

The Role of Reaction Parameter on Leaching of SiO₂ Doped Nafion Membrane for Use in High Temperature PEM Fuel Cells

M. Amjadi¹, S. Rowshanzamir^{1,2*}, and M.H. Eikani³

1. Department of Chemical Engineering, 2. Green Research Center; Iran University of Science and Technology, P.O. Box: 16846-13114, Tehran, Iran

3. Department of Chemical Industries, Institute of Advanced Technology, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), P.O. Box: 15819-3538, Tehran, Iran

Received 7 November 2009, accepted 29 June 2010

ABSTRACT

The Nafion 117 membrane was doped with SiO₂ particles by sol-gel reaction. The reaction conditions to minimize leaching were investigated by using full factorial design of experiment. The results from the full factorial analysis indicated that the lowest amount of leaching takes place at 60°C without addition of acid and swelling of membranes prior to the reaction. The membranes, prepared at optimum reaction conditions, were characterized using differential scanning calorimetry (DSC), and for water uptake, ion exchange capacity, and cell performance. The water uptake of Nafion/SiO₂ membrane with 7% of doping level increased up to 44% that is 26% higher than that of the pure Nafion membrane. The same trend was obtained for proton exchange capacity. DSC Measurements for modified samples showed an increase in T_g as compared to unmodified sample. Fuel cell test was carried out at 70°C and 110°C. At 110°C the modified membrane with 7 wt% of SiO₂ showed improved fuel cell performance compared to the pure Nafion. For instance, at 200 mA/cm² the voltage gained by composite membrane was twice higher than that of the pure Nafion.

Key Words:

sol-gel,
water uptake,
high temperature PEM
fuel cell,
SiO₂ doped Nafion
membrane, leaching

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rowshanzamir@iust.ac.ir

مطالعه اثر عوامل واکنش بر شسته شدن ذرات SiO_2 دوپه شده از غشای پلیمری نفیان برای کاربرد در پیل‌های سوختی PEM دما بالا

مهدی امجدی^۱، سوسن روشن ضمیر^{۱*}، محمد حسن ایکانی^۲

۱ - تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

۲ - تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، پژوهشکده سبز، آزمایشگاه پیل سوختی، صندوق پستی ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

۳ - تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشگاه فناوری‌های نوین، پژوهشکده صنایع شیمیایی،

صندوق پستی ۳۵۳۸-۱۵۸۱۹

دریافت: ۸۸/۱۶، پذیرش: ۸۹/۴/۸

چکیده

در این پژوهش، غشای نفیان ۱۱۷ با ذرات SiO_2 به وسیله روش سل - ژل دوپه شده است. از آن جا که پدیده حل شدن ذرات دوپه شده اهمیت زیادی در کاربردهای پیل سوختی پلیمری دارد، بنابراین، شرایط واکنش برای ایجاد ذرات پایدارتر در زمینه غشا از راه طراحی آزمایش‌های کامل بهینه شده است. نتایج طراحی آزمایش نشان می‌دهد، شرایط بهینه واکنش که در آن شسته شدن ذرات دوپه شده کمترین مقدار است، دمای 60°C ، بدون اضافه کردن اسید و همراه با متورم‌سازی است. پس از به دست آمدن شرایط مطلوب واکنش، سایر غشاها در آن شرایط تهیه و از نظر جذب آب و ظرفیت تبادل پروتونی مقایسه شدند. افزون بر آن، دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها به وسیله تجزیه DSC اندازه‌گیری شده و در نهایت به منظور بررسی عملکرد، غشاها در مجموعه آزمایشگاهی پیل سوختی پلیمری ارزیابی شدند. مقدار جذب آب نمونه‌های کامپوزیتی در درصد‌های کم مقدار دوپه شده، بیشتر از مقدار آن برای نفیان اصلاح نشده بود. مقدار جذب آب در درصد بهینه دوپه شدن ذرات SiO_2 (۷ درصد وزنی) برابر ۴۴ درصد به دست آمد که ۲۶ درصد بیشتر از مقدار آن برای نفیان اصلاح نشده است. ظرفیت تبادل پروتونی غشاها نیز با افزودن SiO_2 افزایش پیدا کرده است. نتایج اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای نشان می‌دهد، وارد کردن ذرات معدنی به زمینه غشا، پایداری گرمایی آن را برای کارکرد در دماهای بالا افزایش می‌دهد. نتایج بررسی کارایی غشاها در مجموعه پیل سوختی پلیمری در دو دمای 70°C و 110°C نشان می‌دهد، افزودن ذرات SiO_2 برای کارکرد در دماهای بالاتر بسیار مفید بوده است. به طوری که در دمای 110°C منحنی قطبش غشای کامپوزیتی با ۷ درصد وزنی همواره بالاتر از نفیان قرار داشته و به طور نمونه در چگالی جریان 200 mA/cm^2 بهبود کارایی دو برابر در ولتاژ پیل مشاهده می‌شود.

واژه‌های کلیدی

سل - ژل،

جذب آب،

پیل سوختی PEM دما بالا،

غشای نفیان دوپه شده با SiO_2 ،

شسته شدن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

امروزه پیل های سوختی پلیمری به دلیل مزایایی که دارند، به عنوان جایگزین موتورهای احتراق داخلی در وسایل نقلیه و هم چنین برای تولید انرژی الکتریکی در تجهیزات سیار مانند گوشی های تلفن همراه و رایانه های قابل حمل مطرح هستند [۱،۲]. از جمله این مزایا می توان به چگالی توان زیاد، خوردگی کم و عدم نشت مواد به دلیل جامد بودن الکترولیت اشاره کرد [۳،۴]. در پیل های سوختی با غشای تبادل گر پروتون (proton exchange membrane, PEM) از غشای پلیمری به عنوان الکترولیت تبادل پروتون استفاده می شود که وظیفه آن رسانش پروتون های تولیدی در کاتد به سمت آنند و تکمیل واکنش الکتروشیمیایی برای تولید الکتریسته است.

