

Ứng dụng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ đánh giá ảnh hưởng thăng giáng mật độ điện tử đến các cấu trúc vi mô của màng dẫn proton trong pin nhiên liệu

La Lý Nguyên^{1,2,3}, Lâm Hoàng Hảo², Lê Viết Hải², Nguyễn Nhật Kim Ngân², Nguyễn Tiến Cường⁴, Lưu Anh Tuyên¹, Phan Trọng Phúc¹, Huỳnh Trúc Phương², Lê Quang Luân⁵, Nguyễn Thị Ngọc Huệ¹, Trần Duy Tập^{2*}

¹Trung tâm Hạt nhân TP Hồ Chí Minh, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

³Viện Công nghệ nano, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

⁴Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

⁵Trung tâm Công nghệ Sinh học TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 15/7/2019; ngày chuyển phản biện 18/7/2019; ngày nhận phản biện 20/8/2019; ngày chấp nhận đăng 26/8/2019

Tóm tắt:

Thăng giáng mật độ điện tử hiện diện khắp nơi trong dữ liệu cường độ tán xạ tia X góc nhỏ (SAXS) nhưng ảnh hưởng rất lớn và nghiêm trọng đối với các cấu trúc được ghi nhận ở vùng vector tán xạ góc lớn, bởi vì đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử tại vùng này lớn hơn 90% tổng cường độ tán xạ. Vật liệu màng dẫn proton poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) ghép mạch poly(styrene sulfonic acid) (ETFE-PEM) chứa các cấu trúc vi mô với các kích thước khác nhau, gồm cấu trúc lamellar, cấu trúc vùng chuyển tiếp pha và cấu trúc vùng dẫn proton. Các cấu trúc này có mối quan hệ chặt chẽ với các tính chất của màng như tính dẫn proton, tính hấp thụ nước, độ bền cơ lý, độ bền hóa học, độ bền nhiệt và các tính chất khác nên có liên hệ với hiệu quả hoạt động và hiệu suất của pin nhiên liệu. Trong nghiên cứu này, các tác giả sử dụng mô hình Vonk bậc 6 (Volk 6) để đánh giá thăng giáng mật độ điện tử ảnh hưởng đến các cấu trúc vừa nêu bằng phương pháp SAXS. Kết quả nghiên cứu cho thấy, thăng giáng mật độ điện tử ảnh hưởng mạnh đến bề dày vùng chuyển tiếp và cấu trúc vùng dẫn ion nhưng không đáng kể đối với cấu trúc lamellar.

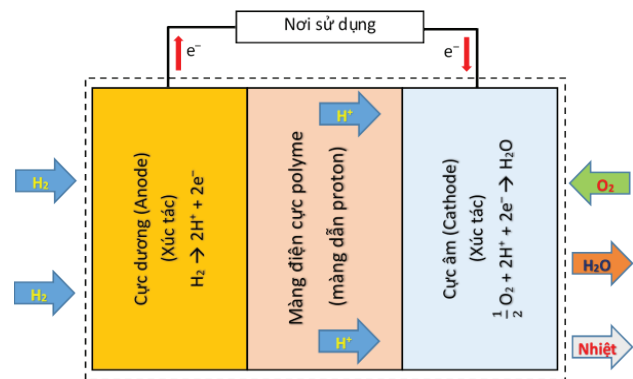
Từ khóa: ETFE-PEM, pin nhiên liệu, tán xạ tia X góc nhỏ (SAXS), thăng giáng mật độ điện tử.

Chỉ số phân loại: 2.5

Mở đầu

Pin nhiên liệu màng dẫn proton (PEMFC) là thiết bị sản xuất điện năng trực tiếp từ nhiên liệu hydro thông qua các phản ứng điện hóa. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của PEMFC được mô tả ở hình 1, trong đó nhiên liệu hydro đi vào anode được xúc tác và tách thành các proton và electron [1]. Các proton sau đó đi qua màng dẫn proton (hay màng điện cực polymer - PEM) sang cathode, trong khi các electron đi ra mạch ngoài thành dòng điện. Tại cathode, proton và electron gặp oxy trong không khí tạo ra phản ứng sinh hơi nước và nhiệt theo công thức mô tả ở hình 1. Pin nhiên liệu đang là chủ đề nghiên cứu được quan tâm đặc biệt, vì nó giúp giảm sự phụ thuộc vào nguồn năng lượng hóa thạch và giảm ô nhiễm không khí do khi hoạt động PEMFC chỉ thải hơi nước và nhiệt ra môi trường. PEMFC có thể ứng dụng vào rất nhiều lĩnh vực trong đời sống với hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao (40-60%) như các nhà máy phát điện lớn, các thiết bị di động cầm tay, đặc biệt là các phương tiện giao thông vận tải như ô tô, tàu điện [1]. PEM là một trong những thành phần quan trọng nhất của PEMFC, có chức năng dẫn proton từ anode sang cathode và ngăn sự thâm thấu khí H₂ và O₂ qua màng.

