

بررسی غشاهای نانوکامپوزیت آلی-معدنی برای کاربرد در پیل‌های سوختی غشاء تبادل یون

فهیمة حوری آباد صبور^{۱*}، ساسان رضانژاد^۱

^۱گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

چکیده

استفاده از غشاهای نانوکامپوزیت آلی-معدنی امکان ادغام خواص حرارتی و مکانیکی چارچوب معدنی با ویژگی واکنش پذیری، دی الکتریک، دوام، انعطاف پذیری و قابلیت فرایند پذیری پلیمر را فراهم می‌کند. فناوری پیل‌های سوختی غشاء تبادل یون با برخی مشکلات شامل مقدار آب، مسمویت با دی اکسید کربن، رفرمیت هیدروژن و عبور سوخت از عرض غشاء مواجه است. راهکارهایی برپایه نانوکامپوزیت‌های آلی-معدنی، شامل دوپ کردن ترکیبات معدنی هادی پروتون در غشاء تبادل پروتون، تهیه نانو کامپوزیت‌ها به روش سل-ژل، پیوند کووالانسی ترکیبات معدنی با زنجیره بسپاری و نانو کامپوزیت‌های غشاء تبادل پروتون پایه اسیدی ارائه شده است. در این مقاله، توسعه پیل‌های سوختی غشاء تبادل یون با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیت آلی-معدنی، تولید هیدروژن با محتوای کم مونوکسید کربن از اتانل با استفاده از روش رفرمینگ بخار و در حضور کاتالیست و تاثیر حضور CO در خوراک هیدروژن پیل و شرایط دستیابی به حداکثر چگالی توان خروجی بررسی شده است.

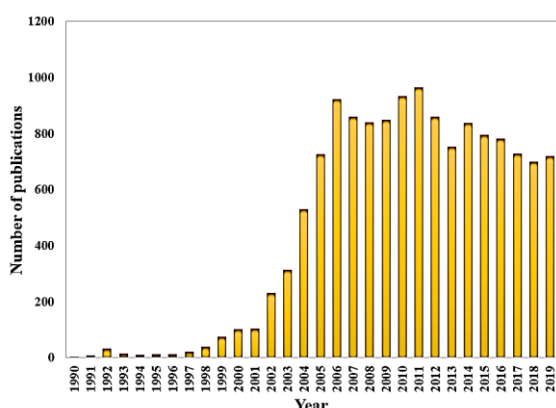
واژه‌های کلیدی: غشاء تبادل یون، نانوکامپوزیت آلی-معدنی، پیل سوختی

ایمیل نویسنده مسئول: f.saboor@uma.ac.ir

۱. مقدمه

پیل سوختی غشاء تبادل یون تجهیز برای تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی بواسطه واکنش‌های الکتروشیمیایی. در آند سوخت هیدروژن یا دیگر سوخت ها اکسید شده و پروتون و الکترون تولید می‌شود. پروتون‌ها از طریق الکترولیت منتقل شده و الکترون ها از طریق مدار خارجی الکتریسته تولید می‌کند. در سمت کاتد، الکترون‌ها و پروتون‌ها با هوا (اکسیژن) ترکیب شده و آب و انرژی تولید می‌شود. بنابراین، پیل سوختی درواقع فناوری دوستدار محیط زیست است چراکه هیچ گونه آلاینده ای در این فرایند تولید نمی‌شود [۱].

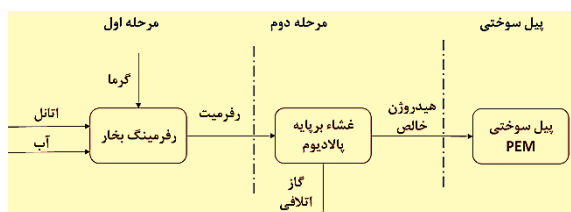
شکل ۱، تعداد انتشارات در زمینه پیل‌های سوختی غشاء تبادل یون را در بازه زمانی ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۹ نشان می‌دهد. با توجه به این روند مشخص است که بحث PEMFCs همچنان جزو موضوعات به روز برای تحقیق و توسعه پیل‌های سوختی است. انواع پیل سوختی را با توجه به مواردی از قبیل نوع سوخت و اکسیدکننده، نوع مبدل سوخت (مبدل خارجی یا داخلی)، نوع الکترولیت، دمای عملیاتی و غیره تقسیم‌بندی می‌کنند. رایج-ترین طبقه‌بندی پیل‌های سوختی بر مبنای نوع الکترولیت مورد استفاده بوده و شامل پیل‌های سوختی قلیایی، پیل‌های سوختی کربنات مذاب، پیل‌های سوختی اسید فسفریک، پیل‌های سوختی اکسید جامد، پیل‌های سوختی بسپاری و پیل‌های سوختی متانولی است. از نگاهی دیگر، طبقه‌بندی پیل‌های سوختی بر اساس دمایی است که پیل سوختی در آن کار می‌کند. بر این اساس پیل‌های سوختی به دو دسته کلی پیل سوختی دما بالا و پیل سوختی دما پایین تقسیم‌بندی می‌شوند [۲].



شکل ۱. تعداد انتشارات در زمینه PEM fuel cells در بازه زمانی ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۹ برگرفته از پایگاه داده Scopus.

۲. تولید هیدروژن از متانول برای کاربرد در پیل‌های سوختی غشاء تبادل یون

استفاده از هیدروژن در پیل‌های سوختی به عنوان یک فناوری پاک و کارآمد، در قرن ۲۱ پیشرفت‌های چشمگیری داشته است که این امر می‌تواند به دلیل توسعه فرایندهای تولید هیدروژن با محتوای مونوکسید کربن باشد. واکنش رفرمینگ بخار اتانل، ترکیبی تجدید پذیر حاصل از زیست توده، از اهمیت بالایی در توسعه فناوری پیل‌های سوختی متحرک غشاء تبادل یون برخوردار است. درواقع همراه کردن فرایند رفرمینگ اتانل با پیل سوختی تبادل یون منجر به چرخه حداقلی نشر کربن می‌شود، البته با در نظر گرفتن این مطلب که دی اکسید کربن تولیدی می‌تواند برای تولید اتانل مورد استفاده قرارگیرد [۳].