در پیل های سوختی پلیمری عموماً از غشای نفیان استفاده می شود. از جمله مزایای نفیان می توان به استحکام مکانیکی زیاد، پایداری شیمیایی و گرمایی مناسب و رسانش پروتونی زیاد آن اشاره کرد. با وجود این مزایا، نفیان برای کاربرد در پیل های سوختی پلیمری با چالش هایی روبروست. زیرا، رسانش نفیان به شدت وابسته به رطوبت است و در رطوبت های کم، مقدار رسانش پروتونی آن به شدت افت پیدا می کند. افزون بر این، غشای نفیان در دماهای بالا استحکام مکانیکی خود را از دست می دهد و به دلیل نرم شدگی قابلیت تحمل تنش های وارد شده از طرف سخت افزار پیل را نخواهد داشت [۵]. از این رو، دمای کارکرد پیل سوختی پلیمری محدود به 80°C می شود.

اخیراً کارکرد پیل های سوختی پلیمری در دماهای بالا (بیش از 100°C) به دلیل مزایایی که نسبت به کارکرد پیل های پلیمری در دماهای پایین دارد، مورد توجه قرار گرفته است. از جمله این مزایا می توان به بهبود سینتیک واکنش، حذف سامانه های مرطوب سازی گازهای ورودی، کاهش پیچیدگی های مدیریت آب و سامانه خنک کننده و امکان استفاده از هیدروژن با درصد خلوص کم اشاره کرد [۶-۸]. عمده ترین چالش پیش روی پیل های پلیمری دما بالا مسئله پایداری و عملکرد مطلوب غشا در دماهای بالاست. بنابراین، پژوهش های گسترده ای برای توسعه غشاهای با قابلیت عملکرد در دمای بالای عملیاتی در حال انجام است. این پژوهش ها را می توان به دو گروه کلی دسته بندی کرد:

- اصلاح غشاهای متداول با استفاده از وارد کردن مواد مختلف در ساختار پلیمری آنها به منظور افزایش پایداری و جذب آب در دماهای بالا

- تهیه و سنتز غشاهای جدید با مواد پایدار در دماهای بالا
نخستین بار، افزایش مواد آب دوست به غشای نفیان توسط Mauritz

و همکاران مطرح شد [۹]. بدین منظور، آنها نفیان را با ناجورپلی اسیدهایی نظیر اسید فسفوتگستیک (PTA) دوپه کرده و نتایج رضایت بخشی در دماهای بالا (120°C) و رطوبت کم به دست آورده اند. ولی به دلیل محلول بودن اغلب ناجورپلی اسیدها در آب، اسید با گذشت زمان در آب حل شده و باعث کاهش کارایی پیل می شود. افزون بر ناجورپلی اسیدها، غشای نفیان را می توان با مواد آب دوست دیگری نظیر SiO_2 ، TiO_2 و ZrO_2 دوپه کرد. برخی از این مواد افزون بر بهبود جذب آب نفیان، با دارا بودن قابلیت رسانش پروتون باعث بهبود رسانش یونی غشا نیز می شوند [۱۰-۱۲]. ساخت و اصلاح غشاهای نفیان با ذرات آب دوست با روش های سل - ژل و قالب ریزی انجام می گیرد.

در روش قالب ریزی، ذرات جامد اکسیدهای فلزی مانند SiO_2 در محلول یونومری نفیان پخش شده و سپس این محلول روی شیشه قالب ریزی می شود. در این روش، به دلیل تجمع ذرات و به هم چسبیدگی آنها در شبکه پلیمری غشا، امکان دسترسی به ساختارهای یکنواخت مشکل به نظر می رسد. در روش سل - ژل ذرات آب دوست در داخل غشا تولید می شوند. در واقع، غشا به عنوان زمینه ای برای رشد این ذرات عمل می کند. در این روش، غشای نفیان برای به دست آوردن ذرات SiO_2 ، در آلکوکسیدهای فلزی نظیر تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) غوطه ور می شود و با انجام واکنش های آب کافت و چگالش، ذرات SiO_2 در داخل غشا تولید می شوند. با توجه به محل انجام واکنش و تولید این ذرات که در فضای بین خوشه های اسیدی نفیان انجام می گیرد، امکان ایجاد ذرات با اندازه نانو میسر می شود. بنابراین، روش سل - ژل از این لحاظ به روش قالب ریزی ارجحیت دارد [۱۳]. در کاربردهای پیل سوختی، به دلیل این که غشا در شرایط مرطوب و دماهای بالا قرار دارد، پایداری ذرات دوپه شده در غشا از اهمیت بسزایی برخوردار است. در این میان، روش تهیه غشا و شرایط واکنش می تواند در به حداقل رساندن مقدار حل شدن ذرات دوپه شده غشا مؤثر واقع شود.

در این پژوهش، غشای کامپوزیتی نفیان - SiO_2 با استفاده از روش سل - ژل با درصدهای مختلف دوپه شدن تهیه شده است. برای کاربرد غشاهای اصلاح شده در پیل سوختی، بحث پایداری ذرات و عدم شسته شدن و حل شدن آنها در شرایط واقعی کارکرد از اهمیت زیادی برخوردار است. اغلب پژوهش گران این مرحله از آزمایش ها را در گزارش های خود عنوان نکرده اند. در این پژوهش، اثر پارامترهای واکنش سل - ژل در ایجاد ذرات پایدارتر در غشا با استفاده از روش طراحی آزمایش عاملی کامل (full factorial) بررسی شده است. از

