

Điều chế composite “xanh” trên cơ sở imidazole/ nano tinh thể cellulose định hướng ứng dụng trong pin nhiên liệu

Vũ Năng An*, Nguyễn Bảo Tuyết Vy, Lê Phạm Nam Phong, Lê Thị Thu Phương, Lê Thị Ngọc Hoa, Lê Văn Hiếu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp giữa nano tinh thể cellulose và imidazole (CNC/Im) có khả năng dẫn proton trong điều kiện độ ẩm thấp, nhằm hướng đến ứng dụng trong pin nhiên liệu đã được điều chế thành công. Thành phần, cấu trúc và hình thái vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp như phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất nhiệt và độ dẫn proton của vật liệu tổ hợp CNC/Im cũng được phân tích và so sánh với vật liệu CNC thuần. Kết quả phân tích phổ tổng trở điện hóa (EIS) cho thấy giá trị độ dẫn proton của CNC/Im ở độ ẩm tương đối 40%, tại nhiệt độ là 25°C được cải thiện rõ rệt (tăng gấp 6 lần so với vật liệu CNC thuần). Giá trị độ dẫn này phụ thuộc vào chỉ số n , số phân tử imidazole liên kết với các đơn vị glucose theo tỷ lệ mol. Trong nghiên cứu của chúng tôi, chỉ số n được xác định theo một công thức được đề nghị dựa trên kết quả phân tích giản đồ nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC), và thu được giá trị là 1:17. Ngoài ra, kết quả phân tích nhiệt - khối lượng (TGA) cũng cho thấy vật liệu tổ hợp CNC/Im có độ bền nhiệt cao hơn so với CNC. Màng tổ hợp CNC/Im cho thấy có triển vọng lớn để ứng dụng làm màng rắn dẫn proton cho pin nhiên liệu hoạt động trong điều kiện độ ẩm thấp.

Từ khoá: nano tinh thể cellulose, imidazole, độ dẫn proton, pin nhiên liệu

MỞ ĐẦU

Hiện nay, nguồn cung cấp năng lượng chủ yếu cho các nhu cầu thiết yếu của con người đến từ các nguồn nhiên liệu hóa thạch (than đá, dầu mỏ, khí tự nhiên). Tuy nhiên, nhiên liệu hóa thạch là nguồn năng lượng có giới hạn, không có khả năng tái tạo mà lại còn gây ra các vấn đề có hại cho môi trường. Chính vì vậy, việc tìm kiếm các nguồn năng lượng “xanh” để thay thế là cần thiết hơn bao giờ hết. Các nguồn năng lượng tái tạo có nguồn gốc từ nước, gió, mặt trời... là một trong số các ứng viên tiềm năng để thay thế cho năng lượng từ nhiên liệu hóa thạch. Tuy nhiên, nguồn năng lượng này tồn tại một nhược điểm không thể khắc phục được là phụ thuộc nhiều vào sự biến đổi của tự nhiên và điều kiện khí hậu.

Pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi proton (PEMFC) là một thiết bị sử dụng nhiên liệu hydrogen và oxygen để tạo ra điện năng thông qua các phản ứng điện hoá. Hiện nay, PEMFC 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 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 và cắm tay..., góp phần làm giảm mức tiêu thụ nhiên liệu hoá thạch, do đó, làm giảm khí thải CO₂ gây ô nhiễm môi trường¹.

Phản ứng điện hóa trong PEMFC có thể được chia ra làm hai bán phản ứng, mỗi bán phản ứng tương ứng cho mỗi điện cực của pin. Hydrogen sẽ được nạp vào anode và được hấp phụ lên bề mặt của chất xúc tác (platinum), tại đây phân tử hydrogen sẽ phân ly thành các nguyên tử và mỗi nguyên tử sẽ giải phóng một electron về phía điện cực. Tiếp đến, nguyên tử hydrogen này sẽ di chuyển qua dung dịch điện phân dưới dạng ion mang điện tích dương - proton. Cùng lúc đó tại cathode, oxygen được hấp phụ lên bề mặt điện cực và phân ly thành hai nguyên tử oxygen. Mỗi nguyên tử này nhận hai electron, các electron này di chuyển đến cathode bằng một mạch điện được nối bên ngoài, hình thành nên ion oxygen mang điện tích âm. Những proton sau khi di chuyển xuyên màng sẽ phản ứng với những nguyên tử oxygen này hình thành nên phân tử nước².

Bộ phận quan trọng của PEMFC là màng dẫn proton. Hiện nay, các màng dẫn proton dùng trong PEMFC phổ biến là màng Nafion bao gồm mạch chính fluorocarbon kỵ nước và các mạch nhánh chứa các nhóm sulfonic ưa nước. Các màng này có khả năng chịu nhiệt, bền cơ học và dẫn proton tốt¹. Tuy nhiên, màng Nafion chỉ có độ dẫn proton cao trong điều kiện hydrate hóa. Nói một cách khác khả năng dẫn proton của Nafion phụ thuộc rất lớn vào hàm lượng nước

Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Liên hệ

Vũ Năng An, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: vnana@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 03-3-2021
- Ngày chấp nhận: 4-11-2021
- Ngày đăng: 26-12-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i4.1033



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: An V N, Vy N B T, Phong L P N, Phương L T T, Hoa L T N, Hiếu L V. Điều chế composite “xanh” trên cơ sở imidazole/ nano tinh thể cellulose định hướng ứng dụng trong pin nhiên liệu. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1694-1704.

trong màng, điều này gây ra sự giới hạn về nhiệt độ hoạt động của thiết bị, thường chỉ là khoảng 80°C³. Nhiệt độ cao không những làm cho độ dẫn proton của Nafion giảm do quá trình dehydrate hóa, sự khuếch tán khí qua màng cao và độ bền cơ học giảm nhanh do Nafion có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thấp (~110°C)³. Ngoài ra, Nafion còn là loại vật liệu đắt tiền, khó tổng hợp, ảnh hưởng không tốt đến môi trường do các hợp chất forinat và các chất trung gian gây độc xuất hiện trong quá trình tổng hợp¹. Do đó, một nỗ lực lớn trong nghiên cứu PEMFC là tìm ra vật liệu rẻ hơn và “xanh” hơn cho các màng có thể hoạt động trong điều kiện độ ẩm thấp, lý tưởng nhất là trong môi trường khan nước⁴.

