# تهیه و بررسی غشاهای پلی الکترولیت نانوکامپوزتی با استفاده از نانولوله­های کربن اصلاح شده برای کاربرد در پیل سوختی

# مهدی توحیدیان

# تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

mahdi.tohidian@aut.ac.ir

**چکیده**

در این پژوهش غشای پلی الکترولیت نانوکامپوزیتی بر پایه نفیون و نانولوله­های کربن اصلاح شده با گروه­های تبادلگر پروتون ایمیدازول (گروه بازی) و سولفونیک اسید (گروه اسیدی)، جهت کاربرد بعنوان یک غشای تبادلگر پروتون در ساختار پیل سوختی پلیمری تهیه شده و مورد بررسی قرار گرفت. غشای حاوی نانولوله­های اصلاح شده با گروه ایمیدازول، به علت تقویت مکانیسم گراتهاس و برهمکنش­های جاذب میان گروه­های ایمیدازول و گروه­های سولفونیک اسید در ساختار نفیون، بیشترین میزان هدایت پذیری پروتون و کمترین میزان عبورپذیری متانول را از خود نشان دادند. در مرحله دوم، ذرات اکسید آهن مغناطیسی بر روی نانولوله­های کربن بازنشانی شد تا امکان آرایش یافتگی این مواد تحت میدان مغناطیسی را فراهم آورد. با توجه به نتایج مرحله نخست، نانولوله­های مغناطیسی حاصل با گروه­های ایمیدازول اصلاح شد. مطابق مرحله قبل، ملاحظه شد که اعمال آرایش نانولوله­های کربن تحت میدان مغناطیسی، که آرایش نانوکانال­های انتقال دهنده پروتون را نیز به دنبال دارد، می­تواند همانند اثر اصلاح سطحی موجب افزایش هدایت پروتون و کاهش عبور پذیری هرچه بیشتر متانول شود. بنابراین به نظر می­رسد که غشای مذکور بتواند به عنوان جایگزین مناسبی برای نفیون خالص در پیل سوختی متانولی بکار گرفته شود.

**کلید واژگان**: پیل سوختی متانولی، غشای پلی الکترولیت، نفیون، ایمیدازول، هدایت پروتونی

**1- مقدمه:**

در سال­های اخیر، پیل­های سوختی با هدف تولید انرژی الکتریکی، به عنوان جایگزینی برای روش­های مبتنی بر سوخت­های فسیلی، مورد طرح و بررسی قرار گرفته­اند. پیل سوختی متانولی، به عنوان یکی از گونه­های مختلف پیل­های سوختی پلیمری مورد توجه است. قلب چنین ساختاری را یک غشای پلیمری تبادلگر یون تشکیل می دهد. بحث کلیدی در ایجاد ساختار مطلوب در ماتریس پلیمری جهت نیل به این هدف، توانایی ایجاد کانال­های نانومتری برای انتقال یون­ها (پروتون­ها) می­باشد که به طور اعم از طریق ایجاد جدایی فازی کنترل شده در مقیاس نانو قابل دستیابی است [1].

نفیون[[1]](#footnote-1) با دارابودن ساختار دوفازی آب دوست/ آب گریز، به عنوان مشهورترین غشای پلی الکترولیتِ مصرفی در پیل­های سوختی پلیمری شناخته می شود. وجود نانوکانال­های غنی از گروه­های سولفونیک اسید، امکان تبادل پروتون از طریق دو مکانیسم عمده فرآیند انتقالی و گراتهاس را فراهم می­آورد. به منظور اصلاح معایب نفیون، که شامل نفوذپذیری بالا نسبت به متانول، قیمت گزاف و همچنین کاهش هدایت پذیری پروتونی در دماهای بالاست، سعی شده است تا غشاهای تبادلگر پروتون جایگزین معرفی شود [2].

