

Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Organically Modified Montmorillonite Nanocomposite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),

Vol. 35, No. 4, 353-366

October-November 2022

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2022.3186.2164

Mahdi Tohidian¹, Seifollah Jamalpour^{2*}, Kosar Arab¹, Mobina Tohidian³,
Khadijeh Hooshyari⁴, Shahrzad Rahmani⁵

1. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Postal Code 6135783151, Ahvaz, Iran
3. Department of Anatomical Sciences, School of Medicine, Isfahan University of Medical Sciences, Postal Code 8174673461, Isfahan, Iran
4. Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, P.O. Box 165, Urmia, Iran
5. Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, P.O. Box 484, Babol, Iran

Received: 5 July 2022, Accepted: 5 December 2022

ABSTRACT

Hypothesis: The modification of aromatic polymers, such as poly(ether ether ketone) (PEEK), by sulfonation modification, can result in fabricating polyelectrolyte membranes (PEMs) as the alternatives to Nafion for direct methanol fuel cell (DMFC) applications. Due to the effective role of nanomaterials in reducing the permeability in nanocomposites, the addition of natural or organically modified montmorillonite (OMMT) nanofillers to the sulfonated matrix, with the optimum degree of sulfonation, can reduce the methanol permeability and increase the efficiency of the fuel cell.

Methods: PEEK was sulfonated at various degrees in solution state. Based on the selectivity parameter, the optimal degree of sulfonation (DS) was introduced. In order to prepare the nanocomposite membranes, using an ultrasonic agitator, different amounts of MMT and OMMT (Cloisite 15A or chitosan-modified MMT (CMMT)) nanofillers were added to the sulfonated polymer with optimal DS, and the resulting mixtures were cast. In this study, the ion exchange capacities (IEC) of the membranes were measured. The selectivity parameter (as ratio of proton conductivity to methanol permeability) at 25°C, as well as DMFC performance at 25°C and 1M feed of methanol for different membranes were determined and the results were compared with those of Nafion 117.

Findings: The optimum DS for sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) was 62%. X-ray diffraction (XRD) patterns proved that nanoclays were exfoliated in the structure of nanocomposites at small loading weight of 1% (by wt). The proton conductivity and methanol permeability, as well as the performance test, showed that SPEEK/CMMT-based nanocomposite membranes have the highest maximum power generation density compared to other nanocomposite membranes or Nafion 117. Accordingly, SPEEK/CMMT polymer electrolyte membranes are promising candidates for direct methanol fuel cell (DMFC) applications.

Keywords:

direct methanol fuel cell,
sulfonated poly(ether
ether ketone),
montmorillonite,
proton conductivity,
methanol permeability

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Jamalpour@scu.ac.ir

Please cite this article using:

Tohidian M., Jamalpour S., Arab K., Tohidian M., Hooshyari K., Rahmani S., Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Organically Modified Montmorillonite Nanocomposite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 353-366, 2022.

غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه پلی(اتر اتر کتون) سولفون دار شده و مونت موریلونیت آلی اصلاح شده در پیل سوختی متانول مستقیم

مهدی توحیدیان^۱، سیفاله جمال پور^{۲*}، کوثر عرب^۱، مبینا توحیدیان^۲، خدیجه هوشیاری^۳، شهرزاد رحمانی^۵

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۱۷۵

۲- اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۶۱۳۵۷۸۳۱۵۱

۳- اصفهان، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، دانشکده پزشکی، گروه علوم تشریحی، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۶۱

۴- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی، صندوق پستی ۱۶۵

۵- بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۸۴

دریافت: ۱۴۰۱/۴/۱۴، پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۱۴

چکیده

فرضیه: اصلاح پلیمرهای آروماتیک مانند پلی(اتر اتر کتون) (PEEK) طی فرایند سولفون دار شدن می تواند موجب تهیه غشاهای پلی الکترولیت برای جایگزینی غشای تجاری نفیون در پیل های سوختی متانول مستقیم (direct methanol cell, DMFC) شود. مقدار رسانندگی پروتون در این غشاهای، با افزایش گروه های سولفونیک اسید به ساختار، افزایش می یابد. با توجه به نقش مؤثر نانومواد در کاهش مقدار تراوایی در نانوکامپوزیت ها، افزودن نانوپرکننده مونت موریلونیت طبیعی یا آلی اصلاح شده (OMMT) به ماتریس های سولفون دار شده با درجه سولفون دار شدن بهینه، می تواند موجب کاهش تراوایی متانول و افزایش کارایی پیل سوختی شود.

روش ها: PEEK با سولفوریک اسید در حالت محلول، با درجه های مختلف سولفون دار شد. طبق پارامتر گزینش پذیری، درجه بهینه سولفون دار شدن (DS) معرفی شد. برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی، با استفاده از همزن فراصوتی، مقادیر متفاوتی از نانورس های مونت موریلونیت (MMT) و OMMT (شامل Cloisite 15A و MMT اصلاح شده با کیتوسان (CMMT) به پلیمر سولفون دار شده با درجه سولفون دار شدن بهینه اضافه شد و مخلوط حاصل قالب ریزی شد. ظرفیت تبادل یونی غشاهای اندازه گیری شد. پارامتر گزینش پذیری (نسبت رسانندگی پروتون به تراوایی متانول) در دمای ۲۵°C و عملکرد پیل سوختی متانول مستقیم در دمای ۲۵°C و خوراک ۱ M از متانول برای غشاهای مختلف تعیین و نتایج با نفیون ۱۱۷ مقایسه شد.

یافته ها: درجه سولفون دار شدن بهینه برای پلی(اتر اتر کتون) سولفون دار شده (SPEEK) به مقدار ۶۲٪ تعیین شد. الگوهای پراش پرتو X (XRD) تأیید کرد، نانورس ها در ساختار نانوکامپوزیت ها در مقادیر کم (۱٪ wt) ورقه ای شده اند. مقدار رسانندگی پروتون و تراوایی متانول و نیز آزمون عملکرد نشان داد، غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه SPEEK/CMMT بیشترین مقدار چگالی بیشینه توان تولید انرژی را در مقایسه با سایر غشاهای نانوکامپوزیتی یا نفیون ۱۱۷ دارد. بر این اساس غشاهای پلی الکترولیت SPEEK/CMMT برای کاربردهای پیل سوختی متانول مستقیم نویدبخش هستند.

واژه های کلیدی

پیل سوختی متانول مستقیم،
پلی(اتر اتر کتون) سولفون دار شده،
مونت موریلونیت،
رسانندگی پروتون،
تراوایی متانول

*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

مقدمه

در سال‌های اخیر، یافتن منابع انرژی جدید با آلودگی زیست‌محیطی کم، قیمت‌ارزان و قابلیت تجدیدپذیری موضوع اصلی بسیاری از پژوهش‌ها بوده است. بدین منظور، سلول‌های سوختی که جریان مستقیم تولید می‌کنند، به‌عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده‌ای برای منابع رایج تولید انرژی الکتریکی معرفی شده‌اند [۳-۱]. پیل‌های سوختی متانول مستقیم (direct methanol fuel cell, DMFC) به‌دلیل مزایایی همچون طراحی ساده، وزن نسبتاً سبک، دمای عملیاتی کم و چگالی توان نسبتاً زیاد، به‌عنوان منبع تولید انرژی مطالعه شده‌اند [۴]. غشای پلی‌الکترولیت که بین دو بخش آند و کاتد پیل سوختی قرار دارد، به‌عنوان واسطه‌ای برای آسانی انتقال پروتون ناشی از واکنش اکسایش سوخت عمل می‌کند [۵]. غشاهای بر پایه نفیون به‌عنوان کاربردی‌ترین غشاهای پلی‌الکترولیت تجاری موجود برای کاربرد در DMFC شناخته شده‌اند. اگرچه نفیون به‌عنوان غشای پلی‌الکترولیت معروف شناخته می‌شود، اما به‌دلیل قیمت زیاد و نیز تراوایی متانول زیاد، استفاده از آن با محدودیت‌هایی روبه‌رو شده است [۱۰-۶]. در این راستا، تلاش‌های بسیاری برای تهیه غشاهای پلی‌الکترولیت جدید به‌عنوان جایگزین نفیون انجام شده است [۱۶-۱۱]. به‌عنوان مثال، هیدروکربن‌های غیرفلوئوری دارای گروه‌های سولفونیک اسید (که به‌عنوان موضع‌های انتقال‌دهنده پروتون عمل می‌کنند)، به‌عنوان گزینه‌های مناسبی برای جایگزینی نفیون معرفی شده‌اند [۱۵-۱۱،۱۳]. نفیون و سایر پلیمرهای سولفون‌دار شده، عوامل اسیدی آب‌دوست و بخش‌های آب‌گریز دارند. ساختار دوفازی متشکل از ماتریس آب‌گریز و بخش‌های غنی از گروه‌های سولفونیک اسید، به تشکیل نانوکانال‌های سه‌بعدی آب‌دوستی منجر می‌شود که به‌عنوان مسیرهای انتقال‌دهنده پروتون عمل می‌کنند [۱۷،۱۶،۱].

