

# Nghiên cứu cấu trúc của màng điện cực polymer sử dụng cho pin nhiên liệu bằng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ và siêu nhỏ

Trần Duy Tập\*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 19/3/2018; ngày chuyển phản biện 23/3/2018; ngày nhận phản biện 26/4/2018; ngày chấp nhận đăng 7/5/2018

## Tóm tắt:

Acid poly(styrene sulfonic) ghép mạch poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE-PEM) được tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi chiếu xạ gamma, trong đó phim ban đầu original-ETFE được chiếu xạ và ghép mạch bởi monomer styrene (Grafted-ETFE), sau đó sulfo hoá để tạo thành màng dẫn proton. Cấu trúc lamellar của ETFE-PEMs được nghiên cứu như là hàm của mức độ ghép mạch (GD) bởi phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ và siêu nhỏ. Kết quả cho thấy, vật liệu styrene chủ yếu đi vào pha vô định hình của cấu trúc lamellar và làm cho bề dày vùng này tăng, kéo theo chu kỳ lamellar tăng khi  $GD = 0-34\%$ . Bề dày lamellar tinh thể, cấu trúc có liên quan đến độ bền cơ lý của màng, chỉ giảm nhẹ khi  $GD \geq 34\%$ . Ngoài ra khi  $GD \geq 34\%$ , các styrene không đi vào cấu trúc lamellar nữa, mà chủ yếu đi vào khối cấu trúc lamellar (tập hợp các cấu trúc lamellar). Quá trình này dẫn đến chu kỳ lamellar không tăng thêm nữa, trong khi đó cấu trúc khối lamellar có sự phát triển mạnh mẽ khi  $GD \geq 34\%$ .

**Từ khóa:** chiếu xạ, lamellar, pin nhiên liệu, tán xạ tia X góc nhỏ.

**Chỉ số phân loại:** 1.4

## Giới thiệu

Pin nhiên liệu màng dẫn proton là thiết bị điện hoá trong đó nhiên liệu hydro được chuyển trực tiếp thành năng lượng điện thông qua các phản ứng hoá học [1]. Thiết bị này đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ nhờ vào hiệu suất sinh năng lượng cao (40-60%), thân thiện với môi trường và hoạt động ở khoảng nhiệt độ thấp (~ 80-100°C) nên rất phù hợp trong sử dụng cho các thiết bị di động, cầm tay và các phương tiện vận tải [2]. Bộ phận quan trọng nhất của pin nhiên liệu là màng điện cực polymer (PEM) hay màng trao đổi proton có chức năng chính là dẫn proton ( $H^+$ ) từ anode sang cathode và ngăn cản khí  $H_2$  từ anode và  $O_2$  từ cathode khuếch tán vào màng.

Vật liệu thương mại hiện nay dùng làm PEM là nafion có những hạn chế cố hữu như giá thành cao, quy trình chế tạo phức tạp và tính dẫn proton giảm xuống nhanh chóng khi độ ẩm (RH) trong pin thấp hoặc nhiệt độ trong pin trở nên cao hơn [2]. Tình trạng vừa nêu làm xuất hiện một nhu cầu cấp bách, là cần nghiên cứu những vật liệu mới khác nhau có thể thay thế vật liệu nafion. Trong các vật liệu mới đang nghiên cứu thì poly(styrene sulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE-PEM) nổi lên như một ứng viên đầy tiềm năng, bởi vì vật liệu này có giá cạnh tranh, có thể tổng hợp bằng phương pháp đơn giản (chiếu xạ bằng bức xạ hạt nhân) và sở hữu những tính chất phù hợp cho ứng dụng của pin nhiên liệu [3, 4].

