

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پژوهشگاه صنعت نفت



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک
گروه : فیزیک حالت جامد

سنتز غشاء پلیمر - ژئولیت و بررسی کاربردهای آن در پیل های سوختی

دانشجو : فرناز قاسمی

اساتید راهنما :

دکتر حمید هراتی زاده
دکتر فتح الله صالحی راد

استاد مشاور
دکتر احمد بابا نعلبندی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

ماه و سال انتشار: آذر ۱۳۸۷

تقدیم به مادر، پدر و برادر عزیزم

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مسئولین محترم پژوهشگاه صنعت نفت که امکانات مورد نیاز را در اختیار این پروژه قرار داده اند، کمال تشکر را دارم.

از اساتید راهنما آقایان دکتر حمید هراتی زاده، دکتر فتح الله صالحی راد و استاد مشاور آقای دکتر احمد بابا نعلبندی که همواره در طول این پروژه من را یاری کردند تشکر و قدردانی می نمایم.

از آنجا که این پروژه با همکاری واحدهای کاتالیست، پلیمر و بازدارنده ها در پژوهشگاه صنعت نفت انجام گرفته است، لذا از کلیه کارکنان این واحدها تشکر می کنم.

چکیده

پیل های سوختی متانولی، به دلیل مزایایی مانند طراحی ساده، کاربردهای بسیاری از جمله در وسایل الکترونی قابل حمل و تولید انرژی پیدا کرده اند. غشاء های پلیمری همانند نفیون، به دلیل پایداری گرمایی شیمیایی خوب و رسانایی پروتون بالا به طور معمول و به طور گسترده در پیل های سوختی متانولی استفاده می شود. ولی عبوردهی متانول بالا در این گونه پیل ها از معایب این نوع غشاء ها است. یکی از راهها برای کاهش عبوردهی متانول از غشاء، وارد کردن موادی چون زئولیت است. زئولیت به علت خواص جذبی خاص و پایداری گرمایی و شیمیایی بالا کاندید خوب در غشاء مبادله پروتون، هستند.

در این کار تحقیقاتی غشاء کامپوزیتی بر پایه زئولیت A و نفیون ۱۱۷، برای پیل های سوختی متانولی با استفاده از روش قالب گیری مخلوط ساخته شده است. سطح خارجی زئولیت A برای بهبود پیوند مرزی ما بین بلورهای زئولیت و آیونومر نفیون، اصلاح شده است. نمونه زئولیت اصلاح شده با استفاده از فن طیف سنجی زیر قرمز بررسی شده است. همچنین برای افزایش قدرت اسیدیته زئولیت، آن را به فرم H^+ در آوردیم. با وارد کردن زئولیت A عامل دار شده، عبوردهی متانول می تواند تا ۶۹٪ کاهش یابد. اثر دما بر روی عبوردهی متانول از غشاء های ساخته شده، مورد بررسی قرار گرفته است. طیف نگاری امپدانسی برای مطالعه رسانایی پروتون غشاء های ساخته شده، به کار گرفته شد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که، رسانایی پروتون این غشاء ها در توافق با کارهای گزارش شده است. همان طور که گفته خواهد شد پیل سوختی DMFC از غشاء پلیمر الکترولیت استفاده می کند. به این ترتیب، ساخت این غشاء ها و بررسی عملکرد آنها از اهمیت ویژه ای در تحقیقات پیل سوختی برخوردار است و این کار تحقیقاتی هم بر همین موضوع متمرکز است. ساخت غشاء نفیون و غشاء نفیون - زئولیت و اندازه گیری عبوردهی متانول و رسانایی پروتون در این غشاء ها از جمله کارهای صورت گرفته در این تحقیق است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول غشاء های پیل های سوختی
۲	۱-۱ مقدمه ای بر پیل های سوختی
۵	۲-۱ انواع پیل های سوختی
۶	۱-۲-۱ پیل های سوختی متانولی (DMFC)
۸	۱-۲-۱-۱ مشکلات اساسی پیل سوختی متانولی
۹	۳-۱ تاریخچه غشاء
۱۱	۱-۳-۱ تعریف غشاء
۱۱	۲-۳-۱ انواع غشاء
۱۲	۱-۲-۳-۱ غشاء های ریز تخلخل
۱۳	۲-۲-۳-۱ غشاء های متراکم نامتخلخل
۱۳	۳-۲-۳-۱ غشاء های باردار شده الکتریکی
۱۴	۴-۲-۳-۱ غشاء های ناهمسانگرد
۱۴	۵-۲-۳-۱ غشاء های مایع، فلزی و سرامیکی
۱۵	۳-۳-۱ نیروهای محرکه غشایی
۱۷	۴-۱ غشاء های پیل سوختی

۲۱	۱-۴-۱ خواص مطلوب یک غشاء برای پیل سوختی
۲۳	۱-۴-۲ انواع مواد غشاء
۲۴	۱-۵-۵ غشاء های پر فلئورینه شده
۲۷	۱-۵-۱ اصلاح غشاء نفیون
۲۷	۱-۵-۲ محدودیت های غشاء نفیون
۲۹	۱-۵-۳ غشاء های ترکیبی نفیون-معدنی
۳۰	۱-۶-۶ ژئولیت ها
۳۱	۱-۶-۱ ژئولیت به عنوان غربال مولکولی
۳۱	۱-۶-۲ ژئولیت A
۳۳	فصل دوم بخش تجربی
۳۴	۲-۱-۱ تهیه HA از نانو ژئولیت NaA
۳۵	۲-۱-۱-۱ شرح آزمایش
۳۶	۲-۲-۲ عامل دار کردن نانو ژئولیت A
۳۶	۲-۲-۱-۱ شرح آزمایش
۳۷	۲-۳-۳ سنتز غشاء نفیون
۳۷	۲-۳-۱-۱ شرح آزمایش

۳۸	۴-۲ ساخت غشاء نفیون - نانو ژئولیت A
۳۹	۵-۲ خالص سازی غشاء های ساخته شده
۳۹	۶-۲ اندازه گیری میزان جذب آب غشاء های نفیون و نفیون - ژئولیت
۴۰	۷-۲ تعیین عبوردهی متانول
۴۰	۱-۷-۲ طراحی پیل نفوذی
۴۱	۲-۷-۲ تغییرات متانول عبوری از غشاء با دما
۴۱	۸-۲ اندازه گیری رسانایی پروتون
۴۳	۹-۲ بررسی رسانایی پروتون غشاء های ساخته شده با کمک مدارهای معادل امپدانسی
۴۶	فصل سوم نتایج و بحث
۴۷	۱-۳ شناسایی ژئولیت A استفاده شده
۵۰	۲-۳ بررسی نتایج بدست آمده از غشاء های ساخته شده
۵۴	۳-۳ شناسایی ژئولیت A عامل دار شده توسط APTS
۵۵	۴-۳ اندازه گیری متانول عبوری از غشاء
۵۷	۵-۳ محاسبه و اندازه گیری مقدار متانول عبور کرده از غشاء
۶۰	۶-۳ اندازه گیری تغییرات متانول عبوری از غشاء نفیون نسبت به زمان

- ۶۱ ۷-۳ اندازه گیری تغییرات متانول عبوری از غشاء نفیون - ژئولیت نسبت به زمان
- ۶۳ ۸-۳ تغییرات شار متانول عبوری از غشاء کامپوزیتی بر حسب دما
- ۶۴ ۹-۳ انرژی فعالسازی
- ۶۷ ۱۰-۳ اندازه گیری مقاومت الکترولیت

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۶	جدول ۱-۱ ویژگیهای پیل های سوختی
۱۵	جدول ۲-۱ گستره عملکرد فرایندهای غشایی
۱۷	جدول ۳-۱ روابط مابین شار و نیروهای محرکه
۲۶	جدول ۴-۱ ساختار و خواص فیزیکی سیستم های غشایی
۳۴	جدول ۱-۲ فهرست مواد مصرفی در تهیه نانو ژئولیت HA
۳۶	جدول ۲-۲ فهرست مواد مصرفی در عامل دار کردن ژئولیت A
۳۷	جدول ۳-۲ فهرست مواد مصرفی جهت ساخت غشاء نفیون
۴۰	جدول ۴-۲ درصد وزنی جذب آب غشاء ها
۵۶	جدول ۱-۳ غلظتهای متانول و مساحت سطح نسبی بدست آمده از GC
۷۴	جدول ۲-۳ رسانایی پروتون غشاء نفیون و غشاء نفیون - ژئولیت

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ نمودار پیل های سوختی متانولی (DMFC)	۷
شکل ۱-۲ انواع غشاء های متقارن و نا متقارن	۱۲
شکل ۱-۳ مقایسه ای از عملکرد پیل سوختی با دیگر سیستم های تبدیل انرژی	۱۸
شکل ۱-۴ افزایش در فعالیت های تحقیقاتی پیل سوختی PEM نسبت به زمان	۱۸
شکل ۱-۵ نمودار پیل سوختی غشاء الکترولیت پلیمر	۱۹
شکل ۱-۶ طبقه بندی مواد غشاء	۲۳
شکل ۱-۷ ساختار شیمیایی نفیون	۲۴
شکل ۱-۸ (الف) نمایی از ساختار زئولیت A و (ب) نمایی از سلول واحد آن	۳۲
شکل ۱-۲ یک طرح ساده از پیل اندازه گیری متانول عبوری	۴۲
شکل ۲-۲ دستگاه پتانسیو استات و طرح ساده از سیستم اندازه گیری رسانایی پروتون	۴۵
شکل ۲-۳ منحنی نایکویست (شکل امپدانس مختلط برای یک پیل الکتروشیمیایی)	۳۵
شکل ۱-۳ الگوی پراش پرتو X (الف) نمونه سنتز شده زئولیت A (ب) شبیه سازی شده زئولیت A	۴۸
شکل ۲-۳ تصویر SEM نمونه سنتزی زئولیت A	۴۹
شکل ۳-۳ تصویر SEM زئولیت A به همراه اندازه ذرات	۴۹

- ۵۰ شکل ۳-۴ تصویر SEM غشاء نفیون
- ۵۱ شکل ۳-۵ تصویر SEM غشاء نفیون - زئولیت A سنتز شده
- ۵۲ شکل ۳-۶ تصویر SEM مقطع عرضی غشاء نفیون - زئولیت از دو نقطه متفاوت مقطع (الف و ب) با دو بزرگنمایی متفاوت
- ۵۳ شکل ۳-۷ الگوی پراش پرتو X نمونه غشاء نفیون (P- M) و غشاء نفیون - زئولیت A (P-ZM) ساخته شده
- ۵۴ شکل ۳-۸ طیف زیر قرمز زئولیت A عامل دار شده
- ۵۵ شکل ۳-۹ منحنی کالیبراسیون برای تعیین غلظت مجهول متانول به روش گاز کروماتوگرافی
- ۵۸ شکل ۳-۱۰ غلظت متانول عبور کرده از غشاء نفیون در برابر زمان در دمای محیط
- ۵۹ شکل ۳-۱۱ غلظت متانول عبور کرده بر حسب زمان از غشاء نفیون - زئولیت در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰°C
- ۶۰ شکل ۳-۱۲ متانول عبوری از غشاء نفیون بر حسب زمان
- ۶۱ شکل ۳-۱۳ متانول عبوری از غشاء نفیون - زئولیت در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰°C نسبت به زمان
- ۶۲ شکل ۳-۱۴ متانول عبوری از غشاء نفیون و غشاء نفیون - زئولیت در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰°C
- ۶۳ شکل ۳-۱۵ متانول عبوری از غشاء نفیون و غشاء نفیون - زئولیت بر حسب دما
- ۶۴ شکل ۳-۱۶ تغییرات شار متانول عبوری از غشاء کامپوزیتی نسبت به دما
- ۶۶ نمودار ۳-۱۷ نمودار آربنوس عبوردهی متانول غشاء نفیون - زئولیت

شکل ۳-۱۸ تغییرات ولتاژ OCP پیل الکتروشیمیایی با زمان برای غشاء نفیون

۷۰

شکل ۳-۱۹ تغییرات ولتاژ OCP پیل الکتروشیمیایی با زمان برای غشاء نفیون -

۷۰

زئولیت A

شکل ۳-۲۰ منحنی نایکویست غشاء نفیون به همراه محلول بوریک اسید با

۷۱

$PH = 4/7$

شکل ۳-۲۱ منحنی نایکویست محلول بوریک اسید با $PH = 4/7$

۷۲

شکل ۳-۲۲ منحنی نایکویست غشاء نفیون - زئولیت همراه با محلول بوریک اسید با

۷۳

$PH = 4/7$

فصل اول

غشاء های پیل های سوختی

۱-۱ مقدمه ای بر پیل های سوختی

جستجو برای تکنولوژی تبدیل انرژی پاک و کارآمدتر و نیاز برای سوخت های تجدیدپذیر معمول، حجم سرمایه گذاری در زمینه تحقیقات پیل سوختی را در سال های اخیر افزایش داده است. پیل های سوختی وسایل تبدیل انرژی مطمئن با کاربردهای فراوان هستند. آنها از بهره انرژی بالا، آلودگی ناچیز، سادگی و انعطاف پذیری در سوخت مصرفی برخوردارند. این خواص باعث شده است تا آنها را، وقتی که با تکنولوژی های تبدیل انرژی موجود مقایسه می کنیم، جذاب تر سازد. پیل های سوختی می توانند سوخت را به کسری از وات تا صدها کیلووات تبدیل کنند. به این دلیل، آنها ممکن است در هر کاربردی که نیاز به تولید الکتریسته است، استفاده شوند، کاربردهایی همانند اتومبیل ها، وسایل نقلیه، موتورسیکلت و زیر دریایی ها را می توان در این مورد ذکر کرد [۱].

پیل سوختی موتوری الکتروشیمیایی است که به طور پیوسته انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کند. این مشابه با فرآیند احتراق است که در یک موتور گرمایی رخ می دهد، ولی در یک پیل سوختی تبدیل انرژی در دمای پایین تر، بهره انرژی بالا و انتشار آلودگی کم رخ می دهد. به این دلایل، پیل های سوختی نقش مهمی را در جایگزینی موتور احتراق داخلی، بازی می کنند. یک پیل سوختی، از بعضی جهات، مشابه یک باتری است که الکترولیت، و الکترودهای مثبت و منفی دارد و جریان الکتریسته را مستقیماً از واکنش های شیمیایی تولید می کند، هرچند که پیل سوختی، غیر متشابه با یک باتری، توان را، تا زمانی که منبع سوخت و اکسیدان موجود است، فراهم می کند. همچنین الکترودها در پیل سوختی تحت تغییرات شیمیایی قرار نمی گیرند.

هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی، سوختی رایج برای پیل های سوختی است ولی به آسانی در دسترس نیست. اخیراً سوخت های آلی برای این منظور در نظر گرفته شده اند، ولی آنها قبل از ورود به آند پیل، باید به گاز هیدروژن تبدیل شوند. اندازه چنین سیستمی به علت حضور مبدل، طرح پیل را پیچیده می کند. به علاوه، توزیع هیدروژن در جایگاهها جهت استفاده در پیل سوختی باید از نظر

اقتصادی قابل توجیه باشد، در حال حاضر هیچ شبکه ای که توزیع آسان هیدروژن را از نظر اقتصادی توجیه کند، وجود ندارد. به این ترتیب، تحقیقات به سمت طراحی یک پیل سوختی که مستقیماً سوخت مایع را در آند اکسید کند و عملکرد کلی پیل را بهبود بخشد، پیش رفته است. پیل سوختی متانولی (DMFC)^۱، که در آن سوخت متانول به طور مستقیم به آند پیل تزریق می شود، یکی از انتخاب ها هست. در آمریکا و اروپا، در حال حاضر بیشترین توجه بر روی این نوع از پیل های سوختی متمرکز است. تکنولوژی DMFC که برای کارخانه های تولید اتومبیل، جذابیت دارد، به عنوان منبع انرژی آینده برای کاربردهای قدرت در نظر گرفته شده است، زیرا آن بدون نیاز به مبدل سوخت از امتیاز طراحی آسان و فشرده بر خوردار است. متانول در اتومبیل های دارای این تکنولوژی، به جای بنزین استفاده می شود. به علت دمای عملکرد پایین پیل، هیچ تولید NO_x وجود ندارد [۲]. متانول در تماس با غشاء های اسیدی پایدار و دارای سمیت کم و چگالی انرژی بالا (لیتر / ۳۸۰۰ کیلوکالری)، در مقایسه با هیدروژن در فشار ۳۶۰ اتمسفر (لیتر / ۶۵۸ کیلوکالری) است. به این ترتیب، پیل سوختی متانولی ارزانتر برای ساخت و آسان تر برای حمل و نقل است [۳].

علاو بر این مزیت ها، دو محدودیت اصلی برای تجاری شدن DMFC ها وجود دارد: (۱) مشکلات مربوط به غشاء های نفیون که به عنوان غشاء های الکترولیت پلیمر استفاده می شوند، (۲) فعالیت پایین کاتالیست به کار گرفته شده در آند پیل برای الکترواکسیداسیون متانول می باشد. غشاء های نفیون، گران هستند و متانول را از آند به کاتد عبور می دهند و رسانایی پروتون در این غشاء ها در دمای بالا (بیشتر از 90°C) کاهش می یابد. عملکرد پیل سوختی در محدوده دمایی 150°C می تواند سینتیک واکنش را بهبود بخشد و فاسد شدن کاتالیست توسط CO را کاهش دهد، اما متاسفانه فرایند دهیدراسیون منجر به کاهش شدید عملکرد نفیون در بالای 100°C می شود. در هر دو پیل سوختی (DMFC^۱ و PEMFC^۲) غشاء های الکترولیت پلیمر استفاده می شوند، که مسیرهای عبور

پروتون (به وسیله گروههای عاملی موجود در نفیون) وجود دارد. نفیون یک غشاء پر فلئورو سولفونیه است که توسط شرکت DuPont ساخته می شود؛ به علت رسانایی بالا در محیط آبی و پایداری شیمیایی و گرمایی خوب مورد استفاده در غشاء های پیل سوختی است. علارغم اینکه این پلیمر عملکرد خوبی در پیل های DMFC و PEMFC دارد، بیش از ۴۰ درصد متانول در پیل DMFC تلف می شود [۴]. عبور متانول از پلیمر، که ناشی از گرادیان غلظت است، سبب این اتلاف می باشد.

انتقال متانول در طول غشاء سطح موثر کاتد را، با اشغال محل های Pt آن، برای واکنش مستقیم ما بین متانول و اکسیژن کاهش می دهد. این منجر به واکنشهای ثانویه، پتانسیل مخلوط، کاهش انرژی و چگالی قدرت، تولید آب اضافه که باید کنترل شود، افزایش نرخ استوکیومتری اکسیژن و بنابراین کاهش کلی عملکرد پیل می شود [۵]. بنابراین تکنولوژی DMFC با کاهش عبوردهی متانول، از لحاظ بازده انرژی و ولتاژ خروجی، که می تواند به تجاری شدن موفقیت آمیز آن کمک کند، مزیت بزرگی دارد. اگر چه مطالعات اخیر نشان داده است که حتی یک پیل با بازده ۲۰ درصد عملکردی بهتر از باتری های لیتیم پیشرفته دارد و به این ترتیب DMFC با بازده بیشتر یک انتخاب جذاب برای منبع نیروی قابل حمل می باشد، ولی هنوز تلاش ها برای گسترش غشاء هایی با نفوذ متانول کم، بدون توافق بر روی خواصی همانند رسانایی یونی بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی خوب و قیمت مناسب ادامه دارد. این تلاشها شامل اصلاح غشاء های نفیون و توسعه غشاء های پلیمری- معدنی (اصولاً پلیمرهای پرفلئورینه، پلیمرهای غیرپرفلئورینه و ترکیبات آنها) است. در این بررسی، نشان داده شده است که پلیمر نفیون به علت پایداری گرمایی خوب، قدرت مکانیکی و رسانایی بالا یک کاندید خوب و مطمئن برای استفاده در پیل سوختی است. غشاء نفیون - زئولیت با عبوردهی متانول پایین، رسانایی یونی بالا و پایداری گرمای خوب نیز تهیه شده است.

۱-۲ انواع پیل های سوختی

پیل های سوختی بر طبق دمای عملکرد (سیستم های دمای بالا، پائین و میانه) یا فشار عملکرد (سیستم های فشار بالا، پایین و میانه) طبقه بندی می شوند.

پیل های سوختی ممکن است با توجه به سوخت ها یا اکسیدان هایی که استفاده می کنند، متمایز شوند. ولی به دلایل کاربردی، آنها را از نوع الکترولیت مورد استفاده متمایز می کنند. پیل های سوختی را به شرح زیر دسته بندی می کنند [۵]:

(۱) پیل های سوختی قلیایی (AFC)

(۲) پیل های سوختی غشاء مبادله کننده پروتون (PEMFC)

(۳) پیل های سوختی متانول (DMFC)

(۴) پیل های سوختی اسید فسفریک (PAFC)

(۵) پیل های سوختی کربنات مذاب (MCFC)

(۶) پیل های سوختی اکسید جامد (SOFC)

جدول (۱-۱) ویژگیهای این نوع پیل ها را به اختصار بیان می کند

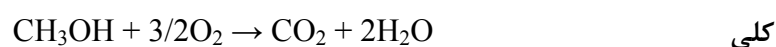
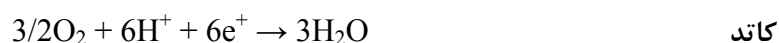
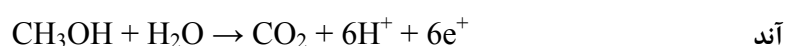
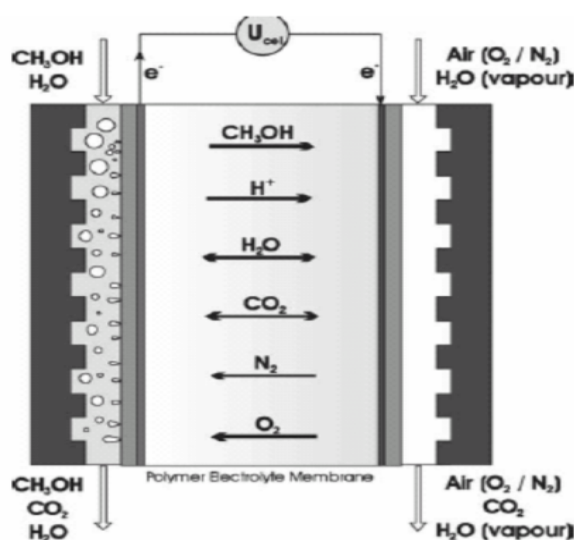
جدول (۱-۱) ویژگیهای پیل های سوختی

سیستم پیل سوختی	محدوده دمایی ($^{\circ}\text{C}$)	بازده (%)	الکترولیت	ناحیه کاربرد
AFC	۶۰-۹۰	۵۰-۶۰	KOH	کاربرد فضائی
PEMFC	۵۰-۸۰	۵۰-۶۰	غشاء پلیمری	اتومبیل
DMFC	۵۰-۱۵۰	۵۰-۵۵	غشاء پلیمری	اتومبیل، تولید قدرت قابل حمل
PAFC	۱۶۰-۲۲۰	۵۵-۶۰	اسید فسفریک	تولید قدرت ثابت
MCFC	۶۲۰-۶۶۰	۶۰-۶۵	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	تولید قدرت ثابت
SOFC	۸۰۰-۱۰۰۰	۵۵-۶۵	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	تولید قدرت ثابت

۱-۲-۱ پیل های سوختی متانولی (DMFC)

اگر چه بازده قدرت پیل های سوختی H_2/O_2 برای ارتقاء ادامه دارد، ولی مشکلات مربوط به استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت فعال، فعلاً لاینحل مانده است. هیدروژن باید به وسیله اصلاح در سوخت های مایع یا جامد همانند نفت، زغال یا متانول بدست آید یا باید از پیش خالص سازی شده و به عنوان گاز تحت فشار مورد استفاده قرار گیرد و یا به وسیله آلیاژ فلزی، کربن یا بعضی دیگر از جاذب ها ذخیره شود [۶]. در همه این حالتها، یا یک افزایش وزن قابل ملاحظه وجود دارد و یا افزایش در پیچیدگی مهندسی و یا افزایش در قیمت به وجود می آید، به این ترتیب، جهت گیری به سمت طراحی پیل سوختی است که بتواند مستقیماً یک سوخت مایع در آنند را اکسید کند، ولی نسبت قدرت به وزن بالای پیل های سوختی الکترولیت پلیمر جامد، را داشته باشد. چنین پیل های سوختی در حال حاضر در آمریکا و اروپا در حال توسعه هستند، و به نام پیل های سوختی متانولی معروف می

باشند. متانول به عنوان سوخت تا دمای تقریباً 65°C ، مایع باقی می ماند و بنابراین به راحتی قابل انتقال، ذخیره شدن و توزیع در درون شبکه های سوخت است. این سوخت ارزان و فراوان است و عمدتاً از الکل چوب، قابل استحصال است و محصولات احتراق آن، H_2O و CO_2 می باشد. مزیت پیل سوختی متانولی به شرح زیر است: (الف) تغییرات در تقاضای قدرت به آسانی با تغییر در عرضه خوراک متانول، فراهم می شود، (ب) پیل در دماهای پایین تر از 150°C عمل می کند به این ترتیب تولید NO_x وجود ندارد، (ج) متانول در تماس با اسیدهای معدنی یا غشاء های اسیدی، پایدار است، (د) استفاده مستقیم از متانول به عنوان سوخت فعال الکتروشیمیایی، مشکلات مهندسی پیش روی پیل های سوختی را ساده می کند، و قیمت و پیچیدگی پیل را کاهش می دهد. شکل (۱-۱) پیل های سوختی متانولی را نشان می دهد.