در میان انواع مختلف پلیمرهای غیرفلوئوری، پلیمرهای آروماتیک سولفون‌دار شده مانند پلی (اتر اترکتون) سولفون‌دار شده (SPEEK) به‌دلیل هزینه کمتر، خاصیت فیلم‌پذیری خوب، پایداری شیمیایی و مکانیکی، مقدار رسانندگی قابل قبول پروتون و تراوایی نسبتاً کم متانول، موادی نویدبخش برای کاربرد در پیل سوختی متانولی هستند. اگرچه پلیمرهای نام‌برده پیش از اصلاح و وارد کردن گروه‌های رسانای پروتون، مانند گروه‌های سولفونیک اسید، قابلیت رسانندگی پروتون ندارند، اما با انجام سولفون‌دار شدن مقدار رسانندگی پروتون و نیز آب‌دوستی این پلیمرها، به‌دلیل اضافه شدن گروه‌های سولفونیک اسید به ساختار، به‌طور چشم‌گیری بهبود پیدا می‌کند. از سوی دیگر، وجود بیش از حد گروه‌های اسیدی نیز باعث جذب زیاد آب، کاهش استحکام مکانیکی و نیز افزایش نفوذ متانول خواهد شد که عاملی

نامطلوب به‌شمار می‌آید. در این راستا، دستیابی به درجه بهینه از سولفون‌دار شدن مورد نیاز است [۲۳-۱۸،۱۱]. سولفون‌دار شدن می‌تواند خواص فیزیکی پلیمر استفاده شده را تحت تاثیر قرار دهد. Zaidi [۲۴] با مطالعه خواص SPEEK گزارش کرد، دمای گذار شیشه‌ای (T_g) SPEEK با افزایش درجه سولفون‌دار شدن افزایش می‌یابد. این واقعیت به برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی به‌دلیل پیوند هیدروژنی میان گروه‌های سولفونیک اسید نسبت داده شد. این برهم‌کنش‌ها باعث کاهش حرکت قطعه‌ها در ساختار زنجیر می‌شود و افزایش T_g در SPEEK در مقایسه با PEEK را در پی دارد. Yang و همکاران [۲۵] گزارش کردند، با توجه به پراش پرتو X زاویه‌باز (WAXD) در الگوهای پلی ۲،۶-دی‌متیل-۴،۱-فنیلن اکسید (PPO) اولیه و سولفون‌دار شده (SPPO)، با افزایش درجه سولفون‌دار شدن شدت پراش پرتو که نشان‌دهنده مقدار بلورینگی است، کاهش یافته است. آن‌ها نشان دادند، با افزایش درجه سولفون‌دار شدن در SPPO، زاویه تماس قطره آب کاهش می‌یابد که به افزایش آب‌دوستی SPPO مربوط می‌شود. افزون بر این، از آنجا که خواص مکانیکی از ویژگی‌های مهم غشاهاست، آن‌ها دریافتند، SPPO دارای مدول و سختی بیشتری در مقایسه با نفیون و PPO اولیه است. این واقعیت را می‌توان به چگالی زیاد شبکه فیزیکی یونی بین موضع‌های یونی (گروه‌های $-SO_3H$) نسبت داد. برخی پژوهشگران نیز مقاومت غشا در برابر تخریب شیمیایی و پایداری اکسایشی غشاهای سولفون‌دار شده را مورد توجه قرار داده‌اند. در این راستا، Li و همکاران [۲۶] گزارش کردند، غشای حاصل از آمیخته پلی (اتر سولفون) سولفون‌دار شده (PES) و SPEEK طی فرایند اکسایش Fenton (محلول ۳٪ حجمی H_2O_2 در آب، دارای Fe^{2+} با غلظت ۲ ppm) تا حدود ۲۲ h پایدار است و پس از این زمان در سطح غشا ترک‌های کوچکی ایجاد می‌شود. همچنین، Gayathri و همکاران [۲۷] نیز مقدار پایداری غشای بر پایه SPES را در شرایط مزبور بیش از ۲۴ h گزارش کردند.

بهبود عملکرد DMFC‌ها به‌طور کلی با افزایش رسانندگی پروتون و نیز کاهش تراوایی متانول مرتبط است. در این راستا، می‌توان با اصلاح اندازه نانوکانال‌های رسانای پروتون و ایجاد مسیرهای پرپیچ‌وخم، کاهش شایان توجهی در تراوایی متانول ایجاد کرد. افزودن نانومواد معدنی، مانند نانوصفحه‌های مونت‌موریلونیت (MMT)، در ساختار PEM‌ها، به تولید غشاهای نانوکامپوزیتی با مسیرهای پرپیچ‌وخمی منجر می‌شود [۳۲-۲۸]. اگرچه پراکندگی سیلیکات‌های لایه‌ای در ماتریس‌های پلیمری باعث کاهش تراوایی متانول می‌شود، اما به‌دلیل کاهش هم‌زمان نفوذ یون‌های هیدرونیوم به‌عنوان حامل پروتون، رسانندگی پروتون نیز به‌طور هم‌زمان کاهش می‌یابد. به‌همین دلیل

تجربی

مواد

محلول نفیون wt % ۵ در آب و الکل های آلیفاتیک، کیتوسان با وزن مولکولی متوسط (Mw) ۳۰۰۰۰۰ g/mol و درجه استیل زدایی بیش از ۸۰٪ محصول شرکت Sigma-Aldrich (آمریکا)، PEEK از شرکت Poly Science (آمریکا)، N,N-دی متیل استامید، کلروفرم، متانول، سولفوریک اسید، محلول سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت Merck (آلمان)، (MMT) Cloisite Na و نانورس Cloisite® 15A (OMMT) از شرکت Southern Clay Products (آمریکا) تهیه شدند. پلاتین (Pt) و پلاتین روییدیم (Pt/Ru) به ترتیب برای کاتد و آند از شرکت Johnson-Matthey (انگلستان) و غشاهای نفیون (Nafion 117) با ضخامت ۱۷۸ μm از شرکت DuPont (آمریکا) خریداری شدند.

دستگاه ها و روش ها

اصلاح نانورس ها (آماده سازی CMMT)

برای اصلاح MMT با کیتوسان، ۱ g از MMT در ۵۰ mL آب یون زدوده پراکنده شد. ۰/۲ g کیتوسان به طور جداگانه در ۱۰۰ mL محلول آبی استیک اسید ۱٪ v/v حل شد. سپس، هر دو مخلوط در ارلن مایر ریخته شدند. مخلوط آماده شده در ۶۰°C به مدت ۴۸ h هم زده شد. پس از عملیات گرمایی، مخلوط در دستگاه مرکزگریز قرار گرفت و سپس با محلول استیک اسید و آب یون زدوده شسته شد. محصول به مدت ۶ h درون آون خلأ در ۶۰°C خشک و در ظرف شیشه ای درب دار نگهداری شد [۴۱].

آماده سازی غشا

فرایند سولفون دار شدن PEEK، طبق گزارش های پیشین انجام شد [۲۰]. به طور خلاصه در مرحله اول PEEK در ۱۰۰°C درون آون خلأ به مدت ۶ h خشک شد. پودر خشک PEEK در سولفوریک اسید غلیظ با غلظت ۱۰٪ wt حل شد و در دمای ۲۵°C به مدت ۲۰ h تا ۱۲۰ h (مقادیر مختلف از درجه سولفون دار شدن) با سرعت ۶۰ rpm و در جو نیتروژن با جریان پیوسته ۵۰ mL/min هم زده شد. درجه سولفون دار شدن SPEEK با زمان واکنش کنترل شد. در هر مرحله، محلول های SPEEK با DS های مختلف به ظرف بزرگ آب سرد همزن دار افزوده شدند تا SPEEK رسوب کند. ذرات رسوب کرده SPEEK صاف و چند مرتبه با آب یون زدوده شسته شدند تا pH خنثی به دست آید. در نهایت، SPEEK حاصل درون آون خلأ در دمای ۸۰°C به مدت ۱۲ h خشک شد. DS بهینه برای SPEEK

دستیابی به مقدار بهینه از نانومواد افزوده شده موضوع ضروری است. MMT نوعی سیلیکات لایه ای (نانورس) به شمار می آید که از لایه های چهاروجهی سیلیس و لایه های هشت وجهی آلومینا تشکیل شده است. پراکنش مناسب نانورس ها در PEM ها و به وجود آمدن سطح مشترک بیشتر بین ماتریس و MMT می تواند خواص بازدارندگی بیشتری را برای نفوذ متانول ایجاد کند. امکان بهبود پایداری گرمایی و مکانیکی نیز وجود دارد [۳۳].

پیش از این اثر اصلاح سطحی نانومواد به کاررفته در ساختار نانوکامپوزیت ها در بسیاری از پژوهش ها بررسی و گزارش شده است که اصلاح سطحی مناسب، ضمن ایجاد امکان پراکنش بیشتر نانومواد، به حفظ رسانندگی پروتون و کاهش تراوایی متانول منجر می شود [۳۴-۳۶]. در این راستا، گزارش شده است، قرار گرفتن اولیگومرها یا مواد سطح فعال با وزن مولکولی کم در فضای بین لایه ای نانورس های مونت موریلونیت آلی اصلاح شده (OMMT) به برهم کنش بیشتر بین ماتریس پلیمری و سطح OMMT منجر می شود و به پراکنندگی بهتر لایه های نانورس در ماتریس های پلیمری می انجامد [۳۷]. به طور کلی، به دلیل بار منفی در سطوح لایه های MMT، این نانومواد می توانند با مواد کاتیونی، از جمله کاتیون های آلی، برهم کنش داشته باشند. وجود این اصلاح کننده ها نه تنها به پراکنندگی بهتر لایه های MMT منجر می شود، بلکه می توانند در رسانندگی پروتون نیز نقش مؤثری ایفا کنند [۳۸].

