

Chế tạo composite ba thành phần trên cơ sở imidazole, nafion và nano tinh thể cellulose định hướng ứng dụng trong pin nhiên liệu

Vũ Năng An*, Trần Mai Anh, Nguyễn Hoàng Long, Nguyễn Văn Hoàng, Lê Phạm Nam Phong, Lê Văn Hiếu



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

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo màng composite ba thành phần trên cơ sở imidazole, Nafion® 117 và nano tinh thể cellulose (NCI) bằng một phương pháp dung dịch đơn giản. Cấu trúc, hình thái bề mặt và tính chất của màng NCI đã được phân tích bằng các phương pháp bao gồm phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), phương pháp nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC) và phổ tổng trở điện hóa (EIS). Màng composite NCI có khả năng dẫn proton trong điều kiện độ ẩm thấp với định hướng ứng dụng trong lĩnh vực pin nhiên liệu. Kết quả phân tích EIS cho thấy độ dẫn proton của màng NCI phụ thuộc vào cả imidazole và Nafion, và giá trị này cao hơn khoảng 32 lần so với màng CNC thuần. Ảnh SEM cho thấy các pha thành phần trong cấu trúc vật liệu NCI có sự tương tác tốt và không xảy ra hiện tượng tách pha. Ngoài ra, kết quả phân tích TGA cũng chứng minh rằng khi có CNC phân tán trong cấu trúc của vật liệu composite sẽ cản trở chuyển động nhiệt của chuỗi Polytetrafluoroethylene (PTFE) trong Nafion, khiến các chuỗi này không bị phân hủy ở nhiệt độ cao. Nghiên cứu này cho thấy màng composite NCI có thể được tối ưu hóa để hoạt động như một màng dẫn proton cho pin nhiên liệu có khả năng vận hành trong điều kiện độ ẩm thấp.

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

MỞ ĐẦU

Hiện nay, pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi proton (PEMFC) đang được tập trung nghiên cứu, phát triển và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như phương tiện giao thông, thiết bị di động và cầm tay... Đã có hơn 15.000 công trình nghiên cứu về PEMFC được công bố trong các năm từ 2008 đến 2018¹. Đây là một thiết bị sử dụng nhiên liệu hydrogen và oxygen để tạo ra điện năng, thông qua các phản ứng điện hoá với hiệu suất cao (40 – 60%). Ưu điểm của PEMFC là làm giảm mức tiêu thụ nhiên liệu hoá thạch, do đó, làm giảm khí thải CO₂ gây ô nhiễm môi trường.²

Một trong những bộ phận quan trọng của PEMFC là màng dẫn proton. Hiện nay, màng dẫn proton phổ biến dùng trong PEMFC là Nafion, một loại polymer có cấu tạo 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 tốt. Tuy nhiên, màng Nafion chỉ dẫn proton hiệu quả trong điều kiện độ ẩm cao, điều này làm cho nhiệt độ hoạt động của thiết bị bị hạn chế, thường chỉ là khoảng 80°C. Khi nhiệt độ tăng cao sẽ làm lượng nước hấp thụ trong màng bay hơi, từ đó làm độ dẫn proton của màng giảm. 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 hợp². Chính những nhược điểm này đã thúc đẩy các nhà khoa học nghiên cứu sử dụng các loại vật liệu mới để thay thế Nafion. Một số các loại màng tổng hợp đã được nghiên cứu khá nhiều trong thời gian gần đây như polybenzimidazole, polyimides, polysulfone, poly(ether ether ketones)^{3,4}... Tuy nhiên, cho đến nay chi phí chế tạo các loại màng này vẫn còn khá đắt và hiệu quả khi sử dụng màng ở nhiệt độ cao còn hạn chế. Vì vậy, việc tìm ra một loại màng dẫn proton rẻ hơn, “xanh” hơn và hoạt động được trong điều kiện độ ẩm thấp, lý tưởng nhất là trong môi trường khan nước trong lĩnh vực PEMFC đang là một vấn đề rất được quan tâm.

Xuất phát từ ý tưởng đó, một số các nghiên cứu về việc chế tạo vật liệu tổ hợp hoặc biến tính bề mặt trên cơ sở các loại polymer tự nhiên, bao gồm cả nano tinh thể cellulose (CNC) đã được công bố⁵⁻⁷. Cellulose là một trong những loại polymer thiên nhiên phổ biến nhất trên thế giới, là thành phần chính của thực vật và sợi tảo⁸. Đây là loại polymer có cấu trúc bán kết tinh với các vùng tinh thể và vô định hình sắp xếp xen kẽ nhau, rẽ tiền, có khả năng tái tạo và phân hủy sinh học. Trong cấu trúc của cellulose có chứa rất

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: 26-10-2021
- Ngày chấp nhận: 08-3-2022
- Ngày đăng: 19-5-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i2.1143



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, Anh T M, Long N H, Hoàng N V, Phong L P N, Hiếu L V. **Chế tạo composite ba thành phần trên cơ sở imidazole, nafion và nano tinh thể cellulose định hướng ứng dụng trong pin nhiên liệu.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(2):1991-2003.

nhiều các nhóm chức -OH, nên giữa các mạch cellulose hình thành nên một mạng lưới dày đặc các liên kết hydrogen nội phân tử và liên phân tử. CNC được tạo thành bằng cách loại bỏ phần vỏ định hình trong cấu trúc của cellulose tinh khiết. Điều này giúp cho CNC có độ bền cơ học cao cùng khả năng dẫn proton tốt⁹⁻¹¹. Jiang và các cộng sự¹² đã nghiên cứu độ dẫn của màng cellulose vi khuẩn (BC) bằng cách ngâm màng trong acid H₃PO₄ hoặc phytic acid. Kết quả độ dẫn proton của màng thu được lần lượt là 80 và 50 mS.cm⁻¹ ở 25°C. Với mục đích giảm giá thành và hạn chế các nhược điểm của Nafion, nhóm nghiên cứu này đã chế tạo màng composite giữa BC và Nafion¹³. Khi tỷ lệ khối lượng giữa BC và Nafion là 1:9 thì màng có độ dẫn proton là 56 mS.cm⁻¹ thấp hơn so với màng Nafion thuần là 71 mS.cm⁻¹ ở 30°C và độ ẩm tương đối là 100%. Gadim cùng các cộng sự¹⁴ đã tiếp tục ý tưởng của Jiang và thu được màng BC/Nafion với độ dẫn proton có giá trị thấp hơn (40 mS.cm⁻¹ ở 40°C và độ ẩm tương đối là 98%) khi tỷ lệ khối lượng giữa BC và Nafion là 1:1. Với đối tượng là CNC, hiện nay gần như rất ít các công bố liên quan đến việc chế tạo composite giữa CNC và Nafion. Liên quan đến đối tượng này, một hướng tiếp cận khác là chế tạo vật liệu tổ hợp trên cơ sở CNC với các phân tử dị vòng có chứa nitrogen như imidazole, benzimidazole, pyrazole¹⁵⁻¹⁷... Những màng vật liệu rắn này sẽ dẫn proton thông qua các phân tử dị vòng có chứa nitrogen thay vì các phân tử nước như các màng Nafion truyền thống¹⁸. Smolarkiewicz và cộng sự¹⁹ đã sử dụng imidazole pha tạp vào cellulose vi tinh thể (MCC) để thu được màng có độ dẫn proton xấp xỉ 20×10^{-4} mS.cm⁻¹ trong điều kiện khan ở 160°C. Cùng cách tiếp cận này, Tritt - Goc và các cộng sự²⁰ đã thay thế MCC bằng CNC và gia tăng hàm lượng imidazole dẫn đến thu được giá trị độ dẫn là 27×10^{-2} mS.cm⁻¹ ở 140°C. Tuy nhiên, khi các màng dẫn proton rắn này được sử dụng tại nhiệt độ cao ở thời gian dài có thể sẽ gây ngộ độc cho xúc tác (thường sử dụng Pt) tại hai điện cực trong cấu trúc của pin nhiên liệu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tập trung vào việc chế tạo vật liệu composite ba thành phần trên cơ sở imidazole, Nafion và CNC (NCI) bằng phương pháp dung dịch đơn giản và thân thiện với môi trường. Vật liệu màng rắn thu được với kỳ vọng có sự cải thiện đáng kể về độ dẫn proton trong điều kiện độ ẩm và nhiệt độ thấp cùng các đặc tính nhiệt ổn định, hứa hẹn tiềm năng có thể dùng làm màng dẫn proton trong pin nhiên liệu.