شکل ۲- شمائی از فرایند دومرحله ای تولید هیدروژن خالص [۱۱]

۳. پیل‌های سوختی غشا تبادل یون

پیل سوختی بر پایه غشا الکترولیت بسپاری در اوایل ۱۹۶۰ توسعه یافت. این سل‌ها بشدت گران با طول عمر کوتاه بودند چراکه اکسایش غشاهای هم‌بسپاری دی‌وینیل‌بنزن-پلی‌استایرن سولفونات انجام می‌شود. در ادامه غشاهای نفیونی توسط شرکت DuPont معرفی شد که بطور وسیع در مطالعات پیل‌های سوختی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. ویژگی‌های مهمی که برای تمام غشاهای تبادل یون باید در نظر گرفته شود: (۱) هدایت بالای پروتون (۲) هدایت الکتریکی پایین، (۳) تراوش پذیری کم سوخت و اکسیدکننده، (۴) انتقال کم آب بواسطه نفوذ و الکترو اسمز، (۵) پایداری در برابر هیدراسیون و محیط اکسیدی، (۶) پایداری مکانیکی خوب در هر دو حالت خشک و مرطوب، (۷) هزینه کم، (۸) قابلیت قرارگیری در مجموعه غشا-الکترو (MEA).

به دلیل سهم بالای جذب آب در غشا بحث پایداری مکانیکی و انتقال آب دو پارامتر کلیدی هستند. ابداع سیستم‌های انتقال پروتون با مقدار کم آب یا بدون آب بزرگترین چالش در زمینه غشاهای جدید است. بویژه در کاربرد اتومبیل وزارت نیروی ایالات متحده مشخصات ۱۲۰ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد را به عنوان شرایط عملیاتی و هدایت پروتون در حدود ۰/۱ s/cm ارائه کرده است. نوآوری غشاهای تبادل یون، بسپارهای بر پایه هیدروکربن‌های پرفلوئوره (نفیون) می‌باشد. این نوع از بسپارهای فلوروکربنی با دیگر انواعی که تا آن زمان سنتز شده، متفاوت بود بطوریکه برخلاف پایه تفلونی‌اش قابلیت برهمکنش با محیط اطراف را از خود نشان داد، دقیقاً برخلاف بسپارهای پرفلوئوره‌ای که به دلیل ماهیت خنثی مورد توجه هستند. به دلیل ساختار تفلونی پایداری طولانی مدت در محیط‌های اکسیدی و احیاء از خود نشان می‌دهد (بیش از ۶۰۰۰ ساعت). غشا نفیون کاملاً هیدراته (Nafion 117) هدایت پروتونی در حدود ۰/۱ s/cm و چگالی جریان ۰/۱۷۵۰ mA/cm² با افت ولتاژی در حدود ۱۵۰ میلی‌ولت از خود نشان می‌دهد [۱۲، ۱۳]. علاوه بر نفیون از بسپارهای دیگری چون پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF)، پلی‌اتر اترکتون (PEET)، پلی‌تترا‌فلورواتیلن (PTFE) استفاده شده است. مهمترین معایب غشاء نفیون عبارتند از: هدایت پایین، عملکرد ضعیف در رطوبت کم، خشک شدن در دماهای بالا (بالتر از ۹۰ درجه سانتیگراد) و تراوش بالای متانول. برای غلبه بر این معایب، انواع غشاهای نانوکامپوزیت نفیون با لایه‌های فلزی یا هیبریدهای آلی-معدنی ارائه شده است. مطالعات در راستای تهیه غشاهای آلیفاتیک/آروماتیک عامل دار شده بدون فلوئورین و ارزان

واکنش رفرمینگ بخار اتانل در یک راکتور کاتالیستی و با نسبت‌های استوکیومتری یک مول اتانل و ۳ مول آب انجام می‌شود. حاصل این واکنش تولید ۶ مول هیدروژن و ۲ مول دی‌اکسید کربن است. این واکنشی گرماگیر است و نیاز به اعمال انرژی خارجی برای انجام دارد. فراورده‌های جانبی و مواد میانی بواسطه واکنش‌های موازی بر سطح کاتالیست ندرتا تولید می‌شوند. بررسی نشان داده است که نوع و طراحی کاتالیست تاثیر بسیاری بر روی تولید حداکثری هیدروژن و دی‌اکسید کربن و حداقل کردن مقدار مونوکسید کربن در این فرایند دارد. بازده کم هیدروژن در این واکنش به دلیل رخداد واکنش‌های موازی و تولید محصولات جانبی گزارش شده است [۴]. واکنش‌های متعددی بواسطه شکستن پیوند کربن-کربن در اتانل می‌تواند رخ دهد، این واکنش‌ها نیاز به دماهای بالا در حدود ۶۲۳-۹۲۳ کلوین دارند [۵]. با این وجود به لحاظ ترمودینامیکی و با استفاده از کاتالیست‌های مناسب این واکنش می‌تواند در دماهای کمتر در حدود ۵۲۳ کلوین نیز رخ دهد. بطور کلی، دما، فشار، ترکیب درصد و شدت جریان واکنش دهنده‌ها متغیرهای تاثیرگذار بر عملکرد این واکنش کاتالیستی هستند. کاتالیست‌های مختلف منجر به تغییر مسیر واکنش می‌شود و کاتالیست به عنوان متغیر مستقیم این فرایند و ترکیب درصد کاتالیست (فاز فعال و پایه)، پیش ماده‌ها و روش تهیه آن به عنوان متغیرهای غیر مستقیم فرایند اما مهم درنظر گرفته می‌شوند. ارائه روش‌هایی برای خالص‌سازی رفرمیت و حذف مونوکسید کربن از آن برای تولید سوخت هیدروژن مصرفی در پیل‌های سوختی بسیار مورد بررسی قرار گرفته است [۴-۸]. واکنش‌هایی مانند جابجایی آب-گاز و متانوله شدن ازجمله فرایندهایی است که می‌توانند در کنار فرایند تولید هیدروژن و به منظور خالص سازی هیدروژن تولیدی مورد استفاده قرار گیرند [۹، ۱۰]. بطور مثال، فرایند دو مرحله ای شامل یک مرحله رفرمینگ بخار اتانل با کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و یک مرحله واکنش جابجایی آب-گاز با کاتالیست $\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ مورد بررسی قرار گرفته است. برای حداقل کردن مقدار مونوکسید کربن تولیدی، تنظیم دقیق نسبت آب/کربن در این سیستم دومرحله‌ای پیشنهاد شده است [۶]. راهکار دیگر برای افزایش خلوص هیدروژن تولیدی، استفاده از غشاهای کاتالیستی تراوا نسبت به هیدروژن در واکنش رفرمینگ متانول است [۷، ۸].