بنابراین، با توجه به اهمیت تهیه غشاهای پلی الکترولیت با کارایی مناسب برای کاربرد در پیل سوختی متانولی، هدف از این پژوهش، تهیه نانوکامپوزیت های PEM بر پایه SPEEK، دارای MMT یا انواع مختلف OMMT (Cloisite 15A یا OMMT اصلاح شده با کیتوسان (CMMT)) به عنوان غشاهای جایگزین نفیون برای کاربرد در پیل سوختی متانول مستقیم است. همچنین سعی شده است تا اثر اصلاح سطح نانوپرکننده افزوده شده به غشا و نوع آن بر خواص غشای نانوکامپوزیتی مطالعه شود. بر این اساس تلاش شده است تا با نفوذ دادن زنجیرهای کیتوسان میان لایه های MMT و تهیه CMMT ضمن ایجاد فاصله بیشتر میان لایه های نانوپرکننده، تمایل زنجیرهای SPEEK برای برهم کنش با سطح لایه های نانوپرکننده اصلاح شده افزایش یابد که این موضوع موجب پراکنش بیشتر نانوپرکننده افزوده شده و تشکیل سطح مشترک SPEEK/OMMT با نقص ها و حفره های کمتر است. از سوی دیگر به نظر می رسد، زنجیرهای کیتوسان ضمن ایجاد برهم کنش های اسید-باز با زنجیرهای ماتریس SPEEK بتواند در ارتقای مقدار رسانندگی پروتون، نسبت به حالتی که از MMT اصلاح نشده استفاده می شود، مؤثر واقع شوند [۳۹،۴۰].

آون خلأ خشک شدند. رابطه بین DS و IEC طبق معادله (۲) قابل دستیابی است:

$$DS = \frac{120 \times IEC}{1000 + 120 \times IEC - 200 \times IEC} \quad (2)$$

در این معادله، DS و IEC به ترتیب نماد درجه سولفون دار شدن و ظرفیت تبادل یون است [۴۲]. برای بررسی مقدار ظرفیت تبادل یون، هر نمونه سه مرتبه آزمایش شد.

پراش پرتو X (XRD)

پراکنش نانوذرات MMT و OMMT در غشاهای نانوکامپوزیت با الگوی XRD به کمک پراش سنخ زیمنس XRD-D5000، Cu-K α ، ساخت آلمان در زاویه پویش پراش، ۲ θ ، کمتر از ۱۵ $^\circ$ بررسی شد.

رسانندگی پروتون

اندازه گیری رسانندگی پروتون غشاهای کاملاً آب پوشیده، به عنوان تابعی از دما، از راه سلول رسانندگی با چهار کاوند مدل BT-112، ساخت شرکت BekkTech، انگلستان انجام شد. مقادیر کمی رسانندگی پروتون از معادله (۳) به دست آمد:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (3)$$

در این معادله L ضخامت غشا (cm)، A سطح مقطع غشا (cm 2) و R مقاومت (Ω) است. برای بررسی مقدار رسانندگی پروتون، هر نمونه سه مرتبه مورد آزمایش قرار گرفت.

تراوایی متانول

تراوایی متانول با استفاده از سلول نفوذ شیشه‌ای دو قسمتی اندازه گیری شد. سلول اول دارای متانول خالص (سلول A) و سلول دوم دارای آب یون زدوده (سلول B) بود و محلول‌ها به طور مداوم با مخلوط کن هم زده شدند تا محتوای هر دو سلول یکسان شود. از سوانگار گازی مدل Nexis GC-2030، ساخت شرکت Shimadzu ژاپن برای اندازه گیری غلظت متانول در سلول B در زمان‌های مختلف استفاده شد. در نهایت، ضریب نفوذ متانول از معادله (۴) تعیین شد:

$$P = \frac{1}{C_a} \times \left(\frac{\Delta C_b(t)}{\Delta t} \right) \times \left(L \times \frac{V_b}{A} \right) \quad (4)$$

در این معادله، P تراوایی متانول در غشا (cm 2 /s)، C $_a$ غلظت

خالص بر اساس پارامتر گزینش پذیری به دست آمد. در این راستا، رسانندگی پروتون و نیز تراوایی متانول غشاهای SPEEK با DSهای مختلف در دمای محیط اندازه گیری شد. SPEEK با DS بهینه، بیشترین پارامتر گزینش پذیری، نسبت رسانندگی پروتون به تراوایی متانول، را نشان داد. برای تهیه غشاهای در حال بررسی، SPEEK با DS بهینه در N,N-دی‌متیل استامید، در دمای ۲۵ $^\circ$ C و با غلظت ۱۰ wt% حل شد. برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیت، نانورس‌های MMT و OMMT (CMMT و Cloisite 15A) با غلظت ۱۰ mg/mL به N,N-دی‌متیل استامید افزوده شدند و به مدت ۳ h روی همزن مغناطیسی و سپس به مدت ۱ h تحت همزن فراصوتی قرار گرفتند. سپس، برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی دارای مقادیر متفاوت نانورس، این نانوپرکننده‌های پراکنده در حلال، در مقادیر مختلف به محلول SPEEK اضافه شدند. مخلوط‌های حاصل به مدت ۱۲ h در ۸۰ $^\circ$ C هم زده شدند، سپس به مدت ۳۰ min تحت همزن فراصوتی قرار داده شده و در ظروف پتری قالب گیری شدند. سپس در ۲۵ $^\circ$ C به مدت ۲۴ h و سپس در دمای ۸۰ $^\circ$ C به مدت ۱۲ h در آون خلأ خشک شدند. در پایان، غشاهای در دمای ۱۲۰ $^\circ$ C به مدت ۱۲ h تحت تنش زدایی (annealing) قرار گرفتند.

مقدار جذب آب

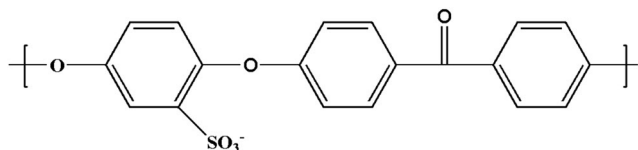
غشاهای کاملاً خشک شده برای اطمینان از حداکثر جذب آب به مدت ۳۶ h در آب یون زدوده غوطه ور شدند. آنگاه، پس از برداشتن آب سطحی، غشاها به سرعت وزن شده و در نهایت، جذب آب از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\text{Water uptake \%} = \frac{M_{\text{wet}} - M_{\text{dry}}}{M_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، M $_{\text{dry}}$ و M $_{\text{wet}}$ به ترتیب وزن غشای مرطوب و خشک هستند. برای بررسی مقدار جذب آب، هر نمونه سه مرتبه آزمایش شد.

درجه سولفون دار شدن و ظرفیت تبادل یون

ظرفیت تبادل یون در SPEEK با درجه‌های سولفون دار شدن مختلف، از راه تیتراژ کردن به دست آمد. در این رابطه، غشاهای خشک در ۵۰ mL محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۵ N به مدت ۱۲ h در دمای ۲۵ $^\circ$ C غوطه ور شدند. ۱۰ mL از این محلول، با محلول آبی ۰/۰۵ N هیدروکلریک اسید تیتراژ شد. در پایان نمونه‌ها با هیدروکلریک اسید ۱ M کاهش یافتند و چند مرتبه با آب یون زدوده شسته شده و در دمای ۲۵ $^\circ$ C به مدت ۲۴ h و در دمای ۸۰ $^\circ$ C به مدت ۱۲ h درون



شکل ۱- ساختار شیمیایی پلی(اتر اتر کتون) سولفون دار شده.

Fig. 1. The chemical structure of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK).

مکان‌های یونی، به دلیل آب‌دوستی تمایل دارند، از زنجیرهای اصلی آب‌گریز پلیمری جدا شده و شبکه نانوکانال‌های سه‌بعدی به هم پیوسته غنی از نواحی آب‌دوست تشکیل دهند که مسئول رسانندگی پروتون هستند [۲۴، ۴۳-۴۵]. با افزایش درجه سولفون‌دار شدن، به ویژه پس از اعمال فراوری گرمایی، نانوکانال‌های غنی از گروه‌های تبادلاگر پروتون بیشتر به هم متصل می‌شوند که باعث افزایش مقدار رسانندگی پروتون بر اثر افزایش اتصال نانوکانال‌ها به هم (کاهش نانوکانال‌های با انتهای بسته) و افزایش چگالی گروه‌های تبادلاگر پروتون می‌شود. ریزساختار نانوکانال‌های آب‌دوست در پلیمرهای آروماتیک سولفون‌دار آب‌پوشیده را می‌توان در مقایسه با نفیون قرار گرفته در عملیات گرمایی، باریک‌تر، شاخه‌ای‌تر و با به هم پیوستگی کمتر توصیف کرد [۴۵]. در شکل ۲ اثر درجه سولفون‌دار شدن بر شکل‌گیری نانوکانال‌های تبادلاگر پروتون و نیز ریزساختار SPEEK به صورت طرح‌واره نشان داده شده است. از آنجا که مولکول‌های آب نقش مهمی در انتقال پروتون‌ها (هیدرونیوم) دارند، در صورت تأمین نشدن محتوای کافی آب جذب‌شده در ساختار غشا، مقدار مقاومت یونی و اهمی بیشتری در غشا ایجاد می‌شود که در پی آن، مقدار رسانندگی پروتون به صورت چشمگیری کاهش یافته و در نهایت به کاهش شایان توجهی در پتانسیل و چگالی جریان تولیدشده در پیل سوختی (در شرایط کاربردی) منجر می‌شود. بنابراین قابلیت غشا در جذب آب، تا حدی که خواص مکانیکی غشا حین کاربرد در سطح قابل قبول باقی بماند، دارای اهمیت است. بر این اساس، جدول ۱ رفتار جذب آب SPEEK در مقابل درجه سولفون‌دار شدن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، با افزایش درجه سولفون‌دار شدن، جذب آب در این غشا افزایش یافت. این پدیده به افزایش ظرفیت تبادل یون در غشاها و نیز ایجاد گروه‌های آب‌دوست بیشتر (گروه‌های سولفونیک اسید) در ساختار غشا برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب مربوط می‌شود، که قابلیت غشا در جذب و نگهداری آب را افزایش می‌دهد.

