

Nghiên cứu cấu trúc màng điện cực polymer sử dụng tán xạ tia X góc hẹp và phổ bức xạ hủy positron

- **Trần Duy Tập**
- **Đỗ Duy Khiêm**
- **La Lý Nguyên**
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
- **Lưu Anh Tuyên**
Trung tâm Hạt nhân Thành phố Hồ Chí Minh
Email: tdtap@hcmus.edu.vn

(Bài nhận ngày 09 tháng 05 năm 2017, nhận đăng ngày 18 tháng 12 năm 2017)

TÓM TẮT

Cấu trúc màng sulfo hóa poly (ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) ghép mạch poly(styrene sulfonic acid) (ETFE-PEM) được nghiên cứu sử dụng phổ thời gian sống của bức xạ hủy positron (PALS) và kỹ thuật tán xạ tia X góc hẹp (SAXS) bằng cách so sánh với vật liệu ban đầu ETFE và phim ghép mạch grafted-ETFE. Phổ PALS của các mẫu cho thấy có hai thành phần thời gian sống liên quan đến sự hủy của ortho-Positronium (*o*-Ps). Hai thành phần thời gian sống này liên quan đến cấu trúc rỗng kích thước dưới nano mét định xứ trong pha tinh thể và pha vô định hình. Phổ SAXS của các mẫu cho thấy sự hiện diện của cấu trúc lamellar và khối cấu trúc lamellar. Kích thước của lamellar và khối lamellar có sự thay đổi đáng kể sau quá trình ghép mạch nhưng chỉ thay đổi nhỏ sau quá trình sulfo hóa và màng chứa nước. Sự kết hợp phổ PALS và SAXS đã cho thấy cấu trúc chi tiết của các mẫu với kích thước trải dài từ vài Å đến μm .

Từ khóa: màng điện cực polymer, tán xạ tia X góc hẹp, hủy positron

MỞ ĐẦU

Pin nhiên liệu là thiết bị sử dụng nhiên liệu như hydrogen để tạo ra điện năng thông qua các phản ứng điện hóa, đang thu hút mạnh mẽ sự quan tâm nghiên cứu, phát triển, và ứng dụng bởi đây là thiết bị chuyển đổi năng lượng với hiệu suất rất cao (40–60 %), thân thiện với môi trường, và rất phù hợp cho nhiều ứng dụng khác nhau như phương tiện giao thông, thiết bị di động, cầm tay, góp phần làm giảm tiêu thụ nhiên liệu hóa thạch, và do đó giảm khí thải CO₂ [1]. Bộ phận quan trọng nhất của pin nhiên liệu hydrogen là màng điện phân polymer (PEM) hay màng dẫn proton có chức năng dẫn proton từ anode sang catode và ngăn cản sự thẩm thấu khí H₂, O₂ qua màng. Nafion là màng dẫn proton thương mại đang sử dụng phổ

biến nhất cho pin nhiên liệu nhưng có giá thành cao và một số nhược điểm cố hữu như tính dẫn proton và độ bền cơ học giảm khi độ ẩm giảm và nhiệt độ tăng cao (< 50 % RH, > 80 °C). Do đó những nghiên cứu gần đây đang tập trung chế tạo vật liệu PEM mới có giá cạnh tranh hơn Nafion nhưng vẫn đảm bảo các tính chất cần thiết sử dụng cho pin nhiên liệu [2].

Phương pháp ghép mạch polymer khơi mào bằng bức xạ hạt nhân để tổng hợp màng PEM sử dụng cho pin nhiên liệu được thực hiện theo 3 bước đó là (1) chiếu xạ polymer ban đầu để tạo ra các gốc tự do sau đó (2) ngâm polymer đã chiếu xạ vào dung dịch monomer để cho các phản ứng ghép mạch xảy ra và (3) sulfo hóa phim ghép mạch. Phương pháp này đang được thu hút quan

Trang 197

tâm nghiên cứu và phát triển mạnh mẽ trong hơn 15 năm qua bởi vì quy trình tổng hợp màng đơn giản, dễ dàng kiểm soát mức độ ghép mạch bức xạ (GD) và do đó khả năng trao đổi ion (IEC) bằng cách kiểm soát các điều kiện chiếu xạ hoặc/và điều kiện ghép mạch. Hơn nữa phương pháp này kết hợp được những tính chất ưu việt của polymer nền khác nhau với các monomer khác nhau để tổng hợp nên màng PEM khác nhau sử dụng cho pin nhiên liệu [3]. Trong số các màng PEM được tổng hợp bằng ghép mạch bức xạ hạt nhân thì gần đây màng poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) ghép mạch poly(styrene sulfonic acid) (ETFE-PEM) được quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ bởi vì màng này cho thấy sự cân bằng tốt giữa khả năng vận chuyển ion (tính dẫn proton, độ hấp thụ nước, độ linh hoạt của ion, độ kết tinh), độ bền cơ học (độ bền kéo đứt, độ đàn hồi), và độ bền cũng như độ ổn định của PEM (độ bền hóa học, hiệu suất hoạt động của pin) [4].