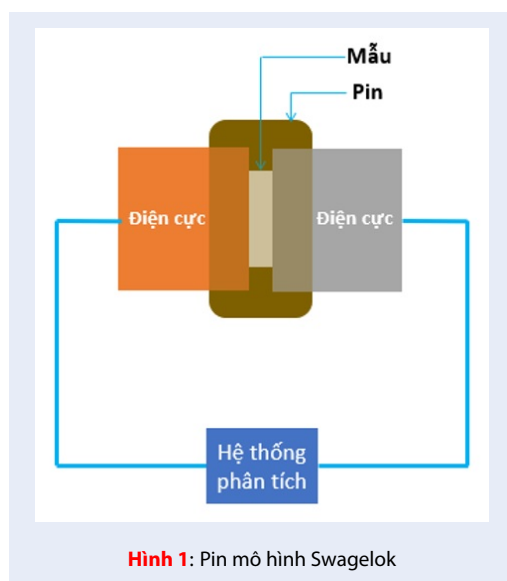
VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Cellulose công nghiệp (CMC) Avicel_PH101 có kích thước hạt ~50 μm được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Dung dịch Nafion[®] 117 (N117) được sử dụng trong nghiên cứu này là dạng dung dịch trong suốt, nồng độ 5%, cũng được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Imidazole (C₃H₄N₂) là chất rắn, màu vàng nhạt, được cung cấp từ hãng Merck-Đức. Sulfuric acid (H₂SO₄) và chloroform (CH₂Cl) 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 phân tích

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 phân tích được 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 nghiên cứu 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 PHARSER (Bruker, Đức). Hình thái bề mặt vật liệu được phân tích bằng ảnh SEM, trên thiết bị IGS-QUANTA 650 với thế gia tốc 20 kV. Tính chất nhiệt được khảo sát thông qua phương pháp phân tích nhiệt trọng 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 mHz²¹⁻²³. Số liệu EIS nhận được từ thực nghiệm được xử lý bằng phương pháp trùng khít trên phần mềm EC-Lab để xác định các phân tử của mạch tương đương.



Hình 1: Pin mô hình Swagelok

Quy trình tổng hợp CNC và pha tạp với imidazole (CNC/Im)

Quá trình tổng hợp CNC và pha tạp với imidazole được thực hiện tuần tự qua hai giai đoạn chính là tổng hợp CNC bằng cách thủy phân cellulose công nghiệp (CMC) và pha tạp CNC với imidazole. Ở giai đoạn đầu tiên, 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 H_2SO_4 50% (CMC: H_2SO_4 = 1:15 w/v) vào bình phản ứng. Sau 30 phút, khi lượng H_2SO_4 đã cho hết vào bình, ngưng khuấy và để hỗn hợp ổn định trong 5 phút. Tiếp đến, hệ được gia nhiệt đến $45^\circ C$ và tiếp tục khuấy trong 1 giờ. Sau 1 giờ, 500 mL nước DI được thêm vào và huyền phù trong bình phản ứng được để lắng và tiến hành 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. Giai đoạn tiếp theo là quá trình pha tạp imidazole với CNC. Đầu tiên, 0,5 g CNC được phân tán trong 50 mL nước DI bằng cách 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 (CH_3Cl) 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 $110^\circ C$ 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.

Tổng hợp composite CNC/Im/Nafion (NCI)

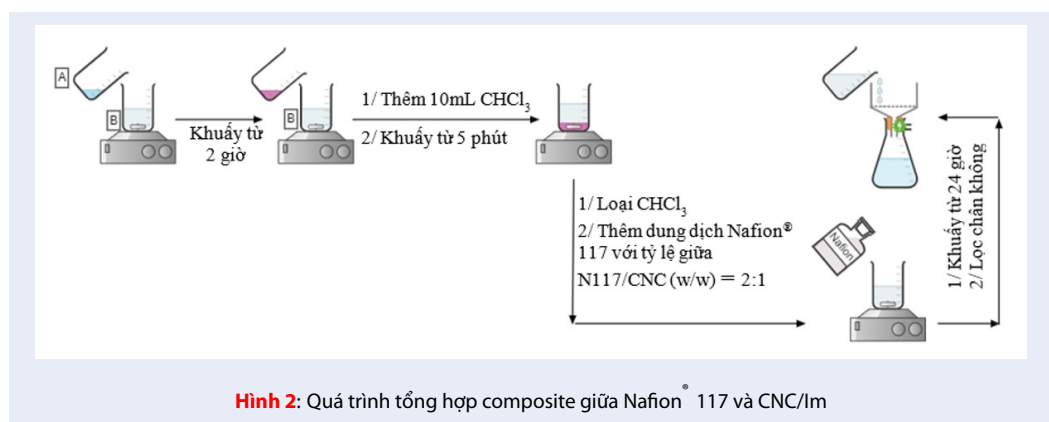
Hình 2 mô tả quá trình tổng hợp composite ba thành phần trên cơ sở imidazole, Nafion và CNC. Cụ thể, sau khi loại lượng CH_3Cl ra khỏi huyền phù CNC đã pha tạp imidazole thì 1,15 mL dung dịch Nafion 117 (≈ 1 g Nafion) được cho vào, hỗn hợp được khuấy từ liên tục trong suốt 24 giờ. Tiếp đến, hỗn hợp được lọc chân không bằng màng lọc PTFE đường kính 47 mm. Sản phẩm thu được trên màng lọc PTFE có dạng tấm, được đem ép gia nhiệt ở $110^\circ C$ trong 150 phút. Sau đó, màng NCI 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

