



Original Article

Study on Synthesis and Characterization of Composite Anion Exchange Membrane Based on Poly(styrene-co-vinylbenzyl ammonium hydroxide) and poly(vinyl alcohol)

Vu Thi Hong Nhung, Huynh Thi Lan Phuong, Nguyen Huu Tho,
Nguyen Thi Cam Ha, Nguyen Van Thuc*

Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Lê Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

Received 24 December 2018

Revised 14 March 2019; Accepted 18 March 2019

Abstract: In this study, poly(styrene-co-vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride) with different styrene to vinyl benzyl chloride ratio (3:1, 1:1, 1:2) have been synthesized. The formation of products was confirmed by Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectra (^1H NMR). Then, anion exchange membranes were prepared by combination of poly(styrene-co-vinyl benzyl trimethyl ammonium hydroxide) and poly(vinyl alcohol). The obtained membranes were evaluated for their own conductivity, anion exchange capacity, and thermal decomposition. The results showed that the anion exchange membrane produced from copolymer with styrene to vinyl benzyl chloride ratio 1:2 exhibited good hydroxide conductivity of 7 mS/cm, ion exchange capacity was 0.65 mmol/g and stability to 200°C.

Keywords: Membrane, poly(vinyl alcohol), copolymer, conductivity, fuel cell.

*Corresponding author.

Email address: nguyenvanthuc@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4849>



Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng tính chất của màng trao đổi anion trên cơ sở tổ hợp của poly(styrene-co-vinylbenzyl ammonium hydroxide) và poly(vinyl alcohol)

Vũ Thị Hồng Nhung, Huỳnh Thị Lan Phương, Nguyễn Hữu Thọ,
Nguyễn Thị Cẩm Hà, Nguyễn Văn Thúc*

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 24 tháng 12 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 14 tháng 3 năm 2019; Chấp nhận đăng ngày 18 tháng 3 năm 2019

Tóm tắt: Trong nghiên cứu, poly(styrene-co-vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride) với tỉ lệ khác nhau giữa styrene và vinyl benzyl chloride (3:1, 1:1, 1:2) đã được tổng hợp thành công. Sự tạo thành của sản phẩm được khẳng định qua kết quả phổ hồng ngoại (FTIR) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân (^1H NMR). Màng trao đổi anion được chế tạo với sự tổ hợp của poly(styrene-co-vinyl benzyl trimethyl ammonium hydroxide) và poly(vinyl alcohol). Màng trao đổi anion được đặc trưng tính chất về độ dẫn điện riêng, khả năng trao đổi anion và độ bền nhiệt độ. Kết quả thu được cho thấy màng trao đổi anion được chế tạo từ copolymer với tỉ lệ styrene và vinyl benzyl chloride là 1:2 cho giá trị độ dẫn điện riêng tốt ~ 7 mS/cm, khả năng trao đổi anion ~ 0.65 mmol/g và có độ bền nhiệt độ tới 200°C .

Từ khóa: Màng, poly(vinyl alcohol), copolymer, độ dẫn điện, pin nhiên liệu.

1. Mở đầu

Sự quan tâm đến pin nhiên liệu kiềm ngày càng tăng lên trong những năm gần đây về cơ bản liên quan đến vấn đề phát triển và chế tạo mới lớp màng trao đổi anion hydroxyl, phân cách giữa hai vùng điện cực. Động lực lớn cho những nghiên cứu về màng trao đổi anion là những ưu điểm đặc trưng của hệ pin nhiên liệu kiềm so với những hệ pin nhiên liệu sử dụng màng trao đổi proton như: hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao, ít gây ăn mòn và có thể sử dụng các chất xúc tác điện cực không phải là kim loại quý giá thành

cao. Không những vậy, pin nhiên liệu kiềm sử dụng màng trao đổi anion có ưu điểm hơn so với pin nhiên liệu kiềm thông thường vì không có cation di động, không tạo thành kết tủa cacbonat, giảm mất mát nhiên liệu và gọn nhẹ hơn [1].