Hiện nay, vật liệu tổ hợp trên cơ sở polymer sinh học như cellulose vi khuẩn (BC), cellulose vi tinh thể (MCC), nano tinh thể cellulose (CNC), axit alginic hoặc các dẫn xuất của chitosan với các phân tử dị vòng có chứa nitrogen như imidazole, benzimidazole và pyrazole đang được nghiên cứu rộng rãi⁵⁻⁹. Đây không chỉ là những vật liệu dẫn proton mới thông qua các phân tử dị vòng có chứa nitrogen thay vì các phân tử nước như các màng Nafion truyền thống¹⁰ mà còn có khả năng đáp ứng được hầu hết các yêu cầu của màng dẫn proton. Smolarkiewicz và cộng sự¹¹ đã sử dụng imidazole được pha tạp vào MCC để thu được màng có độ dẫn proton xấp xỉ 2×10^{-4} S/m trong điều kiện khan ở 160°C. Nhóm tác giả cũng đã công bố ảnh hưởng của hàm lượng imidazole pha tạp đến độ dẫn điện của vật liệu. Tuy nhiên, quá trình tạo màng của Smolarkiewicz và cộng sự¹¹ đòi hỏi sử dụng một lượng lớn dung môi chloroform độc hại. Cùng cách tiếp cận này, Tritt - Goc và các cộng sự¹² đã thay thế MCC bằng CNC và gia tăng hàm lượng imidazole dẫn đến thu được giá trị độ dẫn là $2,7 \times 10^{-2}$ S/m ở 140°C. Nhược điểm của công bố này là hỗn hợp giữa CNC và imidazole trước khi tạo màng phải tiến hành cô quay loại bỏ dung môi trong thời gian dài¹². Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu composite CNC/Imidazole (CNC/Im) bằng phương pháp dung dịch đơn giản và thân thiện với môi trường khi sử dụng một lượng ít dung môi hữu cơ độc hại.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Cellulose công nghiệp (CMC) Avicel_PH101 dạng bột, là loại tinh khiết (~100%) sử dụng trong sắc ký, có kích thước hạt ~50 μm được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Imidazole (C₃H₄N₂, 99,5%) là chất rắn, màu vàng nhạt, được cung cấp từ hãng Merck-Đức. Axit sulfuric (H₂SO₄, 98%) và chloroform (CH₂Cl, 99,5%) là hóa chất thương mại có xuất xứ Trung Quốc. Quy

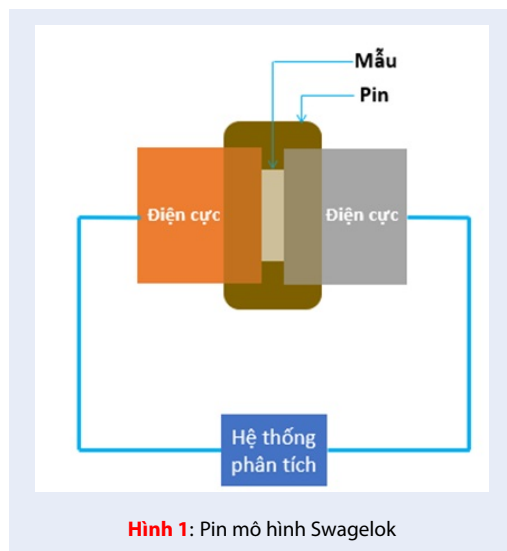
trình chế tạo vật liệu đều sử dụng nước khử ion (DI) và tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần phải tinh chế lại.

Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được phân tích trên máy quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức) trong vùng số sóng từ 4000 đến 400 cm⁻¹ với độ phân giải là 4 cm⁻¹. Các mẫu được phân tích theo phương pháp ép viên với KBr theo tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100 ở lực nén 250 kN. Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu trong nghiên cứu này được xác định thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được phân tích với góc 2θ từ 10° đến 80° và bước chuyển 0,02°/phút trên máy D2 PHASER (Bruker, Đức). Hình thái bề mặt vật liệu được phân tích bằng ảnh SEM, trên thiết bị QUANTA 650 với thế gia tốc 20 kV. Tính chất nhiệt của mẫu được phân tích thông qua đường cong phân tích nhiệt khối lượng (TGA). Giản đồ TGA được phân tích trên máy TGA Q500 (Mỹ), mẫu được khảo sát từ nhiệt độ phòng đến 800°C trong môi trường nitrogen. Nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC, TA Q100, Mỹ) được sử dụng để nghiên cứu nhiệt độ chuyển thủy tinh (T_g), kết tinh lạnh và nhiệt độ nóng chảy của các mẫu. Mẫu phân tích được khảo sát từ nhiệt độ phòng đến 290°C trong môi trường nitrogen. Đặc tính điện hóa của vật liệu được nghiên cứu bằng phổ tổng trở điện hóa (EIS), trên hệ thống đo điện hóa đa năng Biologic VSP3B-5. Trước khi tiến hành khảo sát, các mẫu có dạng đĩa tròn với đường kính 10,0 mm, được đặt trong môi trường có độ ẩm bão hòa 40% trong 24 giờ. Sau đó, mẫu được lấy ra và ép giữa hai điện cực góp bằng đồng trong pin mô hình Swagelok (Hình 1) và tiến hành phân tích. Pin mô hình được lắp ráp trong điều kiện không khí bình thường và được ổn định ở nhiệt độ 25°C trong ít nhất 30 phút sau đó tiến hành phép đo EIS bằng cách áp vào 2 đầu điện cực một thế xoay chiều có biên độ 20 mV và tần số được kiểm soát từ 1 MHz đến 10 mHz¹³⁻¹⁵. Số liệu EIS nhận được từ thực nghiệm được xử lý bằng phương pháp trùng khớp trên phần mềm EC-Lab để xác định các phần tử của mạch tương đương.

Quy trình tổng hợp CNC từ nguồn CMC ban đầu

Cellulose công nghiệp (CMC) được thủy phân với dung dịch axit H₂SO₄ 50% như quy trình thể hiện trên Hình 2. Cụ thể, 6 g CMC được cho vào bình cầu ba cổ có lắp khuấy cơ và đặt trong bể nước nhằm ổn định nhiệt. Sau đó, bật máy khuấy cơ và nhỏ giọt thật chậm 90 mL dung dịch H₂SO₄ 50% (CMC:H₂SO₄ = 1:15 w/v) vào bình phản ứng. Sau 30 phút, khi lượng



axit đã cho hết vào bình, tắt khuấy cơ và để hệ ổn định trong 5 phút. Tiếp đến, hệ được chuyển vào bể điều nhiệt ở 45°C và tiếp tục khuấy trong 1 giờ. Kết thúc thời gian phản ứng, 500 mL nước DI được cho vào bình để kết thúc quá trình thủy phân. Dung dịch sau đó được đem đi ly tâm nhiều lần với nước DI với tốc độ 4000 vòng/phút, trong 10 phút cho đến khi giá trị pH=7. Phần rắn dưới đáy ống ly tâm được đem sấy khô thu được CNC.

Tổng hợp CNC pha tạp với Imidazole

Quá trình tổng hợp CNC pha tạp với imidazole được miêu tả như trên Hình 3. Đầu tiên, 0,5 g CNC được cho phân tán trong 50 mL nước DI và đánh siêu âm trong 30 phút. Huyền phù sau đó được khuấy từ trong 2 giờ. Song song với quá trình này, 2 g imidazole được hòa tan trong 20 mL nước DI tạo dung dịch trong suốt. Dung dịch imidazole được cho vào huyền phù CNC và khuấy từ trong 2 giờ, tiếp theo 10 mL chloroform (CH₃Cl) được cho vào dung dịch trên và khuấy từ tiếp trong 5 phút. Cuối cùng, hệ huyền phù được đem đi lọc chân không trên màng lọc PTFE đường kính 47 mm. Sản phẩm thu được (CNC/Im) trên màng lọc PTFE có dạng tấm, được đem ép gia nhiệt ở 110°C trong 150 phút. Sau đó, màng CNC/Im được tách ra khỏi màng lọc PTFE và được cắt thành dạng đĩa tròn với đường kính 10,0 mm.

