



## تهیه و بررسی غشاهای پلی الکترولیت نانوکامپوزیتی 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 نانوکanal‌های 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.

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

### ۱- 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 می‌دهد. 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 [۱].

نفیون<sup>۱</sup> با دارابودن ساختار دوفازی آب دوست/ آب گریز، به عنوان مشهورترین غشای پلی الکترولیت مصرفی در پیل‌های سوختی پلیمری شناخته می‌شود. وجود نانوکanal‌های 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

<sup>۱</sup> Nafion



و همچنین کاهش هدایت پذیری پروتونی در دماهای بالاست، سعی شده است تا غشاهای تبادلگر پروتون جایگزین معرفی شود [۲].

از آنجا که تبادل حداکثری پروتون و عبورپذیری حداکثری متانول (به عنوان سوخت) از میان غشای پلی الکترولیت مطلوب است، استفاده از پرکننده های مختلف مانند نانو سیلیکا، نانورس، ژئولیت، مواد اسیدی مثل هتروپلی اسیدها و همچنین آلیاژ دو یا چند پلی الکترولیت باهم، برای ساخت غشاهای هیبریدی جدید استفاده شده اند. یکی از انواع غشاهای هیبریدی مهم غشاهای آلی-غیرآلی است. در چنین ساختارهایی حضور مواد غیر آلی خصوصاً نانو فیلرها، از میزان عبور پذیری متانول، می کاهد و پایداری غشا را بهبود می بخشد [۱]. در واقع، ذرات با قرارگیری در میان کانال های آب دوست هادی پروتون، با تنگ تر کردن مسیر عبور مولکول های متانول و طولانی تر کردن مسیر نفوذ از میزان عبور مولکول های متانول می کاهند و همزمان نیز، عبور کاتیون های هیدرونیوم به عنوان حامل های پروتون نیز مشکل تر خواهد شد، که این پدیده از میزان قابلیت غشا در تبادل پروتون می کاهد. بنابراین، افزودن نانوذرات به صورت موازی، هم عبورپذیری متانول و هم میزان هدایت پروتونی را تحت تاثیر قرار می دهد. از این جهت اصلاح سطحی نانو ذرات موجود در ساختار می تواند به حفظ و حتی ارتقا هرچه بیشتر تبادل پروتون منجر شود [۳]. از سوی دیگر، برخی از پژوهش ها در این زمینه، بر روی اصلاح ساختار نانوکanal های تبادلگر پروتون از طریق آرایش دهی آن ها در جهت عرض غشا، به منظور دستیابی به مسیرهای هرچه مستقیم تر، برای تبادل پروتون متمرکز شده اند. برحسب مورد، این امر می تواند از طریق اعمال تنش مکانیکی، میدان مغناطیسی و یا میدان الکتریکی بر غشای نانوکامپوزیتی محقق شود [۴].

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

## ۲- بخش تجربی:

در این پژوهش از ۴- ایمیدازول کربوکسیلیک اسید<sup>۲</sup> برای پیوند زدن گروه ایمیدازول بر روی نانولوله های چندجداره کربن (MWCNT-Im) و از پروپان سولتون<sup>۳</sup>، برای ایجاد گروه های سولفونیک اسید بر روی نانولوله های مذکور (MWCNT-SO<sub>3</sub>H) استفاده شد. فرایند پیوند زدن این گروه ها از طریق گروه های هیدروکسیل بر روی سطح نانولوله های کربن تجاری (MWCNT-OH) انجام شد. در مرحله بعد، از سولفات آهن و تری کلرید آهن، جهت بازنشانی ذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بر روی Mg-MWCNT-OH استفاده شد. در تمام این موارد، فرایند اصلاح سطحی MWCNT-OH، در محیط حلال مناسب، ضمن استفاده از همزن مغناطیسی در دمای ۶۰°C، به مدت ۱۲ ساعت و سپس همزن فراصوت، به مدت ۳۰ دقیقه، در غلظت ۱ درصد وزنی از MWCNT-OH صورت پذیرفت. دربخش بعد، نانولوله های مغناطیسی شده نیز مانند مرحله قبل توسط گروه های ایمیدازول تحت اصلاح سطحی قرار گرفتند (Mg-MWCNT-Im). جهت تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی در مرحله اول MWCNT-OH، MWCNT-Im و MWCNT-SO<sub>3</sub>H به میزان ۰/۵ درصد وزنی از وزن غشای نهایی، به محلول ۲۰ درصد وزنی از نفیون در آب و الکل اضافه شد. پس از توزیع نانولوله های اصلاح شده در محلول نفیون، محلول حاصل توسط قالب ریزی محلول، قالب گیری شد، تا غشاهای نانوکامپوزیتی نفیونی، به ترتیب حاوی نانولوله های کربن اصلاح نشده (Nafion/MWCNT-OH) اصلاح شده با گروه های ایمیدازول