Những nghiên cứu trước đây cho thấy màng trao đổi anion hydroxyl trên cơ sở poly(vinyl alcohol) (PVA) có những kết quả tốt về độ dẫn điện riêng, khả năng trao đổi anion, quy trình chế tạo màng đơn giản và có thể sử dụng nước là dung môi trong quá trình chế tạo [2-4]. Tuy nhiên, việc sử dụng PVA có nhược điểm cần

*Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenvanthuc@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4849>

khắc phục như khả năng hút nước cao dẫn tới việc làm giảm độ bền của hệ màng trao đổi.

Trong nghiên cứu [5] màng trao đổi anion được chế tạo trên cơ sở đồng trùng hợp styrene (ST) với vinylbenzyl chloride (VBC) tạo thành poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride). Sau đó co-polymer được biến tính cùng với trimethyl amine trong dung môi dimethylformamide để thu được co-polymer có chứa nhóm chức ammonium bậc 4. Hệ màng trên có giá trị độ dẫn điện riêng cao $\sim 6,8$ mS/cm ở 20°C , khả năng trao đổi anion 2,14 mmol/g. Tuy nhiên, việc chế tạo màng phức tạp và giá thành sản phẩm cao là một trong những nhược điểm cần khắc phục của hệ màng trên. Để bước đầu khắc phục những nhược điểm trên của 2 hệ màng, chúng tôi đã lựa chọn nghiên cứu: **Chế tạo màng trao đổi anion trên cơ sở tổ hợp của poly(styrene-co-vinylbenzyltrimethylammonium hydroxide) và poly(vinyl alcohol)**, nhằm mục tiêu nâng cao được tính chất cơ bản cần thiết của màng, đồng thời tối ưu hóa những tính chất để có thể nâng cao khả năng ứng dụng vào thực tế của màng trao đổi anion.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu các hóa chất được sử dụng gồm: Styrene > 99% (Sigma), Vinylbenzyl chloride 97% (Sigma), Polyvinyl alcohol (PVA), 98%, Mw = 16000 (Acros), 2,2'-Azobis (2-methylpropionitrile) (AIBN) 98% (Aladdin), Trimethylamine (TMA) 33% trong ethanol (Acros), Potassium hydroxide (KOH) độ tinh khiết phân tích (Merck), Dimethylformamide (Prolabo), Ethanol tinh khiết (Prolabo)

2.2. Tổng hợp poly (styrene-co-vinyl benzyl chloride) (poly (ST-co-VBC))

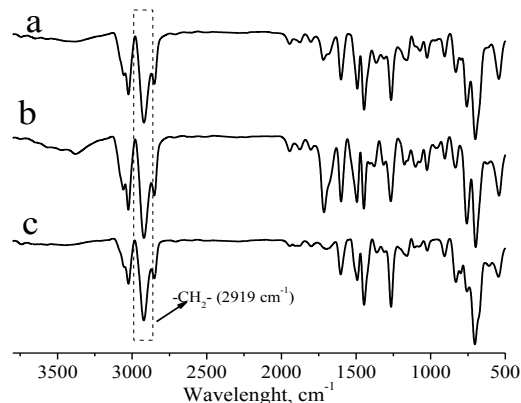
Monome gồm styrene (ST) và vinylbenzyl chloride (VBC) sau loại bỏ chất ức chế được trộn thành hỗn hợp với tỉ lệ số mol ST:VBC lần lượt là 3:1, 1:1, 1:2 cùng với chất khơi mào AIBN (tỉ lệ 1% theo khối lượng). Hỗn hợp được sục khí N_2 trong thời gian 30 phút. Sau khi sục khí N_2 , cách li hỗn hợp phản ứng với không khí và tiến