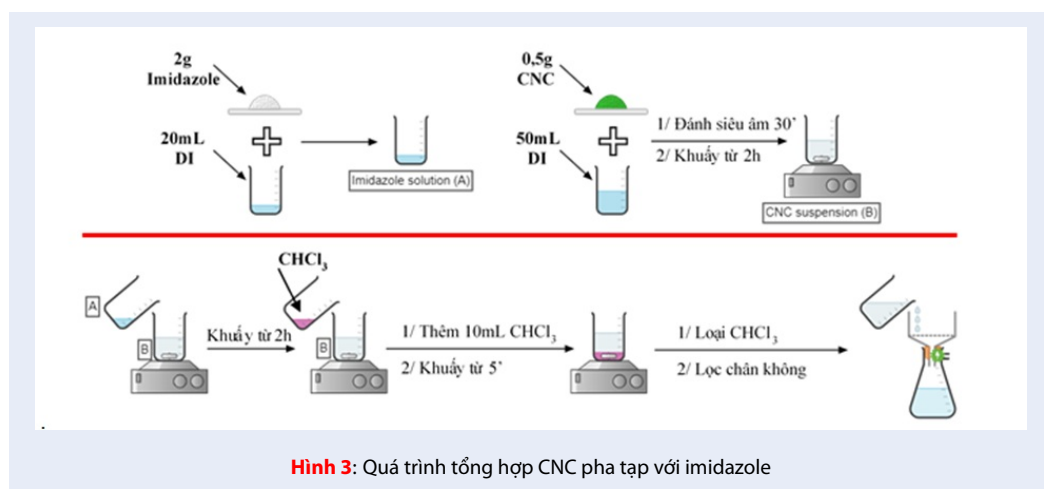
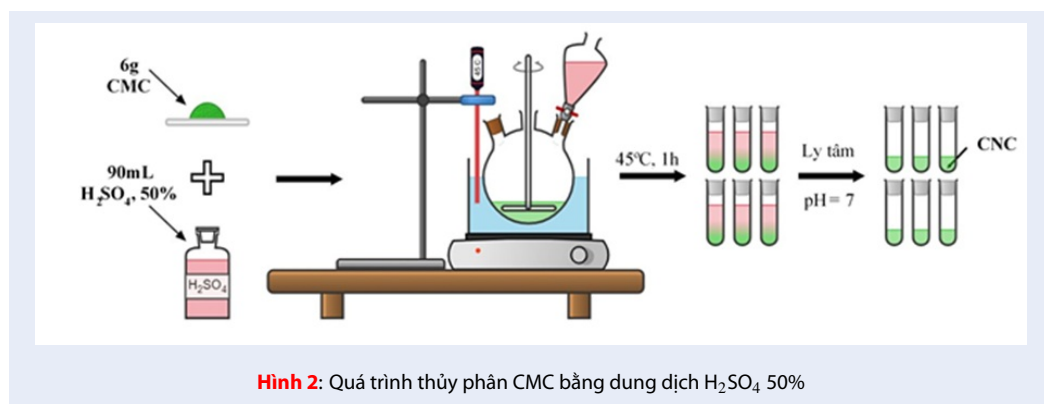
KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier - FT-IR

Phổ FT-IR của cả hai mẫu CMC và CNC trên Hình 4 đều có các mũi tín hiệu gần như trùng với nhau, điều này có thể được lý giải bằng việc sử dụng nguồn

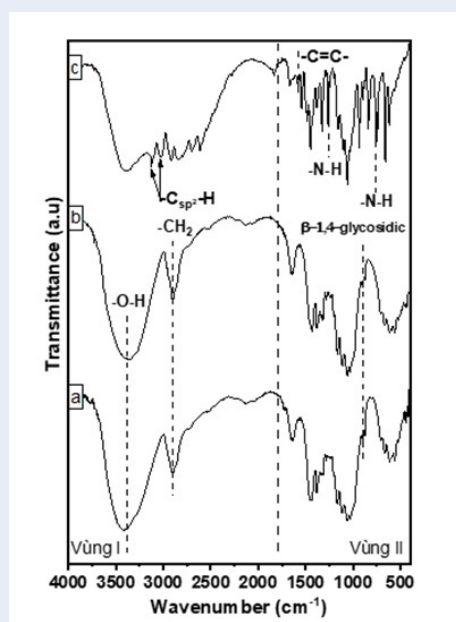
vật liệu ban đầu. Cellulose sau khi đã được nhà sản xuất tinh chế với hàm lượng cellulose cao nên các thành phần khác như hemicellulose, lignin và pectin đã được loại bỏ. Kết hợp Hình 4 và Bảng 1 có thể chia phổ FT-IR thành hai vùng là vùng có số sóng cao 3500 - 2800 cm⁻¹ (vùng I) và vùng có số sóng thấp 1800 - 400 cm⁻¹ (vùng II).

Tại vùng I, cả hai mẫu đều cho tín hiệu mũi bầu tại vùng 3500 - 3300 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm O-H, mũi bầu cũng chứng minh được các nhóm O-H trên bề mặt cellulose có mật độ dày đặc đã tạo được các liên kết hydrogen nội và liên phân tử¹⁶. Tuy nhiên, vị trí mũi bầu của CNC (Hình 4b) lại bị lệch so với CMC (Hình 4a) một khoảng 70 cm⁻¹ về vùng có số sóng thấp hơn. Điều này chứng minh được rằng trong quá trình thủy phân, axit sulfuric đã loại bỏ được một phần vô định hình trong cấu trúc của cellulose nên số lượng nhóm OH cũng giảm theo làm cho mũi tín hiệu bị dịch chuyển. Ngoài ra, phổ FT-IR cũng quan sát thấy mũi hấp thụ tại 2900 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết C-H trong nhóm -CH₂¹⁷. Tại vùng II, mũi hấp thụ tại vị trí 1640 cm⁻¹ là dao động biến dạng của liên kết O-H của hơi nước có trong mẫu. Trong cấu trúc vòng polysaccharide thì dao động cắt kéo của nhóm -CH₂ và dao động biến dạng của liên kết C-H xuất hiện ở vị trí 1430 cm⁻¹ và 1375 cm⁻¹. Ngoài ra, dao động kéo giãn của liên kết C-C và liên kết C-O-C của vòng pyranose cũng xuất hiện tại 1161 cm⁻¹ và 1110 cm⁻¹¹⁷. Liên kết β-1,4-glycosidic là một trong những liên kết điển hình nhất của cellulose và có tín hiệu xuất hiện tại vị trí 898 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động lắc của liên kết C-H¹⁸. Phổ FT-IR của CNC/Im (Hình 4c) cho thấy sự hiện diện của các phân tử imidazole trên cellulose sau quá trình pha tạp. Phân tử imidazole có chứa amine bậc hai, về lý thuyết dao động của liên kết này sẽ xuất hiện ở dạng mũi đơn, hình dạng mũi nhọn và xuất hiện trong vùng có số sóng từ 3500 - 3310 cm⁻¹¹⁹. Tuy nhiên, do có sự xuất hiện của nhóm OH và sự hình thành liên kết hydrogen giữa các nhóm chức (hydroxyl và amine) với nhau nên mũi tín hiệu của liên kết N-H đã bị che lấp. Thay vào đó mũi tín hiệu xuất hiện trong vùng có số sóng 3500 - 3100 cm⁻¹. Biến dạng trong và ngoài mặt phẳng của liên kết N-H xuất hiện lần lượt tại 1264 cm⁻¹ và 840 cm⁻¹. Các mũi tín hiệu tại 3124 cm⁻¹ và 3026 cm⁻¹ là dao động kéo giãn của liên kết C-H ứng với carbon lai hóa sp² trong cấu trúc của imidazole¹⁹. Ngoài ra, các mũi tín hiệu trên trong vùng 2950-2800 cm⁻¹ cũng đặc trưng cho liên kết của cả hai thành phần. Tại vùng số sóng thấp, dao động biến dạng trong mặt phẳng của C-H đặc trưng tại 1262 cm⁻¹ và 1147 cm⁻¹. Dao động biến dạng