شکل (۱-۱) نمودار پیل های سوختی متانولی (DMFC)

۱-۱-۲-۱ مشکلات اساسی پیل سوختی متانولی

۱. واکنش آند، بویژه در دماهای پایین، سینیتیک الکترودی ضعیفی دارد که نیازمند تحقیق برای یافتن کاتالیست بهینه می باشد.

۲. واکنش کاتد (یعنی کاهش اکسیژن) کند است: مشکل جدی، به ویژه با اسیدهای معدنی آبی وجود دارد و شاید این مشکل با غشاء های پلیمری خیلی جدی نباشد. افزون بر این چگالی قدرت کلی پیل های سوختی متانولی بسیار کمتر از 600 mWcm^{-2} ، که برای پیل سوختی الکترولیت پلیمر جامد با سوخت هیدروژن در نظر گرفته می شود، است.

۳. شاید بزرگترین نگرانی در این لحظه، پایداری و عبوردهی غشاء های اسیدی پر فلئورو سولفونیک نسبت به متانول باشد، که اجازه عبور مقدار قابل ملاحظه از سوخت را می دهد. برای غلبه بر محدودیت ها در سینیتیک آند، احتیاج به دماهای بالاتر است که تجزیه حرارتی غشاء و حمله متانول به آن را سبب می شود.

۴. این واقعیت که نفوذ متانول به کاتد منجر به استفاده بهینه از سوخت نمی شود، به علت ایجاد پتانسیل در کاتد است، از آنجائیکه کاتالیست مرسوم کاتد بر پایه پلاتین است که برای اکسیداسیون متانول در پتانسیل های بالاتر در کاتد، بسیار فعال است، به طور تجربی این مشکل، به وسیله کاتالیست های متداول احیاء اکسیژن، اساساً به وسیله افزایش پلاتین که بعداً به طور واضح افزایش قابل ملاحظه قیمت ها را در پی دارد، حل می شود [۷].

علازم این مشکلات، DMFC قابلیت ارزان بودن و بالقوه بودن، و قابل مقایسه با موتور احتراق داخلی را دارد، به ویژه در شهرهای کسب و کار، که آلودگی کم و به نسبت بازده بالا در بارگذاری پایین، ویژگی های جالب توجه هستند، عملکرد تک سل های مدرن، بسیار دلگرم کننده است. به ویژه با

تلاش های فراوان که برای فراهم کردن غشاء های مبادله پروتون PEM's می شود، این غشاء ها اهمیت زیادی به ویژه در کاربردهایشان در پیل های سوختی پیدا کرده اند.

اگرچه گستردگی استفاده از غشاء پر فلوئورینه نفیون، به دلیل رسانایی پروتون کافی آن در حالت هیدراته است، ولی بعضی نقص ها، همانند عبور متانول، قیمت بالا، آبدوستی کم در دماهای بالای 90°C به این کاربرد لطمه می زند [۸]. این عیوب حجم زیادی از تحقیقات را برای روی اصلاح غشاء های نفیون و غشاء های متداول پیشرفته بر پایه آیونومرهای پر فلوئورینه و پلیمرهای هیدروکربن، تخصیص داده است.

۳-۱ تاریخچه غشاء

کاربرد فرآیندهای غشایی در صنایع عمر طولانی ندارد و در سالهای اخیر توسعه یافته است. استفاده از غشاء ها به اواخر سال های ۱۹۲۰ بر می گردد که از آن در کارهای آزمایشگاهی باکتری شناسی بهره گرفته می شد. این نوع غشاء ها از غشاء های میکروفیلتراسیون هستند. استفاده از غشاء ها در مقیاس بزرگ به صورت فرآیندهای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون هنگامی عملی گردید که غشاء های نامتقارن ساخته شدند.

در اواسط سالهای ۱۹۶۰ از غشاء های میکروفیلتراسیون به طور گسترده به منظور استریل نمودن مایعات استفاده شده است. با ابداع الکترودیالیز که فرآیند جدیدی محسوب می گردید کاربردهای وسیع صنعتی برای غشاء ها یافته شد. بسیاری از غشاء های اولیه اولترافیلتراسیون تنها در آزمایشگاهها به کار گرفته می شدند و تا اواخر سالهای ۱۹۶۰ از آنها استفاده مهمی به عمل نمی آمد.

این در حالی بود که به علت برنامه ها و پروژه های انجام شده توسط اداره آمریکایی آبهای شور^۱ فرآیند اسمز معکوس با سرعت بیشتری توسعه یافت. همین مسأله موجب شد که کارخانجات آمریکایی ساخت غشاء ها، سردمداری این امر را به دست گیرند.

در سالهای ۱۹۷۰، با به کارگیری غشاء های اولترافیلتراسیون در صنایع لبنی به منظور تغلیظ پروتئین موجود در آب پنیر، این فرآیند توسعه سریعی پیدا کرد. بسیاری از پلیمرها برای ساخت غشاء ها مورد آزمایش قرار گرفتند و کارهای فراوانی در این زمینه انجام گردید. تئوری های مربوط به فرآیندهای غشایی که با استفاده از فشار کار می کنند و نیز جداسازی گازها پایه گذاری گردید و توسعه یافت.

عمر غشاء ها از ماه به سال افزایش یافت در حال حاضر عمر مفید غشاء های اسمز معکوس بیش از پنج سال و عمر مفید غشاء های اولترافیلتراسیون بیش از دو سال است. سال های ۱۹۸۰ شاهد کارکرد واحدهای بزرگ جداسازی گازها بدون اشکال عمده برای چند سال متوالی بود. فرآیند تبخیر به وسیله غشاء^۲ در این سالها ابداع گردید و در مقیاس بزرگ به کار گرفته شد. این کار توسط اروپایی ها و بخصوص Jean Neel صورت گرفت.

سالهای ۱۹۹۰ شاهد توسعه فرآیندهای غشایی بود و ساخت و استفاده از غشاء بطور عمده بین سه منطقه آمریکا هنوز بیشترین سهم را در تولید غشاء ها به عهده دارد. هر روز غشاء های جدیدی ساخته و معرفی می شوند. شرکت های کوچک تولید غشاء بین کمپانی های بزرگ، خرید و فروش می گردند. چنین به نظر می رسد که این تعداد شرکت ها در اثر ادغام کمتر و تعداد غشاء هایی که کاملاً پذیرفته شده اند محدود گردند. جهت گیری تولید غشاء بیشتر به سمت توسعه غشاء های معدنی به جای غشاء های آلی است.

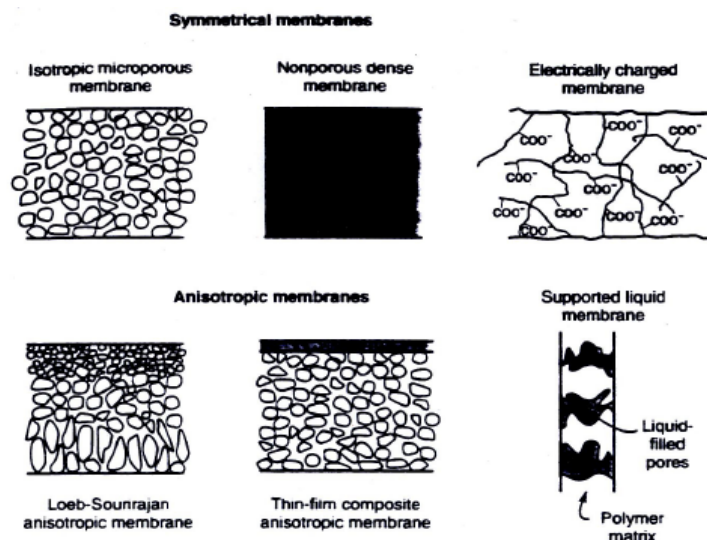
در آینده تغییر خواص سطحی غشاء که نقش اساسی در عمل جداسازی دارد کاملاً ممکن خواهد شد. با گذشت زمان استفاده از غشاء ها توسعه می یابد و به تدریج جایگزین سایر روش های جداسازی خواهد شد [۹].

۱-۳-۱ تعریف غشاء

بنا به تعریف، یک غشاء سنتز شده یک فاز میانی است که دو فاز را از هم جدا می کند و انتقال گونه های شیمیایی مختلف را با روش خاصی محدود می کند. یک غشاء می تواند از نظر ساختاری همگن، ناهمگن، متقارن یا نامتقارن باشد. ممکن است مایع یا جامد باشد، یا اینکه خنثی و یا حامل بارهای مثبت یا منفی یا هر دو باشد. ترم غشاء بنابراین شامل تنوع زیادی از مواد و ساختارها است. یک غشاء اغلب می تواند بر حسب اینکه چه کاری می تواند انجام دهد (نه اینکه چه چیزی است) توصیف شود. تمام مواد که به عنوان غشاء عمل می کنند یک خاصیت مشترک دارند، آنها راه عبور گونه های شیمیایی متفاوت را با روش خیلی خاصی محدود می کنند [۱۰].

۱-۳-۲ انواع غشاء

به طور کلی، گوهره و ذات یک غشاء چیزی بیشتر از یک فاز میانی نازک و مجزا که عبور گونه های شیمیایی که در تماس با آن هستند را محدود می کند، نیست. این فاز میانی ممکن است که به طور مولکولی همگن، یعنی در ترکیب و ساختار یکنواخت باشد. این فاز ممکن است که از نظر فیزیکی یا شیمیایی ناهمگن باشد، برای مثال شامل حفره های با ابعاد معین یا شامل ساختارهای لایه ای باشد. شکل (۱-۲) انواع غشاء ها را نشان می دهد.



شکل (۲-۱) انواع غشاء های متقارن و نا متقارن

۱-۲-۳-۱ غشاء های ریز تخلخل

غشاء های ریز تخلخل در ساختار و عمل بسیار شبیه فیلترهای معمولی هستند. ساختار آنها سخت و تهی، با حفره های به هم پیوسته که به طوری تصادفی توزیع شده اند، است. اما این حفره ها گستره قطری متفاوت از فیلترها یعنی $0.1 \mu m$ تا $10 \mu m$ را دارند. تمام ذراتی که قطری بزرگتر از قطر بزرگترین حفره ها دارند به طور کامل توسط غشاء حذف می شوند. ذرات کوچکتر از قطر بزرگترین حفره ها ولی بزرگتر از قطر حفره های کوچک، با توجه به توزیع اندازه حفره های غشاء به نسبت پس زده می شوند. جداسازی نمونه های حل شده به وسیله غشاء های ریز تخلخل، تابع اندازه مولکولی و توزیع اندازه حفره ها است. به طور کلی، فقط مولکولهایی که اندازه هایی بسیار متفاوت دارند، می توانند به طور موثر به وسیله غشاء های ریز تخلخل جدا شوند (برای مثال در اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون).

۱-۳-۲-۲ غشاء های متراکم نامتخلخل

غشاء های متراکم نامتخلخل، شامل یک لایه متراکم است به طوریکه عبور کننده^۱ به وسیله نفوذ تحت نیروی پیشران فشار یا غلظت یا گرادیان پتانسیل الکتریکی انتقال می یابد. جداسازی اجزاء مختلف یک مخلوط به طور مستقیم به سرعت نسبی انتقال آنها در درون غشاء وابسته است و این سرعت نسبی نیز از نفوذ و انحلال هر یک از اجزاء در مواد غشاء قابل تعیین است. بنابراین، غشاء های متراکم نامتخلخل، می توانند عبور کننده هایی با اندازه مشابه را، اگر که غلظت آنها در مواد غشاء (یعنی انحلال آنها) به طور قابل ملاحظه ای تفاوت داشته باشد، جدا کنند. معمولاً این غشاء ها، یک ساختار ناهمسانگرد برای بهبود شار دارند و بیشتر در جداسازی گاز و فرایند اسمز معکوس استفاده می شوند.

۱-۳-۲-۳ غشاء های باردار شده الکتریکی

این غشاء ها می توانند ریز تخلخل یا متراکم باشد. ولی بیشتر ریز تخلخل با دیوارهای حفره ای حامل یون های باردار منفی یا مثبت هستند. یک غشاء با یون های با بار مثبت ثابت به عنوان غشاء تبادل آنیونی شناخته می شود، زیرا آنیون ها را در مایع اطرافش محصور می کند. به طور مشابه، یک غشاء شامل یون های با بار منفی ثابت غشاء مبادله کاتیون نام دارد. جداسازی با غشاء های باردار، اصولاً توسط دفع یون های با بار همانند با یون های ثابت شده در ساختار غشاء انجام می گیرد. جداسازی با مقدار بار و غلظت یون های محلول تحت تأثیر قرار می گیرد. این غشاء برای محلول های الکترولیت در الکترودیالیز استفاده می شود.

1. Permeant

۱-۳-۲-۴ غشاء های ناهمسانگرد

سرعت انتقال گونه ها از غشاء، به طور معکوس متناسب با ضخامت غشاء است. سرعت های انتقال بالا در فرایندهای جداسازی غشاء از نظر اقتصادی مناسب است؛ بنابراین غشاء باید تا حد ممکن نازک باشد.

غشاء های ناهمسانگرد، شامل یک لایه سطحی بی نهایت نازک می باشند که بر روی یک زیر لایه متخلخل و بسیار ضخیم تر بنا شده اند.

لایه سطحی و ساختار آن، ممکن است در یک فرآیند یا جداگانه تشکیل شود. در غشاء های کامپوزیتی، لایه ها معمولاً از پلیمرهای مختلف ساخته می شوند. خواص جداسازی و سرعت عبوردهی غشاء، منحصرأ به وسیله لایه سطحی معین می شود. مزیت های شار بالا به وسیله غشاء های ناهمسانگرد بسیار زیاد است، به طوریکه تمام فرآیندهای تجاری، از این غشاء ها استفاده می کنند.

۱-۳-۲-۵ غشاء های مایع، فلزی و سرامیکی

بررسی ها بیشتر بیانگر این است که مواد غشاء، پلیمرهای آلی هستند و در حقیقت عمده غشاء های تجاری مورد استفاده بر پایه پلیمر هستند. اما در سالهای اخیر، علاقه مندی به غشاء های تشکیل شده از مواد غیر پلیمری افزایش یافته است. غشاء های سرامیکی به خصوص، در کاربردهای میکرو فیلتراسیون و اولترافیلتراسیون، که مقاومت حلال و پایداری گرمایی مورد نیاز است، استفاده می شوند. غشاء های فلزی متراکم، به ویژه غشاء های پالادیم، برای جداسازی هیدروژن از مخلوط گازها در نظر گرفته می شود [۹].

۳-۳-۱ نیروهای محرکه غشایی

جدول (۲-۱) دامنه عملکرد هر کدام از فرآیندهای غشایی را با توجه به اندازه کوچکترین ذره عبوری مشخص می کند.

جدول (۲-۱) گستره عملکرد فرایندهای غشایی

فرآیند غشایی	گستره عملکرد (μm)	ضخامت فیلم (μm)	نوع غشاء
میکروفیلتراسیون	۰/۰۲-۱۰	۱۰-۱۵	متقارن و نامتقارن
اولترافیلتراسیون	۰/۰۰۱-۰/۰۲	۱۵۰-۲۵۰ و ۱	نامتقارن
اسمز معکوس	۰/۰۰۰۱-۰/۰۰۱	۱۵۰ و ۱	نامتقارن
نانوفیلتراسیون	$> ۰/۰۰۲$	۱۵۰ و ۱	نامتقارن

غشاء، تعیین کننده پدیده انتقال جرم است. هر کدام از دو فاز به صورت محلولی از جزء های مختلف می باشد که برخی از این جزء های محلول بیش از سایر جزءها از طریق غشاء منتقل می شوند. ویژگی اصلی در انتقال که توسط غشاء اعمال می شود، عبارت است از:

(الف) نفوذپذیری یا تراوایی

(ب) انتخاب گری یا گزینش پذیری

فرآیندهای غشایی دارای مزایای متنوع زیر می باشد:

(الف) صرفه جویی در مصرف انرژی به دلیل عدم تغییر فاز

(ب) کاهش فضای مورد نیاز به علت کم حجم بودن مدول های غشایی

(پ) سریع تر بودن فرآیند به دلیل نازک بودن غشاء و بالا بودن سرعت انتقال جرم در آن

(ت) توانایی انجام در دمای پائین، که مزیت بالائی برای محلول های حساس به گرما است.

(ث) پایین بودن هزینه سرمایه گذاری در مقایسه با سایر روش ها در سطح جهانی

(ج) سهولت در گسترش دادن سیستم

(چ) قابلیت ساخت به اشکال و اندازه مختلف

اساسی ترین متغیرهایی که ویژگی های فیزیکی و شیمیایی یک غشاء را تعیین می کنند، شامل شار و نیروهای محرکه در فرآیندهای جداسازی غشایی می باشند.

جداسازی در فرآیندهای غشایی نتیجه تفاوت در سرعت انتقال گونه های شیمیایی از فاز غشاء است.

سرعت انتقال به نیروی محرکه وارد بر اجزاء و غلظت آنها وابسته است. غلظت محلول درون فاز غشاء تعیین می کند که چگونه شار بزرگتر به وسیله یک نیروی محرکه داده شده تولید می شود. شار، ابتدا به وسیله سائز مولکولی و ساختار فیزیکی ماده فاز غشاء تعیین می شود، در حالی که غلظت جزء حل شده در فاز غشاء به وسیله سازگاری شیمیایی محلول و مواد فاز غشاء تعیین می شود.

فرآیند انتقال، یک فرآیند نامتعادل است و به طور قراردادی به وسیله معادله ای که شار را به نیروی محرکه مربوطه، مربوط می کند، توصیف می شود. قانون فیک برای مثال، رابطه مابین شار ماده و گرادیان غلظت را توصیف می کند و ثابت تناسب ضریب نفوذ نام دارد. قانون اهم رابطه مابین یک جریان الکتریکی و یک گرادیان پتانسیل الکتریکی را توصیف می کند، در حالی که قانون فوریه رابطه مابین انتقال گرما و گرادیان دما را توصیف می کند. در جدول (۱-۳) این معادلات و روابط مابین شار و نیروهای محرکه مربوطه آمده است.

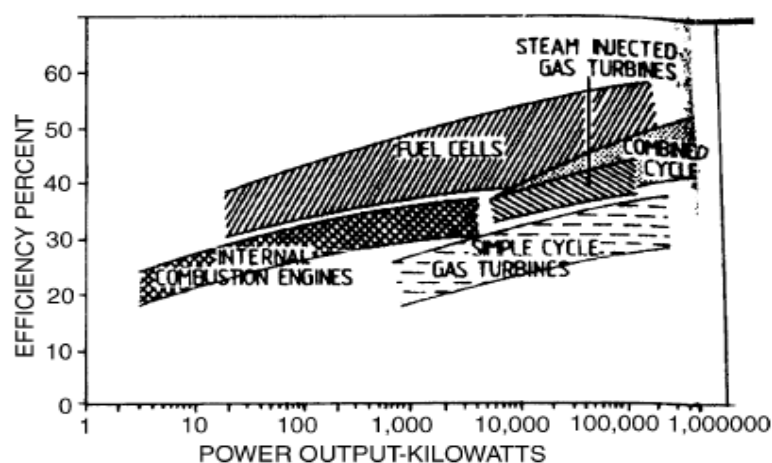
جدول (۳-۱) روابط مابین شار و نیروهای محرکه

روابط	شار	نیروی محرکه	ثابت تناسب
قانون فیک $J = -D\Delta C / \Delta X$	جرم J	اختلاف غلظت ΔC	ضریب نفوذ D
قانون اهم $I = \Delta V / R$	الکتریسیته I	اختلاف پتانسیل الکتریکی ΔV	مقاومت الکتریکی R
قانون فوریه $q = -K\Delta T / \Delta X$	گرما Q	اختلاف دما ΔT	رسانایی گرما K
قانون ها ژن ها - پولیزیل $J_v = h_d \Delta P / A$	حجم J_v	اختلاف فشار ΔP	عبوردهی هیدرودینامیک h_d

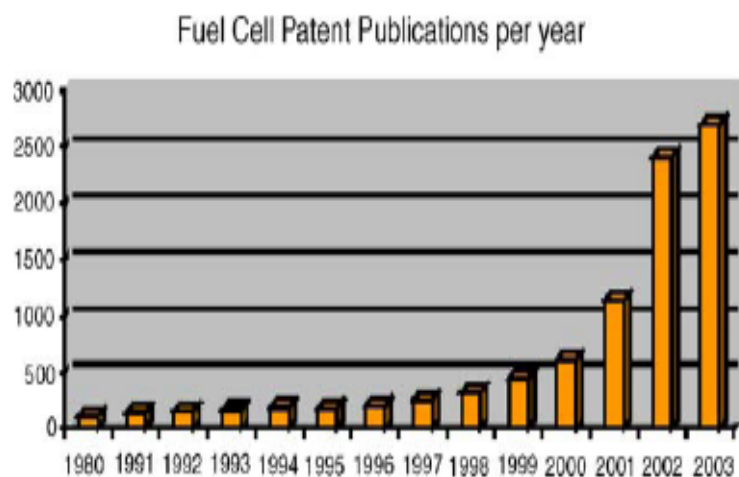
۴-۱ غشاء های پیل سوختی

امروزه جهان، به تولید قدرت همراه با حفظ محیط زیست نیازمند است. این مسأله تمایل به تحقیقات در زمینه های مختلف پیل های سوختی را افزایش داده است. ذخیره سازی سوخت های فسیلی، بازده بالای تبدیل انرژی، آلودگی کم، صدای کم و قیمت های پائین موجب ارجحیت پیل های سوختی بر دیگر وسایل تبدیل انرژی شده است. شکل (۳-۱) مقایسه ای از عملکرد پیل سوختی با دیگر سیستم های تبدیل انرژی را نشان می دهد. اگر چه پیل های سوختی، آخرین فناوری نیستند، استفاده از غشاء های پلیمری همانند الکترولیت ها جنبش بزرگی را در سال های اخیر ایجاد کرده است. این به دلیل پیشرفت در پیل های سوختی، به عنوان اولین کاندید برای منابع قابل حمل قدرت برای وسایل کاری سبک و ساختمان ها و به عنوان جایگزین برای باتری های قابل شارژ است [۱۱]. در

تداوم پیشرفت مواد برای پیل سوختی پیشرفت سیستم های PEMFC کاملاً چشمگیر بوده است. شکل (۴-۱) افزایش پتنت ها در زمینه اختراعات مربوط به PEMFC، که در سالهای اخیر رخ داده است را نمایش می دهد [۱۲].