hành gia nhiệt hỗn hợp phản ứng bằng cách đun cách dầu với nhiệt độ dầu duy trì 70°C , có sử dụng khuấy từ trong 30 phút thì thu được copolymer dạng rắn. Giảm nhiệt độ hỗn hợp phản ứng xuống còn 40°C , thêm chậm lượng thật nhỏ DMF (để thu được dung dịch polymer có độ nhớt cao) vào sản phẩm rắn và duy trì khuấy từ đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Dung dịch copolymer được sử dụng cho phần tiếp theo (tổng hợp poly (styrene-co-vinyl benzyl trimethyl ammonium) chloride). Ngoài ra, để đánh giá được sản phẩm của phản ứng, một qui trình tương tự được thiết lập. Sau đó dung dịch được rửa bằng nước cất và lọc, sấy trong chân không ở nhiệt độ 35°C thu được các sản phẩm copolymer với các tỉ lệ 3ST-1VBC, 1ST-1VBC, 1ST-2VBC.



Phản ứng tổng hợp poly (styrene-co-vinyl benzyl chloride).

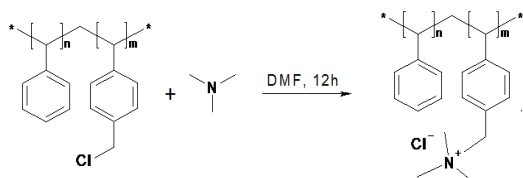
Sản phẩm của phản ứng được đánh giá bằng phổ hấp thụ hồng ngoại (trên thiết bị Jasco FTIR/6300 trong vùng tần số từ $400 - 4000$ cm^{-1} , tại Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, Trường Đại học KHTN) cho kết quả trong hình 1. Kết quả cho thấy quá trình đồng trùng hợp thành công khi ta thấy không tồn tại sự có mặt tín hiệu mạnh của nhóm $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}=\text{C}-$ ở khoảng 1625 cm^{-1} , và sự tồn tại tín hiệu mạnh của $-\text{CH}_2-$ ở khoảng 2919 cm^{-1}



Hình 1. Phổ IR của các mẫu (a) 3ST-1VBC, (b) 1ST-1VBC và (c) 1ST-2VBC.

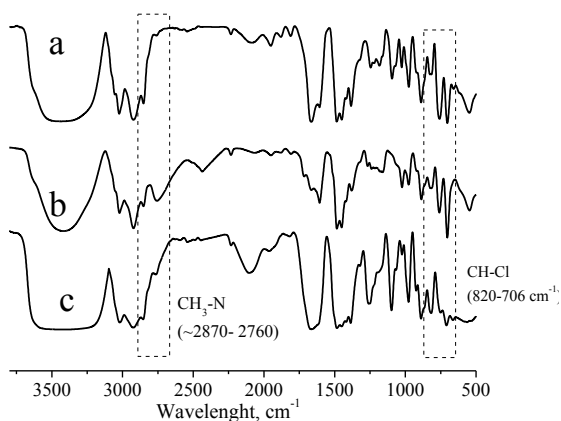
2.3. Tổng hợp Poly(styrene-co-vinyl benzyl trimethyl ammonium) chloride (poly (ST-co-VBTMA-Cl))

Dung dịch poly(ST-co-VBC) trong DMF thu được từ bước trước được sử dụng trực tiếp để tổng hợp poly(ST-co-VBTMA-Cl) theo phản ứng sau:



Phản ứng tổng hợp poly(ST-co-VBTMA-Cl).

Hệ phản ứng được đưa về nhiệt độ phòng, thêm vào dung dịch co-polymer lượng dung dịch TMA có số mol TMA tương ứng với lượng vinylbenzyl chloride trong thành phần copolymer. Hệ phản ứng được khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 12h. Sau đó, dung dịch sản phẩm thu được được sử dụng trực tiếp cho bước sau hoặc sấy chân không ở 35°C để thu các mẫu 3ST-1VBTMA-Cl, 1ST-1VBTMA-Cl, 1ST-2VBTMA-Cl.



Hình 2. Phổ IR của các mẫu (a) 3ST-1VBTMA-Cl, (b) 1ST-1VBTMA-Cl, (c) 1ST-2VBTMA-Cl.