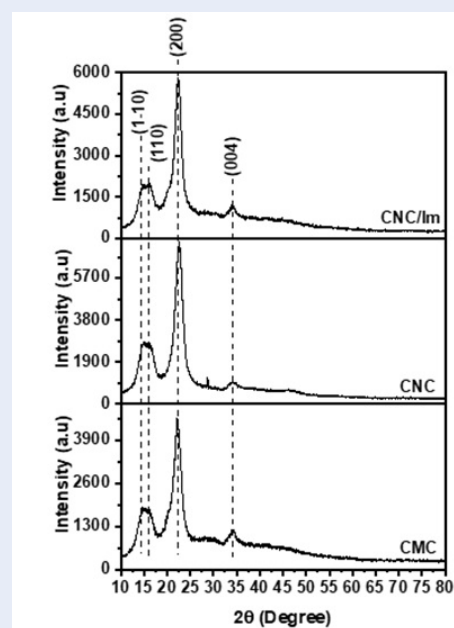


Bảng 1: Các dao động đặc trưng của CNC²⁰

Số sóng (cm ⁻¹)	Liên kết	Loại dao động
3500 – 3300	O–H	Kéo dẫn
2900	C–H	Kéo dẫn đồng pha
1640	O–H	Biến dạng
1430	C–H	Biến dạng (cắt kéo)
1375	C–H _{vong}	Biến dạng
1161	C–C _{vong}	Kéo dẫn
1110	C–O–C	Kéo dẫn
898	β–1,4–glycosidic	Biến dạng (lắc)



Hình 4: Phổ FT-IR của (a) CMC, (b) CNC và (c) CNC/Im



Hình 5: Giảm đồ XRD của CMC, CNC và CNC/Im

ngoài mặt phẳng sẽ xuất hiện tại số sóng 936 cm^{-1} và 757 cm^{-1} ¹⁹.

Kết quả phổ FT-IR của CNC/Im cũng xác nhận dao động của liên kết C=C và C-N thông qua mũi hấp thụ tại 1577 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của liên kết C=C và các mũi hấp thụ trong vùng $1500 - 1320\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động của liên kết C-N. Biến dạng trong mặt phẳng của imidazole làm xuất hiện các mũi tín hiệu trong vùng $900 - 800\text{ cm}^{-1}$, đây cũng là vùng liên quan đến dao động của liên kết β -1,4-glycosidic của cellulose. Ngoài ra, biến dạng ngoài mặt phẳng của vòng imidazole cũng làm xuất hiện các mũi hấp thụ trong vùng $700 - 600\text{ cm}^{-1}$ ¹⁹.

Giảm đồ nhiễu xạ tia X – XRD

Giảm đồ XRD của CMC trước và sau khi thủy phân với dung dịch H_2SO_4 50% được thể hiện trên Hình 5, cả hai mẫu đều thể hiện các đỉnh kết tinh tại các vị trí 2θ lần lượt là $14,8^\circ$; $16,2^\circ$; $22,5^\circ$ và $34,0^\circ$ ứng với các mặt mạng (1 0), (110), (200) và (004) ^{15,21}.

Sau khi thủy phân, các đỉnh nhiễu xạ của CNC có cường độ tăng hơn so với CMC. Bản chất của CMC là một polymer bán kết tinh, với các vùng vô định hình (cấu trúc lỏng lẻo) và vùng tinh thể (cấu trúc cứng chắc) đan xen nhau. Trong quá trình thủy phân, các ion hydronium của axit mạnh sẽ tấn công vào vùng vô định hình, làm cắt đứt các liên kết β -glycoside và loại bỏ các vùng này, chỉ để lại những vùng có độ kết tinh cao. Như vậy, sau phản ứng thủy phân, các phân

tử axit đã loại bỏ bớt vùng vô định hình có trong cấu trúc của CMC. Điều này làm cho hàm lượng pha tinh thể tăng lên, do đó đỉnh nhiễu xạ của CNC có cường độ tăng hơn so với CMC ^{16,22}.

Độ kết tinh (hay chỉ số kết tinh – CI) được xác định thông qua giảm đồ XRD bằng công thức Segal (1) ²³:

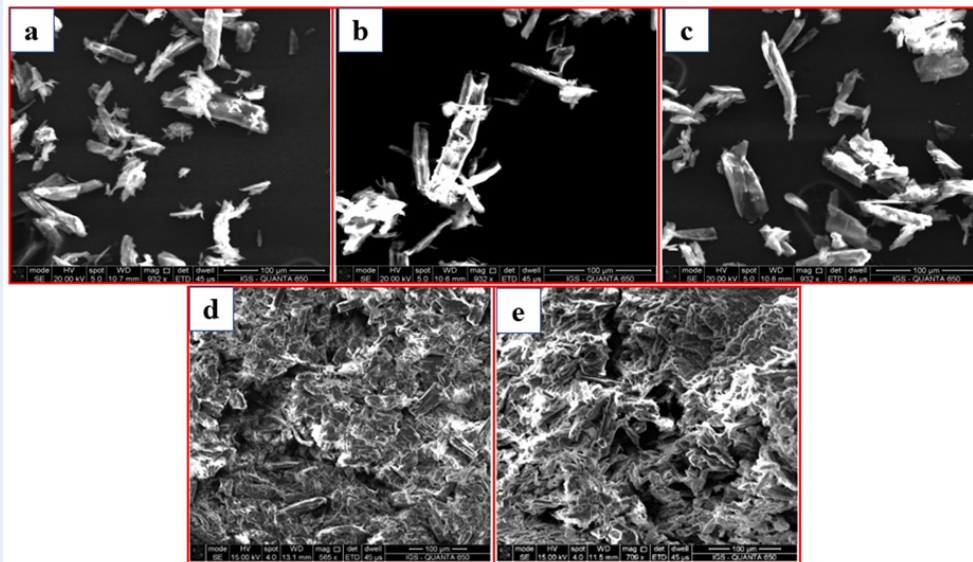
$$CI(\%) = \frac{I_{ac} - I_{am}}{I_{ac}} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó I_{ac} là giá trị cường độ tại đỉnh của mặt mạng (200) và I_{am} là giá trị có cường độ thấp nhất ở giữa hai mặt mạng (110) và (200).

Theo đó, giá trị độ kết tinh xác định được đối với CMC và CNC là 76,63% và 82,55%. Sau quá trình pha tạp với imidazole, giảm đồ XRD của CNC/Im trên Hình 5 không có sự xuất hiện đỉnh tín hiệu mới nào, giá trị độ kết tinh của hai mẫu CNC trước và sau khi pha tạp với imidazole được xác định là 82,55% và 82,95%. Điều này cho thấy imidazole không tạo thành cấu trúc kết tinh khi pha tạp vào CNC và độ kết tinh của CNC gần như không thay đổi ^{4,15}.