Một số nghiên cứu trước đây cho thấy, ETFE-PEM có chứa cấu

trúc lamellar, tức là cấu trúc dạng khối tầng trong đó các pha tinh thể và vô định hình sắp xếp có tính tuần hoàn, luân phiên và có định hướng trong không gian [3-5]. Chu kỳ lamellar (L) được xác định là tổng của bề dày lamellar tinh thể ( $L_c$ ) cộng với bề dày lamellar vô định hình ( $L_a$ ) thông qua biểu thức:

$$L = L_c + L_a \quad (1)$$

Các thông số cấu trúc lamellar của vật liệu polymer được nghiên cứu rộng rãi bằng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ (Small angle X-ray scattering - SAXS) hoặc/và siêu nhỏ (Ultra small angle X-ray scattering - USAXS) [6]. Đối với vật liệu ETFE-PEM, cấu trúc lamellar cũng như các thông số đặc trưng của chúng ( $L$ ,  $L_c$ ,  $L_a$ ) có sự thay đổi theo quy trình tổng hợp mẫu cũng như theo mức độ ghép mạch (grafting degree - GD) [3-5]. Sự thay đổi này làm thay đổi các tính chất phụ vào cấu trúc lamellar như tính dẫn proton, tính hấp thụ nước, độ bền cơ học, độ bền hóa học và độ bền nhiệt [1-3]. Mối liên hệ giữa cấu trúc lamellar với các tính chất của màng là một thông tin rất quan trọng để có định hướng kiểm soát hoặc tối ưu hóa cấu trúc làm cho pin nhiên liệu hoạt động ổn định, hiệu quả và lâu dài. Tuy nhiên sự hình thành và phát triển của cấu trúc lamellar cũng như các thông số cấu trúc đặc trưng của vật liệu ETFE-PEM theo mức độ ghép mạch vẫn chưa được giải thích một cách đầy đủ, rõ ràng và toàn diện, bởi vì các xử lý số liệu SAXS chỉ thực hiện trực tiếp mà không thông qua việc áp dụng các mô hình toán học. Do đó, trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi sẽ phân tích chi tiết các thông số cấu trúc lamellar thay đổi theo GD bằng các phương pháp xử lý phổ SAXS

\*Email: [tdtap@hcmus.edu.vn](mailto:tdtap@hcmus.edu.vn)

# Study on the structures of polymer electrolyte membrane for fuel cell applications using small and ultra-small angle X-ray scattering

Duy Tap Tran\*

University of Science, VNUHCM

Received 19 March 2018; accepted 7 May 2018

## Abstract:

Poly(styrene sulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE-PEM) was prepared using a pre-irradiation grafting method, in which polymer substrate (ETFE) was irradiated using gamma ray, then immersed into a monomer styrene solution for graft polymerization, and then we carried out the subsequent sulfonation on the graft polymer to obtain a proton exchange membrane. Lamellar structures of ETFE-PEMs such as functions of grafting degree (GD) were investigated using small and ultra-small angle X-ray scattering. The obtained results showed that styrene was introduced into the amorphous phase of lamellar structures, resulting in the expansion of their thickness, and hence causing the increase in the lamellar period with GD = 0-34%. Crystalline lamellar thickness which relates to the mechanical integrity of the membranes decreased slightly when GD was  $\geq 34\%$ . Also, when GD was  $\geq 34\%$ , styrene did not come into the lamellar structures, but it was introduced into the lamellar grains. This process resulted in no change in the lamellar period of lamellar structures, whereas the lamellar grains developed significantly with GD  $\geq 34\%$ .

**Keywords:** fuel cell, irradiation, lamellar, small angle X-ray scattering.

**Classification number:** 1.4

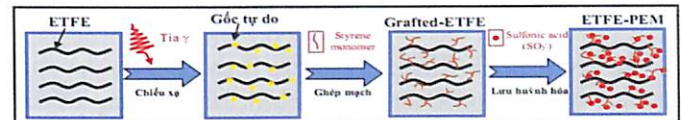
và USAXS để hiểu rõ và toàn diện hơn về cấu trúc của vật liệu ghép mạch bức xạ dùng làm màng dẫn proton sử dụng trong pin nhiên liệu.

