

The Influence of Adding Polyurethane and Silica Nanoparticles on Conductivity Properties of Sulfonated Polyethersulfone Membrane

Yasamin Khosravi¹, Shadi Hassanajili^{2*}, Mohammad Hosein Moslemin¹,
and Masumeh Tabatabaei¹

1. Department of Chemistry, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 8214810, Yazd, Iran

2. School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University,
Postal Code 71348-51154, Shiraz, Iran

Received: 11 May 2018, accepted: 1 October 2019

ABSTRACT

Hypothesis: In recent years, with the shortage of conventional energy resources, there has been a great advancement in the study of fuel cells particularly hydrogen-methanol types as an important energy alternative. One of the main components in such fuel cells is an electrolyte membrane whose main function is to carry protons and capture methanol. The electrolyte membrane must have a high chemical and electrochemical stability plus mechanical resistance. In addition, high proton conductivity is required to support better fuel cell performance.

Methods: In this research, novel nanocomposite membranes were prepared as electrolyte for application in fuel cells. For this purpose, two types of membranes, including sulfonated polyethersulfone (SPES) and its blend with polyurethane (PU), were chosen as base membranes. At first, polyethersulfone was sulfonated by using sulfonic acid and blended with PU. Then, silica nanoparticles with different percentages (3, 5, and 8 wt%) were added to blend membrane (SPES/PU/SiO₂). The prepared membranes properties were studied by Fourier transform spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction analysis, thermogravimetry (TGA), water and methanol uptake test, proton conductivity test and scanning electron microscopy (SEM).

Findings: The results suggested that there was a proper distribution of PU into the prepared membrane through forming hydrogen bonds between polar groups of SEPS and PU. Hence, by the mechanism of increasing polarity, the conductivity in SPES/PU blend membrane was increased (74%), comparing to its pure samples without intense increase in water and ethanol uptake. Additionally, by adding the silica nanoparticles to a SEPS/PU blend membrane and forming SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membrane, these particles formed a higher adhesion between the phases by forming covalent bonds with sulfonic acid groups of SPES and forming hydrogen bond with polar groups of PU and SPES. As a result, the morphology was modified by the mechanism of decreasing cavities and voidages. Finally, the conductivity of SPEC/PU/SiO₂ nanocomposite membrane compared to that of the SPES pure sample increased by 53.13% only by an increase of 11% and 8% in water and methanol uptake, respectively.

Keywords:

membrane,
direct methanol fuel cell,
sulfonated polyethersulfone,
polyurethane,
silica nanoparticles

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ajili@shiraz.ac.ir

Please cite this article using:

Khosravi Y., Hassanajili S., Moslemin M.H., and Tabatabaei M., The Influence of Adding Polyurethane and Silica Nanoparticles on Conductivity Properties of Sulfonated Poly(ethersulfone) Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 349-365, 2019.

اثر افزودن پلی‌یورتان و نانوذرات سیلیکا بر خواص رسانندگی غشای پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ودوم، شماره ۴،

صفحه ۳۶۵-۳۴۹، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2019.1682

یاسمین خسروی^۱، شادی حسن آجیلی^{۲*}، محمد حسین مسلمین^۱، معصومه طباطبایی^۱

۱- یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، گروه شیمی، صندوق پستی ۸۲۱۴۸۱۰

۲- شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، بخش مهندسی شیمی، کد پستی ۷۱۹۳۶۱۶۵۱۱

دریافت: ۹۷/۲/۲۱ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۹

چکیده

فرضیه: در سال‌های اخیر با توجه به کاهش منابع انرژی در دسترس، پیشرفت‌های شایان توجهی در زمینه مطالعه پیل‌های سوختی و به‌ویژه سلول‌های دارای متانول به‌عنوان منابع تأمین انرژی حاصل شده است. غشای الکترولیتی از اجزای مهم سلول‌های سوختی به‌شمار می‌آید که نقش انتقال پروتون و به‌دام انداختن متانول را ایفا می‌کند. غشای الکترولیتی باید پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی و نیز مقاومت مکانیکی زیادی را در شرایط عملیاتی داشته باشد. همچنین، رسانندگی پروتون زیاد برای عملکرد بهتر غشای پیل سوختی لازم است.

روش‌ها: در این پژوهش، غشاهای جدید نانوکامپوزیتی به‌عنوان الکترولیت برای کاربرد در سلول‌های سوختی تهیه شدند. بدین منظور، دو نوع غشا شامل پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده (SPES) و آمیخته آن با پلی‌یورتان (PU) به‌عنوان غشاهای پایه انتخاب شدند. ابتدا، پلی‌اتر سولفون با استفاده از سولفونیک اسید، سولفون‌دار و با PU (SPES/PU) آمیخته شد. سپس، نانوذرات سیلیکا با درصدهای وزنی متفاوت (۳، ۵ و ۸٪ وزنی) به غشای آمیخته‌ای (SPES/PU/SiO₂) اضافه شدند. خواص غشاهای تهیه‌شده با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR)، پراش پرتو X، گرماوزن‌سنجی، جذب آب و متانول، اندازه‌گیری رسانندگی پروتون و میکروسکوپی الکترونی پویشی بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج توزیع مناسب PU را در غشاهای تهیه‌شده نشان داد که دلیل آن تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های قطبی SPES و PU بوده است. از این‌رو، رسانندگی غشاهای آمیخته‌ای با سازوکار افزایش قطبیت نسبت به نمونه‌های خالص بدون افزایش شدید در جذب آب و متانول، ۷۴٪ افزایش یافت. همچنین، افزودن نانوذرات سیلیکا به غشای آمیخته‌ای SEPS/PU و تهیه غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂، موجب تشکیل پیوند کووالانسی میان این ذرات با گروه‌های سولفونیک اسید در SPES، پیوند هیدروژنی با گروه‌های قطبی در SPES و PU و نیز چسبندگی بیشتر میان فازها شد. در نتیجه، شکل‌شناسی غشای نانوکامپوزیتی با سازوکار کاهش حفره‌ها و فضاهای خالی اصلاح شد. در نهایت، رسانندگی غشای نانوکامپوزیتی نسبت به نمونه خالص SPES فقط با ۱۱٪ و ۸٪ افزایش به‌ترتیب در جذب آب و متانول، ۵۳/۱۳٪ افزایش یافت.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ajili@shiraz.ac.ir

واژه‌های کلیدی

غشا، پیل سوختی،

پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده،

پلی‌یورتان،

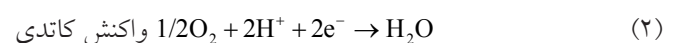
نانوذرات سیلیکا

مقدمه

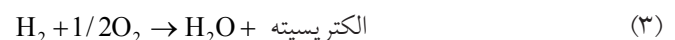
سلول‌های سوختی از اختراعات الکتروشیمیایی هستند که می‌توانند جایگزین باتری‌ها و موتورهای احتراق در تجهیزات سیارمانند تلفن‌های همراه، رایانه‌های قابل حمل و وسایل نقلیه شوند [۱]. سلول‌های سوختی انرژی شیمیایی را به الکتریکی تبدیل می‌کنند، در مقایسه با باتری‌ها و موتورهای احتراق، به شارژ شدن نیاز ندارند و به آرامی کار می‌کنند. زیرا بخش‌های متحرک ندارند و بدین ترتیب سلول‌های سوختی می‌توانند خیلی مؤثرتر باشند [۲]. همچنین پیل‌های سوختی می‌توانند به کاهش آلودگی کمک کنند، زیرا تنها محصول خارج‌شده از این سامانه‌ها آب است. بنابراین آن‌ها برای کاهش وابستگی صنعت به سوخت و تولید نیروی پاک در طبیعت گزینه مناسب و تأمل برانگیز هستند [۳،۴]. غشاهای پلیمری با ضخامت نازک و رسانندگی یون می‌توانند به‌عنوان الکترولیت در سلول‌های سوختی به‌کار گرفته شوند. سلول‌های سوختی، هیدروژن و اکسیژن را به‌ترتیب به‌عنوان سوخت و اکسنده به‌کار می‌گیرند [۵]. اساس کار این سلول‌ها بر پایه الکترولیز معکوس است و سوخت هیدروژن به‌وسیله الکترولیز آند تأمین می‌شود. واکنش‌های زیر در آند اتفاق می‌افتد که به‌وسیله کاتالیزگر پلاتین شتاب می‌یابد:



پروتون‌ها (H^+) از راه غشای پلیمری به‌عنوان الکترولیت به طرف الکترولیت کاتد مهاجرت می‌کنند. در کاتد واکنش با اکسیژن هوا اتفاق می‌افتد:



به الکترود برای واکنش کاتدی و تولید آب نیاز است. غشا به‌عنوان الکترولیت کاتد را از آند جدا می‌کند و فقط به پروتون‌ها نفوذپذیر است. در نتیجه، الکترودها از راه مدار خارجی به کاتد مهاجرت می‌کنند [۶،۷]:



گفتنی است، غشا برای اینکه رسانای پروتون باشد، باید آب‌دار باقی بماند. اما نه بیش از حد که متورم شود. دما، نیز نقش مهمی در سلول‌های سوختی متانول دارد. با افزایش دما تا حدی که رطوبت غشا از دست نرود، رسانندگی نیز افزایش می‌یابد [۸،۹]. اولین پلیمری که به‌عنوان غشا در این سامانه‌ها به‌کار گرفته شد، نافیون بود که

Walter DuPont آن را ساخت. از جمله مزایای نافیون به‌عنوان غشا، استحکام مکانیکی، پایداری شیمیایی و گرمایی و رسانندگی خوب است. اما، این پلیمر گران‌قیمت است و در برابر حلال‌های آب و متانول [۱۰] که در سلول‌های سوختی دارای متانول به‌کار گرفته می‌شوند، بیش از حد متورم می‌شود [۱۱،۱۲]. بنابراین، برای بهینه‌کردن این پیل‌ها باید غشاهای الکترولیتی را اصلاح کرد. به‌تازگی پژوهشگران به‌جای نافیون از هیدروکربن‌های آروماتیک استفاده می‌کنند که در این مطالعه از میان پلیمرهای آروماتیک، پلی‌اتر سولفون انتخاب شد که ارزان و در دسترس است و مقاومت مکانیکی و شیمیایی و پایداری گرمایی مناسب دارد. اما، رسانندگی این پلیمر کم است [۱۳].