Kính hiển vi điện tử quét – SEM

Kết quả ảnh SEM cho thấy hình thái và kích thước của CNC (Hình 6a, Hình 6b và Hình 6c) sau khi thủy phân có sự không đồng đều. Điều này có thể được giải thích rằng trong quá trình thủy phân, axit sulfuric không chỉ tấn công vào vùng vô định hình có cấu trúc lỏng lẻo của CMC mà còn tấn công vào cả vùng tinh thể,



Hình 6: Ảnh SEM của (a, b, c) CNC và (d, e) CNC/Im

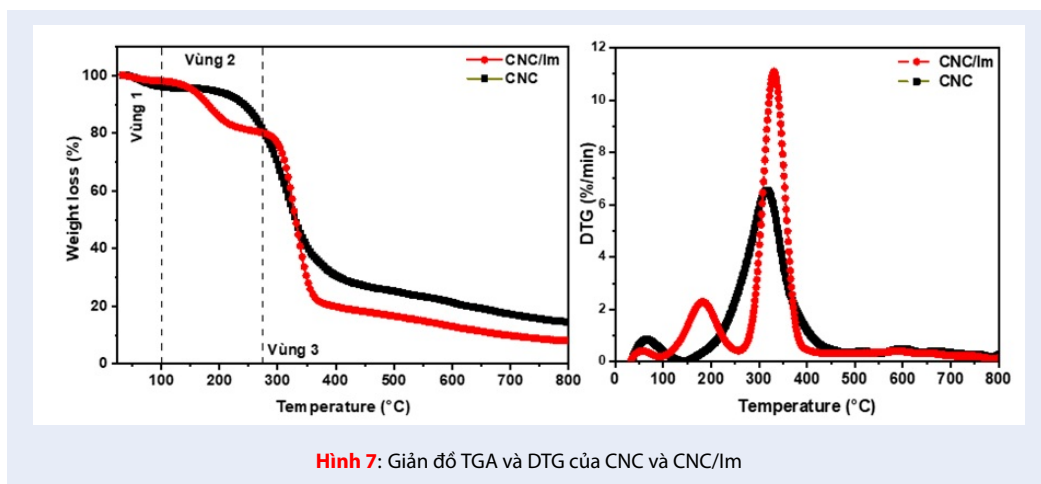
dẫn đến việc phá vỡ các cấu trúc tinh thể lớn và hình thành nên những vùng tinh thể nhỏ hơn. Ảnh SEM của CNC/Im (Hình 6d và Hình 6e) cho kết quả phù hợp với nhận định từ giản đồ XRD, quá trình pha tạp imidazole lên CNC không làm thay đổi cấu trúc cũng như hình thái của CNC. Quá trình lọc chân không để tạo mẫu làm cho các bó sợi nằm sát lại với nhau và tạo thành từng “màng” CNC. Theo những nghiên cứu gần đây^{9,24,25}, sự hình thành những “màng” này trong cấu trúc sẽ giúp quá trình dẫn proton trong màng xảy ra thuận lợi.

Giản đồ nhiệt khối lượng – TGA

Giản đồ TGA của quá trình phân hủy nhiệt của CNC và CNC/Im được thể hiện trên Hình 7. Vật liệu CNC có hai vùng mất khối lượng chính. Vùng thứ nhất, bắt đầu từ nhiệt độ phòng (25°C) đến khoảng 130°C đây là vùng mất khối lượng của các hợp chất dễ bay hơi, đặc biệt là hơi ẩm có trong mẫu vì cellulose có chứa các nhóm chức phân cực nên dễ dàng tạo liên kết hydrogen với các phân tử nước trong môi trường. Vùng thứ hai, là giai đoạn trượt lên nhau của các chuỗi cellulose diễn ra trong vùng nhiệt độ từ 130°C đến 250°C. Vùng thứ ba diễn ra quá trình phân hủy các nhóm chức có trên mạch chính của CNC trong khoảng 250°C đến 450°C. Giải thích cho việc độ dốc của giản đồ trong vùng nhiệt độ trên rất cao là vì trên mạch CNC có nhiều nhóm OH, vì vậy việc phân hủy đồng loạt các nhóm chức trong một vùng nhiệt độ nhỏ làm cho độ dốc của giản đồ trong vùng này rất lớn. Sau khi

phân hủy các nhóm chức, quá trình phân hủy cellulose chuyển sang giai đoạn thứ tư. Giai đoạn này các chuỗi cellulose sẽ phân hủy thành các hợp chất dễ bay hơi, đồng thời với quá trình graphite hóa trong môi trường khí trơ dưới tác dụng của nhiệt độ cao được diễn ra. Hiện tượng này làm độ dốc của giản đồ trong vùng này khá thấp và gần như không xuất hiện mũi tín hiệu trên đường DTG, ở 800°C lượng than rắn còn lại khoảng 14,5%.

Giản đồ TGA của mẫu CNC/Im có ba vùng mất khối lượng chính. Vùng thứ nhất là quá trình bay hơi nước có trong mẫu xảy ra trong vùng nhiệt độ từ 25°C đến 100°C với độ mất khối lượng tương ứng là 2% (so với 4,5% của mẫu CNC thuần). Điều này được giải thích là do việc pha tạp imidazole vào CNC đã góp phần tăng số lượng nhóm chức phân cực làm cho mật độ phân bố liên kết hydrogen liên phân tử giữa CNC/Im và phân tử nước chặt chẽ hơn nên ở vùng nhiệt độ thấp lượng nước giải hấp ra khỏi mẫu thấp hơn so với CNC thuần. Vùng thứ hai, diễn ra trong khoảng 100°C - 270°C, nhiệt độ cao đã làm gián đoạn mạng lưới liên kết hydrogen liên phân tử nên sự mất khối lượng ở vùng này là do quá trình bay hơi của các phân tử nước tạo liên kết mạnh trong cấu trúc. Đồng thời, tại nhiệt độ trên cũng xảy ra sự thất thoát một phần imidazole có trong mẫu¹¹. Quá trình phân hủy các nhóm chức trên mạch của CNC xảy ra tại vùng thứ ba, đối với mẫu CNC/Im nhiệt độ bắt đầu cho quá trình này có giá trị cao hơn so với mẫu CNC thuần, hiện tượng này phù hợp với kết quả đã được công bố trước



Bảng 2: Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_o), nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}), độ mất khối lượng (W_L) tương ứng của các mẫu xác định thông qua giải đồ TGA

	Mẫu	CNC	CNC/Im
Vùng 1	Giá trị		
	T_o (°C)	34,00	34,00
	T_{max} (°C)	67,10	45,42
Vùng 2+3	W_L (%)	4,38	1,88
	T_o (°C)	150,00	126,03
	T_{max} (°C)	315,85	182,02
Vùng 4	W_L (%)	81,16	19,01
	T_o (°C)	–	250,05
	T_{max} (°C)	–	330,70
	W_L (%)	–	73,10
	Lượng than còn lại (%)	14,46	6,01

đây¹¹. Kết quả phân tích TGA của hai mẫu được liệt kê chi tiết trong Bảng 2.