## Thực nghiệm

Vật liệu poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) ghép mạch acid polystyrene sulfonic (ETFE-PEM) được tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bằng chiếu xạ tia gamma. Phim ban đầu ETFE được chiếu xạ bằng tia gamma từ nguồn đồng vị phóng xạ  $Co^{60}$  trong điều kiện có khí argon với liều hấp thụ là 15 kGy. Sau khi chiếu xạ, mẫu khảo sát được ngâm vào dung dịch styrene (trong dung môi toluene) với các nồng độ khác nhau ở nhiệt độ  $60^{\circ}C$  để cho phản ứng ghép mạch và tạo thành phim ghép mạch bức xạ (Grafted-ETFE) xảy ra. Mức độ ghép mạch (GD) của Grafted-ETFE được xác định dựa trên biểu thức [3, 4]:

$$GD (\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \quad (2)$$

trong đó  $W_0$  là khối lượng ban đầu của mẫu,  $W$  là khối lượng mẫu sau khi ghép mạch. Mẫu Grafted-ETFE sau đó tiếp tục được ngâm trong dung dịch acid chlorosulfonic nồng độ 0,2M trong dung môi 1,2 dichloroethane ở nhiệt độ  $50^{\circ}C$  trong khoảng 6 giờ để phản ứng sulfo hóa xảy ra. Sản phẩm sau cùng thu được là màng dẫn proton ETFE-PEM (hay màng điện cực polymer). Các bước tổng hợp màng dẫn proton ETFE-PEM bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi bức xạ gamma từ nguồn  $Co^{60}$  được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Hình minh họa các bước tổng hợp màng dẫn proton ETFE-PEM bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi bức xạ gamma từ nguồn  $Co^{60}$ .

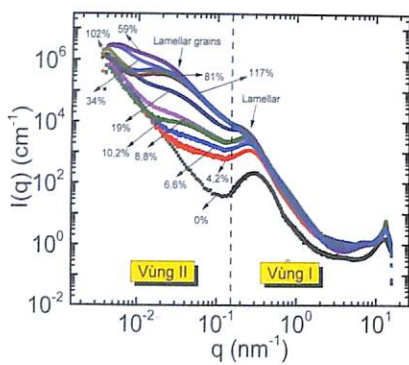
Thực nghiệm đo tán xạ tia X góc nhỏ (SAXS) và siêu nhỏ (USAXS) được lần lượt tiến hành tại Viện Khoa học Vật liệu Quốc gia Nhật Bản (NIMS) và tại Super Photon ring-8 GeV (SPring-8), Osaka, Nhật Bản. Tại NIMS, hai thiết bị phát tia X được sử dụng: thiết bị Rigaku NANO-Viewer, Tokyo, Nhật Bản phát tia X đặc trưng  $K_{\alpha}$  của Mo ( $\lambda_{\alpha} = 0,07$  nm) và thiết bị Bruker NanoSTAR, Đức phát tia X đặc trưng  $K_{\alpha}$  của Cr ( $\lambda_{\alpha} = 0,23$  nm). Bức xạ đặc trưng  $K_{\alpha}$  thu được sau đó được tăng cường bằng cách sử dụng gương Gbel cho nguồn Cr và gương hai chiều cho nguồn Mo. Cường độ tán xạ 2D ban đầu được ghi nhận bằng detector 2D (Bruker, HiStar, Đức), sau đó chuyển về cường độ 1D bằng phần mềm Igor Pro. Trong thực nghiệm ghi nhận cường độ tán xạ, khoảng cách giữa mẫu và detector là 35 cm (đối với nguồn Mo) và 105,6 cm (đối với nguồn Cr). Do đó, cường độ tán xạ được ghi nhận tương ứng tại NIMS nằm trong dải giá trị  $q = 0,1-10,49$  nm $^{-1}$  ( $q$  là độ lớn vector tán xạ, được tính bằng  $4\pi\sin\theta/\lambda$ , với  $2\theta$  là góc tán xạ và  $\lambda$  là bước sóng của tia X tới). Tại SPring-8, thực nghiệm đo USAXS sử dụng tia X liên tục có năng lượng 18 keV phát ra do chuyển động theo quỹ đạo cong chùm tia electron. Tương tự như ở NIMS, cường độ tán xạ ban đầu thu được từ detector 2D (PLATUS-2M) được chuyển sang cường độ 1D bằng phần mềm Igor Pro. Khoảng cách giữa mẫu và detector là 42 m và cường độ tán xạ được ghi nhận trong dải giá trị vector tán xạ  $q = 0,0047-0,242$  nm $^{-1}$ . Dữ liệu cường độ tán xạ được kết hợp từ kết quả đo vùng tán xạ góc nhỏ hơn ở SPring-8 và vùng dữ liệu tán xạ góc lớn hơn tại NIMS thành một cường độ tán xạ hoàn chỉnh với dải giá trị  $q = 0,0047-10,49$  nm $^{-1}$ .