*Tác giả liên hệ: Email: tdtap@hcmus.edu.vn



Hình 1. Nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu hydro.

Vật liệu màng dẫn proton hiện đang được sử dụng thương mại là Nafion của hãng DuPont. Tuy nhiên màng này có một số khuyết điểm như quy trình chế tạo phức tạp, tính dẫn proton giảm nhanh chóng khi độ ẩm (RH) thấp hoặc nhiệt độ cao và đặc biệt là giá thành rất cao [2]. Do đó có rất nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để tạo màng PEM dựa trên các vật liệu nền khác như chuỗi hydrocarbon mạch thẳng,

Application of small-angle X-ray scattering to evaluate the impact of electron density fluctuation on the micro structures of proton exchange membrane in fuel cell

Ly Nguyen La^{1,2,3}, Hoang Hao Lam², Viet Hai Le²,
Nhat Kim Ngan Nguyen², Tien Cuong Nguyen⁴, Anh Tuyen Luu¹,
Trong Phuc Phan¹, Truc Phuong Huynh²,
Quang Luan Le⁵, Thi Ngoc Hue Nguyen¹, Duy Tap Tran^{2*}

¹Center for Nuclear Techniques, Vietnam Atomic Energy Institute

²University of Science, VNUHCM

³Institute for Nanotechnology (INT), VNUHCM

⁴University of Science, VNUHN

⁵Biotechnology Center of Ho Chi Minh City

Received 15 July 2019; accepted 26 August 2019

Abstract:

The electron density fluctuation is present everywhere in the small-angle X-ray scattering (SAXS) profiles, but it affects more strongly on the structures located in the high q -range because of its contribution more than 90% of total scattering intensity. Poly(styrenesulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) polymer electrolyte membranes (ETFE-PEMs) have hierarchical structures at different scale ranges, including lamellar structure, interfacial boundary, and conducting layer. These structures have a close relationship with the properties that the membranes express such as proton conductivity, water uptake, mechanical strength, chemical strength, thermal stability and other properties related to the efficiency and performance of the fuel cell. In this article, we used the Vonk grade 6 model (Vonk 6) to evaluate the effect of electron density fluctuation on the structures mentioned above. The result showed that the electron density fluctuation strongly affected the sizes of interfacial boundary and conducting layer but had an insignificant effect on the lamellar structure.

Keywords: electron density fluctuation, ETFE-PEM, fuel cell, small-angle X-ray scattering (SAXS).

Classification number: 2.5

mạch vòng hay mạch thớ, loại có fluor hoặc không có fluor trong phân tử để thay thế Nafion [3-5]. Trong các loại vật liệu mới đang được nghiên cứu thì poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) ghép mạch poly(styrene-sulfonic acid) (ETFE-PEM) nổi lên như là một ứng viên tiềm năng, bởi vật liệu này có giá thành cạnh tranh, được tổng hợp đơn giản bằng phương pháp chiếu xạ hạt nhân và có những tính chất phù hợp để sử dụng cho pin nhiên liệu [6, 7]. Những tính chất cần thiết của màng dẫn proton để pin nhiên liệu hoạt động hiệu quả và lâu dài bao gồm tính dẫn proton, tính hấp thụ nước, tính bền cơ học, tính bền nhiệt, bền hóa học, khả năng ngăn thấm thấu khí, và độ kết tinh. Những tính chất trên có liên quan mật thiết đến cấu trúc của màng như cấu trúc rỗng kích thước nano hoặc dưới nano, cấu trúc tinh thể, cấu trúc vô định hình, cấu trúc vùng chuyển tiếp, và cấu trúc vùng dẫn ion. Việc nghiên cứu mối quan hệ giữa cấu trúc và tính chất của màng dẫn proton là rất quan trọng trong việc cải thiện và nâng cao hiệu suất, độ bền và khả năng hoạt động trong nhiều điều kiện khắc nghiệt khác nhau (độ ẩm thấp, nhiệt độ cao, hoạt động liên tục trong thời gian dài, và sự ảnh hưởng do các nhóm tự do xuất hiện trong quá trình hoạt động) của pin nhiên liệu.

Phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ và siêu nhỏ (SAXS/USAXS) dựa vào hiện tượng giao thoa của các tia X sau khi tán xạ trên một cấu trúc có định hướng hoặc tuần hoàn tạo nên các đỉnh tán xạ tương tự như phương pháp XRD nhưng đo ở góc nhỏ hơn (độ góc tán xạ dưới 5°). Phương pháp SAXS/USAXS có ưu điểm lớn nhất để nghiên cứu cấu trúc của PEM, bởi vì phương pháp này có thể nghiên cứu cấu trúc đa pha, đa kích thước, đa hình dạng, sự tương tác và chuyển đổi qua lại giữa các pha, kích thước, và hình dạng khác nhau dựa vào các quy luật Porod, quy luật Guinier, mô hình Ruland, hàm tương quan mật độ điện tử, hàm phân bố mật độ chuyển tiếp, hay phân tích số liệu SAXS theo các mô hình toán học khác nhau [6-10]. Các nghiên cứu gần đây sử dụng phương pháp SAXS/USAXS chỉ ra rằng, ETFE-PEM có cấu trúc lamellar (hay còn gọi là cấu trúc lớp hoặc khối tầng) ở vùng vector tán xạ góc nhỏ, cấu trúc bề dày vùng chuyển tiếp pha (giữa pha tinh thể và pha vô định hình) ở vùng vector tán xạ góc nhỏ trung bình, và cấu trúc vùng dẫn proton ở vùng vector tán xạ góc lớn [6-9]. Trong vật liệu polyme, các thăng giáng mật độ điện tử do sự chuyển động nhiệt, do sai hỏng trong cấu trúc của tinh thể, và do sự hình thành cấu trúc vùng dẫn ion (cấu trúc nhóm polystyrene sulfonic acid đối với vật liệu ETFE-PEM) đóng góp khoảng hơn 90% cường độ vùng vector tán xạ góc lớn [10]. Do đó việc phân tích chi tiết các thông số cấu trúc vừa nêu chỉ có được sau khi loại trừ đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử. Trong nghiên cứu này, chúng tôi áp dụng phương pháp Vonk bậc 6 (Vonk 6) để tính toán thăng giáng mật độ điện tử và đánh giá sự ảnh hưởng của chúng đối với các cấu trúc vừa nêu.

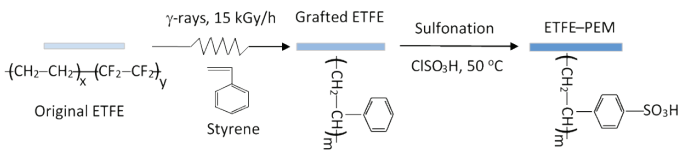
Thực nghiệm

Quy trình tổng hợp mẫu được mô tả ở hình 2, trong đó phim ETFE được chiếu xạ bằng tia gamma của nguồn Co^{60} với suất liều 15 kGy/h trong 1 giờ với môi trường khí argon ở nhiệt độ phòng, rồi ngâm trong dung dịch styrene với dung môi là toluene ở $60^\circ C$ để tạo thành ETFE ghép polystyrene được gọi là ETFE ghép mạch (Grafted-ETFE). Việc lựa chọn suất liều 15 kGy/h để kiểm soát hiệu ứng ghép mạch xảy ra cao nhất so với các hiệu ứng khác có thể xảy ra đồng thời như khâu mạch và cắt mạch.

Sau đó mẫu Grafted-ETFE được ngâm trong axit chlorosulfonic 0,2 M với dung môi là 1,2-dichloroethane ở 50°C trong 6 giờ, rồi rửa sạch bằng nước tinh khiết (200 ml) ở 50°C trong 24 giờ để thu được màng poly(styrene sulfonic acid) ghép mạch ETFE (ETFE-PEMs). Mức độ ghép mạch (GD) được xác định như sau:

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

trong đó W_0 và W_g lần lượt là khối lượng của màng trước và sau khi trùng hợp ghép [6, 7]. Trong bài báo này, các mẫu ETFE ban đầu chưa chiếu xạ và màng ETFE-PEM có GD khác nhau, lần lượt là 19, 34 và 59% được nghiên cứu.



Hình 2. Quy trình tổng hợp mẫu ETFE-PEM bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi chiếu xạ tia gamma từ nguồn Co^{60} .