Giải đồ nhiệt lượng kế quét vi sai – DSC

Giải đồ DSC của CNC và CNC/Im được thể hiện trên Hình 8. CNC/Im xuất hiện một mũi thu nhiệt trong vùng nhiệt độ từ 100°C đến 115°C với giá trị enthalpy ghi nhận được trong quá trình này là 5 J/g, tương ứng với quá trình thoát ẩm của mẫu. Mũi thu nhiệt tiếp theo của CNC/Im có giá trị 4,8 mW/mg xuất hiện trong khoảng 173°C đến 177°C, đây được cho là sự bay hơi của các phân tử nước nằm sâu trong cấu trúc tinh thể của CNC, có liên kết liên phân tử mạnh, nên cần một nguồn năng lượng lớn (nhiệt độ cao) để có thể phá vỡ liên kết và thoát ra khỏi cấu trúc của CNC. Quá trình này diễn ra đồng loạt trong phạm vi nhiệt độ khá thấp (khoảng 20°C) so với quá trình tương tự

diễn ra trong cấu trúc của CNC thuần, giá trị enthalpy ghi nhận cho quá trình này là 100 J/g và 80 J/g ứng với các mẫu CNC và CNC/Im. Vùng thứ ba là quá trình thất thoát imidazole trong CNC/Im và ghi nhận giá trị cực đại của quá trình ở 230°C với giá trị enthalpy là 21 J/g. Kết quả này phù hợp với các công bố trước đây¹⁰⁻¹².

Một yếu tố ảnh hưởng đến độ dẫn proton của vật liệu CNC pha tạp với imidazole là số phân tử imidazole liên kết với các đơn vị glucose theo tỷ lệ mol – n – chỉ số trên càng nhỏ đồng nghĩa với việc độ dẫn sẽ càng cao. Kết luận trên được khẳng định thông qua các công trình nghiên cứu của Smolarkiewicz và các cộng sự¹³ hay Tritt-Goc và các cộng sự^{12,26}. Trong các công trình nghiên cứu mình, các tác giả sử dụng phương pháp phân tích nguyên tố nhằm xác định hàm lượng nitrogen có trong toàn khối vật liệu từ đó xác

định được chỉ số n . Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng giản đồ DSC mà cụ thể là mũi thất thoát imidazole trong vùng nhiệt độ từ 200 – 250°C để xác định chỉ số trên.

Như chúng ta đã biết, enthalpy của quá trình chuyển pha trong phân tích DSC sẽ tỷ lệ với số mol của hợp chất²⁷ và được xác định từ phương trình (2):

$$\Delta H = \frac{\Delta H^o \times m}{M} \quad (2)$$

Trong đó, m (g) là khối lượng của mẫu phân tích; M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) là khối lượng mol và ΔH^o ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) là enthalpy của một mol hợp chất xảy ra trong quá trình chuyển pha. Vì vậy, enthalpy của Im và CNC/Im dựa theo kết quả phân tích DSC được tính toán theo các phương trình (3) và (4):

$$\Delta H_{Im} = \frac{\Delta H_{Im}^o \times m_{Im}}{M_{Im}} \quad (3)$$

$$\Delta H_{CNC/Im} = \frac{(\Delta H_{CNC}^o + \Delta H_{Im}^o) \times m_{CNC/Im}}{(M_{CNC} + M_{Im})} \quad (4)$$

Kết quả DSC của CNC không có tín hiệu nào xuất hiện trong vùng nhiệt độ từ 220°C đến 260°C. Điều này cho thấy CNC không xảy ra bất kỳ sự thay đổi nào trong khoảng nhiệt độ này. Thêm nữa, khối lượng của CNC và CNC/Im được chúng tôi sử dụng bằng nhau khi phân tích DSC. Do đó $m_{CNC/Im}$ sẽ bằng với m_{Im} và $\Delta H_{CNC}^o = 0$. Vì vậy, từ phương trình (3) và (4), giá trị của n được tính toán cụ thể như phương trình (5):

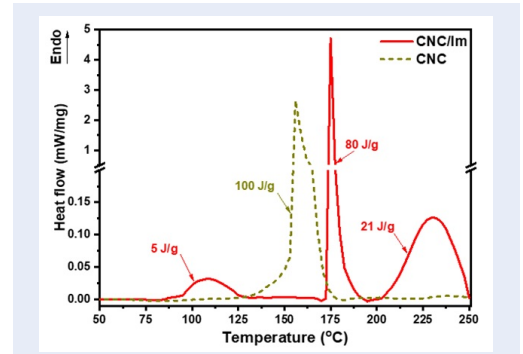
$$\frac{\Delta H_{CNC/Im}}{\Delta H_{Im}} = \frac{M_{Im}}{M_{CNC} + M_{Im}} = \frac{840}{2,38n + 1} \quad (5)$$

Trong đó, khối lượng mol của Im và CNC/Im lần lượt là 68 và $(68 + 162n)$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. ΔH_{Im} là nhiệt hóa hơi của imidazole trong vùng nhiệt độ từ 200 - 250°C và có giá trị là 57,12 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, hay 840 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ²⁷. Chỉ số n đặc trưng cho số đơn vị glucose liên kết với một phân tử imidazole theo tỷ lệ mol. Dựa vào kết quả DSC, giá trị n tính được là 17, vậy trung bình theo tỷ lệ mol thì cứ mỗi 17 vòng glucose sẽ xuất hiện một phân tử imidazole.

Tổng trở điện hóa – EIS

Thông thường đường cong dạng Cole – Cole được sử dụng để xác định các thông số vật lý trong một hệ điện hóa. Đồ thị ghi nhận được có dạng hình bán nguyệt nằm trong hệ trục tọa độ $Z'Z''$ với tâm của hình bán nguyệt gần với trục x (trục Z'). Các giá trị ghi nhận được mô phỏng bằng phương trình Cole (6), có dạng như sau:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{R_{dc}}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (6)$$