## Kết quả và thảo luận

Hình 2 trình bày số liệu SAXS/USAXS của các màng dẫn proton ETFE-PEM với GD = 0-117%. Dựa vào các đặc điểm thay đổi về độ dốc, dạng đỉnh tán xạ và cường độ tán xạ  $I(q)$ , SAXS/USAXS được chia thành hai vùng, trong đó vùng I với  $I(q)$  có  $q_1 = 0,15-15$  nm $^{-1}$  và vùng II với  $I(q)$  có  $q_1 = 0,0036-0,15$  nm $^{-1}$ . Đối với vùng I, cường độ tán xạ  $I(q)$  tăng khi GD tăng từ 4,2 đến 34% và có xu hướng không thay đổi hoặc thậm chí giảm khi GD có giá trị lớn hơn 34%. Phim ban đầu original-ETFE có xuất hiện đỉnh tán xạ tại vị trí  $q_1 = 0,285$  nm $^{-1}$ , tương ứng với độ dài tương quan  $d_1 = 22,0$  nm tính theo định luật Bragg  $d_1 = 2\pi/q_1$ . Đỉnh tán xạ tại vị trí  $q_1 = 0,285$  nm $^{-1}$  có nguồn gốc từ cấu trúc lamellar như đã báo cáo trong một số nghiên

cứ trước đây [3-5]. Vị trí đỉnh tán xạ  $q_1$  của phim ban đầu original ETFE bị dịch chuyển về phía có giá trị  $q_1$  nhỏ hơn lần lượt cho các mẫu ETFE-PEM có GD = 4,2-59,0%. Cụ thể là  $q_1 = 0,269; 0,258; 0,249; 0,244; 0,241$  và  $0,240 \text{ nm}^{-1}$ , tương ứng với  $d_1 = 23,4; 24,4; 25,2; 25,8; 26,1$  và  $26,2 \text{ nm}$  đối với ETFE-PEM có GD = 4,2; 6,6; 8,8; 10,2; 19 và 34%. Kết quả trên cho thấy rằng, các polystyrene đã đi vào cấu trúc lamellar và làm cho chu kỳ lamellar tăng theo GD. Khi GD  $\geq 34\%$  đỉnh tán xạ  $q_1$  không thay đổi vị trí, chứng tỏ rằng polystyrene không còn đi vào cấu trúc lamellar nữa. Theo sự tăng dần giá trị của GD, đỉnh tán xạ tại vị trí  $q_1$  có xu hướng thoải dần và rộng ra cho thấy trật tự định hướng của các cấu trúc lamellar của ETFE-PEM sau khi tăng GD đã giảm đi so với phim ETFE ban đầu.

Như vậy, số liệu SAXS/USAXS vùng I cho thông tin chủ yếu về cấu trúc lamellar. Khi GD tăng, chu kỳ lamellar cũng tăng lên do sự mở rộng kích thước lamellar bởi sự hiện diện của các polystyrene. Theo các kết quả nghiên cứu trước đây [3-5], sự tăng chu kỳ lamellar (L) chủ yếu là do sự tăng kích thước lamellar vô định hình ( $L_a$ ) do các polystyrene đi vào phim ETFE chủ yếu định xứ trong pha vô định hình của cấu trúc lamellar. Tuy nhiên các nghiên cứu này ([3-5]) vẫn chưa tính chi tiết giá trị  $L_a$  và  $L_c$ . Trật tự định hướng cấu trúc lamellar cũng chịu ảnh hưởng bởi sự mở rộng kích thước của pha lamellar vô định hình. Cấu trúc lamellar định hướng ngẫu nhiên hơn nhưng không bị phá hủy hoàn toàn khi GD tăng cao (GD  $> 34\%$ ). Tuy nhiên, những thay đổi về cấu trúc lamellar do sự thêm vào polystyrene chỉ giới hạn tại GD = 34% bởi vì L không tăng khi GD  $\geq 34\%$ . Kết quả trên dẫn đến giả thuyết rằng, khi GD  $\geq 34\%$  hầu hết các polystyrene đã đi vào vùng cấu trúc khác bên ngoài các cấu trúc lamellar (như sẽ đánh giá số liệu SAXS/USAXS trong vùng II).