Sự hiểu biết có hệ thống và toàn diện về mối liên hệ cấu trúc – tính chất của PEM có vai trò rất quan trọng trong việc cải thiện hiệu quả hoạt động, tính ổn định và giá thành của pin. Do đó các nghiên cứu gần đây đang tập trung phân tích cấu trúc không gian đa kích thước của PEM từ kích thước nguyên tử đến vài micro mét thí dụ như hình dạng tinh thể, sự kết nối và sắp xếp các pha tinh thể, cấu trúc vùng dẫn ion (cấu trúc các kênh dẫn ion) chứa vật liệu ghép mạch, cấu trúc bên trong vùng dẫn thí dụ như sự kết tụ các nhóm ion và nước, sự kết nối liên tục hay gián đoạn của nhóm ion và phân bố của chúng trong pha vô định hình và xung quanh pha tinh thể, sự tách pha cấu trúc vùng kỵ nước, vùng ưa nước [5,6]. Ngoài ra cấu trúc rỗng với kích thước nano hoặc dưới nano được cho có liên quan đến tính thấm thấu khí H₂, O₂ qua màng PEM dẫn đến sự hình thành H₂O₂, một chất có tính oxy hóa mạnh có thể làm giảm độ bền của pin. Tuy nhiên, cho đến hiện nay chỉ có vài báo cáo liên quan đến phân tích cấu trúc không gian và hình thái học và mối liên hệ của chúng với

tính chất của màng ETFE-PEM [4,7]. Ngoài ra, các nghiên cứu đó chưa chi tiết và toàn diện để hiểu bản chất của mối quan hệ cấu trúc – tính chất để cải thiện hiệu quả hoạt động của vật liệu này. Do đó, mục đích của báo cáo này là sử dụng phương pháp tán xạ tia X góc hẹp (SAXS) và phổ thời gian sống của bức xạ hủy positron (PALS) để nghiên cứu cấu trúc đa kích thước và cấu trúc rỗng kích thước dưới nano mét của màng ETFE-PEM.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Thực nghiệm tổng hợp mẫu

Vật liệu ETFE được chiếu bởi bức xạ gamma của nguồn đồng vị phóng xạ Co⁶⁰ với liều chiếu 15 kGy để tạo ra các gốc tự do. Khi ngâm mẫu vào dung dịch styrene, các monomer styrene sẽ gắn vào các gốc tự do tạo thành phim ghép mạch grafted-ETFE. Phim grafted-ETFE tiếp tục được sulpho hóa bởi dung dịch chlorosulfonic acid nồng độ 0,2 M trong dung môi 1,2-dichloroethane tạo thành màng dẫn proton ETFE-PEM. Vật liệu ETFE-PEM được tạo thành với nhiều mức độ ghép mạch (GD) khác nhau từ 0–127% được tính theo công thức:

$$GD(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

với W₀ và W_g là khối lượng mẫu trước và sau khi ghép mạch.

Thực nghiệm tán xạ tia x góc hẹp

Thực nghiệm đo SAXS được thực hiện tại Viện Khoa Học Vật Liệu Quốc Gia Nhật Bản (National Institute for Material Science - NIMS) và tại SPring-8 (Super Photon ring-8 GeV). Tại NIMS, thực nghiệm đo tán xạ tia X góc hẹp được thực hiện bằng cách sử dụng tia X đặc trưng K_α của Mo (λ_α = 0,07 nm) (thiết bị của hãng Rigaku NANO-Viewer, Tokyo, Nhật Bản) và tia X đặc trưng K_α của Cr (λ_α = 0,23 nm) (Bruker NanoSTAR, Đức). Cường độ tán xạ 2D được ghi nhận bằng detector 2D (Bruker, HiStar, Đức) rồi sau đó chuyển thành cường độ 1D bằng phần mềm Igor Pro. Khoảng cách giữa đầu đo bức xạ và mẫu

đối với nguồn Mo là 35 cm trong khi với nguồn Cr là 105,6 cm. Do đó, dãy giá trị vector tán xạ q của SAXS đo tại NIMS là $q = 0,07\text{--}3,13 \text{ nm}^{-1}$, ở đây q là độ lớn của vector tán xạ được tính bởi công thức $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ với 2θ là góc tán xạ và λ là bước sóng của tia X. Tại SPring-8, thực nghiệm đo SAXS thực hiện tại beamline BL19B2 sử dụng tia X với năng lượng 18 keV. Cường độ tia X tán xạ được thu nhận bởi một mảng detector 2D (PILATUS-2 M) sau đó chuyển thành cường độ tán xạ 1D cũng bằng phần mềm Igor Pro. Khoảng cách giữa mẫu và detector là 42 m tương ứng với dãy giá trị vector tán xạ $q = 0,003\text{--}0,242 \text{ nm}^{-1}$. Như vậy kết hợp đo SAXS tại NIMS và SPring-8 đã thu được số liệu với dãy đo rất rộng ($q = 0,003\text{--}3,13 \text{ nm}^{-1}$) tương ứng với kích thước tương quan đo được là $d = 2\text{--}2100 \text{ nm}$. Cường độ tán xạ $I(q)$ ghi nhận được sau đó được hiệu chỉnh phần do hấp thụ bởi mẫu, do nhiễu và nhiễu. Sau đó giá trị tuyệt đối $I(q)$ được tính thông qua việc đo mẫu chuẩn glassy carbon.