از آنجا که تبادل حداکثری پروتون و عبورپذیری حداقلی متانول (به عنوان سوخت) از میان غشای پلی الکترولیت مطلوب است، استفاده از پرکننده های مختلف مانند نانو سیلیکا، نانورس، زئولیت، مواد اسیدی مثل هتروپلی اسیدها و همچنین آلیاژ دو یا چند پلی­الکترولیت باهم، برای ساخت غشاهای هیبریدی جدید استفاده شده­اند. یکی از انواع غشاهای هیبریدی مهم غشاهای آلی- غیرآلی است. در چنین ساختارهایی حضور مواد غیر آلی خصوصا نانو فیلرها، از میزان عبور پذیری متانول، می­کاهد و پایداری غشا را بهبود می­بخشد [1]. در واقع، ذرات با قرارگیری در میان کانال­های آب دوست هادی پروتون، با تنگ­تر کردن مسیر عبور مولکول­های متانول و طولانی­تر کردن مسیر نفوذ از میزان عبور مولکول­های متانول می­کاهند و همزمان نیز، عبور کاتیون­های هیدرونیوم به عنوان حامل­های پروتون نیز مشکل­تر خواهد شد، که این پدیده از میزان قابلیت غشا در تبادل پروتون می­کاهد. بنابراین، افزودن نانوذرات به صورت موازی، هم عبورپذیری متانول و هم میزان هدایت پروتونی را تحت تاثیر قرار می­دهد. از این جهت اصلاح سطحی نانو ذرات موجود در ساختار می­تواند به حفظ و حتی ارتقا هرچه بیشتر تبادل پروتون منجر شود [3]. از سوی دیگر، برخی از پژوهش­ها در این زمینه، بر روی اصلاح ساختار نانوکانال­های تبادلگر پروتون از طریق آرایش­دهی آن­ها در جهت عرض غشا، به منظور دستیابی به مسیرهای هرچه مستقیم­تر، برای تبادل پروتون متمرکز شده­اند. برحسب مورد، این امر می­تواند از طریق اعمال تنش مکانیکی، میدان مغناطیسی و یا میدان الکتریکی بر غشای نانوکامپوزیتی محقق شود [4].

در این پژوهش، با مد نظر قرار دادن اهمیت ساختار نانوکانال­های انتقال دهنده پروتون، نخست، غشاهایی بر مبنای نانولوله­های کربن چند جداره اصلاح شده با گروه­های سولفونیک اسید (گروه اسیدی) و یا گروه­های ایمیدازول (گروه بازی) جهت بررسی اثر اصلاح سطحی و در ادامه، به منظور بررسی تاثیر آرایش ساختار نانوکانال­های انتقال دهنده پروتون در نفیون، غشاهای نانوکامپوزیتی شامل نفیون و نانولوله­های کربن مغناطیسی اصلاح شده با گروه­ تبادلگر پروتون مناسبتر، و البته آرایش یافته، تهیه شده و خواص این غشاها به عنوان پلی الکترولیت­های جدید برای کاربرد در پیل سوختی متانولی مورد بررسی قرار گرفت.