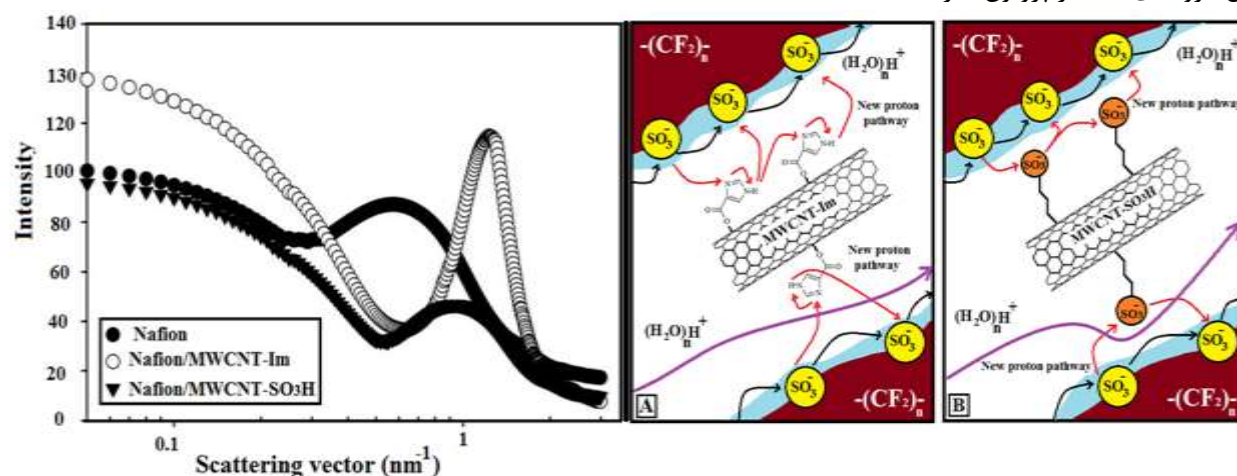
<sup>۲</sup> 4-Imidazolecarboxylic acid  
<sup>۳</sup> 1,3-Propanesultone



(Nafion/MWCNT-Im) و نانولوله‌های کربن اصلاح شده با گروه‌های سولفونیک اسید (Nafion/MWCNT-SO<sub>3</sub>H)، حاصل شود. در مرحله دوم، به همین روش نیز، طبق مراحل قبل، Mg-MWCNT-Im به میزان ۰/۲ 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 ۰/۳ تسلا صورت پذیرفت. در این فرآیند و پس از خشک شدن، غشاهای بدست آمده، جهت تثبیت ریزساختار، تحت فرآیند حرارتی (در دمای ۱۲۰ °C، به مدت ۱۲ ساعت) قرار گرفتند. همچنین از غشای تجاری نفیون ۱۱۷ جهت مقایسه استفاده شده است.