و متانول با نسبت حجمی ۳ به ۲ به دست می آید، قرار داده شدند. زمان های مختلف واکنش باعث ایجاد درصد های مختلف از دوپه شدن ذرات می شود. به منظور دست یابی به شرایط بهینه واکنش که منجر به ایجاد ذرات پایدارتر در غشا می شود، سه عامل واکنش یعنی دما، pH و استفاده از متانول برای متانول سازی، هر کدام در دو سطح با استفاده از طراحی آزمایش عاملی کامل، بررسی شده اند. بنابراین، تعداد کل آزمایش ها، که در این حالت تعداد نمونه های تولید شده است، برابر ۸ حالت مختلف است. در **جدول ۱** سطوح عوامل و شرایط آزمایش ها مشخص شده است. برای عامل دما دو سطح دمای ۶۰°C (معرف حالت ۱) و دمای محیط (معرف حالت ۲) در نظر گرفته شده است. برای عامل pH، دو حالت واکنش با اضافه کردن اسید (معرف حالت ۱، pH=۲/۳) و بدون افزودن اسید (معرف حالت ۲) به محیط واکنش بررسی شده است. استفاده یا عدم استفاده از متانول برای متانول سازی پیش از واکنش، دو سطح مربوط به عامل حلال است که به ترتیب بیان گر حالت های (۱) و (۲) است. زمان انجام واکنش برای تمام نمونه ها در طراحی آزمایش، یکسان در نظر گرفته شده است. پس از انجام واکنش به منظور تکمیل و سپس اختتام واکنش های چگالش، نمونه ها به وسیله گرم خانه خلاء خشک و اختلاف وزنی آنها با مرحله خشک کردن پیشین به عنوان درصد وزنی اکسید گزارش شده است. در مرحله عمل آوری نهایی، به منظور فعال سازی گروه های SO₃H- در نواحی خوشه ای غشا و بررسی مقدار شسته شدن ذرات دوپه شده، نمونه ها در محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید به مدت ۱ h جوشانده شده و سپس به منظور حذف اسید اضافی به مدت ۱ h دیگر در آب جوشانده شدند. برای تعیین مقدار شسته شدن ذرات، از اختلاف وزنی آنها در مرحله پیش و پس از عمل آوری نهایی استفاده شده است.

برای تعیین مقدار جذب آب غشاها، از اختلاف وزنی آنها در شرایط

جدول ۱ - مشخصات شرایط آزمایش ها بر اساس طراحی عاملی کامل.

کد آزمایش	دما	pH	حلال
A1	۱	۱	۱
A2	۱	۱	۲
A3	۱	۲	۱
A4	۱	۲	۲
A5	۲	۱	۱
A6	۲	۱	۲
A7	۲	۲	۱
A8	۲	۲	۲

این رو، طرح دارای اصالت و نوآوری بارز و مشخصی است. هم چنین کارایی غشاها از نظر مقدار جذب آب، ظرفیت تبادل یونی (IEC) و دمای انتقال شیشه ای بررسی و مقایسه شده است. در نهایت با ساخت مجموعه الکتروود و غشا با استفاده از نمونه های غشای ساخته شده و به کارگیری آنها در پیل سوختی پلیمری، اثر افزودن SiO₂ به غشا روی منحنی ولتاژ - جریان، ارزیابی شده است.

تجربی

مواد

غشای استفاده شده در تهیه کامپوزیت ها، نفیان ۱۱۷ بوده که از شرکت Electrochem خریداری شده است. آلکوکسید فلزی تترائیل ارتوسیلیکات (TEOS) محصول شرکت Merck (>۹۹/۵٪) برای انجام عمل دوپه شدن غشا و سولفوریک اسید با خلوص ۹۸ درصد، نیتریک اسید با خلوص ۶۵ درصد و هیدروژن پروکسید ۳۳ درصد وزنی محصول شرکت Merck برای آماده سازی غشاها استفاده شده اند. هم چنین، کلیه حلال های مصرفی دارای خلوص آزمایشگاهی است و در کلیه مراحل از آب یون زدوده دو بار تقطیر شده استفاده شده است. در تهیه مجموعه الکتروود - غشا برای تعیین کارایی غشاها ساخته شده در پیل سوختی پلیمری از ورقه کربنی، (TORARY Carbon Paper, Electrochem Teflon treated, EC-TP1-060T) محصول شرکت Electrochem محلول یونومری ۵ درصد وزنی نفیان (EC-NS-05) محصول Electrochem و کاتالیزور پلاتین روی کربن ساخت شرکت Ruth (Pt/C, ۲۰٪) استفاده شده است.

دستگاه ها و روش ها

تعیین مشخصات غشاها

نمونه های غشایی در اندازه های ۲/۵ x ۲/۵ cm بریده شدند. به منظور خالص سازی و حذف هر نوع ناخالصی های آلی و معدنی در غشا، نمونه ها در محلول ۳ درصد وزنی هیدروژن پروکسید جوشانده و سپس از محلول برداشته شدند. در مرحله بعد، غشاها ابتدا در محلول ۵۰ درصد حجمی نیتریک اسید و در ادامه در محلول ۵۰ درصد حجمی سولفوریک اسید گرما داده شدند. سپس، نمونه ها به مدت ۱۲h در گرم خانه خلاء در دمای ۹۰°C گرما داده شدند. این مرحله به منظور تعیین درصد وزنی اکسیدهای فلزی دوپه شده در غشا با استفاده از مقایسه آنها با مرحله پس از واکنش انجام می شود. در ادامه برای دوپه کردن ذرات در غشا، نمونه ها در محلول پیش ماده که از ترکیب TEOS

نتایج کارکرد آن در پیل سوختی پلیمری با نمونه ساخته شده با نغیان خالص مقایسه شده است. بدین منظور، ابتدا نمونه غشا در محلول های مختلف عمل آوری می شود تا آلودگی های آلی و معدنی آنها از بین برود [۱۴]. سپس، غشا بین دو الکترود آند و کاتد با استفاده از روش پرس گرم در معرض فشار و گرما قرار می گیرد. مقدار بارگیری کاتالیزور پلاتین در هر دو الکترود برابر 4 mg/cm^2 است که با استفاده از روش امولسیون تفلون ساخته و به وسیله افشانه روی کاغذ کربنی لایه نشانی می شود. جزییات روش ساخت مجموعه الکترود - غشا در پژوهش پیشین نویسندگان این مقاله بیان شده است [۱۵]. برای تعیین کارایی الکترود - غشاهای ساخته شده، از سخت افزار پیل سوختی پلیمری (FC05-01SP) محصول شرکت ElectroChem با سطح الکترودهای 5 cm^2 استفاده شده است که به شکل جریان ماریپیچی همراه با گرم کن الکتریکی در دو طرف، دارای صفحات مسی آب کاری شده با طلاست. نمودار کلی فرایند در شکل ۱ ارائه شده است. در این فرایند از گازهای هیدروژن در آند و اکسیژن در کاتد به عنوان سوخت و اکسنده در مخزن های فشرده استفاده می شود. با استفاده از چهار عدد شیر سوزنی سرعت حجمی گازها طوری تنظیم می شوند که مقادیر زیاد آنها باعث شکستگی لوله های روتامتر نشود. اما، تنظیم دقیق سرعت حجمی به کمک دو کنترل کننده جریان جرمی (AALBORG, GFC 171) انجام می گیرد. مرطوب سازی گازهای ورودی از راه عبور آنها از مخزن آب یون زدوده انجام می شود. گازهای واکنش گر در حین عبور از لوله های ماریپیچی فلزی درون گرم کن ها، گرم می شوند. دمای پیل سوختی به وسیله کنترل کننده رقمی کنترل می شود. به منظور اندازه گیری جریان تولیدی پیل و ارزیابی رفتار ولتاژ جریان غشا، از مولتی متر استفاده می شود. برای ایجاد بار در مسیر جریان از یک رئوستا استفاده شده که به شکل متوالی با پیل بسته شده است. با رسم منحنی ولتاژ بر حسب چگالی جریان کارایی غشا ارزیابی می شود.

