

مروری بر به‌کارگیری بسپارهای رسانا در پیل‌های سوختی متانول

مستقیم به‌منظور بهبود عملکرد آنها

علی اولاد*، محمد براتی

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی چندسازه‌های بسپاری

پیام نگار: a.olad@yahoo.com

چکیده

امروزه پیل‌های سوختی متانول مستقیم به دلایلی از قبیل سازگاری با محیط زیست و بازدهی انرژی نسبتاً بالا، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین منابع انرژی مطرح می‌باشند. از طرف دیگر معایب این پیل‌ها نظیر انتخابگری پائین غشاهای مورد استفاده در ساختار این پیل‌ها و کارایی پایین آنها در محیط‌های کم رطوبت، کاربرد این پیل‌ها را محدود کرده و محققین بسیاری را درگیر اصلاح این معایب نموده است. بسپارهای رسانای الکتریکی مثل پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول جزء موادی هستند که به منظور بهبود ویژگی‌های غشاء و لایه کاتالیزی پیل‌های سوختی به کار گرفته شده‌اند. تحقیقات نشان داده است که به‌کارگیری این مواد موجب بهبود خواصی چون نفوذپذیری انتخابی غشاء، بهبود کارایی غشاء در محیط‌های کم رطوبت، بهبود مقاومت مکانیکی آن و بهبود خواص الکتروشیمیایی لایه کاتالیزی می‌شود. در این مقاله مطالعات انجام شده در زمینه کاربرد بسپارهای رسانای الکتریکی، مخصوصاً پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول در پیل‌های سوختی متانول مستقیم و نتایج حاصل از آنها به‌صورت مروری مورد بررسی قرار می‌گیرد.

کلمات کلیدی: پیل‌های سوختی متانول مستقیم، غشای نافیونی، بسپار رسانا، پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول

۱- مقدمه

(شکل (۱)). نفوذ گازهای کاتدی و آندی از طریق لایه نفوذگازی به لایه کاتالیزی صورت می‌گیرد. در آنجا نیمه واکنش الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد و پروتون از طریق غشاء عبوردهنده پروتون، از خانه آندی به خانه کاتدی وارد می‌شود. عبور الکترون نیز از طریق مدار خارجی انجام می‌شود [۱].

یکی از بخش‌هایی که می‌تواند شدیداً در عملکرد پیل‌های سوختی مؤثر باشد، غشای به کار رفته در ساختمان آن است. نقش این غشاء عبور دادن پروتون حاصل از نیمه واکنش آندی به طرف خانه کاتدی می‌باشد. نفوذ پروتون از خانه آندی به خانه کاتدی باعث انجام واکنش کاتدی می‌گردد. بنابراین عبور پروتون یک عامل مهم برای

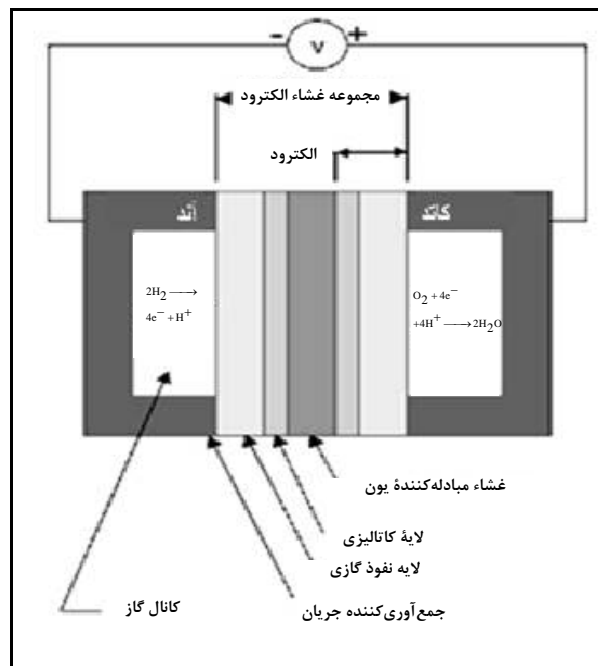
دستیابی به انرژی الکتریکی از روش‌های سازگار با محیط زیست، امروزه اهمیت بسیاری پیدا کرده است. استفاده از پیل‌های سوختی یکی از این روش‌هاست. در این روش، انرژی شیمیایی سوخت‌ها نظیر هیدروژن و متانول از طریق یک فرایند غیر احتراقی در یک سلول الکتروشیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. یک پیل سوختی شامل دو نیم پیل کاتدی و آندی می‌باشد. هر نیم پیل شامل یک مجموعه (غشاء - الکتروود)^۱ می‌باشد که از بیرون به داخل، شامل لایه نفوذگاز، لایه کاتالیزی و غشاء می‌باشد

1. Membrane – electrode Assembly

(نافیون / سیلیسیم دی اکسید) [۵]، تهیه چندسازه‌های (نافیون/مونت موریلونیت) [۶ و ۹] و اصلاح غشاء با استفاده از بسپارهای رسانا [۶-۸]، اشاره کرد.