### ۳- نتایج و بحث:

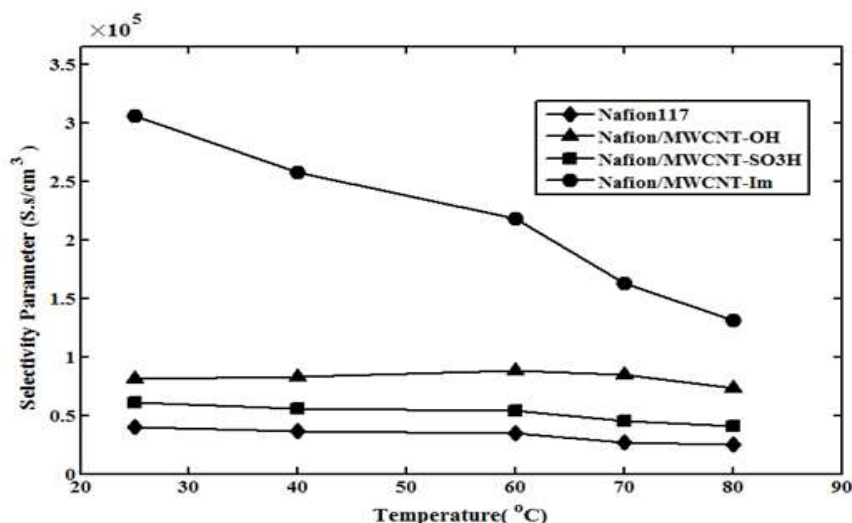
حسینی صدرابادی و همکاران [۵]، گزارش کردند که در غشاهای پلی الکترولیت، نانو ساختارهای افزوده شده طولیتر (نسبت منظر بیشتر) هماهنگی بیشتری از نظر هندسی با نانوکanal‌های یونی دارند و حضور آنها با کاستن از فضای آزاد kanal‌ها درغشا، و همچنین کاهش قابلیت جذب آب و عبورپذیری متانول می‌شود. لذا به نظر می‌رسد با انتخاب نانولوله‌های کربنی، نانوکanal‌های انتقال دهنده پروتون حول آن‌ها شکل بگیرند. شکل ۱ نحوه شکل گیری نانوکanal‌ها 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 نانوکanal‌های انتقال دهنده پروتون از ۱۱/۴۲ nm در نفیون خالص متورم شده در آب، به ترتیب به ۵/۹۸ nm و ۶/۶۲ nm در نمونه‌های Nafion/MWCNT-Im و Nafion/MWCNT-SO<sub>3</sub>H تغییر یافته است. که این امر ناشی از برهمکنش بین دیواره نانوکanal‌ها و سطح نانولوله‌های کربن می‌باشد. در این میان تاثیر گروه‌های ایمیدازول بر کاهش قطر نانوکanal‌ها بیشتر است که می‌تواند ناشی از برهمکنش‌های الکترواستاتیک آنها با گروه‌های سولفونیک اسید موجود در دیواره نانوکanal‌ها باشد. با در نظر گرفتن این مورد و همچنین با توجه به حضور گروه‌های سولفونیک اسید و ایمیدازول بر روی سطح MWCNT-SO<sub>3</sub>H 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 تبادله پروتون) گردد [۷].



شکل ۱- ساختار نانوکanal‌های انتقال دهنده پروتون در غشاهای نفیونی حاوی نانولوله‌های کربن اصلاح شده (راست)، - نتایج حاصل از پراکنش اشعه ایکس در زاویه کم (SAXS) برای غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده (چپ)



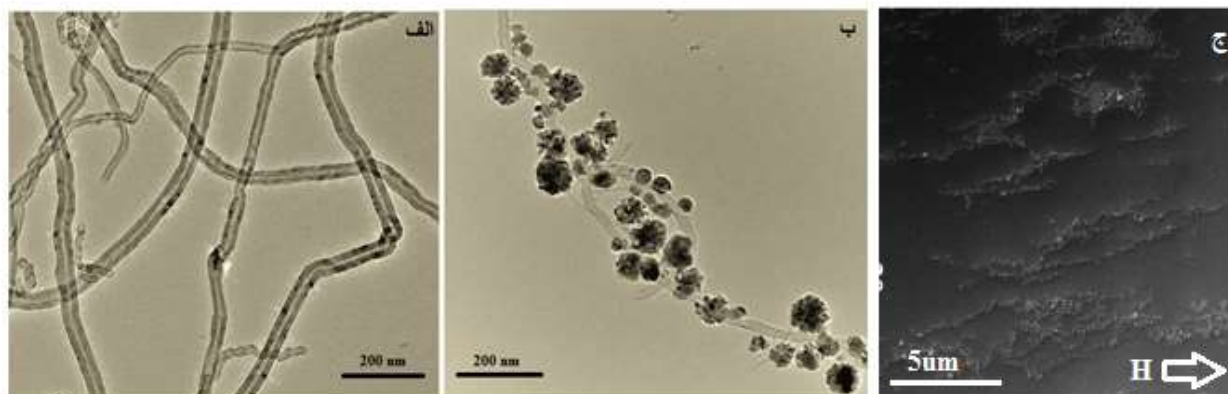
پارامتر انتخاب پذیری به صورت نسبت میزان هدایت پروتون (مطلوب) به عبورپذیری متانول (نامطلوب) تعریف می‌شود. انتظار می‌رود که غشاهای با پارامتر انتخاب پذیری بالاتر بتوانند منجر به عملکرد مطلوب‌تر پیل سوختی و تولید دانسیته جریان الکتریکی بیشتری شوند. شکل ۲، تاثیر حضور نانولوله‌های اصلاح سطحی شده بر پارامتر انتخاب پذیری را نمایش می‌دهد.