Thực nghiệm đo phổ hủy positron

Hệ phổ kế thời gian sống của bức xạ hủy positron có độ phân giải 192 ps tại Phòng Vật Lý – thuộc Trung tâm Hạt nhân thành phố Hồ Chí Minh đã được sử dụng cho nghiên cứu này. Các mẫu được tiến hành đo trong điều kiện chân không đạt 2×10^{-3} mbar tại nhiệt độ phòng thí nghiệm. Mỗi phổ thời gian sống được ghi nhận trên 3×10^6 số đếm. Phân tích phổ PALS được thực hiện bằng phần mềm LT v9 sau khi đã hiệu chỉnh đóng góp của nguồn khoảng 10 % (7 % của NaCl với thời gian hủy 380 ps và 3 % của miếng nhôm với thời gian hủy 160 ps) tương ứng với positron hủy trong vật liệu nguồn và màng nhôm. Trong phép đo thời gian sống của bức xạ hủy positron, người ta ghi nhận gamma năng lượng 1,27 MeV phát ra đồng thời với positron để đánh dấu thời điểm positron đi vào mẫu. Thời điểm kết thúc thời gian sống của positron trong mẫu được ghi nhận bởi việc phát hiện bức xạ hủy 0,51 MeV giữa positron và electron. Hay nói cách khác, khoảng thời gian trễ

từ lúc phát hiện gamma 1,27 MeV đến bức xạ hủy 0,51 MeV gọi là thời gian sống của positron trong mẫu. Phổ thời gian sống là chồng chập vi phân của các thành phần $N(t)$. Do đó, các giá trị thời gian sống τ_i và cường độ I_i trong phổ PALS có thể được tách ra bằng cách giải chập, trừ nhiễu và phương pháp làm khớp không tuyến tính. Phổ được hình thành từ bốn thành phần thời gian sống $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$, được làm khớp bằng biểu thức:

$$N(t) = \sum \lambda_i I_i e^{-\lambda_i t} \quad (2)$$

trong đó $\lambda = 1/\tau$ gọi là tốc độ hủy của positron. Positronium là trạng thái liên kết giữa positron và electron. Trong vật liệu polymer, positronium có thể hình thành thành phần thời gian sống ngắn para-positronium (p-Ps) hoặc thời gian sống dài ortho-positronium (o-Ps). Do đó phổ thời gian sống với sự hiện diện Ps thường chứa ba hoặc bốn thành phần bao gồm p-Ps với thời gian sống $\tau_1 \sim 125 \text{ ps}$ với cường độ hủy tương ứng I_1 , thành phần hủy với electron tự do $\tau_2 \sim 400\text{--}500 \text{ ps}$ với cường độ I_2 , và o-Ps với $\tau_{3,4} \sim 1\text{--}10 \text{ ns}$ với cường độ I_3, I_4 . Mối liên hệ giữa kích thước lỗ rỗng tự do và thời gian sống o-Ps bị bẫy trong lỗ rỗng được mô tả bởi mô hình Tao–Eldrup [8]. Trong mô hình này, các bẫy positronium có dạng hình cầu và giếng thế năng hình chữ nhật chiều sâu vô hạn. Dựa vào bán thực nghiệm, mối liên hệ giữa thời gian sống o-Ps, τ_i (ns), và bán kính lỗ rỗng hình cầu, R_i (nm), được biểu diễn bởi phương trình Tao–Eldrup:

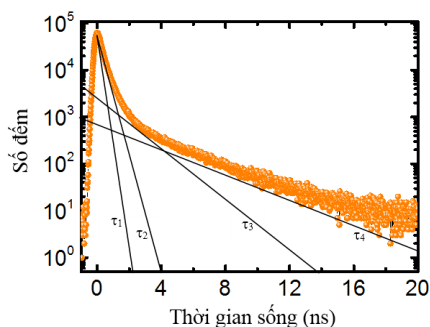
$$\tau_i = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R_i}{R_i + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R_i}{R_i + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (i = 3, 4) \quad (3)$$

trong đó $\Delta R = 1,66 \text{ \AA}$ là thông số đo được từ thực nghiệm. Công thức trên chỉ đúng khi o-Ps có thời gian sống nhỏ hơn 10 ns. Thể tích lỗ rỗng, V_i (nm^3), được tính theo công thức:

$$V_i = \frac{4}{3} \pi R_i^3 \quad (i = 3, 4) \quad (4)$$

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày phổ PALS của mẫu ETFE ban đầu. Phổ PALS của ETFE được phân tích thành 4 thành phần thời gian sống bởi vì việc phân tích này cho hệ số làm khớp tốt nhất và phù hợp với cấu trúc đa pha của vật liệu này. Trong các báo cáo trước đây về màng điện cực polymer sử dụng cho pin nhiên liệu thì phổ PALS của vật liệu thương mại Nafion đã được phân tích thành ba thành phần thời gian sống [9] trong khi màng ghép mạch bức xạ PTFE-PEM được phân tích thành 4 thành phần thời gian sống [10]. Đối với vật liệu Nafion thì thành phần thời gian sống thứ ba τ_3 được quy cho sự hủy của o-Ps trong cấu trúc rỗng trong khi vật liệu PTFE xuất hiện hai loại thành phần thời gian sống của o-Ps (τ_3, τ_4) tương ứng với sự hủy trong các cấu trúc rỗng có kích thước nhỏ hơn (pha tinh thể) và lớn hơn (pha vô định hình).



Hình 1. Phổ thời gian sống của bức xạ hủy positron của mẫu ETFE ban đầu. Các τ_i ($i = 1-4$) của 4 thành phần thời gian sống tương ứng được thể hiện trong hình

Hai vật liệu PTFE và ETFE đều giống nhau là các polymer bán tinh thể, có thành phần cấu tạo và cấu trúc không gian tương tự nhau, đều được tổng hợp bởi phương pháp ghép mạch bức xạ để tạo thành màng dẫn proton. Do đó, tương tự như PTFE, phổ PALS của ETFE được phân tích 4 thành phần thời gian sống trong đó thành phần thời gian sống nhỏ nhất τ_1 tương ứng với sự hủy của p-Ps, thành phần thời gian sống thứ hai τ_2 tương ứng với sự hủy của các positron tự do và hai thành phần thời gian sống dài còn lại (τ_3, τ_4) được quy cho sự hủy của o-Ps. Bốn thành phần thời gian sống $\tau_1,$

τ_2, τ_3, τ_4 sẽ tương ứng với bốn thành phần cường độ hủy positron I_1, I_2, I_3, I_4 . Trong pha tinh thể của phim ban đầu ETFE, các chuỗi polymer sắp xếp có trật tự, có định hướng và tập trung dày đặc. Ngược lại, trong pha vô định hình các chuỗi polymer sắp xếp ngẫu nhiên, không dày đặc, và có độ linh hoạt cao. Các cấu trúc rỗng trong pha vô định hình được mong đợi có kích thước lớn hơn trong pha tinh thể. Do đó, hai thành phần thời gian sống dài (τ_3, τ_4) của o-Ps của phim ETFE được quy cho sự hủy trong lỗ rỗng có kích thước nhỏ hơn (τ_3) và lớn hơn (τ_4) thuộc pha tinh thể và pha vô định hình theo thứ tự tương ứng. Tương tự, phổ PALS của phim ghép mạch bức xạ grafted-ETFE với GD = 19% và màng dẫn proton ETFE-PEM với cùng giá trị GD = 19% cũng được phân tích 4 thành phần thời gian sống tương tự như phim ban đầu ETFE.

Bảng 1 trình bày giá trị các thành phần thời gian sống cùng với các giá trị cường độ hủy tương ứng của phim ban đầu ETFE, phim ghép mạch bức xạ grafted-ETFE với GD = 19% và màng dẫn proton ETFE-PEM có cùng giá trị GD. Giá trị τ_i ($i = 1-4$) của phim ban đầu ETFE lần lượt là 0,165; 0,458; 1,75; 3,51 ns. Các thành phần cường độ hủy I_i ($i = 1-4$) tương ứng với các thành phần thời gian sống trên lần lượt là 39; 49; 4,3; và 7,9 %. Kết quả trên cho thấy rằng thời gian sống và cường độ hủy trong cấu trúc rỗng của pha vô định hình ($\tau_4 = 3,51$ ns, $I_4 = 7,9$ %) cao hơn khoảng 50 % so với trong pha tinh thể ($\tau_3 = 1,75$ ns, $I_3 = 4,3$ %). Ngoài ra cường độ hủy của o-Ps (I_3+I_4) chiếm khoảng 12,2 % tổng cường độ hủy. Đối với phim ghép mạch grafted-ETFE (tức là sau khi ghép polystyrene vào phim ban đầu ETFE), các thành phần thời gian sống của o-Ps ($\tau_3 = 1,84$ ns, $\tau_4 = 3,34$ ns) thay đổi không đáng kể so với các thành phần thời gian sống tương ứng của phim ban đầu ETFE. Tuy nhiên, các thành phần cường độ hủy thay đổi đáng kể từ mẫu ban đầu ETFE sang phim ghép mạch grafted-ETFE. Cụ thể là, I_2 giảm từ 49 xuống 33 % trong khi đó I_3 tăng từ 4,3 lên 11,5 %

