mật độ dòng lớn nhất là khác nhau. Mật độ dòng lớn nhất khi điện thế giảm.

Một mặt, động học điện hóa tại cathode và anode tăng khi nhiệt độ tăng. Mặt khác, nhiệt độ tăng cũng tạo ra những ảnh hưởng xấu đến hiệu suất của pin nhiên liệu. Tăng nhiệt độ của pin tạo ra cả những ảnh hưởng tích cực lẫn tiêu cực với hiệu suất của DMFC. Bởi vì nhiệt độ ảnh hưởng mạnh đến DMFC hoạt động ở thế thấp, tại mật độ dòng cao, ảnh hưởng tiêu cực của nhiệt độ đáng kể hơn là ảnh hưởng tích cực. Vì vậy, khi giảm điện thế độ dốc dương của đường cong mật độ dòng phụ thuộc nhiệt độ tăng ở vùng nhiệt độ cao hơn và càng lớn khi điện thế của pin càng thấp.

### 3.4.2 Ảnh hưởng của nồng độ methanol

Thay đổi nồng độ, giữ nguyên các yếu tố khác, nhiệt độ 70<sup>0</sup> C.

Khi nồng độ của dung dịch methanol ở khoảng 1M và 2M thì hiệu suất của DMFC là lớn nhất, mật độ dòng giảm rõ rệt khi nồng độ methanol lớn hơn 2M. Khi nồng độ methanol càng lớn, sự thấm qua của chất điện phân methanol càng lớn, vì vậy hiệu suất giảm.



Hình 68. Đặc trưng I-V của sự thay đổi nồng độ

## 4. Kết luận

### 4.1 Những kết quả thu được

➤ Sử dụng phương pháp thấm đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác nano Pt/C và Pt-Ru/C với hàm lượng 40% từ hợp chất  $H_2PtCl_6.6H_2O$  và  $RuCl_3.xH_2O$ . Sử



dụng giấy carbon thay cho vải carbon trước đây, làm tăng độ bền cơ học trong lúc tổng hợp điện cực.

➤ Dựa vào việc phân tích ảnh XRD và ảnh TEM, đã tiến hành xác định được kích thước hạt xúc tác nano vào khoảng 4nm đến 10nm và sự phân bố hạt trên nền carbon tương đối đều.

➤ Khảo sát được kích thước của lỗ xốp bằng cách phân tích ảnh SEM và tính kích thước trung bình đường kính lỗ xốp của bề mặt Carbon Black Vulcan XC72 vào khoảng 5nm - 50nm, phù hợp để cho sự phân bố các hạt xúc tác nano Pt và Pt-Ru.

➤ Chế tạo được thành phần cơ bản của pin DMFC là màng MEA với hàm lượng hạt Pt-Ru và Pt lần lượt tại anode và cathode là khoảng  $3 \text{ mg.cm}^{-2}$ , từ đó kết hợp với vài chi tiết khác đã chế tạo thành công pin nhiên liệu DMFC.

➤ Đã nghiên cứu 2 yếu tố ảnh hưởng khác nhau đến hiệu suất của pin: Nồng độ methanol, nhiệt độ hoạt động.

➤ Đã khẳng định được vai trò của các vi hạt kích thước nano làm chất xúc tác trong DMFC do các ưu điểm về hiệu ứng bề mặt. Điều này làm tăng hoạt tính xúc tác, đồng thời làm giảm rất đáng kể lượng kim loại xúc tác trong DMFC. Việc thêm thành phần kim loại Ru vào cũng góp phần làm giảm lượng kim loại quý Pt sử dụng trên anode.

## **4.2 Những hạn chế và hướng phát triển**

### **4.2.1 Những hạn chế**

Mặt dù đã đạt được những kết quả tốt và đạt được mục đích đề ra nhưng trong quá trình chế tạo mẫu pin nhiên liệu vẫn còn vài hạn chế:

- DMFC còn có giá thành cao, chưa phù hợp với thị trường.
- Kích thước, mẫu thiết kế pin chưa được cải thiện phù hợp với các thiết bị sử dụng.