عمده‌ترین چالش پیش روی پیل‌های سوختی دارای متانول، موضوع افزایش رسانندگی بدون افزایش شدید با جذب آب و متانول (تورم) به‌وسیله غشاست. زیرا رسانندگی غشا با کاهش رطوبت کم شده اما با جذب بیش از حد آب و متانول، غشا متورم می‌شود. این پدیده باعث ایجاد اختلال در عملکرد غشا (انتقال یون‌ها از آند به کاتد) می‌شود و کارایی سلول‌های سوختی را کاهش می‌دهد. تعداد زیادی از پژوهشگران اصلاح غشاهای متداول را برای کاربرد بهتر در پیل‌های سوختی با استفاده از واردکردن مواد مختلف در ساختار پلیمر مطالعه کرده‌اند. Wen و همکاران [۱۴] غشای کامپوزیتی پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده دارای درصد‌های وزنی متفاوت از نانوذرات سیلیکا SPES/SiO₂ (۳، ۵ و ۸٪) را با روش سل-ژل تهیه کردند. در این بررسی نشان داده شد، پایداری گرمایی و قابلیت جذب آب غشای کامپوزیتی نسبت به غشای SPES خالص افزایش اما رسانندگی پروتون آن کاهش یافته است. علت این موضوع به وجود مولکول‌های آب اضافی در غشا نسبت داده شد که موجب آب‌پوشی ذرات سیلیکا می‌شود و مولکول‌های آب که نقش حامل را برای انتقال یون‌ها در غشا ایفا می‌کنند، در تشکیل پیوند هیدروژنی با نانوذرات شرکت می‌کنند. این پدیده موجب کاهش رسانندگی غشای کامپوزیتی می‌شود. Park و همکاران [۱۲] دو غشای نانوکامپوزیتی SPES/SiO₂ و SPES/Thiol-embedded SiO₂/SiO₂ را بررسی کرده و دریافته‌اند، غشای کامپوزیتی دارای نانوذرات تیول-سیلیکا کانال‌های آب و رسانندگی بهتری را در رطوبت نسبی کمتر از ۵۰٪ دارد. گفتنی است، غشا با رسانندگی خوب در رطوبت نسبی کم، پدیده مهمی برای سلول‌های سوختی به‌شمار می‌آید. Gaowen و همکاران [۲] به غشای نانوکامپوزیتی پلی‌اتر اتر کتون سولفون‌دار شده-سیلیکا (SPEEK/SiO₂)، فسفونجستیک اسید (PWA) اضافه کردند و رسانندگی آن را نسبت به غشای پلی‌اتر اتر کتون سولفون‌دار شده-سیلیکا افزایش دادند. علت این افزایش به قدرت آب‌دوستی PWA نسبت داده شد.

طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته مدل Avance ساخت شرکت Bruker آلمان در بسامد ۲۵۰ MHz، دمای معمولی و حلال دی‌متیل سولفوکسید نیز استفاده شد.

روش‌ها

تهیه پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده

پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده (SPES) از واکنش سولفون‌دار شدن پلی‌اتر سولفون (PES) با سولفوریک اسید غلیظ در دمای ۶۰°C تهیه شد. سولفون‌دار شدن بر اساس روش پیشنهادی در مرجع‌های ۳ و ۵ انجام شد.

شکل ۱ مراحل انجام این واکنش را نشان می‌دهد. ابتدا پلی‌اتر سولفون درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ h کاملاً خشک شد. سپس، ۱۰ g از آن و ۲۰۰ mL سولفوریک اسید غلیظ (۹۸-۹۹٪) در دمای ۶۰°C با همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ h همزده شد. پس از آن، محلول پلیمری در آب یون‌زدوده بسیار سرد رسوب داده شد و در نهایت رسوب سفیدرنگ با آب دوبار تقطیر شده شسته شد تا به pH خنثی حدود ۶-۷ برسد (**شکل ۲**).

تهیه غشای پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده

غشای SPES با حل شدن پلیمر (۱ g پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده) در حلال N,N-دی‌متیل فرمامید ۱۰٪ (وزنی/وزنی) تهیه شد. سپس، محلول پلیمری تهیه شده در صفحه شیشه‌ای ریخته‌گری شد تا فیلم نازکی به دست آید. در نهایت، ظرف دارای محلول ابتدا به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه معمولی در دمای ۶۰°C قرار گرفت. سپس، برای تبخیر کامل حلال، درون گرم‌خانه خلأ به مدت ۲۴ h قرار داده شد تا حلال آن کاملاً بخار شود. پس از بخار شدن کامل حلال و خشک شدن، غشا آماده شد.

تهیه غشای آمیخته‌ای پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده-پلی‌یوتان استر

برای تهیه غشای آمیخته‌ای پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده-پلی‌یورتان استر (SPES/PU) دارای ۵٪ وزنی پلی‌یورتان، مقدار مشخصی از

PWA با مولکول‌های آب، پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد. این پیوند نقش پل را ایفا می‌کند که میان شاخه‌های یونی قرار دارد، یک شاخه را به شاخه یونی دیگری متصل می‌کند و موجب انتقال سریع پروتون و افزایش رسانندگی در غشای پلیمری می‌شود.

در پژوهش حاضر، غشاهای آمیخته‌ای SEPS/PU و کامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ با درصد‌های مختلف از نانوذرات سیلیکا با روش سل-ژل تهیه شدند. سپس، رسانندگی غشاهای ساخته شده با غشای SPES خالص و نافون ۱۱۷ مقایسه شد. طبق دانش نویسنده‌گان ساخت این دو غشا برای استفاده در پیل‌های سوختی دارای متانول به‌عنوان الکترولیت و بررسی خواص آن‌ها تاکنون گزارش نشده است. در این مطالعه، هدف از سولفون‌دار کردن زنجیر پلیمری پلی‌اتر سولفون، افزایش رسانندگی این پلیمر بود. همچنین، اضافه کردن پلی‌یورتان به ماتریس پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده با دو هدف بهبود خواص قطبیت و افزایش رسانندگی غشا انجام شد. با سولفون‌دار کردن پلی‌اتر سولفون، غشای سولفون‌دار شده بسیار شکننده می‌شود. زیرا، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) آن زیاد است. از این رو، به غشای مزبور، پلی‌یورتان که دارای T_g کم است، اضافه شد تا خواص انعطاف‌پذیری آن بهبود یابد. همچنین، اثر افزودن درصد‌های مختلف نانوذرات سیلیکا بر رسانندگی و بهبود شکل‌شناسی غشاها بررسی شده است.

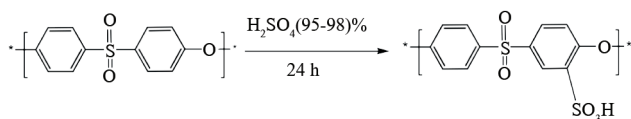
تجربی

مواد

در پژوهش حاضر، پلی‌اتر سولفون (PES) با وزن مولکولی ۵۱۰۰۰ از شرکت BASF آلمان، پلی‌یورتان استر (PU) از شرکت Coim ایتالیا، سولفوریک اسید با خلوص ۹۷-۹۹٪، تترائوکسی سیلان (TEOS) از شرکت Merck آلمان و دی‌متیل فرمامید (DMF) نیز از شرکت GmbH خریداری شدند. در تمام مراحل آزمون از آب یون‌زدوده دوبار تقطیر شده استفاده شد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز Bruker مدل ۲۷ (cens°e) ساخت آلمان، گرم‌وزن‌سنج (TGA) مدل 851 e ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل S4160 ساخت شرکت Hitachi ژاپن، دستگاه پراش پرتو X مدل x'pert mpd ساخت شرکت Philips هلند و دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل DSA100 ساخت شرکت Kruss آلمان به‌کار گرفته شد. از



شکل ۱- واکنش سولفون‌دار شدن پلی‌اتر سولفون.

Fig. 1. Sulfonation reaction of polyether sulfone.

اندازه‌گیری جذب آب و متانول با غشا

جذب آب و متانول به وسیله غشا با اندازه‌گیری اختلاف وزن غشای کاملاً آبدار شده و غشای خشک تعیین شد. پیش از اندازه‌گیری، ابتدا نمونه‌هایی از غشا با ابعاد $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ جدا و به مدت ۲۴ h در دمای 60°C درون گرم‌خانه خلأ کاملاً خشک شدند. نمونه‌ها پس از خشک‌شدن به سرعت به وسیله ترازوی با دقت ۴-۱۰ وزن شدند. سپس، نمونه‌ها به مدت ۲۴ h درون آب دوباره تقطیر شده طی سه مرحله در سه دمای مختلف ۲۵، ۶۰ و 80°C غوطه‌ور شدند و تا اشباع‌شدن کامل غشاها و رسیدن به وزن ثابت در آب باقی ماندند. پس از این مرحله، نمونه‌ها از آب خارج و به سرعت آب روی سطح آن‌ها خشک و وزن شدند که مقادیر به‌عنوان وزن نمونه‌های آب‌دار شده ثبت شد. در نهایت، مقدار جذب آب به وسیله غشا از معادله (۴) محاسبه شد:

$$\text{جذب آب} = \frac{G_w - G_d}{G_d} \times 100 \quad (4)$$

در این معادله، G_w و G_d به ترتیب وزن غشاهای آبدار شده و کاملاً خشک است. جذب متانول به وسیله غشا نیز در سه دمای ۲۵، ۶۰ و 80°C اندازه‌گیری شد که روش کار مشابه اندازه‌گیری جذب آب به وسیله غشا بود. برای آزمون جذب متانول، از محلول ۲۰٪ وزنی متانول استفاده شد.

طیف‌نمایی ایمپدانس الکتروشیمیایی

رسانندگی پروتون غشا با روش طیف‌نمایی ایمپدانس (AC) به کمک دستگاه HAMEG-HM8118 analyzer در بسامدهای زیاد در بازه $10^4 \times 20 - 20$ با ولتاژ 5 mV اندازه‌گیری و طبق معادله (۵) محاسبه شد:

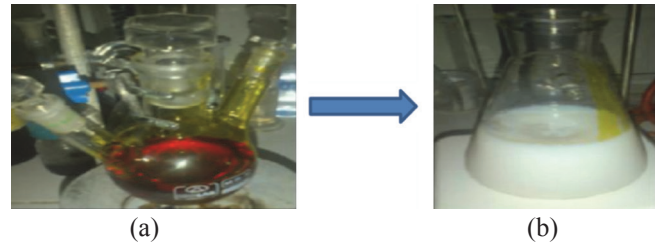
$$\sigma_m = h/A_e R_m \quad (5)$$

در این معادله، σ_m رسانندگی غشا، R_m مقاومت اندازه‌گیری شده غشا، h ضخامت غشا و A_e مساحت سطح تماس است.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

وجود گروه‌های سولفونیک اسید در واحد تکرار شونده پلیمر به کمک طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H NMR}$) و مشخص کردن



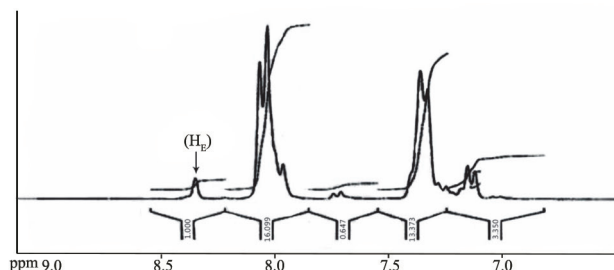
شکل ۲- تصاویر مربوط به تهیه پلی اتر سولفون سولفون دار شده: (a) محلول پلی اتر سولفون و سولفوریک اسید و (b) رسوب سفید رنگ پلی اتر سولفون سولفون دار شده پیش از صاف‌شدن.

Fig. 2. Images related to the sulfonated polyether sulfone preparation: (a) solution of polyether sulfone and sulfuric acid and (b) white precipitate of sulfonated polyether sulfone before filtration.