Hình 2. Số liệu SAXS/USAXS của màng dẫn proton ETFE-PEM với GD = 0-117%.

Đối với cường độ tán xạ  $I(q)$  vùng II, sự thay đổi SAXS/USAXS theo GD có thể chia thành hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất có GD = 0-10% và giai đoạn thứ hai có GD = 19-117%. Các mẫu ETFE-PEM ở giai đoạn thứ nhất có cường độ tán xạ  $I(q)$  trùng nhau tại  $q < 0,018 \text{ nm}^{-1}$ , tức là cấu trúc của vùng có kích thước  $d > 349 \text{ nm}$  không chịu ảnh hưởng bởi quá trình ghép mạch khi GD  $\leq 10\%$ . Tuy nhiên với  $q > 0,018 \text{ nm}^{-1}$  (tức là  $d < 349 \text{ nm}$ ), cường độ tán xạ  $I(q)$  có sự tăng lên rõ rệt theo GD. Kết quả trên chứng tỏ rằng ở giai đoạn đầu của quá trình ghép mạch (GD  $\leq 10\%$ ), các polystyrene không chỉ đi vào pha lamellar vô định hình của cấu trúc lamellar như đã thảo luận ở vùng I mà còn đi vào các vùng khác (vùng II) có kích thước lớn hơn cấu trúc lamellar. Khối lượng polystyrene đi vào các vùng này tăng lên

theo GD. Khi GD = 10,2% khối lượng polystyrene đi vào vùng II, làm xuất hiện một đỉnh tán xạ có nguồn gốc từ cấu trúc khối lamellar tại  $q_2 = 0,043 \text{ nm}^{-1}$  (tương ứng  $d_2 = 146 \text{ nm}$ ) [4].

Đối với giai đoạn thứ hai,  $I(q)$  tăng mạnh trên toàn vùng II và kèm theo sự xuất hiện hai đỉnh tán xạ dạng bờ vai. Vị trí và sự dịch chuyển của đỉnh tán xạ trong vùng  $q > 0,018 \text{ nm}^{-1}$  được quan sát rõ hơn so với đỉnh tán xạ trong vùng  $q < 0,018 \text{ nm}^{-1}$ . Các đỉnh tán xạ này có sự dịch chuyển về phía  $q$  nhỏ hơn ở các mẫu có GD = 19-59%, sau đó dịch chuyển về phía  $q$  lớn hơn tại GD = 81% và lại dịch chuyển về phía  $q$  thấp đối với các mẫu có GD  $> 81\%$ . Giá trị đỉnh  $q_2$  thay đổi từ 0,024-0,033  $\text{nm}^{-1}$  (tức là  $d_2$  thay đổi từ 190-262 nm) khi GD = 19-59%. Tại giá trị GD = 81% vị trí đỉnh có giá trị  $q_2 = 0,031 \text{ nm}^{-1}$  (tức là  $d_2 = 202 \text{ nm}$ ). Cuối cùng mẫu ETFE-PEM có GD = 117% có đỉnh tán xạ xuất hiện tại giá trị  $q_2 = 0,029 \text{ nm}^{-1}$  (tức là  $d_2 = 217 \text{ nm}$ ). Các kết quả trên cho thấy rằng, polystyrene có xu hướng đi vào pha lamellar vô định hình của cấu trúc khối lamellar càng nhiều khi GD tăng dẫn đến chu kỳ  $d_2$  cũng tăng theo. Tuy nhiên giá trị  $d_2$  chỉ tăng cho tới mẫu ETFE-PEM có GD = 59%, sau đó đột nhiên giảm tại các mẫu có GD = 59-81%. Điều này có thể dẫn đến giả thuyết rằng, đã có sự chuyển đổi pha cấu trúc xảy ra khi lượng polystyrene đi vào màng dẫn proton ETFE-PEM đạt một giá trị đủ lớn. Khi giá trị GD  $> 59\%$ , các polystyrene đã đi vào lamellar vô định hình của cấu trúc khối lamellar bắt đầu khuếch tán ra ngoài, dẫn đến sự giảm giá trị  $d_2$  [4]. Như vậy, SAXS/USAXS vùng II cung cấp thông tin cấu trúc có kích thước lớn hơn cấu trúc lamellar. Sự xuất hiện của các polystyrene ở các vùng có cấu trúc lớn hơn này (cấu trúc khối lamellar) làm thay đổi mạnh mẽ cấu trúc lamellar của phim ban đầu original-ETFE.