شکل ۲- میزان پارامتر انتخاب پذیری در غشاهای نفیون ۱۱۷ و نانوکامپوزیت‌های نفیونی حاوی نانولوله‌های کربن اصلاح شده و اصلاح نشده

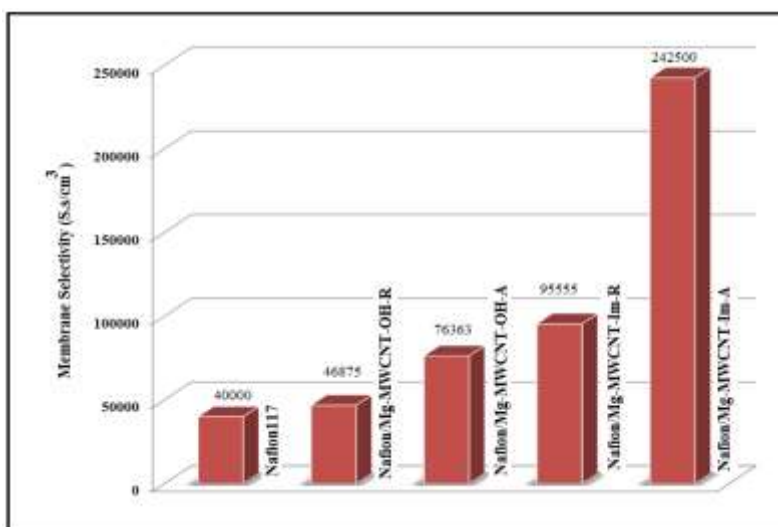
ملاحظه می‌شود که غشاهای نانوکامپوزیتی پارامتر انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به غشای نفیون خالص از خود نشان می‌دهند. بالاتر بودن قابل توجه میزان این کمیت در غشای Nafion/MWCNT-Im نسبت به سایر غشاهای، ناشی از بالا بودن میزان هدایت پروتون و پایین بودن جالب توجه میزان عبورپذیری متانول در این غشا است. این امر نشان 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 گراته‌ساز 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 ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانولوله‌های کربن مغناطیسی شده و نحوه آرایش یافتگی آن‌ها در غشا را نشان می‌دهد. تصویر فوق نشان می‌دهد که نانولوله‌های اولیه کربنی دارای ساختاری کشیده و سطحی نسبتاً صاف هستند که پس از نشان دادن ذرات  $Fe_3O_4$ ، نانولوله‌هایی به صورت آنچه که در قسمت ب دیده می‌شود، بدست می‌آید.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های کربن اولیه MWCNT-OH (الف) و نانولوله‌های کربن مغناطیسی شده Mg-MWCNT-OH (ب)، غشای حاوی Mg-MWCNT-OH با ساختار آرایش یافته (ج).

شکل ۴ 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 دمای  $25^{\circ}\text{C}$  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 ۶ برابر نفیون خالص) را از خود نشان می‌دهد. به همین جهت این غشا می‌تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای غشای تجاری نفیون ۱۱۷ مطرح شود.



شکل ۴- پارامتر انتخاب پذیری در غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی مغناطیسی، با آرایش القا شده و آرایش اتفاقی

#### نتیجه‌گیری:

اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی با گروه‌های تبادله 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.