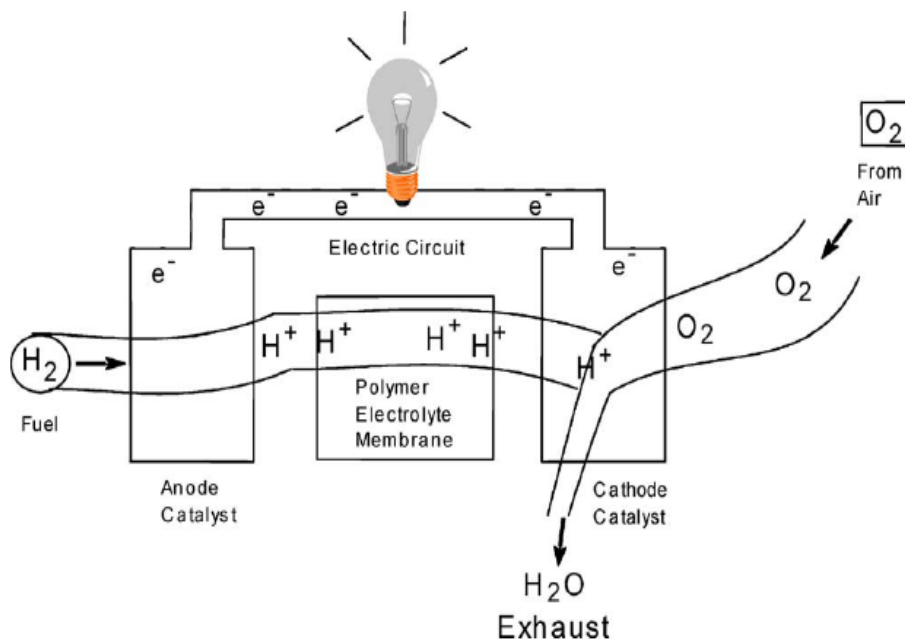
شکل (۳-۱) مقایسه ای از عملکرد پیل سوختی با دیگر سیستم های تبدیل انرژی



شکل (۴-۱) افزایش در فعالیت های تحقیقاتی پیل سوختی PEM نسبت به زمان

پیل سوختی PEM اهمیت زیادی را بعد از رزین مبادله یون، به عنوان الکترولیت برای کاربردهای فضائی به وسیله شرکت جنرال الکتریک، پیدا کرده است. این موضوع کاربرد PEMFC در سلول های خورشیدی را ممکن ساخته است [۱۳].

نمودار پیل سوختی PEM با غشاء الکترولیت پلیمر که به PEFC معروف است در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. پیل سوختی متانولی، DMFC نوعی دیگری از پیل های سوختی است که در آن از الکترولیت های پلیمری استفاده می شود [۱۴]. DMFC چگالی انرژی بالاتری دارد ولی همان طور که قبلاً بیان شد از سینیتیک اکسایش پایین در بالای 100°C ، نفوذ سوخت از آند به کاتد و در نتیجه افت ۵۰ درصدی بازده رنج می برد [۱۵]. عملکرد پیل های سوختی PEM به وسیله پارامترهای زیادی شامل دمای عملکرد، فشار، رطوبت نسبی گاز و غیره تحت تأثیر قرار می گیرند. برای بهبود این عملکرد، ضروری است که اثر این پارامترها روی عملکرد پیل سوختی را بدانیم. کارخانجات پیل سوختی و موسسه های تحقیقاتی در حال کار بر روی این زمینه ها هستند [۱۶]. و مدل های بسیاری برای مطالعه عملکرد پیل سوختی PEM پیشنهاد کرده اند [۱۷].



شکل (۵-۱) نمودار پیل سوختی غشاء الکترولیت پلیمر

Wang و همکارانش [۱۸] به طور تجربی به مطالعه عملکرد پیل سوختی PEM با استفاده از هیدروژن خالص و هوا به عنوان سوخت و اکسیدان پرداختند. آنها آزمایشات را در دماها، رطوبت و فشارهای عملکرد مختلف و با آندها و کاتدهای مختلف بررسی کرده و نتیجه گرفتند که عملکرد پیل سوختی PEM با افزایش دما و فشار عملکرد، وقتی که رطوبت کافی در گاز وجود دارد، بهبود پیدا می کند.

انقلاب غشاء ها، برای کاربردهای در پیل سوختی در سال ۱۹۵۹ به وسیله شرکت جنرال الکتریک با تست غشاء های فنولی شروع شد. این غشاء ها قدرت مکانیکی پایین، طول عمر کوتاه ۱۰۰۰-۳۰۰ ساعت و چگالی قدرت $0.1-0.05 \text{ kWm}^{-2}$ را نشان می دادند [۱۹]. در طول سالهای ۱۹۶۵-۱۹۶۲، این شرکت تلاش کرد تا چگالی قدرت را با کاربرد غشاء های پلی استایرن سولفون شده بهبود بخشد. این غشاء جذب آب بهتر و چگالی قدرت بالاتر $0.06-0.04 \text{ kWm}^{-2}$ دارد، که کاربرد آن در ناسا (NASA) ثبت گردیده است [۲۰]. اگر چه تلاش های اولیه، مثمر ثمر نبودند، این شرکت پیل سوختی PEM را دوباره طراحی کرد و مدل جدید P3 را به ناسا معرفی کرد که این هم دارای نقص و عملکرد ضعیف بود، ولی در بعضی پروازهای آنها استفاده شد. غشاء پلی استایرن سولفون شده در محیط خشک شکننده بود و شرکت برای بهبود قدرت مکانیکی و طول عمر غشاء مجبور شد غشاء سولفونیک اسید پلی استایرن دی وینیل بنزین در یک ماتریس را معرفی نماید. طول عمر این غشاء ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ ساعت و چگالی قدرت بدست آمده $0.8-0.75 \text{ kWm}^{-2}$ بود [۲۱]. مشکل اصلی که این غشاء ها با آن مواجه بودند این بود که رسانایی پروتون آنها (وقتی که چگالی قدرت به 100 kWm^{-2} می رسید) به قدر کافی بالا نبود. در سال ۱۹۷۰، DuPont یک اسید پرفلوئورینه سولفونیک به نام نفیون را معرفی کرد که افزایش دو برابر در رسانایی را نسبت به غشاء شرکت جنرال الکتریک نشان می داد و از طول عمر 10^4-10^5 ساعت (یعنی ۴ برابر) برخوردار بود. این غشاء پلیمری یک استاندارد برای PEMFC شد و تاکنون نیز ادامه دارد. شرکتهای Asahi Chemical و Dow Chemical غشاء های پر

فلوئوروسولفونیک اسید پیشرفته با زنجیره های جانبی کوتاهتر و نسبت گروه های SO_3H به CF_2 بیشتری را سنتز کرده اند [۲۲].

۱-۴-۱ خواص مطلوب یک غشاء برای پیل سوختی

غشاء هسته اصلی پیل سوختی PEM است و برای داشتن بهره بالا باید شامل خواص زیر باشد:

- رسانایی پروتون بالا برای تولید جریان بالا همراه با کمترین اتلاف مقاومتی و رسانایی الکترونی صفر
- پایداری و قدرت مکانیکی کافی
- پایداری شیمیایی تحت شرایط عملکرد
- کنترل رطوبت در سیستم پیل
- سوخت بسیار پایین برای ماکزیمم بازده کولمبی
- قیمت های تولید سازگار با کاربرد آنها

اگر چه علاقمندی در سنتز کردن پلیمرها برای کاربردهای متفاوت، تقریباً به یک قرن می رسد ولی پیشرفت های اصلی در این زمینه فقط به سالهای اخیر برمی گردد [۲۳].

عملکرد یک غشاء به رسانایی پروتون بستگی دارد و رسانایی نیز تابع درجه هیدراسیون غشاء است. اگر چه رسانایی بالاتر با درجه هیدراسیون بالاتر میسر است ولی با ایجاد غشاء های مرطوب، امکان فراگیری کاتد با آب، که واکنش اکسایش را کند می کند، وجود دارد و این یک مشکل در رابطه با نفیون است. این پدیده توسط Zadwzinski [۲۴] مطالعه شد. ضریب EOD که یک کمیت اندازه

گیری هیدراسیون است، به عنوان تعداد مولکول های آب منتقل شده با هر پروتون توسط او معرفی شد. مطالعات او بیانگر این است که نفیون ۱۱۷ ($117 \mu m$) که با بخار آب به تعادل رسیده، دارای EODC^۱ تقریباً یک است، در حالی که برای غشاء فرو رفته در آب، تقریباً ۲/۵ است، او همچنین نشان داد که EODC تابع مقدار آب و مستقل از نوع غشاء نفیونی مورد استفاده است.

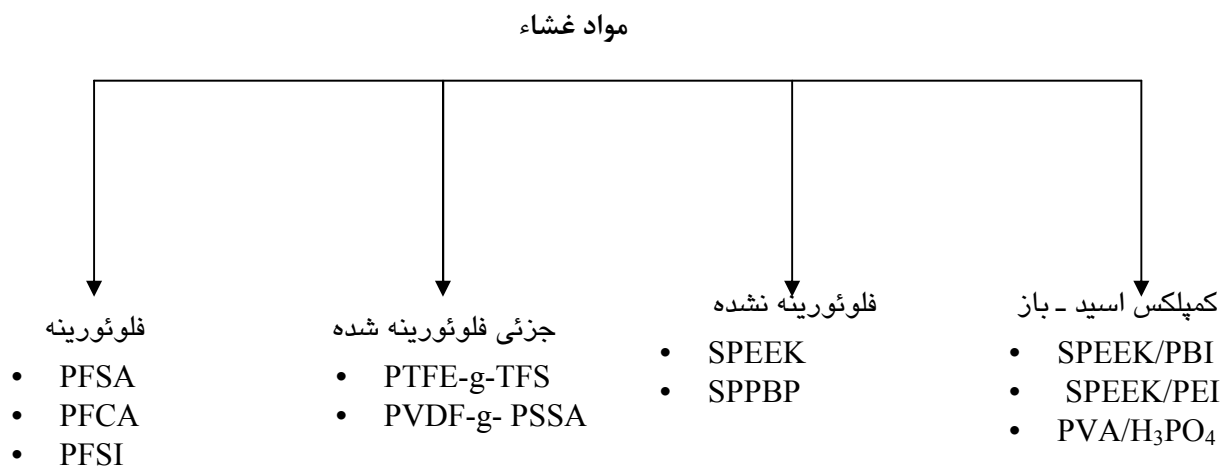
یکی از راهها برای اجتناب از به دنبال کشیده شدن آب کاهش ضخامت غشاء است که در نتیجه بهبودی در عملکرد پیل سوختی را ایجاد می کند. مزیت دیگر کاهش ضخامت غشاء مقاومت کمتر آن (و در نتیجه بهبودی در رسانایی)، قیمت کمتر و هیدراسیون سریعتر است. اگر چه، محدودیت در کاهش ضخامت غشاء به علت مشکلات مربوط به عبور سوخت و پایداری است، ولی یک راه ایده آل برای رسیدن به ضخامت مطلوب ممکن است کنترل نواحی اسیدی، یا افزایش چگالی بار در میکروساختار شیمیایی غشاء مبادله کننده پروتون باشد. چگالی بار با سنتز غشاء به صورت لایه نازک کامپوزیتی یا نامتقارن می تواند بهبود یابد. برای مثال، لایه های نامتقارن پلی استایرن سولفون شده می تواند با استفاده از کلروفرم به عنوان حلال و متانول به عنوان ضد حلال، قالب گیری شود [۲۵]. کنترل نواحی اسیدی می تواند به وسیله اصلاح سطحی غشاء فراهم شود. برای مثال، چیتوسان^۲ به وسیله غرق کردن در یک حمام محلول اسید سولفوریک با غلظت مناسب قابل اصلاح سطحی برای بدست آوردن یک تعداد از نواحی اسیدی مناسب است [۲۶]. روشهای اشاره شده در بالا، یعنی کنترل نواحی اسیدی و افزایش چگالی بار در لایه پلیمری، نه تنها ضخامت غشاء را کاهش می دهد، بلکه همچنین سبب افزایش رسانایی پروتون می شود. Susai و همکارانش با بررسی ارتقاء PEFC نتیجه گرفتند که یک غشاء نازک می تواند نفوذ معکوس را بهبود بخشد و گرادیان غلظتی بزرگتر آب را با افزایش دهیدراسیون در دماهای بالاتر، ایجاد کند. آنها همچنین عنوان کردند که استفاده از غشاء نازک تر می تواند عملکرد پیل سوختی در رطوبت پایین تر را مجاز سازد.

1. Electro-osmotic drag coefficient 2. Chitosan

۱-۴-۲ انواع مواد غشاء

شکل (۱-۶) طبقه بندی مواد غشاء استفاده شده برای پیل های سوختی را نشان می دهد. این مواد استفاده شده در غشاء های متفاوت پیل های سوختی PEM به شرح زیرند:

- آیونومرهای پرفلوئورینه
- پلیمرهای جزئی فلوئورینه شده
- غشاء های فلوئورینه نشده با بدنه آلی
- هیدروکربن های فلوئورینه نشده
- کمپلکس اسید- باز

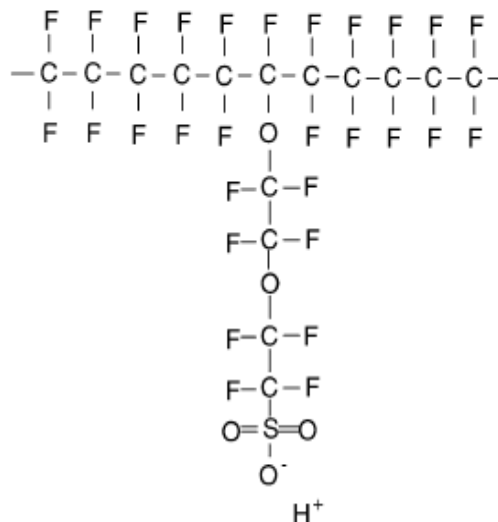


شکل ۱-۶ طبقه بندی مواد غشاء

جدول (۱-۴) [۲۷] ساختار و خواص فیزیکی سیستم های غشایی مختلف را همراه با عملکردشان مقایسه می کند. از جدول می توان مشاهده کرد که آیونومرهای پر فلوئورینه اغلب خواص مناسب دارند و به این ترتیب برای استفاده در پیل سوختی قابل اعتماد هستند.

۵-۱ غشاء های پر فلئورینه شده

امروزه، غشاء های پر فلئورینه سولفونه شده، گزینه های تحقیقاتی جذاب برای محققین می باشند. پلیمرهای استفاده شده در کاربردهای جاری پیل های سوختی قابل حمل، ساختار پر فلئورینه با گروه های سولفونیک اسید متصل به خود دارند [۲۸]. پلیمر پر فلئورینه ای که به طور گسترده استفاده می شود، توسط شرکت DuPont با نام تجاری نفیون تولید می شود. پلیمرهای مشابه شامل Aciplex-S و Flemion است که به ترتیب توسط Asahi chemical و Asahi Glass تولید می شوند. در بین این سه نوع پلیمر، محصول DuPont، شکل (۷-۱) به علت رسانایی پروتون بالا، پایداری شیمیایی خوب و قدرت مکانیکی بالا، پر اهمیت تر از بقیه است [۲۹].



شکل (۷-۱) ساختار شیمیایی نفیون

دو زمینه تحقیقاتی جاری در مورد نفیون، شامل پدیده انتقال در درون غشاء و اصلاح ظرفیت نگهداری آب آن برای افزایش عملکرد هستند. انتقال پروتون در نفیون در حضور پا رامترهای موثر در عملکرد، همانند دما، ضخامت غشاء و مقدار آب، تجزیه و تحلیل می شود.

جدول (۴-۱) ساختار و خواص فیزیکی سیستم های غشایی

تقسیم بندی	ساختار	خواص فیزیکی	عملکرد همزمان
پر فلوئورینه	بدنه فلوئورینه همانند PTFE زنجر جانبی فلوئوروکربن خوشه های یونی شامل یون های سولفونیک اسید متصل به زنجره های جانبی	در هر دو محیط کاهش و اکسایش محکم و پایدارند	غشاء تا ۶۰۰۰۰ ساعت ماندگاری دارد. رسانایی پروتون در غشاء های مرطوب ۰/۲S/cm در دمای عملکرد PEMFC است. مقاومت پیل $0.5 \Omega \text{cm}^2$ برای ضخامت $100 \mu\text{m}$ با افت ولتاژ ۵۰mV در 1A/cm^2 قابل دستیابی است.
جزئی فلوئورینه	پایه فلوئوروکربن زنجر جانبی حلقوی یا فلوئوروکربن که به بدنه متصل است و می تواند اصلاح شود.	در مقایسه با غشاء پر فلوئورینه تقریباً محکم، ولی به سرعت قابل تجزیه است	ماندگاری کمتر از فلوئورینه ها عملکرد پایین با اصلاح مناسب، غشاء هایی با رسانایی پروتون قابل مقایسه بدست می آید.
هیدروکربن غیر فلوئورینه	پایه هیدروکربن اصلاح شده با گروه های قطبی	قدرت مکانیکی خوب ولی پایداری گرمایی و شیمیایی پایین	رساننده ضعیف پروتون ها ماندگاری پایین، به دلیل تورم بدست آمده با وارد کردن گروه های قطبی به داخل ماتریس پلیمری
حلقوی نا فلوئورینه نشده	پایه حلقوی با گروههای سولفونیک اسید قطبی اصلاح شده	قدرت مکانیکی خوب و پایداری گرمایی و شیمیایی مطلوب	جذب آب خوب رسانایی پروتون نسبتاً بالا
آمیزه اسید - باز	وارد کردن مولفه اسیدی به داخل پایه پلیمر آلکالین	پایدار در محیط های اسیدی، کاهش و اکسایش پایداری گرمایی بالا	پایداری ابعادی خوب رسانایی پروتون قابل مقایسه با نفیون

۱-۵-۱ اصلاح غشاء نفیون

نفیون یک پلیمر مبادله کننده یون است که شامل یک بدنه پر فلورینه با گروه های یونی سولفونه متصل به زنجیرهای اطراف است. به علت این ساختار، جداسازی فاز در حالت هیدراته ما بین نواحی آبدوست و نواحی آبگریز و خوشه یونی رخ میدهد.

این ریخت شناسی با نواحی آبدوست و آبگریز مجزا، به ماده خواص خیلی خوبی را می بخشد. دیواره متصل به دامنه آبدوست، مسئول انتقال آسان پروتون ها و آب است؛ دامنه آبگریز پلیمر را پایدار نموده تا از تجزیه آن در آب جلوگیری کند.

آب برای انتقال پروتون ضروری است ولی همچنین آب وابستگی زیادی با انتقال متانول دارد. یک راه کاهش عبوردهی متانول، اصلاح غشاء نفیون به وسیله موادآلی و معدنی است. اضافه کردن سیلیکا به نفیون، برای ارتقاء نگهداری آب در غشاء و قادر ساختن آن به عملکرد در بالای 130°C توسط Antonucci گزارش شده است [۱۵].

چنین غشایی در یک DMFC در 145°C با چگالی قدرت 240 mW/cm^2 استفاده می شود. یک روش دیگر برای نگهداری آب در غشاء نفیون در دماهای بالاتر، وارد کردن دی اکسید تیتانیوم به داخل کامپوزیت نفیون در قادر ساختن آن برای استفاده در DMFC توسط Baradie و همکارانش است. این غشاء بهبود قابل ملاحظه ای در رسانایی پروتون نشان می دهد ولی عبور دهی متانول را پایین نمی آورد.

۱-۵-۲ محدودیت های غشاء نفیون

نفیون و پلیمرهای مربوطه، هنوز نیازمند رسانایی پروتون بالا و پایداری شیمیایی قابل توجه در دمای 80°C هستند. محدودیت های این غشاء به شرح زیر است:

- قیمت بالای غشاء (تقریباً \$ ۷۰۰ به ازای هر متر مربع)

- کمبود ایمنی در طول ساخت و استفاده از آن

- نیاز به پشتیبانی تجهیزات

- محدودیت های مرتبط با دما

کمرنگ شدن خواص غشاء PFSA در دماهای بالا، یکی دیگر از نقص های جدی است. رسانایی در 80°C بیش از ده مرتبه نسبت به 60°C کاهش می یابد. همچنین پدیده های مرتبط با دهیدراسیون غشاء، کاهش میل ترکیبی با آب، از دست رفتن قدرت مکانیکی ناشی از نرم شدن بدنه پلیمر و افت پتانسیل ناشی از عبور زیاد سوخت در دماهای بالاتر از 80°C مشاهده می شود. علی رغم کاربرد نفیون در پیل سوختی متانولی (DMFC)، این غشاء عبور دهی قابل توجهی از متانول را در دمای 80°C نشان می دهد. این عیب شدیداً عملکرد DMFC را کاهش می دهد و آن را نامناسب برای این نوع پیل می سازد. تلاش ها برای کاهش عیوبی همچون مسأله عبور سوخت و اتلاف دهیدراسیون در دمای بالای 100°C ادامه دارد. علارغم این عیوب، نفیون در حال حاضر پلیمر انتخابی برای بیشتر کاربردهای DMFC است. برای غلبه بر تعدادی از عیوب فوق، نویسندگان تلاشهایی برای شناسایی غشاء های متداول مورد اطمینان انجام داده اند. Rikukqwa [۳۰] پیشنهاد کرد که برای تولید مواد ارزان تر از نفیون باید کاهش در طول عمر و خواص مکانیکی غشاء جدید را پذیرفت. بنابراین استفاده از پلیمرهای هیدروکربن، که حتی قبلاً به علت پایداری شیمیایی و گرمایی پائین کنار گذاشته شده بودند، دوباره مورد توجه واقع شده اند.

۱-۵-۳ غشاء های ترکیبی نفیون-معدنی

اضافه کردن اکسید سیلیسیم به نفیون، نگهداری آب در غشاء را افزایش داده و عملکرد پیل سوختی را در بالای 130°C ، ممکن می سازد. یک روش مشابه برای نگهداری آب در نفیون در دماهای بالاتر، با وارد کردن اکسید سیلیسیم و دی اکسید تیتانیوم به داخل کامپوزیت نفیون برای ممکن ساختن استفاده آن در DMFC، گزارش شده است [۳۱]. اگر چه این غشاء می تواند بهبود قابل ملاحظه ای را در رسانایی پروتون بدست آورد، ولی هیچ بهبودی در عبوردهی متانول مشاهده نمی شود. همچنین گزارش شده است که هیبرید نفیون-سیلیکا عبوردهی متانول را، اگر که مقدار مناسب از سیلیکا استفاده شود، کاهش می دهد [۳۲-۳۳]. غشاء های نفیون شامل مقدار مناسبی از ذرات دی اکسید سیلیم (Aerosil) و اسید مولیبدوفسفریک، رسانایی پروتون بالاتر دارند ولی عبوردهی متانول آنها کمتر از غشاء نفیون تجاری است [۳۴]. همچنین رسوب لایه های نازک نانو کامپوزیت خاک رس بر روی غشاء های نفیون به وسیله مونتاژ لایه به لایه آن، مقاومت غشاء را در برابر عبور متانول افزایش می دهد [۳۵]. نانو ذرات خاک رس و پلی استیلن یونی (PEPY-C18) بر روی غشاء های نفیون رسوب داده می شود تا فیلم های نانو کامپوزیتی دو لایه مناسب را با یک ضخامت مناسب تولید کند تا عبور متانول را به طور قابل ملاحظه ای (بدون تأثیر منفی زیاد بر روی رسانایی پروتون آن) کاهش دهد.

اصلاح غشاء های نفیون به وسیله اشباع آنها با نانو فازهای Pd سبب می شود که مسیر مولکولهای بزرگتر محدود شود و عبور مولکولهای کوچکتر یا یون های هیدروژن محفوظ بماند [۳۶]. توزیع خوب نانو فاز Pd در نفیون در جلوگیری یا کاهش عبور متانول از غشاء درحالیکه رسانایی پروتون آن دست نخورده باقی می ماند، موثر است. کامپوزیت های Pd - نفیون، (با رسوب گذاریهای متفاوت و یا روشهای پوششی) به طور قابل ملاحظه ای عبور متانول را در مقایسه با نفیون تنها کاهش می دهد و

تغییری در رسانایی آن ایجاد نمی کند. این ناشی از این واقعیت است که در طول رسوب گذاری Pd گروه SO_3H - تحت حمله قرار نمی گیرد ولی حضور Pd عبور متانول را کاهش می دهد [۳۷-۳۹].

خواص مکانیکی و پایداری گرمایی و رسانایی پروتون به وسیله درجه سولفوناسیون کنترل می شود، بررسیهای فراوان نشان داده اند که غشاء های نفیون- زئولیت نیز توانایی کاهش مشکلات مرتبط با عبور متانول را دارند. عواملی مانند درجه سولفوناسیون مناسب، مقدار زئولیت و ضخامت لایه غشاء، در بدست آوردن غشاء های کامپوزیتی نفیون-زئولیت بسیار مهم هستند.

