

NGHIÊN CỨU SỰ TRUYỀN DẪN PROTON TRONG CÁC CHẤT ĐIỆN LI DẪN PROTON DẠNG POLYMER GEL TRÊN CƠ SỞ POLY(METYL METACRYLAT)

Nguyễn Văn Thức*, Nguyễn Thị Cẩm Hà

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

Đến Tòa soạn 24-11-2015; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

The proton-conducting gel electrolytes were prepared by doping of poly(methyl methacrylate) (PMMA) with phosphoric acid solutions in dimethylformamide (DMF). Conductivity activation energy was weak dependent concentrations of polymer; it lies within about 7 kJ/mol. At the same time, the viscosity activation energy changed within 14-23 kJ/mol. This difference can be explained by Grotthuss type mechanism of conductivity. On the basis of IR and H-NMR spectroscopy, we reported that phosphoric acid molecules formed hydrogen bonds with PMMA and MTMA, which was the model of a PMMA single fragment. Possible schemes of proton transfer in the gel have been proposed with the solvent and the polymer matrix

Keywords. Mechanism, proton, Grotthuss, gel, polymer.

1. MỞ ĐẦU

Chất điện li polyme gel được coi như là vật liệu dần thay thế cho chất điện li dạng rắn hiện nay. Polymer gel là một dạng cấu trúc được tạo thành từ các hợp chất cao phân tử như những mạng lưới không gian, bên trong mạng lưới đó có chứa dung dịch axit với dung môi phân cực. Gel có độ dẫn điện riêng nằm trong khoảng $1\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng là đủ khả năng ứng dụng vào các thiết bị điện hóa khác nhau trong đó có pin nhiên liệu. Mặc dù, đã có một số lượng khá lớn các chất điện li dẫn proton được tạo ra. Tuy nhiên, việc nghiên cứu chế tạo chất điện li mới cũng như biến tính các chất điện li có sẵn nhằm mục đích cải thiện đặc tính dẫn điện, độ bền nhiệt, độ bền cơ học,... vẫn là một mục tiêu cần được nghiên cứu cụ thể nhiều hơn.

Nghiên cứu tính chất của các chất điện li dẫn proton dạng gel trên cơ sở của poly(methylmetacrylat) cùng với dung dịch axit trong dung môi nghịch proton đã được nghiên cứu khá rộng rãi [1-3]. Tuy nhiên, hiện nay vẫn chưa có một cơ sở lý thuyết nào có thể chỉ ra được sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng với thành phần cấu tạo của gel, cũng như mô hình về cơ chế truyền dẫn proton trong gel.

Proton là một ion đặc biệt bởi nó không có lớp vỏ electron ngoài cùng, do đó proton tự do chỉ tồn tại trong môi trường chân không. Trong dung dịch

proton tồn tại dưới dạng ion bị sonvat hóa. Vì vậy, quá trình truyền dẫn proton dưới tác dụng của điện trường có thể xảy ra theo cơ chế dây truyền (cơ chế Grotthuss) hoặc cơ chế dịch chuyển [4]. Đối với cơ chế dịch chuyển proton, cùng với lớp vỏ sonvat hóa di chuyển giữa hai bản điện cực thông qua sự khuếch tán và chuyển động nhiệt. Cơ chế dây truyền thông qua liên kết hidro giữa proton với các phân tử dung môi hoặc phân tử polyme sẽ làm cho quá trình truyền dẫn proton xảy ra nhanh hơn và độ dẫn điện từ đó cũng cao hơn.