در شکل زیر شمائی از یک فرایند دو مرحله‌ای برای تولید هیدروژن با خلوص بسیار بالا برای کاربرد در پیل سوختی نشان داده شده است. در این مطالعه از غشاهای برپایه پالادیم جهت خالص سازی جریان خروجی فرایند رفرمینگ و جداسازی هیدروژن از باقیمانده گازها استفاده شده است [۱۱].

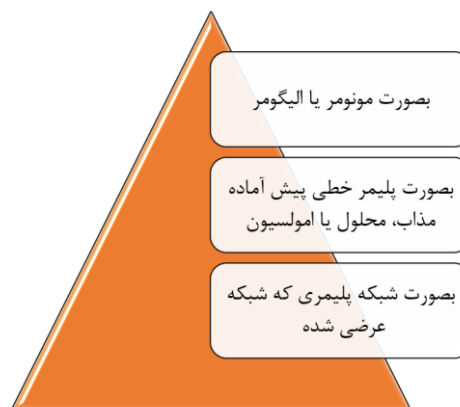
پیل سوختی متانولی در واقع نوعی پیل سوختی بسپاری است با این تفاوت که در این پیل سوختی ساختار الکترودها با پیل سوختی بسپاری تا حدی متفاوت است و متانول مایع به عنوان سوخت مصرف می شود. مشکل اصلی در مورد این پیل سوختی عبور متانول از غشاء بسپاری است به همین دلیل تحقیقات روی الکترولیت هایی که میزان عبوردهی کمتری دارند متمرکز شده است. در پیل سوختی متانولی یون هیدروژن (پروتون) حامل بار است. در آند متانول مایع با آب اکسید شده و دی اکسید کربن و یون هیدروژن تولید می کند. یون های هیدروژن از طریق الکترولیت و الکترون ها از طریق یک مدار خارجی که عامل ایجاد الکتریسته در سیستم است، به سمت کاتد حرکت می کنند. در کاتد یون های هیدروژن و الکترون ها با اکسیژن واکنش داده و آب تولید می شود که مقداری از این آب تولید شده جهت مصرف به سمت آند ارسال می شود. این پیل ها در محدوده دمایی ۵۰ تا ۱۲۰، آزمایش شده اند. این دمای کم کارکرد و عدم نیاز به مبدل سوخت، این پیل را نمونه خوبی برای کاربردهای کوچک و متوسط مثل تلفن های همراه و دیگر فراورده های مانند آن همچون مولد برق اتومبیل معرفی می کند. پیل های سوختی متانولی می تواند ۱۰ برابر باتری های پیشرفته انرژی الکتریکی در اختیار ما قرار دهند و نیاز به شارژ مجدد نخواهند داشت. فقط لازم است که کارتریج حاوی سوخت در این نوع پیل های سوختی تعویض شود. دمای پائین این پیل ها سبب می شود تا فرایند اکسایش متانول به یون هیدروژن و دی اکسید کربن نیاز به مقادیر بیشتری از کاتالیست و فعالیت بهتر آن داشته باشد و همین موضوع موجب گرانش شدن این پیل ها می شود. با توجه به اینکه متانول سمی است برخی شرکت ها به توسعه پیل های سوختی اتانولی نیز پرداخته اند. البته عملکرد پیل سوختی اتانولی نصف نوع متانولی است که انتظار می رود با ادامه تحقیقات کارایی آنها به هم نزدیک شود [۱۶، ۱۷].

۱-۳- عملکرد غشا تبادل یون

استفاده از غشاهای تبادل یون برای جدا کردن سوخت و اکسید کننده قلب تکنولوژی پیل های سوختی بشمار می رود. این غشاها به گونه ای هستند که تنها امکان عبور پروتون را فراهم نموده. در مقایسه با دیگر انواع پیل های سوختی ارزان و بازده بالا هستند. در دماهای پایین (۸۰ درجه سانتیگراد) عمل کرده و برای کاربردهای وسایل نقلیه و منازل مناسبند. با این وجود لزوم استفاده از سوخت خالص و استفاده از کاتالیست گرانشیم پلاتین از چالش های این نوع پیل سوختی بشمار می رود. پیل های سوختی غشا تبادل یونی را می توان به دو دسته پیل سوختی هیدروژنی و متانول مستقیم تقسیم نمود.

در فصل مشترک بین کاتالیست فلز پلاتین و الکترولیت، سوخت به پروتون و الکترون تبدیل می شود. تنها پروتون ها از عرض غشا عبور می کنند و الکترون ها از طریق یک مدار خارجی هدایت شده و پس از تبدیل انرژی به شکل مورد نظر به سمت کاتد