Kết quả của quá trình gắn nhóm amin được đánh giá bằng cách so sánh phổ IR và H-NMR (được xác định trong dung môi DMSO trên thiết bị Bruker Avance 500 MHz tại phòng đo cộng hưởng từ, Khoa Hóa học, Trường Đại học KHTN- ĐHQG Hà Nội) của chất copolymer trước và sau khi tiến hành phản ứng. Sau quá

trình thế gốc amin, phổ IR của các polymer đều thay đổi (hình 2). Quá trình ghép nhóm TMA, do muối amoni bậc 4 không có dải hấp thụ đặc trưng, sự có mặt của nhóm amoni được thể hiện qua sự suy giảm cường độ của các tín hiệu khoảng 706 đến 820 cm^{-1} của liên kết C-Cl giảm, cùng với đó là sự xuất hiện của tín hiệu ở khu vực $\sim 2500\text{cm}^{-1}$ của liên kết C-H trong nhóm $-\text{CH}_3$, tín hiệu đặc trưng của nhóm methyl trong CH_3-N^+ tại số sóng khoảng $\sim 2870\text{cm}^{-1}$ chuyển dịch về vùng có tần số cao hơn có số sóng 2760 cm^{-1} khi tăng nồng độ của VBC. Ngoài ra, sản phẩm của quá trình đồng trùng hợp theo cơ chế gốc và quá trình gắn TMA vào mạch copolymer cũng được đánh giá bằng kết quả phổ ^1H NMR. So sánh phổ ^1H của 2 mẫu 1ST-2VBC và 1ST-2VBTMA-Cl cũng cho thấy việc gắn nhóm amin thay cho nhóm clorua đã xảy ra. Lấy chuẩn là tín hiệu của vòng thơm tại độ chuyển dịch 7,02 ppm, ta quan sát thấy có sự suy giảm tín hiệu của H ở nhóm $-\text{CH}_2\text{Cl}$ cho thấy có sự biến mất của nhóm này trong quá trình phản ứng. Cùng với đó, sự xuất hiện của chùm tín hiệu mạnh có độ chuyển dịch trong khoảng từ 2,65 đến 2,94 ppm cho thấy sự xuất hiện của nhóm $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.

2.4. Chế tạo màng trao đổi anion trên cơ sở tổ hợp PVA với poly(ST-co-VBTMA-Cl)

Poly(vinyl alcohol) (tỉ lệ khối lượng PVA: poly(ST-co-VBTMA-Cl) bằng 1:1) được hòa tan vào nước ở nhiệt độ 100 °C tới khi thu được dung dịch đồng nhất và để nguội ở nhiệt độ phòng. Thêm nhanh dung dịch PVA thu được vào dung dịch poly(ST-co-VBTMA-Cl) – DMF đã thu được từ bước 2.3. Hỗn hợp được khuấy đều sau đó đem sấy trong chân không ở nhiệt độ phòng thu được sản phẩm là các mẫu được kí hiệu sau: 3ST-1VBTMA-PVA, 1ST-1VBTMA-PVA, 1ST-2VBTMA-PVA.

Màng trao đổi anion trên cơ sở các mẫu 3ST-1VBTMA-PVA, 1ST-1VBTMA-PVA, 1ST-2VBTMA-PVA được chế tạo bằng phương pháp ép trên máy ép thủy lực CrushIR của hãng PIKE technology lực ép 2000 kg. Việc gắn nhóm OH vào nhóm chức amine được tiến hành theo 2 phương pháp:

Phương pháp 1: ép màng từ các mẫu chất thu được từ bước trên rồi ngâm trong KOH 1M (dung môi Ethanol/nước với tỉ lệ thể tích 3:1) trong 24 giờ; sau đó rửa bằng nước cất, sấy khô trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 35°C rồi ép lại. Các mẫu thu được được kí hiệu 3ST-1VBTMA-OH-PVA-1, 1ST-1VBTMA-OH – PVA-1, 1ST-2VBTMA-OH -PVA-1.