Trong nghiên cứu chúng tôi tiến hành tìm hiểu về cơ chế và đưa ra mô hình của quá trình truyền dẫn proton trong các polyme gel, được tạo thành trên cơ sở của poly(metyl metacrylat) (PMMA). Để giải quyết được vấn đề phức tạp trên, chúng tôi đã kết hợp giữa các kết quả thực nghiệm và kết quả toán lượng tử trên cơ sở mô hình một nhánh của phân tử PMMA.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Poly(metyl metacrylat) ($M_w = 350000$ Aldrich), metyl trimetylaxetat (Aldrich), axit photphoric (dung dịch 85 % - Khimmed - Nga), axit phosphoric rắn (Aldrich), N,N-dimetylformamid (DMF - Panreac), benzoyl peroxid (70 %, Aldrich).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Độ dẫn điện của gel được xác định bằng phương pháp đo phổ tổng trở trên thiết bị đo Solartron 1260A với khoảng tần số từ 0,1 Hz-1 MHz, $U = 10$ mV, và sai số của phép đo $< 0,2 \%$; Độ nhớt được đo trên thiết bị BROOKFIELD DV-II, độ chính xác $\pm 1 \%$. Phổ hồng ngoại IR-ATR được ghi trên thiết bị VERTEX 80v (Bruker) với tần số từ 400 cm^{-1} tới 4000 cm^{-1} , độ phân giải 2 cm^{-1} . Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được ghi trên thiết bị Bruker AVANCE-500 tại nhiệt độ phòng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Những nghiên cứu trước đây của chúng tôi [5, 6] đã chỉ ra rằng, các polyme gel trên cơ sở của PMMA và một số hợp chất cao phân tử khác có độ dẫn điện riêng lớn hơn nhiều lần so với dung dịch axit ban đầu. Đồng thời, khảo sát những yếu tố ảnh hưởng tới độ dẫn điện riêng của hệ polyme gel cho thấy, PMMA đóng vai trò quan trọng trong quá trình truyền dẫn proton. Poly(metyl metacrylat) có thể đóng vai trò định hướng sự chuyển dịch của các ion dưới tác dụng của điện trường bên ngoài, cũng có thể là do bản thân phân tử polyme tham gia vào tạo thành liên kết hydro với proton của phân tử axit để quá trình truyền dẫn proton được diễn ra với tốc độ nhanh hơn theo cơ chế Grothuss.

Cần phải chú ý rằng, khi quá trình truyền dẫn ion thực hiện theo cơ chế di chuyển của từng ion riêng rẽ thì năng lượng hoạt động hóa được xác định từ giá trị độ dẫn điện riêng và từ giá trị độ nhớt là tương đương nhau. Trong nghiên cứu, năng lượng hoạt động hóa của gel được xác định từ phương trình Arrhenius thông qua sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng và độ nhớt vào nhiệt độ. Nghiên cứu cho thấy sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng và độ nhớt của gel vào nhiệt độ (trong khoảng khảo sát) thể hiện theo phương trình Arrhenius.

Bảng số 1 thể hiện kết quả tính năng lượng hoạt động hóa thông qua giá trị độ dẫn điện riêng và giá trị độ nhớt của gel.

Bảng 1: Giá trị năng lượng hoạt hóa theo độ dẫn điện riêng và độ nhớt của gel

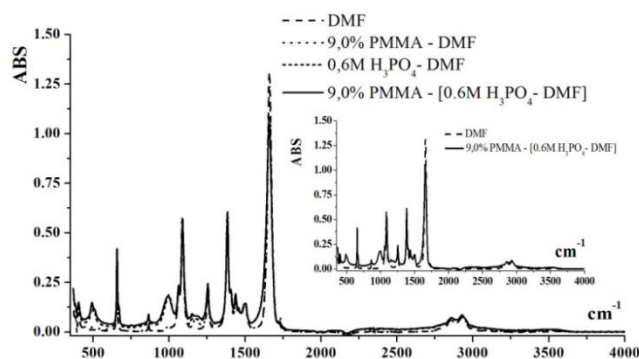
Thành phần của gel	ΔE_{χ}^* , (kJ/mol)	ΔE_{η}^* , (kJ/mol)
5% PMMA-[0,1H ₃ PO ₄ -DMF]	7,89	20,25
7% PMMA-[0,1H ₃ PO ₄ -DMF]	7,91	14,26
9% PMMA-[0,1H ₃ PO ₄ -DMF]	7,02	23,08

Theo kết quả bảng 1 dễ dàng nhận thấy năng lượng hoạt động hóa tính theo độ dẫn điện riêng

(ΔE_{χ}^*) nhỏ hơn nhiều so với năng lượng hoạt động hóa tính theo độ nhớt (ΔE_{η}^*). Kết quả trên cho thấy quá trình truyền dẫn proton trong hệ gel được đặc trưng bởi cơ chế truyền dẫn Grothuss, tức là sự truyền dẫn proton theo một mạch dài thông qua các liên kết hydro.