است. در واقع گروه های آروماتیک برای افزایش پایداری حرارتی هیدروکربن پایه بسپاری غشا است. از آنجائیکه مقدار بالای عامل دار کردن (برای افزایش تبادل یون) باعث تورم شدید غشا حتی در دماهای محیط می شود، غشاهایی با اتصالات عرضی (کووالانسی یا یونی یا پایه اسیدی) و غشاهای مخلوط شده با مواد معدنی مورد مطالعه قرار گرفته اند. چندین نوع بسپار پایه هیدروکربنی برای غشاهای تبادل یون استفاده شده است. بطور مثال بلاک هم بسپار سولفون شده بوتیلن- استایرن/استایرن-اتیلن و یا بسپارهای آروماتیک سولفون شده بر پایه PEEK, PI, PES, PBI. با این وجود برای رسیدن به مقادیر هدایت مناسب نیاز به افزایش مقدار سولفوناسیون است این امر باعث تورم قابل توجه غشا در اثر هیدراسیون می شود. نفوذ و عبور سوخت (متانول) از آند به کاتد باعث کاهش بازده ولتاژ و عملکرد پیل سوختی می شود. هر دو ویژگی هدایت پروتون و جذب آب غشا بسپاری تابع مقدار گروه های یونی آن است. این گروه ها اغلب اسید سولفونیک است. از طرفی چگالی بالای یون ها باعث تورم شدید غشا و کاهش پایداری مکانیکی و دوام غشا می شود. بنابراین مشاهده می شود که خصوصیات پایه غشاهای تبادل یون (ظرفیت تبادل یون، جذب آب و هدایت پروتون) باید بطور همزمان و در محیط واکنش بهینه شوند. در این بین نانوکامپوزیت های آلی- معدنی قابلیت بهبود این ویژگی و رفع نقائص را بخوبی دارند. روش های مختلفی برای سنتز نانو کامپوزیت های آلی- معدنی وجود دارد. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، ترکیبات آلی را می توان به سه صورت شامل پیش ماده (تکپار یا الیگومر)، بسپار خطی پیش آماده (بصورت مذاب، محلول یا امولسیون) و شبکه بسپاری که بصورت فیزیکی (بسپارهای خطی شبه کریستالی) یا شیمیایی (ترموست ها، الاستومرها) کراس لینک شده افزود.



شکل ۳- انواع روش های افزودن فاز آلی در غشاهای نانوکامپوزیت آلی- معدنی

ترکیب معدنی را نیز می توان بصورت پیش ماده (TEOS) یا نانوذرات آماده استفاده کرد. در صورت وجود پیش ماده آلی یا معدنی نیاز به انجام بسپارش آلی یا معدنی است [۱۴، ۱۵].

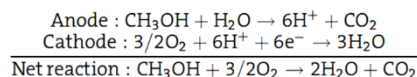
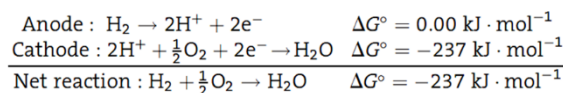
ماهیت آلی ساختار غشا است که آنها را تبدیل به عایق‌های الکتریکی می‌کند [۱۸].

ترکیب الکترود آند/غشا/الکترود کاتد اصطلاحاً به مجموعه غشا- الکترود یا MEA نامیده می‌شود. چگالی جریان تولیدی پیل از حدود ۰/۵ آمپر برای هر میلی‌گرم پلاتین تا میزان فعلی ۱۵ آمپر برای هر میلی‌گرم پلاتین افزایش یافته است. ضخامت غشا در هر مجموعه غشا- الکترود بسته به نوع غشای بکار رفته متغیر است. ضخامت لایه‌های کاتالیست، وابسته به مقدار پلاتین در هر الکترود می‌باشد. در یک لایه کاتالیست حاوی حدود ۰/۱۵ ضخامت لایه کاتالیست حدود ۱۰ میکرون یا به عبارتی کمتر از نصف ضخامت برگ کاغذ است. چنین مجموعه‌ای از غشا- الکترود با ضخامت کل حدود ۲۰۰ میکرون یا به عبارت دیگر ۰/۲ میلی‌متر قادر است بیش از نیم آمپر جریان در هر سانتی‌متر مربع با ولتاژ ۰/۷ ولت تولید کند [۱۹]. لایه‌های نفوذ گاز که یکی از آنها در مجاورت آند و دیگری در مجاورت کاتد قرار دارد، معمولاً از ورق متخلخل کربن و یا پارچه کربنی ساخته شده‌اند و ضخامتی بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرون دارند. این لایه‌ها باید از جنس موارد چون کربن گرافیتی ساخته شوند تا قادر به هدایت الکترون‌های خروجی از آند و ورودی به کاتد باشد. ماهیت متخلخل لایه نفوذ گاز ضامن سهولت نفوذ و جذب موثر هر گاز واکنش‌دهنده بر کاتالیست بکار رفته در مجموعه غشا- الکترود خواهد بود. واژه نفوذ به جریان یافتن مولکول‌های گاز از منطقه با غلظت بالا یا به عبارتی سمت خارجی لایه نفوذ گاز که در آنجا گاز درون مسیرهای تعبیه شده در صفحات دوقطبی در حال گذر است، به طرف منطقه غلظت کم یا همان سمت درونی لایه نفوذ گاز که در مجاورت لایه کاتالیست قرار دارد و گاز در آنجا در واکنش مصرف می‌شود، اشاره دارد. استفاده از مواد مناسب در ساخت لایه نفوذ گاز، رسیدن مقدار مناسب بخار آب از طرف الکترود آند به مجموعه غشا-الکترود را میسر می‌سازد تا غشا دائماً در حال اشباع باشد و همچنین امکان خروج آب تولید شده در کاتد را فراهم می‌آورد تا پیل دچار طغیان نشود. لایه-های نفوذ گاز اغلب با درصد مشخص تفلون در مقابل رطوبت حفاظت می‌شوند تا اطمینان حاصل شود که حداقل تعدادی از منافذ موجود دچار انسداد کامل در اثر آب گرفتگی نشوند [۲۰].

۳-۳- کنترل مقدار آب و حرارت در پیل سوختی غشا تبادل یون:

آب نقش مهمی در عملکرد پیل سوختی دارد. آب به عنوان واکنشگر سمت آند برای تولید پروتون، هیدراسیون غشا جهت افزایش انتقال پروتون به سمت کاتد و به عنوان محصول واکنش پروتون‌ها در سمت کاتد می‌باشد. جریان آب به سمت آند باعث ایجاد حالتی تحت عنوان "طغیان آب" می‌شود. بنابراین باید توازن بین هیدراسیون غشا و جلوگیری از ایجاد حالت طغیان ایجاد شود. فلاکس آب با فاکتور الکترواسمز تعیین می‌شود. این فاکتور معرف نسبت مولکول‌های آب عبوری به

می‌رسد. در سمت کاتد پروتون و الکترون با اکسیژن واکنش داده و آب تولید می‌شود. واکنش‌های شیمیایی در هر دو نوع پیل سوختی بصورت زیر است [۱۳].