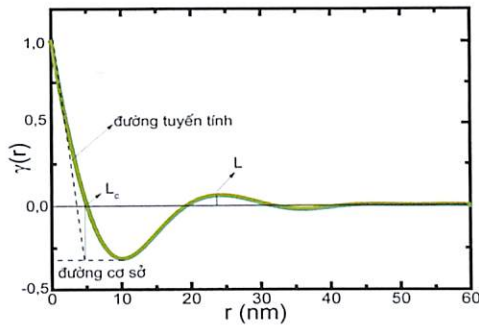
Tóm lại, quá trình ghép mạch với GD = 0-117% đã làm cho cấu trúc lamellar của phim ban đầu original-ETFE có sự biến đổi phức tạp. Cấu trúc lamellar có sự mở rộng kích thước do polystyrene định xứ ở pha lamellar vô định hình của cấu trúc lamellar. Trật tự và định hướng của các cấu trúc lamellar trở nên yếu hơn khi tăng GD. Tại các vùng có kích thước lớn hơn cấu trúc lamellar (tức là cấu trúc khối lamellar), sự có mặt của polystyrene làm cho cấu trúc khối lamellar biến đổi mạnh. Cấu trúc này được hình thành khi GD  $> 10\%$ . Ngoài ra, một sự chuyển đổi pha cấu trúc xảy ra khi GD  $> 59\%$  và tạo thành pha mới gồm tập hợp các khối lamellar với kích thước nhỏ hơn khối cấu trúc lamellar ban đầu xen kẽ vùng vô định hình mới chứa chủ yếu vật liệu ghép mạch polystyrene. Mặc dù có nhiều biến đổi trong các cấu trúc khi GD tăng, nhưng các tinh thể lamellar không bị phá hủy trên toàn bộ phạm vi ghép mạch. Do đó, các mẫu ETFE-PEM với các giá trị GD cao (GD  $> 59\%$ ) vẫn duy trì được độ bền cơ học của phim ban đầu original-ETFE mặc dù pha vô định hình có sự phát triển đáng kể. Sự tồn tại các pha vô định hình chứa polystyrene trong cấu trúc lamellar, đặc biệt là cấu trúc khối lamellar, khiến cho những vùng này có khả năng hấp thụ nước và tạo ra các kênh dẫn proton. Hay nói cách khác, sự hình thành và phát triển các cấu trúc lamellar, khối lamellar, có liên quan trực tiếp đến độ bền cơ lý, khả năng hấp thụ nước và tính dẫn proton của màng ETFE-PEM.