### **4.2.2 Hướng phát triển**

➤ Nghiên cứu đưa vào sử dụng carbon mao quản trung bình (carbon hạt có cấu trúc nano) cho pin DMFC vì có thể chế tạo được trong phòng thí nghiệm. Tuy kích thước hạt của carbon mao quản trung bình lớn hơn kích thước hạt của Carbon vulcan nhưng khi đó sẽ làm giảm giá thành của chất mang xúc tác trong DMFC.

➤ Thử nghiệm các chất xúc tác ba, bốn thành phần hoặc thay thế kim loại khác nhằm giảm lượng kim loại quý nhưng hiệu suất của pin không giảm.

➤ Cải thiện mẫu thiết kế pin phù hợp hơn với các thiết bị sử dụng nó. Nghiên cứu chế tạo bộ phận cung cấp oxy chủ động cho pin. Từ đó kiểm soát được lưu lượng oxy cung cấp.

Những hướng phát triển trên nếu được giải quyết thỏa đáng thì trong thời gian tới sẽ đưa ra được những mẫu pin nhiên liệu DMFC phù hợp với người tiêu dùng.

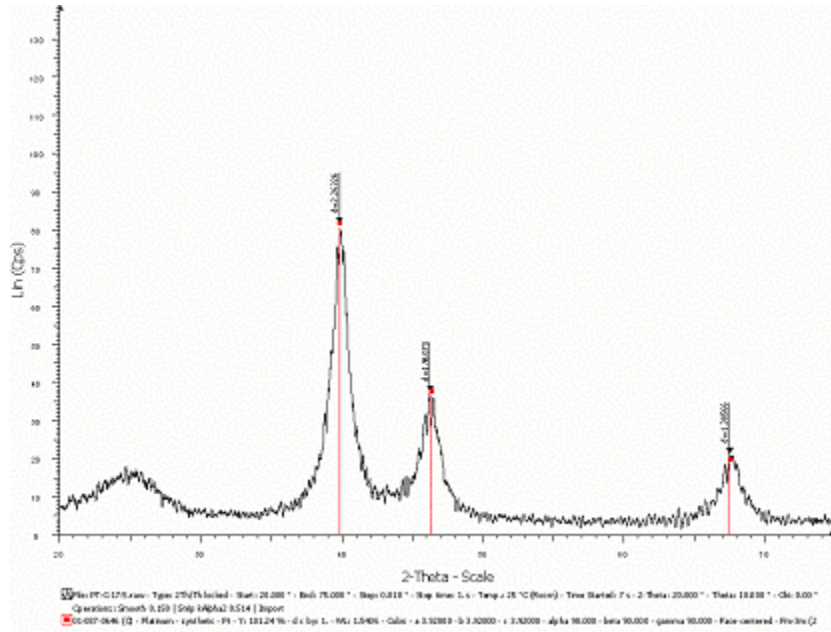
### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Hacquard, Master's thesis, Worcester Polytechnic Institute, 2005.
- [2] A. Hamnett, *Catalysis Today* 38, 2006, 445.
- [3] A.Heinzel, V.MM Barragán, A review of the state-of-the-art of the methanol
- [4] A. Lindermeir, G. Rosental, U. Kunz, U. Hoffmann, On the question of MEA preparation for DMFCs, *J. Power Sources* 129 (2004) 180.
- [5] A.S. Arico, S. Srinivansan, V. Antonucci, *Fuel Cell* 2(2001), vol .1,No.2, 133
- [6] C. Y. Chen, P. Yang, Y.S. Lee, K.F.Lin, Fabrication of electrocatalyst layers for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources* 141 (2005) 24.
- [7] Chai G.S, Yoon S.B., Yu J.S., Choi J.H., Sung Y.E., *Phys J. Chem. B* 108 (2004) 7074-7079
- [8] Chan K.Y., Ding J, Ren J., Cheng, S., Tsang K.Y, *Master J. Chem. 14* (2004) 505-516.
- [9] Che G., Lakshmi B.B., Martin C.R., Fisher E.R., *Langmuir* 15 (1999) 750-758.
- [10] Cruickshank J., Scott K., *J. Power Sources* 70 (1998) 40.
- [11] G. Hoogers, *Fuel cell technology handbook*, CRC Press, 2003.(14t=12v)
- [12] H. Liu, C. Song, L. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell, *J. Power Sources* 155 (2006) 95.
- [13] James A. Schwart, Cristian I. Contescu, Karol Putyera (edited), *Dekker encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (online version), Marcel Dekker, 2004.
- [14] James Larminie and Andrew Dicks, *Fuel Cell systems Explained*, Second Edition, January 2003.
- [15] J.Cruickshank, K. Scott, *J. Power Sources* 70 (1998) 40.
- [16] J.G. liu, T.S. Zhao, R. Chen, C.W. Wong, *Electrochem.Commun.* 7 (2005) 754.