اندازه‌گیری مقدار ظرفیت تبادل یون برای ارزیابی سهم گروه‌های تبادلاگر پروتون در غشاهای پلی‌الکترولیت مهم است. همان‌طور که

متانول (mol/L) در سلول A، شیب تغییرات غلظت متانول در سلول B به‌عنوان تابعی از زمان V_b (mol/L.s)، حجم هر مخزن (cm^3) ، A مساحت غشا (cm^2) و L ضخامت غشا (cm) است. برای بررسی مقدار تراوایی متانول، هر نمونه سه مرتبه آزمایش شد.

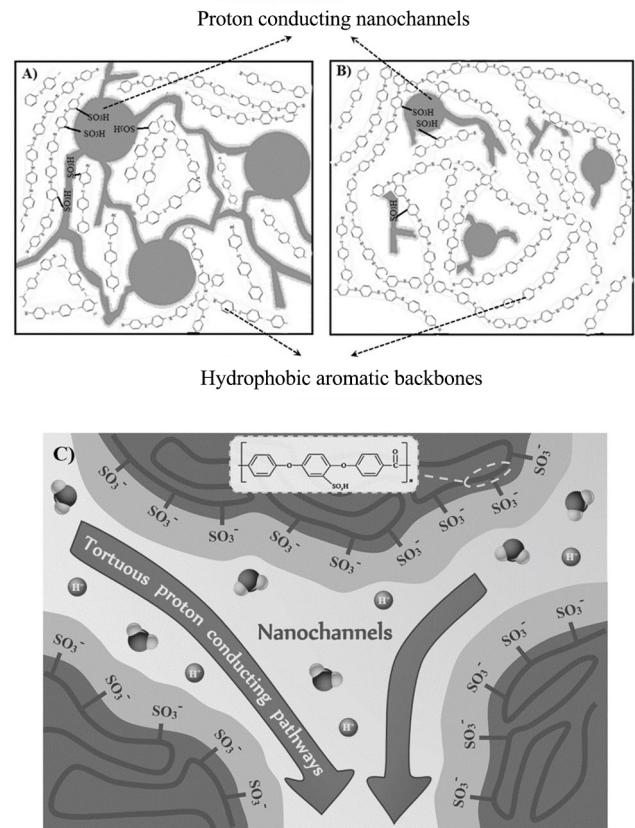
آزمایش‌های عملکرد برای سلول واحد

آزمایش‌های عملکرد غشاهای تولیدشده در پیل سوختی با استفاده از سلول آزمایشگاهی مدل FCTS-125W، ساخت شرکت ایرانی فنی مهندسی دانش‌نوین هیدروژن آسیا بررسی شد. مجموعه الکترود و غشا (MEA) با روش رنگ‌آمیزی کاتالیزی، مشابه پژوهش‌های پیشین [۲۱، ۲۰، ۹، ۱۰] تهیه شد. به‌طور خلاصه، Pt و Pt/Ru-black، به‌عنوان کاتالیزگر الکترودهای آند و کاتد، ابتدا هر یک با محلول ۵٪ wt نفیون، در آب و الکل‌های آلیفاتیک و چند قطره گلیسرول مخلوط شدند. مخلوط به مدت ۲ h در همزن فراصوت قرار گرفت و تعلیق حاصل روی غشاهای تولیدشده اعمال شده $(5 mg/cm^2)$ و سپس در اثر گرما فشرده شد. غشای پوشش‌یافته با کاتالیزگر بین لایه‌های نفوذ گاز TGP-H-120، ساخت شرکت Toray ژاپن قرار گرفت. صفحه‌های انتهایی که جریان سوخت را رسانندگی کرده و به‌عنوان جمع‌کننده الکترون عمل می‌کنند، از فولاد زنگ‌نزن بودند. متانول، در غلظت ۵ M، به مدت ۱ h در فشار ۲۰ psi به سمت آند تغذیه شد. اکسیژن در سمت کاتد با فشار ۲۰ psi اعمال شد و به سلول اجازه داده شد تا ۳۰ min پیش از جمع‌آوری داده‌ها کار کند.

نتایج و بحث

اگرچه پلیمرهای آروماتیک دارای ویژگی‌های مطلوب بسیاری مانند خواص مکانیکی و فیلم‌پذیری خوب هستند، اما این نوع پلیمرها قابلیت رسانندگی پروتون ندارند. برای بهبود رسانندگی پروتون در چنین پلیمرهایی افزودن مکان‌های رسانای پروتون به ساختار آن‌ها ضروری است. سولفون‌دار شدن روش معمول برای افزایش رسانندگی پروتون پلیمرهای آروماتیک همچون PEEK با قراردادن گروه‌های سولفونیک اسید $(-SO_3H)$ روی حلقه آروماتیک و به‌دست آوردن SPEEK است. در واقع، وجود گروه‌های سولفونیک اسید در ساختار غشا می‌تواند به‌عنوان مکان‌های فعالی برای تبادل پروتون عمل کند. شکل ۱ ساختارهای شیمیایی SPEEK را نشان می‌دهد. در پلیمرهای سولفون‌دار شده، گروه‌های سولفونیک اسید، مسئول رسانندگی پروتون با سازوکار مهمان-میزبان هستند. این

در جدول ۱ نشان داده شده است، با افزایش درجه سولفون دار شدن مقدار ظرفیت تبادل یون و در پی آن، مقدار رسانندگی پروتون در پلیمر سولفون دار شده افزایش می‌یابد. در واقع، فرایند سولفون دار شدن، ضمن ایجاد گروه‌های تبادلگر پروتون در ساختار غشا، موجب شکل‌گیری هرچه بهتر نانوکانال‌های تبادلگر پروتون و نفوذ بیشتر مولکول‌های آب (هیدرونیوم)، به‌عنوان حامل پروتون، در ساختارهای پلیمری می‌شود. همچنین، پیش از این نیز نتایج طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه برای SPEEK توسط نویسندگان این مقاله گزارش شده است که تشکیل پیک‌های جدید در اعداد موجی ۱۰۲۰، ۱۰۷۸، ۱۲۲۲ و 1305 cm^{-1} نشانه وجود گروه‌های SO_3H در ساختار SPEEK است [۴۶]. مطابق نتایج جدول‌های ۱ و ۲، رفتار جذب آب در غشاهای بررسی شده نیز با مقدار رسانندگی پروتون مطابقت داشت، به‌طوری که، در درجه‌های سولفون دار شدن بیشتر و با افزایش مقدار گروه‌های آب‌دوست سولفونیک اسید در ساختار غشا، این گروه‌ها با مولکول‌های آب پیوند هیدروژنی تشکیل داده و در اثر ایجاد این پیوند با مولکول‌های آب که نقش حامل را برای پروتون ایفا می‌کنند، مقدار رسانندگی پروتون در طول زنجیر پلیمر با درجه سولفون دار شدن بیشتر، نسبت به ترکیب در درجه سولفون دار شدن کمتر، افزایش یافت. از این نظر، مقدار رسانندگی پروتون کم در غشاهای با درجه سولفون دار شدن کمتر، ممکن است به محدودیت نفوذ ناشی از جدایش نواحی یونی و مقدار آب کمتر نسبت داده شود. از سوی دیگر، با کاهش درجه سولفون دار شدن، فاصله بین گروه‌های تبادلگر پروتون افزایش یافته که بر کاهش مقدار رسانندگی پروتون مؤثر است [۳۲، ۴۶، ۴۷].



شکل ۲- (a) نانوکانال‌های بهم پیوسته در درجه‌های زیاد سولفون دار شدن، (b) نانوکانال‌های انتهایسته در درجه‌های کم سولفون دار شدن و (c) ریزساختار نانوکانال‌های تبادلگر پروتون در SPEEK.

Fig. 2. (a) Interconnected nanochannels at high degree of sulfonation, (b) dead end nanochannels at low DS, and (c) microstructure of proton exchange nanochannels in SPEEK.

جدول ۱- ظرفیت تبادل یون و جذب آب در غشاهای SPEEK، برحسب زمان واکنش و درجه‌های مختلف سولفون دار شدن.

Table 1. The ion exchange capacity (IEC) and the water uptake of SPEEK membranes, versus the reaction time and various degree of sulfonation (DS).