SPES و PU به‌طور جداگانه به حلال N,N-دی‌متیل فرامید اضافه و به مدت ۲۴ h در دمای 40°C همزده شدند تا پلیمرها به‌طور کامل حل شوند. سپس، دو محلول پلیمری با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۲۴ h در دمای 60°C روی همزن مغناطیسی همزده شدند. در نهایت، این محلول روی صفحه شیشه‌ای، پخش و ابتدا درون گرم‌خانه معمولی با دمای 60°C به مدت ۲۴ h و سپس درون گرم‌خانه خلأ با همین دما به مدت ۲۴ h قرار داده شد. ضخامت غشای تهیه‌شده با میکروسنج $150 - 180 \mu\text{m}$ محاسبه شد.

تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/P/SiO₂ با مقادیر مختلف از نانوذرات سیلیکا

ابتدا محلول پلیمری برای تهیه غشای SPES/PU5% طبق روش پیش‌گفته آماده شد. سپس، برای تهیه غشاهای کامپوزیتی دارای سه درصد وزنی متفاوت سیلیکا (۳، ۵ و ۸٪ وزنی)، مقدار معینی تترااتوکسی سیلان با توجه به درصدهای گفته‌شده به حلال دی‌متیل فرامید اضافه و با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ min در دمای معمولی مخلوط شد. پس از آن، مقدار خیلی جزئی آب طبق معادله $n\text{H}_2\text{O}/n\text{TEOS}=2$ به آن اضافه و به مدت ۳ h در دمای معمولی همزده شد. پس از این مرحله، محلول مزبور به محلول پلیمری SPES/PU5% اضافه و سه روز در دمای معمولی با همزن مغناطیسی مخلوط شدند. در نهایت، محلول به مدت ۱۰ min فراصوت‌دهی شد و در ظرف شیشه‌ای پخش و به مدت ۴۸ h درون گرم‌خانه خلأ خشک شد. ضخامت غشای تهیه‌شده با میکروسنج $150 - 180 \mu\text{m}$ به دست آمد [۱،۳].



شکل ۴- طیف ^1H NMR غشای پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده با ۲۶٪ سولفون‌دار شدن.

Fig. 4. ^1H NMR spectrum of sulfonated polyethersulfone membrane with 26% of sulfonation.

سولفون‌دار شده A و A' و B و B' در شکل ۳ (b) نیز با پیک‌های دوتایی که در ۷/۲۵ و ۸ ppm ظاهر شدند، هم‌پوشانی کرده و اندکی پهن‌تر شدند. همچنین، دو پیک دوتایی ضعیف‌تر که در ۷/۵ و ۶/۵ ppm ظاهر شدند، به ترتیب مربوط به پروتون‌های واحد تکرارشونده سولفون‌دار شده پلیمر یعنی H_C و H_D است. درجه سولفون‌دار شدن برای پلی‌اتر سولفون با زمانی حدود ۲۴ h و دمای 55°C تقریباً ۱۶/۹۴٪ از معادله (۶) به دست آمد:

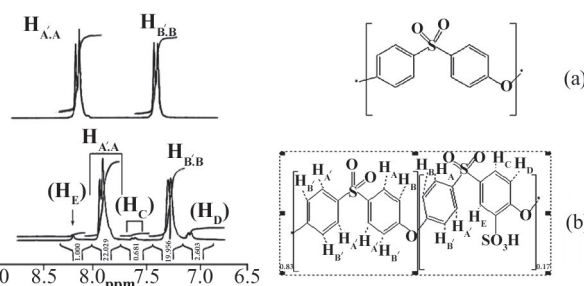
$$N/(8-2N) = A_{\text{H}_E} / \sum A_{\text{H}_A, \text{H}_B, \text{H}_C, \text{H}_D} \quad (0 \leq N \leq 1) \quad (6)$$

در این معادله، N تعداد پروتون H_E در هر واحد تکرارشونده سولفون‌دار شده و A_{H_E} و $A_{\text{H}_A, \text{H}_B, \text{H}_C, \text{H}_D}$ به ترتیب مربوط به انتگرال‌های زیر پیک پروتون‌های $\text{H}_A, \text{H}_B, \text{H}_C, \text{H}_D$ و H_E هستند. در نهایت، درجه سولفون‌دار شدن از معادله $N \times 100\%$ به دست آمد [۱۵]. همچنین، پلی‌اتر سولفون با درجه سولفون‌دار شدن ۲۶٪ سنتز شد که طیف ^1H NMR آن در شکل ۴ نشان داده شده است.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

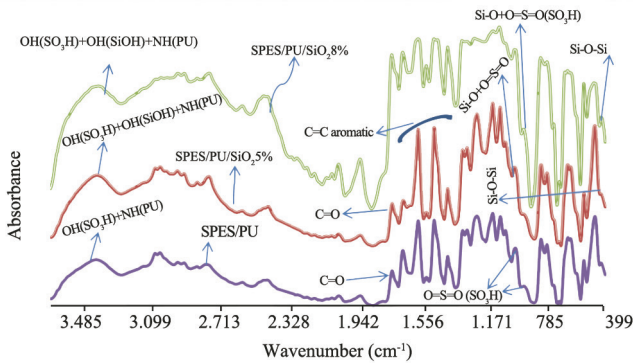
در شکل‌های ۵ و ۶ طیف‌های FTIR غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU5٪ و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ (۵ و ۸٪) نشان داده شده است. با بررسی طیف FTIR مربوط به غشای خالص SPES، وجود گروه‌های اسیدی SO₃H در امتداد زنجیر پلیمری تأیید شد. زیرا، ارتعاش کششی متقارن مربوط به پیوند S=O در سولفونیک اسید در عدد موجی 1023 cm^{-1} و نیز جذب گروه‌های سولفونیک آروماتیک در 968 cm^{-1} ظاهر شدند [۳، ۱۵]. 3451 cm^{-1} ، ارتعاش گروه‌های هیدروکسیل (پیوند هیدروژنی) سولفونیک اسید را نشان می‌دهد. همچنین، بسامدهای موجود

موقعیت پیک مربوط به پروتونی که به میدان پایین‌تر انتقال یافته است، تخمین زده شد. در حال حاضر این فن، روش معمول برای تعیین درجه سولفون‌دار شدن است. طیف ^1H NMR که مربوط به حل‌پذیری PES و SPES در حلال دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) است، به ترتیب در شکل‌های ۳ (a) و (b) نشان داده شده است. در شکل ۳ (a) مربوط به PES، پروتون‌های حلقه آروماتیک دو دوشاخه در جابه‌جایی‌های شیمیایی ۷/۳ و ۸ ppm نشان دادند. اما، در طیف SPES (شکل ۳ (b))، پروتون‌های حلقه آروماتیک به شکل چهار تا دوشاخه و یک تک‌شاخه به ترتیب در جابه‌جایی‌های شیمیایی ۷/۳، ۷/۷، ۷/۸، ۸ و ۸/۳۵ ppm ظاهر شدند. این نتیجه دلیلی بر تغییر ساختار مولکولی PES است. بدین مفهوم که با سولفون‌دار شدن حلقه آروماتیک، صفحه‌های متقارن در مولکول کمتر می‌شود و ^1H NMR، رزونانس پروتون‌های بیشتری ($\text{H}_E, \text{H}_D, \text{H}_C, \text{H}_B, \text{H}_A$) را تشخیص می‌دهد [۶]. همچنین، با مقایسه دو طیف در شکل‌های ۳ (a) و (b) مشخص شد، وجود گروه‌های سولفونیک اسید در زنجیر پلیمری موجب انتقال مشخص یکی از پروتون‌های حلقه آروماتیک H_E در مقایسه با سایر پروتون‌های حلقه $\text{H}_A, \text{H}_B, \text{H}_C, \text{H}_D$ به میدان پایین‌تر و جابه‌جایی شیمیایی بیشتر (از ۸ ppm به ۸/۳۵ ppm) شده که این جابه‌جایی تأییدی بر سولفون‌دار شدن PES است. همان‌طور که شکل ۳ (b) نشان می‌دهد، گروه سولفونیک اسید در موقعیت ارتو حلقه آروماتیک واقع شده است و پروتون H_E که به میدان پایین‌تر انتقال یافته است، در موقعیت متای حلقه آروماتیک قرار دارد. همچنین، مقدار و شدت پیک مربوط به پروتون H_E تعیین‌کننده تعداد گروه‌های سولفونیک اسید در زنجیر پلیمری است [۶، ۱۵]. گفتنی است، پیک‌های تیزتر و قوی‌تر یعنی دو پیک دوتایی مربوط به پروتون‌های واحد تکرارشونده سولفون‌دار نشده در موقعیت‌های A و B و پلیمر است. به نظر می‌رسد، پروتون‌های واحد تکرارشونده



شکل ۳- طیف‌های ^1H NMR غشاهای: (a) پلی‌اتر سولفون و (b) پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده.

Fig. 3. ^1H NMR spectra of membs: (a) polyethersulfone and (b) sulfonated polyethersulfone.



شکل ۶- طیف‌های FTIR غشاهای: (a) آمیخته‌ای ۵٪ SPES/PU و (b) نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ دارای غلظت‌های متفاوت نانوذرات سیلیکا.

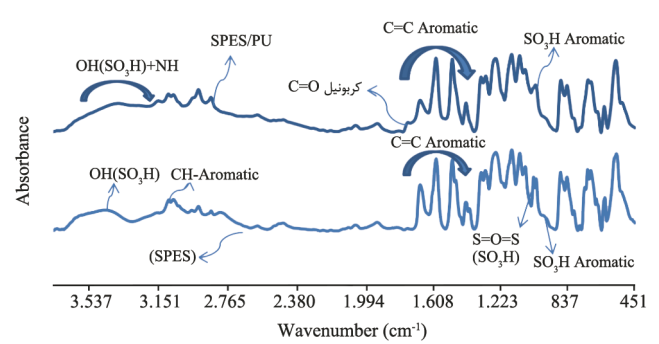
Fig. 6 FTIR spectra of members: (a) SPES/PU5% blend and (b) SPES/PU/SiO₂ nanocomposite containing different concentrations of silica nanoparticle.

در SPES/PU در شکل ۷ نشان داده شده است [۱۰،۱۱،۱۳،۱۹].

با بررسی طیف‌های FTIR در شکل ۶ مربوط به غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ (۵ و ۸٪) دیده شد، پیک‌های موجود در عددهای موجی مختلف، اختلاف اندکی با هم دارند و تقریباً مشابه هم هستند. تنها پیک جذب موجود در عدد موجی ۳۴۲۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی N-H در پلی‌یورتان، گروه هیدروکسیل (OH) در سولفونیک اسید و گروه Si-OH مربوط به نانوذرات سیلیکاست که با هم برهم‌کنش (پیوند هیدروژنی) دارند. در نتیجه، به عددهای موجی کمتر نسبت به همین پیک در غشاهای SPES و SPES/PU5% جابه‌جا شدند. این نتیجه می‌تواند دلیلی بر دوپه‌شدن غشای SPES/PU با سیلیکا باشد [۳،۱۰]. همچنین، پیک در عدد موجی ۱۷۲۸ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل، وجود پلی‌یورتان را در غشای SPES/PU/SiO₂ تأیید کرد [۵،۱۸]. پیک جذب در عدد موجی ۱۰۲۱ و ۵۲۲ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند Si-O-Si و Si-O در نانوذرات سیلیکاست. نتایج طیف‌های FTIR مشخص کرد، نانوذرات سیلیکا با موفقیت به غشای SPES/PU وارد شدند. سازوکار برهم‌کنش SPES، PU و سیلیکا و تشکیل غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ در شکل ۸ نشان داده شده است [۱،۳،۱۲،۲۰،۲۱].