ولتاژ سل از طریق تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش شیمیایی بدست می‌آید (رابطه زیر) که در آن n تعداد الکترون‌های واکنش، F ثابت فارادی و V ولتاژ سل برای تعادل ترمودینامیکی بدون وجود جریان است.

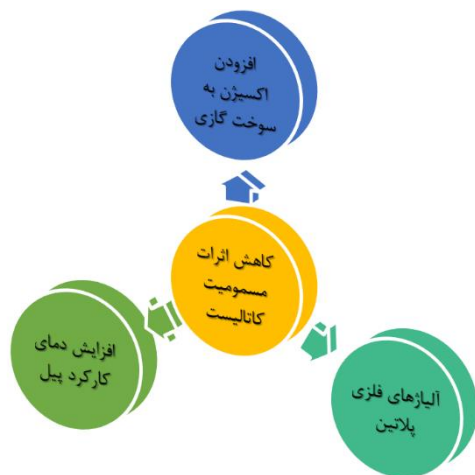
$$\Delta G = -nFV$$

۳-۲- اجزای پیل سوختی

پیل سوختی بسیاری جزو پیل‌های سوختی دما پایین است. با توجه به دمای پایین کارکرد این پیل باید در الکترودهای آن از کاتالیست‌هایی با کارایی بالا استفاده کرد. مهمترین کاتالیست مورد استفاده در این پیل پلاتین است. یکی از بهترین شیوه‌های کاهش مقدار کاتالیست پلاتین استفاده از یک لایه نازک از فلز کاتالیست با بیشترین مساحت ممکن است. الکترود به صورت متخلخل است تا امکان نفوذ گاز از طریق هر الکترود و رسیدن به سطح کاتالیست امکان‌پذیر شود. پلاتین و بستر کربن هادی مناسبی برای الکترون‌ها محسوب می‌شوند.

غشای هدایت‌کننده پروتون قلب یک پیل سوختی بسیاری است که باید دارای خصوصیات ازجمله ارزان قیمت و قابل دسترس باشد؛ حرارتی جزئی و کلی در آب نداشته باشد؛ نسبت به گازهای واکنش‌دهنده نفوذپذیر نباشد؛ در شرایط عملکرد پیل سوختی هدایت یونی مناسبی داشته باشد؛ تا دمای ۱۲۰ و حتی بالاتر پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی داشته باشد؛ در برابر اسیدها، رادیکال‌های آزاد و اکسیدکننده‌ها پایداری شیمیایی داشته باشد؛ در کاربری‌های صنایع حمل و نقل حداقل تا ۵۰۰۰ ساعت کارکرد مفید داشته باشد؛ مقاومت مکانیکی لازم و مناسب را دارا باشد. رایج‌ترین ماده بکار رفته به عنوان غشا بسیار از خانواده بسپارهای فلورینه با نام تجاری نفیون است. این بسپارها قادرند مقادیر آب زیادی جذب کنند که موجب افزایش هدایت یونی می‌شود. طول عمر کارکرد غشاهای نفیون بالا بوده و حدود ۵۰۰۰ ساعت است. غشای هادی پروتون دارای ضخامتی بین ۵۰ تا ۲۰۰ میکرون است. این ضخامت کم باید به عنوان جداکننده موثر گازهای واکنش‌دهنده در آند و کاتد عمل کند و به خوبی قادر باشد هیدروژن را از مواد اکسیدکننده جدا نگهدارد. لازم به ذکر است که غشای مذکور علیرغم قابلیت هدایت یونی از نظر الکتریکی رسانا نیست یعنی الکترون‌ها را از خود عبور نمی‌دهد. این امر ناشی از

محیط اکسیدی و پایداری حرارتی و مکانیکی در محدوده وسیع pH داشته باشد [۱۳].



شکل ۴- انواع روش‌های جلوگیری یا کاهش مسمومیت کاتالیست

۴. غشاهای تبادل یون آل-معدنی

مواد هیبریدی آل-معدنی انتخاب بسیار مناسبی برای استفاده در غشاهای تبادل یون هستند. در مواد هیبریدی، بخش‌های معدنی باعث ایجاد پایداری بالای مکانیکی و حرارتی شده و از طرفی فعالیت مغناطیسی و الکتریکی نیز به همراه داشته درحالیکه بخش‌های آل باعث ایجاد انعطاف، واکنش پذیری چند عاملی و ماشین کاری و فرایند پذیری در دماهای پایین می‌شود. همچنین، به دلیل اثرات سینرژیک ترکیب هیبریدی دارای خصوصیات بسیار بهتر از مواد به تنهایی است. مواد هیبریدی آل-معدنی را می‌توان به دو گروه دسته بندی کرد:

۱) هیبریدهایی با پیوند ضعیف (واندروالس، یونی یا هیدروژنی) بین فازهای آل و معدنی. بطور مثال مونومرهای آل حیس شده در ماتریس متخلخل، ذرات معدنی قرار گرفته در بسپارها، بسپارهای پر شده با ذرات معدنی به روش درجا، تشکیل همزمان شبکه آل و معدنی، رنگ‌های آل در ماتریس معدنی از جمله چنین هیبریدهایی هستند.

۲) هیبریدهایی با پیوندهای قوی کووالانسی یا یونی-کووالانسی مانند آلکوکسیدهای سیلیکونی که با ترکیبات آل بهبود یافته اند، شبکه های متوالی آل و معدنی، آلکوکسیلان هایی با چندین گروه عاملی، بسپارهای عامل‌دار شده با آلکوکسیلان‌ها و هیبریدهایی بر پایه شبکه‌های اکسید فلزات واسطه. روش‌های مختلفی برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها ارائه شده‌است که شامل اختلاط پیش‌ماده‌های معدنی (مونومر یا الیگومر) و ماتریس بسپار خطی یا شبکه‌ای. در صورت استفاده از پیش‌ماده مونومری، بسپارهای سیون و اتصال عرض بخش‌های آل و معدنی لازم است. در کل اختلاط، سل-ژل و بسپارهای سیون درجا روش‌های اصلی تهیه هستند.