DS (%)	Reaction time (h)	IEC (meq/g)	SD* (meq/g)	Water uptake (%)	SD (%)
41	30	1.2	0.031	23.0	0.32
43	35	1.27	0.027	24.5	0.35
49	50	1.42	0.019	28.1	0.42
62	70	1.7	0.022	40.5	0.31
69	90	1.88	0.034	47.0	0.43
70	95	1.93	0.028	48.0	0.54
82	110	2.2	0.038	75.0	0.61
89	120	2.38	0.020	Soluble or gel	-

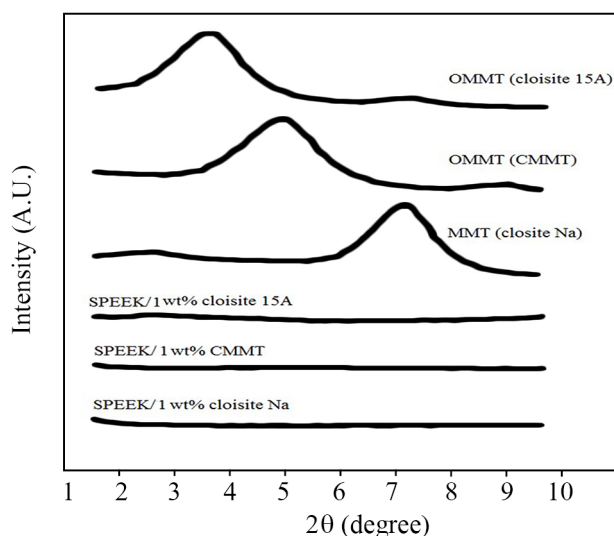
* Standard deviation

جدول ۲- رسانندگی پروتون، تراوایی متانول و پارامتر گزینش پذیری غشاهای SPEEK، بر حسب درجه سولفون دار شدن.

Table 2. The proton conductivity, the methanol permeability, and the selectivity parameter of the SPEEK membranes, versus the degree of sulfonation (DS).

Degree of sulfonation (%)	Proton conductivity (S/cm)	Standard deviation (S/cm)	Methanol permeability $\times 10^{-7}$ (cm ² /s)	Standard deviation $\times 10^7$ (cm ² /s)	Membrane selectivity (S.s/cm ³)
41	0.0110	0.0007	2.68	0.017	34268
43	0.0120	0.0009	2.81	0.022	34783
49	0.0157	0.0006	3.11	0.018	34889
62	0.0194	0.0011	5.5	0.031	35273
69	0.0230	0.0007	6.8	0.024	34074
70	0.0240	0.0010	6.9	0.016	33333
82	0.0320	0.0013	10.7	0.041	31683
89	-	-	-	-	-

دارای ۱٪ وزنی نانورس MMT خالص و نیز OMMT در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، الگوهای پراش پرتو X، مربوط به غشاهای نانوکامپوزیتی، پراکندگی مسطح را نشان می دهند که به ساختارهای کاملاً لایه لایه شده نانورس در ماتریس های سولفون دار مربوط است. در واقع بر اساس نتایج شکل ۳



شکل ۳- الگوهای XRD از Cloisite 15A، CMMT، Cloisite Na و غشاهای SPEEK/1 wt.% Cloisite 15A، SPEEK/1 wt.% CMMT، SPEEK/1 wt.% Cloisite Na.

Fig. 3. XRD patterns of Cloisite 15A, CMMT, Cloisite Na and SPEEK/1 wt% Cloisite 15A, SPEEK/1 wt% CMMT, and SPEEK/1 wt% Cloisite Na membranes.

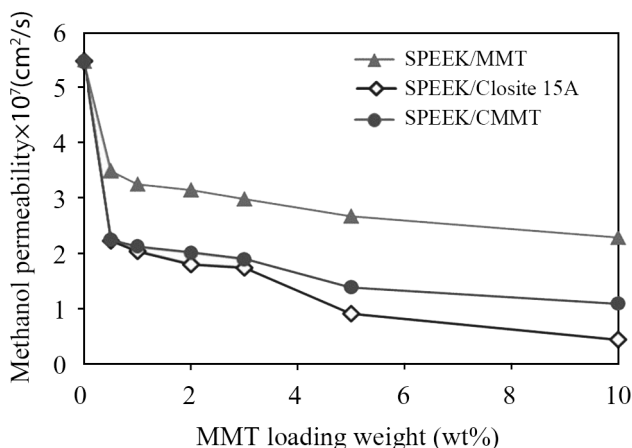
افزون بر رسانندگی پروتون، اندازه گیری و بررسی تراوایی متانول، به عنوان پدیده نامطلوب، نیز ضروری است [۳۰]. در راستای تعیین DS بهینه برای غشاهای SPEEK، بر اساس پارامتر گزینش پذیری، تراوایی متانول و نیز رسانندگی پروتون در دمای محیط اندازه گیری شدند. جدول ۲ نتایج رسانندگی پروتون، تراوایی متانول و نیز پارامتر گزینش پذیری غشاهای SPEEK با DS های مختلف را نشان می دهد. همان طور که مشهود است، با افزایش DS، به طور دقیق به همان دلایلی که برای رسانندگی پروتون گفته شد، تراوایی متانول افزایش یافته است. بر اساس نتایج پارامتر گزینش پذیری، غشای SPEEK با DS برابر ۶۲٪ بیشترین پارامتر گزینش پذیری را نشان داده است و به عنوان غشایی با DS بهینه برای مراحل بعدی انتخاب شد.

به منظور کاهش مقدار تراوایی متانول، که بر کارایی DMFC ها اثر منفی می گذارد، غشاهای نانوکامپوزیتی با استفاده از پلی(اتراکتون) سولفون دار با DS بهینه و نانورس های MMT و OMMTs (Cloisite Na و CMMT)، در مقادیر مختلف از نانوپرکننده های مطالعه شده تهیه شدند. مقدار پراکنش نانوپرکننده های افزوده شده در ساختار غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده دارای اهمیت زیادی است، زیرا وجود تجمع نانوپرکننده خود می تواند به ایجاد میکرو حفره ها در ساختار غشای نانوکامپوزیتی منجر شود. این میکرو حفره ها به شکل نامطلوبی می توانند به ایجاد مسیرهای دست یافتنی برای عبور متانول منجر شوند که در نهایت از بازدهی پیل سوختی می کاهد. برای بررسی نحوه پراکنش نانورس در ساختار غشاهای تهیه شده، الگوهای پراش پرتو X غشاهای نانوکامپوزیتی

این میان اثر اصلاح نانورس و تولید OMMT بر مقدار رسانندگی پروتون یا تراوایی متانول مشهود است. غشاهای نانوکامپوزیتی دارای CMMT در تمام ترکیب درصدها، مقدار رسانندگی پروتون بیشتری نشان دادند، که می‌تواند به نقش زنجیرهای کیتوسان جذب شده در میان لایه‌های CMMT در فرایند تبادل پروتون از طریق برهم‌کنش‌های اسید-باز با زنجیرهای SPEEK اشاره داشته باشد [۱۷]. همچنین درباره مقدار تراوایی متانول نیز غشاهای دارای OMMT، در تمام ترکیب درصدها نسبت به غشای دارای MMT مقدار تراوایی متانول کمتری نشان دادند. این موضوع نیز می‌تواند به نفوذ راحت‌تر زنجیرهای SPEEK به فضای بین‌لایه‌ای نانورس‌های OMMT و برهم‌کنش‌های کامل‌تر با سطوح این نانولایه‌ها در مقایسه با نانوپرکننده‌های MMT نسبت داده شود. در واقع، برهم‌کنش هرچه بیشتر میان زنجیرهای ماتریس و سطح نانورس‌ها می‌تواند به کاهش میکرو حفره‌ها در مرز مشترک بین ماتریس-نانوپرکننده منجر شود که خود اثر بسزایی در کاهش تراوایی متانول دارد [۲۳]. گفتنی است، مقدار رسانندگی پروتون و تراوایی متانول برای غشای تجاری نفیون ۱۱۷، به ترتیب، 0.81 S/cm و $0.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ اندازه‌گیری شد.

* The sample standard deviation ($\times 10^7 \text{ (cm}^2/\text{s)}$)

Sample	Nanofiller (wt%)						
	0	0.5	1	2	4	5	10
SPEEK/MMT	0.013	0.011	0.008	0.006	0.012	0.009	0.007
SPEEK/Cloisite 15A	0.013	0.009	0.012	0.014	0.015	0.011	0.007
SPEEK/CMMT	0.013	0.007	0.013	0.011	0.013	0.014	0.005



شکل ۵- تراوایی متانول از SPEEK/MMT، SPEEK/Cloisite 15A و SPEEK/CMMT با مقادیر مختلف از نانورس‌های متفاوت.

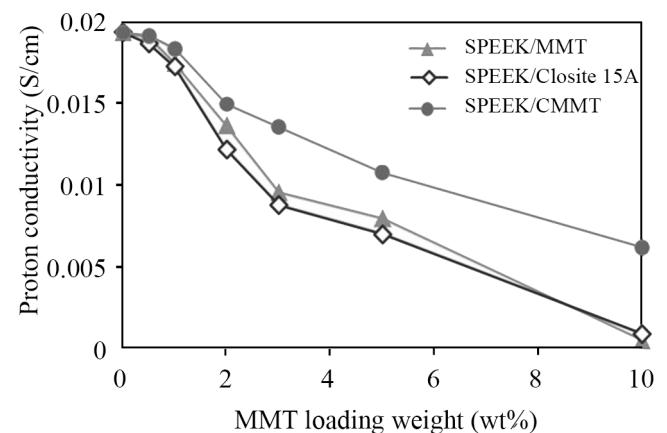
Fig. 5. The methanol permeability of SPEEK/MMT, SPEEK/Cloisite 15A, and SPEEK/CMMT at different loading weights of nanoclays.