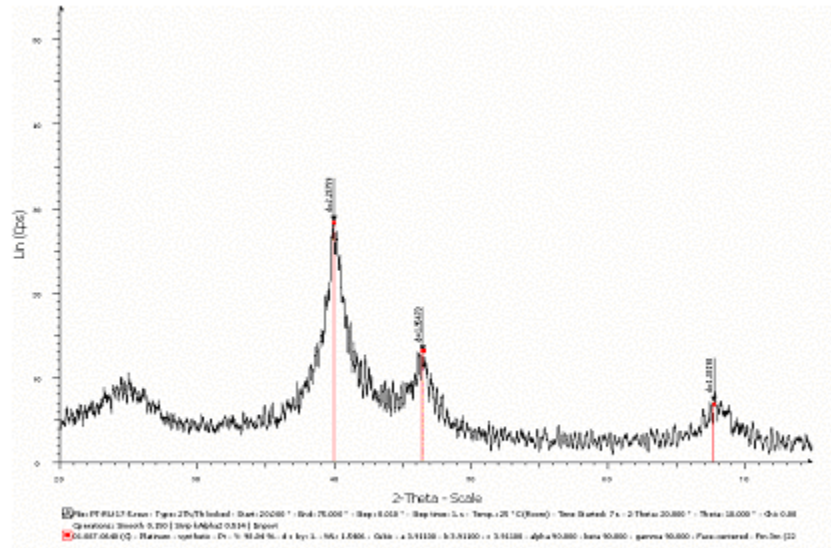
- [17] K. Scott, W. Taama, *J Appl. Electrochem.* 28 (1998) 289.
- [18] Li W., Liang C., Qiu J., Zhou. W, Han. H., Wei Z., Sun G., Xin Q., *Carbon* 40 (2002) 791-794
- [19] Li W., Liang C., Zhou W., Qiu J., Li H., Sun G., Xin, *Carbon* 42 (2004) 436-439
- [20] M. Wilson, Membrane catalyst layer for fuel cells, U.S. Patent No. 5.211.984,1993.
- [21] P. Zelena et al, Catalyst Inks and Method of Application for Direct Methanol fuel cells, U.S. Patent No. 6.696.382 B1, 2004.
- [22] Phillip Hurley, *Build your own fuel cells*, Wheelock Mountain Publications,2002
- [23] Raghuvver V., Manthiram A., *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) 336-339.
- [24] Raghuvver V., Manthiram A., *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 1504-1510.
- [25] S. Thomas and M. Zallowitz at LANL, Fuel cells – Green power, 1999.
- [26] U. A. Paulus, Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel cells: Metal Alloys and Model Systems, Ph.D. thesis, Swiss Federal Institute of Technology, 2002.
- [27] V.A. Paganin, E. Sitta, T. Iwasita, W. Vielstich, Methanol crossover effect on the cathode potential of a direct PEM fuel cell, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1239.
- [28] V.S Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons, 2006. crossover in direct methanol fuel cells, *J. Power Sources* 84 (1999) 70.
- [29] Yu J.S., Kang S., Yoon S.B., Chai G., *Am J. Chem. Soc.* 124 (2002) 9382-9383.
- [30] Trần Quốc Vũ, *Nghiên cứu những đặc tính của pin nhiên liệu dùng methanol trực tiếp*, Luận văn Thạc sĩ, chuyên ngành Vật Lý Kỹ Thuật.
- [31] Nguyễn Hoàng Tuyển, *Carbon supported Pt-nanoparticles and characterization for DMFC*, the 1<sup>st</sup> IWOFM-3<sup>rd</sup> conference, Viet Nam, 2006.