نتایج و بحث

بررسی شرایط بهینه واکنش

به منظور بررسی مقدار ماندگاری و استحکام پیوند بین شبکه پلیمری و اکسید فلز، بررسی های شسته شدن برای نمونه ها انجام گرفته است. پس از عمل آوری نهایی نمونه ها درصد عمده ای از اکسید فلز دوپه شده، در محلول حل می شود. بسیاری از پژوهش گران عمل آوری نهایی غشاها را در مطالعات خود مطرح نکرده یا اساساً این مرحله را انجام نداده اند. ولی

خشک و شرایط آب دار شدن کامل استفاده می شود. بدین منظور، ابتدا نمونه ها به مدت ۱ h در آب جوشانده شده و پس از حذف آب سطحی آنها به وسیله کاغذ صافی، نمونه ها وزن می شوند. سپس، برای به دست آوردن وزن خشک غشاها، نمونه ها در دمای 100°C به مدت ۴۸ h در گرم خانه گرما داده می شوند. درصد جذب آب نمونه ها از معادله (۱) به دست می آید:

$$\text{مقدار جذب آب غشا} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

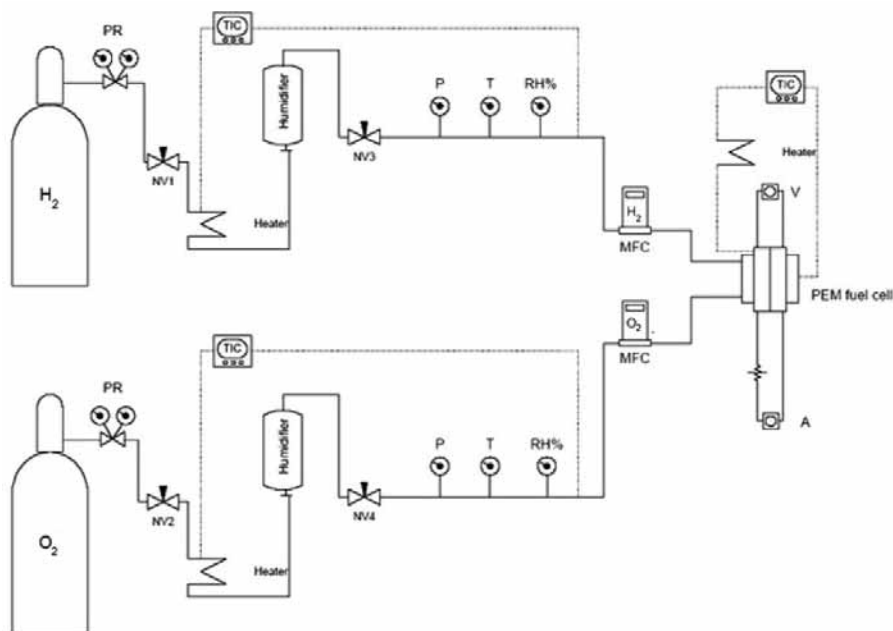
که W_{wet} وزن نمونه غشا پس از آب دار شدن و W_{dry} وزن همان نمونه پس از مرحله خشک کردن است. ظرفیت تبادل یونی (IEC) یک غشا تعیین کننده تعداد میلی اکی والان های یون ها در ۱g غشای خشک است. این پارامتر به وسیله روش تیتراکردن اندازه گیری می شود. بدین ترتیب که ابتدا نمونه های غشا در محلول ۱ مولار از NaCl به مدت ۱۲h در دمای 80°C غوطه ور می شوند. این امر به منظور جایگزینی یون های Na^+ به جای یون های H^+ در غشاست. سپس، غشاها از ظرف خارج شده و محلول باقی مانده به وسیله محلول 0.1 NaOH مولار تا رسیدن به نقطه خنثی شدن تیترا می شود. به منظور اطمینان از نتایج اندازه گیری، عمل تیتراکردن سه مرتبه تکرار می شود. اختلاف در داده ها کمتر از ۵ درصد مشاهده شده است. وزن خشک غشا و مقدار NaOH مصرفی برای محاسبه مقدار IEC به کار می رود. برای محاسبه مقدار IEC از معادله (۲) استفاده می شود:

$$\text{IEC} = \frac{MV_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} \quad (2)$$

دمای انتقال شیشه ای نمونه های غشا از روش گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، با دستگاه Netzsch-200 F3 مدل DSC-Maia-200 اندازه گیری شده است. آزمون ها طبق روش استاندارد ASTM D3418-08 انجام شده اند. سرعت گرمادهی $20^\circ\text{C}/\text{min}$ است. اندازه گیری در محیط نیتروژن انجام و سرعت حجمی نیتروژن $50 \text{ mL}/\text{min}$ در نظر گرفته شده است. پیش از انجام آزمایش کلیه نمونه ها در دمای 80°C به مدت ۵ h ساعت خشک شده اند.

ساخت مجموعه الکترود - غشا و آزمون پیل

به منظور بررسی اثر افزودن ذرات سیلیکا به غشای نغیان بر بهبود کارایی پیل سوختی پلیمری، نمونه مجموعه الکترود - غشا با استفاده از غشای کامپوزیتی نغیان- SiO_2 با مقدار دوپه شدن ۷ درصد وزنی ساخته شده و



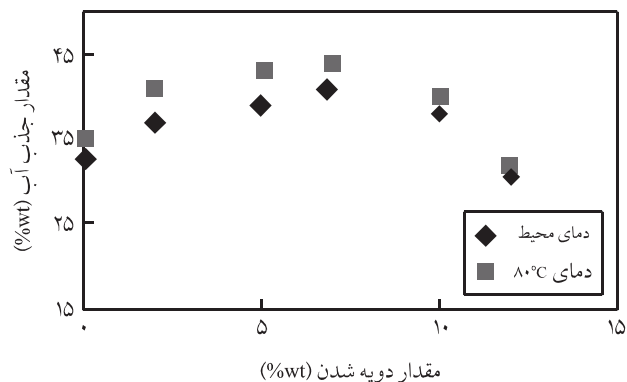
شکل ۱- نمودار جریان مجموعه آزمایشگاهی پیل سوختی.