۱-۶ زئولیت ها

زئولیتها امروزه کاربرد گسترده ای در فرآیندهای جذب، واکنشهای کاتالیستی و تبادل یونی دارند. این گستردگی به علت ساختار مولکولی می باشد که سبب پدید آمدن ویژگیهای قابل توجهی در آنها شده است. این ویژگیها به شرح زیر هستند:

(۱) ساختار منظم بلوری

(۲) سطح مخصوص داخلی زیاد

(۳) وجود حفره های منظم

(۴) پایداری حرارتی بالا

(۵) اسیدتیه زیاد

در سال ۱۸۵۵ ایچپهورن خاصیت برگشت پذیر تبادل یون را بر روی زئولیتهای کابازیت و ناترولیت نشان داده و از آن زمان خاصیت تبادل یونی در زئولیتها مورد استفاده قرار گرفته است. سهولت تعویض یون در زئولیتها سبب شده است که این مواد به عنوان مبادله کننده یونی کاربردهای متنوعی داشته باشد. برای مثال زئولیت های کلینوپتیلولیت جهت جذب مواد رادیواکتیو استفاده می شود.

زئولیت ها، در مقایسه با خاکهای رس که در اثر تعویض یون منقبض و یا منبسط می شوند، به دلیل داشتن ساختار سه بعدی تغییری در ساختارشان ایجاد نمی شود. خاصیت تبادل کاتیون در زئولیتها به عواملی از جمله ماهیت و اندازه کاتیون، بار کاتیون، دما و غلظت کاتیون در محلول، همچنین به نوع حلال و به ویژگیهای زئولیت مورد استفاده بستگی دارد.

تبادل یون در زئولیت روی جذب سطحی، پایداری، انتخاب پذیری، فعالیت کاتالیزوری و دیگر خواص فیزیکی آن اثر می گذارد.

۱-۶-۱ زئولیت به عنوان غربال مولکولی

در سال ۱۸۴۰ دامور^۱ گزارش کرد که بلورهای زئولیت تحت عمل آبگیری، شفافیت و شکل خارجی شان تغییر نمی کنند. سپس به وسیله گراوجین^۲ مشخص شد که بلورهای آبگیری شده زئولیت قادر به جذب بخارهای ترکیبی معدنی مانند ید، جیوه و آمونیاک هستند. همچنین در سال ۱۹۵۲ ویگل^۳ و استینهوف^۴ گزارش کردند که زئولیت کابازیت، بخار آب، متیل الکل و اتیل الکل را جذب می کند، در حالی که بنزن و استن راجذب نمی کند. این شاید اولین گزارش از رفتار غربال مولکولی زئولیت های آبگیری شده باشد. زئولیتها می توانند برای خارج نمودن آب از گاز، هوا و غیرو همچنین در فرآیند جداسازی آلکانها و ایزوآلکانها و غیرو مورد استفاده قرار گیرند [۴۰].

۱-۶-۲ زئولیت A

زئولیت A، سدیم آلومینو سیلیکات سنتز شده با فرمول $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ است، که بلورهای

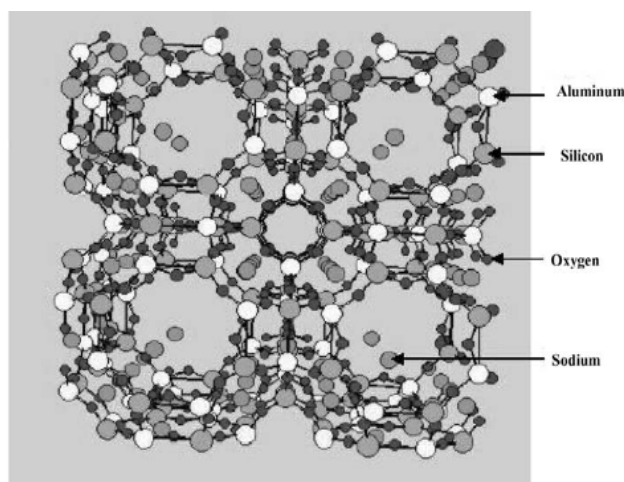
1.Damour

2.Gradjean

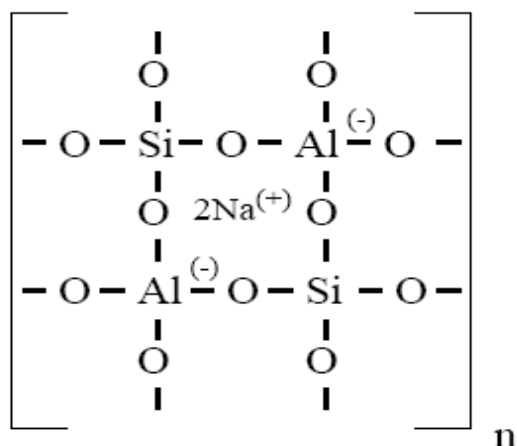
3.Weigel

4.Steinhoff

کوچک مکعبی شکل دارد. میانگین قطر ذرات آن معمولاً $3/5 \mu m$ است. آنها معمولاً در طول فرایند خشک کردن به وسیله اسپری درایر تشکیل ذرات بزرگتری می دهند، که امکان دارد در آب از هم بپاشند. زئولیت A دارای خلوص بیش از ۹۹٪ است. ناخالصی های باقی مانده ممکن است شامل Fe_2O_3 ($< 0.2\%$) و آلومینو سیلیکات آمورف باشند. (شکل (۱-۸) نمایی از ساختار زئولیت A را نشان میدهد) [۴۱].



(الف)



(ب)

شکل (۱-۸) (الف) نمایی از ساختار زئولیت A و (ب) نمایی از سلول واحد آن

فصل دوم

بخش تجربی

در این فصل، شرح کامل مواد، دستگاههای مورد استفاده و آزمایشهای انجام شده برای سنتز غشاء نفیون و غشاء نفیون- زئولیت آمده است. همچنین میزان عبوردهی متانول و رسانایی پروتون غشاء های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته است.

۱-۲ تهیه HA از نانو زئولیت NaA

جدول (۱-۲) فهرست مواد مصرف شده در تهیه نانو زئولیت HA را نشان می دهد.

جدول (۱-۲) فهرست مواد مصرفی در تهیه نانو زئولیت HA

نام ماده	فرمول شیمیایی	شرکت تولیدی	درصد خلوص (wt %)
آمونیم نترات	NH_4NO_3	BDH	۹۹
زئولیت A	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	پژوهشگاه نفت	خالص

فهرست دستگاههای استفاده شده در این کار تحقیقاتی به شرح زیر است:

هیتر با سیستم چرخاننده مدل FISONS ساخت UK

ترازوی دیجیتالی مدل METTLER , AE240

خشک کن CARBOLITE ساخت آلمان

کوره NABERTHERM مدل N7H ساخت آلمان

همزن مکانیکی مدل IKALABORTECHNIK ، RW20. n

حمام w6 ، Grant ، با سیستم سیرکولاسیون مدل KA/TA ساخت UK

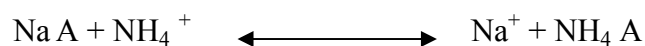
پمپ خلاء Edwards دو مرحله ای، مدل E2M5

۲-۱-۱ شرح آزمایش

برای تهیه فرم اسیدی زئولیت A، عمل اسیدی کردن حداقل دو مرتبه تکرار می شود. ابتدا مقدار مشخصی از زئولیت A (۵/۵ گرم) را و در داخل بشر می ریزیم. سپس مقدار ۱۵۰ ml آب دی یونیزه را به داخل بشر می ریزیم و بشر را بر روی هیتر قرار می دهیم. سیستم چرخنده را تنظیم نموده تا مخلوط خوب همزده شود و دمای آن را بر روی 60°C تنظیم می کنیم.

پس از شستشوی زئولیت مقدار مشخصی از آمونیم نیترات که برای اسیدی کردن زئولیت A لازم است، در آب مقطر حل و تهیه شده را به ظرف حاوی زئولیت A اضافه می کنیم. مخلوط برای چند ساعت تحت سیستم رفلکس قرار می گیرد (معمولاً ۳ ساعت یا بیشتر) و بعد از این مدت هیتر را خاموش کرده تا آرام آرام مخلوط سرد شود. سپس مخلوط را صاف کرده و ۳ بار با آب دی یونیزه می شویم تا خوب تمیز شود. این عمل مبادله یون را یکبار دیگر تکرار نموده و در پایان ماده باقیمانده برروی صافی را درون خشک کن در دمای 80°C برای مدت یک ساعت قرار می دهیم تا خشک شود. پس از خشک کردن NH_4A ، پودر سفید رنگ به دست آمده را در داخل کوره قرار می دهیم تا کلسینه شود. پس از کلسینه کردن در دمای 550°C پودر سفید رنگ HA به دست می آید که آن را در داخل دسیکاتور حاوی جاذب آب قرار می دهیم تا رطوبت جذب نکند.

واکنش های انجام شده در طول فرایند اسیدی کردن زئولیت به شرح زیرند:



۲-۲ عامل دار کردن نانو زئولیت HA

جدول (۲-۲) فهرست مواد مصرف شده درعامل دار کردن زئولیت HA را نشان می دهد.

جدول (۲-۲) فهرست مواد مصرفی درعامل دار کردن زئولیت HA

مواد	فرمول شیمیایی	شرکت تولیدی	درصد خلوص (wt %)
دی کلرومتان	CH_2Cl_2	Merck	۹۹/۹۹
آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTS)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Aldrich	خالص

۲-۲-۱ شرح آزمایش

ابتدا مقدار مشخصی (حدود ۱ گرم) پودر زئولیت A را در بالن تک دهانه می ریزیم، پس از افزایش مقدار ۳۰ ml دی کلرومتان (DCM) به داخل بالن، به این مخلوط حجم معینی از ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (۱ ml / ۰) می افزاییم و آن را تحت شرایط رفلاکس قرار می دهیم. با قرار دادن یک مگنت در داخل بالن مخلوط را به خوبی به هم می زنیم. مجموعه به مدت ۹۰ ساعت به هم زده

می شود تا واکنش های لازم صورت بگیرد. بعد از این مدت، ماده حاصل را با استفاده از اتانول، پنج بار شسته و سپس در خشک کن در دمای 60°C برای مدت سه ساعت قرار می دهیم. پودر حاصل، نانو زئولیت A عامل دار شده توسط ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان است، که با استفاده از اسپکتروسکوپی FTIR می توان صحت آن را تایید کرد [۴۲].

۳-۲ سنتز غشاء نفیون

جدول (۳-۲) فهرست مواد مصرف شده در ساخت غشاء نفیون را نشان می دهد.

جدول (۳- ۲) فهرست مواد مصرفی جهت ساخت غشاء نفیون

مواد مورد نیاز	فرمول شیمیایی	درصد خلوص (wt%)	شرکت تولیدی	دانسیته (gr/cm^3)
محلول نفیون	-	۵	Aldrich	۰/۸۷
N,N دی متیل فراماید	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$	۹۹/۷	Merck	۰/۹۴
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	۹۹/۹۹	Merck	۰/۸۰
متانول	CH_3OH	۹۹/۹۹	Merck	۰/۷۹

۳-۳-۱ شرح آزمایش

ابتدا مقدار معینی اتانول (حدود ۱ ml) به داخل بشر کوچکی می ریزیم و سپس ۰/۱ ml متانول به آن می افزاییم. مقدار (حدود ۰/۶ ml) N,N دی متیل فراماید را به مجموعه، داخل بشر اضافه می کنیم و آن را به هم می زنیم. و در پایان ۱ ml محلول نفیون را به آن می افزاییم. بشر را بر روی سیستم چرخاننده قرار می دهیم و در داخل آن یک مگنت می اندازیم تا محلول خوب به هم بخورد و به

صورت یکنواخت در آید. بعد از ۳۰ دقیقه این حلول را در داخل ظرف شیشه مخصوص که بر روی سینی شیشه ای با قطر (۱/۲ cm) قرار دارد، قالب گیری می کنیم. سپس آن را به مدت ۴ ساعت در معرض دمای اتاق (25°C) قرار می دهیم. با اتمام این مرحله سینی شیشه ای را به خشک کن منتقل کرده و دمای آن را روی 80°C تنظیم می کنیم. پس از ۲۰ ساعت آن را تحت آن دما قرار می دهیم تا حلال آن کاملاً خارج شود. دمای خشک کن را تا 150°C بالا می بریم و پس ۴ ساعت، [۴۳] غشاء حاصل را با استفاده از آب دی یونیزه از سینی شیشه ای با احتیاط جدا می کنیم و در آب دی یونیزه نگاه می داریم.

۲-۴ ساخت غشاء نفیون - نانو زئولیت A

غشاء کامپوزیتی نفیون- زئولیت، با روش قالب گیری محلول تهیه می شود، همان مراحل گفته شده در بخش قبل، برای تهیه این غشاء نیز اعمال می شود، با این تفاوت که بعد از تهیه محلول غشاء، مقدار $0.48/0$ گرم زئولیت A عامل دار شده را به آن می افزاییم. (یعنی ۱۰ درصد وزنی پلیمر را زئولیت تشکیل می دهد).

مخلوط حاصل، توسط دستگاه اولتراسونیک برای مدت ۱ ساعت به خوبی هم زده می شود تا مخلوط همگن بدست آید. مخلوط شیری رنگ بر روی سینی شیشه ای با قطر ۱/۲cm، قالب گیری و پس از ۴ ساعت در دمای اتاق (25°C)، سینی شیشه ای را به خشک کن منتقل می کنیم. غشاء قالب گیری شده برای مدت ۲۰ ساعت در دمای 80°C حرارت می بیند تا حلال آن کاملاً خارج شود. بعد از اتمام این مرحله دمای خشک کن را تا 150°C بالا می بریم و به مدت ۴ ساعت در این دما نگاه می داریم تا غشاء نفیون - زئولیت به دست آید [۴۲].

بعد از سرد شدن خشک کن، غشاء نفیون- زئولیت با آب دی یونیزه از سینی شیشه ای جدا نموده و آن را در داخل آب دی یونیزه قرار می دهیم تا به تعادل برسد. ضخامت غشاء بدست آمده را با

استفاده از میکرومتر اندازه گیری می کنیم. اندازه گیریها در هر دو مورد نشان داد که ضخامت هر دو غشاء (نفیون و غشاء نفیون- زئولیت)، ۲۰ میکرون بود. ضخامت غشاء توسط مقدار مخلوط (یا محلول) کنترل می شود.

۲-۵ خالص سازی غشاء های ساخته شده

برای خالص سازی غشاء از مواد آلی و فلزی، باید ابتدا غشاء را در محلول جوشان پر اکسید هیدروژن ۳ درصد وزنی به مدت یک ساعت بجوشانیم، سپس آن را داخل آب دی یونیزه جوشان نیز به مدت یک ساعت می جوشانیم. پس از اتمام این دو مرحله، غشاء را در محلول بوریک اسید جوشان با $PH = 4/7$ به مدت یک ساعت می جوشانیم و در انتها آن را در داخل آب دی یونیزه جوشان به مدت یک ساعت می جوشانیم تا عاری از مواد آلی و اسید شود. غشاء های خالص سازی شده را درون آب دی یونیزه نگاه داری می کنیم [۴۲].

۲-۶ اندازه گیری میزان جذب آب غشاء های نفیون و نفیون - زئولیت

برای اندازه گیری میزان جذب آب غشاء نفیون، آن را در آب دی یونیزه به مدت ۲۴ ساعت قرار می دهیم. پس از به تعادل رسیدن، غشاء نفیون را بیرون آورده و آب های باقیمانده بر روی سطح را توسط یک دستمال خشک می کنیم و سریعاً آن را وزن می کنیم (W_{wet}). حال غشاء را در خشک کن خلاء در دمای $80^{\circ}C$ برای مدت ۲۴ ساعت قرار می دهیم تا کاملاً خشک شود. بعد از سرد شدن غشاء در دسیکاتور، آن را با دقت وزن می کنیم (W_{dry}). جذب آب غشاء با استفاده از فرمول زیر محاسبه می شود:

$$W\% = [(W_{we} - W_{dry}) / W_{dry}] * 100$$

که W مقدار درصد جذب آب غشاء را نشان می دهد و W_{wet} وزن غشاء در حالت مرطوب و W_{dry} وزن غشاء در حالت خشک است [۴۴].

جدول (۲-۴) درصد وزنی جذب آب غشاء ها

غشاء	$W_{wet}(gr)$	$W_{dry} (gr)$	جذب آب (W%)
نفیون	۰/۰۶۷۸	۰/۰۴۴۴	۵۲
نفیون - زئولیت	۰/۰۵۹۰	۰/۰۴۳۰	۳۸

۷-۲ تعیین عبوردهی متانول

۱-۷-۲ طراحی پیل نفوذی

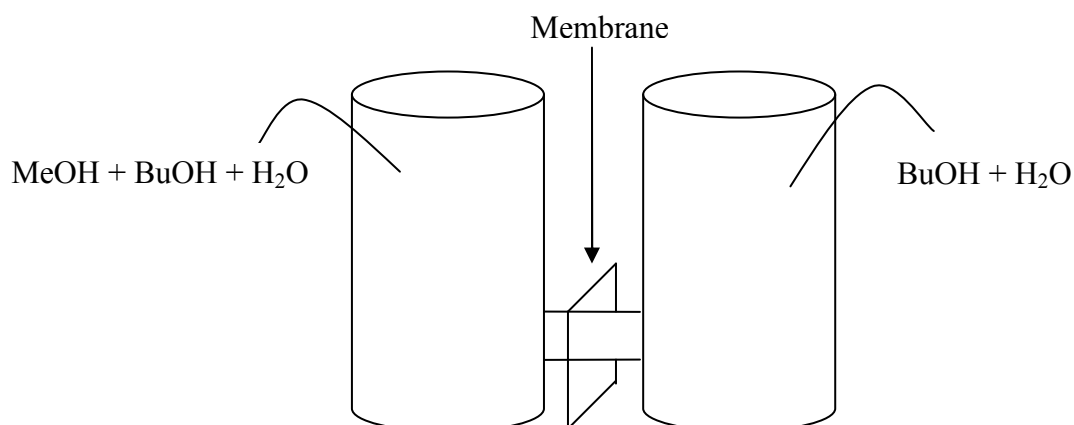
یک طرح ساده از دو نیم پیل نفوذی ساخته شده برای آزمایش در شکل (۲-۱) نمایش داده شده است؛ هر قسمت حجم تقریباً ۲۰۰ ml را دارد.

در یک قسمت از پیل نفوذی مقدار ۱۳۷/۷ گرم آب دی یونیزه، ۱۲ گرم متانول و ۰/۳ گرم بوتانول می ریزیم. در قسمت دیگر پیل نفوذی، ۱۴۹/۷ گرم آب دی یونیزه و ۰/۳ گرم بوتانول ریخته می شود. باید توجه داشت که دو قسمت باید مرتباً به وسیله همزن مکانیکی به هم خورده شود. مقدار متانول

نفوذی از قسمت اول به قسمت دوم، توسط روش کروماتوگرافی گازی تعیین می شود. نمونه برداری از قسمت دوم در فواصل زمانی معین باید صورت گیرد .

۲-۷-۲ تغییرات متانول عبوری از غشاء با دما

برای اندازه گیری تغییرات متانول عبوری از غشاء با دما، پیل نفوذی را این بار درون حمام آب قرار می دهیم و همانند قبل، نمونه گیری های هر دما در زمانهای معین صورت می گیرد [۴۳].

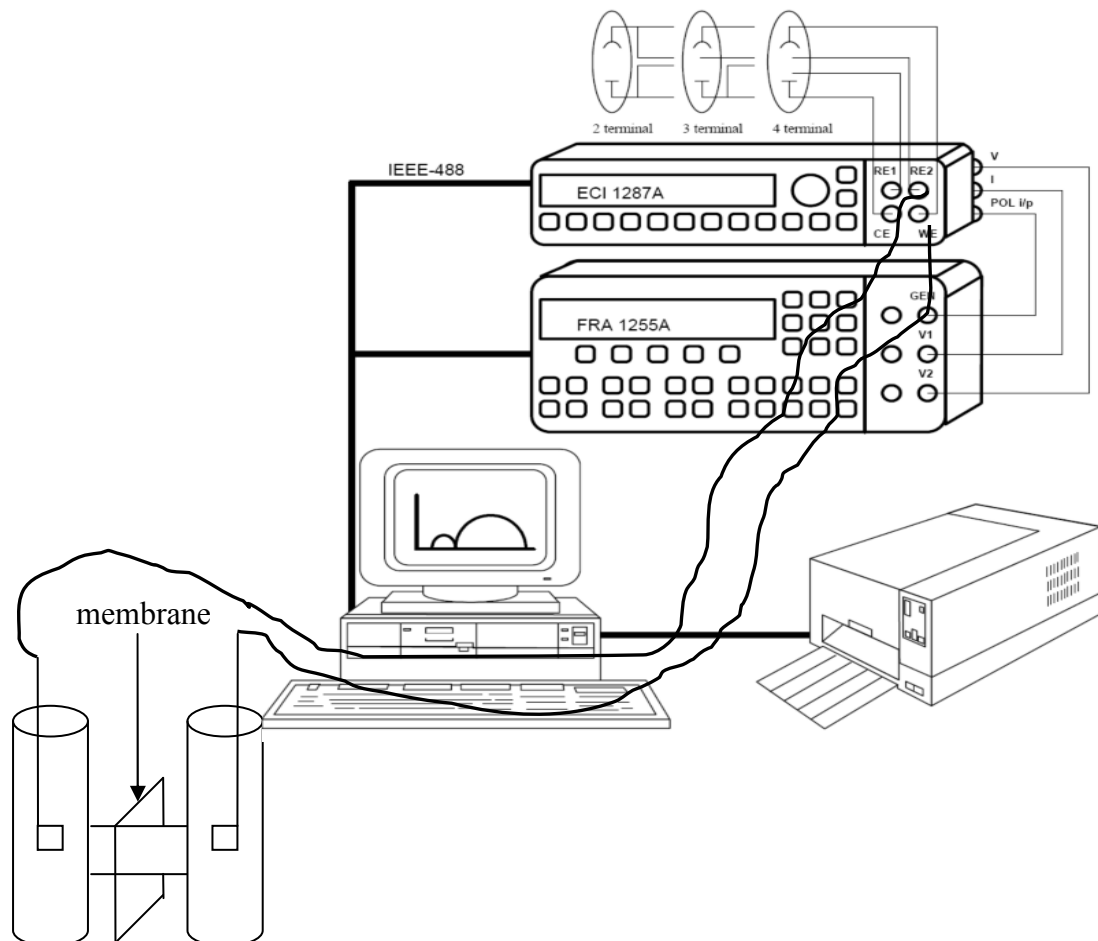


شکل (۱-۲) یک طرح ساده از پیل اندازه گیری متانول عبوری

۲-۸ اندازه گیری رسانایی پروتون

یک طرح ساده از پیل آزمایشی برای اندازه گیری رسانایی پروتون در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. غشاء در وسط دو نیم پیل قرار می گیرد و هر دو قسمت پیل با محلول بوریک اسید با

$PH = 4/7$ پر می شود. قبل از انجام آزمایشهای مربوط به رسانایی پروتون، غشاء باید به مدت ۱ ساعت در محلول بوریک اسید با $PH = 4/7$ قرار بگیرد تا با آن به تعادل برسد. الکترودهای استفاده شده در آزمایشهای انجام شده، الکتروده پلاتین صفحه ای شکل با مساحت 0.25cm^2 است. این دو الکتروده در دو طرف غشاء داخل هر یک از قسمت های پیل قرار داده می شود (در واقع غشاء ما بین این دو الکتروده واقع می شود) [۴۵]. پیل آزمایشی رسانایی پروتون به دستگاه پتانسیو استات، به همان نحو که در شکل (۲-۲) نشان داده است، وصل می شود تا بتوان اندازه گیری را انجام داد.



شکل (۲-۲) دستگاه پتانسیو استات و طرح ساده از سیستم اندازه گیری رسانایی پروتون

۹-۲ بررسی رسانایی پروتون غشاء های ساخته شده با کمک مدارهای معادل امپدانسی

طیف نگاری امپدانسی (IS)، یک روش AC^۱ برای شناخت خواص الکتریکی مواد و حدواسطها، بر پایه اندازه گیری امپدانس در گستره وسیعی از فرکانس (10^{-9} - 10^{-6} Hz) است. در حقیقت یکی از ویژگیهای مهم IS، ایجاد رابطه مستقیم ما بین پاسخ یک سیستم حقیقی و یک مدار معادل ایده آل تشکیل شده از مولفه های الکتریکی مجزا می باشد.

وقتی که یک سیستم خطی به وسیله ولتاژ کوچک $v(t)$ تحریک شود پاسخ آن (یعنی، جریان الکتریکی $i(t)$) به وسیله معادله دیفرانسیلی درجه n ام $i(t)$ یا مجموعه ای از n معادله دیفرانسیلی درجه اول تعیین می شود.