Để chứng minh sự tồn tại của liên kết hydro giữa phân tử H₃PO₄ với phân tử DMF và phân tử PMMA chúng tôi đã sử dụng phương pháp đo phổ hồng ngoại (IR) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân cho các hệ polyme gel.

Hình 1 thể hiện kết quả đo phổ hồng ngoại dung dịch H₃PO₄-DMF và gel được tạo thành từ dung dịch đó.

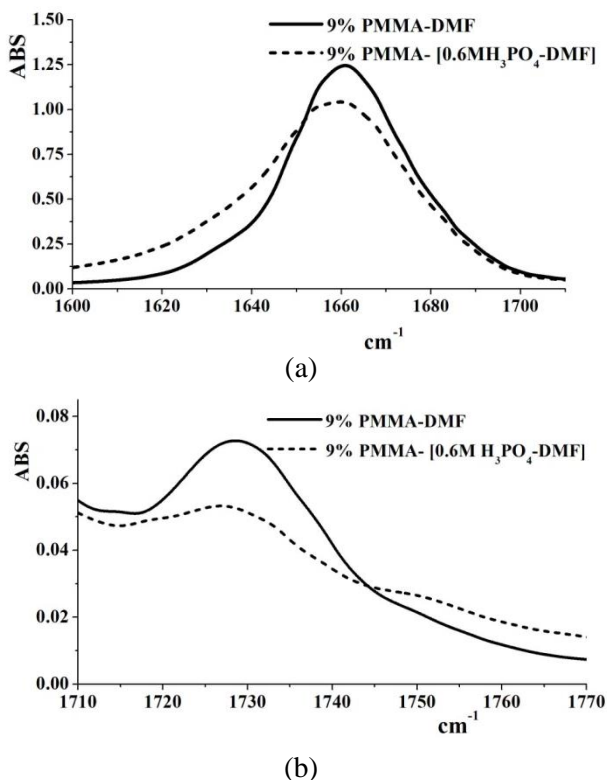


Hình 1: Phổ hồng ngoại của polyme gel có thành phần 9,0 % PMMA – [0,6 M H₃PO₄ – DMF] và các hệ thành phần

Từ hình 1 dễ dàng nhận thấy hình ảnh phổ hồng ngoại của dung dịch H₃PO₄ – DMF và polyme gel tương ứng là rất giống nhau và giống với DMF tinh khiết. Điều này có thể được giải thích là do hàm lượng DMF trong các hệ khảo sát lớn hơn nhiều so với H₃PO₄ và PMMA. Mặt khác, cũng cần chú ý rằng tương tác giữa axit với PMMA và DMF sẽ được thể hiện chủ yếu qua nhóm C=O của DMF (với tần số $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$) và PMMA (1727 cm^{-1}) [7-8]. Vì vậy, khảo sát cụ thể vùng tần số này có thể sẽ cho kết quả về sự tương tác giữa các thành phần trong gel.

Sự mở rộng pic tương ứng với dao động C=O của PMMA và DMF về vùng tần số thấp (hình 2), chứng tỏ sự tồn tại tương tác giữa phân tử DMF và PMMA với H₃PO₄ thông qua liên kết hydro với nhóm C=O [8]. Sự dịch chuyển không đáng kể ($\sim 5 \text{ cm}^{-1}$) pic dao động P-O(H) tại vùng tần số $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ giữa polyme gel và dung dịch H₃PO₄-DMF có thể chứng minh tồn tại tương tác (liên kết hydro) giữa PMMA với phân tử H₃PO₄. Từ hình số 2(b) có thể thấy pic dao động của liên kết C=O trong phân tử PMMA là rất nhỏ vì tỉ lệ hàm lượng PMMA/H₃PO₄ là nhỏ hơn nhiều so với hàm lượng DMF/H₃PO₄, do đó việc khảo sát tương tác giữa