گرم‌اوزن سنجی

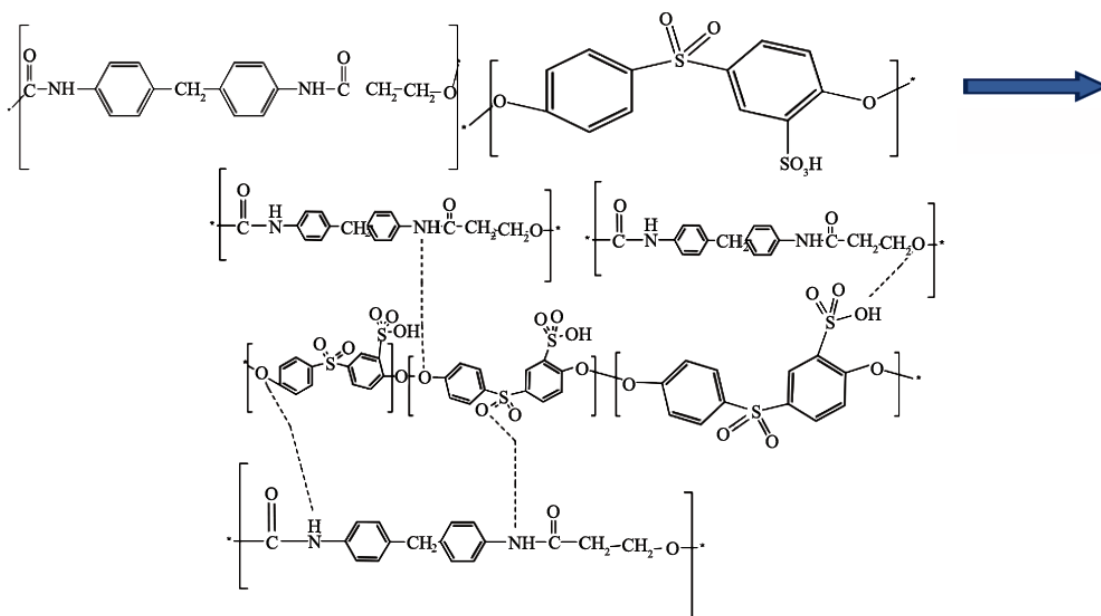
نتایج آزمون TGA محدوده دمای تخریب زنجیرهای پلیمری را نشان می‌دهد. در این آزمون، نمونه‌ها در جو نیتروژن از دمای محیط تا



شکل ۵- طیف‌های FTIR غشاهای: (a) SPES خالص و (b) آمیخته‌ای ۵٪ SPES/PU دارای ۵٪ وزنی پلی‌یورتان استر.

Fig. 5. FTIR spectra of members: (a) pure SPES (b) SPES/PU 5% blend containing 5 wt% of polyurethane ester.

در ۲۹۲۵، ۲۸۵۳، ۲۶۰۰ و ۲۴۴۷ cm⁻¹ وجود ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (مربوط به گروه‌های اسیدی) را مشخص می‌کند [۱۰،۱۶]. نوارهای موجود در عددهای موجی ۳۰۹۸ و ۱۶۶۸-۱۴۶۸ cm⁻¹ به ترتیب به ارتعاش‌های کششی پیوندهای کربن-هیدروژن (=C-H) و دوگانه C=C در حلقه آروماتیک نسبت داده شدند. پیک‌های جذبی در عددهای موجی در ۱۲۳۹ و ۱۱۴۸ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن پیوند اتری C-O-C آروماتیک در زنجیر پلیمری SPES هستند [۱۲،۱۵]. همچنین ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن مربوط به پیوند S=O در PES به ترتیب در ۱۳۲۲ و ۱۲۹۸ cm⁻¹ ظاهر شدند [۱۵]. در طیف FTIR ترکیب SPES/PU5%، پیک موجود در عدد موجی ۳۴۳۳ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه NH در پلی‌یورتان و گروه‌های هیدروکسیل (OH) اسیدی در زنجیر پلیمری SPES است [۱۷]. با مقایسه این پیک با مشابه آن در SPES دیده شد، به دلیل برهم‌کنش (تشکیل پیوند هیدروژنی) میان گروه NH و OH، ارتعاش کششی پیوند N-H به مقدار اندکی به بسامد کمتر جابه‌جا شده است. همچنین، پیک موجود در عددهای موجی ۳۰۶۷، ۱۶۷۶-۱۴۸۶، ۱۷۲۹ و ۱۲۹۸-۱۳۲۲ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای کربن-هیدروژن (=C-H) و C=C در حلقه آروماتیک، گروه کربونیل در پلی‌یورتان و پیوند S=O در زنجیر پلی‌اتر سولفون هستند. نوارهای موجود در عددهای موجی ۱۰۱۸ و ۹۶۸ cm⁻¹ نیز به ارتعاش‌های کششی پیوند S=O اسیدی (SO₃H) نسبت داده شدند [۵،۱۸]. نتایج طیف‌های FTIR مشخص کرد، پلی‌یورتان با موفقیت به ماتریس پلیمری SPES وارد شده و برهم‌کنش بین این دو پلیمر نیز موفقیت‌آمیز بوده است. سازوکار برهم‌کنش (تشکیل پیوند هیدروژنی) میان گروه‌های قطبی در SPES و PU و تشکیل غشای

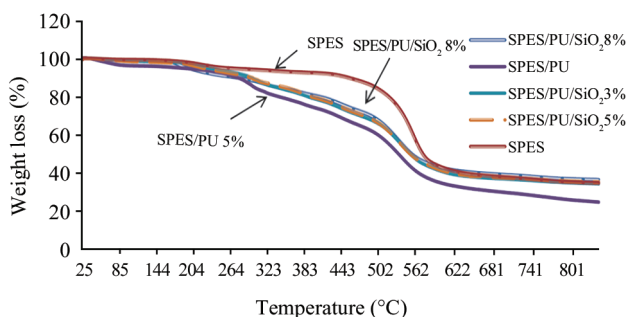


شکل ۷- سازوکار برهم‌کنش (تشکیل پیوند هیدروژنی) میان گروه‌های قطبی در پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده و پلی‌یورتان و تشکیل غشای آمیخته‌ای ۵٪ SPES/PU.

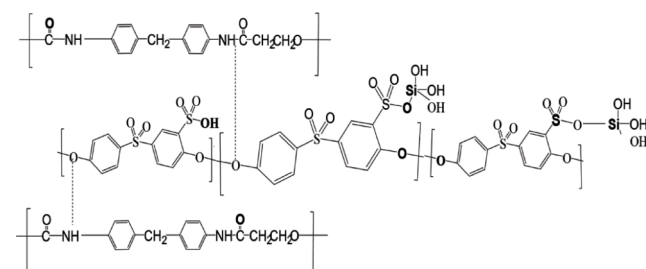
Fig. 7. Interaction mechanism (hydrogen bonding formation) between polar groups in sulfonated polyethersulfone and polyurethane and formation of SPES/PU5% blend membrane.

اسید [۲۲،۲۳] و دومین مرحله آن در دمای بیش از ۴۲۰°C به تخریب زنجیر SPES نسبت داده شد. با بررسی نتایج در جدول ۱ مشخص شد، غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ دارای نانوذرات سیلیکا نسبت به غشای آمیخته‌ای ۵٪ SPES/PU در دماهای بیشتری تخریب می‌شوند، به طوری که برای غشای آمیخته‌ای SPES/PU، T₅ و T₁₀ به ترتیب ۲۱۹ و ۲۸۳°C و مقدار خاکستر باقی‌مانده ۳۰٪ به دست

با سرعت ۱۰°C/min گرمادهی شده و نتایج کاهش وزن نمونه‌ها با دما در شکل ۹ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۱، دماهای مربوط به ۵ (T₅) و ۱۰٪ (T₁₀) از تخریب غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ و نیز مقدار خاکستر باقی‌مانده در دمای ۷۰۰°C آمده است. با بررسی شکل ۹، در مرحله کاهش وزن برای غشای SPES مشخص شد. اولین مرحله کاهش وزن در دمای ۲۱۰°C، به تخریب گرمایی گروه‌های سولفونیک



شکل ۹- دمانگاشت‌های TGA مربوط به غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای ۵٪ SPES/PU و نانوکامپوزیتی ۳،۵٪ SPES/PU/SiO₂.



شکل ۸- سازوکار برهم‌کنش میان پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده، پلی‌یورتان و سیلیکا و تشکیل غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂.

Fig. 8. Interaction mechanism between sulfonated polyethersulfone, polyurethane, silica and formation of SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membrane.

زیرا با اضافه شدن نانوذرات سیلیکا به غشای SPES/PU5%، پیوند کوروالانسی میان گروه‌های اسیدی (SO_3H) زنجیر پلیمری و نانوذرات سیلیکا و نیز پیوند هیدروژنی میان این ذرات و پلی‌یورتان ایجاد شد [۳،۱۱،۱۴]. تشکیل پیوند کوروالانسی و پیوند هیدروژنی باعث ایجاد برهم‌کنش قوی‌تر میان پرکننده و پلیمر می‌شود که در اثر این برهم‌کنش، ذرات سیلیکا به‌طور یکنواخت در سطح غشا پخش شده و چسبندگی میان دو فاز بیشتر می‌شود. این پدیده نیز موجب کاهش فضاهای خالی و شکاف‌ها در غشا شد. همچنین، با مقایسه تصویرهای میکروسکوپی سه غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂3%، SPES/PU/SiO₂5% و SPES/PU/SiO₂8% دیده شد، با افزایش مقدار وزنی سیلیکا از ۳٪ به ۵٪، ذرات سیلیکا بهتر و یکنواخت‌تر در سطح غشا پخش می‌شوند. زیرا با افزایش غلظت سیلیکا، پیوندهای کوروالانسی بیشتری میان گروه‌های سولفونیک اسید زنجیر پلیمر و نانوذرات سیلیکا اتفاق می‌افتد که به پخش بهتر و بیشتر ذرات سیلیکا در سطح غشا منجر می‌شود. این اثر موجب ایجاد سطحی یکنواخت‌تر و متراکم‌تر در غشا شده اما موجب کاهش فضاهای خالی در سطح غشا و افزایش رسانندگی و پایداری گرمایی آن نیز شده است [۲۵]. با افزایش مقدار سیلیکا از ۵٪ به ۸٪ وزنی، با توجه به شکل‌های ۱۰ (a)، (b) و (c) دیده شد، سطح غشای ایجادشده به یکنواختی سطح نمونه SPES/PU/SiO₂5% نیست و این نانوذرات در سطح نمونه SPES/PU/SiO₂8%، کلوخه و توده شده‌اند. بنابراین سطح غشای SPES/PU/SiO₂8%، کمی ناصاف‌تر از سطح غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂5% بود که این موضوع نیز باعث کاهش رسانندگی و پایداری گرمایی در این ترکیب شد. در نهایت، با مقایسه عکس‌های SEM این سه غشای کامپوزیتی با درصد‌های وزنی متفاوت از نانوذرات سیلیکا مشخص شد، با افزایش غلظت نانوذرات سیلیکا، اندازه آن‌ها در غشا بزرگ‌تر می‌شود [۳،۱۴].

