

Nghiên cứu cơ chế ghép mạch và sunfo hóa màng dẫn proton ETFE-PEM sử dụng trong pin nhiên liệu hydro bằng phổ ^{13}C NMR rắn

Trần Thanh Danh¹, Trần Duy Tập¹, Lâm Hoàng Hảo¹, Đặng Văn Hóa¹, Đinh Trần Trọng Hiếu², Trần Hoàng Long¹

¹Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường THPT Lê Thánh Tôn, 124 đường số 17, Quận 7, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam
danhtranthanh1407@gmail.com; tdtap@hcmus.edu.vn; lhao97@gmail.com;
hoadanghcmus@gmail.com; tronghieuo801@gmail.com; tranhoanglongbr@gmail.com

Tóm tắt

Màng dẫn proton poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) ghép poly(styrenesulfonic) acid (ETFE-PEM) được tổng hợp bằng cách chiếu xạ gamma vào polymer nền ETFE sau đó trùng hợp ghép với polystyrene và sunfo hóa phim ghép mạch để ứng dụng trong pin nhiên liệu hydro. Cấu trúc phân tử của polymer nền ETFE, mẫu ghép styrene (Grafted-ETFE), và màng sau khi sunfo hóa (ETFE-PEM) cũng như cơ chế ghép mạch và sunfo hóa được nghiên cứu chi tiết bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C NMR rắn. Phổ ^{13}C NMR của mẫu ETFE ban đầu xuất hiện hai đỉnh tại 22 ppm (C1) và 122 ppm (C2) lần lượt quy cho liên kết CH_2 và CF_2 . Đối với Grafted-ETFE, phổ NMR có sự xuất hiện thêm ba đỉnh. Sau khi tiến hành giải chập đỉnh, phổ NMR thể hiện các đỉnh C3, C4, C5, C6 và C7-8 lần lượt tại 46 ppm, 42 ppm, 147 ppm, 129 ppm và 133 ppm, lần lượt quy cho các liên kết C-H của nhóm chức styrene và liên kết C-H trong vòng benzene của styrene. Phổ NMR của mẫu sau khi sunfo hóa ETFE-PEM xuất hiện thêm các đỉnh C6, C7 và C8 tương ứng với độ dịch chuyển hóa học tại 128 ppm, 131 ppm và 142 ppm, lần lượt quy cho các liên kết C-H của vòng benzene. Kết quả trên cho thấy rằng polystyrene đã ghép mạch vào cả vị trí CH_2 và CF_2 của ETFE ban đầu và sau đó chúng đã được sunfo hóa thành công để tạo màng dẫn proton. Phân tích phổ ^{13}C NMR của Grafted-ETFE theo mức độ ghép mạch (GD) với $\text{GD} = 0-117\%$ lần đầu tiên cho thấy rằng polystyrene ghép vào polymer nền ETFE tại vị trí CF_2 nhiều hơn CH_2 . Ngoài ra, phổ ^{13}C NMR của ETFE-PEM theo GD đã xác nhận rằng quá trình sunfo hóa chỉ gắn nhóm SO_3H^+ vào vị trí para của vòng benzen của polystyrene. Kết quả phổ ^{13}C NMR rắn của các mẫu đã cho thấy sự hiểu biết chi tiết và rõ ràng

hơn về cơ chế ghép mạch và sunfo hóa của màng dẫn proton ETFE-PEM định hướng ứng dụng cho pin nhiên liệu hydro.

Study on the grafting mechanism and sulfonation of proton exchange membrane ETFE-PEM used in hydrogen fuel cell by solid ^{13}C NMR
Tran Thanh Danh¹, Tran Duy Tap¹, Lam Hoang Hao¹, Dang Van Hoa¹, Dinh Tran Trong Hieu², Tran Hoang Long¹

¹Department of Materials Science and Technology, University of Sciences, VNU-HCM, 227 Nguyen Van Cu, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Le Thanh Ton Highschool, 124 Road 17, District 7, Ho Chi Minh City, Viet Nam

danhtranthanh1407@gmail.com; tdtap@hcmus.edu.vn; lhao97@gmail.com;
hoadanghcmus@gmail.com; tronghieu0801@gmail.com; Tranhoanglongbr@gmail.com

Abstract

Poly(styrene sulfonic acid)-grafted poly(ethylene-*co*-tetrafluoroethylene) polymer electrolyte membranes (ETFE-PEMs) is synthesized by gamma irradiation into ETFE matrix then grafted with polystyrene and subsequently sulfonation for application in hydrogen fuel cells. The molecular structures of the ETFE matrix, Grafted-ETFE, and ETFE-PEM as well as the grafting and sulfonation mechanism are studied in detail by solid ^{13}C NMR. ^{13}C NMR spectra of the original ETFE appeared two peaks at 22 ppm (C1) and 122 ppm (C2), which are respectively attributed to CH_2 and CF_2 bonds. For Grafted-ETFE, the NMR spectrum shows three more peaks. After deconvolution, NMR spectra showed peaks C3, C4, C5, C6 and C7-8 at 46, 42, 147, 129, and 133 ppm respectively, attributed to CH of styrene functional group and CH bond in the benzene ring of styrene. NMR spectra of ETFE-PEM appeared to add peaks C6, C7 and C8 corresponding to chemical shifts at 128 ppm, 131 ppm and 142 ppm, respectively attributed to C-H bonds of the benzene ring. The above results showed that the polystyrene grafted on both the CH_2 and CF_2 positions of the matrix ETFE and were then successfully sulfonation to form the proton conductive membrane. Analysis of the ^{13}C NMR spectrum of Grafted-ETFE according to the grafting degree (GD) with $\text{GD} = 0\text{-}117\%$ showed for the first time that polystyrene grafted onto the ETFE matrix polymer at CF_2 positions more than CH_2 . In addition, the ^{13}C NMR spectrum of ETFE-PEM according to GD confirmed that the sulfonation process only attaches the SO_3H^+ group to the para position of the benzene ring of the polystyrene. The results of solid ^{13}C NMR spectroscopy of the samples showed a more detailed and clear

understanding of the grafting and sulfonation mechanism of the proton conductive membrane
ETFE-PEM oriented application for hydrogen fuel cell.