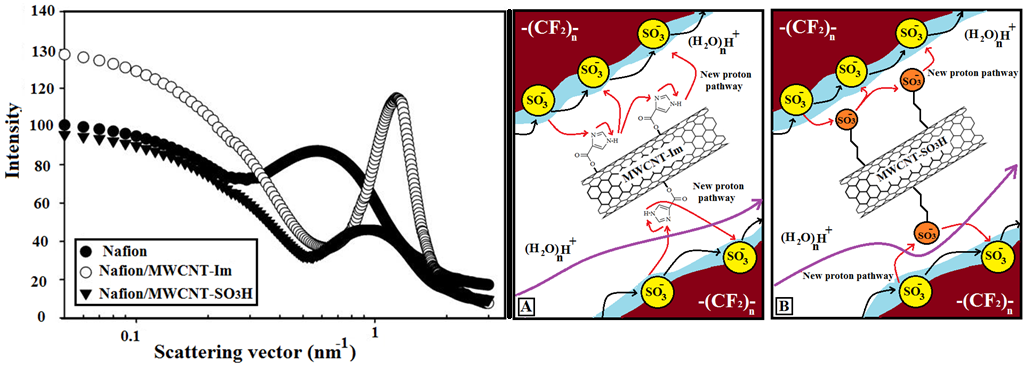
**2- بخش تجربی:**

در این پژوهش از 4- ایمیدازول کربوکسیلیک اسید[[2]](#footnote-2) برای پیوند زدن گروه ایمیدازول بر روی نانولوله­های چندجداره کربن (MWCNT-Im) و از پروپان سولتون[[3]](#footnote-3)، برای ایجاد گروه­های سولفونیک اسید بر روی نانولوله­های مذکور (MWCNT-SO3H)، استفاده شد. فرایند پیوند زدن این گروها از طربق گروه­های هیدروکسیل بر روی سطح نانولوله­های کربن تجاری(MWCNT-OH) انجام شد*. در* مرحله بعد، از سولفات آهن و تری کلرید آهن، جهت بازنشانی ذرات مغناطیسی Fe3O4 بر روی Mg-MWCNT-OH استفاده شد. در تمام این موارد، فرآیند اصلاح سطحی OH MWCNT-، در محیط حلال مناسب، ضمن استفاده از همزن مغناطیسی در دمایCº60، به مدت 12 ساعت و سپس همزن فراصوت، به مدت 30 دقیقه، در غلظت 1 درصد وزنی از MWCNT-OH صورت پذیرفت. دربخش بعد، نانولوله­های مغناطیسی شده نیز مانند مرحله قبل توسط گروه­های ایمیدازول تحت اصلاح سطحی قرار گرفتند (Mg-MWCNT-Im). جهت تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی در مرحله اولMWCNT-OH، MWCNT-Im و MWCNT-SO3H به میزان 5/0 درصد وزنی از وزن غشای نهایی ، به محلول 20 درصد وزنی از نفیون در آب و الکل اضافه شد. پس از توزیع نانولوله­های اصلاح شده در محلول نفیون، محلول حاصل توسط قالب ریزی محلول، قالب گیری شد، تا غشاهای نانوکامپوزیتی نفیونی، به ترتیب حاویِ نانولوله­های کربن اصلاح نشده (Nafion/MWCNT-OH) اصلاح شده با گروه­های ایمیدازول (Nafion/MWCNT-Im) و نانولوله­های کربن اصلاح شده با گروه­های سولفونیک اسید (Nafion/MWCNT-SO3H)، حاصل شود. در مرحله دوم، به همین روش نیز، طبق مراحل قبل، Mg-MWCNT-Im به میزان 2/0 درصد وزنی جهت تهیه غشای نانوکامپوزیتی با ساختار آرایش یافته (Nafion/Mg-MWCNT-Im-A)و حالت با آرایش اتفاقی (Nafion/Mg-MWCNT-Im-R) استفاده شد. جهت ایجاد آرایش یافتگی نانولوله­های مغناطیسی، فرآیند خشک شدن غشا تحت میدان مغناطیسی با شدت 3/0 تسلا صورت پذیرفت. در این فرآیند و پس از خشک شدن، غشاهای بدست آمده، جهت تثبیت ریزساختار، تحت فرآیند حرارتی (در دمایCº 120، به مدت 12 ساعت) قرار گرفتند. همچنین از غشای تجاری نفیون 117، جهت مقایسه استفاده شده است.

**3- نتايج و بحث:**

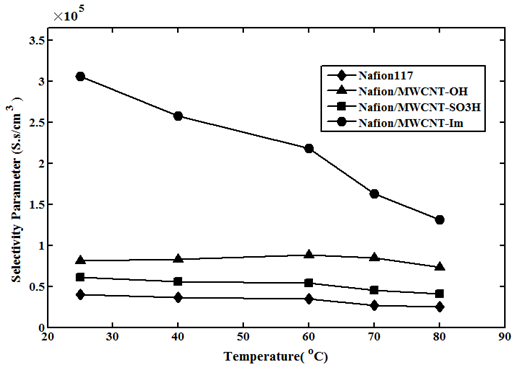
حسنی صدرابادی و همکاران [5]، گزارش کردند که در غشاهای پلی الکترولیت، نانو ساختارهای افزوده شده طویلتر(نسبت منظر بیشتر) هماهنگي بيشتری از نظر هندسي با نانوكانال­های یوني دارند و حضور آنها با كاستن از فضای آزاد كانال­ها درغشا، و همچنین كاهش قابليت جذب آب و عبورپذیری متانول مي­شود. لذا به نظر می­رسد با انتخاب نانولوله­های کربنی، نانوکانال­­های انتقال دهنده پروتون بتوانند حول آن­­ها شکل بگیرند. شکل1 نحوه شکل گیری نانوکانال­ها انتقال دهنده پروتون در غشاهای نانوکامپوزیتی مبتنی بر نفیون و نقش گروه­های اصلاح کننده سطحی نانولوله­های کربن در انتقال پروتون را نمایش می­دهد.

نتایج طیف SAXS نشان می­دهد که قطر نانوکانال­های انتقال دهنده پروتون از nm 42/11 در نفیون خالص متورم شده در آب، به ترتیب به nm 98/5 و nm 62 /6 در نمونه­های Nafion/MWCNT-Im و Nafion/MWCNT-SO3H تغییر یافته است. که این امر ناشی از برهمکنش بین دیواره نانوکانال­ها و سطح نانولوله­های کربن می­باشد. در این میان تاثیر گروه­های ایمیدازول بر کاهش قطر نانوکانال­ها بیشتر است که می­تواند ناشی از برهمکنش­های الکترواستاتیک آنها با گروه­های سولفونیک اسید موجود در دیواره نانوکانال­ها باشد. با در نظر گرفتن این مورد و همچنین با توجه به حضور گروه­های سولفونیک اسید و ایمیدازول بر روی سطح MWCNT-SO3H و MWCNT-Im ، امکان افزایش دانسیته گروه­های انتقال دهنده پروتون در ساختار غشا بوجود می­آید. بدین ترتیب انتظار می­رود حضور نانولوله­های کربنی اصلاح شده بتواند منجر به ارتقاء انتقال پروتون در غشا، نسبت به نمونه نفیون خالص و یا غشای حاوی نانولوله­های اصلاح نشده (MWCNT-OH) از طریق مکانیسم گراتهاس (دست به دست شدن پروتون­ها بین گروه­های تبادلگر پروتون) گردد [7].