پروتون عبوری است. این ضریب برای نفیون ۲/۵ است. رطوبت موثری برای سوخت و اکسید کننده لازم است. برای جلوگیری از طغیان آب از جریان گاز بالایی در سمت کاتد استفاده می‌شود. بحث دیگر تنظیم و کنترل حرارت در تجاری شدن این نوع پیل سوختی است. مقدار هدر رفت حرارتی در پیل سوختی وابسته به مقدار نیروی الکتریکی خروجی است. بطوریکه بازده انرژی پیل را تا ۵۰ درصد محدود می‌کند. پیل سوختی غشا تبادل یونی غالباً در دمای ۷۰-۸۰ درجه سانتیگراد کار می‌کنند تا مانع دهیدراسیون غشا شود. دماهای زیر ۶۰ درجه باعث تراکم آب و طغیان سمت الکترودها و افت ولتاژ می‌شود. تولید گرما در پیل سوختی غشا تبادل یونی شامل گرمای واکنش، واکنش های الکتروشیمیایی برگشت ناپذیر، مقاومت اهمی و کندانس شدن آب است. مقدار حرارت تولیدی در نوع متانول مستقیم بالاتر از غشا تبادل یونی است که به دلیل بازده انرژی کمتر آن است (۲۵-۳۰٪ در ۰/۰۳-۰/۰۴ ولت). در دماهای بالاتر سل واکنش اکسایش متانول افزایش می یابد و ریت عبور غرضی آن نیز زیاد می‌شود که باعث کاهش بازده سل سوختی و چگالی انرژی می‌شود [۱۳].

۳-۴ عبور عرضی سوخت، اکسایش و مسمومیت

مونوکسیدکربن

دو چالش روش در مورد پیل‌های سوختی متانول مستقیم و غشا تبادل یون وجود دارد:

۱) عبور عرضی متانول (10^{-6} mol/cm.s) و واکنش آن با پلاتین در سمت کاتد و کاهش بازده سل ($2100-50$ mA/cm²)
 ۲) فعالیت ضعیف کاتالیست آند و به دنبال آن افت بالای پتانسیل (۳۵۰ میلی ولت) در نوع متانول مستقیم در مقایسه با غشا تبادل یون (۶۰ میلی ولت). سینتیک آرام آند به دلیل عبور متانول باعث کاهش چگالی انرژی به مقدار ۳-۴ مرتبه در نوع متانول مستقیم نسبت به نوع غشا تبادل یونی می‌شود که با سوخت هیدروژن خالص کار می‌کند. فلزات مختلفی مورد ارزیابی قرار گرفته اند. وجود مونوکسید کربن در سوخت باعث مسمومیت کاتالیست پلاتین و مسدود کردن سایت های فعال واکنش می‌شود. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، سه روش برای کاهش اثرات مسمومیت ارائه شده است شامل استفاده از آلیاژهای فلزی پلاتین، افزایش دمای کارکرد پیل و افزودن اکسیژن به سوخت گازی.

اثرات مسمومیت وابسته به دما بوده و در دماهای بالاتر کمتر می‌شود. در پیل سوختی غشا تبادل یون برای جلوگیری از مسمومیت باید از هیدروژن خالص استفاده شود و برای نوع متانول مستقیم عملکرد در دمای بالا راهکار مناسبی است. علاوه بر موارد فوق عوامل دیگری چون دهیدراسیون غشا و کاهش هدایت و پایداری مکانیکی غشا بر عملکرد پیل سوختی تاثیر دارند. همچنین در شرایط اکسایش، رادیکال‌های آزاد (اکسیژن، هیدروکسید و پراکسید) به زنجیره‌های آلکیلی بسپار حمله کرده و منجر به کاهش گروه‌های عاملی و عملکرد غا می‌شود. بنابراین باید غشاهای پیل سوختی پایداری بالایی در

شدن مسیر عبور، بطور چشمگیری کاهش یابد. البته مقدار موفقیت این امر منوط به پخش مناسب لایه‌های سیلیکات است. سه حالت ممکن است ایجاد شود که شامل:

✓ میکروکامپوزیت‌ها، در این حالت لایه‌های سیلیکات توسط زنجیره‌های بسپاری اینترکلیت نشده‌اند.

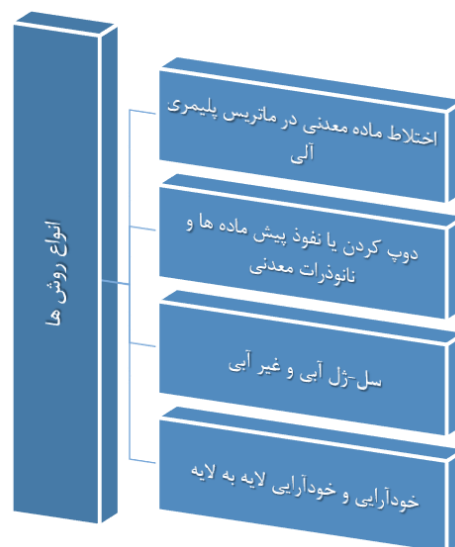
✓ نانوکامپوزیت‌های اینترکلیت شده، در این حالت الحاق زنجیره‌های بسپاری درون ساختار سیلیکات بصورت کریستالین و منظمی رخ می‌دهد، صرفنظر از نسبت بسپار/سیلیکات و با فواصل مرتب چند نانومتری است.

✓ نانوکامپوزیت‌های ورقه شده، در این حالت سیلیکات لایه‌ای منفرد در ماتریس بسپاری جدا شده با فواصل متوسطی که وابسته به مقدار بارگذاری سیلیکات لایه‌ای است [۱۲-۱۳، ۲۱-۲۲].