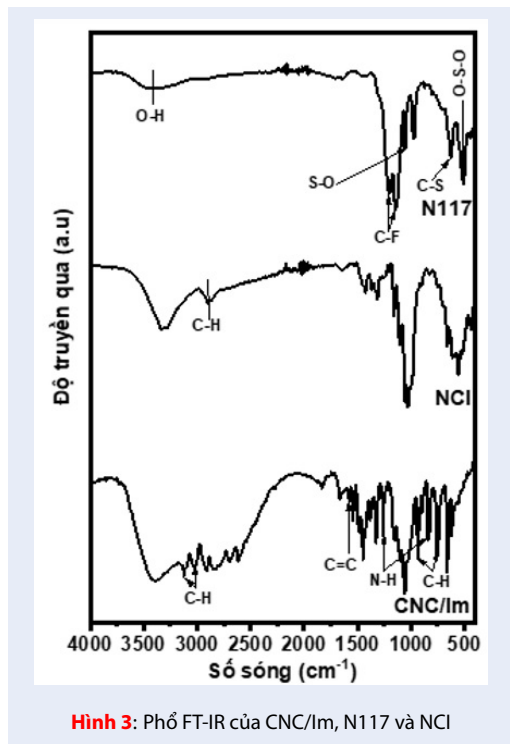
Sự hiện diện của các phân tử imidazole trên cellulose sau quá trình pha tạp được xác định trên phổ FT-IR của CNC/Im (Hình 3). Hai mũi hấp thụ tại 1264 cm^{-1} và 840 cm^{-1} đặc trưng cho biến dạng trong và ngoài mặt phẳng của liên kết N-H. Về lý thuyết, dao động liên kết trong amine bậc 2 của phân tử imidazole sẽ xuất hiện trong vùng có số sóng từ $3500 - 3310\text{ cm}^{-1}$ ở dạng mũi đơn và hình dạng mũi nhọn. Tuy nhiên, sự xuất hiện của nhóm OH và sự hình thành liên kết hydrogen giữa các nhóm chức (hydroxyl và amine) làm cho mũi tín hiệu của liên kết N-H bị che lấp. Thay vào đó mũi tín hiệu này xuất hiện trong vùng có số sóng $3500 - 3100\text{ cm}^{-1}$. Dao động kéo dài của liên kết C-H ứng với carbon lai hóa sp^2 trong cấu trúc của imidazole cho các mũi tín hiệu tại 3124 cm^{-1} và 3026 cm^{-1} . Ngoài ra, các mũi tín hiệu trong vùng $2950 - 2800\text{ cm}^{-1}$ 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 ngoài mặt phẳng sẽ xuất hiện tại số sóng 936 cm^{-1} và 757 cm^{-1} 24.

Dao động của liên kết C=C và C-N trong CNC/Im cũng được xác nhận thông qua mũi hấp thụ tại 1577 cm^{-1} và các mũi hấp thụ trong vùng $1500 - 1320\text{ cm}^{-1}$ trong phổ FT-IR. Biến dạng ngoài mặt phẳng của vòng imidazole làm xuất hiện các mũi hấp thụ trong vùng $700 - 600\text{ cm}^{-1}$. Ngoài ra, 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. Phổ FT-IR của NCI và mẫu N117 cũng cho thấy các dao động đặc trưng của Nafion. Cụ thể là mũi hấp thụ trong vùng số sóng từ 3500 cm^{-1} đến 3300 cm^{-1} là dao động kéo dài của liên kết O-H trong cấu trúc của nhóm sulfoacid cũng như trong



cấu trúc của các phân tử nước được hấp phụ bên trong mẫu¹³ và tại số sóng 1630 cm^{-1} là dao động biến dạng của liên kết O–H của hơi nước hấp phụ trong mẫu. Vị trí mũi đôi tại 1201 cm^{-1} và 1145 cm^{-1} lần lượt là dao động kéo dãn bất đối xứng và đối xứng của liên kết C–F (trên mạch nhánh và mạch chính) có trong cấu trúc của Nafion. Ngoài ra hai số sóng trên cũng đặc trưng cho dao động của liên kết S=O trong nhóm sulfoacid. Bên cạnh đó, mạch nhánh của Nafion có chứa liên kết ether và dao động kéo dãn của liên kết này xuất hiện tại số sóng 976 cm^{-1} . Nhóm sulfonate ở vị trí cuối mạch nhánh cũng cho các mũi tín hiệu khác trên phổ FT-IR, bao gồm tại số sóng 632 cm^{-1} là dao động kéo dãn của liên kết C–S, dao động kéo dãn đối xứng của liên kết S–O tại số sóng 1060 cm^{-1} và biến dạng đối xứng của liên kết O–S–O cho tín hiệu tại số sóng 512 cm^{-1} .

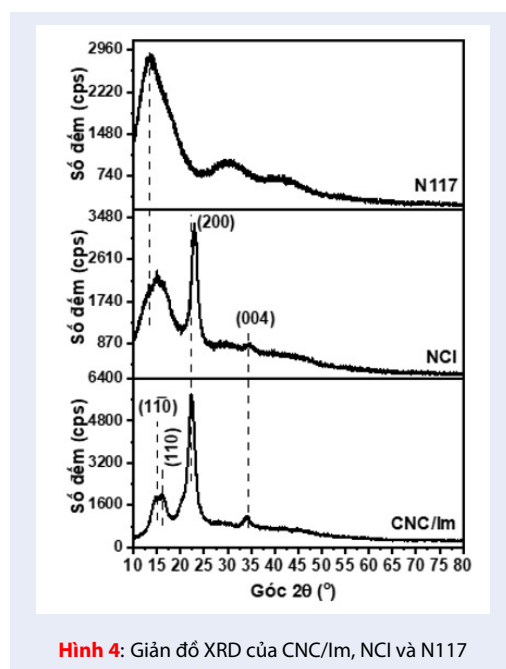
Đối với mẫu NCI, do có sự hiện diện của pha phân tán là cellulose nên ngoài những mũi dao động đặc trưng của Nafion thì các mũi của cellulose cũng được ghi nhận trong vùng định danh như: dao động của liên kết O–H trong nước và nhóm sulfoacid (số sóng từ 3500 cm^{-1} đến 3300 cm^{-1}) cho mũi tín hiệu bầu hơn và có cường độ cao hơn so với mẫu Nafion thuần, tại số sóng 2900 cm^{-1} cũng xuất hiện mũi tín hiệu mới, đặc trưng cho dao động của liên kết C–H có trong cấu trúc của CNC. Jiang và các cộng sự¹³ đã chế tạo composite giữa Nafion 115 và cellulose vi khuẩn và đưa ra kết luận rằng, trong vùng vân tay của phổ FT-IR sẽ có những mũi tín hiệu của cellulose và Nafion bị trùng lấp với nhau. Tuy nhiên cũng sẽ có các tín hiệu đặc trưng cho dao động của mỗi thành phần, cụ thể là: vùng số sóng $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$ và $1110 - 1030\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho cellulose, các tín hiệu gần số sóng 1201 cm^{-1} và 983 cm^{-1} đặc trưng cho Nafion.