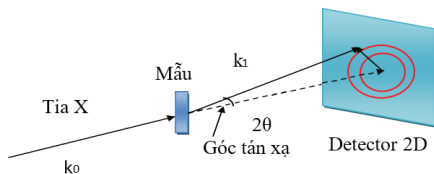
Thực nghiệm đo tán xạ tia X góc nhỏ (SAXS) được tiến hành tại Viện Khoa học Vật liệu Quốc gia Nhật Bản (NIMS) trên 2 thiết bị phát tia X là Rigaku NANO-Viewer sử dụng bia phát tia X là Mo ($\lambda_u=0,07$ nm) và thiết bị Bruker NanoSTAR sử dụng bia phát tia X là Cr ($\lambda_u=0,23$ nm). Cường độ tán xạ ban đầu được ghi nhận bằng detector 2D, sau đó chuyển về cường độ 1D bằng phần mềm Igor Pro. Vector tán xạ q tổng hợp từ hai thiết bị trên có dải giá trị từ 0,1-10,5 nm^{-1} với vector tán xạ q được tính theo công thức:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

trong đó 2θ là góc tán xạ và λ là bước sóng của tia X tới. Quy trình đo mẫu chi tiết đã được nêu trong các công bố trước đây của nhóm [6, 7]. Khoảng cách tương quan d (hay còn gọi là kích thước tương quan hoặc Bragg-spacing) được tính theo công thức:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (3)$$

Công thức (3) cho thấy rằng, với giá trị vector tán xạ q càng lớn thì kích thước tương quan d tương ứng càng nhỏ và ngược lại. Với dải giá trị q đo được (0,1-10,5 nm^{-1}) thì kích thước tương quan $d=0,6-63$ nm. Mô hình đo tán xạ tia X góc nhỏ được trình bày ở hình 3.



Hình 3. Mô hình thực nghiệm đo SAXS.

Kết quả và thảo luận

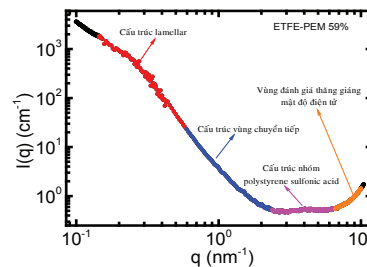
Hình 4 trình bày giản đồ tán xạ tia X góc nhỏ của màng dẫn proton ETFE-PEM với GD=59%. Các cấu trúc đặc trưng của ETFE-PEM thể hiện trong hình bao gồm cấu trúc lamellar ($q=0,1-$

0,6 nm^{-1} tương ứng $d=10,47-63$ nm), cấu trúc vùng chuyển tiếp ($q=0,6-2,5$ nm^{-1} tương ứng $d=2,51-10,47$ nm) và cấu trúc của nhóm polystyrene sulfonic acid ($q=2,5-6$ nm^{-1} tương ứng $d=1,05-2,51$ nm) [6, 7]. Cường độ SAXS giảm nhanh từ đỉnh cấu trúc lamellar tỷ lệ với $q^{-3,5}$ ngang qua cấu trúc vùng chuyển tiếp và gần như không đổi tại vị trí $q=2,5$ nm^{-1} . Cường độ SAXS chỉ hơi tăng nhẹ tại vị trí đỉnh cấu trúc nhóm polystyrene sulfonic acid ($q=4$ nm^{-1}) và sau đó tăng lên mạnh trong vùng $q=6-10,5$ nm^{-1} . Sự tăng lên của cường độ SAXS trong vùng $q=6-10,5$ nm^{-1} (amorphous halo) là do thăng giáng mật độ điện tử và cường độ pha vô định hình đặc trưng của vật liệu polymer [10]. Thăng giáng mật độ điện tử hiện diện khắp nơi trong toàn bộ phổ SAXS nhưng chỉ đóng góp đáng kể vào cường độ SAXS tổng tại vùng vector tán xạ góc lớn, nơi cường độ tán xạ từ các cấu trúc là nhỏ. Theo một số báo cáo trước đây [10] thì thăng giáng mật độ điện tử đóng góp tới 90% hoặc lớn hơn trong vùng giá trị q lớn đối với vật liệu polymer. Do đó đánh giá ảnh hưởng của thăng giáng mật độ điện tử đến các cấu trúc xuất hiện trong vùng q lớn và loại trừ chúng trước khi phân tích phổ SAXS là quá trình xử lý không thể bỏ qua. Có một số phương pháp đánh giá đóng góp của vùng thăng giáng mật độ điện tử trong cường độ SAXS tổng đã được trình bày trong các công bố của Bonart [11], Ruland [12] và Vonk [13]. Trong khi Bonart xem thăng giáng mật độ điện tử và cường độ pha vô định hình này là hằng số thì Ruland và Vonk đã đề xuất lần lượt theo các công thức thực nghiệm (4) và (5) như là hàm phụ thuộc vào vector tán xạ q :

$$I_{Fl}(q) = Fl \cdot e^{aq^2} \quad (4)$$

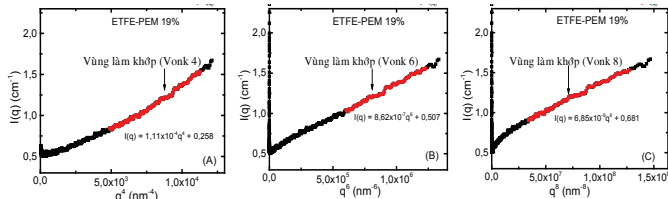
$$I_{Fl}(q) = Fl + Bq^m \quad (5)$$

trong đó Fl là hệ số thăng giáng mật độ điện tử, a và B là các hệ số làm khớp, và số mũ m được gọi là bậc của công thức Vonk và nhận giá trị là các số chẵn (2, 4, 6, 8).