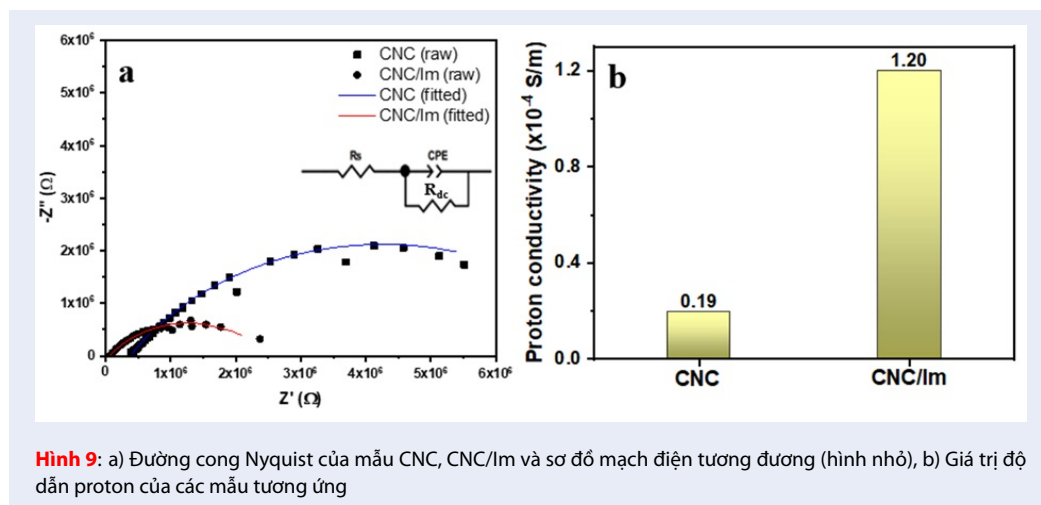
Hình 8: Giản đồ DSC của CNC và CNC/Im

Trong đó: $Z^*(\omega)$ là giá trị tổng trở ghi nhận theo sự thay đổi của tần số góc " ω " (với $\omega = 2\pi f$, " f " là tần số phát ra từ máy đo) và xác định dưới dạng số phức. $Z'(\omega)$ và $Z''(\omega)$ ứng với phần thực và phần ảo của $Z^*(\omega)$, " R_{dc} " là điện trở của sự dẫn ion, bao gồm sự di chuyển của ion bên trong cấu trúc màng vật liệu và tích lũy ion trên hai bề mặt của màng, " τ " hằng số thời điểm đặc trưng của từng vật liệu, " α " hằng số mũ thực nghiệm (có giá trị trong khoảng $0 < \alpha \leq 1$) và $I = (-1)^{1/2}$. Phương trình (6) dùng để mô phỏng giá trị phần thực và phần ảo trong phổ nghiệm, cũng như xác định các thông số trong phương trình Cole (kể cả giá trị " R_{dc} "). Khi có các thông số về kích thước của mẫu (diện tích bề mặt – " A ", độ dày mẫu – " d ") độ dẫn của mẫu được xác định bằng công thức (7) như sau¹¹:

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{A \times R_{dc}} \quad (7)$$

Các đường cong Nyquist ghi nhận được trong quá trình đo tổng trở được cho trên Hình 9a. Giá trị " R_{dc} " được xác định tại giao điểm của đường cong Nyquist với trục thực (trục Z') ở vùng tần số thấp^{14,28,29}. Theo đó là giá trị độ dẫn được tính theo công thức (7) và được thể hiện trên Hình 9b.

Đối với mẫu CNC thuần giá trị độ dẫn ghi nhận được là $0,19 \times 10^{-4}$ S/m tại 25°C và giá trị này đối với mẫu CNC/Im là $1,20 \times 10^{-4}$ S/m (cao hơn khoảng 6 lần) chứng minh hiệu quả của quá trình pha tạp imidazole lên CNC. Kết quả trên phù hợp với các công bố của Tritt-Goc và các cộng sự^{12,25}. Tuy nhiên trong các công bố này, nhóm tác giả cũng đã kết luận rằng sau khi pha tạp với imidazole thì độ dẫn của mẫu tăng hơn 10^5 lần so với mẫu CNC thuần. Điều này được giải thích là do mật độ imidazole trong mẫu của nhóm tác giả rất cao ($n \approx 1,7$) trong khi chỉ số trên ứng với nghiên cứu này là $n \approx 17$ (được xác định từ giản đồ DSC). Tuy nhiên, việc khảo sát giá trị độ dẫn tại 25°C



chỉ mang giá trị tham khảo, để có thể xác định chính xác vai trò của imidazole cũng như cơ chế dẫn proton trong vật liệu thì mẫu cần được tiếp tục khảo sát ở vùng nhiệt độ cao hơn, ít nhất là trên 80°C.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, CNC được tổng hợp bằng cách thủy phân CMC với dung dịch axit H₂SO₄ 50%, từ đó tổng hợp nên vật liệu tổ hợp giữa CNC và imidazole (CNC/Im). Sản phẩm cuối cùng thu được ở dạng màng nhờ vào quá trình lọc chân không. Màng tổ hợp CNC/Im tạo thành cho thấy tương tác liên diện giữa hai pha khá tốt, thông qua phân tích ảnh SEM. Ngoài ra, phân tích TGA và DSC cho thấy vật liệu CNC/Im có độ bền nhiệt tốt hơn vật liệu CNC ban đầu. Kết quả phân tích phổ tổng trở điện hóa cho thấy giá trị độ dẫn proton của vật liệu tổ hợp CNC/Im ($1,2 \times 10^{-4}$ S/m) tăng gấp 6 lần so với vật liệu CNC thuần ($0,19 \times 10^{-4}$ S/m) và giá trị này phụ thuộc chỉ số n, biểu thị số vòng glucose trên chuỗi cellulose tương tác với một phân tử imidazole theo tỷ lệ mol. Từ kết quả phân tích DSC, chúng tôi cũng đã đề nghị công thức và xác định được chỉ số n là 17. Màng tổ hợp CNC/Im cho thấy có triển vọng lớn để ứng dụng làm màng rắn dẫn proton cho pin nhiên liệu hoạt động trong điều kiện độ ẩm thấp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số “562-2018-18-01”. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm Hoá lý Ứng dụng, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG HCM đã hỗ trợ phân tích phổ tổng trở điện hóa (EIS) trong suốt quá trình nghiên cứu.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

CNC: Nano tinh thể cellulose
 DSC: Phân tích nhiệt lượng kế quét vi sai
 EIS: Phổ tổng trở điện hóa
 FT-IR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
 SEM: Ảnh hiển vi điện tử quét
 TGA: Phân tích nhiệt – khối lượng
 XRD: Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Phạm Nam Phong, Lê Thị Thu Phương, Nguyễn Bảo Tuyết Vy: thực nghiệm
 Vũ Năng An, Lê Thị Ngọc Hoa, Lê Văn Hiếu: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kusoglu A, Weber AZ. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chemical Reviews*. 2017;117(3):987-1104; PMID: 28112903. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>.
2. Breeze P. Chapter 4 - The Proton Exchange Membrane Fuel Cell. In: Breeze P, editor. *Fuel Cells*: Academic Press; 2017. p. 33-43; Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101039-6.00004-2>.
3. Karimi MB, Mohammadi F, Hooshyari K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(54):28919-38; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.096>.
4. Smolarkiewicz I, Rachocki A, Pogorzelec-Glasser K, Pankiewicz R, Ławniczak P, Łapiński A, et al. Proton-conducting microcrystalline cellulose doped with imidazole. Thermal and electrical properties. *Electrochimica Acta*. 2015;155:38-44; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.205>.