Giải đồ nhiễu xạ tia X – XRD

Sau quá trình pha tạp với imidazole, giải đồ XRD của CNC/Im trên Hình 4 có các đỉnh nhiễu xạ 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 (10), (110), (200) và (004)²⁵. Đây là các đỉnh tín hiệu đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của CNC. Theo những công bố gần đây^{26,27} thì Nafion có hai đỉnh nhiễu xạ, một đỉnh rõ tại góc $2\theta = 17^\circ$ và một đỉnh bầu tại góc $2\theta = 40^\circ$. Đỉnh tại $2\theta = 17^\circ$ là do sự chồng chập của cả đỉnh kết tinh tại $2\theta = 17,5^\circ$ và đỉnh vô định hình tại $2\theta = 16^\circ$ trong cấu trúc của Nafion. Kết quả XRD của N117 cho thấy vật liệu có đỉnh nhiễu xạ tại vị trí $13,5^\circ$ đặc trưng cho sự sắp xếp có trật tự

của các mạch perfluorocarbon²⁸. Như vậy là từ dung dịch Nafion 5% ban đầu, sau quá trình lọc chân không loại bỏ dung môi, các mạch Nafion trong dung dịch đã có sự tái sắp xếp lại cấu trúc để hình thành nên các pha tinh thể của vật liệu. Tuy nhiên, các vùng tinh thể này lại có sự sắp xếp không đồng nhất với nhau nên đỉnh có dạng bầu. Giản đồ XRD của NCI vẫn giữ được các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CNC/Im tại các góc 2θ là $22,5^\circ$ và $34,0^\circ$. Tuy nhiên, đỉnh nhiễu xạ tại vị trí $14,8^\circ$ và $16,2^\circ$ lại bầu hơn do có sự chồng chập với đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 13,5^\circ$ của Nafion. Các kết quả trên đã cho thấy sự hình thành các vùng tinh thể của Nafion trên bề mặt của CNC.



Hình 4: Giản đồ XRD của CNC/Im, NCI và N117

Ảnh hiển vi điện tử quét – SEM và phổ tán sắc năng lượng tia X - EDX

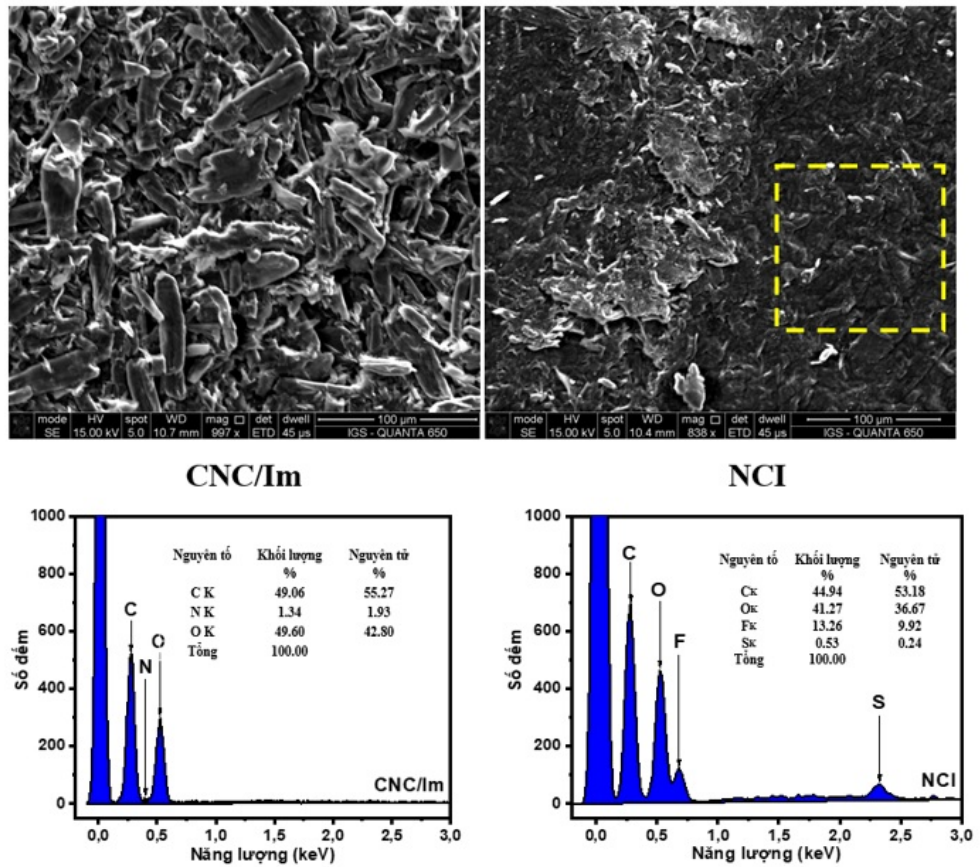
Ảnh SEM và phổ EDX của CNC/Im và NCI được thể hiện trên Hình 5. Như kết quả đã được đề cập đến trong nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi²⁹, quá trình pha tạp imidazole lên CNC không làm thay đổi cấu trúc và hình thái dạng sợi của CNC. Quá trình lọc chân không để chế tạo CNC/Im đã làm cho các bó sợi nằm sát lại với nhau và tạo thành từng “màng” CNC. Kết quả SEM của NCI cho thấy các “màng” CNC này được bao bọc bởi một lớp nhựa (vùng khoan vàng) và không có hiện tượng tách pha diễn ra. Điều này cho thấy có sự tương hợp giữa các pha CNC/Im và N117 trong cấu trúc của vật liệu composite.

Các nguyên tố trên bề mặt vật liệu được định danh và xác định hàm lượng bằng phổ EDX. Dựa vào quy trình chế tạo mẫu CNC/Im, có thể dự đoán được các nguyên tố sẽ được ghi nhận bởi phổ EDX là carbon (C), oxygen (O), nitrogen (N) và lưu huỳnh (S). Tuy nhiên, kết quả ghi nhận được chỉ có carbon (C), oxygen (O) và nitrogen (N) với phần trăm khối lượng và nguyên tử được thể hiện trong bảng trên Hình 5. Việc không xuất hiện nguyên tố lưu huỳnh (do quá trình thủy phân với sulfuric acid sinh ra) có thể được giải thích là do các phân tử imidazole trên bề mặt của CNC đã cản trở các electron tới. Nguyên tố nitrogen (N) có nguyên tử số gần bằng với carbon (C) và oxygen (O) cũng như hàm lượng đã được chúng tôi xác định tại công bố trước là không cao, nên tín hiệu có cường độ thấp. Phổ EDX của NCI cho thấy ngoài các nguyên tố carbon (C) và oxygen (O) trong cấu trúc của cellulose thì florine (F) và lưu huỳnh (S) có trong cấu trúc của Nafion cũng được ghi nhận.

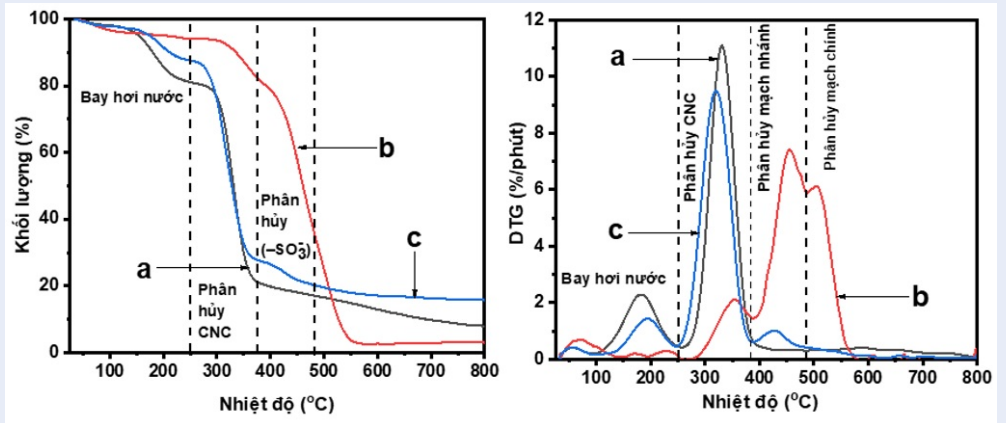
Giản đồ nhiệt khối lượng – TGA

Giản đồ TGA của mẫu CNC/Im (Hình 6) 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%. Vùng thứ hai, diễn ra trong khoảng $100 - 270^\circ\text{C}$, 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 mẫu¹⁹. Quá trình phân hủy các nhóm chức trên mạch của CNC xảy ra tại vùng thứ ba, ở nhiệt độ trên 270°C .