và I₄ tăng từ 7,9 lên 11,8 %. Sự tăng lên của I₃ và I₄ của phim ghép mạch grafted-ETFE chứng tỏ có sự ghép mạch của polystyrene vào pha tinh thể và pha định hình của phim ban đầu ETFE. Hơn thế nữa, sự ghép mạch tại giá trị GD = 19 % diễn ra trong pha tinh thể nhiều hơn trong pha vô định hình bởi vì I₃ tăng mạnh hơn I₄. Chú ý rằng cường độ hủy của o-Ps (I₃+I₄) là 23,3 %, tức tăng gấp đôi so với mẫu ban đầu ETFE. Đối với màng dẫn proton ETFE-PEM (tức là phim ghép mạch grafted-ETFE sau khi được sulfo hóa với chlorosulfonic acid), các thành phần thời gian sống của o-Ps có sự giảm nhẹ so với phim ghép mạch grafted-ETFE. Cụ thể là τ₃ giảm từ 1,84 xuống

1,41 ns trong khi đó τ₄ giảm từ 3,34 xuống 3,21 ns. Điều thú vị là các thành phần cường độ hủy tiếp tục có sự thay đổi mạnh mẽ sau khi sulfo hóa. Cường độ I₂ tăng mạnh từ 33 lên 55 %, I₃ giảm mạnh từ 11,5 xuống 3,6 %, tương tự I₄ giảm mạnh từ 11,8 xuống 5,1 %. Sự giảm mạnh của các thành phần I₃, I₄ xuất phát từ gốc SO₃H⁻ bởi vì nhóm này hút điện tử, dẫn đến có sự cạnh tranh với sự hủy của positron với electron. Khi nhóm SO₃H⁻ hút điện tử sẽ làm tăng khả năng hủy positron với electron tự do. Hay nói cách khác sự hiện diện của nhóm SO₃H⁻ sẽ làm giảm cường độ I₃, I₄ nhưng làm tăng I₂ như trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Giá trị các thành phần thời gian sống cùng với giá trị các cường độ hủy tương ứng của mẫu ETFE, grafted-ETFE, ETFE-PEM với GD = 19%

Mẫu	τ ₁ (ns)	τ ₂ (ns)	τ ₃ (ns)	τ ₄ (ns)	I ₁ (%)	I ₂ (%)	I ₃ (%)	I ₄ (%)
ETFE	0,165±0,007	0,458±0,009	1,75±0,23	3,51±0,09	39±1	49±1	4,3±0,5	7,9±0,7
Grafted-ETFE 19%	0,165±0,005	0,433±0,011	1,84±0,12	3,34±0,08	44±1	33±1	11,5±0,8	11,8±1,0
ETFE-PEM 19%	0,157±0,007	0,437±0,008	1,41±0,21	3,21±0,92	36±1	55±1	3,6±0,3	5,1±0,5

Bảng 2 trình bày giá trị R₃, R₄ tương ứng với các giá trị thời gian sống τ₃, τ₄ tính từ công thức số 3 cùng với giá trị các thể tích V₃, V₄ tương ứng tính từ công thức số 4 của mẫu ETFE, grafted-ETFE, ETFE-PEM với GD = 19%. Các giá trị R₃, R₄ thay đổi theo quy trình tổng hợp mẫu tương tự như τ₃, τ₄ thông qua công thức số 3. Kết quả Bảng 2 cho thấy rằng thể tích cấu trúc rỗng trong pha vô định hình cao gấp 3 đến 5 lần thể tích cấu trúc rỗng trong pha tinh thể. Ngoài ra, thể tích cấu trúc rỗng V₃ giảm mạnh sau khi sulfo hóa phim ghép mạch.

Sự thẩm thấu khí H₂, O₂ qua màng được cho là khuếch tán qua các cấu trúc rỗng có kích thước nano hoặc dưới nano. Sự giảm thể tích cấu trúc rỗng (V₃, V₄) của màng dẫn proton ETFE-PEM so với phim ghép mạch grafted-ETFE và phim ban đầu ETFE sẽ làm hạn chế sự khuếch tán của các khí qua màng. Như đã trình bày trong phần mở đầu, sự khuếch tán H₂, O₂ qua màng có thể dẫn đến sự hình thành H₂O₂, một chất oxy hóa mạnh, có thể dẫn đến làm hỏng màng điện cực polymer. Do đó, sự giảm cấu trúc rỗng của ETFE-PEM rất có lợi về mặt độ bền và ổn định của pin nhiên liệu.