Mặc dù một số thông tin về cấu trúc lamellar có thể thu được khi xét đến vị trí đỉnh tán xạ và dáng điệu của cường độ tán xạ  $I(q)$ , các thông số cấu trúc khác như bề dày lamellar vô định hình ( $L_a$ ), bề dày lamellar tinh thể ( $L_c$ ) hoặc độ kết tinh cục bộ  $W_c = L_c/L$  không thể

tính được trực tiếp từ  $I(q)$ . Tuy nhiên các thông số cấu trúc nêu trên có thể tính được từ hàm gamma 1D theo biểu thức [6]:

$$\gamma(x) = \frac{\int_0^\infty q^2 I(q) \cos(qx) dq}{\int_0^\infty q^2 I(q) dq} \quad (3)$$

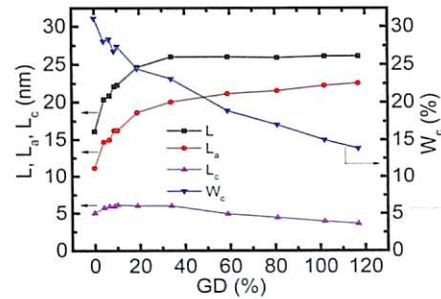
Trong biểu thức (3),  $I(q)$  và  $q$  được lấy từ số liệu thực nghiệm trình bày trong hình 2. Đồ thị hàm gamma 1D của mẫu ban đầu original-ETFE được cho bởi hình 3. Từ hình 3, chúng ta dễ dàng xác định được chu kỳ lamellar ( $L$ ) từ vị trí cực đại đầu tiên. Đường tuyến tính với đồ thị hàm gamma 1D kéo dài sẽ giao với đường cơ sở tại vị trí được xác định là  $L_c$ . Từ đó ta xác định được  $L_a = L - L_c$ . Đồ thị hàm gamma 1D cũng như các thông số cấu trúc lamellar của các mẫu ETFE-PEM có GD = 4,2-117% cũng được xác định tương tự.



Hình 3. Đồ thị hàm gamma 1D và cách xác định các thông số cấu trúc lamellar của phim ban đầu original-ETFE.

Hình 4 trình bày dữ liệu các thông số cấu trúc lamellar  $L$ ,  $L_a$ ,  $L_c$ ,  $W_c$  tính được từ hàm gamma 1D của các mẫu ETFE-PEM với GD = 0-117%. Kết quả cho thấy rằng, chu kỳ lamellar ( $L$ ) và bề dày lamellar vô định hình ( $L_a$ ) có thay đổi tương tự theo GD. Cụ thể là  $L$  và  $L_a$  tăng mạnh khi GD = 0-34%, sau đó chúng chỉ thay đổi nhỏ khi GD  $\geq$  34%. Trong khi đó bề dày lamellar tinh thể ( $L_c$ ) chỉ tăng nhẹ khi GD = 0-34%, sau đó  $L_c$  giảm nhẹ khi GD  $\geq$  34%. Sự thay đổi của  $L$ ,  $L_a$ ,  $L_c$  theo GD dẫn tới kết luận rằng, sự thay đổi của  $L$  chủ yếu do sự thay đổi của  $L_a$  gây nên. Hay nói cách khác, các polystyrene khi đi vào phim ban đầu original-ETFE chủ yếu định xứ trong pha vô định hình của cấu trúc lamellar. Kết quả của quá trình này là làm cho bề dày lamellar vô định hình tăng khi GD tăng, tức là cũng làm cho  $L$  tăng theo. Tuy nhiên cần lưu ý rằng khi GD  $\geq$  34%,  $L_a$  tăng nhẹ,  $L_c$  giảm nhẹ, trong khi đó  $L$  hầu như không thay đổi. Ngoài ra, như đã phân tích kết quả từ hình 2, các polystyrene không đi vào cấu trúc lamellar nữa khi GD  $\geq$  34%. Các kết quả trên dẫn đến kết luận rằng, chỉ có một lý do duy nhất dẫn đến  $L_a$  tăng khi GD  $\geq$  34% đó là do  $L_c$  giảm và phần giảm đi của  $L_c$  biến thành pha vô định hình của cấu trúc lamellar, dẫn đến  $L_a$  tăng. Như vậy, so với các công bố trước đây [3-5], nhờ vào việc sử dụng hàm tương quan gamma 1D, nguồn gốc và sự lý giải về sự hình thành và phát triển của các thông số cấu trúc lamellar được sáng tỏ và đầy đủ hơn.