Almeida và các cộng sự³⁰ đã nghiên cứu về quá trình phân hủy nhiệt của N117 và đưa ra kết luận, có ít nhất ba quá trình phân hủy nhiệt diễn ra trong vùng nhiệt độ khảo sát. Đầu tiên là quá trình bay hơi nước có trong mẫu, diễn ra trong khoảng nhiệt độ từ 25°C đến 260°C đây là quá trình vật lý nên không tính vào quá trình phân hủy nhiệt. Quá trình đầu tiên, diễn ra trong vùng nhiệt độ từ 290°C đến 400°C là sự phân hủy các nhóm sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) trên mạch nhánh của Nafion. Quá trình thứ hai diễn ra ngay sau đó và được ghi nhận là do sự phân hủy mạch nhánh của N117 trong vùng nhiệt độ từ 400°C đến 470°C . Quá trình thứ ba diễn ra liên tiếp với quá trình thứ hai và kết thúc tại 560°C đây là giai đoạn phân hủy mạch chính – PTFE. Nhóm tác giả cũng cho biết thêm trong quá trình phân hủy nhiệt, tại vùng nhiệt độ từ 25°C đến 355°C vật liệu sẽ sinh ra các khí/hơi bao gồm H_2O , SO_2 và CO_2 , khi nhiệt độ đạt giá trị cao hơn



Hình 5: Ảnh SEM và phổ EDX của CNC/Im và NCI



Hình 6: Giải đồ TGA và DTG của CNC/Im (a), N117 (b) và NCI (c)

thì sẽ sinh ra các khí từ quá trình phân hủy các nhóm có chứa flourine như HF và COF₂.

Kết quả TGA cho thấy NCI có ba quá trình phân hủy chính xảy ra, như được liệt kê trên Hình 6. Quá trình thứ nhất diễn ra trong vùng nhiệt độ từ 25°C đến 250°C đây là vùng nhiệt độ bay hơi nước có trong mẫu. Tuy nhiên, trong vùng nhiệt độ trên cũng diễn ra quá trình phân hủy của imidazole gắn trên giá mang CNC, điều này được thể hiện rõ trên giản đồ TGA khi độ sụt giảm khối lượng của mẫu composite nhiều hơn (7,39%) so với mẫu N117 thuần (5,96%). Vùng thứ hai, là giai đoạn phân hủy của CNC diễn ra trong vùng nhiệt độ từ 250°C đến 370°C. Vùng thứ ba, là sự phân hủy nhiệt của các nhóm sulfonate (–SO₃[–]) trên mạch nhánh của Nafion, diễn ra trong vùng nhiệt độ từ 370°C đến 480°C cao hơn rất nhiều so với quá trình tương tự diễn ra trong mẫu N117 thuần (từ 280°C đến 390°C).

Điều này có thể được lý giải là do tương tác liên phân tử giữa các mạch CNC với Nafion đã làm cho liên kết C–S trở nên an định hơn, từ đó làm cho nhiệt độ phân hủy của nhóm chức này cũng tăng lên. Đối với mẫu N117 trong vùng nhiệt độ 390°C đến 570°C đường DTG xuất hiện hai mũi tín hiệu phân hủy. Các mũi này được gán cho sự phân hủy của mạch nhánh và mạch chính trong cấu trúc của Nafion. Vùng thứ tư, từ 480°C cho đến 800°C, đường DTG không ghi nhận thêm bất kỳ tín hiệu nào đáng kể, từ đó có thể thấy rằng quá trình phân hủy mạch PTFE trong mẫu composite đã không diễn ra như trong mẫu N117 thuần, hiện tượng này có thể là do các mạch CNC phân tán trong cấu trúc của composite đã cản trở quá trình chuyển động nhiệt của các mạch PTFE làm cho các mạch này không bị phân hủy dù nhiệt độ khảo sát lên đến 800°C. Các giá trị về nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_o), nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}), độ mất khối lượng tương ứng (%) được thể hiện trên Bảng 1.

Giản đồ nhiệt lượng kế quét vi sai – DSC

Giản đồ DSC của CNC và CNC/Im được thể hiện trên Hình 7a. Quá trình thoát ẩm trong CNC/Im làm 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. Sự bay hơi của các phân tử nước tạo liên kết liên phân tử mạnh và nằm sâu trong cấu trúc tinh thể của CNC sẽ được ghi nhận tại mũi thu nhiệt tiếp theo của CNC/Im xuất hiện trong khoảng 173°C đến 177°C, với giá trị 4,8 mW/mg. Giá trị enthalpy ghi nhận cho quá trình này của CNC và CNC/Im là 100 J/g và 80 J/g. Quá trình thất thoát imidazole trong CNC/Im xảy ra ở vùng thứ ba 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 đây¹⁸⁻²⁰.

Giản đồ DSC của 117 và composite NCI được thể hiện trên Hình 7b. Thông qua giản đồ DSC, Moore và các cộng sự³¹ đã kết luận rằng khi nhiệt độ khảo sát vượt quá 100°C thì hai quá trình nhiệt sẽ xuất hiện rõ ràng trong Nafion, cụ thể tại 140°C là nhiệt độ thủy tinh hóa của pha nền trong Nafion (pha nền được hiểu ở đây là phần mạch chính – PTFE) và tại 240°C ứng với nhiệt độ thủy tinh hóa của các cluster (các cluster được hiểu là phần mạch nhánh của Nafion chứa các nhóm phân cực và để ổn định về mặt nhiệt động học thì các nhóm này sẽ quay vào nhau và tạo thành các cluster). Lập luận trên phù hợp với kết quả ghi nhận được từ mẫu N117, vùng nhiệt độ từ 80 – 155°C là quá trình bay hơi nước vật lý cũng như là quá trình tái sắp xếp lại các chuỗi mạch trong pha nền. Tuy nhiên trong vùng nhiệt độ từ 155 – 200°C xuất hiện mũi tín hiệu có giá trị cường độ cao, mũi này được lý giải là sự bay hơi của các phân tử nước nằm trong cấu trúc của các cluster và được pha nền bọc lại nên các phân tử nước nằm trong các cluster này khó bị bay hơi hơn so với các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt. Ngoài ra mũi tín hiệu trên cũng được gán cho quá trình bay hơi của các hợp chất alcohol thấp phân tử vì mẫu N117 được có lập từ dung dịch ban đầu là hỗn hợp của alcohol và nước, nhiệt lượng tỏa ra cho quá trình này là 133 J/g. Quá trình nhiệt thứ hai là sự tái sắp xếp của các cluster trong khoảng nhiệt độ từ 200 – 280°C với giá trị nhiệt lượng của quá trình ghi nhận được là 18 J/g. Đối với composite NCI thì các hiệu ứng nhiệt ghi nhận được trong vùng nhiệt độ dưới 200°C là do quá trình bay hơi của các phân tử nước có trong cấu trúc của CNC/Im (Hình 7a) và nhiệt lượng ghi nhận cho quá trình này là 80 J/g. Vùng thứ hai trên giản đồ DSC, NCI ghi nhận mũi thu nhiệt dạng mũi bầu trong vùng nhiệt độ từ 200 – 290°C, nhiệt lượng ghi nhận cho quá trình này là 51 J/g. Trong vùng này ngoài việc tái sắp xếp các cluster trong cấu trúc của Nafion thì nhiệt lượng còn dùng để loại phân dung môi và lượng nước còn lại cũng như làm thất thoát lượng imidazole có trong cấu trúc vật liệu.