Hình 4. Giản đồ tán xạ tia X góc nhỏ của mẫu ETFE-PEM 59% và các cấu trúc đặc trưng bao gồm cấu trúc lamellar, cấu trúc vùng chuyển tiếp và cấu trúc nhóm polystyrene sulfonic acid.

Trong khi phương pháp Bonart và Ruland lần lượt đánh giá quá cao hoặc quá thấp thăng giáng mật độ điện tử thì trong phương pháp Vonk có thể linh hoạt sử dụng các bậc đa thức khác nhau bằng cách thay đổi giá trị m (2, 4, 6, 8) [10]. Theo công thức (5), hàm Vonk sẽ có dạng đường thẳng $y = Bx + Fl$ với $x = q^m$ nên để tính các tham số B và Fl thì phải làm khớp tuyến tính đồ thị $I(q)$ theo q^m . Hình 5 trình bày chi tiết đồ thị $I(q)$ theo q^m với $m = 4, 6, 8$ cho mẫu ETFE-PEM 19% và đánh dấu vùng làm khớp tương ứng cho mỗi bậc đa thức. Giá trị Fl thu được từ hình 5 đối với $m = 4, 6, 8$ lần lượt là 0,258; 0,507 và 0,681. Như vậy việc sử dụng phương pháp Vonk với đa thức bậc càng lớn thì giá trị Fl thu được càng lớn.

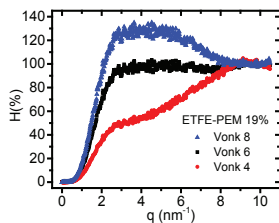


Hình 5. Đồ thị và vùng làm khớp bằng công thức Vonk 4 (A), Vonk 6 (B) và Vonk 8 (C) của mẫu màng dẫn proton ETFE-PEM 19%.

Tiếp theo, chúng tôi đưa ra hệ số đóng góp $H(\%)$ được định nghĩa là tỷ số của $I_{FI}(q)$ chia cho cường độ tán xạ tổng $I(q)$ như trình bày trong công thức (6):

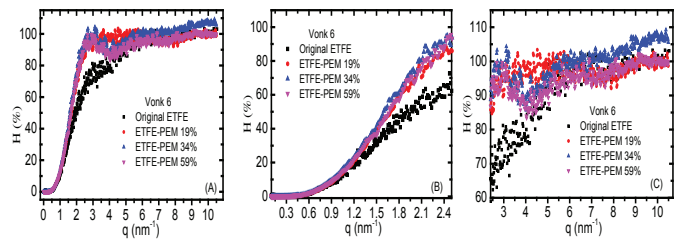
$$H(\%) = \frac{I_{FI}(q)}{I(q)} \times 100\% \quad (6)$$

Dựa vào các kết quả làm khớp ở hình 5, các giá trị $H(\%)$ của ETFE-PEM 19% được tính toán và trình bày ở hình 6 trong toàn dải giá trị vector tán xạ q . Kết quả hình 6 cho thấy rằng, công thức Vonk với $m=4$ (Vonk 4) hoặc 8 (Vonk 8) đánh giá $H(\%)$ quá thấp (50-80%) hoặc quá cao (100-130%), trong khi công thức Vonk với $m=6$ (Vonk 6) cho $H(\%)=80-100\%$ trong vùng giá trị vector góc lớn ($q=2-7 \text{ nm}^{-1}$). Hay nói cách khác, Vonk 6 cho kết quả hợp lý về sự đóng góp thăng giáng mật độ điện tử trong vật liệu polymer [10]. Kết quả tính toán tương tự cũng thu được đối với các mẫu còn lại. Do đó trong các phần tiếp theo của bài báo, chúng tôi sẽ sử dụng công thức Vonk 6 để tính toán và đánh giá ảnh hưởng của thăng giáng mật độ điện tử đến các cấu trúc vi mô của ETFE-PEM.



Hình 6. Sự đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử trên cường độ tán xạ tổng (H) của toàn dải vector tán xạ của mẫu ETFE-PEM 19% được tính bằng hàm Vonk bậc 4, 6 và 8.