اگر $v(t)$ ورودی، موج سینوسی باشد شدت جریان $i(t)$ نیز موج سینوسی خواهد بود :

$$v(t) = v_0 \sin(\omega t)$$

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t - \Phi)$$

در اینجا i_0 و v_0 به ترتیب ولتاژ و شدت جریان ماکزیمم هستند، ω و Φ فرکانس زاویه ای و زاویه فاز هستند. بنابراین، تابع انتقال (تابع مجاز^۲) می تواند به صورت $Y^*(\omega) = |Y(\omega)| e^{i\Phi}$ تعریف شود. عکس این تابع یعنی، $Z^*(\omega) = |Y^*(\omega)|^{-1}$ تابع امپدانس است.

از آنجائیکه هر دو دامنه، و زاویه فاز خروجی ممکن است نسبت به مقادیر ورودی تغییر کند، امپدانس به صورت یک عدد مختلط نشان داده می شود.

1. Alternative Circute

2. Admittance function

مقاومت (R) مؤلفه پراکندگی پاسخ دی الکتریک را نشان می دهد، در حالیکه خازن، مؤلفه ذخیره کنندگی ماده را شرح می دهد. پس بطور کلی می توان تابع مدار (RC) موازی را به صورت زیر نشان داد:

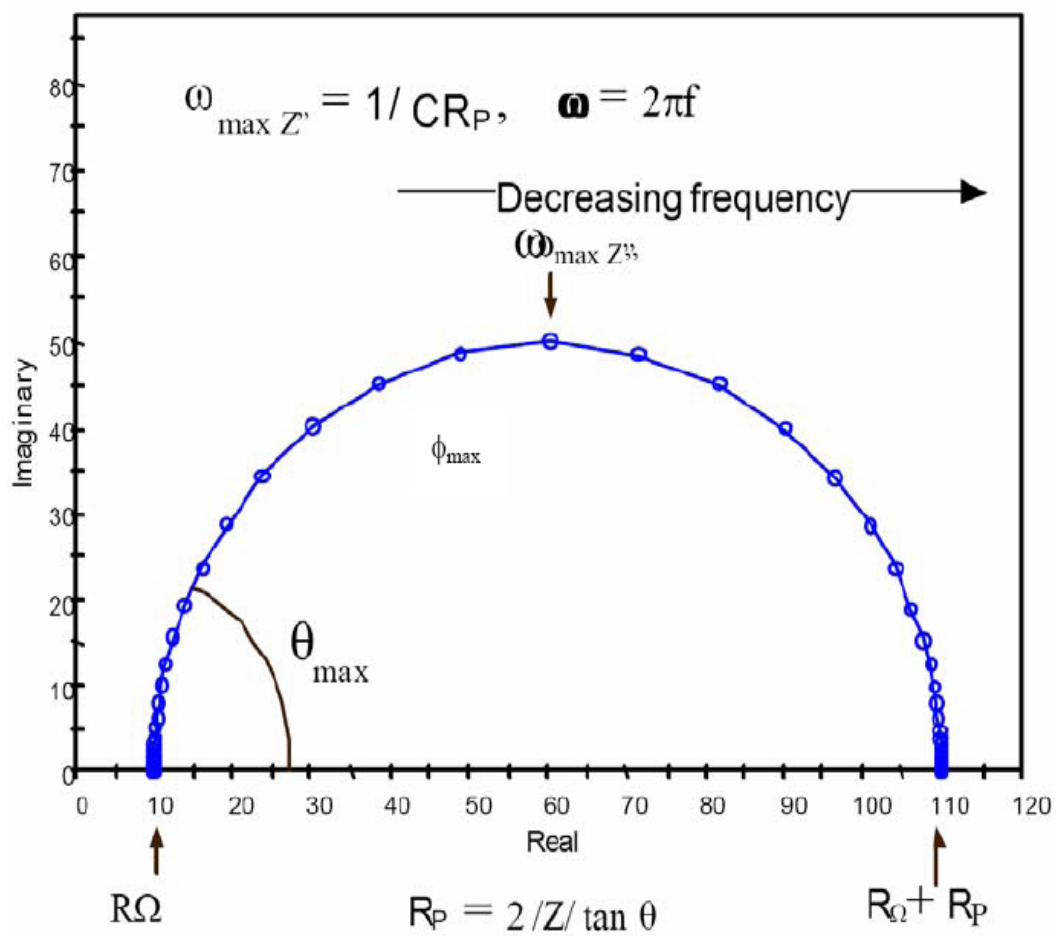
$$(1/Z^*) = (1/R) + (j\omega C)$$

امپدانس یک عدد مختلط و به این ترتیب دارای قسمتهای حقیقی و موهومی است:

$$Z_{\text{real}} = (R/[1+(\omega RC)^2])$$

$$Z_{\text{img}} = -(\omega R^2 C/[1+(\omega RC)^2])$$

تجزیه و تحلیل داده های امپدانس، اغلب به وسیله روش صفحه $Z^*(\omega)$ مختلط و استفاده از منحنی نایکوئیست^۱، (رسم عدد موهومی، $-Z_{\text{img}}$ در برابر عدد حقیقی، Z_{real}) انجام می شود (شکل (۲-۳)) منحنی نایکوئیست برای یک پیل الکتروشیمیایی را نشان می دهد. این معادله برای مدار (RC) موازی منجر به یک نیم دایره در صفحه $Z^*(\omega)$ می شود. نیم دایره تقاطع هایی با محور Z_{real} در $(\infty \rightarrow 0)$ و R_0 و R_∞ دارد و مقاومت سیستم $(R_0 - R_\infty)$ است [۴۶].



شکل (۲-۳) منحنی نایکوئیست (شکل امپدانس مختلط برای یک پیل الکتروشیمیایی)

فصل سوم

نتایج و بحث

۳-۱ شناسائی زئولیت A استفاده شده

الگوی پراش پرتو X نمونه استفاده شده زئولیت A در شکل (۳-۱) آورده شده است. از مقایسه الگوی پراش پرتو X نمونه زئولیت A با الگوی شبیه سازی شده مشخص می شود که نمونه استفاده شده در این تحقیق، زئولیت A است. با استفاده از پهنای یکی از پیکهای اصلی و استفاده از معادله شرر [۴۷] می توان اندازه متوسط بلورها را بدست آورد :

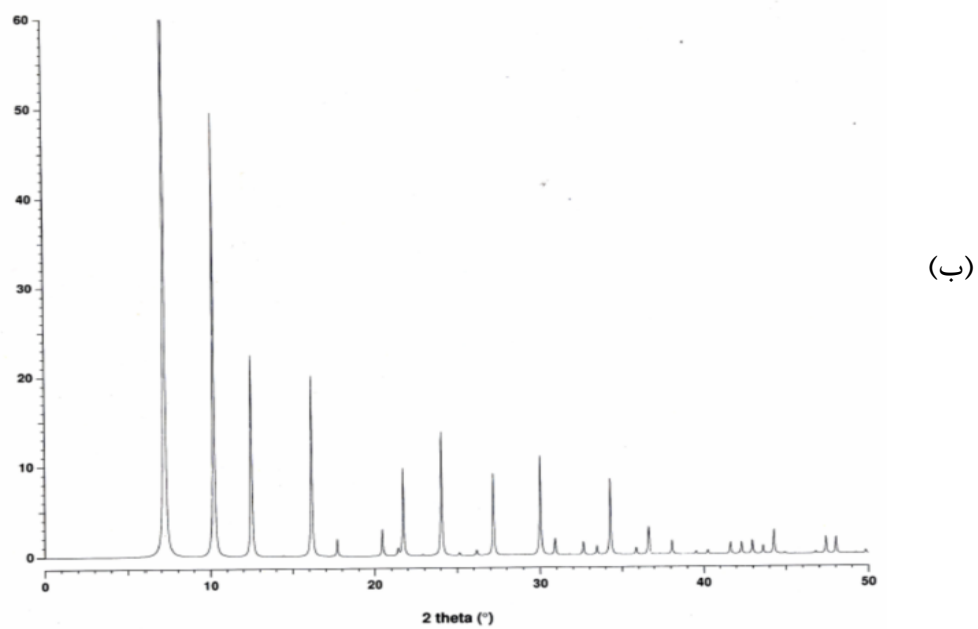
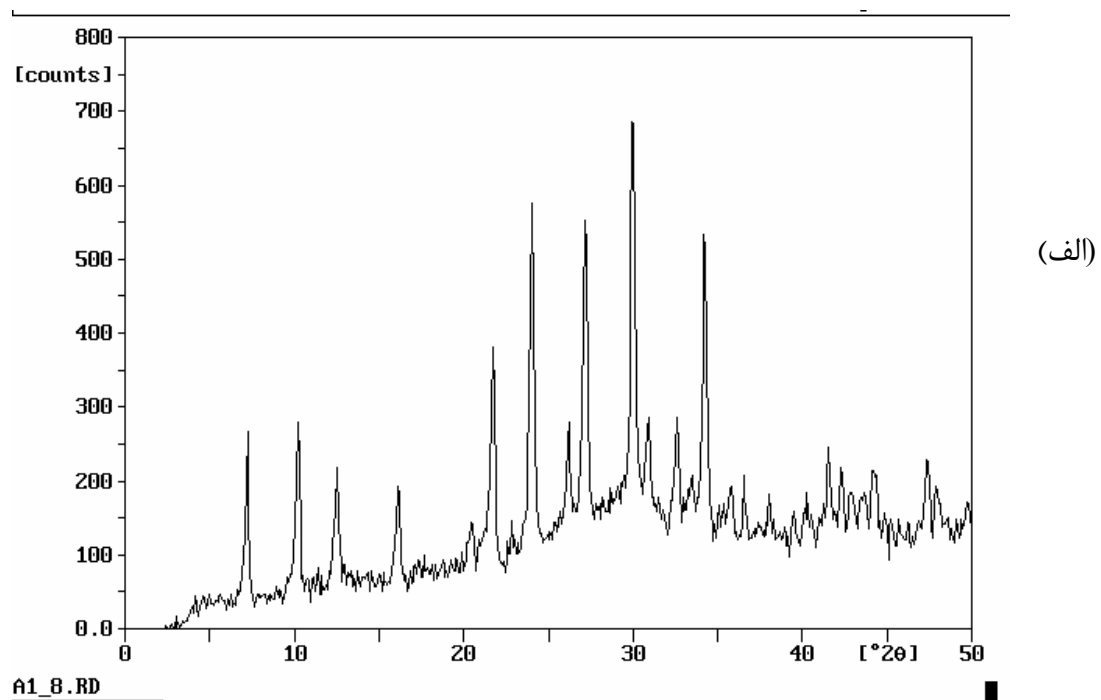
$$t = (0.9\lambda)/(B \cos (\Theta_B))$$

که در اینجا λ طول موج پرتو X فرودی به نمونه، B پهنای زاویه ای در نصف شدت ماکزیمم، Θ_B زاویه ای که در آن شدت ماکزیمم رخ می دهد.

در این کار تحقیقاتی $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ، (رادیان 0.002) $B = 3.0^\circ$ و $2\Theta_B$ می باشد.

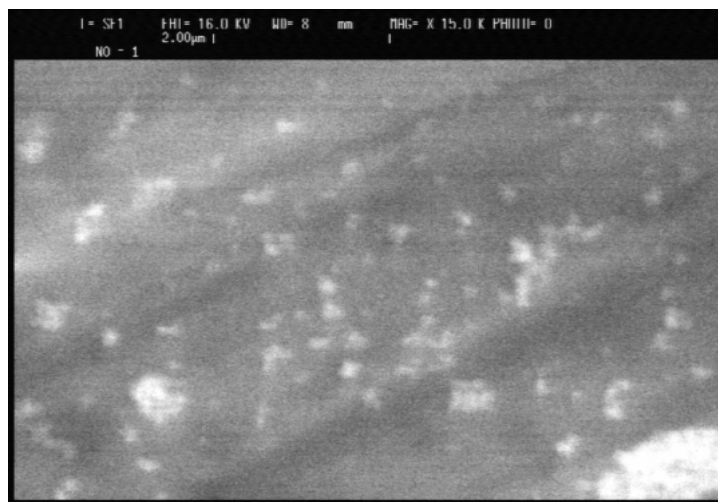
مقدار t بدست آمده از محاسبات برابر با ۷۱ nm است.

این اندازه متوسط نشان می دهد که زئولیت A استفاده شده در این تحقیق دارای بلورهای در مقیاس نانو هست .

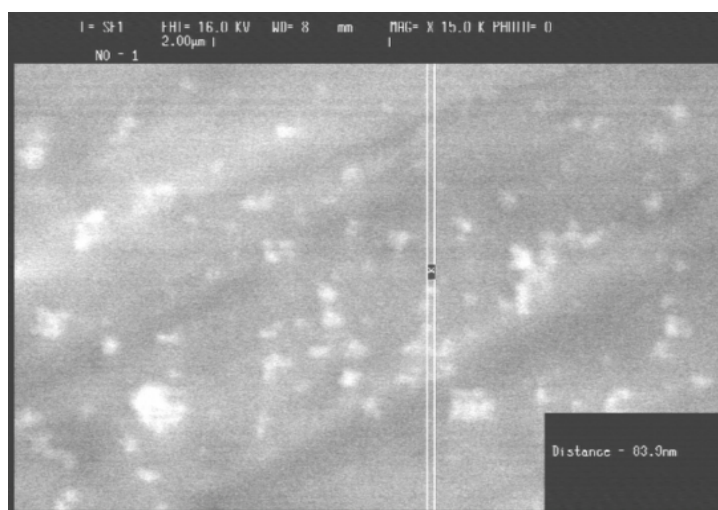


شکل (۳-۱) الگوی پراش پرتو X (الف) نمونه سنتز شده زئولیت A (ب) شبیه سازی شده زئولیت A

جهت بررسی مورفولوژی دانه های بلوری زئولیت A استفاده شده و اندازه آنها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل (۲-۳) تصویر SEM نمونه استفاده شده است را نشان می دهد. همان طور که از تصویر SEM مشاهده می شود ذرات بعضا به صورت اگلومر شده هستند. تک دانه ها در این تصویر به صورت مکعبی هستند. همان گونه که مشاهده می شود، اندازه بسیاری از ذره ها کمتر از ۱۰۰ nm است (اندازه یکی از آنها که بر روی تصویر مشخص شده است، ۸۰ nm می باشد) (شکل (۳-۳) را ببینید).



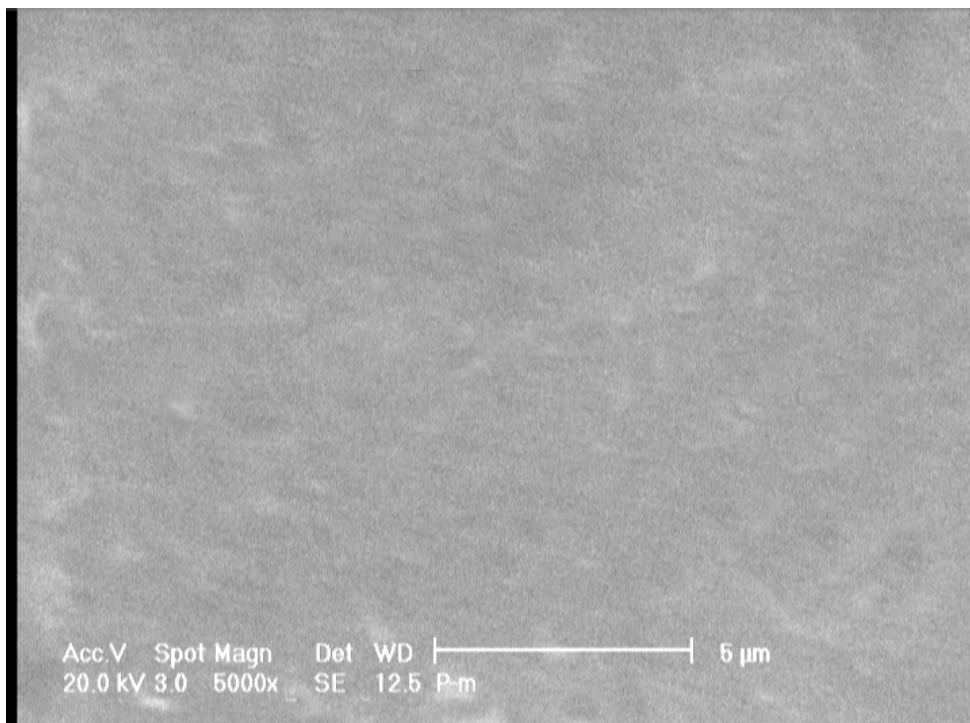
شکل (۲-۳) تصویر SEM نمونه سنتزی زئولیت A



شکل (۳-۳) تصویر SEM زئولیت A به همراه اندازه یکی از ذره ها

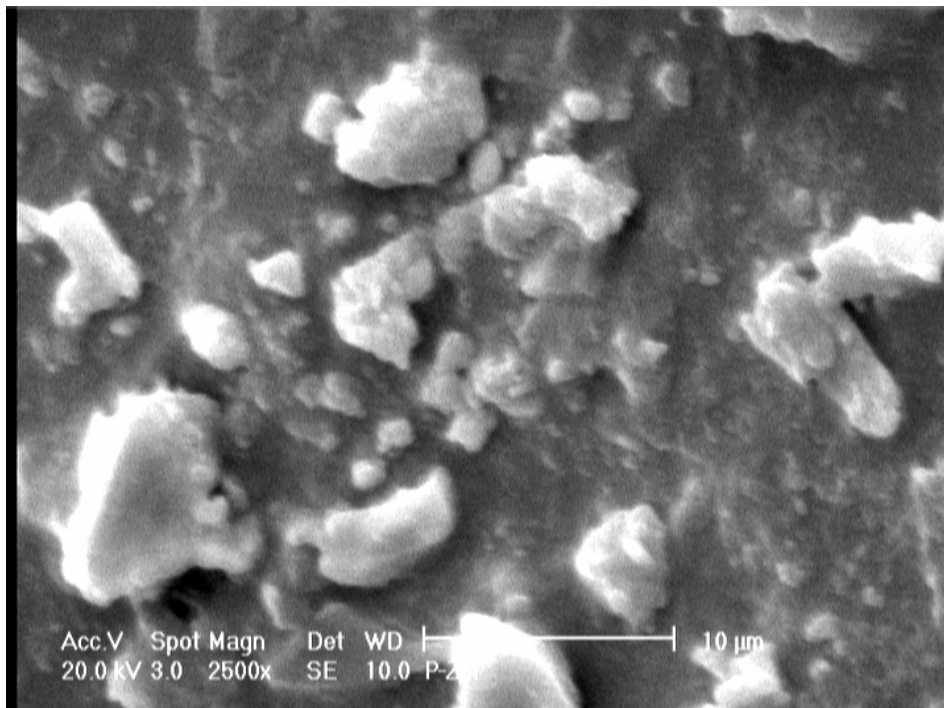
۲-۳ بررسی نتایج بدست آمده از غشاء های ساخته شده

شکل (۳-۴) تصویر SEM نمونه ساخته شده غشاء نفیون را نشان می دهد. اطلاعات چندانی از این تصویر نمی توان استخراج نمود. آنچه که از این شکل می توان نتیجه گرفت: یکنواختی سطح غشاء است. در ضمن برای بررسی نتایج حاصل از غشاء نفیون- ژئولیت لازم است که تصویر SEM آن را با تصویر SEM غشاء نفیون مقایسه نمود تا بتوان تغییرات انجام شده در غشاء نفیون- ژئولیت را تفسیر کرد.



شکل (۳-۴) تصویر SEM غشاء نفیون

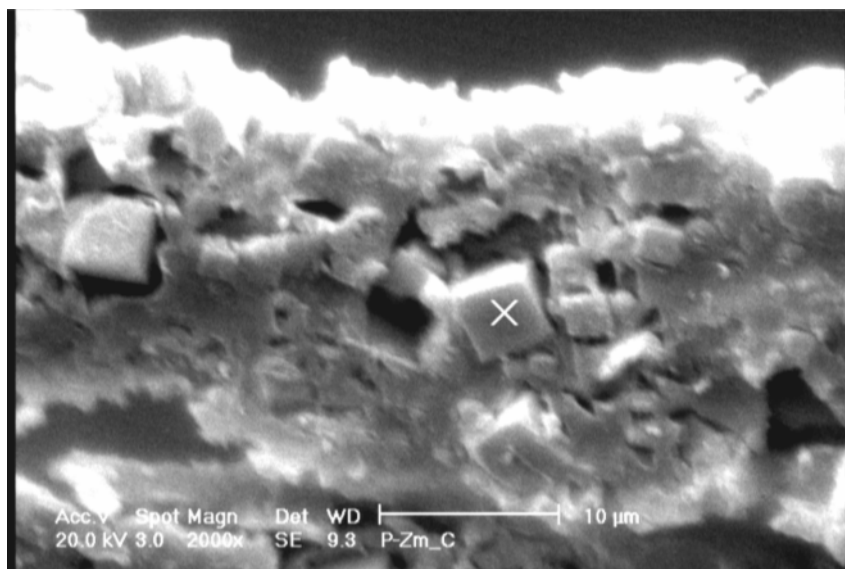
تصویر SEM غشاء کامپوزیتی (نفیون- زئولیت A)، شامل ده درصد زئولیت A عامل دار شده، در شکل (۳-۵) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، نانو بلورهای زئولیت A به رنگ سفید ظاهر شده اند و زمینه که پلیمر نفیون است به رنگ خاکستری تیره دیده می شود. تصویر SEM غشاء کامپوزیتی نفیون- زئولیت، در حالیکه اگلومرهای زئولیتی را در بعضی قسمتهای غشاء نشان می دهد، شامل توزیع همگنی از نانو بلورهای زئولیت در تمامی سطح غشاء نیز می باشد.



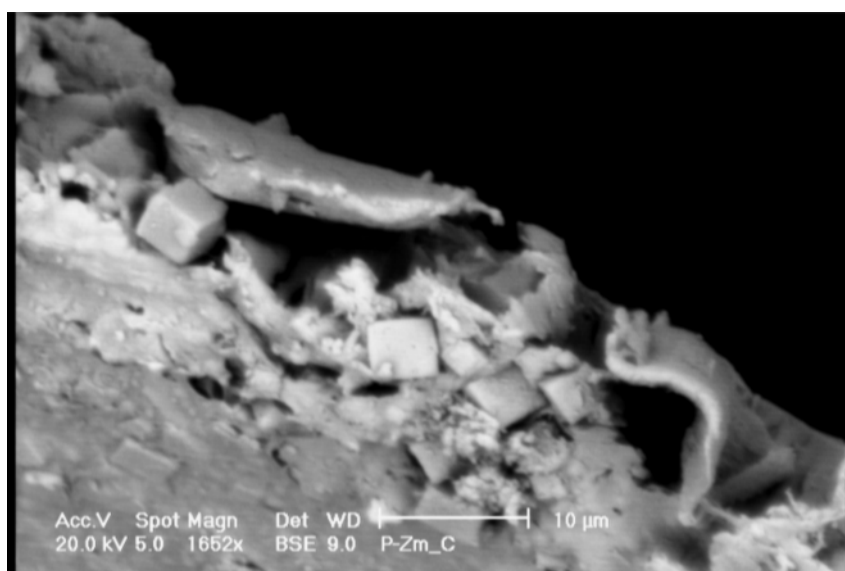
شکل (۳-۵) تصویر SEM غشاء نفیون- زئولیت A سنتز شده

شکل (۳-۶) تصویر SEM از مقطع عرضی غشاء های نفیون- زئولیت A را نشان می دهد. وجود بلورهای زئولیت A به خوبی آشکار است. از آنجا که نمونه زئولیت استفاده شده شامل تعداد بسیار کم دانه های بلوری درشت (که عمدتاً در کناره های کریستالیزور که خوب هم زده نمی شود تشکیل می گردد) می باشد؛ این دانه ها بخوبی در تصویر مشاهده می شوند (بلورهای مکعبی مشخص

شده به صورت × شکل). البته زمینه مقطع عرضی غشاء شامل دانه های بلوری با قطر متوسط ۸۰ nm می باشد که تقریباً به صورت یکنواخت در سطح دیده می شوند.