# PHỤ LỤC 1

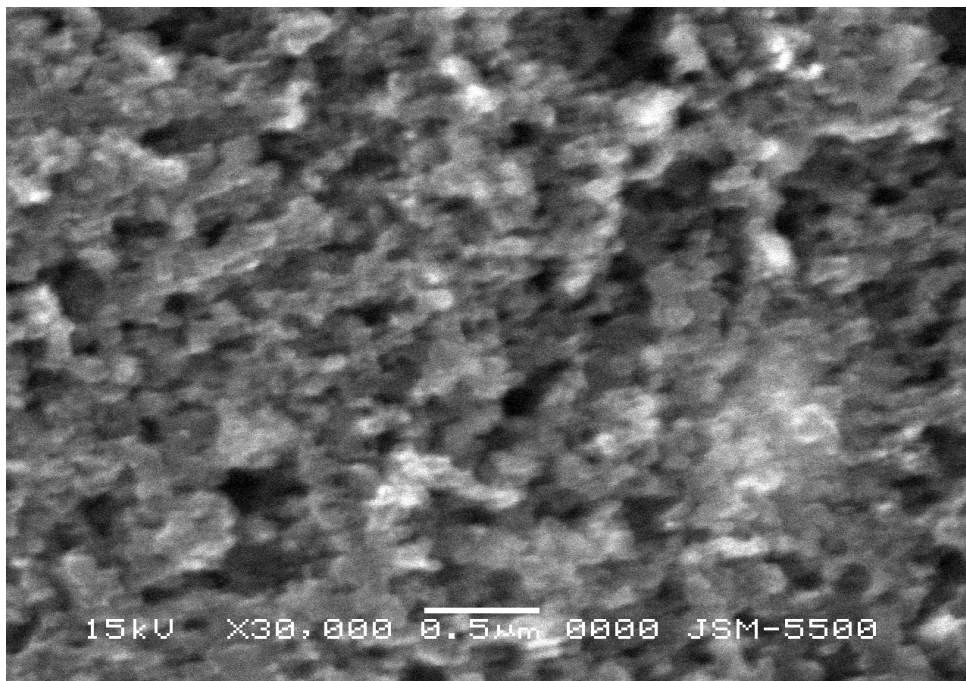
(Một số kết quả đo đạc)



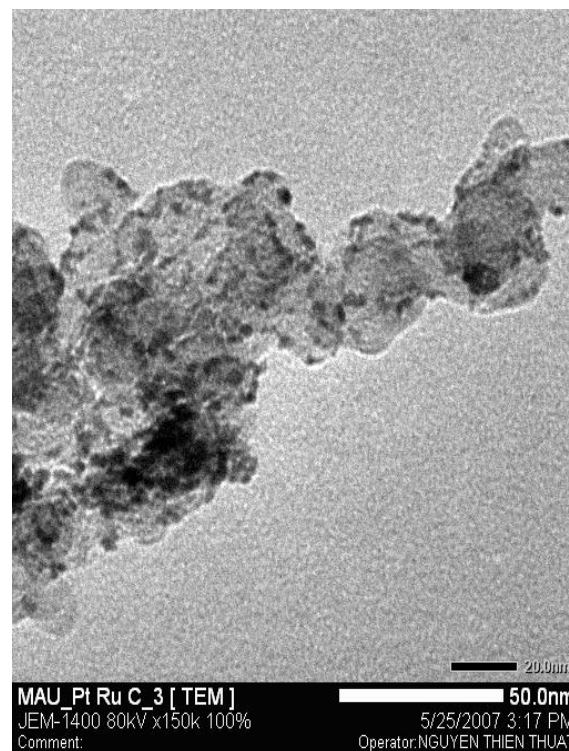
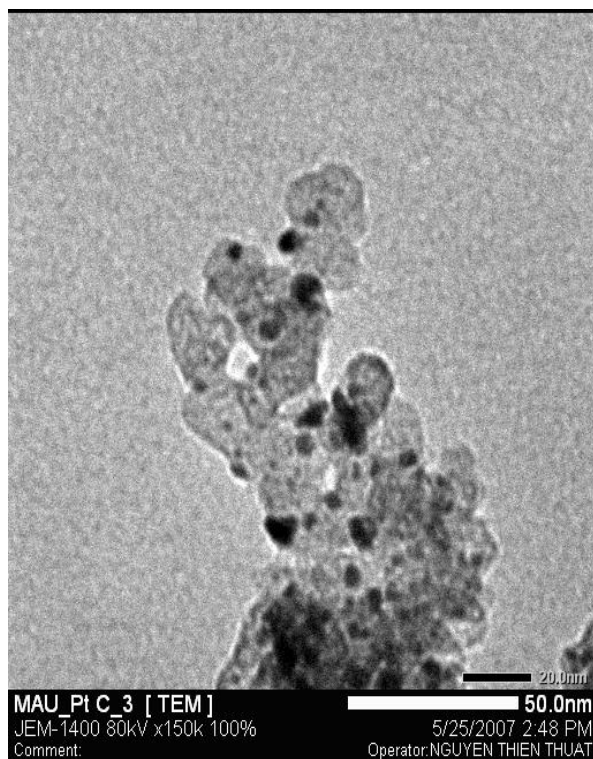
Ảnh nhiễu xạ XRD mẫu Pt/C