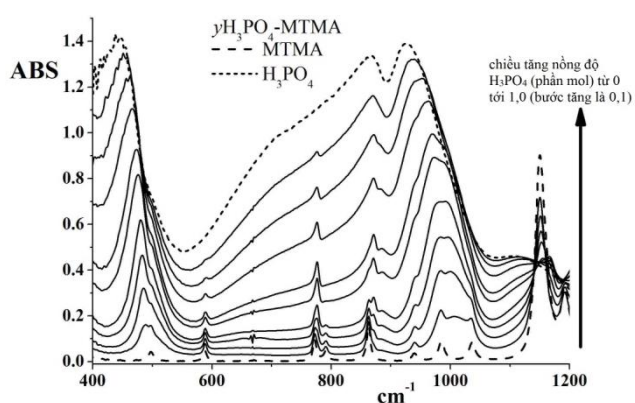
C=O của PMMA với proton của H_3PO_4 gặp rất nhiều khó khăn. Để khắc phục khó khăn này, trong nghiên cứu chúng tôi đã tiến hành khảo sát tương tác giữa các phân tử trong dung dịch H_3PO_4 với methyl trimetyaxetat (MTMA), được coi như mô hình 1 nhánh của phân tử PMMA. Hình 3 thể hiện kết quả đo phổ hồng ngoại của dung dịch H_3PO_4 -MTMA với những tỉ lệ phần mol khác nhau.



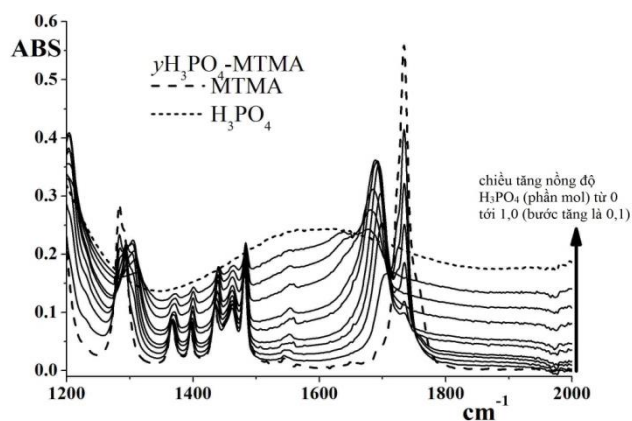
Hình 2: Phổ hồng ngoại của gel có thành phần là 9,0 % PMMA – [0,6 M H_3PO_4 – DMF] và 9,0 % PMMA – DMF trong vùng tần số dao động C=O của phân tử DMF (a) và PMMA (b)

Chúng tôi đã tiến hành phân tích các pic tương ứng với dao động của những nhóm chức trong phân tử H_3PO_4 và MTMA. Trên hình 3(a) dễ dàng nhận thấy, khi giảm nồng độ phần mol của axit xuống 0,1 thì vị trí pic dao động của nhóm O-P-O dịch chuyển khoảng 40 cm^{-1} về vùng tần số cao so với vị trí pic tương tự trong phổ IR của H_3PO_4 nguyên chất (446 cm^{-1}). Điều đó có thể liên quan tới sự tạo thành liên kết hydro giữa phân tử H_3PO_4 và MTMA, như được trình bày ở hình 4.

Phân tích phổ hồng ngoại của dung dịch chứa MTMA- H_3PO_4 trong vùng tần số ứng với dao động của nhóm cacboxyl trong phân tử MTMA (1734 cm^{-1}) cho thấy, khi cho thêm axit vào MTMA xảy ra sự mở rộng pic C=O và sự tạo thành pic mới nằm ở vùng tần số thấp. Sự tạo thành pic mới này là kết quả của sự tương tác giữa proton trong phân tử axit