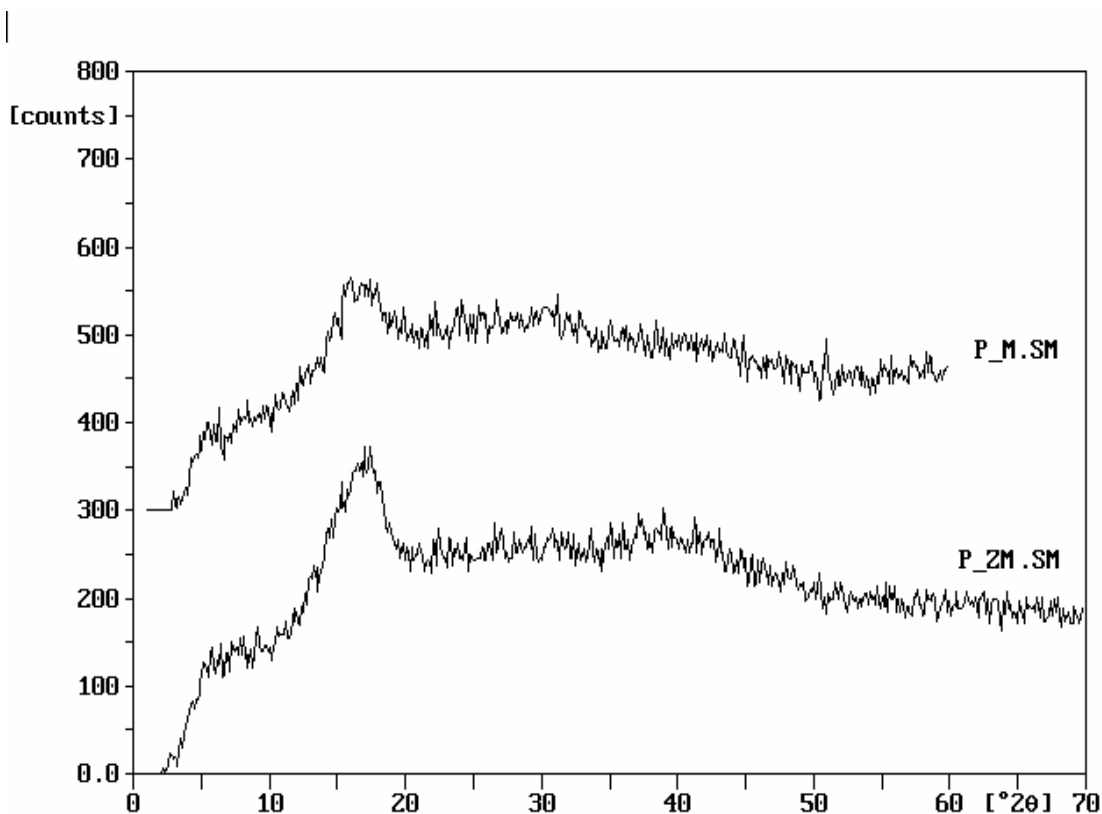
(الف)



(ب)

شکل (۳-۶) تصویر SEM مقطع عرضی غشاء نفیون- زئولیت از دو نقطه متفاوت مقطع (الف و ب) با دو بزرگنمایی متفاوت

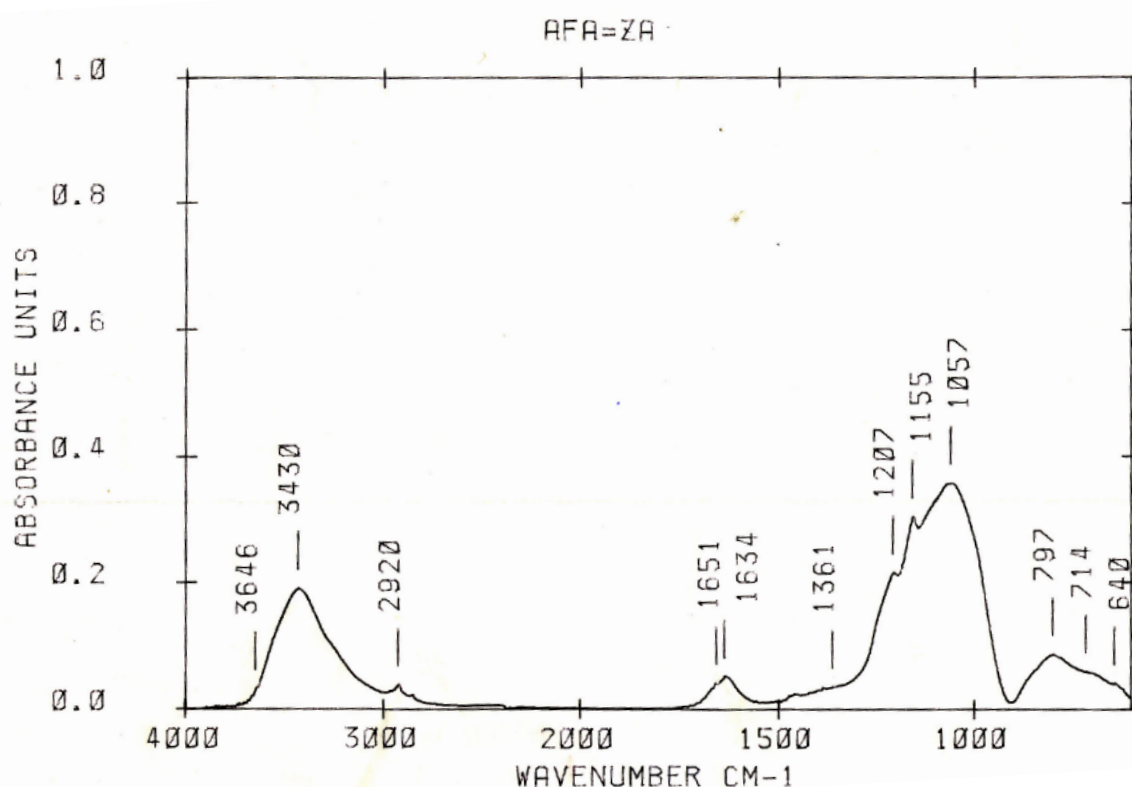
همان طور که در شکل (۷-۳) مشاهده می شود، غشاء های نفیون و نفیون-ژئولیت پیک پهن در $2\theta = 10-22^\circ$ را نشان می دهند که مربوط به نفیون می باشد. غشاء کامپوزیتی نفیون-ژئولیت تفاوت آشکاری نسبت به الگوی پراش پرتو X غشاء نفیون نشان نمی دهد. این عدم آشکار شدن پیکهای ژئولیت A می تواند ناشی از غلظت بسیار ناچیز ژئولیت A بکار رفته در غشاء باشد که دستگاه پراش پرتو X استفاده شده در این کار تحقیقاتی قادر به آشکار ساختن آنها نیست.



شکل (۷-۳) الگوی پراش پرتو X نمونه غشاء نفیون (P-M) و غشاء نفیون-ژئولیت A (P-ZM) ساخته شده

۳-۳ شناسایی زئولیت A عامل دار شده با APTS

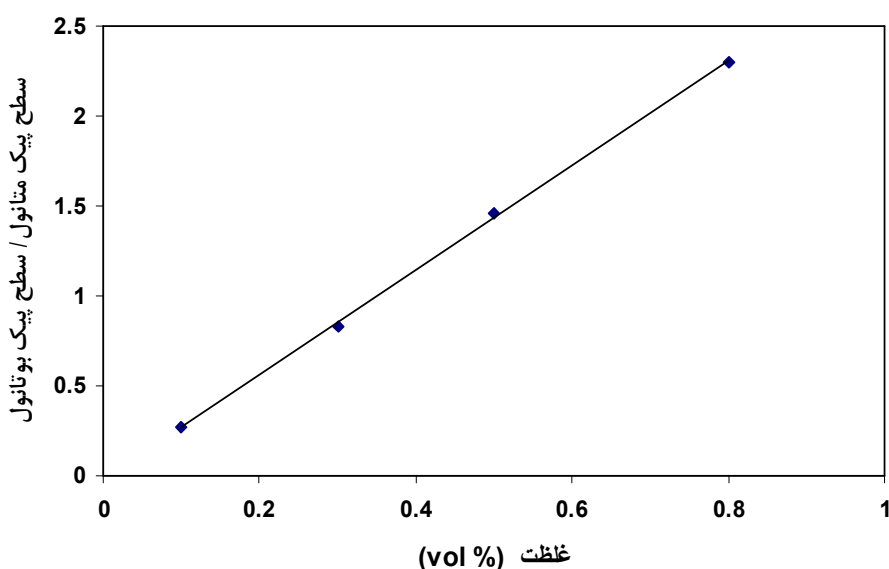
اسپکتروسکوپی FTIR می تواند برای بدست آوردن درک بهتر از خواص سطحی زئولیت HA عامل دار شده با APTS مورد استفاده قرار می گیرد. شکل (۳-۸) طیف IR بدست آمده از این زئولیت عامل دار شده را نشان می دهد. پیکهای جذبی در گستره $3300-3170\text{ cm}^{-1}$ و $1634-1580\text{ cm}^{-1}$ را می توان به ترتیب به ارتعاشات کششی و ارتعاشات خمشی N-H نسبت داد. پیکهای 2930 cm^{-1} و 2860 cm^{-1} می تواند به ترتیب به ارتعاشات کششی و خمشی C-H نسبت داده شوند. با مقایسه این طیف IR با طیف IR زئولیت A (از همین نوع) عامل دار نشده نیز می توان اطلاعات بدست آمده فوق را تایید کرد.



شکل (۳-۸) طیف زیر قرمز زئولیت A عامل دار شده

۳-۴ اندازه گیری متانول عبوری از غشاء

گاز کروماتوگرافی روش غیر الکتروشیمیایی است که از آن برای تعیین غلظت متانول عبور کرده از غشاء واقع در پیل نفوذی شکل (۳-۹) استفاده شده است. ستون موئین به طول ۵۰ متر و گاز حامل هلیوم در ترکیب با آشکار ساز (FID) برای تعیین غلظت متانول عبوری از غشاء به کار می رود. این روش بسیار دقیق می باشد و نمونه های برداشته شده، قبل از آنالیز GC، باید خوب به هم زده شود. همان طور که در بخش آزمایشگاهی توضیح داده شد ابتدا گاز کروماتوگرافی دارای ستون موئین مشخص که قادر به جداسازی متانول و بوتانول است با محلولهای با درصد معین متانول کالیبره می شود. جدول (۳-۱) نتایج و شکل (۳-۹) منحنی کالیبراسیون منتجه از آن را نشان می دهند. غلظت مجهول که برای ما مشخص بود به گاز کروماتوگرافی بعد از کالیبراسیون تزریق شد. سطح پیک بدست آمده از این تزریق به منحنی کالیبراسیون منتقل و با استفاده از آن غلظت مجهول بدست آورده شد، این غلظت دقیقاً مساوی غلظت محلول مجهول تهیه شده توسط ما بود.



شکل (۳-۹) منحنی کالیبراسیون برای تعیین غلظت مجهول متانول به روش گاز کروماتوگرافی

جدول (۱-۳) غلظت‌های متانول و مساحت سطح نسبی بدست آمده از GC

متانول (vol%)	سطح پیک متانول / سطح پیک بوتانول
۰/۱	۰/۲۷۳
* مجهول	۰/۵۶۶
۰/۳	۰/۸۳۲
۰/۵	۱/۴۶۳
۰/۸	۲/۲۹۶

* غلظت مجهول ۰/۲ درصد حجمی بود که با توجه به سطح نسبی متانول آن و منحنی کالیبراسیون غلظت بدست آمده از منحنی همان ۰/۲ است.

شار متانول و روابط نفوذ پذیری را در حالیکه شرایط پایدار بر آزمایش حکمفرما است می توان با استفاده پیل نفوذی و معادلات انتقال جرم بدست آورد:

$$J_A = (V_B/A) (dC_B/dt) \quad (۱-۳)$$

J_A : شار متانول از قسمت منبع (A) به قسمت دریافت کننده (B)

V_B : حجم قسمت B

A : سطح غشاء

C_B : غلظت متانول در قسمت دریافت کننده

t : زمان لازم برای عبور متانول

۳-۵ محاسبه و اندازه گیری مقدار متانول عبور کرده از غشاء

برای $C_B \ll C_A$ ، غلظت متانول در قسمت دریافت کننده به عنوان تابعی از زمان توسط رابطه زیر داده می شود:

$$C_B = (ADK C_A)/(V_B L) \times (t - t_0) \quad (۲-۳)$$

C_B : غلظت متانول در قسمت دریافت کننده

C_A : غلظت متانول در قسمت منبع

V_B : حجم قسمت منبع

A : سطح غشاء

L : ضخامت غشاء

D : نفوذپذیری متانول

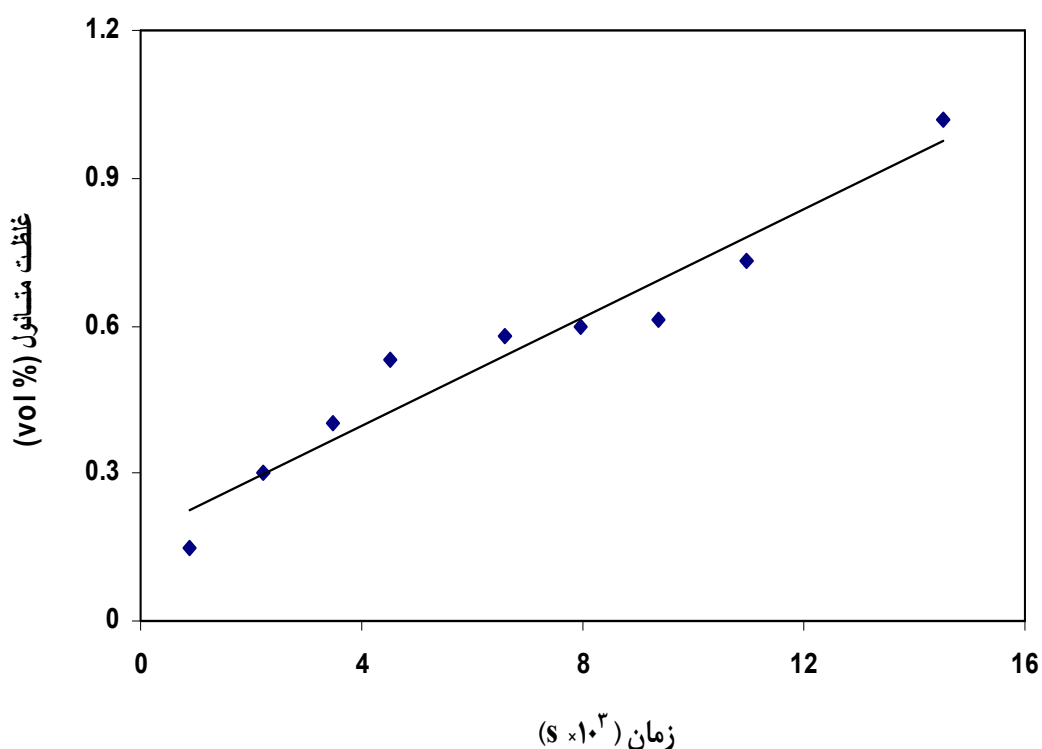
K : ضریب تقسیم ما بین غشاء و محلول اطراف

فرض بر این است که D در درون غشاء ثابت است و K بستگی به غلظت ندارد (حاصل ضرب DK عبوردهی متانول است).

$t - t_0$: مدت زمان مربوط به عبور متانول ($t_0 = L^2/6D$)

C_B برای چندین زمان معین در طول یک آزمایش محاسبه می شود و عبوردهی متانول از شیب خط راست بدست می آید. غلظت متانول در قسمت دریافت کننده به روش کروماتوگرافی گازی تعیین می شود.

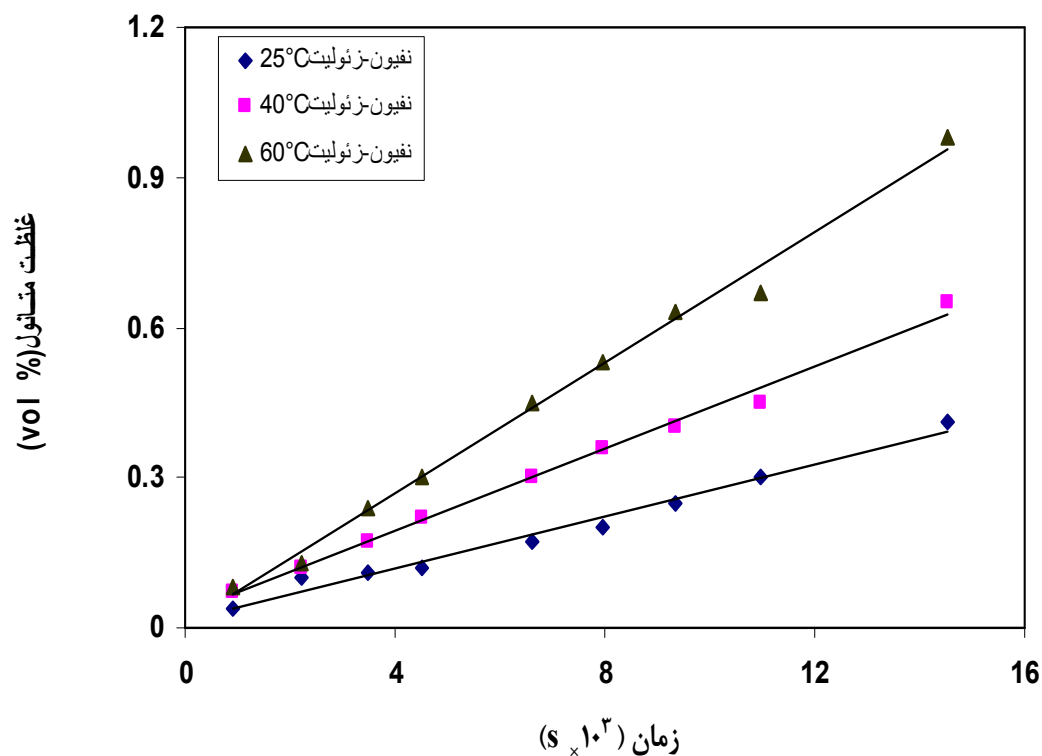
غلظت متانول اندازه گیری شده در قسمت دریافت کننده بر حسب زمان در دمای اتاق (25°C) در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. رفتار خطی مشاهده شده در این شکل با معادله (۳-۲) در توافق است؛ انحراف مشاهده شده در بعضی نقاط، به احتمال ناشی از خوب هم نزدن نمونه قبل از تزریق به GC می باشد.



شکل (۳-۱۰) غلظت متانول عبور کرده از غشاء نفیون در برابر زمان در دمای محیط

داده های C_B (غلظت متانول) در قسمت دریافت کننده به عنوان تابعی از زمان برای غشاء نفیون-زئولیت A در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰°C در شکل (۳-۱۱) آورده شده است.

تغییرات غلظت متانول عبوری از غشاء کامپوزیتی در دماهای متفاوت بر حسب زمان نشان دهنده افزایش خطی غلظت با افزایش دما در این غشاء است. افزون بر آن، روند مشاهده شده در شکل در توافق بسیار خوب با معادله (۳-۲) است.



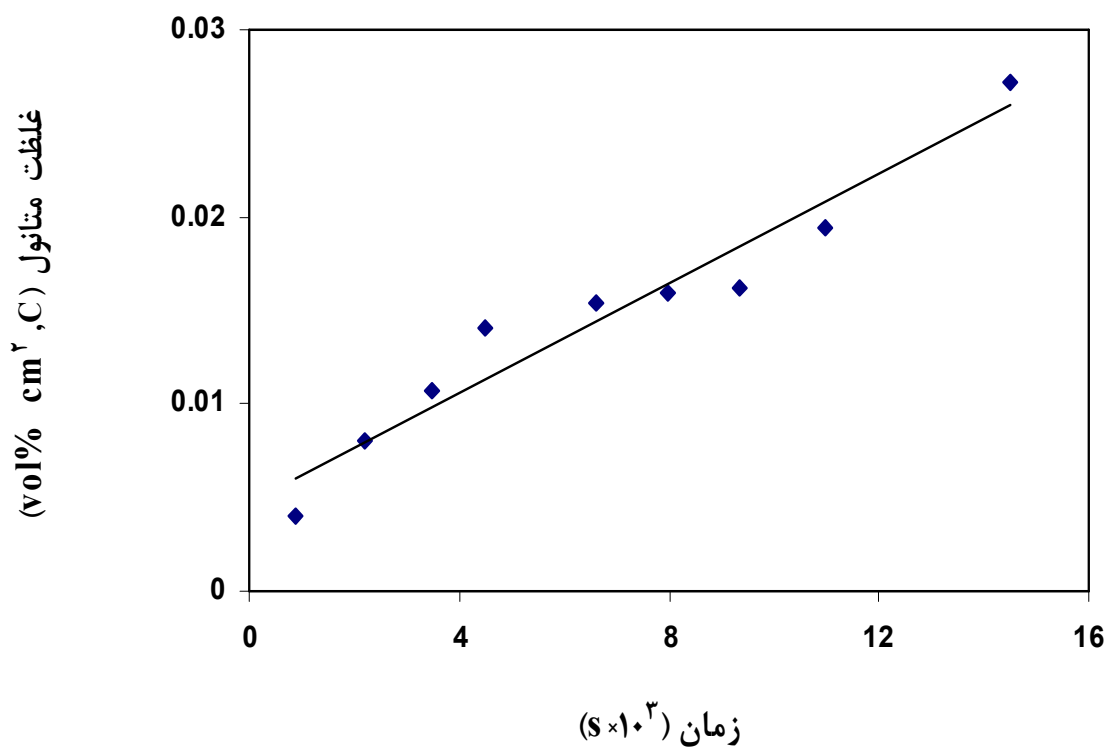
شکل (۳-۱۱) غلظت متانول عبور کرده بر حسب زمان از غشاء نفیون-زئولیت در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰°C

۳-۶ اندازه گیری تغییرات متانول عبوری از غشاء نفیون نسبت به زمان

نتایج بدست آورده شده از متانول عبوری از غشاء نفیون در دمای 25°C با استفاده از معادله های

(۱-۳) و (۲-۳) برای بدست آوردن dC_B/dt در شکل (۳-۱۲) ارائه شده است. محاسبه شیب خط

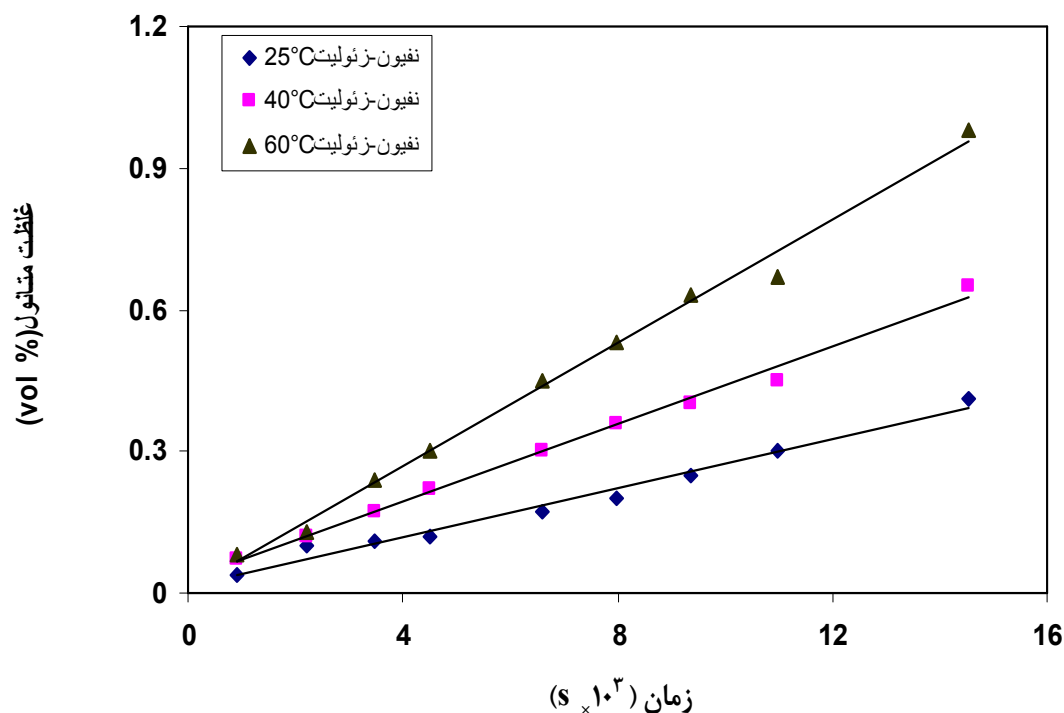
نشان دهنده dC_B/dt برای غشاء نفیون است.