Tổng trở điện hóa – EIS

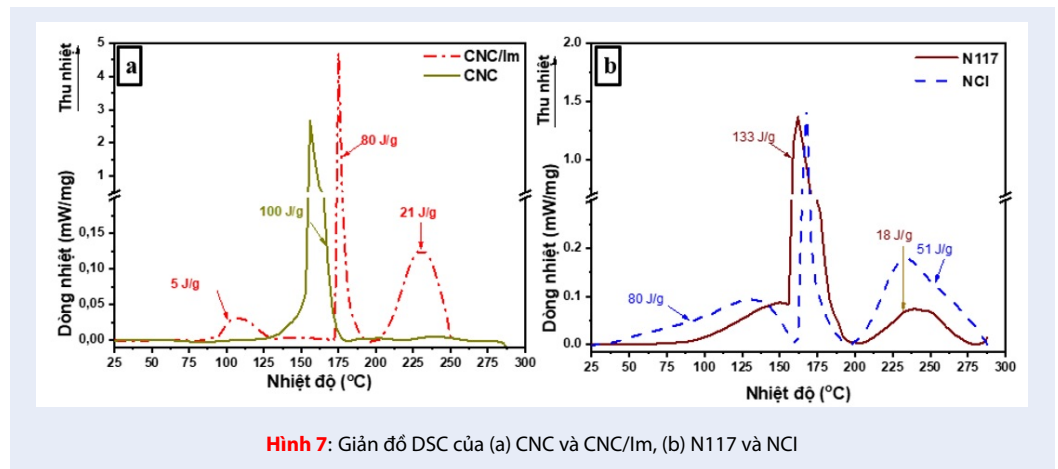
Thông thường đường cong dạng Cole – Cole được sử dụng để xác định các thông số vật lý trong một hệ điện hóa. Đồ thị ghi nhận được có dạng hình bán nguyệt nằm trong hệ trục tọa độ Z'Z'' với tâm của hình bán nguyệt gần với trục x (trục Z'). Các giá trị ghi nhận được mô phỏng bằng phương trình Cole (1), có dạng như sau:

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

Bảng 1: Kết quả phân tích TGA của các mẫu NCI và N117

	Mẫu	N117	NCI
	Giá trị		
Vùng 1	T_o (°C)	34,00	34,00
	T_{max} (°C)	71,86	55,51
	W_L (%)	3,83	2,39
Vùng 2	T_o (°C)	272,97	132,75
	T_{max} (°C)	354,97	193,39
	W_L (%)	15,54	10,28
Vùng 3	T_o (°C)	388,18	247,12
	T_{max} (°C)	407,52 & 503,87	320,23
	W_L (%)	77,91	59,18
Vùng 4	T_o (°C)	–	388,64
	T_{max} (°C)	–	426,62
	W_L (%)	–	7,28
Vùng 5	T_o (°C)	–	–
	T_{max} (°C)	–	–
	W_L (%)	–	–
Lượng than còn lại (%)		3,00	15,76

Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_o), nhiệt độ phân hủy cực đại (T_{max}), độ mất khối lượng (W_L).



Hình 7: Giải đồ DSC của (a) CNC và CNC/lm, (b) N117 và NCI

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 (1) 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 (2) như sau ¹⁰:

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{A \times R_{dc}} \quad (2)$$

Các đường cong Nyquist của CNC, CNC/Im và NCI ghi nhận được trong quá trình đo tổng trở được cho trên Hình 8a và Hình 8b. Giá trị " R_{dc} " được xác định tại giao điểm của đường cong Nyquist với trục thực (trục Z') ở vùng tần số thấp^{22,32,33}. Theo đó là giá trị độ dẫn được tính theo công thức (2) và được thể hiện trên Hình 8c.

Đối với CNC thuần giá trị độ dẫn ghi nhận được là $0,19 \times 10^{-4}$ S/m và giá trị này đối với vật liệu CNC/Im là $1,20 \times 10^{-4}$ S/m. Quá trình pha tạp imidazole lên CNC đã làm cho vật liệu CNC/Im có độ dẫn tăng lên khoảng 6 lần. Kết quả trên phù hợp với các công bố của Tritt-Goc và các cộng sự^{20,34}. Khả năng dẫn proton của màng CNC/Im có thể được giải thích bằng hai cơ chế là cơ chế Vehicle và cơ chế Grotthuss như được biểu diễn trên Hình 9^{35,36}. Các phân tử nước được giữ lại trong màng trong quá trình tổng hợp phần lớn là do các kênh ưa nước được tạo ra bởi các nhóm O-H và SO_3^- trên CNC. Các phân tử nước được proton hóa (H_3O^+ , $H_5O_2^+$) được vận chuyển dọc theo các "cluster" của sulfonic acid trong cơ chế Vehicle. Cơ chế Grotthuss được thể hiện thông qua tương tác acid-base trong màng khi các proton nhảy giữa nhóm sulfonic acid và các nguyên tử nitrogen trên imidazole. Tuy nhiên để hiểu được đầy đủ vai trò của imidazole đối với cơ chế dẫn proton trong màng CNC/Im, cần phải tiếp tục thực hiện phân tích EIS trong một phạm vi nhiệt độ rộng, cụ thể là trên $100^\circ C$.

Sau khi kết hợp với N117 thì giá trị độ dẫn của composite NCI tăng lên là $6,19 \times 10^{-4}$ S/m, gấp hơn 5 lần so với độ dẫn của màng CNC/Im. Trong nghiên cứu này, trước khi tiến hành khảo sát tổng trở thì các mẫu đều được đặt trong môi trường có độ ẩm bão hòa 40% trong 24 giờ với mục đích khuếch tán các phân tử nước vào trong cấu trúc của vật liệu. Bayer cùng các cộng sự²² đã khảo sát độ dẫn proton của màng Nafion 212 thương mại, màng CNC và màng CNF ở các độ ẩm tương đối khác nhau tại $30^\circ C$. Kết quả cho thấy Nafion có độ dẫn tăng rất ít khi độ ẩm $>40\%$. Trái ngược với Nafion, độ dẫn của CNC và CNF có sự gia tăng đáng kể khi độ ẩm $>40\%$. Vì vậy, nguyên nhân dẫn đến độ dẫn proton của composite NCI tăng trong nghiên cứu này chủ yếu là do sự có mặt của CNC đã giúp cho vật liệu có khả năng hấp phụ và giữ nước trong cấu trúc tốt hơn. Ngoài ra, Nafion được sử dụng trong nghiên cứu này là Nafion 117, là dạng dung dịch với Nafion tinh khiết chiếm 5% về mặt khối lượng. Như vậy hàm lượng Nafion trong composite NCI là rất ít, điều này không những có lợi về mặt kinh tế mà còn giúp giảm thiểu những sản phẩm độc hại do quá trình phân hủy của Nafion sau khi sử dụng².