غشاهای بسپار/نانولوله کربنی: نانولوله کربنی دارای ساختار اتمی منحصربفرد، نسبت بالای طول به قطر و پایداری بسیار بالای مکانیکی است. نانولوله‌ها قابلیت بهبود ویژگی الکتریکی نانوکامپوزیت را نیز دارا هستند. در عین حال یکی از معایب نانولوله کربنی احتمال ایجاد شدن اتصال کوتاه است که توسط الکترولیتی که به لحاظ الکتریکی ایزوله نیست ایجاد می‌شود. دومین مشکل نانولوله شکل لوله‌ای آن است. برای پیل سوختی متانول مستقیم تراوش متانول از غشا مشکل اصلی است و شکل لوله‌ای در مقایسه با شکل صفحه‌ای کمتر مناسب است. بنابراین پخش موثر نانو لوله درون شبکه بسپار می‌تواند بطور موثری تراوش متانول را در عین حفظ پایداری غشا کاهش دهد. تهیه غشا کامپوزیت بسپار/نانولوله کربنی با پخش یکنواخت وابسته به پیوندهای قوی در فصل مشترک بین ترکیبات است. ساخت نانوکامپوزیتی بدون هیچگونه اثر منفی. آسیب به نانولوله کربنی هدف اصلی برای تهیه کامپوزیت‌های هادی است. تا کنون مطالعات برای تهیه نانوکامپوزیت‌هایی با مقدار نانو لوله بیش از ۵ درصد وزنی با مشکلاتی مواجه بوده است. به دلیل نیروهای واندروالس قوی، نانو لوله‌ها تمایل دارند که در کنار هم بصورت طناب یا توده و بسته بمانند. در نتیجه حلالیت پایین در حلال‌ها داشته و پخش ضعیفی در ماتریس بسپاری دارند [۲۳-۲۵].

هدایت بالای پروتون ازجمله مهمترین ویژگی‌های غشاهای تبادل نفیونی برای استفاده در پیل‌های سوختی است. چالش بزرگ در این زمینه ساخت غشایی با هدایت بالا و در شرایط خشک است. با افزایش رطوبت غشا هدایت پروتون نیز افزایش می‌یابد. با این وجود در حالت استفاده از غشا مرطوب، امکان طغیان در سمت کاتد و کاهش سرعت واکنش اکسایش و تورم غشا نفیونی بواسطه نیروهای کششی الکترواستاتیک (EODC) وجود دارد. ضریب درگ معیاری کمی برای اندازه‌گیری هیدراسیون غشا بوده و بصورت نسبت آب عبوری به پروتون عبوری تعریف می‌شود. مطالعات نشان داده که این ضریب مستقل از نوع غشا نفیونی و تابع مقدار آب است. بحث روز در زمینه پیل‌های سوختی، چگالی انرژی بالا و تخریب بسیار پایین است. راهکار پیشرو، ساخت غشاهایی با پایداری دمایی

در شکل ۵، انواع روش‌های بکاررفته شامل (۱) اختلاط ماده معدنی در ماتریس بسپاری آلی؛ (۲) دوپ کردن یا نفوذ پیش ماده‌ها و نانوذرات معدنی؛ (۳) روش سل-ژل آبی و غیر آبی و (۴) روش خودآرایی و خودآرایی لایه به لایه معرفی شده است.



شکل ۵- انواع روش‌های سنتز غشاهای تبادل یون آلی-معدنی

انواع غشاهای تبادل یون هیبرید آلی-معدنی مطالعه شامل الف) غشا نانو کامپوزیت تبادل یون بر پایه ترکیب آلی پرفلوئوره-ماده معدنی؛ ب) غشاهای تبادل یون نانوکامپوزیت ترکیب آلی جزئی فلوئوره شده- ترکیب معدنی و ج) غشاهای نانوکامپوزیت تبادل یون ترکیب آلی فلوئورینه نشده-ترکیب معدنی است. در این میان غشاهای نفیون-کلی و غشاهای نفیون-نانولوله کربنی بطور گسترده در زمینه پیل‌های سوختی تبادل یون مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

غشاهای بسپار-کلی: یکی از پرکاربردترین نانو مواد مورد استفاده در ساخت غشاهای نانو کامپوزیت سیلیکات لایه‌ای یا کلی است. در این میان مونت مورینولیت از جمله انواع کلی است که بسیار مورد بررسی قرار گرفته است. ویژگی هدایت الکترونیکی/یونی و تخریب زیستی غشاهای بسپاری با افزودن مقدار بسیار کمی از کلی بهبود قابل توجهی نشان می‌دهد. کلی غالباً به عنوان عامل هسته زایی برای بسپارهای شبه کریستال عمل می‌کند. با این وجود بسپارهای اینترکلیت شده با افزودن کلی بصورت آمورف می‌شوند. ترکیبات نانوحفره لایه‌ای به عنوان ساختار واسطه‌ای بین مواد لایه‌ای و ساختارهای نانوحفره کریستالین بشمار می‌روند. در این ترکیبات هر لایه شامل ساختاری متخلخل است که گالری‌های بین لایه‌ها محیطی برای اینترکلیشن، پیلارینگ و ورقه شدن را فراهم می‌نماید. سیلیکات‌های لایه‌ای با ساختاری سه بعدی میکرو متخلخل برای کاربردهای کاتالیزتی، جذب و تبادل یون قابل استفاده هستند. به دلیل نسبت طول به عرض بالای پرکن‌ها انتظار می‌رود تا عبور متانول از غشا نفیون، به دلیل طولانی

بالتر است. پارامترهای زیادی بر بازده پیل سوختی تاثیر دارند که در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶- پارامترهای موثر بر بازده پیل سوختی

۵. بحث و نتیجه گیری

غشاهای تبادل یون دما بالا برای کاربردهای صنعتی مانند پیل-های سوختی بسیار مهم هستند. غشاهای نانوکامپوزیت بر پایه نفیون گروه مهمی از این غشاهای تبادل یونی هستند. در این مقاله مروری اجمالی بر غشاهای نانو کامپوزیت تبادل یون و کاربرد آن‌ها در پیل سوختی انجام شد. انواع نانوپرکن‌ها و روش-های تهیه آن‌ها بر ویژگی حرارتی، مکانیکی، هدایت پروتون و تراوش متانول در غشاهای تبادل یون تاثیرگذار می باشد و برخی از این تغییرات در کامپوزیت‌های معمولی قابل حصول ناست. تفاوت ویژگی ترکیبات آلی و معدنی نظیر حلالیت و پایداری حرارتی، استفاده از روش‌های متداول سنتز را محدود کرده است. البته در تحقیقات اخیر روش های ساده برای تهیه غشاهای الکترولیت بسپاری نانو کامپوزیت ارائه شده است. اصلاح ساختار این غشاها را می‌توان به چند دسته عمده تقسیم کرد:

- ❖ بهبود مرطوب سازی غشاء
- ❖ کاهش درگ الکترو اسمزی و عبور عرضی سوخت از غشاء
- ❖ بهبود ویژگی مکانیکی و حرارتی بدون کاهش قابلیت عبور دهی پروتون
- ❖ بهبود هدایت پروتون از طریق افزودن ترکیبات جامد آلی هادی به ماتریس بسپار
- ❖ کاهش شدت خشک شدن غشاء تبادل پروتون و افزایش قابلیت حفظ رطوبت.