پراش پرتو X

با بررسی طیف‌های XRD مربوط به دو نمونه SPES و SPES/PU5% با توجه به شکل ۱۱ مشخص شد، پیک اصلی پراش برای غشاهای SPES خالص و آمیخته‌ای SPES/PU به ترتیب در زاویه‌های پراش، ۲۲/۲۴ و ۲۱/۶۸° ظاهر شده و مقدار فاصله میان‌صفحه‌ای برای آن‌ها به ترتیب در ۴/۶۴ Å و ۴/۷۶ Å گزارش شده است. با توجه به شکل ۱۱ و مقادیر به‌دست‌آمده از این آزمون دیده شد، پیک اصلی مربوط به آرایش‌یافتگی در SPES به زاویه پراش کمتر و فاصله میان‌صفحه‌ای بزرگ‌تر جابه‌جا شده است. همچنین مشخص شد، شدت پیک در غشای آمیخته‌ای SPES/PU5% نسبت به غشای خالص کاهش یافته است. نتایج نشان داد، آرایش‌یافتگی در غشای آمیخته‌ای نسبت به

جدول ۱- داده‌های T_{10} ، T_5 و باقی‌مانده زغال در دماهای مختلف مربوط به غشاهای آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂.

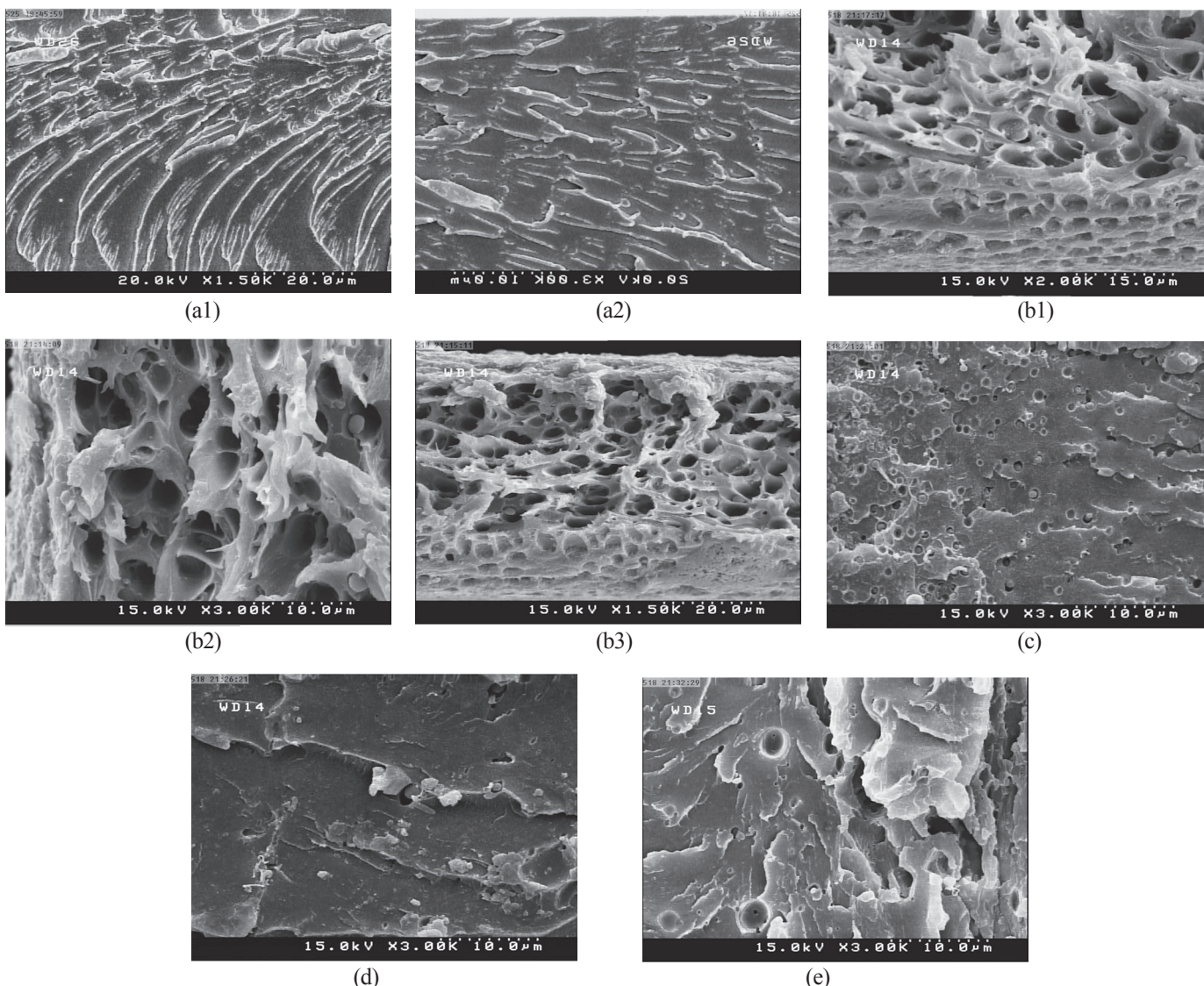
Table 1. T_5 ، T_{10} and char yield data at different temperatures related to the SPES/PU blend and SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membranes.

Samples	Temperature (°C)		Char yield (%)
	T_5	T_{10}	
SPES	282	449	38
SPES/PU5%	219	283	30
SPES/PU/SiO ₂ 3%	234	302	37
SPES/PU/SiO ₂ 5%	246	303	38
SPES/PU SiO ₂ 8%	207	288	37

آمد. در حالی است که در غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂5%، T_5 و T_{10} به ترتیب به ۲۴۶ و ۳۰۳°C افزایش یافت و مقدار خاکستر باقی‌مانده ۳۸٪ در دمای ۷۰۰°C حاصل شد. این نتیجه بدین دلیل است که با ورود ذرات سیلیکا به غشای آمیخته‌ای و تشکیل پیوندهای کوروالانسی با پلیمر، فضاهای خالی در غشا کاهش می‌یابد. در نتیجه، موجب افزایش پایداری گرمایی در غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ نسبت به غشای آمیخته‌ای SPES/PU5% می‌شود [۱۴،۱۸،۲۴]. گفتنی است، مقاومت گرمایی غشای نانوکامپوزیتی تا افزایش ۵٪ نانوذرات بهبود یافت (جدول ۱). اما با ازدیاد مقدار نانوذرات سیلیکا از ۵٪ به ۸٪، به دلیل وقوع پدیده کلوخگی، تجمع نانوذرات سیلیکا و افزایش فضاهای خالی در غشای SPES/PU/SiO₂8% پایداری گرمایی کاهش یافت.

میکروسکوپی الکترونی پوشی

شکل‌های ۱۰ (a)، (b) و (c) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی از سطح مقطع شکست غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU5% و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ (۳، ۵ و ۸٪) را نشان می‌دهد. در شکل ۱۰ (a)، تصویر SEM از مقطع شکست غشای SPES خالص بیانگر این است که ماده دارای سطح مقطعی یکنواخت و متراکم است. با بررسی تصویر غشای SPES/PU5% در شکل ۱۰ (b)، مشخص شد، فاز پلی‌یورتان به شکل ذرات کروی در SPES پراکنده شده است. همچنین منافذ خالی در نواحی بین سطحی دو فاز دیده می‌شود [۵،۱۸،۲۴]. اما، با افزایش مقدار وزنی نانوذرات سیلیکا و تشکیل غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂3%، SPES/PU/SiO₂5% و SPES/PU/SiO₂8% منافذ و فضاهای خالی در این غشاها کاهش یافت.



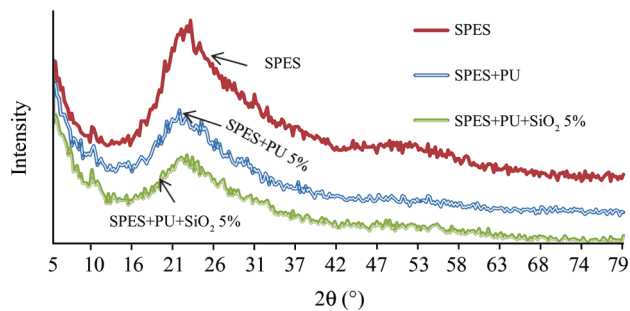
شکل ۱۰- ریزنگارهای SEM مربوط به سطح مقطع شکست غشاها: (a1,a2) SPES خالص، (b1,b2,b3) آمیخته‌ای ۵٪ SPES/PU و نانوکامپوزیتی ۳٪ SPES/PU/SiO₂، (d) ۵٪ SPES/PU/SiO₂ و (e) ۸٪ SPES/PU/SiO₂ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

Fig. 10. SEM micrographs related to cross-section of the membranes: (a1,a2) pure SPES, (b1,b2,b3) SPES/PU5% blend and nanocomposite (c) SPES/PU/SiO₂3%, (d) SPES/PU/SiO₂5% and (e) SPES/PU/SiO₂8% in different magnifications.

میان‌صفحه‌ای در این غشاها می‌توان نتیجه گرفت، نانوذرات سیلیکا با موفقیت به ماتریس پلیمری ۵٪ SPES/PU وارد شده‌اند [۱۰]. با بررسی سه غشای نانوکامپوزیتی مشخص شد، با افزایش مقدار سیلیکا از ۳٪ به ۵٪ جهت‌گیری درشت‌مولکولی در غشای نانوکامپوزیتی کاهش یافت. زیرا پیک اصلی پراش در غشای نانوکامپوزیتی ۵٪ SPES/PU/SiO₂ به زاویه پراش کمتر و فاصله میان‌صفحه‌ای بزرگ‌تر نسبت به غشای ۳٪ SPES/PU/SiO₂ جابه‌جا شده است. با افزایش درصد سیلیکا از ۵٪ به ۸٪ پیک اصلی پراش پرتو X به زاویه پراش بیشتر و فاصله میان‌صفحه‌ای کمتر منتقل شده

غشای SPES خالص، که نتیجه برهم‌کنش این دو پلیمر بوده کمتر شده است [۲۶].

با افزودن درصدهای وزنی متفاوت نانوذرات سیلیکا به غشای ۵٪ SPES/PU/SiO₂، غشاها ۳٪، ۵٪ و ۸٪ تشکیل شد که هر یک دارای زاویه پراش و فاصله میان‌صفحه‌ای متفاوت هستند و با افزایش درصد وزنی SiO₂ از ۳٪ به ۵٪ و ۸٪ زاویه پراش با توجه به جدول ۱ برای این غشاها به ترتیب برابر با ۲۱/۵۰، ۲۱/۴۷ و ۲۱/۶۰° و به‌دست آمد. همچنین فاصله میان‌صفحه‌ای نیز به ترتیب ۴/۷۹، ۴/۸۰ و ۴/۷۷ Å مشخص شد. بنابراین با تغییر زاویه پراش و فاصله



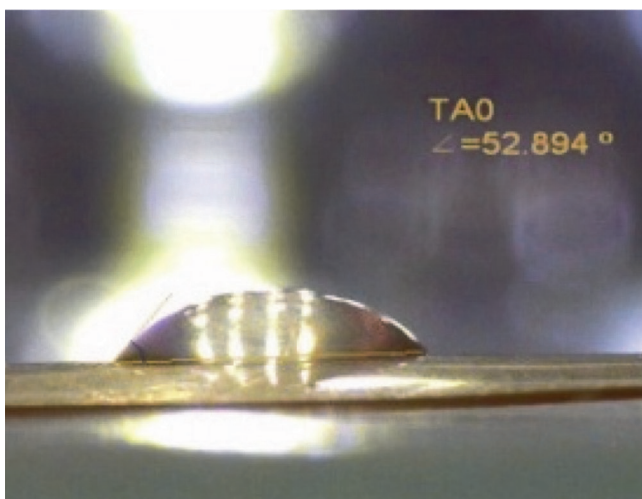
شکل ۱۱- الگوهای پراش پرتو X غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂5%.