می‌توان نتیجه گرفت، پراکنش صفحه‌های نانورس به شکل مطلوب و حداکثری بوده است. افزون بر این ملاحظه می‌شود، OMMT‌ها در مقایسه با نانورس اصلاح‌نشده (MMT) دارای فواصل بین‌لایه‌ای بزرگ‌تری هستند. در واقع، افزایش فاصله میان لایه‌های CMMT نسبت به MMT نشانه نفوذ مؤثر زنجیرهای کیتوسان میان لایه‌های MMT است.

شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب مقدار رسانندگی پروتون و تراوایی متانول غشاهای نانوکامپوزیت را در دمای 25°C نشان می‌دهد. افزودن نانوپرکننده به ساختار غشای پلی‌الکترولیت می‌تواند بر خواص فیزیکی غشا، شامل مقدار رسانندگی پروتون و تراوایی متانول مؤثر باشد. وجود نانورس در ساختار غشای پلی‌الکترولیت، به دلیل ایجاد مسیرهای پریپچ‌وخم، از مقدار تراوایی متانول می‌کاهد. همچنین، وجود نانوساختارهای رس به عنوان مانعی در برابر تراوایی یون‌های هیدرونیوم نیز به شمار می‌آید که این موضوع به کاهش مقدار رسانندگی پروتون منجر می‌شود [۳۲، ۴۸، ۴۹]. بر این اساس با افزایش درصد وزنی نانورس‌های مختلف در غشا پیوسته از مقدار تراوایی متانول و به‌طور هم‌زمان از رسانندگی پروتون کاسته می‌شود. در

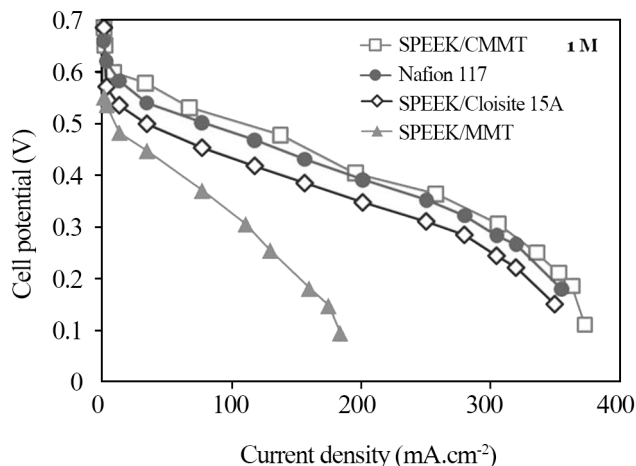
* The sample standard deviation (S/cm)

Sample	Nanofiller (wt%)						
	0	0.5	1	2	4	5	10
SPEEK/MMT	0.0007	0.0011	0.0005	0.0012	0.0014	0.0009	0.0004
SPEEK/Cloisite 15A	0.0007	0.0014	0.0008	0.0008	0.0017	0.0011	0.0003
SPEEK/CMMT	0.0007	0.0006	0.0012	0.0012	0.0010	0.0015	0.0006



شکل ۴- رسانندگی پروتون SPEEK/MMT، SPEEK/Cloisite 15A و SPEEK/CMMT با مقادیر مختلف از نانورس‌های متفاوت.

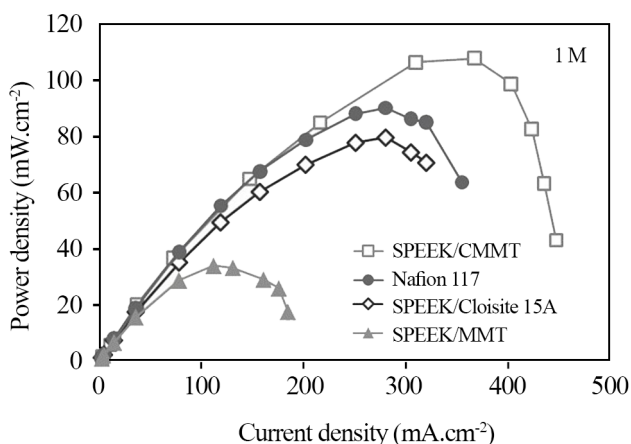
Fig. 4. The proton conductivity of SPEEK/MMT, SPEEK/Cloisite 15A, and SPEEK/CMMT at different loading weights of nanoclays.



شکل ۷- ولتاژ سلول واحد با غشاهای نفیون ۱۱۷، SPEEK/1wt% CMMT و SPEEK/1wt% MMT، Cloisite 15A در ۲۵°C و خوراک متانول با غلظت 1 M.

Fig. 7. The voltage of a single cell with Nafion 117, SPEEK/1wt% Cloisite 15A, SPEEK/1wt% MMT, and SPEEK/1wt% CMMT at 25°C and 1 M methanol feed.

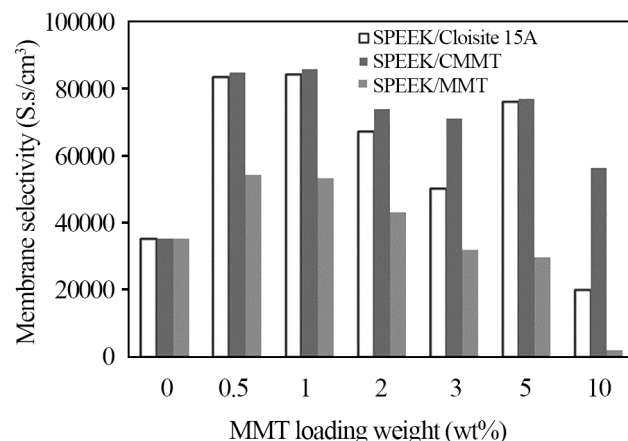
یا Cloisite 15A نیز منجر شده است. افزون بر این، بر اساس نتایج گزینش پذیری، از میان مقادیر مختلف نانورس افزوده شده به غشاهای نانوکامپوزیتی، غشاهای دارای 1 wt. نانورس، بیشترین پارامتر گزینش پذیری را نشان دادند که از این غشاها برای آزمون



شکل ۸- چگالی توان یک سلول واحد با نفیون ۱۱۷، SPEEK/1wt% CMMT و SPEEK/1wt% MMT، Cloisite 15A در دمای ۲۵°C و خوراک متانول با غلظت 1 M.

Fig. 8. The power density of a single cell with Nafion 117, SPEEK/1wt% Cloisite 15A, SPEEK/1wt% MMT, and SPEEK/1wt% CMMT at 25°C and 1 M methanol feed.

از آنجا که وجود نانورس به طور همزمان هر دو کمیت رسانندگی پروتون و تراوایی متانول را تحت تأثیر قرار می‌دهد، بنابراین پارامتر گزینش پذیری، به صورت نسبت رسانندگی پروتون به تراوایی متانول، شناسایی و در دمای ۲۵°C برای همه غشاهای نانوکامپوزیتی محاسبه شد. با توجه به شکل ۶، اکثر غشاهای نانوکامپوزیت، صرف نظر از نوع لایه‌های نانورس اصلاح شده و اصلاح نشده، در مقایسه با نفیون ۱۱۷ (۴۰،۵۰۰ S.s/cm³) گزینش پذیری بیشتری نشان می‌دهند. اگرچه مطابق با نتایج جدول ۲، پلیمرهای سولفون دار بررسی شده در این پژوهش از رسانندگی پروتون کمتری نسبت به غشای تجاری نفیون برخوردار بودند، اما به دلیل کاهش شایان توجه در مقدار تراوایی متانول، که ریشه در ساختار نانوکانال‌های تبادلگر پروتون (همچنین مسیرهای نفوذ متانول) در ساختار SPEEK و نیز وجود نانورس‌های پراکنش یافته دارد، مقدار پارامتر گزینش پذیری در غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به نفیون افزایش یافته است. افزون بر این، تمام غشاهای نانوکامپوزیتی دارای OMMTها در مقایسه با غشاهای دارای MMT اصلاح نشده در مقدار یکسان از نانورس، گزینش پذیری بیشتری دارند. در هر مقدار از نانورس، غشاهای دارای CMMT بیشترین گزینش پذیری را در مقایسه با سایر غشاها نشان دادند. این مشاهدات را می‌توان به قابلیت CMMT برای ایجاد سطح برهم کنش بهتر پلیمر-نانورس (حفره‌های کمتر در سطح مشترک) و نقش اصلاح کننده کیتوسان در رسانندگی پروتون به عنوان پلی کاتیون آب دوست نسبت داد که به تراوایی کمتر متانول در مقایسه با MMT



شکل ۶- پارامتر گزینش پذیری SPEEK/MMT، SPEEK/Cloisite 15A و SPEEK/CMMT با مقادیر مختلف از نانورس‌های متفاوت.

Fig. 6. The selectivity parameter of SPEEK/MMT, SPEEK/Cloisite 15A, and SPEEK/CMMT at different loading weights of nanoclays.