شده و از این رو می تواند در زیاد شدن مقدار بارگیری پیش از عمل آوری مؤثر باشد. ولی، محیط اسیدی با افزایش سرعت واکنش باعث می شود که واکنش آب کافت و تولید ذرات در محل های خارج از خوشه های نفیان انجام گیرد. در این حالت، به راحتی در مرحله عمل آوری نهایی شسته می شوند. پس از تعیین شرایط بهینه واکنش با استفاده از طراحی آزمایش، به منظور بررسی آثار افزودن ذرات SiO_2 به غشای نفیان، نمونه های غشایی با درصدهای مختلف دوپه شدن، در شرایط بهینه

از آن جا که در کاربردهای واقعی پیل سوختی، غشا همواره در معرض آب قرار دارد، از این رو پایداری ذرات دوپه شده از اهمیت بسزایی برخوردار است. بنابراین، در انجام واکنش های آب کافت و چگالش آثار عوامل مؤثر بر واکنش با استفاده از طراحی آزمایش بررسی و شرایط واکنش برای حداقل کردن مقدار شسته شدن ذرات معین شده است. در **جدول ۲**، نتیجه اثر شرایط آب کافت بر مقدار باقی مانده ذرات SiO_2 گزارش شده است. برای تعیین مقدار حل شدن اکسید فلز، غشاها پس از مرحله عمل آوری نهایی، یک بار دیگر در گرم خانه خلاء قرار داده می شوند تا با مقایسه اختلاف وزنی غشاها درصد دوپه شدن نهایی و مقدار حل شدن ذرات معدنی محاسبه شود. بر اساس داده های **جدول ۲** شرایط بهینه واکنش برای آب کافت که در آن شسته شدن ذرات دوپه شده کمترین مقدار است، دمای 60°C ، بدون افزودن اسید و همراه با متورم سازی به دست می آید که مربوط به آزمایش A3 است. تمام نمونه ها برای تعیین مشخصات با شرایط واکنش آزمایش A3 تهیه شده اند. با قرارگیری ذرات معدنی در فضاهای بین خوشه های اسیدی نفیان، امکان شسته شدن آنها بسیار کاهش می یابد. از آن جا که متانول حلال خوبی برای غشاست، غوطه ور کردن غشاها در متانول با افزایش تورم غشاها باعث دسترسی راحت تر محلول پیش ماده به محل های انجام واکنش می شود. از طرفی، انجام واکنش در دمای بالا (60°C) به منظور ایجاد پیوند قوی بین ذرات معدنی و شبکه پلیمری، موثرتر از واکنش در دمای محیط است. محیط اسیدی باعث انجام سریع واکنش

جدول ۲- اثر شرایط واکنش بر مقدار باقی مانده ذرات SiO_2 .

کد آزمایش	مقدار دوپه شده SiO_2 پیش از عمل آوری نهایی (%)	مقدار دوپه شده SiO_2 پس از عمل آوری نهایی (%)	باقی مانده SiO_2 پس از عمل آوری نهایی (%)
A1	۱۰/۷	۷/۹	۷۴
A2	۹/۱	۵/۹	۶۵
A3	۸/۸	۸/۰	۹۱
A4	۸/۵	۵/۹	۶۹
A5	۹/۰	۵/۷	۶۳
A6	۸/۶	۵/۱	۵۹
A7	۸/۷	۵/۸	۶۷
A8	۸/۵	۵/۴	۶۳

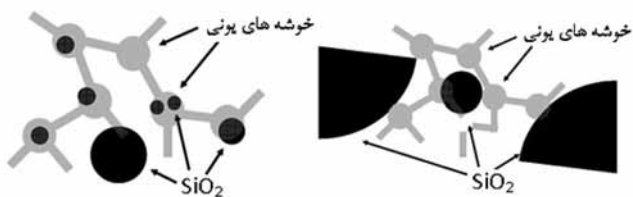


شکل ۲ - روند تغییرات جذب آب غشاهای ساخته شده با درصد دوپه شدن مختلف ذرات SiO_2 .

نمونه‌ها نسبت به نفیان اصلاح نشده می‌شود. نتایج مطالعات برخی پژوهش‌گران مؤید بهبود جذب آب با ورود ذرات آب دوست است [۱۸]. Tang و همکاران روند صعودی درصد جذب آب با مقدار درصد دوپه SiO_2 را در درصدهای کم دوپه شدن گزارش کرده‌اند [۱۹]. با توجه به خاصیت آب دوستی ذرات معدنی اسیدی SiO_2 دوپه کردن غشا با این ذرات باعث افزایش خاصیت آب دوستی غشای کامپوزیتی و جذب بیشتر آب در آن می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در درصدهای دوپه شدن زیادتر از مقدار آن برای بیشینه جذب آب، اندازه ذرات دوپه شده در غشای کامپوزیتی افزایش یافته و این امکان وجود دارد که اکسیدهای فلزی با پوشش مواضع اسیدی ($\text{SO}_3\text{-H}^+$) خوشه‌های یونی باعث کاهش در جذب آب شوند. افزون بر این با تجمع ذرات، سطح ویژه مؤثر آنها برای جذب آب کاهش می‌یابد و بنابراین افزایش بیشتر درصد دوپه شدن اثر مثبتی بر افزایش جذب آب نخواهد داشت.

ظرفیت تبادل یونی (IEC) یک غشا تعیین‌کننده تعداد میلی‌اکی والان‌های یون‌ها در ۱ گرم از غشای خشک است و بر حسب



شکل ۳ - تصویر خوشه‌های یونی به همراه ذرات معدنی در اندازه‌های مختلف: (الف) ذرات بزرگ که خوشه‌ها را پوشانده است و (ب) ذرات کوچک و داخل خوشه‌ها.