Kết quả tính toán giá trị H dựa vào công thức Vonk 6 đối với các mẫu ETFE-PEM có GD = 0, 19, 34 và 59% được trình bày ở hình 7. Hình 7 cho thấy giá trị $H < 2\%$ trong vùng $q=0,1-0,6 \text{ nm}^{-1}$, sau đó tăng nhanh chóng từ 2% đến khoảng 60-95% trong vùng $q=0,6-2,5 \text{ nm}^{-1}$ và đạt giá trị ổn định $\sim 100\%$ trong vùng $q=2,5-10,5 \text{ nm}^{-1}$. Kết quả trên cho thấy rằng, đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử là không đáng kể, có thể bỏ qua trong vùng giá trị vector tán xạ góc nhỏ ($q < 0,6 \text{ nm}^{-1}$) nhưng trở nên rất quan trọng trong vùng giá trị vector tán xạ góc lớn ($q > 2 \text{ nm}^{-1}$). Ngoài ra, kết quả làm khớp trình bày trong bảng 1 cho thấy rằng, giá trị FI (0,507; 0,519; 0,436) của ETFE-PEM với GD = 19, 34, và 59% lần lượt lớn hơn khoảng 65, 69 và 42% so với mẫu ETFE ban đầu (0,307). Giá trị FI của ETFE-PEM với GD = 19, 34, và 59% cao hơn mẫu ban đầu có thể giải thích do sự tăng lên của khối lượng vật liệu polystyrene sulfonic acid ghép mạch. Chú ý rằng, vật liệu ghép mạch đưa vào phim ban đầu hoàn toàn tồn tại ở dạng vô định hình.

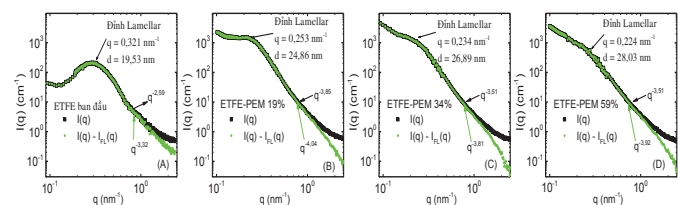


Hình 7. Đồ thị về sự đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử đến cường độ tán xạ tổng (H) của các mẫu ETFE-PEM có GD khác nhau khi được tính bằng hàm Vonk 6 trên toàn dải vector tán xạ (A) trong khoảng $q=0,1-2,5 \text{ nm}^{-1}$ (B) và $q > 2,5 \text{ nm}^{-1}$ (C).

Bảng 1. Các kết quả làm khớp của hàm Vonk 6 cho các mẫu ETFE-PEM có GD = 19%, 34% và 59%.

Mẫu	B	FI
ETFE ban đầu	$(5,26 \pm 0,12) \times 10^{-7}$	$0,307 \pm 0,007$
ETFE-PEM 19%	$(8,62 \pm 0,08) \times 10^{-7}$	$0,507 \pm 0,007$
ETFE-PEM 34%	$(9,90 \pm 0,48) \times 10^{-7}$	$0,519 \pm 0,026$
ETFE-PEM 59%	$(9,83 \pm 0,05) \times 10^{-7}$	$0,436 \pm 0,004$

Hình 8 trình bày cường độ SAXS trước ($I(q)$) và sau khi trừ thăng giáng mật độ điện tử ($I(q) - I_{FI}(q)$) của mẫu ETFE-PEM 59% trong vùng $q=0,1-2,5 \text{ nm}^{-1}$. Như đã trình bày ở hình 4, vùng giá trị q này chứa cấu trúc lamellar và cấu trúc vùng chuyển tiếp. Như mong đợi, vị trí ($q=0,234 \text{ nm}^{-1}$ tương ứng $d=26,89 \text{ nm}$) và hình dạng đỉnh lamellar không thay đổi sau khi trừ $I_{FI}(q)$, bởi vì đóng góp của $I_{FI}(q)$ trong vùng giá trị q này là rất nhỏ ($H < 2\%$, xem hình 7). Tuy nhiên, trong vùng hiện diện cấu trúc chuyển tiếp ($q=0,6-2,5 \text{ nm}^{-1}$), giá trị và độ dốc của $I(q)$ thay đổi một cách đáng kể và rõ ràng. Cụ thể là $I(q)$ thay đổi từ tỷ lệ với $q^{-3,5}$ sang $q^{-3,92}$ trước và sau khi trừ $I_{FI}(q)$. Sự thay đổi mạnh mẽ của $I(q)$ sau khi trừ $I_{FI}(q)$ trong vùng $q=0,6-2,5 \text{ nm}^{-1}$ cũng thu được đối với các mẫu còn lại. Theo quy luật Porod thì $I(q)$ trong khu vực này cho vật liệu 2 pha hoàn hảo sẽ tỷ lệ với q^{-4} [14, 15]. Tuy nhiên, trong vật liệu ETFE-PEM có cấu trúc đa pha này có sự hiện diện của vùng chuyển tiếp của 2 pha tinh thể và vô định hình, và sự thăng giáng của mật độ điện tử, do đó $I(q)$ không thể tỷ lệ với q^{-4} . Loại bỏ thăng giáng mật độ điện tử làm cho $I(q)$ tỷ lệ với q^n mà n tiến gần đến -4 (bảng 2) giúp cho việc xác định các cấu trúc khác được dễ dàng hơn. Hay nói cách khác, việc xác định bề dày vùng chuyển tiếp trong vùng $q=0,6-2,5 \text{ nm}^{-1}$ chỉ có thể thực hiện sau khi loại bỏ đóng góp của $I_{FI}(q)$.