جدول ۳- مقایسه برخی خواص الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده با سایر غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه SPEEK.

Table 3. Comparison of some electrochemical properties of the prepared membranes with other nanocomposite membranes based on SPEEK.

Row	Sample	Proton conductivity (S/cm) (Room temperature)	Methanol permeability $\times 10^{-7}(\text{cm}^2/\text{s})$	Membrane selectivity (S.s/cm ³)	Ref.
1	SPEEK/1wt%MMT	0.0005	0.008	62500	This work
2	SPEEK/1wt%Cloisite 15A	0.0008	0.012	66667	This work
3	SPEEK/1wt%CMMT	0.0012	0.013	92307	This work
4	SPEEK/0.1wt% PAIN-A-BN	0.0413	3.08	13409	13
5	SPEEK/ZrN	0.0259	1.64	15800	50
6	SPEEK/10wt% HC	0.063	0.15	420000	51
7	SPEEK/fa-PA	0.013	1.29	10100	52
8	SPEEK/5wt% Bentonite Clay	0.121 (70°C)	1.93	62694	53
9	SPEEK/s-GO	0.0084	2.638	3184	54
10	SPEEK/60%NPS	0.01 (85°C)	7.5	1333	55

نتیجه گیری

در این پژوهش، پلی (اتر اترکتون) سولفون دار شده (SPEEK) با درجه‌های مختلف سولفون دار شدن (DS) تهیه شدند. پس از بررسی برخی خواص یونومرهای دارای گروه سولفونات، مانند ظرفیت تبادل یونی و رفتار جذب آب، درجه سولفون دار شدن بهینه بر اساس پارامتر گزینش پذیری تعیین شد. سپس به یونومر سولفون دار شده با DS بهینه (۶۲٪) در مقادیر بارگذاری مختلف نانورس‌های مونت موریلونیت خالص (MMT) و نانورس‌های مونت موریلونیت آلی اصلاح شده (Cloisite Na:OMMTs) و MMT اصلاح شده با کیتوسان (CMMT)) افزوده شد. الگوهای XRD غشاهای نانوکامپوزیتی تأیید کرد، لایه‌های رس به طور کامل در مقدار ۱٪ wt در تمام نمونه‌ها پراکنش مناسبی داشته‌اند. همچنین، غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده بر اساس رسانندگی پروتون، تراوایی متانول و مقادیر گزینش پذیری غشا مقایسه شدند. بر اساس نتایج گزینش پذیری، محتوای نانورس بهینه برای هر یک از حالت‌های MMT، CMMT و Cloisite 15A مشخص شد. سلول واحد DMFC، با نانوکامپوزیت بر پایه SPEEK دارای ۱٪ wt از CMMT به عنوان نانوذره آلی رسی بیشترین چگالی توان را در خوراک متانول ۱ M در مقایسه با SPEEK دارای ۱٪ wt از Cloisite 15A و MMT نشان داد. از نتایج حاصل مشخص شد، غشاهای نانوکامپوزیتی SPEEK/CMMT به دلیل گزینش پذیری زیاد و خواص انتقال تنظیم پذیر عالی، قابلیت خوبی برای استفاده در پیل‌های سوختی متانولی به عنوان جایگزین غشای نفیون دارند.

عملکرد سلول واحد استفاده شد [۳۰].

برای ارزیابی کارایی غشاهای تولید شده در شرایط عملیاتی، چگالی توان و ولتاژ یک سلول با غشاهای دارای ۱٪ wt از MMT، CMMT و Cloisite 15A، بر حسب چگالی جریان اندازه گیری شد. منحنی‌های قطبش و توان خروجی غشاهای نانوکامپوزیت، در مقایسه با نفیون ۱۱۷، در غلظت ۱ مولار متانول و دمای ۲۵°C در شکل ۷ نشان داده شده است. ولتاژهای مدار باز (open circuit voltage, OCV) نانوکامپوزیت‌های بر پایه SPEEK/1wt%، SPEEK/1wt% CMMT، SPEEK/1wt% Cloisite 15A، SPEEK/1wt% MMT و نفیون ۱۱۷ به ترتیب ۰/۶۹۱۰، ۰/۶۸۶۷، ۰/۶۸۲۰ و ۰/۶۸۲۰ V اندازه گیری شده‌اند. OCV ارتباط تنگاتنگی با مقدار نفوذ متانول دارد و با کاهش تراوایی متانول افزایش می‌یابد. غشای SPEEK دارای ۱٪ wt از CMMT حداکثر چگالی توان خروجی (شکل ۸) و نیز بیشترین پارامتر OCV و گزینش پذیری را در مقایسه با سایر غشاها نشان داده است. این نتایج را می‌توان مرتبط با تراوایی متانول کمتر و نیز رسانندگی پروتون قابل قبول دانست. همچنین نتایج شکل ۸، تطابق خوبی با گزینش پذیری (شکل ۶) دارد، زیرا غشاهای با پارامتر گزینش پذیری بیشتر، چگالی توان خروجی بیشتری در شرایط کاربردی در ساختار پیل سوختی نشان دادند. نتایج نشان می‌دهد، غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه SPEEK، دارای CMMT، به دلیل گزینش پذیری زیاد و خواص انتقالی عالی، برای استفاده در پیل‌های سوختی متانول مستقیم به عنوان جایگزین نفیون پتانسیل مناسبی دارد.

مراجع

1. Kreuer K.D., Ise M., Fuchs A., and Maier J., Proton and Water Transport in Nano-Separated Polymer Membranes, *J. Phys. IV*, **10**, 46, 2000.
2. Khosravi Y., Hassanajili S., Moslemin M.H., and Tabatabaei M., The Influence of Adding Polyurethane and Silica Nanoparticles on Conductivity Properties of Sulfonated Polyethersulfone Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 349-365, 2019.
3. Kim D.J., Jo M.J., and Nam S.Y., A Review of Polymer-Nanocomposite Electrolyte Membranes for Fuel Cell Application, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 36-52, 2015.
4. Xiong K., Wu W., Wang S., and Zhang L., Modeling, Design, Materials and Fabrication of Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cell: A Review, *Appl. Energy*, **301**, 117443, 2021.
5. Amjadi M., Rowshanzamir S., and Eikani M.H., The Role of Reaction Parameter on Leaching of SiO₂ Doped Nafion Membrane for Use in High Temperature PEM Fuel Cells, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 111-120, 2010.
6. Jalili J., Borsacchi S., and Tricoli V., Proton Conducting Membranes in Fully Anhydrous Conditions at Elevated Temperature: Effect of Nitritoltris(methylenephosphonic acid) Incorporation into Nafion- and Poly(styrenesulfonic acid), *J. Membr. Sci.*, **469**, 162-173, 2014.
7. Vishnyakov A. and Neimark A.V., Self-Assembly in Nafion Membranes Upon Hydration: Water Mobility and Adsorption Isotherms, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 11353-11364, 2014.
8. Amjadi M., Rowshanzamir S., Peighambardoust S.J., and Sedghi S., Preparation, Characterization and Cell Performance of Durable Nafion/SiO₂ Hybrid Membrane for High-Temperature Polymeric Fuel Cells, *J. Power Sources*, **210**, 350-357, 2012.
9. Prakash G.K.S., Viva F.A., and Olah G.A., Electrochemical Reduction of CO₂ over Sn-Nafion® Coated Electrode for a Fuel-Cell-Like Device, *J. Power Sources*, **223**, 68-73, 2013.
10. Smitha B., Sridhar S., and Khan A.A., Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(acrylic acid) as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells, *Macromolecules*, **37**, 2233-2239, 2004.
11. Ren X., Zelenay P., Thomas S., Davey J., and Gottesfeld S., Recent Advances in Direct Methanol Fuel Cells at Los Alamos National Laboratory, *J. Power Sources*, **86**, 111-116, 2000.
12. Khomein P., Ketelaars W., Lap T., and Liu G., Sulfonated Aromatic Polymer as a Future Proton Exchange Membrane: A Review of Sulfonation and Crosslinking Methods, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **137**, 110471, 2021.
13. Yogarathinam L.T., Jaafar J., Fauzi Ismail A., Sean Goh P., Gangasalam A., Radzi Hanifah M.F., Chun Wong K., Subramaniam M.N., and Peter J., Functionalized Boron Nitride Embedded Sulfonated Poly(ether ether ketone) Proton Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel Cell Applications, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 105876, 2021.
14. Tohidian M. and Ghaffarian S.R., Polyelectrolyte Nanocomposite Membranes Based on Chitosan and Surface Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes for Use in Fuel Cell Applications, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **58**, 778-791, 2021.
15. Niluroutu N., Shukla A., Dhavale V.M., Unni S.M., and Bhat S.D., Sulfonated Poly(ether ether ketone) Reinforced with Polystyrene Sulfonic Acid Functionalized Micelle Templated Mesoporous MCM-41 for Direct Methanol Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 20640-20649, 2021.
16. Kreuer K.D., On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells, *J. Membr. Sci.*, **185**, 29-39, 2001.
17. Nasirinezhad M., Ghaffarian S.R., and Tohidian M., Nanocomposite Membranes Based on Imidazole-Functionalized Chitin Nanowhiskers for Direct Methanol Fuel Cell Applications, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **60**, 663-685, 2021.
18. Pemfcs C., Sulfonated Polyether Ether Ketone and Organosilica Layered Nanofiller for Sustainable Proton Exchange Membranes Fuel, *Appl. Sci.*, **12**, 963, 2022.
19. Gandhimathi S. and Krishnan H., Development of Proton-Exchange Polymer Nanocomposite Membranes for Fuel Cell Applications, *Polym. Polym. Compos.*, **28**, 492-501, 2020.
20. Wu H., Shen X., Cao Y., Li Z., and Jiang Z., Composite Proton Conductive Membranes Composed of Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Phosphotungstic Acid-loaded Imidazole Microcapsules as Acid Reservoirs, *J. Membr. Sci.*, **451**, 74-84,