واکنش ساخته شدند و کارایی آنها از نظر مقدار جذب آب، ظرفیت تبادل پروتونی، دمای انتقال شیشه‌ای و کاربرد در پیل بررسی شده است. مشخصات نمونه‌های نهایی ساخته شده در جدول ۳ آورده شده است.

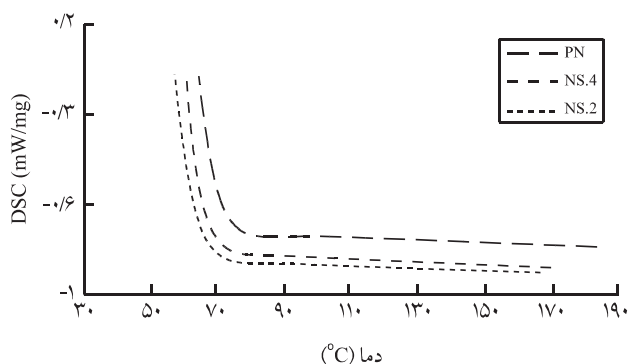
جذب آب و ظرفیت تبادل یونی

مقدار رطوبت غشا و ظرفیت پروتونی آن ارتباط نزدیکی با رسانش پروتونی و استحکام مکانیکی آن دارد. آب با اثری که روی ریزساختار غشا دارد، باعث ایجاد خوشه‌های یونی و تغییر اندازه کانال‌های مسیر رسانش پروتون می‌شود. از سوی دیگر، با افزایش مقدار ظرفیت پروتونی که در حقیقت معیاری از غلظت پروتون در غشاست، مقدار جذب آب نیز افزایش می‌یابد [۱۶]. غلظت پروتون در غشا تا حدی می‌تواند افزایش یابد، به نحوی که این افزایش باعث ضعف در استحکام مکانیکی غشا نشود. چرا که پروتون با غلظت زیاد در غشا به عنوان نرم‌کننده عمل می‌کند و از استحکام مکانیکی آن می‌کاهد [۱۷]. شکل ۲ مقدار جذب آب برای غشای اصلاح نشده نفیان و غشاهای دوپه شده با ذرات SiO_2 با درصدهای وزنی مختلف را در دو شرایط مرطوب‌سازی مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودار مشخص است، مقدار جذب آب برای نمونه‌های اصلاح شده دارای یک بیشینه مشخص است. این روند برای هر دو حالت شرایط مرطوب‌سازی اتفاق می‌افتد، با این تفاوت که در حالت مرطوب‌سازی در دمای بالا، مقدار تورم غشا نیز بیشتر می‌شود. چرا که در دمای بالا شبکه پلیمری نفیان بیشتر متورم می‌شود و قابلیت جذب آب بیشتری دارد. مقدار جذب آب تا مقادیر ۶-۸ درصد وزنی ذرات فلزی دارای روند صعودی است و سپس سیر نزولی پیدا می‌کند.

به هر حال، اطلاعات نمودارها بیان‌گر آن است که ورود ذرات آب دوست به شبکه پلیمری نفیان باعث افزایش مقدار جذب آب

جدول ۳ - مشخصات نمونه‌های غشایی ساخته شده.

مشخصات ظاهری	مقدار دوپه شدن (%wt)	زمان واکنش (min)	کد نمونه
بی‌رنگ، کاملاً انعطاف پذیر	-	-	PN
بی‌رنگ، انعطاف پذیر	۲	۱۵	NS.1
زرد، انعطاف پذیر	۵	۲۰	NS.2
زرد، انعطاف پذیر	۷	۳۰	NS.3
قهوه‌ای، شکننده	۱۰	۶۰	NS.4
قهوه‌ای، کاملاً شکننده	۱۲	۱۲۰	NS.5



شکل ۵ - منحنی های DSC برای نمونه های غشای نفیان اصلاح نشده (PN)، غشای کامپوزیتی نفیان - SiO₂ با ۵ درصد وزنی (NS.2) و غشای کامپوزیتی نفیان - SiO₂ با ۱۰ درصد وزنی (NS.4).

نیازی به بررسی روند تغییر شیب نمودارها نیست. در جدول ۴ مقادیر دمای انتقال شیشه ای برای نمونه های مورد نظر گزارش شده است. این اعداد از روی اطلاعات نمودارهای DSC که برای هر نمونه به وسیله نرم افزار دستگاه محاسبه شده، به دست آمده است. برای نفیان اصلاح نشده دمای انتقال شیشه ای ۹۷°C به دست آمده است. افزودن SiO₂ باعث افزایش دمای انتقال شیشه ای شدن نسبت به نفیان اصلاح نشده می شود. به طوری که دمای انتقال شیشه ای برای غشای کامپوزیتی نفیان-SiO₂ با مقدار دوپه شدن ۵ درصد وزنی (NS.2)، ۱۰۹°C و برای غشای کامپوزیتی نفیان - SiO₂ با مقدار دوپه شدن ۱۰ درصد (NS.4)، ۱۱۷°C به دست آمده است که به ترتیب ۱۲ و ۲۰°C بیشتر از مقدار آن برای نفیان خالص است.

از نظر کیفی، ناحیه انتقال شیشه ای را می توان به عنوان آغاز گسترده حرکت های مولکولی جهت یافته تفسیر کرد. در دمای انتقال شیشه ای، حرکت قطعه ای زنجیرهای پلیمر شروع می شود. عوامل مختلفی روی T_g پلیمرها اثر دارند که از آن جمله می توان به بلورینگی ماتریس پلیمری، وزن مولکولی، فشار، سرعت فرایند اندازه گیری و هم چنین نیروهای فیزیکی شامل پیوند هیدروژنی، نیروهای دوقطبی، نیروهای واندروالسی و نیروهای یونی اشاره کرد که روی حرکت های قطعه ای

جدول ۴ - دمای انتقال شیشه ای برای نمونه های بررسی شده.