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, CNC được pha tạp với imidazole (CNC/Im) đã được sử dụng để chế tạo vật liệu màng composite với Nafion 117 (NCI) bằng phương pháp dung dịch, kết hợp với quá trình lọc chân không đơn giản. Kết quả SEM cho thấy các pha thành phần trong cấu trúc vật liệu NCI có sự tương tác tốt và không xảy ra hiện tượng tách pha. Các màng vật liệu đều được đặt trong môi trường có độ ẩm bão hòa 40% trong 24 giờ trước khi tiến hành khảo sát phổ tổng trở điện hóa (EIS). Phổ EIS xác định giá trị độ dẫn proton của vật liệu composite NCI là $6,19 \times 10^{-4}$ S/m tăng cao hơn 5 lần so với CNC/Im ($1,2 \times 10^{-4}$ S/m) và tăng gấp hơn 32 lần so với vật liệu CNC thuần ($0,19 \times 10^{-4}$ S/m), khi tỷ lệ khối lượng giữa Nafion 117 và CNC là 2:1. Như vậy, kết quả này cho thấy mặc dù hàm lượng Nafion sử dụng trong quá trình chế tạo là khá ít nhưng màng composite NCI trong nghiên cứu có khả năng dẫn proton tương đối ở độ ẩm khá thấp ($\sim 40\%$). Ngoài ra, kết quả phân tích nhiệt cũng cho thấy khi có CNC phân tán trong cấu trúc của vật liệu thì đã cản trở quá trình chuyển động nhiệt của các mạch PTFE trong Nafion làm cho các mạch này không bị phân hủy ở nhiệt độ cao. Màng tổ hợp NCI 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 và thân thiện với môi trường.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số T2021-23. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

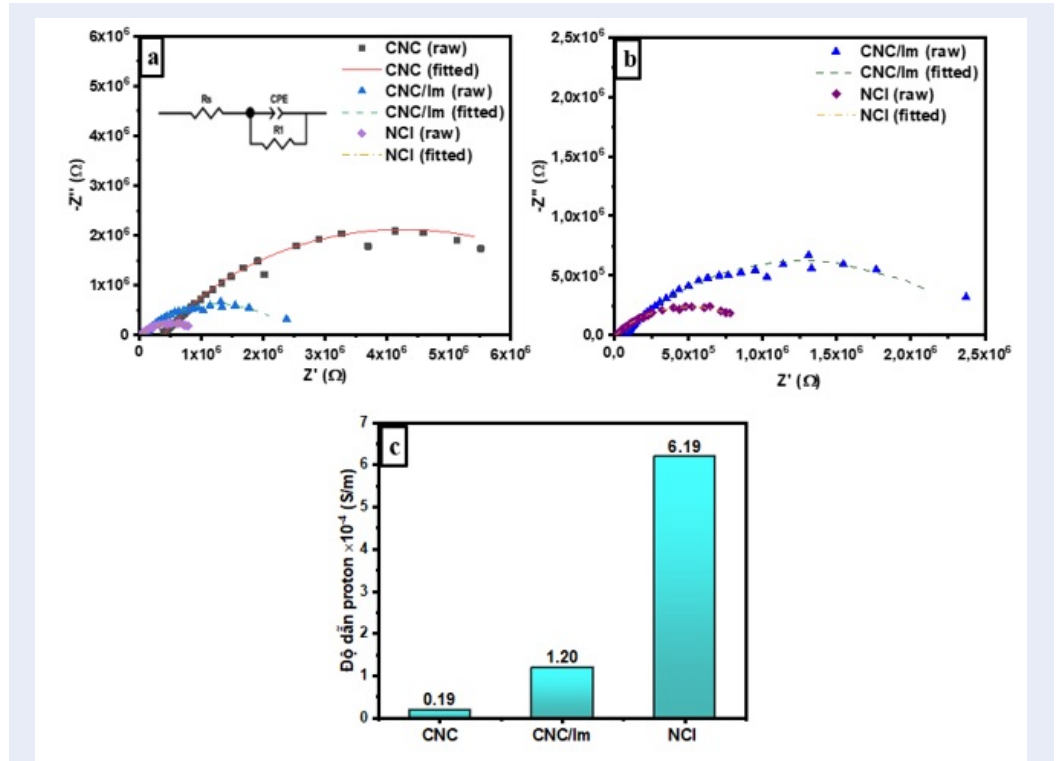
CNC: Nano tinh thể cellulose
DSC: Phân tích nhiệt lượng kế quét vi sai
EIS: Phổ tổng trở điện hóa
EDX: Phổ tán sắc năng lượng tia X
FT-IR: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
SEM: Ảnh hiển vi điện tử quét
TGA: Phân tích nhiệt - trọng lượng
XRD: Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

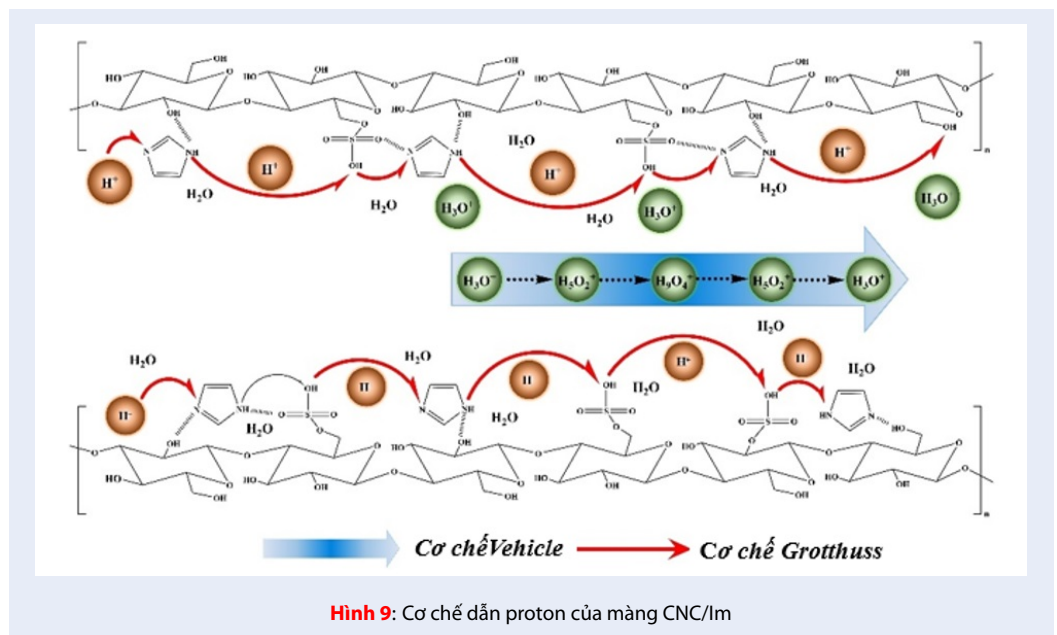
Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Hoàng Long, Trần Mai Anh thực hiện quá trình tổng hợp và phân tích vật liệu dưới sự hướng dẫn, thiết kế thực nghiệm của Vũ Năng An và Lê Văn Hiếu. Lê Phạm Nam Phong và Nguyễn Văn Hoàng thực hiện quá trình khảo sát đặc tính điện hóa của vật



Hình 8: a) Đường cong Nyquist của mẫu CNC, CNC/Im và NCI cùng sơ đồ mạch điện tương đương (hình nhỏ) b) Đường cong Nyquist của mẫu CNC/Im và NCI được phóng lớn ở thang đo nhỏ hơn c) Giá trị độ dẫn của các mẫu tương ứng.