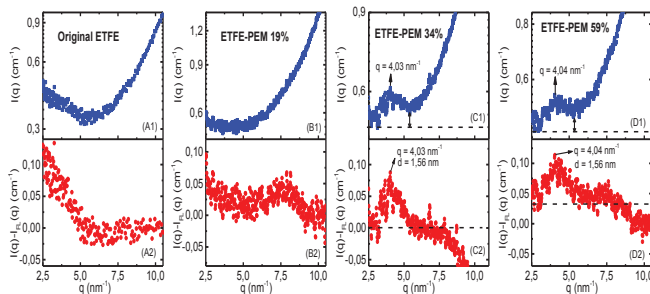


Hình 8. Cường độ SAXS trước ($I(q)$) và sau khi trừ thăng giáng mật độ điện tử ($I(q) - I_{FI}(q)$) của mẫu ETFE ban đầu (A), ETFE-PEM 19% (B), ETFE-PEM 34% (C) và ETFE-PEM 59% (D) trong vùng $q=0,1-2,5 \text{ nm}^{-1}$.

Bảng 2. Hệ số góc của đường Porod khi tính bằng hàm $\log(q)$ và $\log(I(q))$ cho các mẫu ETFE-PEM có GD = 19%, 34% và 59% trước và sau khi trừ ảnh hưởng của Vonk bậc 6.

Mẫu	Trước khi trừ Vonk 6	Sau khi trừ Vonk 6
ETFE ban đầu	-2,59±0,04	-3,32±0,03
ETFE-PEM 19%	-3,85±0,04	-4,04±0,03
ETFE-PEM 34%	-3,52±0,03	-3,81±0,02
ETFE-PEM 59%	-3,51±0,04	-3,92±0,02

Hình 9 trình bày cường độ SAXS trước ($I(q)$, 9A1, 9B1, 9C1, 9D1) và sau khi trừ $I_{F1}(q)$ (9A2, 9B2, 9C2, 9D2) của các mẫu trong vùng $q=2,5-10,5 \text{ nm}^{-1}$. Trước khi trừ $I_{F1}(q)$, cường độ $I(q)$ của mẫu ban đầu ETFE và ETFE-PEM 19% không có bất kỳ đỉnh tán xạ cực đại nào, trong khi các mẫu ETFE-PEM 34 và 59% xuất hiện đỉnh cực đại tại $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ tương ứng với kích thước tương quan $d \approx 1,57 \text{ nm}$. Đỉnh cực đại này được quy cho cấu trúc của nhóm polystyrene sulfonic acid [6, 7]. Hình dạng các đỉnh SAXS cực đại tại $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ (hình 9C1, 9D1) phân bố rộng cho thấy các nhóm polystyrene sulfonic acid có trật tự và tương quan yếu. Ngoài ra, đỉnh cực đại SAXS có hình dạng không đối xứng, tức là chân bên trái thấp hơn trong khi chân bên phải của đỉnh cao hơn do nằm trên nền của cường độ tán xạ lớn do thăng giáng mật độ điện tử và pha vô định hình. Sự phân bố bị biến dạng này khiến cho việc phân tích và xử lý đỉnh (như làm khớp hình dạng đỉnh, tính diện tích đỉnh và giá trị bề rộng tại một nửa chiều cao cực đại) trở nên khó khăn và kém chính xác. Sau khi loại trừ đóng góp của cường độ thăng giáng, hình dạng đỉnh đã trở nên cân bằng và nhọn hơn (hình 9C2, 9D2) nhưng vị trí đỉnh phổ không thay đổi. Ngoài ra, cường độ của đỉnh cực đại giảm đi rất nhiều (khoảng 95%) so với trước khi trừ $I_{F1}(q)$. Kết quả trên cho thấy rằng, $I_{F1}(q)$ ảnh hưởng đáng kể đến cường độ tán xạ tổng, hình dạng và phân bố đỉnh cực đại của $I(q)$ tại vùng giá trị vector tán xạ góc lớn ($q > 2,5 \text{ cm}^{-1}$).