Phương pháp 2: ngâm các mẫu đã thu được từ bước trước trong KOH 1M (dung môi Ethanol/nước với tỉ lệ thể tích 3:1) trong 24 giờ; sau đó rửa bằng nước cất, sấy khô trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 35°C rồi ép thành màng. Các mẫu thu được được kí hiệu 3ST-1VBTMA-OH-PVA-2, 1ST-1VBTMA-OH-PVA-2, 1ST-2VBTMA-OH-PVA-2.

2.5. Phương pháp nghiên cứu

2.5.1. Độ dẫn điện riêng của màng trao đổi anion

Độ dẫn điện riêng của màng trao đổi anion được xác định qua phương pháp đo phổ tổng trở xác định điện trở của màng bằng thiết bị đo điện hóa đa năng Autolab 30 của Hà Lan. Các màng để khô hoàn toàn. Mẫu màng được tiếp xúc trực tiếp với các điện cực. Độ dẫn điện riêng (σ) của màng được tính toán với phương trình:

$$\sigma = \frac{l}{R.A}$$

Với l : độ dày của màng (cm); R : điện trở của màng (Ω). A : diện tích mặt cắt ngang của màng (cm^2). Trong nghiên cứu, diện tích của màng được xác định là diện tích của điện cực platin có đường kính 3 mm. Chiều dày của màng được xác định bằng thước đo điện tử có độ chính xác tới 0,01 mm

2.5.2. Khả năng trao đổi ion

Khả năng trao đổi ion (IEC) được xác định bằng phương pháp chuẩn độ ngược. Một mảnh hoàn toàn khô màng trao đổi anion với khối lượng xác định được ngâm trong 10 ml dung dịch HCl với nồng độ xác định trong 24 h. Sau khi trao đổi ion, lấy 5 ml dung dịch HCl chuẩn độ với dung dịch KOH nồng độ 0,01M, sử dụng dung dịch phenolphthalein làm chất chỉ thị. Thể

tích dung dịch KOH dùng chuẩn độ được ghi lại để tính nồng độ dung dịch HCl sau khi ngâm màng. Khả năng trao đổi ion của màng được tính toán theo công thức sau:

$$\text{IEC (mmol/g)} = \frac{V_0}{m} (C_{\text{ax}}^0 - C_{\text{ax}}^s)$$

V_0 : thể tích dung dịch HCl ngâm màng (ml).

$C_{\text{ax}}^0, C_{\text{ax}}^s$: nồng độ dung dịch axit trước và sau khi ngâm màng (mol/l)

m : khối lượng của màng khô trước khi ngâm (g)

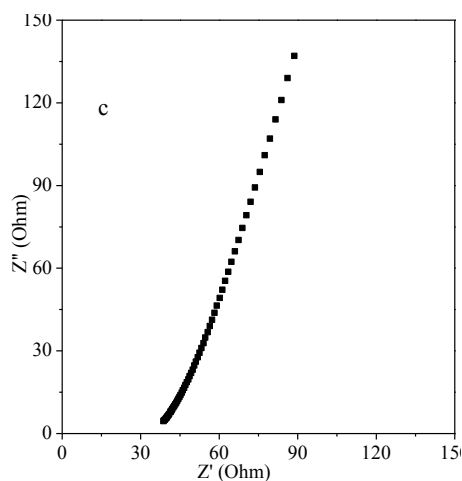
2.5.3. Khảo sát độ bền nhiệt

Trong nghiên cứu, độ bền nhiệt của vật liệu được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng trên thiết bị phân tích nhiệt SETARAM Labsys TG của khoa Hóa học-trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN. Mẫu được khảo sát trong không khí từ nhiệt độ phòng tới 800 °C và tốc độ gia nhiệt là 10 °C/phút.

3. Kết quả và thảo luận

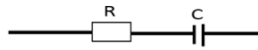
3.1. Độ dẫn riêng

Độ dẫn ion của màng đã chế tạo được xác định bằng phương pháp đo phổ tổng trở. Kết quả phổ tổng trở của màng có dạng chung thể hiện trên hình 3.



Hình 3. Phổ tổng trở của màng trao đổi anion 1ST-2VBTMA-OH-PVA-2.