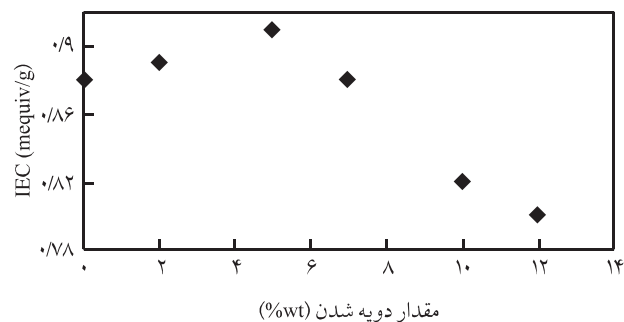
کد نمونه	مقدار دوپه شدن (%wt)	دمای انتقال شیشه ای، T _g (°C)
PN	-	۹۷
NS.2	۵	۱۰۹
SN.4	۱۰	۱۱۷

واحد mequiv/g بیان می شود. در شکل ۴ تغییرات ظرفیت تبادل پروتونی برای غشاهای نفیان-SiO₂ با درصد دوپه شدن مختلف گزارش شده است. اطلاعات نمودارها حاکی از آن است که روند تغییرات ظرفیت تبادل پروتونی برای غشاهای مشابه رفتار آنها در جذب آب است. با این تفاوت که مقادیر بیشینه برای ظرفیت تبادل پروتونی در مقادیر آن برای جذب آب، در اعداد کمتری اتفاق می افتد. افزایش ظرفیت تبادل پروتونی در غشا به دلیل دارا بودن خاصیت اسیدی ذرات دوپه شده انجام می گیرد [۲۰]. هم چنین، ذرات دوپه شده در غشا می تواند تعداد گروه های سولفونیک اسید جذب شده در مرحله عمل آوری را افزایش داده و با ازدیاد خاصیت اسیدی غشا باعث افزایش ظرفیت تبادل پروتونی شود. کاهش مقدار ظرفیت تبادل پروتونی با افزایش بیشتر درصد دوپه شدن می تواند در اثر پوشش مواضع اسیدی به وسیله ذرات با اندازه بزرگ تر و عدم امکان شرکت این گروه ها در مبادله پروتون انجام گیرد.

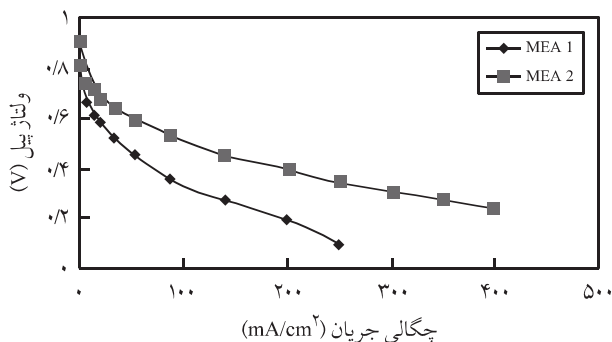
گرماسنجی پوشی تفاضلی (DSC)

یکی از مهم ترین مشخصه های غشای نفیان که برای کاربرد در دماهای بالا باید بهبود یابد، دمای انتقال شیشه ای غشاست. در بیش از دمای انتقال شیشه ای، غشا استحکام مکانیکی خود را به دلیل نرم شدن از دست می دهد و قابلیت تحمل تنش های وارد شده از طرف سخت افزار پیل را نخواهد داشت. از سوی دیگر، در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه ای، پدیده جمع شدگی در غشا رخ می دهد که باعث کاهش شدید در عملکرد پیل می شود.

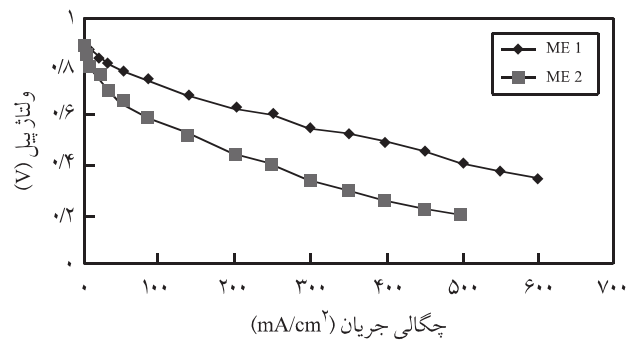
در شکل ۵، نتایج تعیین دمای انتقال شیشه ای برای نمونه های PN (نفیان اصلاح نشده)، NS.2 (غشای کامپوزیتی نفیان-SiO₂ با مقدار دوپه شدن ۵ درصد) و NS.4 (غشای کامپوزیتی نفیان-SiO₂ با مقدار دوپه شدن ۱۰ درصد) نشان داده شده است. محدوده دمای انتقال شیشه ای به وسیله دستگاه محاسبه شده و در اختیار قرار می گیرد و



شکل ۴ - نمودار تغییرات ظرفیت تبادل پروتونی غشاهای نفیان - SiO₂ با درصد دوپه شدن مختلف.



شکل ۷- منحنی قطبش MEAهای ساخته شده در دمای 110°C و فشار 0.75 atm .



شکل ۶- منحنی قطبش MEAهای ساخته شده در دمای 70°C و فشار 0.75 atm .

نمودار مربوط به کارایی MEAها در شرایط دمایی 110°C نشان داده شده است. افزایش دما باعث کاهش شدید رطوبت می شود و در نتیجه کارکرد غشای نفیان که برای رسانش، نیاز مبرم به رطوبت دارد، به شدت کاهش یافته و جریان اندکی از پیل حاصل می شود. افزون بر این، با گذشت زمان نسبتاً کمی از کارکرد پیل، امکان گرفتن جریان بیشتر از MEA.1 وجود ندارد. چرا که با توجه به بالاتر بودن دمای کارایی پیل از دمای شیشه ای شدن نفیان خالص، احتمالاً به دلیل نرم شدن و جمع شدگی غشا یا حتی پارگی آن، کارایی غشا مختل می شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش، غشای کامپوزیتی نفیان با اکسید فلز SiO_2 از روش سل - ژل با درصدهای مختلف از SiO_2 تهیه شده است. نتایج طراحی آزمایش نشان می دهد، متورم سازی غشا پیش از واکنش سل - ژل و دمای واکنش بیشترین اثر را بر ماندگاری ذرات دوپه شده دارد. نتایج تعیین مشخصات حاکی از آن است، افزودن ذرات SiO_2 باعث افزایش جذب آب و ظرفیت تبادل یونی نمونه های غشا می شود. هم چنین، ذرات سیلیکا با محدود کردن حرکات زنجیر، باعث افزایش دمای انتقال شیشه ای غشا می شوند. از نظر کارایی در مجموعه پیل سوختی، این نتیجه به دست می آید که افزودن ذرات SiO_2 در ماههای بالاتر بسیار مفید است. به طوری که در دمای 110°C و در چگالی جریان 200 mA/cm^2 بهبود کارایی دو برابر در ولتاژ پیل مشاهده می شود.