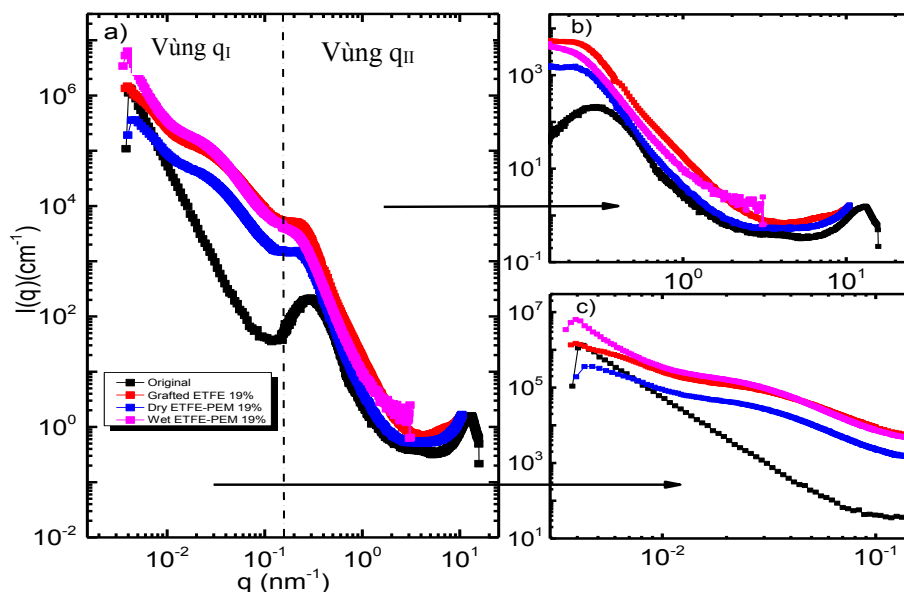
Bảng 2. Giá trị các bán kính R₃, R₄ tương ứng với các giá trị thời gian sống τ₃, τ₄ cùng với giá trị các thể tích V₃, V₄ tương ứng của mẫu ETFE, grafted-ETFE, ETFE-PEM với GD = 19 %

Mẫu	R ₃ (nm)	R ₄ (nm)	V ₃ (nm ³)	V ₄ (nm ³)
ETFE	0,252	0,395	0,067	0,258
Grafted-ETFE 19 %	0,266	0,384	0,078	0,237
ETFE-PEM 19 %	0,218	0,373	0,043	0,217

Hình 2 mô tả đồ thị SAXS của phim ban đầu ETFE, phim ghép mạch grafted-ETFE 19% và các mẫu sau khi sulfo hóa ở trạng thái khô (Dry ETFE-PEM) và trạng thái chứa nước (Wet ETFE-PEM). Dựa vào các đặc điểm thay đổi về độ dốc, dạng đỉnh tán xạ và cường độ tán xạ, đồ thị SAXS được chia thành hai vùng: vùng I có $q_I = 0,0036-0,15 \text{ nm}^{-1}$ (Hình 2c) và vùng II có $q_{II} = 0,15-15 \text{ nm}^{-1}$ (Hình 2b).

Tại vùng II, đồ thị SAXS cho thấy rằng phim ETFE tồn tại đỉnh tán xạ tại vị trí $q_I = 0,285 \text{ nm}^{-1}$ tương đương với độ dài tương quan $d_I = 22,0 \text{ nm}$ (theo định luật Bragg $d=2\pi/q$) có nguồn gốc từ cấu trúc lamellar [7]. Đối với phim grafted-ETFE, vị trí đỉnh tán xạ dịch chuyển về phía q có giá trị thấp hơn ($q_I = 0,241 \text{ nm}^{-1}$) tức là kích thước lamellar tăng lên $d_I = 26,1 \text{ nm}$. Điều đó chứng tỏ rằng styrene đã đi vào bên trong cấu trúc lamellar và làm tăng kích thước hoặc chu kỳ lamellar. Sau khi sulfo hóa phim ghép mạch (tức là màng Dry ETFE-PEM), đỉnh tán xạ cấu trúc lamellar xuất hiện tại

$q_I = 0,229 \text{ nm}^{-1}$ tương ứng với $d_I = 27,4 \text{ nm}$. Kết quả cho thấy rằng d_I của Dry ETFE-PEM tăng 1,3 nm so với phim grafted-ETFE và tăng 4,1 nm so với phim ban đầu ETFE. Như vậy, sau quá trình sulfo hóa các nhóm sunphonic acid cũng định xứ bên trong cấu trúc lamellar nhưng ít tác động đến kích thước của cấu trúc này so với quá trình ghép mạch. Khi màng ở trạng thái chứa nước (Wet ETFE-PEM), đỉnh cấu trúc lamellar xuất hiện tại $q_I = 0,223 \text{ nm}^{-1}$ tương ứng với $d_I = 28,1 \text{ nm}$, tức là chỉ tăng 0,7 nm so với mẫu Dry ETFE-PEM. Kết quả này chứng tỏ rằng tại GD = 19%, có sự hiện diện của các phân tử nước bên trong cấu trúc lamellar nhưng không làm thay đổi đáng kể kích thước của cấu trúc này. Ngoài ra, đồ thị SAXS của grafted-ETFE, Dry và Wet ETFE-PEM cho thấy đỉnh tán xạ có hình dạng thoải hơn (shoulder peak – đỉnh dạng bờ vai) so với mẫu ETFE ban đầu. Điều đó cho thấy rằng quá trình ghép mạch và sulfo hóa đã ảnh hưởng lên sự định hướng cấu trúc lamellar trên toàn thể tích của mẫu.