**شکل1- ساختار نانوکانال­های انتقال دهنده پروتن در غشاهای نفیونی حاوی نانولوله­های کربن اصلاح شده (راست)، - نتايج حاصل از پراکنش اشعه ايکس در زاويه کم** (SAXS) **براي غشاهاي نانوکامپوزيتي حاوي نانولوله­های کربني اصلاح شده** (چپ)

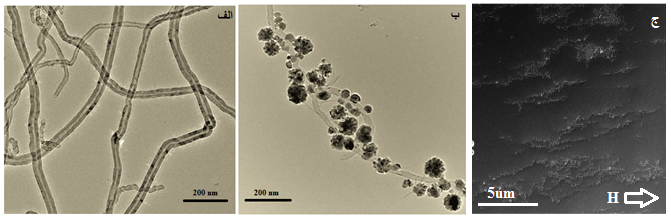
پارامتر انتخاب پذیری به صورت نسبت میزان هدایت پروتون (مطلوب) به عبورپذیری متانول (نامطلوب) تعریف می­شود. انتظار می­رود که غشاهای با پارامتر انتخاب پذیری بالاتر بتوانند منجر به عملکرد مطلوب­تر پیل سوختی و تولید دانسیته جریان الکتریکی بیشتری شوند. شکل 2، تاثیر حضور نانولوله­های اصلاح سطحی شده بر پارامتر انتخاب پذیری را نمایش می­دهد.



**شکل 2- میزان پارامتر انتخاب پذیری در غشاهای نفیون 117 و نانوکامپوزیت­های نفیونی حاوی نانولوله­های کربن اصلاح شده و اصلاح نشده**

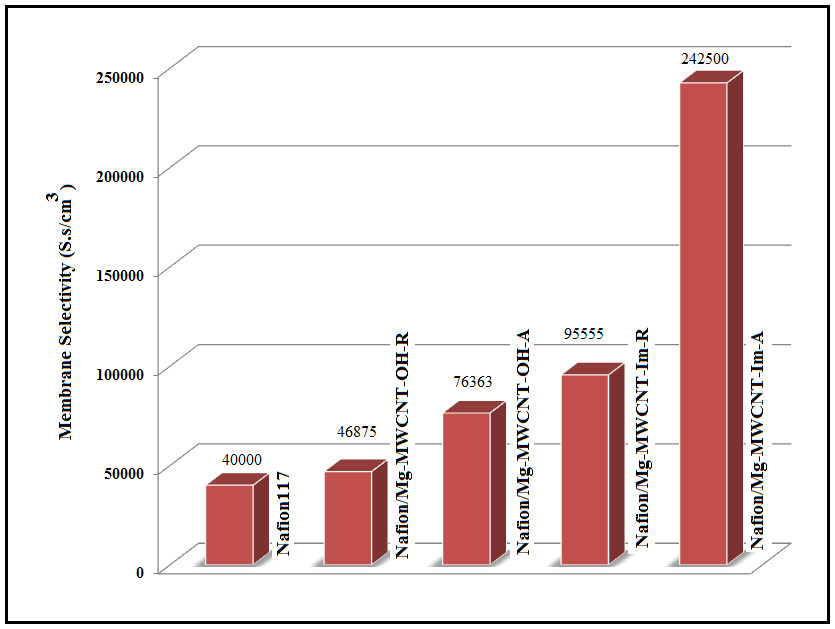
ملاحظه می­شود که غشاهای نانوکامپوزیتی پارامتر انتخاب­پذیری بیشتری نسبت به غشای نفیون خالص از خود نشان می­دهند. بالاتر بودن قابل توجه میزان این کمیت در غشای Nafion/MWCNT-Im نسبت به سایر غشاها، ناشی از بالا بودن میزان هدایت پروتون و پایین بودن جالب توجه میزان عبورپذیری متانول در این غشا است. این امر نشان می­دهد گروه­های ایمیدازول بعنوان یک گروه بازی، نقش پررنگ­تری جهت بهبود عملکرد غشای پلی الکترولیت دارد. بر همکنش­های قوی اسید - باز بین گروه­های ایمیدازول و گروه­های سولفونیک اسید ضمن تقویت مکانسیم گراتهاس و کاهش انرژی اکتیواسیون انتقال پروتون، میزان عبورپذیری متانول نیز بر اثر کاهش قطر نانوکانال­های تبادلگر پروتون نیز کاهش پیدا می­کند.