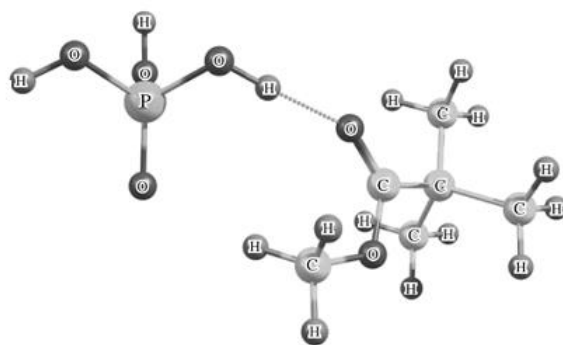


(a)



(b)

Hình 3: Kết quả phổ hồng ngoại của dung dịch H_3PO_4 -MTMA với tỉ lệ mol khác nhau: (a) từ 400 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} và (b) từ 1200 cm^{-1} - 2000 cm^{-1}

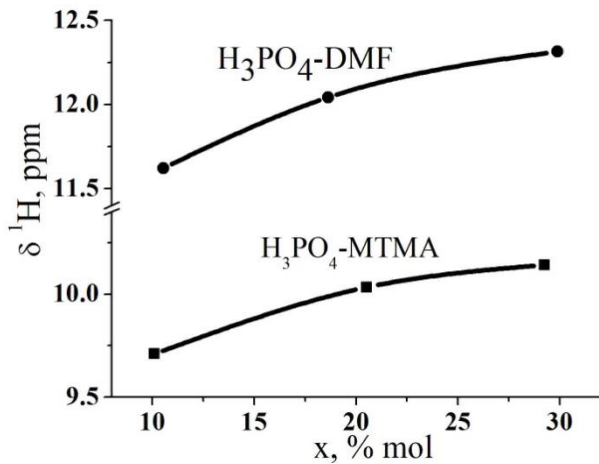


Hình 4: Liên kết có thể giữa MTMA- H_3PO_4

với nhóm cacboxyl trong phân tử MTMA. Pic mới được tạo thành có thể đặc trưng định lượng cho tương tác hydro, được tạo thành giữa các phân tử MTMA và axit. Kết quả tương tự đối với pic dao động C=O của hệ H_3PO_4 -DMF [8, 9]. Trong nghiên cứu [10] tác giả đã sử dụng các phương pháp tính toán hóa lượng tử để xác định cấu trúc hình học và năng lượng tương tác giữa phân tử H_3PO_4 và MTMA. Kết quả thu được cho thấy sự tồn tại tương tác giữa hai phân tử trên, tuy nhiên tương tác này

yếu hơn so với tương tác giữa phân tử H₃PO₄ và DMF (dung môi).

Sự tạo thành liên kết hydro giữa phân tử axit và MTMA còn được khẳng định trong kết quả phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR. Hình 5 cho thấy, tín hiệu cộng hưởng từ của proton trong phân tử axit tăng lên cùng với sự tăng nồng độ axit trong khoảng từ 0 tới 0,3 (nồng độ phân mol) trong DMF [8] cũng như trong MTMA. Điều này, có liên quan tới sự tạo thành liên kết hydro giữa phân tử axit với MTMA cũng như với DMF.