Hình 2. Đồ thị SAXS của phim ban đầu ETFE, phim ghép mạch grafted-ETFE với GD = 19%, màng sau khi sulfo hóa ở trạng thái khô (Dry ETFE-PEM) và chứa nước (Wet ETFE-PEM) cùng giá trị GD

Tại vùng I, đồ thị SAXS của các mẫu cho thấy sự khác biệt về đỉnh tán xạ và cường độ tán xạ. Đồ thị SAXS mẫu ETFE không cho thấy có sự hiện diện của bất kỳ đỉnh cấu trúc nào trong khi các mẫu còn lại đều xuất hiện hai đỉnh tán xạ có dạng bờ vai. Ngoài ra, cường độ tán xạ của các mẫu có xu hướng thay đổi giống như ở vùng II. Hai đỉnh tán xạ của mẫu grafted-ETFE xuất hiện tại $q_2 = 0,021 \text{ nm}^{-1}$ ($d_2 = 299,2 \text{ nm}$) và $q_3 = 0,0047 \text{ nm}^{-1}$ ($d_3 = 1336,8 \text{ nm}$). Như vậy cấu trúc phim ETFE có sự thay đổi đáng kể tại vùng I sau khi ghép mạch với GD = 19%, một cấu trúc mới hình thành có cấu tạo từ pha vô định hình chứa polystyrene xen kẽ các khối lamellar cơ sở có định hướng. Do đó, ở mức độ ghép mạch GD = 19%, styrene không chỉ đi vào pha vô định hình của lamellar cơ sở mà còn đi vào các vùng khác bên ngoài các lamellar cơ sở. Sự hình thành hai đỉnh tán xạ trên là do khoảng cách tương quan ngắn và dài giữa các khối lamellar tương ứng. Sau đó, vị trí của hai đỉnh tán xạ này có sự dịch chuyển về phía q nhỏ hơn sau quá trình sulfo hóa. Đồ thị SAXS mẫu Dry ETFE-PEM có hai đỉnh tồn tại ở vị trí $q_2 = 0,0196 \text{ nm}^{-1}$ ($d_2 = 320,6 \text{ nm}$) và $q_3 = 0,0044 \text{ nm}^{-1}$ ($d_3 = 1427,9 \text{ nm}$). Kết quả này cho thấy các nhóm sunphonic acid đã đi vào pha vô định hình mới (pha vô định hình giữa các khối lamellar), làm cho kích thước của cấu trúc khối lamellar tăng lên. Vị trí hai đỉnh tán xạ tiếp tục có sự dịch chuyển nhỏ về phía q có giá trị nhỏ hơn khi màng chứa nước. Hai đỉnh tán xạ của mẫu Wet ETFE-PEM xuất hiện tại vị trí $q_2 = 0,0192 \text{ nm}^{-1}$ ($d_2 = 327,2 \text{ nm}$) và $q_3 = 0,0043 \text{ nm}^{-1}$ ($d_3 = 1461,2 \text{ nm}$). Như vậy, kích thước cấu trúc khối lamellar của mẫu Wet ETFE-PEM tại vị trí đỉnh q_3 tăng 33,3 nm so với màng khô Dry ETFE-PEM (tức chỉ tăng 2,3 %) và tăng 6,6 nm (tức tăng 2,1 %) đối với kích thước cấu trúc khối lamellar tại đỉnh ở vị trí q_2 . Tỷ lệ tăng gần như nhau chứng

tỏ styrene và sunphonic acid phân phối đều trong pha vô định hình trên toàn không gian của cấu trúc khối lamellar. Như vậy vùng I thể hiện sự hình thành và biến đổi cấu trúc khối lamellar sau quá trình ghép mạch và sulfo hóa. Sự phân tách pha xảy ra kèm theo sự xuất hiện hai đỉnh tán xạ ở tất cả các đồ thị SAXS ngoại trừ mẫu ETFE ban đầu. Vật liệu ghép mạch styrene, sunphonic acid và nước liên kết với nhau hình thành pha vô định hình mới, làm tăng kích thước khối lamellar và đồng thời gây ra sự thay đổi về cường độ tán xạ ở các mẫu. Ngoài ra pha vô định hình mới này đóng vai trò như những kênh chứa nước và dẫn proton. Vùng II có sự thay đổi giá trị kích thước lamellar cơ sở nhưng chủ yếu do quá trình ghép mạch. Quá trình sulfo hóa hoặc ngâm màng trong nước không làm thay đổi đáng kể cấu trúc lamellar cơ sở.