در قسمت بعد، با توجه به نقش گروه­های ایمیدازول در ارتقا خواص غشا، اثر آرایش یافتگی نانولوله­های کربن مغناطیسی شده بر خواص غشای نانوکامپوزیتی نیز مورد بررسی قرار گرفت. شکل 3 تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانولوله­های کربن مغناطیسی شده و نحوه­ی آرایش یافتگی آن­ها در غشا را نشان می­دهد. تصویر فوق نشان می­دهد که نانولوله­های اولیه کربنی دارای ساختاری کشیده و سطحی نسبتا صاف هستند که پس از نشاندن ذرات Fe3O4، نانولوله­هایی به صورت آنچه که در قسمت ب دیده می­شود، بدست می­آید.



**شکل3- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله­های کربن اولیه OH-MWCNT (الف) و نانولوله­های کربن مغناطیسی شده OH-MWCNT-Mg (ب)، غشای حاوی OH-MWCNT-Mg با ساختار آرایش یافته(ج).**

شکل 4 نیز میزان پارامتر انتخاب پذیری در غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله­های کربنی مغناطیسی اصلاح شده با گروه­های ایمیدازول و اصلاح نشده، در دو حالت با آرایش القا شده و آرایش اتفاقی در دمایC º 2۵ نشان می­دهد. نتایج حاصل از شکل فوق حاکی از آن است که اعمال اصلاح سطحی و یا آرایش نانولوله­های کربنی، به علت ایجاد مسیرهای مستقیم­تر، می­توانند موجب افزایش پارامتر انتخاب پذیری و کارایی غشا شوند. بدین ترتیب غشای نانوکامپوزیتی Nafion/Mg-MWCNT-Im-A که شامل نانولوله­های اصلاح شده و آرایش یافته است، بیشترین میزان پارامتر انتخاب پذیری (حدود 6 برابر نفیون خالص) را از خود نشان می­دهد. به همین جهت این غشا می­تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای غشای تجاری نفیون 117مطرح شود.

****

**شکل 4- پارامتر انتخاب پذیری در غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله­های کربنی مغناطیسی، با آرایش القا شده و آرایش اتفاقی**

**نتيجه‌گيری:**

اصلاح سطحی نانولوله­های کربنی با گروه­های تبادلگر پروتون و همچنین آرایش دهی آن­ها در ساختار غشای پلی الکترولیت نانوکامپوزیتی، می­تواند منجر به افزایش کارایی آن­ها برای کاربرد در پیل سوختی گردد.

**مراجع :**

1- Tohidian, M., Ghaffarian, S.R., Shakeri, S.E., Dashtimoghadam, E. and Hasani-Sadrabadi, M.M., 2013. Organically modified montmorillonite and chitosan–phosphotungstic acid complex nanocomposites as high performance membranes for fuel cell applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *17*(8), pp.2123-2137.

2- Haghighi, A.H., Tohidian, M., Ghaderian, A. and Shakeri, S.E., 2017. Polyelectrolyte nanocomposite membranes using surface modified nanosilica for fuel cell applications. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, *56*(6), pp.383-394.

3- Tohidian, M., Ghaffarian, S.R., Nouri, M., Jaafarnia, E. and Haghighi, A.H., 2015. Polyelectrolyte nanocomposite membranes using imidazole-functionalized nanosilica for fuel cell applications. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, *54*(1), pp.17-31.

4- Hasanabadi, N., Ghaffarian, S.R. and Hasani-Sadrabadi, M.M., 2013. Nafion-based magnetically aligned nanocomposite proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. Solid State Ionics, 232, pp.58-67.

5- Hasani-Sadrabadi MM. Tuning the Electrochemical Performance of Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs) Using Aligned 1D nanomaterials, Electrochemical Society Interface. (2015), 24 : 72.

1. Nafion [↑](#footnote-ref-1)
2. 4-Imidazolecarboxylic acid [↑](#footnote-ref-2)
3. 1,3-Propanesultone [↑](#footnote-ref-3)