Hình 9. Phổ thực nghiệm SAXS ban đầu ($I(q)$) và sau khi trừ thăng giáng tính theo Vonk 6 ($I(q) - I_{F1}(q)$) của các mẫu: ETFE ban đầu (A), ETFE-PEM 19% (B), ETFE-PEM 34% (C) và ETFE-PEM 59% (D).

Kết luận

Việc khảo sát các hàm Vonk có bậc khác nhau dựa trên thông số H (sự đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử đến cường độ tán xạ tổng) cho thấy, hàm Vonk bậc 6 là phù hợp nhất để tính toán và đánh giá thăng giáng mật độ điện tử cho các mẫu màng dẫn proton ETFE-PEM. Kết quả cho thấy rằng, thăng giáng mật độ điện tử ảnh hưởng

manh mẽ đến cấu trúc bề dày vùng chuyển tiếp và cấu trúc vùng dẫn ion nhưng không đáng kể đối với cấu trúc lamellar. Ngoài ra, việc tính toán cấu trúc vùng chuyển tiếp chỉ có thể thực hiện sau khi trừ thăng giáng điện tử. Các giá trị thăng giáng mật độ điện tử FI thay đổi theo mức độ ghép mạch bức xạ và theo quy trình tổng hợp mẫu. Việc loại bỏ thăng giáng mật độ điện tử đã làm rõ các đỉnh cấu trúc trong khu vực vector tán xạ góc lớn, giúp phân tích các đỉnh cấu trúc tại vùng này được chính xác hơn. Các nghiên cứu tiếp theo để tính toán định lượng giá trị bề dày vùng chuyển tiếp và mối liên hệ của chúng với độ bền cơ lý và mức độ phân tách pha sẽ được thực hiện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan (2005), "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review", *Journal of Membrane Science*, **259**, pp.10-26.

[2] D. Brandell, J. Karo, A. Liivat, J.O. Thomas (2007), "Molecular dynamics studies of the nafion, dow and aciplex fuel-cell polymer membrane systems", *Journal of Molecular Modeling*, **13**, pp.1039-1046.

[3] A. Baroutaji, J.G. Carton, M. Sajjia, A.G. Olabi (2016), "Materials in ETFE-PEM fuel cells", *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.

[4] N.L. Garland, T.G. Benjamin, J.P. Kopasz (2008), "Materials issues in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Material Matters*, **34**, pp.85.

[5] D. Sebastian, V. Baglio (2017), "Advanced materials in polymer electrolyte fuel cells", *Materials*, **10**, pp.1163-1166.

[6] 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.

[7] T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Katsumura, and 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", *Journal of Membrane Science*, **447**, pp.19-25.

[8] T.D. Tap, D.D. Khiem, L.L. Nguyen, N.Q. Hien, L.Q. Luan, P.B. Thang, S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Maekawa (2018), "Humidity and temperature effects on mechanical properties and conductivity of graft-type polymer electrolyte membrane", *Radiation Physics and Chemistry*, **151**, pp.186-191.

[9] T.D. Tap, P.M. Hien, N.H. Anh, L.T. Anh, L.A. Tuyen (2015), "Study of lamellar structures of graft-type fluorinated proton exchange membranes by small-angle X-ray scattering: preparation procedures and grafting degree dependence for fuel application", *Science & Technology Development Journal*, **8**, pp.153-161.

[10] N. Stribeck (2007), *X-ray Scattering of Soft Matter*, Springer, pp.118-119.

[11] R. Bonart, E.H. Müller (1974), "Phase separation in urethane elastomers as judged by low-angle X-ray scattering. I. Fundamentals", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **10**, pp.177-189.

[12] W. Ruland (1971), "Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from porod's law", *Journal of Applied Crystallography*, **4**, pp.70-77.

[13] C.G. Vonk (1973), "Investigation of non-ideal two-phase polymer structures by small-angle X-ray scattering", *Journal of Applied Crystallography*, **6**, pp.81-86.

[14] G. Porod (1951), "Die röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen", *Kolloid-Z*, **124**, pp.83-114.

[15] M.H. Kim (2004), "Modified porod's law estimate of the transition-layer thickness between two phases: test of triangular smoothing function", *Journal of Applied Physics*, **37**, pp.643-651.