شناخت بهتر ارتباط میان مورفولوژی شبه کریستالی نفیون با ویژگی انتقالی، حرارتی و مکانیکی باعث ساخت غشاهایی با عملکرد بهتر خواهد شد. برقراری بالانس بین نسبت هدایت پروتون به تراوش متانول دارای اهمیت بالایی است. از سوی دیگر هدایت کم و عملکرد ضعیف غشاهای تبادل یون

پرفلوروسولفونه مانند نفیون در رطوبت کم و دمای بالامشکل اصلی صنعتی شدن پیل‌های سوختی تلقی شده و منجر به تلاش‌های زیادی جهت اصلاح غشاهای PFSA برای افزایش بازده آن‌ها گردیده است. سنتز نوع جدیدی از غشاهای تبادل یون بر اساس انتخاب بسپاری مناسب با گروه های عاملی مناسب جهت قرارگیری ترکیبات معدنی و تهیه غشاهای هیبریدی لازم به نظر می‌رسد. موانع فعلی غشاهای تبادل یون را می‌توان هدایت بالای پروتون در دمای بالا (مثلا ۱۲۰ درجه سانتیگراد و ۵۰٪ رطوبت) و پایداری و دوام بلند مدت تحت شرایط عملیاتی در پیل سوختی ذکر کرد. مواد عاملدار شده با اسید سولفونیک دارای محدودیت هدایت کم در شرایط خشک هستند براین اساس ساخت ترکیبی جدید و عاملدار برای کار در دماهای بالا ضروری بنظر می‌رسد.

تا کنون طراحی غشاهای تبادل یون جدید از طریق اصلاح نسبت بسپارهای آلیفاتیک/آروماتیک، انتخاب گروه عاملی مناسب و استفاده از پرکن‌های معدنی جهت رسیدن به ویژگی-هایی چون (۱) پایداری مکانیکی و ابعادی غشادر شرایط مرطوب و دمای متوسط (۸۰-۱۳۰ درجه سانتیگراد)، (۲) حفظ آب در دماهای بالا برای حفظ رطوبت و هدایت پروتون انجام شده است.

بطور کلی مشکلات موجود در توسعه غشاهای نانوکامپوزیت عبارتند از:

- تعیین پرکن معدنی مناسب و شرایط پخش آن برای بسپار مورد نظر
- بهینه سازی مقدار پرکن در ماتریس بسپاری
- تعیین روش سنتز و ریخته‌گری مناسب برای غشا تبادل یون
- بررسی دقیق برهمکنش پرکن/ماتریس بسپار و حلال. تمام این موارد تاثیر زیادی بر مورفولوژی، پایداری طولانی مدت و ویژگی الکتروشیمیایی کامپوزیت در پیل سوختی دارند. ازجمله زمینه‌های ممکن پژوهشی رسیدن به مقدار بالای گروه های عاملی برای هر دو بخش آلی و معدنی بدون متاثر کردن پایداری غشا است.

۶. مراجع

- [1] Flavio Colmati et al, Chapter 4: Production of Hydrogen and their Use in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Murat Eyvaz, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.76663, (2018).
- [2] Sforca ML, Yoshida IVP, Nunes SP, J Membr Sci, 159:197-207, (1999).
- [3] Alonso CG et al., International Journal of Hydrogen Energy, 34, 3333-3341, (2009).
- [4] Furtado AC et al., International Journal of Hydrogen Energy, 34, 7189-7196, (2009).
- [5] Li D et al., Chemical Reviews, 116, 11529-11653, (2016).

- [6] Chen C et al., Journal of Cleaner Production, 162, 1430-1441, (2017).
- [7] Viviente JL at al., International Journal of Hydrogen Energy, 42, 13970-13987, (2017).
- [8] Serra M et al., International Journal of Hydrogen Energy, 42, 1949-196, (2017).
- [9] Rosseti I et al., Chemical Engineering Journal, 281, 1024-1035, (2015).
- [10] Rosseti I et al., Chemical Engineering Journal, 281, 1036-1044, (2015).
- [11] Koch R et al., International Journal of Hydrogen Energy, 38, 5605-5615, (2013).
- [12] Nonhlanhla Cele et al., Macromol. Mater. Eng., 294, 719-738, (2009).
- [13] Bijay P et al., Progress in Polymer Science 36, 945-979, (2011).
- [14] Yongfeng Liu et al., Journal of Power Sources, 311, 91-102, (2016).
- [15] Tomoya Higashihara et al., Polymer, 50, 5341-5357, (2009).
- [16] Zhangxun Xia et al., Nano Energy, 65, 104048, (2019).
- [17] Meng Wang et al., Chinese Journal of Catalysis, 37, 1037-1048, (2016).
- [18] Dong-haoYe, et al., Journal of Power Sources, 231, 285-292, (2013).
- [19] Lei Xing et al., Energy, 177, 445-464, (2019).
- [20] Cheng Wang et al., Energies, 9, 603, (2016); doi:10.3390/en9080603.
- [21] Deuk Ju Kim et al., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 36-52, (2015).
- [22] Moumita Kotal et al., Progress in Polymer Science, 51, 127-187, (2015).
- [23] Mohammad BagherKarimi et al., International Journal of Hydrogen Energy, 44, 28919-28938, (2019).
- [24] Harshad Lade et al., International Journal of Hydrogen Energy, 42, 1063-1074, (2017).
- [25] Bashida V.Basheer at al., Nano-Structures & Nano-Objects, 22, 100429, (2020).