5. Bielejewski M, Pinto-Salazar M, Lindner Lu, Pankiewicz Ra, Buntkowsky G, Tritt-Goc J. Dynamics and Proton Transport in Imidazole-Doped Nanocrystalline Cellulose Revealed by High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124(35):18886-93; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04905>.
6. Vilela C, Silva ACQ, Domingues EM, Gonçalves G, Martins MA, Figueiredo FML, et al. Conductive polysaccharides-based proton-exchange membranes for fuel cell applications: The case of bacterial cellulose and fucoidan. *Carbohydrate Polymers*. 2019;115604; PMID: 31887959. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115604>.
7. Li P, Wu W, Liu J, Shi B, Du Y, Li Y, et al. Investigating the nanostructures and proton transfer properties of Nafion-GO hybrid membranes. *Journal of Membrane Science*. 2018;555:327-36; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.066>.
8. Etuk SS, Lawan I, Zhou W, Jiang Y, Zhang Q, Wei X, et al. Synthesis and characterization of triazole based sulfonated nanocrystalline cellulose proton conductor. *Cellulose*. 2020;27(6):3197-209; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-02981-6>.
9. Jankowska IA, Pogorzelec-Glaser K, Ławniczak P, Matczak M, Pankiewicz R. New liquid-free proton conductive nanocomposite based on imidazole-functionalized cellulose nanofibers. *Cellulose*. 2020; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03588-7>.
10. Bielejewski M, Lindner Ł, Pankiewicz R, Tritt-Goc J. The kinetics of thermal processes in imidazole-doped nanocrystalline cellulose solid proton conductor. *Cellulose*. 2020;27(4):1989-2001; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02898-9>.
11. Smolarkiewicz I, Rachocki A, Pogorzelec-Glaser K, Pankiewicz R, Ławniczak P, Łapiński A, et al. Proton-conducting Microcrystalline Cellulose Doped with Imidazole. Thermal and Electrical Properties. *Electrochimica Acta*. 2015;155:38-44; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.205>.
12. Tritt-Goc J, Jankowska I, Pogorzelec-Glaser K, Pankiewicz R, Ławniczak P. Imidazole-doped nanocrystalline cellulose solid proton conductor: synthesis, thermal properties, and conductivity. *Cellulose*. 2018;25(1):281-91; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1555-8>.
13. Smolarkiewicz I, Rachocki A, Pogorzelec-Glaser K, Ławniczak P, Pankiewicz R, Tritt-Goc J. Effect of surface coating of microcrystalline cellulose by imidazole molecules on proton conductivity. *European Polymer Journal*. 2016;78:186-94; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.026>.
14. Bayer T, Cunnning BV, Selyanchyn R, Nishihara M, Fujikawa S, Sasaki K, et al. High Temperature Proton Conduction in Nanocellulose Membranes: Paper Fuel Cells. *Chemistry of Materials*. 2016;28(13):4805-14; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01990>.
15. Jankowska I, Ławniczak P, Pogorzelec-Glaser K, Łapiński A, Pankiewicz R, Tritt-Goc J. Cellulose microfibers surface treated with imidazole as new proton conductors. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;239:122056; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122056>.
16. Zhang H, Chen Y, Wang S, Ma L, Yu Y, Dai H, et al. Extraction and comparison of cellulose nanocrystals from lemon (*Citrus limon*) seeds using sulfuric acid hydrolysis and oxidation methods. *Carbohydrate Polymers*. 2020;238:116180; PMID: 32299561. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116180>.
17. Cheng M, Qin Z, Hu J, Liu Q, Wei T, Li W, et al. Facile and rapid one-step extraction of carboxylated cellulose nanocrystals by H₂SO₄/HNO₃ mixed acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*. 2020;231:115701; PMID: 31888799. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115701>.
18. Shahabi-Ghahafarrokhi I, Khodaiyan F, Mousavi M, Yousefi H. Preparation and characterization of nanocellulose from beer industrial residues using acid hydrolysis/ultrasound. *Fibers and Polymers*. 2015;16(3):529-36; Available from: <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0529-4>.
19. Ramasamy R, editor. *Vibrational spectroscopic studies of imidazole*. 2015. Armenian Journal of Physics.
20. Chen Y, Lee H, Abd Hamid SB. Preparation of Nanostructured Cellulose via Cr(III)- and Mn(II)-Transition Metal Salt Catalyzed Acid Hydrolysis Approach. *Bioresources*. 2016;11:7224-41; Available from: <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.7224-7241>.
21. Gong J, Li J, Xu J, Xiang Z, Mo L. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Advances*. 2017;7(53):33486-93; Available from: <https://doi.org/10.1039/C7RA06222B>.
22. Nang An V, Chi Nhan HT, Tap TD, Van TTT, Van Viet P, Van Hieu L. Extraction of High Crystalline Nanocellulose from Biorenewable Sources of Vietnamese Agricultural Wastes. *Journal of Polymers and the Environment*. 2020;28(5):1465-74; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01695-x>.
23. Mahmud MM, Perveen A, Jahan RA, Matin MA, Wong SY, Li X, et al. Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;130:969-76; PMID: 30844460. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.027>.
24. Gadim TD, Figueiredo AG, Rosero-Navarro NC, Vilela C, Gamelas JA, Barros-Timmons A, et al. Nanostructured bacterial cellulose-poly (4-styrene sulfonic acid) composite membranes with high storage modulus and protonic conductivity. *ACS applied materials & interfaces*. 2014;6(10):7864-75; PMID: 24731218. Available from: <https://doi.org/10.1021/am501191t>.
25. Tritt-Goc J, Lindner Ł, Bielejewski M, Markiewicz E, Pankiewicz R. Proton conductivity and proton dynamics in nanocrystalline cellulose functionalized with imidazole. *Carbohydrate Polymers*. 2019;225:115196; PMID: 31521266. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115196>.
26. Maiti J, Kakati N, Woo SP, Yoon YS. Nafion[®] based hybrid composite membrane containing GO and dihydrogen phosphate functionalized ionic liquid for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. *Composites Science and Technology*. 2018;155:189-96; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.11.030>.
27. Ebel K, Koehler HD, Gamer AO, Jaechk R, editors. *Imidazole and Derivatives 2000*; Available from: https://doi.org/10.1002/14356007.a13_661.
28. Gadim TDO, Loureiro FJA, Vilela C, Rosero-Navarro N, Silvestre AJD, Freire CSR, et al. Protonic conductivity and fuel cell tests of nanocomposite membranes based on bacterial cellulose. *Electrochimica Acta*. 2017;233:52-61; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.145>.
29. DeLuca NW, Elabd YA. Nafion[®]/poly(vinyl alcohol) blends: Effect of composition and annealing temperature on transport properties. *Journal of Membrane Science*. 2006;282(1):217-24; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.025>.

Preparation of a “green” composite based on imidazole and nanocrystalline cellulose for fuel cell application

Vu Nang An*, Nguyen Bao Tuyet Vy, Le Pham Nam Phong, Le Thi Thu Phuong, Le Thi Ngoc Hoa, Le Van Hieu



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

In this work, we have successfully synthesized cellulose nanocrystals-Imidazole (CNC/Im) composite, capable of proton conductivity under low humidity conditions for applications in the fuel cell field. The composition, structure, and morphology of prepared CNC/Im material were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscope (SEM). The thermal properties and proton conductivity of CNC/Im were determined and compared with that of pure cellulose nanocrystals. electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis showed that the obtained proton conductivity of CNC/Im under a relative humidity of 40% at 30°C was significantly improved, six times higher than that of pure CNC. This value depends on the n index (the linked Im in the molar ratio to glucose units). In this study, the n index was determined based on the equation from the analysis of the differential scanning calorimetry (DSC) diagrams and got the value of n equal to 1:17. In addition, thermogravimetric analysis (TGA) results also indicated that CNC/Im composite material has higher thermal stability than CNC. This CNC/Im composite will be a promising candidate for solid proton conductive membrane in fuel cell operating in low humidity conditions.

Key words: cellulose nanocrystals, imidazole, proton conductivity, fuel cells

University of Science, VNU-HCM,
Vietnam

Correspondence

Vu Nang An, University of Science,
VNU-HCM, Vietnam

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 03-3-2021
- Accepted: 4-11-2021
- Published: 27-12-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i4.1033



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : An VN, Vy NB T, Phong LP N, Phuong L T T, Hoa L T N, Hieu LV. **Preparation of a “green” composite based on imidazole and nanocrystalline cellulose for fuel cell application.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(4):1694-1704.