شکل (۳-۱۲) متانول عبوری از غشاء نفیون بر حسب زمان

۳-۷ اندازه گیری تغییرات متانول عبوری از غشاء نفیون- زئولیت نسبت به زمان

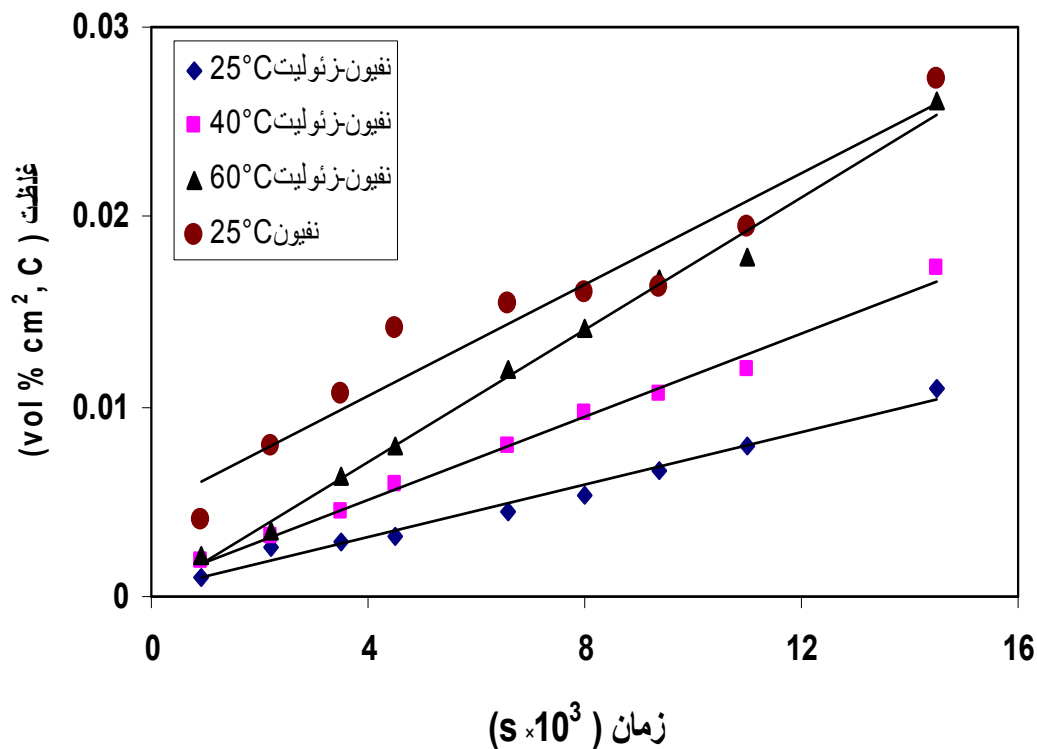
در شکل (۳-۱۳) داده های متانول عبوری از غشاء نفیون- زئولیت در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰°C بر حسب زمان ارائه شده است. شیب خطوط بیانگر dC_B/dt با توجه به معادلات (۳-۱) و (۳-۲) است. همان طور که مشاهده می شود، مقدار متانول عبوری از غشاء کامپوزیتی با افزایش دما افزایش می یابد که در توافق خوبی با تابع آرنوس است [۴۳].



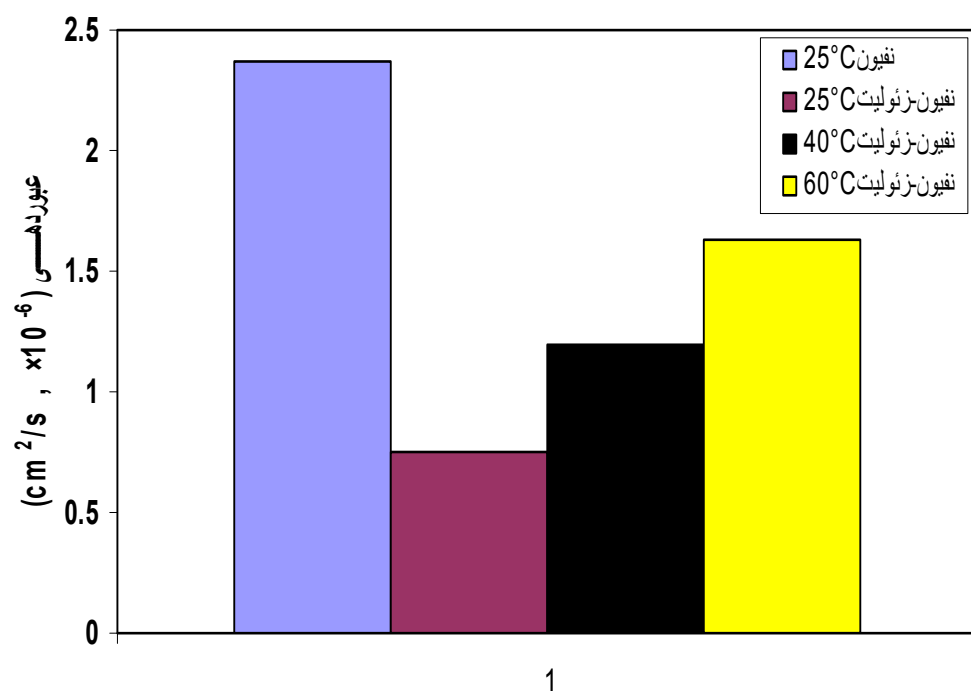
شکل (۳-۱۳) متانول عبوری از غشاء نفیون- زئولیت در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰°C نسبت به زمان

همان طور که در شکل (۳-۱۴) و (۳-۱۵) مشاهده می شود، مقدار متانول عبوری از غشاء کامپوزیتی کمتر از غشاء نفیون است. این کاهش در میزان عبوردهی ناشی از خاصیت الک مولکولی

زئولیت است. افزون بر این، ساختار آب دوستی شناخته شده نفیون، توسط نانو ذرات زئولیت A عامل دار شده، اشغال می شود که این خود نیز مسیرهای باز عبور متانول را می بندد. نفیون تمایل زیادی به متورم شدن در حضور متانول، بخصوص در دماهای بالا دارد، که این منجر به عبوردهی بالای متانول می شود. با افزایش دما، به علت تحرک بیشتر یون ها، مقدار متانول عبوری از غشاء نیز افزایش می یابد، که این خصوصیت عملکرد پیل را کاهش می دهد. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که وارد کردن نانو ذرات زئولیت در غشاء نفیون تأثیر مثبتی بر روی عملکرد پیل خواهد داشت [۴۸].



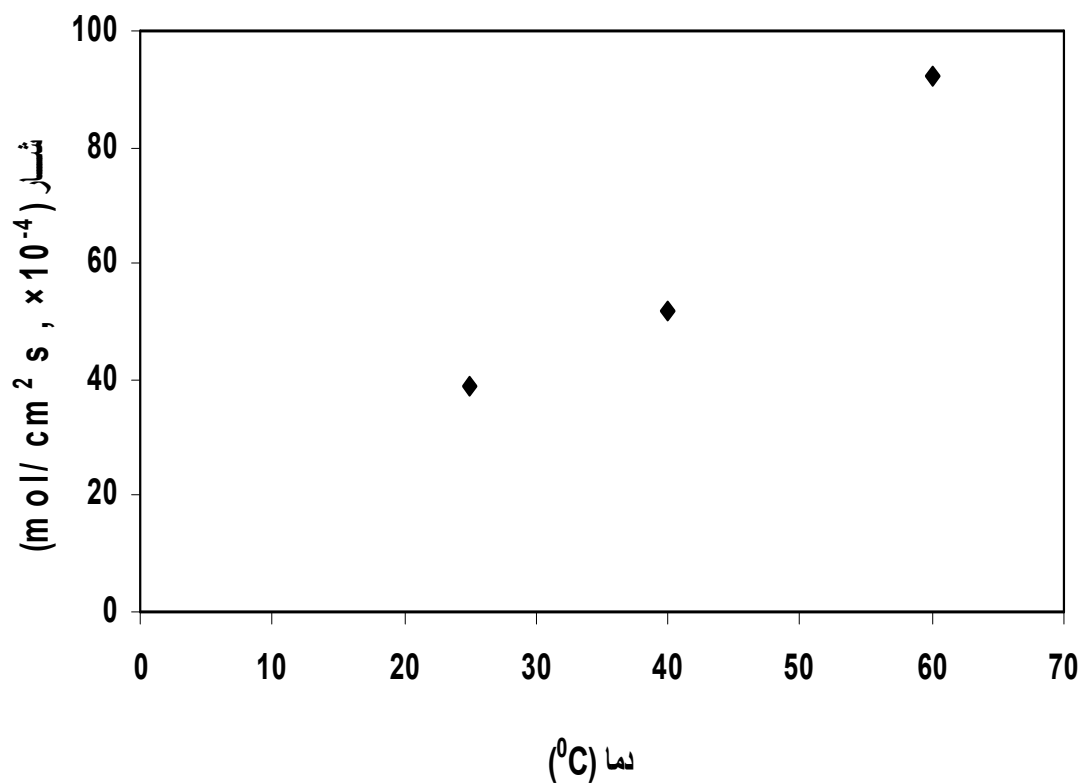
شکل (۱۴-۳) متانول عبوری از غشاء نفیون و غشاء نفیون- زئولیت در دماهای ۲۵ ، ۴۰ و ۶۰°C



شکل (۳-۱۵) متانول عبوری از غشاء نفیون و غشاء نفیون- زئولیت بر حسب دما

۳-۸ تغییرات شار متانول عبوری از غشاء کامپوزیتی بر حسب دما

شکل (۳-۱۶) مقدار شار متانول عبوری از غشاء کامپوزیتی را در دماهای ۲۵ ، ۴۰ و ۶۰°C نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود، با افزایش دما مقدار شار متانول عبوری از غشاء کامپوزیتی افزایش می یابد، این افزایش ناشی از افزایش در گرادیان غلظت در طول عبور متانول از غشاء است.



شکل (۳-۱۶) تغییرات شار متانول عبوری از غشاء کامپوزیتی نسبت به دما

۳-۹ انرژی فعالسازی^۱

انرژی فعالسازی انرژی ای است که تامین آن برای انجام یک واکنش شیمیایی خاص لازم است، به عبارت دیگر این انرژی کمترین انرژی لازم برای وقوع یک واکنش شیمیایی خاص است.

1. Activation energy

معادله آرينوس رابطه ما بين انرژي فعالسازي و ثابت سرعت واكنش شيميايي را نشان مي دهد:

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (3-3)$$

در اين معادله R ثابت گاز، A عامل فرکانس برای واکنش و T دمای کلوین است.

در حالی که این معادله وابستگی انرژی فعالسازي به دما را نشان می دهد، چون K وابسته به دما هست. بنابراین E_a می تواند از تغییرات ثابت بر حسب دما محاسبه شود.

از آنجا که نفوذپذیری (P) از رابطه زیر بدست می آید (3-4) می توان بجای K مقدار آن را از رابطه (3) انتخاب و در معادله زیر جایگزین کرد. حال اگر از این معادله لگاریتم گرفته شود، معادله $\ln(P)$ بر حسب $1/T$ به دست می آید:

$$P = DK \quad (3-4)$$

$$P = D A e^{-E_a}$$

$$\ln(P) = \ln(DA) + (-E_a/RT)$$

نمودار $\ln(P)$ بر حسب $1/T$ ، یک خط راست را می دهد که از شیب آن می توان E_a را محاسبه کرده و از تقاطع آن با محور x، $\ln(DA)$ و یا با داشتن مقدار D مقدار A را بدست آورد [53].

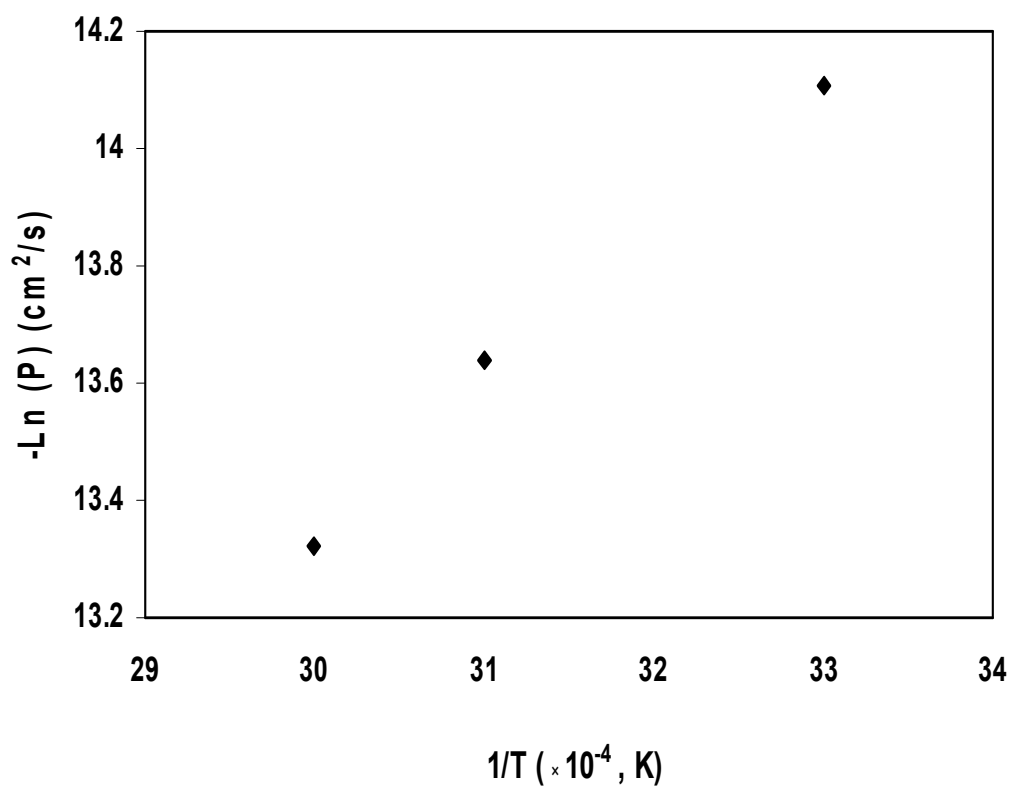
شکل (3-17) منحنی آرينوس عبوردهی متانول غشاء نفیون- زئولیت را، بر حسب دما را نشان می دهد.

مقدار E_a بدست آمده $18/2 \text{ KJ/mol}$ است.

E_a برای غشاء نفیون، با توجه به گزارشات مقدار $16/1 \text{ KJ/mol}$ است [43].

همان طور که مشاهده می شود انرژی فعالسازی غشاء نفیون کمتر از انرژی فعالسازی غشاء نفیون-زئولیت است که این ناشی از سهولت جذب آب و عبور بیشتر متانول است.

همان طور که در ادامه خواهد آمد، رسانایی پروتون غشاء نفیون از غشاء نفیون-زئولیت بیشتر خواهد بود و این ناشی از جذب آب بهتر و تحرک بیشتر یون ها در غشاء نفیون است [۵۴].



نمودار (۳-۱۷) نمودار آربینوس عبوردهی متانول غشاء نفیون-زئولیت

۳-۱۰ اندازه گیری مقاومت الکترولیت

مقاومت محلول، عامل مهم در امیدانس پیل الکتروشیمیایی است. در این اندازه گیری، مقاومت محلول بین الکتروود مرجع و الکتروود کار، در نظر گرفته می شود. یک پتانسیواستات سه الکتروودی، مقاومت محلول بین الکتروودهای مرجع و شمارنده را جبران خواهد کرد.

مقاومت یک محلول یونی به غلظت یون ها، نوع یون ها، دما و هندسه سطحی که جریان در حال شارش از آن است، بستگی دارد. در ناحیه ای با سطح A و طول L که حامل جریان یکنواخت است دارای مقاومتی به شرح زیر است [۴۵]:

$$R = \rho (l / A) \quad (۳-۵)$$

در اینجا R مقاومت غشاء و برابر $R = R_1 - R_2$ است،

R_1 مقاومت محلول بوریک اسید با $PH = 4/7$ و غشاء و R_2 مقاومت محلول بوریک اسید با

$PH = 4/7$ بدون غشاء است.

رسانایی پروتون غشاء، k ، عموماً در محاسبات به عنوان رسانایی غشاء استفاده می شود که رابطه آن با مقاومت غشاء در زیر داده شده است:

$$k = 1/\rho = l/(RA) \quad (۳-۶)$$

واحد k ، زیمنز بر متر (S/m) است (زیمنز معکوس اهم است، $1S = 1/ohm$).

در این کار تحقیقاتی، رسانایی پروتون غشاء با روش طیف نگاری امپدانس AC و استفاده از پیل دو الکترودی تعیین شده است. رسانایی پروتون غشاء در محلول اسید بوریک با $PH = 4/7$ و دمای $25^{\circ}C$ و با قرار دادن الکترودهای پلاتین در دو طرف غشاء مورد بررسی قرار گرفته است.

جذب آب، نقش اساسی را در خواص غشاء یونی بازی می کند. رفتار متورم شدگی غشاء به طور تنگاتنگی با پایداری مکانیکی و رسانایی پروتون آن ارتباط دارد [۵۱].

رسانایی پروتون در غشاء های با پایه نفیون، در حقیقت از دو مکانیسم پیروی می کند. مکانیسم اول پرش (یا Grotthus) است. در این مکانیسم، پروتون در یک زنجیره از مولکول های آب، دست به دست به انتهای زنجیر منتقل می شود. این عمل با پرش پروتون از یک مولکول آب به مولکول دیگر آب در زنجیر انجام و به این ترتیب انتقال پروتون کامل می شود.

دومین مکانیسم انتقال پروتون، مکانیسم ماشینی^۱ نام دارد که فرض بر این است که پروتون با یک مولکول حلال، ترکیب می شود و یک کمپلکس همانند H_3O^+ یا $CH_3OH_2^+$ را به وجود می آورد. این کمپلکس به صورت دست نخورده از طریق نفوذ، انتقال می یابد. در نفیون، اعتقاد بر این است که هر دو مکانیسم وجود دارد. انتقال پروتون توسط کمپلکس های بزرگتر همانند $H_5O_2^+$ ، $H_7O_3^+$ و $H_9O_4^+$ نیز ممکن به نظر می رسد [۵۲].

کاهش درجه رطوبت غشاء نفیون، پرش پروتون و نفوذ مولکول حامل پروتون را کاهش می دهد که در نتیجه رسانایی پروتون غشاء نیز کاهش می یابد.

در مورد غشاء های کامپوزیتی تصور بر این است که نانو ذرات معدنی آب دوست به نواحی آبدوست این نوع غشاء ها هدایت و در آنجا مستقر می شوند. با استقرار این ذرات معدنی در نواحی آبدوست،

جذب آب غشاء کاهش و در نتیجه مقاومت در برابر انتقال پروتون افزایش یابد (و یا به عبارت دیگر سبب کاهش رسانایی پروتون غشاء می شود) [۵۱].

با توجه به اهمیت مسئله جذب آب غشاء لازم دیده شد که غشاء های ساخته شده از نظر میزان جذب آب مورد ارزیابی قرار گیرند. نتایج این ارزیابی برای غشاء های ساخته شده در جدول ۲-۵ ارائه شده است. همان طور که نتایج نشان می دهند جذب آب غشاء کامپوزیتی کمتر از غشاء نفیون است. از آنجا که رسانایی پروتون غشاء، نقش اساسی را در پیل های سوختی ایفا می کند، لازم است که غشاء های ساخته شده از این نظر مورد ارزیابی قرار بگیرند. برای این اندازه گیری ابتدا لازم است که غشاء در پیل آزمایشی قرار گرفته و هر دو قسمت پیل از محلولی با PH بزرگتر از ۴ (اسید بوریک) تغذیه و الکترودهای مربوطه در دو طرف غشاء قرار داده شود. ضمناً باید قبل از اینکه اندازه گیریها انجام شود، شرایط را آماده کنیم تا سیستم به تعادل برسد. در عمل، حالت تعادل به سختی قابل دستیابی است و پیل می تواند از طریق جذب ناخالصی محلول، رشد لایه اکسیدی، تخریب پوشش^۱ و تغییرات دمایی حالت تعادل را ناپایدار سازد.

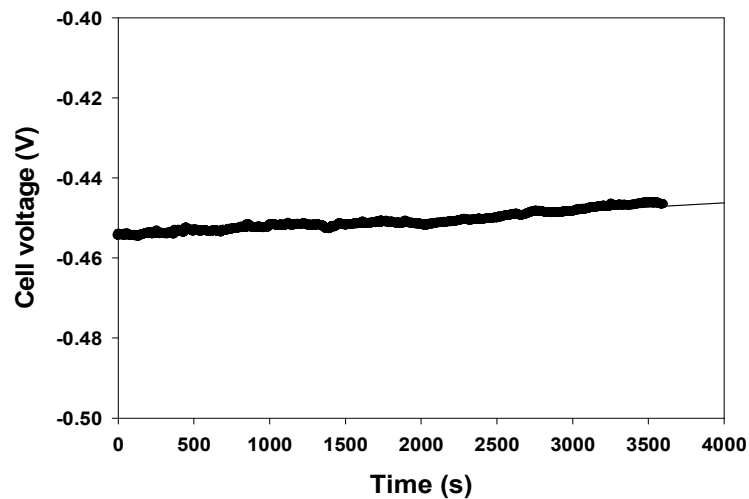
حالت تعادل سیستم اندازه گیری EIS^۲ اغلب چندین ساعت به طول می انجامد و سیستم در طول زمان اندازه گیری باید در حالت تعادل باشد. برای این کار لازم است تغییرات ولتاژ (OCP^۳) سیستم بر حسب زمان اندازه گیری شود. شکل (۳-۱۸) نشان می دهد که OCP تقریباً در طول مدت آزمایش ثابت است و به این ترتیب سیستم آماده برای اندازه گیری مقاومت غشاء می باشد.

1. Coating degradation
3. Open Circuit Voltage

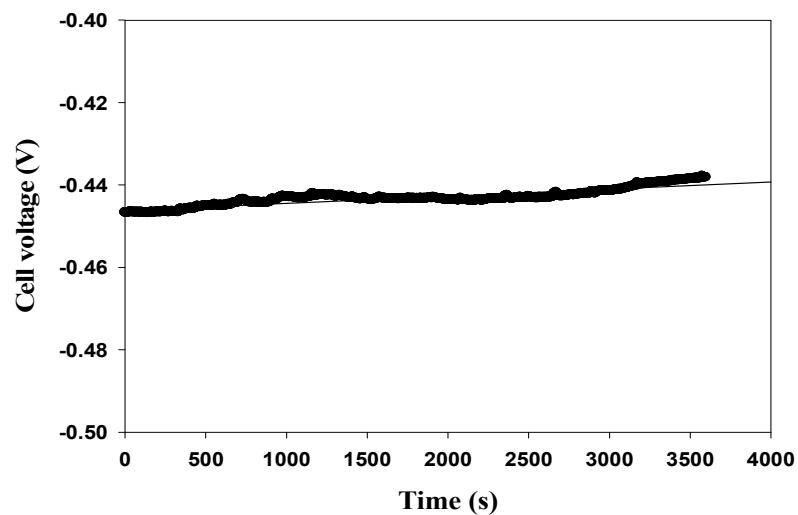
2. Electrochemical Impedance Spectroscopy

شکل (۱۹-۳) تغییرات OCP بر حسب زمان برای سیستم با غشاء نفیون- زئولیت را نشان می دهد.

ثابت بودن ولتاژ در طول زمان آزمایش نشانگر پایداری در حالت تعادل است.