Kết quả phổ tổng trở hình 3 ứng với mạch tương đương gồm: điện trở R – tương ứng với điện trở của lớp màng trao đổi anion và điện dung C tương ứng với lớp điện kép hình thành trên mặt giới hạn giữa điện cực và màng trao đổi [6] (hình 4).



Hình 4. Sơ đồ mạch điện của hệ điện hóa tương ứng với phổ tổng trở của màng trao đổi anion.

Từ mạch tương đương, xác định được điện trở của màng đo qua phổ tổng trở và độ dẫn riêng (σ) (S/cm) của màng đã được tính toán bằng cách sử dụng công thức:

$$\sigma = \frac{l}{R.A}$$

Với l: độ dày của màng (cm); R: điện trở của màng (Ω). A: diện tích mặt cắt ngang của màng (cm^2).

Kết quả thu được được nêu trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả khảo sát độ dẫn riêng của màng

Tên màng	Độ dẫn riêng (mS/cm)
3ST-1VBTMA-OH-PVA 2	0,68
3ST-1VBTMA-OH-PVA 1	0,74
1ST-1VBTMA-OH-PVA 2	2,77
1ST-1VBTMA-OH-PVA 1	1,44
1ST-2VBTMA-OH-PVA 2	7,25
1ST-2VBTMA-OH-PVA 1	6,19

Từ bảng 1 nhận thấy, độ dẫn riêng tăng rõ rệt khi lượng nhóm amin trong phân tử polymer tăng. Với tỉ lệ số mol Styren: Vinylbenzyl trimethylamonium chloride là 1:1 và 1:2 thì độ dẫn của màng được chế tạo bằng cách ngâm trong dung dịch KOH trước khi ép cao hơn là khi ngâm màng trong KOH sau khi ép. Điều này có thể lí giải rằng khi ép với lực ép cao, cấu trúc của màng trở nên chặt khít hơn làm cho việc khuếch tán vào bên trong màng của các phân tử KOH khó khăn hơn, tức làm giảm hiệu suất của phản ứng trao đổi giữa ion OH^- với ion Cl^- để tạo ra copolymer với nhóm trimethyl ammonium hydroxide, điều này dẫn đến sự hạn chế về độ dẫn. Tuy nhiên, với tỉ lệ 3:1, độ dẫn của màng

được ngâm trước khi ép lại thấp hơn so với màng được ngâm sau khi ép. Nguyên nhân có thể được giải thích là do, với tỉ lệ styrene (ky nước) lớn, copolymer ngăn cản nước mang theo ion OH^- đi sâu vào khối chất nhưng khi được ép mỏng, các phân tử copolymer lại có cơ hội lớn hơn để tiếp xúc và phản ứng với KOH, do đó làm tăng độ dẫn. Kết quả cho thấy, độ dẫn của màng 1ST-2VBTMA-PVA là cao nhất trong 3 mẫu copolymer được khảo sát. Giá trị độ dẫn này cao hơn so với màng trên cơ sở PVA biến tính và màng trên cơ sở một số màng sử dụng copolymer có vinylbenzyl trimethyl amonium chloride [2,5,7]

3.2. Khả năng trao đổi ion

Khả năng trao đổi ion của màng được đánh giá bằng phương pháp chuẩn độ ngược. Kết quả đánh giá được đưa ra trong bảng 2.

Bảng 2: Kết quả khảo sát khả năng trao đổi ion của màng

Tên màng	IEC (mmol/g)	IEC lý thuyết (mmol/g)
3ST-1VBTMA-OH-PVA-2	0.32	0.95
1ST-1VBTMA-OH-PVA-2	0.47	1.58
1ST-2VBTMA-OH-PVA-2	0.65	1.89