قدردانی

از سازمان انرژی های نو ایران به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی به عمل می آید.

زنجیرهای پلیمر اثر می گذارند.

سه نظریه عمده برای مشاهده پدیده انتقال شیشه ای در پلیمرها وجود دارد که عبارت است از:

- نظریه حجم آزاد،
- نظریه سینتیکی و
- نظریه ترمودینامیکی [۲۱].

دلیل افزایش دمای انتقال شیشه ای غشاهای کامپوزیتی را می توان به وسیله نظریه حجم آزاد بیان کرد. با ورود ذرات معدنی به شبکه پلیمری نفیان حجم های آزاد برای حرکت قطعه ای در زنجیر اصلی نفیان کاهش می یابد. در نتیجه، باعث محدود شدن حرکت های قطعه ای و در پی آن بالا رفتن دمای انتقال شیشه ای می شود. افزون بر این، در بخش شاخه های جانبی پلیمر و خوشه های اسیدی آویزان به زنجیر اصلی، برقراری پیوندهای متوسط یونی بین SiOH و گروه های اسید سولفونیک، باعث افزایش بلورینگی ماتریس پلیمری و در نتیجه افزایش دمای انتقال شیشه ای می شود.

کارایی پیل

در شکل ۶، منحنی قطبش مجموعه های الکترو د - غشای مربوط به نمونه های غشاهای مورد بررسی نشان داده شده است. این منحنی در دمای 70°C و فشار 0.75 atm به دست آمده است. در شرایط دمایی 70°C غشای نفیان اصلاح نشده (MEA.1) کارایی مطلوب تری نسبت به نمونه اصلاح شده با ۷ درصد وزنی از SiO_2 (MEA.2) نشان می دهد. به طوری که هر جریان مشخص منجر به ولتاژ زیادتر در پیل می شود. با توجه به این که از نظر دمایی، دمای 70°C به اندازه ای نیست که مشکلات مرطوب سازی و کاهش رطوبت در غشا نمود پیدا کند، بنابراین کارایی مطلوب تر غشای اصلاح نشده نفیان در این شرایط دمایی نسبت به نمونه اصلاح شده، منطقی به نظر می رسد. در شکل ۷،

مراجع

1. Xianguo L., *Principles of Fuel Cells*, Taylor and Francis, 2006.
2. O'Hayre R., *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley and Sons, 2005.
3. Larminie J. and Dicks A., *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley and Sons, 2000.
4. Barbir F. and Fomez T., Efficiency and Economics of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 891-901, 1996.
5. Jianlu Z., Zhong X., JiuJun Z., Yanghua T., and Chaojie S., High Temperature PEM Fuel Cell, *J. Power Sourc.*, **160**, 872-891, 2006.
6. Yang C. and Costamagna B., Approaches and Technical Challenges to High Temperature Operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sourc.*, **103**, 1-9, 2001.
7. Neburchilov V., Martin J., and Wang H., A Review of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Power Sourc.*, **169**, 221-238, 2007.
8. Zhang J. and Tang Y., PEM Fuel Cells Operated at 0% Relative Humidity in the Temperature Range of 23-120°C, *Electrochimica Acta*, **52**, 5095-5101, 2007.
9. Mauritz A., Organic-inorganic Hybrid Materials: Perfluorinated Ionomers as Sol-gel Polymerization Templates for Inorganic Alkoxides, *Mater. Sci. Eng.*, **27**, 121-133, 1998.
10. Renaud S. and Ameduri B., Functional Fluoropolymers for Fuel Cell Membranes, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 644-687, 2005.
11. Shao X., Yin G., Wang Z., and Gao Y., Proton Exchange Membrane Fuel Cell from Low Temperature to High Temperature: Material Challenges, *J. Power Source.*, **167**, 235-242, 2007.
12. Shao P.L. and Mauritz K., Perfluorosulfonate Ionomer/SiO₂-TiO₂ Nanocomposite via Polymer-In Situ Sol-Gel Chemistry: Sequential Alkoxide Procedure, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 873-882, 1996.
13. Klein L.C. and Daiko Y., Methods for Modifying Proton Exchange Membranes Using the Sol-Gel Process, *Polymer*, **46**, 4504-4509, 2005.
14. Jalani N.H., Dunn K., and Datta R., Synthesis and Characterization of Nafion-MO₂ (M = Zr, Si, Ti) Nanocomposite Membranes for Higher Temperature PEM Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, **51**, 553-560, 2005.
15. Amirinejad M., Rowshanzamir S., and Eikani M.H., Effects of Operating Parameters on Performance of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Power Sourc.*, **161**, 272-275, 2006.
16. Mistry M.K., Choudhury N.R., Dutta N.K., Knott R., Shi Z., and Holdcroft S., Novel Organic-inorganic Hybrids with Increased Water Retention for Elevated Temperature Proton Exchange Membrane Application, *Chem. Mater.*, **20**, 6857-6870, 2008.
17. Zhang T., Bocarsly A., and Greenbaum S., NMR Investigation of Water and Methanol Mobility in Nanocomposite Fuel Cell Membranes, *Ionics*, **14**, 243-248, 2008.
18. Shao Z.G., Joghee P., and Hsing I., Preparation and Characterization of Hybrid Nafion-silica Membrane Doped with Phosphotungstic Acid for High Temperature Operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Membr. Sci.*, **229**, 43-51, 2004.
19. Tang H.L. and Pan M., Synthesis and Characterization of a Self-Assembled Nafion/Silica Nanocomposite Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Phys. Chem.*, **112**, 11556-11568, 2008.
20. Gnana G., Kim A.R., Nahm K.S., and Elizabeth R., Nafion Membranes Modified with Silica Sulfuric Acid for the Elevated Temperature and Lower Humidity Operation of PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 9788-9794, 2009.
21. Peighambardoust S.J. and Pourabbas B., Preparation and Characterization of Nylon/PPy/MMT Composite of Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 697-705, 2007.