KẾT LUẬN

Cấu trúc phim ETFE, grafted-ETFE và màng dẫn proton ETFE-PEM được nghiên cứu bằng phổ thời gian sống của bức xạ hủy positron và kỹ thuật tán xạ tia X góc hẹp. Phổ PALS của các mẫu cho thấy có hai thành phần thời gian sống liên quan đến sự hủy của *ortho*-Positronium (o-Ps) tương ứng với sự hủy của positron bên trong cấu trúc rỗng kích thước dưới nano mét định xứ trong pha tinh thể và pha vô định hình. Phổ SAXS của các mẫu cho thấy sự hiện diện của cấu trúc lamellar và khối cấu trúc lamellar. Kích thước của lamellar và khối lamellar có sự thay đổi đáng kể sau quá trình ghép mạch nhưng chỉ thay đổi nhỏ sau quá trình sulfo hóa và màng chứa nước. Sự kết hợp phổ PALS và SAXS đã cung cấp thông tin cấu trúc chi tiết của các mẫu với kích thước trải dài từ vài Å đến μm .

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.04-2015.61.

Study on the structure of polymer electrolyte membrane using small angle X-ray scattering and positron annihilation spectroscopy

- **Tran Duy Tap**
- **Do Duy Khiem**
- **La Ly Nguyen**
University of Science, VNU-HCM
- **Luu Anh Tuyen**
Nuclear Center Ho Chi Minh City

ABSTRACT

The structure of poly(styrenesulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) polymer electrolyte membrane (ETFE-PEM) was investigated by comparison with those of precursor original ETFE film and styrene-grafted films (grafted-ETFE) using positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) and small angle X-ray scattering (SAXS). PALS of these samples indicated that there were two lifetime components, which were assigned to the annihilation of ortho-Positronium (*o*-Ps). The two types of *o*-Ps relate

to the free volume at sub nanoscale locating in the crystalline and amorphous phases. SAXS profiles of these samples indicated the presence of lamellar stacks and lamellar grains. Sizes of lamellar stacks and lamellar grains varied significantly during the grafting process, whereas only change a little bit at sulfonation process and at wet state. A combination of PALS and SAXS allowed us to investigate the structures of ETFE-PEMs with scale ranging from several Ångströms to micrometer.

Keywords: polymer electrolyte membrane, small angle X-ray scattering, positron annihilation

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chemical Review*, 104, 4587–4612 (2004).
- [2]. H. Zhang, P.K. Shen, Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells, *Chemical Review*, 112, 2780–2832 (2012).
- [3]. M.M. Nasef, Radiation-grafted membranes for polymer electrolyte fuel cells: current trends and future directions, *Chemical Review*, 114, 12278–12329 (2014).
- [4]. T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Katsumura, Y. Maekawa, Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE)-based graft-type polymer electrolyte membranes with different ion exchange capacities: Relative humidity dependence for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science*, 447, 19–25 (2013).
- [5]. A. Kusoglu, A.Z. Weber, New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers, *Chemical Review*, 117, 987–1104 (2017).
- [6]. K. Jokela, R. Serimaa, M. Torkkeli, F. Sundholm, T. Kallio, G. Sundholm, Effect of the initial matrix material on the structure of radiation-grafted ion-exchange membranes: Wide-angle and small-angle X-ray scattering studies, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40, 1539–1555 (2002).
- [7]. T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, K. Yoshimura, Y. Oba, M. Ohnuma,

- Y.Katsumura, Y. Maekawa, Hierarchical structure–property relationships in graft-type fluorinated polymer electrolyte membranes using small- and ultrasmall-angle x-ray scattering analysis, *Macromolecules*, 47, 2373–2383 (2014).
- [8]. R.C. McDonald, D.W. Gidley, T. Sanderson, R.S. Vallery, Evidence for depth-dependent structural changes in freeze/thaw-cycled dryNafion® using positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), *Journal of Membrane Science*, 332, 89–92 (2009).
- [9]. H.F.M. Mohamed, Y. Kobayashi, C. S. Kuroda, A. Ohira, Effects of ion exchange on the free volume and oxygen permeation in nafion for fuel cells, *The Journal of Physical Chemistry B*, 113, 2247–2252 (2009).
- [10]. S. Sawada, A. Yabuuchi, M. Maekawa, A. Kawasuso, Y. Maekawa, Location and size of nanoscale free-volume holes in crosslinked- polytetrafluoroethylene-based graft-type polymer electrolyte membranes determined by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Radiation Physics and Chemistry*, 87, 46–52 (2013).