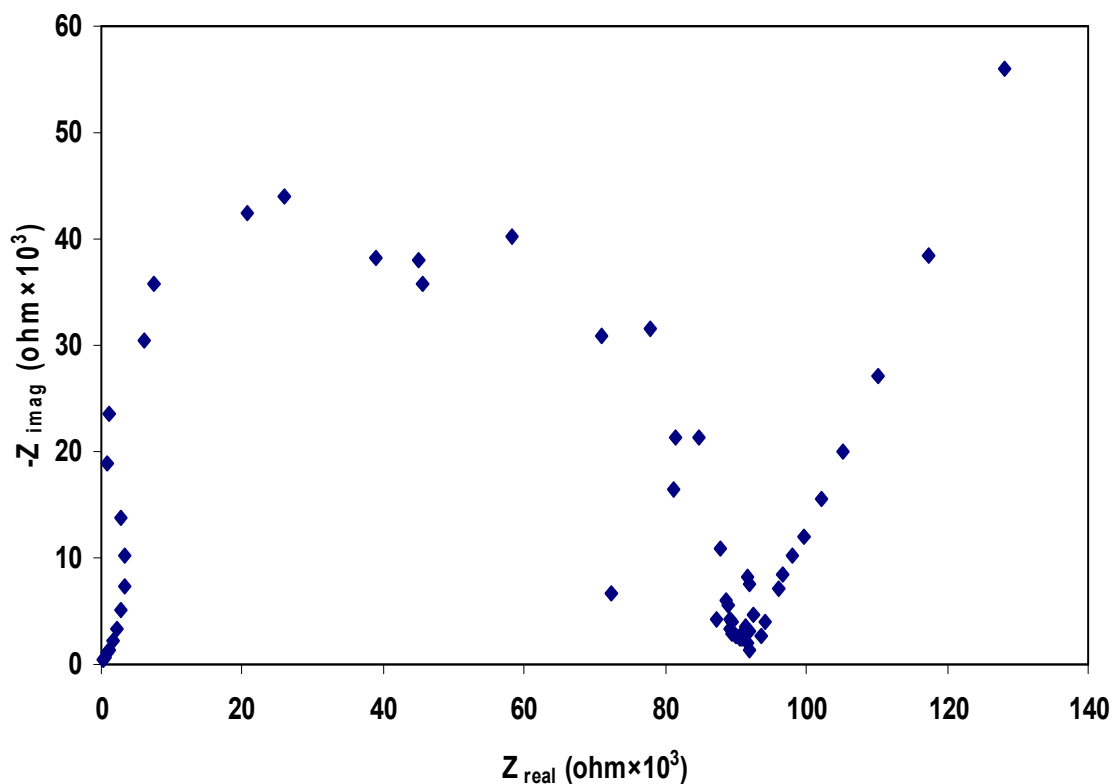


شکل (۱۸-۳) تغییرات ولتاژ OCP پیل الکتروشیمیایی با زمان برای غشاء نفیون



شکل (۱۹-۳) تغییرات ولتاژ OCP پیل الکتروشیمیایی با زمان برای غشاء نفیون- زئولیت A

شکل (۳-۲۰) منحنی نایکویست بدست آمده از پیل با غشاء نفیون به همراه محلول اسید بوریک با $PH = 4/7$ را نشان می دهد. این منحنی با ولتاژ تحریک 5mv در محدوده فرکانسی 3 MHz تا 1 Hz بدست آورده شده است.



شکل (۳-۲۰) منحنی نایکویست غشاء نفیون به همراه محلول بوریک اسید با $PH = 4/7$

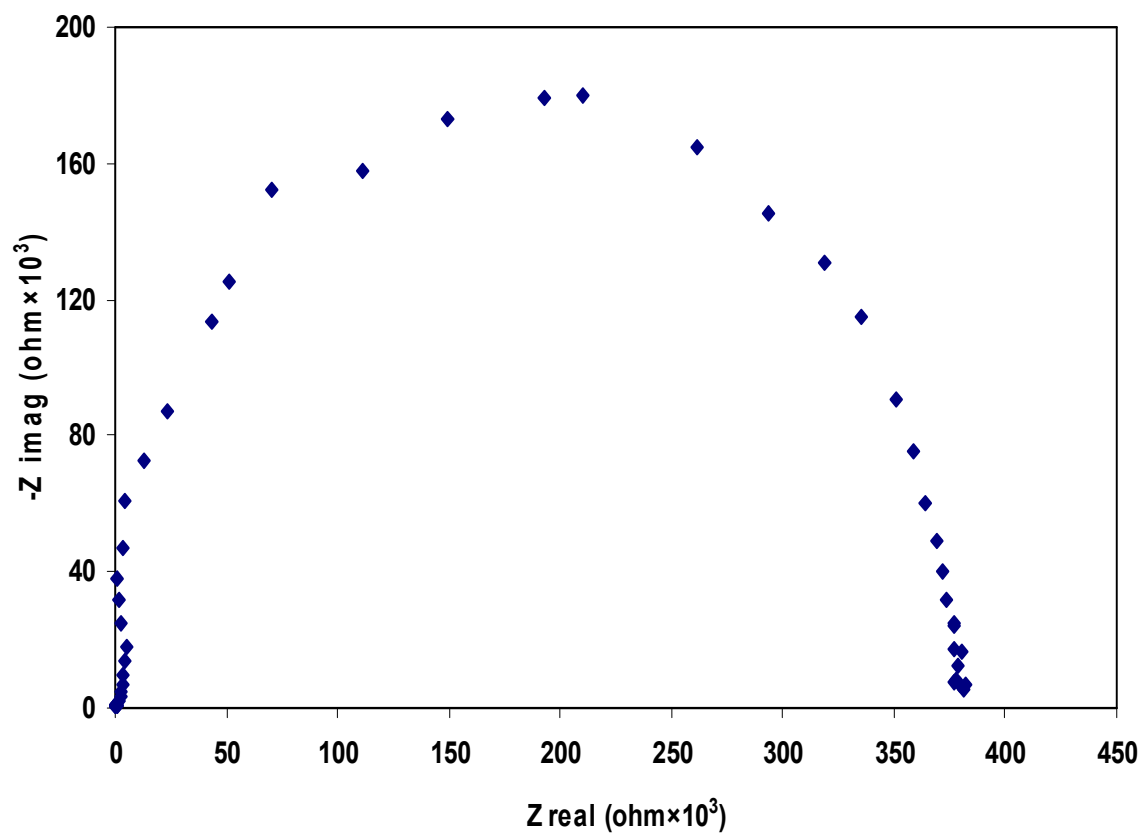
مقدار مقاومت از تقاطع فرکانس بالای امپدانس با محور حقیقی بدست می آید. این مقاومت از طریق انطباق منحنی^۱ با استفاده از نرم افزار zview بدست می آید که نتیجه در جدول (۳-۲) ارائه شده است.

1. Curve Fitting

شکل (۲۱-۳) منحنی نایکویست محلول بوریک اسید با $PH = 4/7$ را در محدوده فرکانسی ۳ MHz

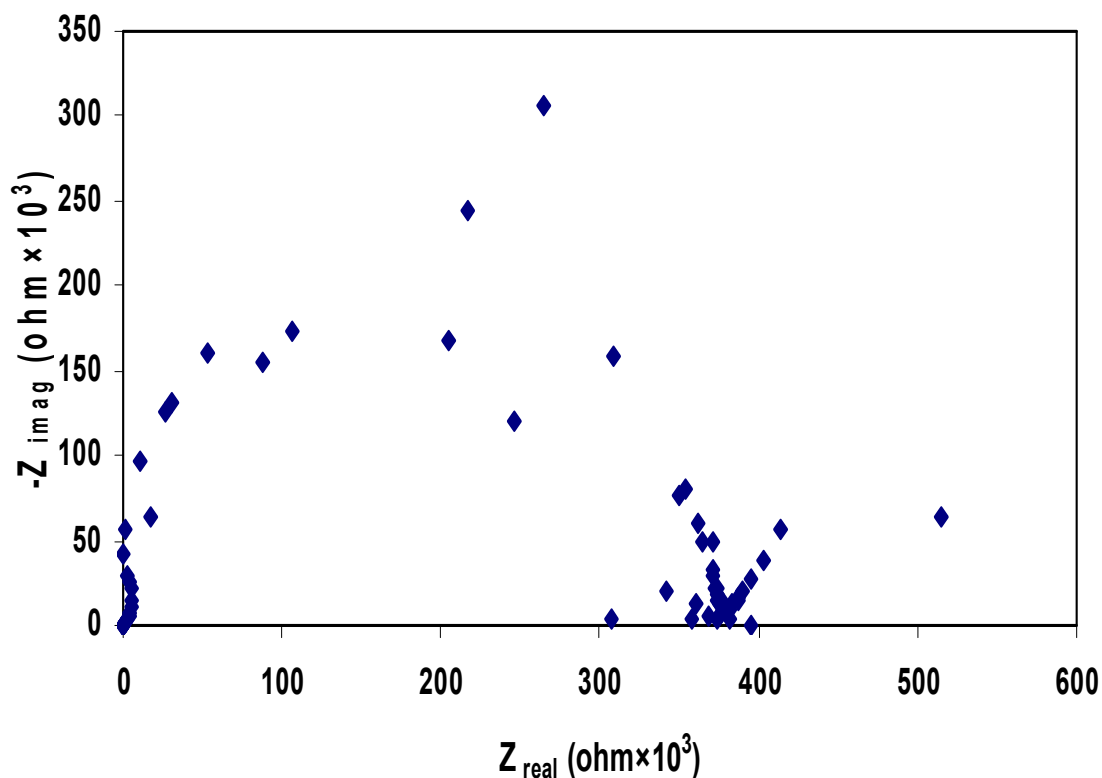
تا ۱۰۰ Hz و ولتاژ تحریک ۵mv نشان می دهد. نتایج بدست آمده از این منحنی در جدول

(۲-۳) نشان داده شده است.



شکل (۲۱-۳) منحنی نایکویست محلول بوریک اسید با $PH = 4/7$

شکل (۲۲-۳) منحنی نایکوست غشاء نفیون-ژئولیت را همراه با محلول بوریک اسید با $PH = 4/7$ نشان می دهد. مقدار مقاومت بدست آمده از این منحنی در جدول (۲-۳) ارائه شده است.



شکل (۲۲-۳) منحنی نایکوست غشاء نفیون - ژئولیت همراه با محلول بوریک اسید با $PH = 4/7$

با احتساب $A = 0.25 \text{ cm}^2$ ، $l = 0.002 \text{ cm}$ و استفاده از معادله (۳-۶) می توان رسانایی پروتون غشاء ها را بدست آورد. نتایج بدست آمده در جدول (۲-۳) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهند که غشاء کامپوزیتی رسانایی پروتون پایین تر از غشاء نفیون دارد. و بیانگر این موضوع است که ژئولیت A به طور نسبی رسانایی پروتون نفیون را کاهش داده است.

جدول (۳- ۲) رسانایی پروتون غشاء نفیون و غشاء نفیون - زئولیت

غشاء	مقاومت غشاء (Ω)	رسانایی پروتون (S/cm)
نفیون	۲/۳	4×10^{-3}
نفیون - زئولیت	۱۲/۸	7×10^{-4}

وارد کردن زئولیت عامل دار شده در غشاء نفیون در مقایسه با زئولیت غیر اصلاح شده به طور نسبی منجر به کاهش در رسانایی پروتون غشاء می شود. این کاهش می تواند ناشی از خاصیت بازی گروه NH_2 - عامل اصلاح کننده متصل به سطح زئولیت باشد. مولکول های APTS بسیار بزرگتر از این هستند که بتوانند داخل حفره های زئولیت A شوند، بنابراین فقط با سطح خارجی زئولیت اتصال شیمیایی برقرار می کنند.

گروه های آلکیل آمینوی سطحی ممکن است با گروه های SO_3H - در ماتریس نفیون واکنش دهند؛ به این ترتیب، بعضی از گروه های سولفونیک دیگر تفکیک نمی شوند و در نتیجه یون هیدروژن آزاد نمی کنند. این اثر، رسانایی غشاء را کاهش می دهد.

نتایج بدست آمده در این تحقیق نشانگر این است که سطح زئولیت افزوده شده به غشاء بایستی خنثی یا اسیدی باشد تا بتواند رسانایی پروتونی غشاء کامپوزیتی را تقریباً حفظ نماید. این داده ها در انطباق با کار دیگران بر روی غشاء های کامپوزیتی نیز می باشد. واکنش بین NH_2 - بازی و گروه های SO_3H - ، باید به بهبود توزیع زئولیت و خواص مکانیکی کامپوزیت، به علت افزایش پیوند ما بین بلورهای زئولیت و پلیمر نفیون، منجر شود [۴۲].

Xiao و همکارانش بر این عقیده اند با توجه به اینکه عامل دار شدن زئولیت در سطح خارجی آن اتفاق می افتد پس غشاء کامپوزیتی با زئولیت با اندازه ذرات میکرونی باید فقط کاهش حاشیه ای در رسانایی پروتون از خود نشان دهد. این اثر برای زئولیت با اندازه ذرات زیر میکرون باید بیشتر باشد زیرا از سطح خارجی بیشتری برخوردارند و در نتیجه سهم بیشتری از گروههای عاملی را به خود اختصاص می دهند. این محققین نتیجه می گیرند که غشاء با ۵ درصد وزنی از این نوع زئولیت، NaA (با اندازه ذرات زیر میکرونی)، کمترین نفوذ متانول و رسانایی تقریباً قابل مقایسه با غشاء بدون زئولیتی دارد. در کار تحقیقاتی حاضر، ما به جای NaA از HA با اندازه متوسط ذرات ۸۰ nm استفاده کردیم که از دو جهت با کار محققین فوق تفاوت دارد. اول اینکه زئولیت استفاده شده در این کار اسیدی است و به نظر می رسد که باید اسیدیتی غشاء را تحت تاثیر منفی قرار ندهد. دوم اینکه با کوچک بودن اندازه ذرات و سطح خارجی به مراتب بیشتر، این زئولیت سهم بیشتری از گروه عاملی APTS را به خود اختصاص داده و در نتیجه رسانایی بیشتر کاهش یابد. به این ترتیب می توان پیش بینی کرد که احتمالاً غشاء کامپوزیتی با میزان زئولیت کمتر رسانایی قابل مقایسه با غشاء نفیونی داشته باشد و میزان عبوردهی متانول آن نیز با کاهش قابل ملاحظه ای همراه باشد. البته با توجه به سطح خارجی بیشتر این زئولیت می توان از مقدار کمتری معرف APTS جهت عامل دار کردن استفاده نموده و به این ترتیب رسانایی غشاء کامپوزیتی را افزایش داد.

در مجموع غشاء کامپوزیتی آزمایش شده در این کار تحقیقاتی از کارایی خوبی برخوردار بود. اما وجود بعضی مسائل بالقوه موثر ممکن است این کارایی را تحت الشعاع قرار دهد. برای مثال محلول اسیدهای معدنی قوی ممکن است سبب تخریب زئولیت A موجود در غشاء کامپوزیتی در هنگام آماده سازی آن شود. اما از طرف دیگر، باید در نظر داشت که عامل دار کردن سطح زئولیت سبب حفاظت آن از اسید در حضور نفیون آبدار خواهد شد.

- [1] Barbie, F., PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Inc., **2005**.
- [2] Baldauf, M., Preidel, W., Status of the development of direct methanol fuel cell, Journal of Power Sources **84 (1999) 161**.
- [3] Hammet, A., Philos. Trans. R. Soc. London, A **354 (1996) 1653**.
- [4] Narayanan, S. R., Kindler, A., Jeffries-Nakamura, B., Chun, W., Frank, H., Smart, M., Valdez, T. I., Surampudi, S., Halpert, G., Kosek, J., and Creply, C. **113 (1996)**.
- [5] John Wiley, Handbook of Fuel Cells Fundamental Technology and Applications, Vol. **1, 2003**.
- [6] John Wiley, Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications, vol. **4, 2003**.
- [7] Li, S., Liu, M. Synthesis and Conductivity of Proton Electrolyte Membranes Based on Hybrid Inorganic-Organic Copolymers, Electrochimica Acta **48 (2003) 4271-4276**.
- [8] Li, L., Wang, Z. Y., Sulfonated Poly (ether ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell, Journal of Membrane Science **226 (2003) 159-167**.

- [9] R. W. Baker, John Wiley & Son Ltd, embrane Technology and science, **, 2004**
- [10] P.M. Bungay, D.Reidel Publishing Company Syntayhetic Membrane: Science, Engineering and applications,
- [11] F. Babir, T. Gomez, Efficiency and economics of proton exchange membrane
- [12] S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, Diffusion of water in Nafion anel15 membr s, J. Electrochem. Soc. **147 (9) (2000) 3171–3177.**
- [13] V. Guarau, F. Barbir, H. Liu, J. Electrochem. Soc. **147 (7) (2000) 2468.**
- [14] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, Prog. Polym. Sci. **25 (2000) 1463–1502.**
- [15] P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion-silica electrolyte for high temperature operation, Solid State Ionics **125 (1999) 431–437.**
- [16] P.D. Beattie, V.I. Basura, S. Holderoft, Temperature and pressure difference of O₂ reduction at Pt/Nafion 117 and Pt/BAM 407 interfaces, J. Electroanal. Chem. **468 (1999) 180–192.**

- [17] V. Gaurau, F. Barbir, H. Liu, an analytical solution of a halfcell model for PEM fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) **2468–2477**.
- [18] L. Wang, A. Husar, T. Zhou, H. Liu, A parametric study of PEM fuel cell performances, *Int. J. Hyd. Energy* **28** (11) (2003) **1263–1272**.
- [19] H.J.R. Magnet, in: C. Berger (Ed.), *Handbook of Fuel Cell Technology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, **1968**, p. **425**.
- [20] J.O'M. Bockris, S. Srinivasan, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- [21] W.G. Grot, Discovery and development of Nafion perfluorinated membranes, *Chem. Ind.* **19** (1985) **647**.
- [22] P. Costamagna, S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects, *J. Power Sources* **102** (2001) **242–252**.
- [23] F. Lipnizki, S. Hausmanns, P.-K. Ten, R.W. Field, G. Laufenberg, Organophilic pervaporation: prospects and performance, *Chem. Eng. J.* **73** (1999) **113–129**.
- [24] T. Zadowzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, The water content dependence of electro-osmotic drag in proton conducting polymer electrolytes, *Electrochim. Acta* **40** (1995) **297–302**.

- [25] J. Meier-Haack, T. Rieser, W. Lenk, S. Berwald, D. Lehmann, Build-up of polyelectrolyte multilayer assemblies: a useful tool for controlled modification of microfiltration and pervaporation membranes, in: K. Grassie, E. Tenckhoff, G. Wegner, J. Haußelt, H. Hanselka (Eds.), *Functional Materials Euromat '99*, vol. 13, Wiley-VCH, 2000, pp. **316–322**.

- [26] K. Soontrapa, N. Srinapawong, *J. Sci. Res. Chula. Univ.* **26 (2) (2001) 59–70**.

- [27] A. Steck, in: O. Savadago, P.R. Roberge, T.N. Veziroglu, *Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems*, Montreal, July **9–13, 1995**, p. **74**.

- [28] A.E. Steck, C. Stone, in: O. Savadago, P.R. Roberge (Eds.), *Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*, Montreal, July **6–10, 1997**, p. **792**.

- [29] S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 membranes, *J. Electrochem. Soc.* **147 (9) (2000) 3171–3177**.

- [30] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Prog. Polym. Sci.* **25 (2000) 1463–1502**.

- [31] Baradie, B., Dodelet, J. P., Guay, P., Hybrid Nafion ® Inorganic Membrane with Potential Applications for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **489(1998) 209 – 214**.
- [32] Weilin, Tianhong, X., L., Changpeng, L., Wei, X., Low Methanol Permeable Composite Nafion/Silica/PWA Membranes for Low Temperature Direct Methanol Fuel Cells, *Electrochimica Acta* **50 (16-17), (2005), 3280 – 3285**.
- [33] Miyake, N., Wainright, J. S., Savinell, R. F., Ernest, B. Y., Evaluation of a Sol-gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications 11. Methanol Uptake and Methanol Permeability, *Journal of the Electrochemical Society* **148 (8), (2001), A909**.
- [34] Dimitrova, P., Friedrich, K. A., Stimming, U., Vogt, B., Modified Nafion ® - based Membranes for use in Direct Methanol Fuel Cells, *Solid State Ionics* **150 (2002) 115 – 122**.
- [35] Kim, D. W., Choi, H-S., Lee, C., Blumstein, A., Kang, Y., Investigation on Methanol Permeability of Nafion Modified by Self – Assembled Clay – Nanocomposite Membrane for DMFC, *Solid State Ionics* **176(11-12), (2005), 1079 – 1089**.
- [36] Kim, Y-M., Park, K-W., Choi, J-H., Park, I. S., Sung, Y-E, A Pd-impregnated Nanocomposite Nafion Membrane for use in High - Concentration Methanol Fuel in DMFC, *Electrochemistry Communications* **5(2003) 571 – 574**.

- [37] Hai, S., Gongquan, S., Suli, W., Jianguo, L., Xinsheng, Z., Gouxian, , Hengyoung, X., Shoufu, H., QIN, X., Pd Electroless Plated Nafion Membrane for High Concentration DMFCs, Journal of membrane science **259(1 – 2) (2005) 27 – 33**.
- [38] Haolin, T., Sanping, P. M. j., Zhao, W., Runzhang, Y., Self-Assembling Multi- Layer Pd Nanoparticles onto Nafion Membrane to Reduce Methanol Crossover, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and engineering aspects **262(1 – 3) (2005) 65 – 70**.
- [39] Prabhuram, J., Zhao, T. S., Liang, Z. X., Yang, H., Wong, C.W., Pd and Pd-Cu Alloy Deposited Nafion Membranes for Reduction of Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, **152(7) (2005) A1390 – A1397**.
- [40] S. Bhatia, Zeolite Catalysis, Principle and application, **199**.
- [41] HERA, Zeolite A, Version **3.0, 2004**.
- [42] Xiao Li, Edward P.L. Roberts, Stuart M. Holmes, Vladimir Zholobenko, Functionalized Zeolite A-Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells, Solid State Ionics **178 (2007) 1248-1255**.
- [43] Vincenzo Tricoli, Francesco Nannetti, Zeolite-Nafion as conducting membrane materials, J. Electrochimica Acta **48 (2003) 2625-2633**.

- [44] S.H.Tian, D.Shu, Y.L.Chen, M.Xiao, Y.Z.Meng, Preparation and properties of novel sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) based PEM fuel cell application, *Journal of Power sources* **158(2006) 88-93**.
- [45] Jeong-Pil Shin, Bong-Jun Chang, Jeong-Hoon Kim, Soo-Bok Lee, Dong Hack Suh, Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes, *Journal of Membrane Science* **251(2005) 247-254**.
- [46] J. Benavente, X. Zhang, R. Garcia Valls, Modification of polysulfone membranes with polyethylene glycol and lignosulfate: electrical characterization by impedance spectroscopy measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* **285 (2005) 273-280**.
- [47] B.D. Cullity, *Elements of X ray diffraction*, Addison, Wesley, London, **1978, P.102**.
- [48] Brett A.Holmberg, Xin Wang, Yushan Yan, Nanocomposite fuel cell membranes based on Nafion and acid functionalized Zeolite beta nanocrystals, *Journal of Membrane Science* xxx **(2008) xxx-xxx**.
- [49] www.Wikipedi.org
- [50] T. Sancho, J.Soler, M.P.Pina, Conductivity in Zeolite-polymer composite membranes for PEMFCs, *Journal of Power Sources* **169 (2007) 92-97**.

- [51] Zhimou Wu, Gongquan Sun, Wei Jin, Hongying Hou, Suli Wang, Qin Xin, Nafion and nano size $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{-2}$ solid superacid composite membrane for direct methanol fuel cell, Journal of Membrane Science , Accepted Manuscript.
- [52] Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, E.L.Cussler, Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells, Journal of Membrane Science 154 (1999) 155-162.

Abstract

Direct methanol fuel cell has advantage of simpler design and operation; it has found several applications including portable electronic, distributed energy and transportation. Typically, polymer membrane such as Nafion is extensively used in DMFC, due to their excellent chemical thermal stability and mechanical properties in addition to their high proton conductivity. But high rate methanol crossover is seen in DMFC. One way to reduce methanol crossover from the membrane, is incorporating materials such as Zeolite. Zeolite can be a good candidate to be used as electrolyte in proton exchange membrane fuel cells, tacking advantage of higher chemical and thermal stability and specific adsorption properties.

Impedance spectroscopy has been used to study proton conductivity, of the prepared Nafion 117 membrane.

Composite membrane consisting zeolite HA and Nafion 117 was prepared by solution casting method. The external surface of the zeolite was functionalized in order to improve the interface bonding between Nafion ionomer and zeolite crystals. By incorporating the nanosized functionalised zeolite HA, methanol permeability of the composite membrane is reduced as much as 69%. The effect of temperature on methanol permeability of the membrane was investigated.

Our results show a good compability with the reported work on Nafion membrane.



Research Institute of Petroleum Industry



Shahrood University of Technology

**Faculty of Physics
M.Sc. Thesis in Solid State Physics**

**Synthesis of Polymer Zeolite Membrane and Investigation of its
Application in Fuel Cell**

By: Farnaz Ghasemi

**Supervisors:
Hamid Haratizadeh
Fata'allah Salehirad**

**Advisor:
Ahmad Babanalbandi**

December 2008