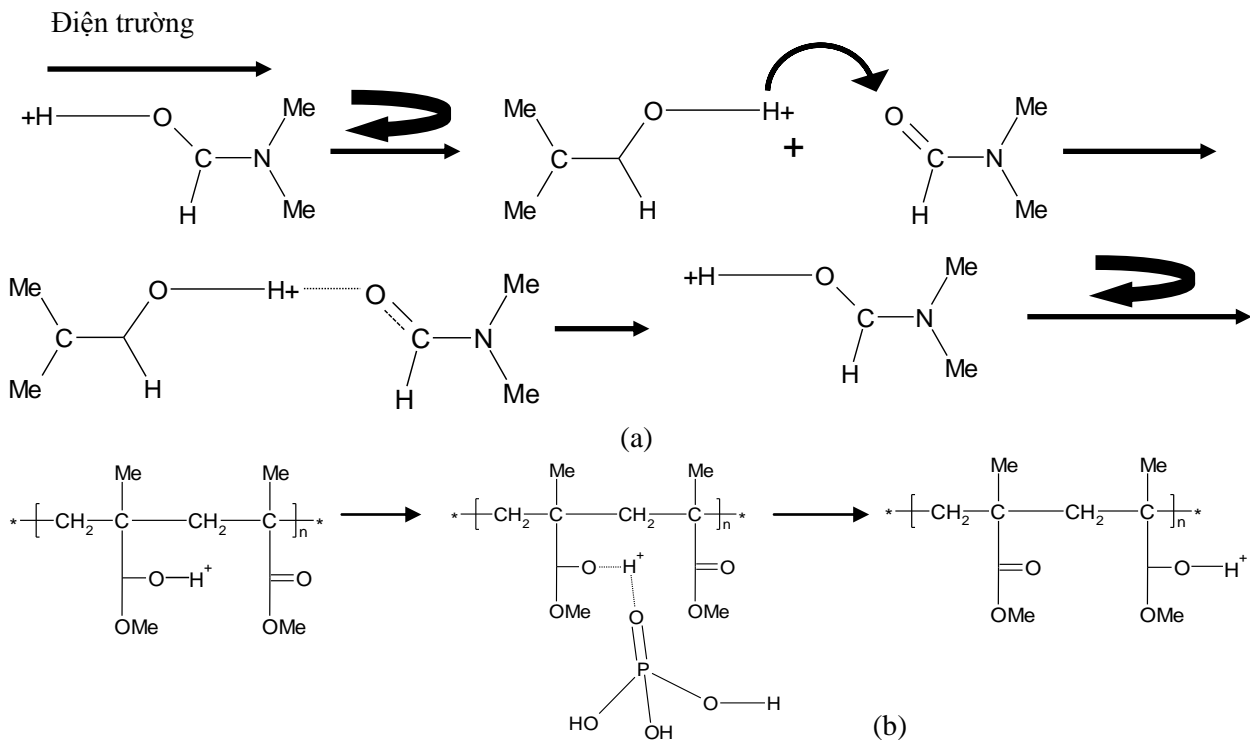


Hình 5: Sự phụ thuộc vị trí pic proton của phân tử H₃PO₄ trong phổ H-NMR vào nồng độ axit trong dung dịch với DMF và MTMA

Những proton tạo thành liên kết hydro có có sự giảm mật độ electron vì thế làm giảm hiệu ứng chắn, vì vậy, tín hiệu cộng hưởng từ sẽ dịch chuyển về vùng có tần số thấp hơn. Ngoài ra, có thể nhận thấy tín hiệu cộng hưởng từ của proton trong phân tử H₃PO₄ trong dung dịch với DMF cao hơn trong dung dịch MTMA, điều này có thể khẳng định tương tác giữa H₃PO₄ và DMF cao hơn tương tác giữa H₃PO₄ và MTMA. Kết quả thu được phù hợp với kết quả tính toán lượng tử cho hệ H₃PO₄-DMF và H₃PO₄-MTMA [10].

Từ các kết quả thu được cũng có thể đưa ra được nhận định rằng, PMMA có tham gia vào quá trình truyền dẫn proton. Kết hợp các kết quả thu được với những kết quả thu được từ phương pháp tính hóa lượng tử [7, 10], trong nghiên cứu chúng tôi đã đặt ra những mô hình truyền dẫn proton trong hệ gel theo cơ chế Grotthuss qua phân tử DMF cũng như theo chuỗi của phân tử polyme thông qua phân tử axit (sơ đồ 1).

Quá trình truyền dẫn proton tự do theo cơ chế Grotthuss qua phân tử DMF (sơ đồ a) gồm sự định hướng phân tử DMFH⁺ và truyền proton tới phân tử DMF bên cạnh. Tính toán hóa lượng tử cho thấy, sự chuyển proton tự do từ DMF sang phân tử axit không thuận lợi về mặt năng lượng [11]. Vì vậy, trong trường hợp này, sự truyền dẫn proton chỉ xảy ra qua phân tử DMF.