Fig. 11. XRD spectra of the SPES, SPES/PU5% and SPES/PU/SiO₂5% membranes.

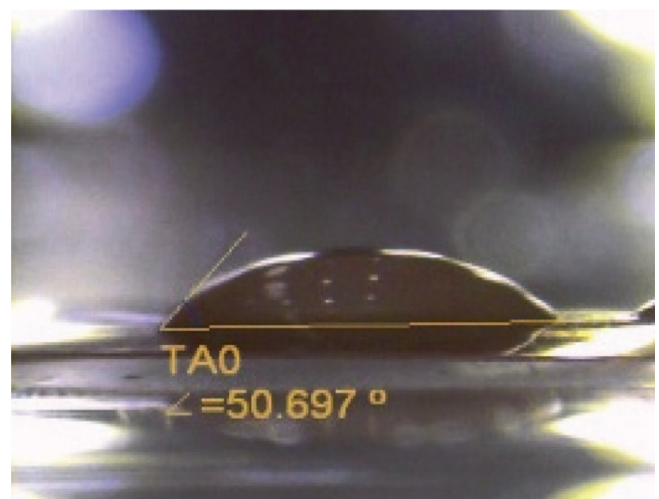
داد، جهت‌گیری درشت‌مولکولی در این غشای نانوکامپوزیتی نسبت به غشاهای SPES و SPES/PU5% کمتر شده است [۲۶].

زاویه تماس

زاویه تماس غشاهای SPES خالص (شکل ۱۲(a)) و آمیخته‌ای SPES/PU5% (شکل ۱۲(b)) با استفاده از حلال آب اندازه‌گیری شد که از میانگین آزمون‌های انجام‌شده، زاویه تماس برای این دو غشا به ترتیب ۵۳° و ۵۱° به دست آمد. از مقایسه نتایج مشخص شد، زاویه تماس غشای آمیخته‌ای SPES/PU5% کوچک‌تر از زاویه تماس غشای SPES خالص بوده از این رو آب‌دوست‌تر از غشای SPES خالص نیز است [۱۳].



(a)



(b)

شکل ۱۲- زاویه تماس آب برای: (a) پلی اتر سولفون سولفون دار شده و (b) پلی یورتان استر.

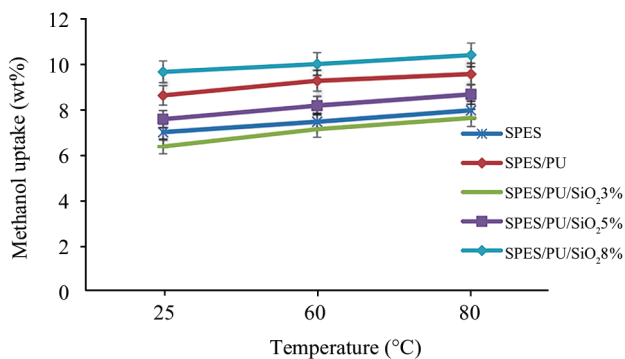
Fig. 12. The water contact angle for: (a) sulfonated polyethersulfone and (b) polyurethane ester.

جدول ۲- داده‌های پراش پرتو X غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂.

Table 2. X-ray diffraction of the pure SPES, SPES/PU blend and SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membranes.

Samples	Peak position, 2θ (°)	d-spacing	FWHM (°)
SPES	22.24	4.64	10.30
SPES/PU5%	21.68	4.76	9.31
SPES/PU/SiO ₂ 3%	21.50	4.79	5.97
SPES/PU/SiO ₂ 5%	21.47	4.80	7.31
SPES/PU/SiO ₂ 8%	21.60	4.77	5.92

است. سپس، با افزایش غلظت نانوذرات سیلیکا تا ۸٪ وزنی، این ذرات با غلظت زیاد به خوبی در غشای نانوکامپوزیتی پخش نشده و به حالت توده در آن تجمع یافته‌اند [۳۰،۲۶]. بنابراین، پدیده مزبور باعث کاهش فاصله میان‌صفحه‌ای و افزایش جهت‌گیری درشت‌مولکولی در غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂8% شده است [۲۶]. با مقایسه داده‌های پراش پرتو X از غشاهای تهیه‌شده طبق جدول ۲ مشخص شد، پیک اصلی پراش در غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ به زاویه پراش کمتر و فاصله میان‌صفحه‌ای بزرگ‌تر نسبت به غشاهای خالص جابه‌جا شده است. همچنین، با مقایسه نمودارها در شکل ۱۱ مشخص شد، شدت پیک در غشای SPES/PU/SiO₂ نسبت به غشای خالص و آمیخته‌ای SPES/PU5% کاهش یافته است. این نتایج نشان

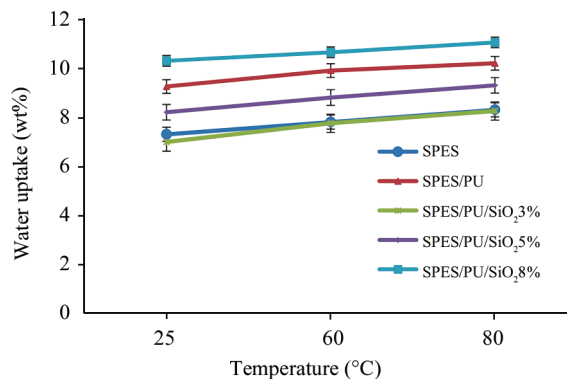


شکل ۱۴- جذب متانول غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂.

Fig. 14. Methanol uptake of the SPES pure, SPES/PU blend and SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membranes.

دوست‌تر از غشای SPES خالص شد، زیرا موقعیت‌های بیشتری (گروه‌های قطبی) در سطح غشا برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب و متانول ایجاد می‌شود که قابلیت غشا را در جذب و نگهداری آب افزایش می‌دهد [۲۷].

طبق مقایسه نمودارها در شکل‌های ۱۳ و ۱۴، جذب آب و متانول در غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ (۳ و ۵٪) کمتر از غشای SPES/PU ۵٪ است. زیرا با اضافه شدن ذرات سیلیکا به غشا، پیوند کووالانسی میان گروه‌های اسیدی SO₃H زنجیر پلیمری و نانوذرات سیلیکا ایجاد شده و این پیوند کووالانسی موجب پخش بهتر ذرات سیلیکا در غشا می‌شود. این موضوع نیز باعث چسبندگی بیشتر میان فازها و در نتیجه کاهش فضای خالی و شکاف‌ها می‌شود که محل عبور مولکول‌های آب و متانول هستند. اثر این پدیده، کاهش قابلیت جذب آب و متانول در غشاست که این مشاهده



شکل ۱۳- جذب آب غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂.

Fig. 13. Water uptake of the SPES pure, SPES/PU blend and SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membranes.

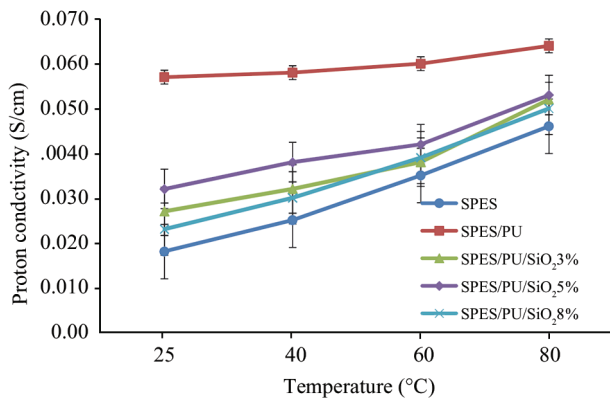
جذب آب و متانول

آزمون‌های جذب آب و متانول در سه دمای ۳۰، ۶۰ و ۸۰°C انجام شد که تفاوت وزن نمونه‌های تر و خشک را نشان می‌دهد. در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ نمودارهای جذب آب و متانول برای غشاهای خالص، آمیخته‌ای و نانوکامپوزیتی نشان داده شده است. در این شکل‌ها، جذب آب و متانول نسبت به یکدیگر مقایسه و نتایج در جدول ۳ خلاصه شده است. همان‌طور که مشخص است، جذب آب و متانول (۲۰ v/v٪) در غشاهای تهیه‌شده با دما افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش دما، دهانه منافذ میکرونی بازتر و در نتیجه ورود مولکول‌های آب به این منافذ بیشتر می‌شود [۱۳]. طبق نتایج در نمودارها، جذب آب و متانول در غشای آمیخته‌ای SPES/PU ۵٪ بیشتر از غشای SPES خالص است. با توجه به آزمون زاویه تماس، با اضافه شدن پلی‌یورتان به SPES، غشای آمیخته‌ای تهیه‌شده آب

جدول ۳- نتایج جذب آب و متانول به‌وسیله غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂.

Table 3. The results of methanol and water uptake by the pure SPES, SPES/PU blend, and SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membranes.

Sample	Methanol uptake (wt%) ± 0.01			Water uptake (wt%) ± 0.01		
	25°C	60°C	80°C	25°C	60°C	80°C
SPES	7.02	7.48	7.99	7.30	7.80	7.30
SPES/PU5	8.65	9.30	9.60	9.25	9.90	9.25
SPES/PU/SiO ₂ 3%	6.38	7.15	7.65	6.98	7.75	6.98
SPES/PU/SiO ₂ 5%	7.60	8.20	8.70	8.20	8.80	8.20
SPES/PU/SiO ₂ 8%	9.70	10.05	10.45	10.30	10.65	10.30



شکل ۱۵- رسانندگی غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂.

Fig. 15. The conductivity of the SPES pure, SPES/PU blend and SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membranes.

رسانندگی پروتون

اندازه‌گیری رسانندگی یونی در سه دمای ۳۰، ۶۰ و ۸۰°C انجام شد. در شکل ۱۵ رسانندگی غشاهای SPES خالص و آمیخته‌ای SPES/PU5% نشان داده شده و نتایج در جدول ۵ نیز خلاصه شده است. از مقایسه غشاها به لحاظ رسانندگی یونی در سه دمای متفاوت مشخص شد، رسانندگی با ازدیاد دما افزایش می‌یابد که این پدیده ممکن است، به دلیل افزایش تحرک مولکول‌های آب در غشا باشد که به‌عنوان حامل پروتون عمل می‌کنند. همچنین ممکن است در دمای زیاد، غشا ساختار نامنظم داشته باشد که به‌اندازه افزایش تحرک مولکولی، به افزایش رسانندگی کمک می‌کند [۲۶، ۲۸]. با مقایسه نمودارهای مربوط به این دسته از غشاهای تبادل یون دیده شد، غشای آمیخته‌ای SPES/PU5% رسانندگی بیشتری نسبت به غشای

جدول ۵- نتایج رسانندگی پروتون غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂.