Như trình bày trong hình 4, giá trị độ kết tinh cục bộ (độ kết tinh của cấu trúc lamellar)  $W_c = L_c/L$  giảm liên tục khi GD = 0-117%. Tuy nhiên từ các kết quả phân tích ở trên, chúng ta có thể truy nguyên nguồn gốc của sự giảm giá trị  $W_c$  làm hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất với GD = 0-34%. Trong giai đoạn này, giá trị  $W_c$  giảm là do giá trị  $L$  tăng mạnh hơn so với  $L_c$ . Giai đoạn thứ 2 xảy ra với GD  $\geq$  34%. Sự giảm của  $W_c$  trong giai đoạn này chủ yếu do sự suy giảm của  $L_c$  như trình bày trong hình 4.



Hình 4. Các thông số cấu trúc lamellar  $L$ ,  $L_a$ ,  $L_c$  và  $W_c$  của các mẫu màng dẫn proton ETFE-PEM với GD = 0-117%.

### Kết luận

Việc sử dụng cấu trúc của ETFE-PEM với GD = 0-117% làm màng dẫn proton cho pin nhiên liệu đã được nghiên cứu và phân tích chi tiết bằng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ và siêu nhỏ. Kết quả cho thấy ETFE-PEM chứa cấu trúc lamellar với kích thước cỡ vài chục nm và cấu trúc khối lamellar với kích thước cỡ vài trăm nm. Sự thay đổi của chu kỳ lamellar theo GD chủ yếu do sự thay đổi của bề dày lamellar vô định hình gây ra. Hay nói cách khác, các polystyrene đã đi vào cấu trúc lamellar và chủ yếu định xứ trong lamellar vô định hình khi GD = 0-34%. Khi GD  $\geq$  34%, các polystyrene không đi vào cấu trúc lamellar nữa mà đi vào cấu trúc khối lamellar. Khi GD  $>$  59%, sự chuyển pha cấu trúc từ khối lamellar sang tập hợp khối lamellar đã xảy ra và hình thành pha vô định hình mới chỉ chứa polystyrene. Vùng pha mới này có khả năng hấp thụ nước cao và hình thành các kênh dẫn proton. Điều đáng lưu ý là bề dày lamellar tinh thể của cấu trúc lamellar chỉ giảm nhẹ khi GD  $\geq$  34% và cấu trúc này có quan hệ với tính chất cơ lý của màng.

### LỜI CẢM ƠN

Tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh thông qua đề tài “Màng điện cực polymer sử dụng cho pin nhiên liệu”, mã số C2017-18-19.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan (2005), “Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications - A Review”, *J. Membr. Sci.*, **259**, pp.10-26.
- [2] M.M. Nasef (2014), “Radiation-Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Current Trends and Future Directions”, *Chem. Rev.*, **114**, pp.12278-12329.
- [3] T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Katsumura, Y. Maekawa (2013), “Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE)-Based Graft-Type Polymer Electrolyte Membranes with Different Ion Exchange Capacities: Relative Humidity Dependence for Fuel Cell Applications”, *J. Membr. Sci.*, **447**, pp.19-25.
- [4] T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, K. Yoshimura, Y. Oba, M. Ohnuma, Y. Katsumura, Y. Maekawa (2014), “Hierarchical Structure-Property Relationships in Graft-Type Fluorinated Polymer Electrolyte Membranes Using Small- and Ultrasmall-Angle X-ray Scattering Analysis”, *Macromolecules*, **47**, pp.2373-2383.
- [5] K. Jokela, R. Serima, M. Torckeli, F. Sundholm, T. Kallio, G. Sundholm (2002), “Effect of the Initial Matrix Material on the Structure of Radiation - Grafted Ion - Exchange Membranes: Wide-Angle and Small-Angle X-Ray Scattering Studies”, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **40**, pp.1539-1555.
- [6] J.T. Koberstein, R.S. Stein (1983), “Small-Angle X-Ray Scattering Studies of Microdomain Structure in Segmented Polyurethane Elastomers”, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, pp.1439-1472.