Hình 9: Cơ chế dẫn proton của màng CNC/Im

liệu. Ngoài ra, các tác giả còn chung sức trong việc chuẩn bị bản thảo, chỉnh sửa và phản hồi phản biện để hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Yonoff RE, Ochoa GV, Cardenas-Escorcia Y, Silva-Ortega JI, Meriño-Stand L. Research trends in proton exchange membrane fuel cells during 2008-2018: A bibliometric analysis. *Heliyon*. 2019;5(5):e01724;PMID: 31193558. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01724>.
- 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>.
- Oh K, Ketpang K, Kim H, Shanmugam S. Synthesis of sulfonated poly (arylene ether ketone) block copolymers for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2016;507:135-42;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.027>.
- Bano S, Negi YS, Illathvalappil R, Kurungot S, Ramya K. Studies on nano composites of SPEEK/ethylene glycol/cellulose nanocrystals as promising proton exchange membranes. *Electrochimica Acta*. 2019;293:260-72;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.029>.
- Hernández-Flores G, Poggi-Varaldo HM, Solorza-Feria O. Comparison of alternative membranes to replace high cost Nafion ones in microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(48):23354-62;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.206>.
- Jesuraj K, Manimuthu RP. Preparation and Characterization of Hybrid Chitosan/PEO-Silica Membrane Doped with Phosphotungstic Acid for PEM Fuel Cell Application. *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2019;58(1):14-30;Available from: <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1455862>.
- Gu X, Li B, Li F, Zhang K, Guo M. Transparent and flexible vermiculite-cellulose nanofiber composite membranes with high-temperature proton conduction. *Journal of Materials Science*. 2019;54(7):5528-35;Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03269-8>.
- Zheng M, Wang P-L, Zhao S-W, Guo Y-R, Li L, Yuan F-L, et al. Cellulose nanofiber induced self-assembly of zinc oxide nanoparticles: Theoretical and experimental study on interfacial interaction. *Carbohydrate Polymers*. 2018;195:525-33;PMID: 29805007. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.016>.
- Lee CM, Kubicki JD, Fan B, Zhong L, Jarvis MC, Kim SH. Hydrogen-Bonding Network and OH Stretch Vibration of Cellulose: Comparison of Computational Modeling with Polarized IR and SFG Spectra. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015;119(49):15138-49;PMID: 26615832. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08015>.
- 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>.
- Yue L, Xie Y, Zheng Y, He W, Guo S, Sun Y, et al. Sulfonated bacterial cellulose/polyaniline composite membrane for use as gel polymer electrolyte. *Composites Science and Technology*. 2017;145:122-31;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.04.002>.
- Jiang G, Qiao J, Hong F. Application of phosphoric acid and phytic acid-doped bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37(11):9182-92;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.195>.
- Jiang G-p, Zhang J, Qiao J-I, Jiang Y-m, Zarrin H, Chen Z, et al. Bacterial nanocellulose/Nafion composite membranes for low temperature polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2015;273:697-706;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.145>.
- Gadim TD, Vilela C, Loureiro FJ, Silvestre AJ, Freire CS, Figueiredo FM. Nafion® and nanocellulose: A partnership for greener polymer electrolyte membranes. *Industrial Crops and Products*. 2016;93:212-8;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.028>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- 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>.
- Jankowska I, Ławniczak P, Pogorzelec-Glaser K, Łapiński A, Pankiewicz R, Tritt-Goc J. Cellulose microfibrils 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>.
- Ramasamy R, editor. *Vibrational spectroscopic studies of imidazole* 2015: *Armenian Journal of Physics*;
- 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>.
- Mohamed HF, Hassanien MH, Gomaa AG, Aboud AA, Ragab SA, El-Gamal A-RA, et al. The electric field effect on the nanostructure, transport, mechanical, and thermal properties of polymer electrolyte membrane. *Journal of Polymer Research*. 2021;28(6):1-14;Available from: <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02563-5>.
- Ryu S, Lee B, Kim JH, Pak C, Moon SH. High-temperature operation of PEMFC using pore-filling PTFE/Nafion composite membrane treated with electric field. *International Journal of Energy Research*. 2021;45(13):19136-46;Available from: <https://doi.org/10.1002/er.7017>.

28. 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>.
29. Vu AN, Nguyen TVB, Le NPP, Le TPT, Le NHT, Van Le H. Preparation of a "green" composite based on imidazole and nanocrystalline cellulose for fuel cell application. *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences*. 2021;5(4):press; Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v5i2.918>.
30. Almeida SH, Kawano Y. Thermal Behavior of Nafion Membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1999;58(3):569-77; Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1010196226309>.
31. Moore RB, Martin CR. Chemical and morphological properties of solution-cast perfluorosulfonate ionomers. *Macromolecules*. 1988;21(5):1334-9; Available from: <https://doi.org/10.1021/ma00183a025>.
32. 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>.
33. 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>.
34. Tritt-Goc J, Lindner L, 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>.
35. Sone Y, Ekdunge P, Simonsson D. Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *Journal of The Electrochemical Society*. 1996;143(4):1254-9; Available from: <https://doi.org/10.1149/1.1836625>.
36. Fang C, Toh XN, Yao Q, Julius D, Hong L, Lee JY. Semi-interpenetrating polymer network proton exchange membranes with narrow and well-connected hydrophilic channels. *Journal of Power Sources*. 2013;226:289-98; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.001>.

Fabrication of ternary composite based on imidazole, nafion, and cellulose nanocrystals for fuel cell application

Vu Nang An*, Tran Mai Anh, Nguyen Hoang Long, Nguyen Van Hoang, Le Pham Nam Phong, Le Van Hieu



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

ABSTRACT

In this study, we report a facile solution method to prepare a three-component composite membrane including imidazole, Nafion® 117, and cellulose nanocrystals (NCI). The structure and properties of NCI membrane were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX), Thermogravimetric analysis (TGA), Differential scanning calorimetry (DSC), and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The NCI composite membrane was capable of proton conductivity under low humidity conditions for applications in fuel cell field. EIS analysis showed that the proton conductivity of the NCI film depends on both imidazole and Nafion and this value was about 32 times higher than that of pure CNC. SEM results showed that the component phases in the NCI material structure had a good interaction and no phase separation was observed. In addition, the results of TGA also demonstrated that when having CNC dispersed in the structure of the composite material, it hinders the thermal movement of PTFE chains in Nafion, making these chains not decompose at high temperatures. This work shows that the NCI composite membrane can be optimized to serve as a proton-conducting solid film for fuel cells operating in low humidity conditions.

Key words: Cellulose nanocrystals, fuel cells, imidazole, Nafion, proton conductivity

University of Science, VNUHCM,
Vietnam

Correspondence

Vu Nang An, University of Science,
VNUHCM, Vietnam

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 26-10-2021
- Accepted: 08-3-2022
- Published: 19-5-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i2.1143



Copyright

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



Cite this article : An V N, Anh T M, Long N H, Hoang N V, Phong L P N, Hieu L V. **Fabrication of ternary composite based on imidazole, nafion, and cellulose nanocrystals for fuel cell application.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(2):1991-2003.