Table 5. Proton conductivity results of the pure SPES, SPES/PU blend, and SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membranes.

Sample	Proton conductivity ± 0.002 (S/cm)			
	25°C	40°C	60°C	80°C
SPES	0.015	0.025	0.035	0.040
SPES/PU5%	0.057	0.058	0.060	0.064
SPES/PU/SiO ₂ 3%	0.027	0.032	0.038	0.052
SPES/PU/SiO ₂ 5%	0.032	0.038	0.042	0.053
SPES/PU/SiO ₂ 8%	0.023	0.030	0.039	0.050

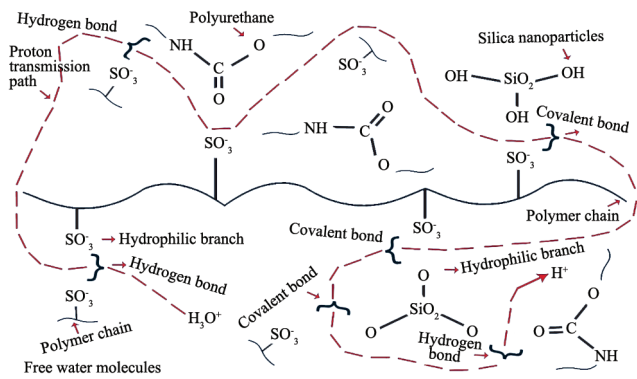
به‌خوبی در عکس‌های میکروسکوپی الکترونی پوششی مشخص است [۱، ۲، ۲۵، ۲۶]. اما با ازدیاد مقدار نانوذرات سیلیکا تا ۸٪ وزنی، قابلیت جذب غشای SPES/PU/SiO₂8% نسبت به نمونه SPES/PU5% افزایش یافت که دلیل آن پخش نشدن خوب و تجمع نانوذرات سیلیکا در غشاست [۳]. این موضوع موجب کاهش برهم‌کنش (پیوند کووالانسی) میان فاز آلی و معدنی می‌شود، در نتیجه فضاهای خالی در غشای SPES/PU/SiO₂8% به‌خوبی غشاهای SPES/PU/SiO₂ (۳ و ۵٪) کاهش نمی‌یابد [۱۱].

همچنین، با مقایسه غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ دارای ۳٪ وزنی متفاوت ذرات سیلیکا مشخص شد، افزایش غلظت سیلیکا از ۳٪ به ۸٪ موجب افزایش جذب آب و متانول شد. زیرا با افزایش غلظت این ذرات، پیوندهای هیدروژنی مولکول‌های آب و متانول با گروه SiOH بیشتر شده که این نیز موجب افزایش قابلیت جذب آب و متانول در غشا می‌شود [۳، ۱۱]. همچنین قابلیت جذب آب و متانول در غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU5% و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂8% و نافیون ۱۱۷ در دمای ۲۵°C با هم مقایسه شدند که نتایج آن در جدول ۴ گزارش شده است. در مقایسه با نافیون ۱۱۷، غشاهای نامبرده دارای جذب آب و متانول کمتری بودند.

جدول ۴- مقایسه غشاهای SPES، SPES/PU5% و SPES/PU/SiO₂ از لحاظ جذب آب و متانول و رسانندگی پروتون با نافیون ۱۱۷ در دمای ۲۵°C.

Table 4. Comparing of SPES, SPES/PU5% and SPES/PU/SiO₂ membranes in terms of water and methanol uptake and proton conductivity with Nafion 117 at temperature 25°C.

Sample	Uptake (wt%)		Conductivity (S/cm)
	Water	Methanol	
SPES	7.30	7.02	0.015
SPES/PU5%	9.25	8.65	0.057
SPES/PU/SiO ₂ 3%	6.98	6.38	0.027
SPES/PU/SiO ₂ 5%	8.20	7.60	0.032
SPES/PU/SiO ₂ 8%	10.30	9.70	0.023
Nafion 117 _[2]	-	-	0.015
Nafion 117 _[11]	33	-	0.017
Nafion 117 _[30]	17	30	0.032
Nafion 117 _[31]	-	-	0.014

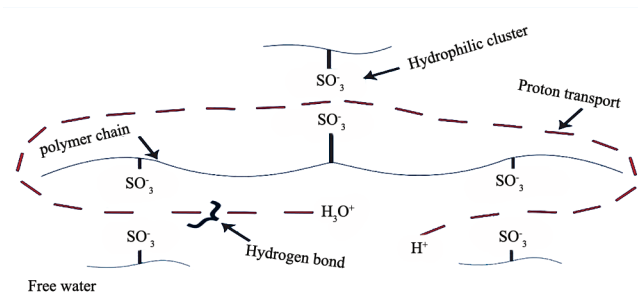


شکل ۱۸- سازوکار رسانندگی پروتون در غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂.

Fig. 18. The proton conductivity mechanism in SPES/PU/SiO₂ nanocomposite membrane.

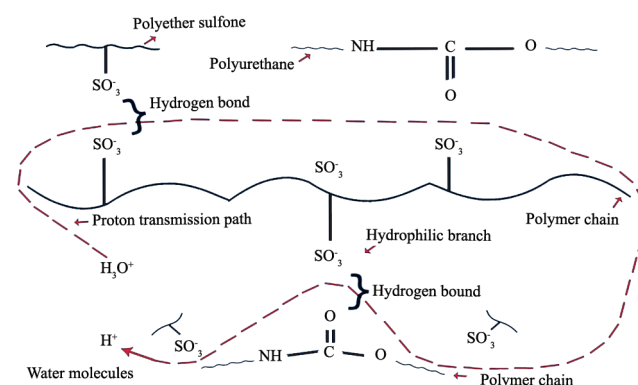
زیرا با اضافه شدن ذرات سیلیکا به ترکیب، پیوند کووالانسی میان گروه‌های اسیدی در زنجیر پلیمری و نانوذرات SiO₂ ایجاد شده که این پیوندها موجب کاهش موقعیت‌های یونی SO₃⁻ در امتداد زنجیر پلیمری و در نتیجه کاهش رسانندگی یون در طول زنجیر پلیمری می‌شوند. اما، با مقایسه مقادیر رسانندگی در غشای خالص SPES با غشای SPES/PU/SiO₂ دیده شد، رسانندگی در غشای نانوکامپوزیتی بیشتر است، زیرا با اضافه شدن پلی‌یورتان، گروه‌های قطبی که با مولکول‌های آب پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند، بیشتر می‌شود. در نتیجه مولکول‌های آب که نقش حامل را برای پروتون ایفا می‌کنند، رسانندگی را در غشای نانوکامپوزیتی افزایش می‌دهند. بنابراین با بودن پلی‌یورتان در غشا، اضافه شدن سیلیکا به ترکیب اثر منفی بر رسانندگی غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ نسبت به SPES نداشت. زیرا گروه‌های SiOH با ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه‌های قطبی در پلی‌یورتان، به پخش بهتر پلی‌یورتان در غشا کمک می‌کنند که در نتیجه آن چسبندگی میان فازها بیشتر می‌شود و می‌تواند به افزایش رسانندگی در غشای کامپوزیتی نسبت به غشای خالص کمک کرده باشد [۳،۱۱،۱۲،۲۹].

همچنین از مقایسه سه غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ (۳، ۵ و ۸٪) مشخص شد، با افزایش درصد وزنی سیلیکا از ۳٪ به ۵٪، رسانندگی افزایش یافت، زیرا از دید غلظت سیلیکا، موجب تشکیل گروه‌های آب‌دوست Si-OH فراوان، ایجاد پیوندهای هیدروژنی بیشتر با مولکول‌های آب و متانول و در پی آن افزایش جذب آب و متانول و رسانندگی پروتون می‌شود. شکل ۱۸ نشان می‌دهد، برای داشتن گذرگاه متصل و پیوسته برای عبور پروتون (H₃O⁺)، هیچ شکاف و فضای خالی نباید وجود داشته باشد، بنابراین پروتون‌ها می‌توانند از



شکل ۱۶- سازوکار رسانندگی پروتون در غشای SPES خالص [۳،۱۱،۱۲].
Fig. 16. The proton conductivity mechanism in the SPES pure membrane [3,11,12].

SPES خالص دارد، زیرا این غشا در مجاورت پلی‌یورتان طبق آزمون زاویه تماس، آب‌دوست‌تر از SPES بود. در نتیجه جذب آب و نیز رسانندگی افزایش یافت. پلی‌یورتان به دلیل داشتن گروه‌های قطبی کربوکسیلی و آمیدی، به راحتی با مولکول‌های آب پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد. در اثر ایجاد این پیوند با مولکول‌های آب که نقش حامل را برای پروتون ایفا می‌کنند، رسانندگی در طول زنجیر پلیمر SPES/PU5٪ نسبت به غشای خالص SPES افزایش یافت. بنابراین غشای آمیخته‌ای SPES/PU5٪ می‌تواند عملکرد بهتری نسبت به غشای خالص داشته باشد. از مقایسه سازوکار انتقال پروتون برای غشای SPES/PU5٪ (شکل ۱۷) با سازوکار رسانندگی در پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده (شکل ۱۶)، مشخص شد، گروه‌های یونی و قطبی در غشای آمیخته‌ای بیشتر از غشای SPES خالص است که این مسئله باعث ایجاد کانال‌های متصل و پیوسته خوب در غشا برای انتقال سریع پروتون و افزایش رسانندگی شد [۳،۱۱،۱۲]. با مقایسه نمودارها در شکل ۱۵ مشخص شد، رسانندگی یون در غشاهای SPES/PU/SiO₂ (۳، ۵ و ۸٪) کمتر از غشای SPES/PU5٪ است،



شکل ۱۷- سازوکار رسانندگی پروتون در غشای آمیخته‌ای SPES/PU.
Fig. 17. The proton conductivity mechanism in the SPES/PU blend membrane.