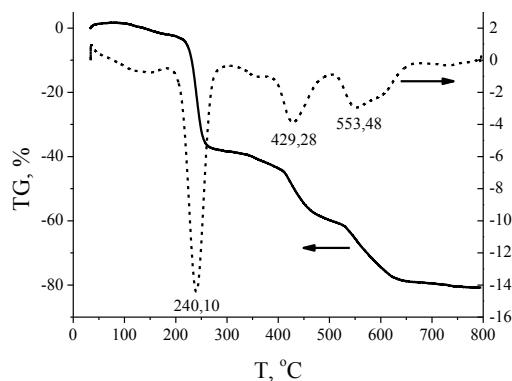
Khả năng trao đổi ion của màng tăng tương ứng với sự tăng tỉ lệ nhóm VBTMA trong phân tử copolymer. Lí do là vì, khi tăng tỉ lệ VBC thì khả năng trao đổi tăng vì tăng số lượng nhóm OH^- . Tuy nhiên, vì màng được chế tạo trên cơ sở sự tổ hợp của PVA và copolymer nên khả năng trao đổi anion tính cho một đơn vị khối lượng màng là không cao so với kết quả của những công bố trước đây về màng trao đổi anion [5, 8]. Ngoài ra, chỉ số IEC khảo sát được thấp hơn tương đối nhiều so với tính toán lý thuyết. Điều này cho thấy hoặc là hiệu suất phản ứng trao đổi nhóm OH^- chưa cao hoặc lượng nhóm TMA được gắn vào chưa đạt tối đa. Độ dẫn ion của màng phụ thuộc nhiều vào lượng anion được gắn vào trong màng, do vậy có thể thấy nếu tối đa hóa được lượng OH^- gắn vào màng thì độ dẫn của màng sẽ tăng lên đáng kể. Điều này mở ra triển vọng nghiên cứu tiếp theo, tìm ra điều kiện

nhằm mục tiêu tối ưu hóa tính chất và nâng cao khả năng trao đổi anion của màng.

3.3. Độ bền nhiệt

Một trong những đặc trưng quan trọng để có thể ứng dụng màng trao đổi anion cho hoạt động của pin nhiên liệu đó là độ bền nhiệt độ của màng chế tạo được. Trong nghiên cứu, độ bền nhiệt của màng được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TG/DTG) trong khoảng nhiệt độ từ 30°C tới 800°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Đường phân tích nhiệt trọng lượng của hệ màng 3ST-1VBTMA-OH-PVA-2 được thể hiện trên hình 5. Những hệ màng chế tạo được đều có kết quả phân tích nhiệt tương tự như hình 5. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng cho thấy, những hệ màng chế tạo được có sự sụt giảm trọng lượng rõ rệt khi tăng nhiệt độ lên trên 200°C, tương ứng với quá trình phân hủy PVA [9] và các copolymer tổng hợp được. Từ kết quả trên có thể kết luận, những hệ màng tổ hợp chế tạo được có độ bền nhiệt tới 200°C và đáp ứng được yêu cầu của màng trao đổi anion cho pin nhiên liệu kiềm. So sánh đường phân tích nhiệt của các hệ màng với thành phần co-polymer khác nhau cho thấy: Với tỉ lệ monome ST:VBC ban đầu là 3:1, trên đường cong DTG không xuất hiện peak ở vùng nhiệt độ nhỏ hơn 200°C, với tỉ lệ ST:VBC = 1:1, có xuất hiện peak ở nhiệt độ ~98°C và sự sụt giảm khối lượng ~4,55%, với tỉ lệ ST:VBC = 1:2 có xuất hiện peak ở nhiệt độ ~99°C và sự sụt giảm khối lượng ~10,5%. Sự xuất hiện các peak ở vùng nhiệt độ khoảng 100°C tương ứng với sự bay hơi của các phân tử nước tồn tại trong màng. Kết quả trên có thể được giải thích, khi tăng tỉ lệ VBC trong thành phần copolymer độ ưa nước của màng tăng lên làm tăng khả năng hút ẩm của màng, do đó lượng nước tồn tại trong màng tăng lên. Sự tồn tại nhiều phân tử nước trong màng một mặt có thể làm tăng độ dẫn điện riêng của màng trao đổi anion. Mặt khác, sự tồn tại quá nhiều nước có thể làm giảm độ bền cơ học của màng chế tạo được. Điều này, cho thấy việc tìm ra điều kiện chế tạo màng (tỉ lệ monome trong thành phần copolymer, tỉ lệ giữa PVA và copolymer, nồng độ KOH,...) để tối ưu hóa các tính chất của màng là vấn đề cần thiết để chế tạo

ra những hệ màng trao đổi anion hydroxide có những đặc trưng tính chất cao hơn.