Sơ đồ 1: Mô hình sự truyền dẫn proton có thể xảy ra trong hệ gel theo cơ chế Grotthuss qua phân tử DMF (a) và qua chuỗi polyme (b)

Từ sơ đồ b có thể thấy, khác với sự truyền dẫn qua phân tử DMF, truyền dẫn proton theo chuỗi polyme xảy ra qua phân tử axit. Tính toán lượng tử cho thấy, xác suất chuyển proton tự do từ axit sang MTMA và từ MTMA sang axit là tương đương nhau.

4. KẾT LUẬN

So sánh năng lượng hoạt động hóa theo giá trị độ dẫn điện riêng và độ nhớt của gel cho thấy quá trình truyền dẫn proton trong hệ gel được đặc trưng bởi cơ chế truyền dẫn Grotthuss. Trên cơ sở kết quả phân tích phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân cho thấy sự tồn tại liên kết hydro giữa phân tử H_3PO_4 với phân tử PMMA và MTMA. Sử dụng kết quả thực nghiệm và kết quả tính toán lượng tử đã đưa ra được mô hình về quá trình truyền dẫn proton trong gel cùng với sự tham gia của phân tử dung môi DMF và phân tử polyme PMMA.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học tự nhiên trong đề tài mã số TN.15.11.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kumar R., Sekhon S. S. *Conductivity modification of proton conducting polymer gel electrolytes containing a weak acid (ortho-hydroxy benzoic acid) with the addition of PMMA and fumed silica*, Journal of Applied Electrochemistry, **39**, 439-445 (2009).
2. Ericson H., Svanberg C., Brodin A., Grillone A. M., Panero S., Scrosati B., Jacobsson P. *Poly(methyl methacrylate)-based protonic gel electrolytes: a spectroscopic study*, Electrochimica Acta, **45**, 1409-1414 (2000).
3. Chandra S., Sekhon S. S., Srivastava R., Arora N. *Proton-conducting gel electrolyte*, Solid State Ionics, **154-155**, 609-619 (2002).
4. Kreuer K. -D. *Proton conductivity: materials and applications*, Chemistry of Materials, **8**, 610-641 (1996).
5. Shmukler L. E., Nguen Van Thuc, Fadeeva Y. A., Safonova L. P. *Proton conducting gel electrolytes based on polymethylmethacrylate doped with sulfuric acid solutions in N,N-dimethylformamide*, Journal of Polymer Research, **19**, 9770-9778 (2012).
6. Shmukler L. E., Nguyen Van Thuc, Safonova L. P. *Conductivity and thermal stability of proton conducting electrolytes at confined geometry of polymeric gel*, Ionics, **19**, 701-707 (2013).
7. Fedorova I. V., Kiselev M. G. and Safonova L. P. *The intermolecular structure of phosphoric acid - N,N-dimethylformamide mixtures as studied by computer simulation*, Journal of Chemical Physics, **134**, 174506-1(6) (2011).
8. Fadeeva Y. A., Safonova L. P., Persson I. *Physico-chemical and structural characterization of the binary system phosphoric acid-N,N-dimethylformamide*, Physical Chemistry Chemical Physics, **12**, 8977-8984 (2010).
9. Fadeeva J. A., Demina, L. I., Gorbunova, Y. G.; Shmukler, L. E., Safonova, L. P., Tsivadze, A. Y. *Orthophosphoric Acid-; N,N-Dimethylformamide System: IR Study*, Russian Journal of Coordination Chemistry, **29**, 515-518 (2003).
10. M. A. Krestyaninov, M. G. Kiselev, L. P. Safonova, *Quantum-mechanical analysis of the structure of phosphoric acid complexes with methyl methacrylate and methyl trimethylacetate*, Russian Journal of Physical Chemistry A, **87**, 2054-2062 (2013).
11. M. A. Krest'yaninov, M. G. Kiselev, L. P. Safonova. *Quantum-chemical studies of dimethylformamide 1: 1 complexes with phosphoric acid*, Russian Journal of Physical Chemistry A, **86**, 1847-1854 (2012).

Liên hệ: Nguyễn Văn Thúc

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên

Đại học Quốc gia Hà Nội

Số 19, Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội

E-mail: joe.chemist.vn@gmail.com; Điện thoại: 0942568599.