Ảnh nhiễu xạ XRD mẫu Pt-Ru/C

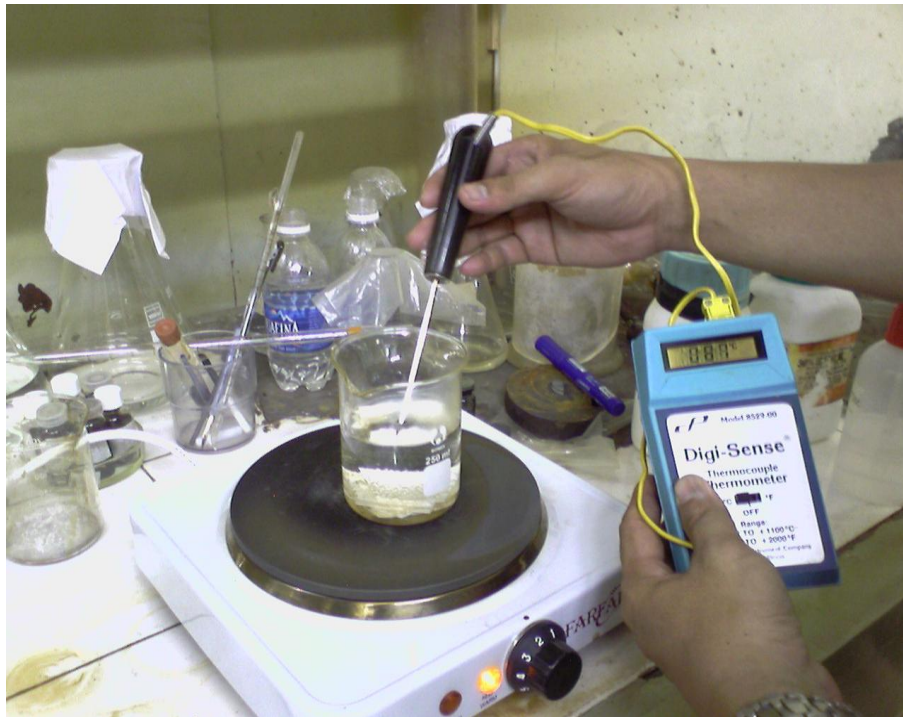


Ảnh SEM bề mặt xúc tác điện cực



Ảnh TEM mẫu Pt/C và Pt-Ru/C

**PHỤ LỤC 2**  
**(Một số hình ảnh thí nghiệm)**



Đo nhiệt độ khí xử lí màng nafion 117



Đo đặc tính I-V của một mẫu pin.



Ảnh các loại máy chụp ảnh XRD, SEM



Ảnh máy chụp ảnh TEM

**PHỤ LỤC 3**  
**(Một số ứng dụng của DMFC)**