Hình 5. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của màng 3ST-1VBTMA-OH-PVA-2.

4. Kết luận

Tổng hợp thành công poly(styren-*co*-vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride) với tỉ lệ monome ban đầu khác nhau. Sự tạo thành của copolymer được chứng minh qua kết quả phân tích phổ hồng ngoại (IR) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân (^1H NMR).

Chế tạo được màng trao đổi anion trên cơ sở tổ hợp của poly(styren-*co*-vinyl benzyl trimethyl ammonium hydroxide) và poly(vinyl alcohol).

Màng trao đổi anion thu được có giá trị độ dẫn điện riêng nằm trong khoảng từ 0,7 mS/cm tới 7,3 mS/cm, giá trị khả năng trao đổi anion từ 0,32 mmol/g tới 0,67 mmol/g ở nhiệt độ phòng và bền trong khoảng nhiệt độ tới ~200°C.

Khảo sát ảnh hưởng tỉ lệ hàm lượng VBC ban đầu tới tính chất của màng trao đổi anion tổ hợp thu được cho thấy, màng trao đổi anion sử dụng poly(styren-*co*-vinyl benzyl trimethyl ammonium hydroxide) với tỉ lệ ST:VBC = 1:2 cho giá trị độ dẫn điện riêng và khả năng trao đổi anion lớn nhất và đáp ứng được yêu cầu của màng trao đổi anion cho pin nhiên liệu kiềm.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số QG.17.14.

Tài liệu tham khảo

- [1] D.J. Kim, C.H. Park, S.Y. Nam, Characterization of a soluble poly(ether ether ketone) anion exchange membrane for fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 7649-7658. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.088>.
- [2] J. Fu, J. Qiao, H. Lv, J. Ma, X.-Z. Yuan, H. Wang, Alkali doped poly(vinyl alcohol) (PVA) for anion-exchange membrane fuel cells - Ionic conductivity, chemical stability and FT-IR characterizations, *Alkaline Electrochem. Power Sources* 25 (2010) 15-23. <http://doi.org/10.1149/1.3315169>.
- [3] D.L. Zujic, I.M. Perovic, V.M. Nikolic, S.L. Maslovara, M.P. Marceta Kaninski, Enhanced Performance of the Solid Alkaline Fuel Cell Using PVA-KOH Membrane, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 949-957.
- [4] Jikihara, R. Ohashi, Y. Kakihana, M. Higa, K. Kobayashi, Electrodialytic transport properties of anion-exchange membranes prepared from poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol-co-methacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chloride), *Membranes (Basel)* 3 (2013) 1-15. <http://doi.org/10.3390/membranes3010001>.
- [5] S. Vengatesan, S. Santhi, S. Jeevanantham, G. Sozhan, Quaternized poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride) anion exchange membranes for alkaline water electrolyzers, *Journal of Power Sources* 84 (2015) 361-368. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.118>.
- [6] L.E. Shmukler, N.V. Thuc, L.P. Safonova, Conductivity and thermal stability of proton-conducting electrolytes at confined geometry of polymeric gel, *Ionics* 19 (2013) 701-707. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0800-2>.
- [7] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, Novel poly(vinyl alcohol)-KOH-H₂O alkaline polymer electrolyte, *Solid State Ionics* 133 (2000) 265-271. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00733-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00733-5).
- [8] F. Jun, Y. Wu, Y. Zhang, M. Lyu, J. Zhao, Novel anion exchange membranes based on pyridinium groups and fluoroacrylate for alkaline anion exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 12392-12399. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.074>.
- [9] M. Géraldine, M. Wessling, K. Nijmeijer Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *Journal of Membrane Science*, 377 (2011) 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.043>.