- 2014.
21. Honma I. and Yamada M., Bio-Inspired Membranes for Advanced Polymer Electrolyte Fuel Cells. Anhydrous Proton-Conducting Membrane via Molecular Self-Assembly, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2110-2123, 2007.
 22. Mikhailenko S.D., Wang K., Kaliaguine S., Xing P., Robertson G.P., and Guiver M.D., Proton Conducting Membranes Based on Cross-Linked Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK), *J. Membr. Sci.*, **233**, 93-99, 2004.
 23. Neburchilov V., Martin J., Wang H., and Zhang J., A Review of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Power Sources*, **169**, 221-238, 2007.
 24. Zaidi S., Polymer Sulfonation - A Versatile Route to Prepare Proton-Conducting Membrane Material for Advanced Technologies, *Arab. J. Sci. Eng.*, **28**, 183, 2003.
 25. Singh K., Ohlan A., Saini P., and Dhawan S.K., Composite-Super Paramagnetic Behavior and Variable Range Hopping 1D Conduction Mechanism-Synthesis and Characterization, *Polym. Adv. Technol.*, **70**, 229-236, 2008.
 26. Laurent C.L. and Vincent C., Proton Exchange Membranes from Sulfonated Polyether Ether Ketone and Sulfonated Polyether Sulfone-Cardo Blends, *Electrochim. Acta*, **35**, 12, 2013.
 27. Gayathri R. and Prabhu M.R., Soft Matter Doped Barium Cerate Perovskite for the Enhancement of Ionic Pathways in Novel Sulfonated Polyethersulfone for H₂/O₂ Fuel Cells, *Croyal Soc. Chem.*, **36**, 3568-3576, 2020.
 28. Shaari N. and Kamarudin S.K., Recent Advances in Additive-Enhanced Polymer Electrolyte Membrane Properties in Fuel Cell Applications: An Overview, *Int. J. Energy Res.*, **43**, 2756-2794, 2019.
 29. Guo F., Aryana S., Han Y., and Jiao Y., A Review of the Synthesis and Applications of Polymer-Nanoclay Composites, *Appl. Sci.*, **8**, 1-29, 2018.
 30. Harun N.A.M., Shaari N., and Nik Zaiman N.F.H., A Review of Alternative Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application Based on Sulfonated Poly(ether ether ketone), *Int. J. Energy Res.*, **45**, 19671-19708, 2021.
 31. Buruga K., Song H., Shang J., Bolan N., Jagannathan T.K., and Kim K.H., A Review on Functional Polymer-Clay Based Nanocomposite Membranes for Treatment of Water, *J. Hazard. Mater.*, **379**, 36-42, 2019.
 32. Porchelvi S., Kannan R., Bahavan Palani P., Sainul Abidin K., and Rajashabala S., High Conductive Proton Exchange Membrane (SPEEK/MMT) and Its Characterization, *Mater. Res. Innov.*, **23**, 33-38, 2019.
 33. Rajasekharan A.K., Krishnakumar J., Manoharan S., Naagaraj V., Srinivasan G., and Ramachandiran T., Synthesis and Characterization of Sulphonated Poly(ether ether ketone)-Montmorillonite Clay Composites for Polymer Electrolyte Membranes, *Res. Rev. Electrochem.*, **40**, 87-95, 2013.
 34. Cui Z., Liu C., Lu T., and Xing W., Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Phosphotungstic Acid as Proton-Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Power Sources*, **167**, 94-99, 2007.
 35. Quartarone E., Mustarelli P., Carollo A., Grandi S., Magistris A., and Gerbaldi C., PBI Composite and Nanocomposite Membranes for PEMFCs: The Role of The Filler, *Fuel Cells*, **9**, 231-236, 2009.
 36. Marschall R., Sharifi M., and Wark M., Proton Conductivity of Imidazole Functionalized Ordered Mesoporous Silica: Influence of Type of Anchorage, Chain Length and Humidity, *Microporous Mesoporous Mater.*, **123**, 21-29, 2009.
 37. Wang J., Zhang H., Jiang Z., Yang X., and Xiao L., Tuning the Performance of Direct Methanol Fuel Cell Membranes by Embedding Multifunctional Inorganic Submicrospheres into Polymer Matrix, *J. Power Sources*, **188**, 64-74, 2009.
 38. Rhee C.H., Kim H.K., Chang H., and Lee J.S., Nafion/Sulfonated Montmorillonite Composite: A New Concept Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells, *Chem. Mater.*, **17**, 1691-1697, 2005.
 39. Kalaiselviam J., Selvakumar K., Rajendran S., Sowmya G., and Ramesh Prabhu M., Effect of Surface-Modified Montmorillonite Incorporated Biopolymer Membranes for PEM Fuel Cell Applications, *Polym. Compos.*, **40**, E301-E311, 2019.
 40. Nasirinezhad M., Ghaffarian S.R., and Tohidian M., Eco-Friendly Polyelectrolyte Nanocomposite Membranes Based on Chitosan and Sulfonated Chitin Nanowhiskers for Fuel Cell Applications, *Iran. Polym. J.*, **30**, 355-367, 2021.
 41. Thakur G., Singh A., and Singh I., Chitosan-Montmorillonite Polymer Composites: Formulation and Evaluation of Sustained Release Tablets of Aceclofenac, *Sci. Pharm.*, **84**, 603-617, 2016.
 42. Hamad F.A., Chowdhury G., and Matsuura T., Sulfonated

- Polyphenylene Oxide-Polyethersulfone Thin-Film Composite Membranes: Effect of Counterions on the Gas Transport Properties, *J. Membr. Sci.*, **191**, 71-83, 2001.
43. Haghighi A.H., Tohidian M., Ghaderian A., and Shakeri S.E., Polyelectrolyte Nanocomposite Membranes Using Surface Modified Nanosilica for Fuel Cell Applications, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **56**, 383-394, 2017.
 44. Peckham T.J. and Holdcroft S., Structure-Morphology-Property Relationships of Non-Perfluorinated Proton-Conducting Membranes, *Adv. Mater.*, **22**, 4667-4690, 2010.
 45. Kawaguti C.A., Dahmouche K., and Gomes A.S., Nanostructure and Properties of Proton-Conducting Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) and Zirconia-SPEEK Hybrid Membranes for Direct Alcohol Fuel Cells: Effect of the Nature of Swelling Solvent and Incorporation of Heteropolyacid, *Polym. Int.*, **61**, 82-92, 2012.
 46. Hosseinabadi P., Hooshyari K., Javanbakht M., and Enhessari M., Synthesis and Optimization of Nanocomposite Membranes Based on SPEEK and Perovskite Nanoparticles for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *New J. Chem.*, **43**, 16232-16245, 2019.
 47. Tohidian M., Ghaffarian S.R., Shakeri S.E. and Bahlakeh G., Sulfonated Aromatic Polymers and Organically Modified Montmorillonite Nanocomposite Membranes for Fuel Cells Applications, *J. Macromol. Sci. Part B*, **52**, 1578-1590, 2013.
 48. Tohidian M. and Ghaffarian S.R., Surface Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nafion Nanocomposite Membranes for Use in Fuel Cell Applications, *Polym. Adv. Technol.*, **29**, 1219-1226, 2018.
 49. Gokulakrishnan S.A., Kumar V., Arthanareeswaran G., Ismail A.F., and Jaafar J., Thermally Stable Nanoclay and Functionalized Graphene Oxide Integrated SPEEK Nanocomposite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application, *Fuel*, **329**, 125407, 2022.
 50. Wang G., Ji D., and Wu H., Fabrication of a Highly Efficient Polymer Electrolyte Membrane by Embedding Nanofibrous Metal Oxide in Cell Components, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 31342-31351, 2019.
 51. Shaojian He J.L., Jia H., Lin Y., and Qian H., Effect of Clay Modification on the Structure and Properties of Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Clay Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **16**, 101-113, 2015.
 52. Li C., Yang Z., Liu X., Zhang Y., Dong J., Zhang Q., and Cheng H., Enhanced Performance of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes by Blending Fully Aromatic Polyamide for Practical Application in Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs), *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 28567-28577, 2017.
 53. Sasikala S., Meenakshi S., Bhat S.D., and Sahu A.K., Functionalized Bentonite Clay-sPEEK Based Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, **135**, 232-241, 2014.
 54. Heo Y., Im H., and Kim J., The Effect of Sulfonated Graphene Oxide on Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membrane for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Membr. Sci.*, **22**, 425-426, 2013.
 55. Xiao M., Li H., Di Z., Chen X., and Wang H., Short Communication Performance of a Direct Methanol Fuel Cell Using Flexible Proton-Conducting Glass-Based Composite Membrane, *J. Power Sources*, **239**, 356-360, 2013.