به‌دست آمد که بیشتر از جذب آب و متانول در غشای خالص SPES کمتر از نافون ۱۱۷ بود. مقدار رسانندگی در غشای آمیخته‌ای SPES/PU5% در دمای معمولی برابر با 0.057 S/cm به‌دست آمد که بیشتر از رسانندگی پروتون در غشای SPES و نافون ۱۱۷ بود. بنابراین، با اصلاح غشای خالص SPES، رسانندگی در غشای SPES/PU5% فقط با افزایش جزئی در جذب آب و متانول، 74% افزایش یافت که این موضوع، مشخصه توازن خوب میان رسانندگی پروتون و جذب آب و متانول در غشای SPES/PU5% بود. با بررسی عکس‌های SEM غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ دارای درصدهای متفاوت سیلیکا (۳، ۵ و 8% وزنی) مشخص شد، اضافه‌شدن نانوذرات سیلیکا به غشای آمیخته‌ای SPES/PU5% و تشکیل پیوند کووالانسی میان ذرات سیلیکا و گروه‌های سولفونیک اسید در طول زنجیر پلیمری و نیز ایجاد پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های آب‌دوست در پلی‌یورتان و گروه‌های سولفونیک اسید در طول زنجیر پلیمری، چسبندگی میان فازهای آلی و معدنی بیشتر می‌شود. این موضوع به کاهش فضاهای خالی در غشای SPES/PU/SiO₂ منجر شد که نقش مهمی در کنترل تعدیل جذب آب و متانول در غشای نانوکامپوزیتی نسبت به غشای آمیخته‌ای دارد. جذب آب و متانول در غشای SPES/PU/SiO₂ با مقدار 5% وزنی نانوذرات سیلیکا در دمای معمولی به ترتیب $8/20\%$ و $7/60\%$ به‌دست آمد که بیشتر از قابلیت جذب آب و متانول در غشای خالص و کمتر از غشای آمیخته‌ای SPES/PU و نافون ۱۱۷ است. رسانندگی پروتون برای SPES/PU/SiO₂5% در دمای معمولی برابر با 0.032 S/cm به‌دست آمد که بیشتر از رسانندگی در غشای خالص SPES و نافون ۱۱۷ است. بنابراین با اصلاح‌های انجام‌شده روی غشای خالص SPES، رسانندگی در غشای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂5% ($53/13\%$) بدون افزایش شدید در جذب آب و متانول، افزایش یافت که این مسئله، مشخصه توازن خوب بین رسانندگی پروتون و جذب آب و متانول در غشای SPES/PU/SiO₂5% است.

راه پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در طول زنجیر پلیمری حرکت کرده و رسانندگی ایجاد کنند [۳، ۱۱، ۱۲]. اما با افزایش درصد وزنی سیلیکا از 5% به 8% ، نانوذرات در غشا به‌خوبی پخش نشدند و تجمع یافتند. بنابراین فضاهای خالی و منافذ در سطح غشا بیشتر شد و رسانایی کاهش یافت. از این‌رو، SPES/PU/SiO₂5% به‌عنوان بهترین غشا از لحاظ رسانندگی در میان غشاهای کامپوزیتی ساخته‌شده انتخاب شد، زیرا فقط با افزایش جزئی در جذب آب و متانول نسبت به غشای خالص SPES، دارای رسانندگی بهتری بود.

در نهایت رسانندگی پروتون غشاهای SPES، SPES/PU5% و SPES/PU/SiO₂ (۳، ۵ و 8%) با رسانندگی نافون ۱۱۷ مقایسه و نتایج در جدول ۴ خلاصه شده است. طبق نتایج، رسانندگی SPES در دمای معمولی (0.015 S/cm) نزدیک به رسانندگی نافون ۱۱۷ (0.0175 S/cm^{-1}) به‌دست آمد. همچنین مشخص شد، رسانندگی غشای SPES/PU در دمای معمولی (0.057 S/cm^{-1}) بیشتر از رسانندگی نافون ۱۱۷ است. با مقایسه مقدار رسانندگی در غشاهای نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ (۳، ۵ و 8%) که با توجه به غلظت سیلیکا به ترتیب برابر با 0.027 ، 0.032 و 0.023 S/cm بودند، این نتیجه حاصل شد که رسانندگی غشاهای تهیه‌شده بیشتر از رسانندگی نافون ۱۱۷ است [۲، ۱۱، ۳۰، ۳۱].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، غشاهای SPES خالص، آمیخته‌ای SPES/PU و نانوکامپوزیتی SPES/PU/SiO₂ به‌عنوان الکترولیت برای کاربرد در سلول‌های سوختی دارای متانول تهیه شدند. خواص غشاهای SPES/PU و SPES/PU/SiO₂ با غشای خالص با آزمون‌های FTIR، XRD، TGA و SEM، آزمون جذب آب و متانول و اندازه‌گیری رسانندگی پروتون مقایسه شد. جذب آب و متانول در غشای SPES/PU5% در دمای معمولی به ترتیب $9/25\%$ و $8/65\%$

مراجع

- Nunes S.P., Ruffmann B., Rikowski E., Vetter S., and Richau K., Inorganic Modification of Proton Conductive Polymer Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Membran. Sci.*, **203**, 215-225, 2002.
- Gaowen Z., Jiuxin J., and ianing L. J., High Proton Conducting SPEEK/SiO₂/PWA Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **26**, 417-421, 2011.
- Khosravi Y., Hassanajili Sh., Moslemi M., and Tabatabaei M., Composite Membranes of Sulfonated Poly(ethersulfone)/1,1-Carbonyl diimidazole/1-(3-Aminopropyl)-Silane/Silica (SPES/CDI/AS/SiO₂) for Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs), *Korean*

- J. Chem. Eng.*, **34**, 328-339, 2017.
4. Ghazizadeh E., Hassanajili Sh., and Hojjati M., Preparation of Gas Sensor Based on Polymer Nanocomposite for Qualitative Detection of Hydrogen Sulfide, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Prsian)*, **29**, 441-452, 2017.
 5. Semsarzadeh M.A. and Vakili E., Preparation and Characterization of Polyurethane-Polydimethylsiloxan/Polyamide12-b-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Prsian)*, **29**, 337-348, 2013.
 6. Askari F., Motazaei M., Pourhossaini M.R., and Solimannia S., Polyvinyl Alcohol-sulfonated Polyethersulfone Blend for Application in Proton-Exchange Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Prsian)*, **29**, 403-412, 2017.
 7. Modarresi A.R., Soleimani M., Pakseresht M., Farzaneh E., Zeraatkar V., Tabatabaei A.F., Shabzendedar S., and Movahedifar F., Preparation of New Conductive Nanocomposites of Polyaniline and Silica Under Solid-State Condition, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Prsian)*, **29**, 387-398, 2017.
 8. Amedi H.R. and Aghajani M., Functionalized Zeolitic-Imidazole Frameworks-8 Based Poly(ether-b-amide) Nanocomposite Membrane for Carbon Dioxide/Methane Gas Separation: Synthesis and Characterization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Prsian)*, **31**, 3-14, 2018.
 9. 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. (Prsian)*, **23**, 111-120, 2010.
 10. Gahlot S., Sharma P.P., Gupta H., Kulshrestha V., and Jha P.K., Preparation of Grapheme Oxide Nano-Composite Ion-Exchange Membranes for Desalination Application, *RSC Adv.*, **4**, 24662-24670, 2014.
 11. 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.*, **425**, 11-22, 2013.
 12. Park S.M., Choi Y.W., Yang T.H., Park J.S., and Kim S.H., A Study on Sulfonated Poly (arylene ether sulfone) Membranes Containing Two Different Types of SiO₂ for a High Temperature and Low-Humidified Polymer Electrolyte Fuel Cell, *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 87-94, 2013.
 13. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Vatanpour V., and Zangeneh H., Pervaporation of a Novel Antifouling Mixed PES Membrane by Embedding Graphene Oxide Nanoplates, *J. Membr. Sci.*, **453**, 292-301, 2014.
 14. Wen S., Gong C., Tsen W.C., Shu Y.C., and Tsai F.C., Sulfonated Poly(ether sulfone)/Silica Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1491-1498, 2010.
 15. Di Vonna M.L., Sgreccia E., Tamilvanana M., Khadhraouib M., Chassigneux C., and Knauth P., High Ionic Exchange Capacity Poly (phenyl sulfone) (SPPSU) and Poly (ether sulfone) (SPES) Cross-Linked by Annealing Treatment: Thermal Stability, Hydration Level and Mechanical Properties, *J. Membr. Sci.*, **354**, 134-141, 2010.
 16. Gahlot S., Sharma P.P., Bhil B.M., Gupta H., and Kulshrestha V., GO/SGO based SPES Composite Membranes for the Removal of Water by Pervaporation Separation, *Macromol. Symp*, **357**, 189-193, 2015.
 17. EbadiAmooghini A., Kargari A., and Omidkhan M. R., The Effects of Aminosilane Grafting on NaY Zeolite-Matrimid@5218 Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *J. Membr. Sci.*, **490**, 364-379, 2015.
 18. Hassanajili Sh., Khademi M.A., and Keshavarz P., Influence of Various Types of Silica Nanoparticles on Permeation Properties of Polyurethane/Silica Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **453**, 369-383, 2014.
 19. Gahlot S., Sharma P.P., Kulshrestha V., and Jha P.K., SGO/SPES-Based Highly Conducting Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Application, *J. ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **6**, 5595-5601, 2014.
 20. Sahu A.K., Selvarani G., Pitchumani S., Sridhar P., and Shukla A.K., A Sol-Gel Modified Alternative Nafion-Silica Composite Membrane for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochemical Society.*, **154**, B123-B132, 2007.
 21. Livage J., A Thorough Assessment of the Critical Advances in Processing, Characterization and Biological Applications of Sol-Gel Materials, *Solid State Mater. Sci.*, **2**, 132, 1997.
 22. Maranesi B., Hou H., Polini R., Sgreccia E., Alberti G., Narducci R., Knauth P., and Vona M.L., Cross-Linking of Sulfonated Poly(ether ether ketone) by Thermal Treatment, *Fuel*, **2**, 107-117, 2013.
 23. Filip D., and Macocinschi D., Thermogravimetric Analysis of Polyurethane-Polysulfone Blends, *J. Polym. Int.*, **51**, 699-706, 2002.
 24. Saedi Sh., Madaeni S.S., Hassanzadeh K., Arabi Shamsabadi A., and Laki S., The Effect of Polyurethane on the Structure and Performance of PES Membrane for Separation of Carbon

- Dioxide from Methane, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1547**, 1-14, 2013.
25. Mabrouk W., Ogier L., Vidal S., Sollogoub C., Matoussi F., and Fauvarque J.F., Ion Exchange Membranes Based Upon Crosslinked Sulfonated Polyethersulfone for Electrochemical Applications, *J. Membr. Sci.*, **452**, 263-270, 2013.
26. Weng S., Gong C., Tsen W.C., Shu Y.C., Tsai F.C., and Yeh J.T., Sulfonated Poly(ether sulfone)/Phosphotungstic acid/Attapulgite Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 646-656, 2012.
27. Vasanthakumari R., Design and Development of Thermoplastic Polyurethane Based Composite Membranes, Engineering and Technology, International Conference on Fuel Cell, USA, June 14-16, 2010.
28. Kim D.S., Shin K.H., Park H.B., and Lee Y.M., Preparation and Characterization of Sulfonated Poly (phthalazinone ether sulfone ketone) (SPPEK)/Silica Hybrid Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications, *J. Macromolecular Research.*, **12**, 413-421, 2004.
29. Dolatzadeh F., Moradian S., and Jalili M.M., Influence of Various Surface Treated Silica Nanoparticles on the Electrochemical Properties of SiO₂/Polyurethane Nanocoatings, *Corros.Sci.*, **53**, 4248-4257, 2011.
30. Dutta K., Das S., and Kundu P.P., Low Methanol Permeable and Highly Selective Membranes Composed of Pure and/or Partially Sulfonated PVdF-Co-HFP and Polyaniline, *J. Membr. Sci.*, **468**, 42-51, 2014.
31. Wang C.H., Chen C.C., Hsu H.C., Du H.Y., Chen C.P., Hwang J.Y., Chen L.C., Shih H.C., Stejskal J., and Chen K.H., Low Methanol-Permeable Polyaniline/Nafion Composite Membrane for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Power Sources.*, **190**, 279-284, 2009.