به‌کارگیری بسپارهای رسانای الکتریکی، مخصوصاً پلی‌انیلین و پلی‌پیرول در اصلاح خواص غشاء و لایه کاتالیزگر پیل‌های سوختی موضوع این بررسی است. پلی‌انیلین یک بسپار رسانای الکتریکی است که دارای هدایت پروتونی نیز می‌باشد. این ماده به‌عنوان اصلاح‌کننده غشای پیل‌های سوختی باعث حفظ حالت بلورینگی غشاء نافیون در محلول‌های آب و الکل می‌شود [۸]. همچنین تثبیت‌کننده و کمک‌کننده کاتالیزگر می‌باشد [۷]. افزودن پلی‌انیلین به غشاء باعث کاهش قابل ملاحظه‌ای در عبور نامطلوب متانول می‌شود که این موضوع باعث بهبود عملکرد پیل سوختی می‌گردد [۶-۱۱]. از طرف دیگر اگر چه پلی‌انیلین خود به تنهایی توانایی عبور پروتون را دارد اما به دلیل برهمکنش‌های شدید بین بارهای مثبت گروه‌های ایمین/آمین در پلی‌انیلین با بارهای منفی گروه‌های سولفونیک در غشاء نافیونی، افزودن پلی‌انیلین به غشاء می‌تواند باعث ایجاد اختلال در عبور پروتون از آن گردد [۸].

یکی دیگر از مهم‌ترین قسمت‌های یک پیل سوختی لایه کاتالیزگری آن است. واکنش‌های اکسیدی و احیایی پیل سوختی در این قسمت انجام می‌شود. در یک پیل سوختی پس از اکسایش سوخت (متانول یا هیدروژن) در لایه کاتالیزگر خانه آندی، پروتون ایجاد شده با عبور از غشای جداکننده دو خانه، وارد لایه کاتالیزگری خانه کاتدی می‌شود. پروتون در حضور کاتالیزگر با اکسیژن واکنش می‌دهد و ضمن کمک به کاهش اکسیژن و تولید آب، نیمه واکنش کاتدی را تکمیل می‌کند و در نتیجه مسیر الکترون در مدار خارجی نیز تکمیل می‌شود [۱۰]. استفاده از بسپارهای رسانای برای بهبود عملکرد این بخش از پیل‌های سوختی نیز مورد توجه واقع شده است. از آنجایی که استفاده از نافیون در لایه کاتالیزگری با معایبی چون مشکل بودن کنترل میزان نافیون و ناتوانی در دستیابی به مخلوط همگن از یونومر (نافیون مایع) همراه است، استفاده از پلی‌انیلین به دلیل رفع این نقایص و داشتن مزایایی مانند کاهش مقاومت قطبش الکتروود و ایجاد بستر وسیع برای اتصال الکتریکی ذرات کاتالیزگر مورد توجه فراوان است [۷].



شکل ۱- تصویر یک پیل سوختی با غشای تبادلگر پروتون و ساختار قسمت‌های مختلف نیم پیل‌ها [۱]

برای تکمیل فرایند در پیل‌های سوختی است [۷-۱۱]. از جمله غشاءهای تبادلگر پروتون مورد استفاده در پیل‌های سوختی می‌توان به پلی‌آریل اتر کتون‌های سولفوناته شده (SPAEK)، پلی‌آریل اتر سولفون‌های سولفوناته شده (SPAE)، پلی‌ایمیدهای سولفوناته شده (SPI) و غشاءهای پرفلوروسولفونیک مثل نافیون اشاره کرد [۲]. در بین غشاهای مذکور، نافیون به خاطر عبور بسیار بالای پروتون بیشتر مورد توجه است. از طرف دیگر عیب عمده غشاء نافیونی عبور قابل ملاحظه متانول از آند به کاتد همزمان با عبور پروتون می‌باشد. این موضوع باعث می‌شود که بهره سوخت (میزان جریان الکتریسیته تولیدی به ازای واحد جرم سوخت) کاهش یابد. همچنین ترکیب متانول با اکسیژن در خانه کاتدی باعث اختلال در وظیفه خانه کاتدی (احیای اکسیژن به وسیله پروتون) نیز می‌گردد. این معایب باعث پایین آمدن بازدهی عملکرد پیل سوختی مورد نظر می‌شود [۱۴-۸ و ۴-۱۱]. تلاش‌های بسیاری به منظور بهبود نفوذپذیری انتخابی غشای نافیونی یا جایگزینی آن صورت گرفته است. از جمله این تلاش‌ها می‌توان به اتصال مونومرهای پلی‌استایرن به غشاء [۳]، استفاده از پیل در غلظت پایین متانول و محدود کردن دمای کارکرد پیل به پایین‌تر از ۷۰ درجه سلسیوس [۴]، تهیه چندسازه‌های

1. Montmorillonite

۲- روش‌های به‌کارگیری بسپارهای رسانای الکتریکی در ساختار پیل‌های سوختی

۲-۱ بسپار رسانای الکتریکی به‌عنوان اصلاح‌کننده غشاء

برای این کار معمولاً از حالت جامد غشاء استفاده می‌شود. بدین گونه که غشاء حالت جامد، پس از انجام مرحله پیش تیمار^۱، در یک فرایند بسپارش در محل^۲ به‌وسیله بسپار رسانای الکتریکی اصلاح می‌شود. از آنجایی که روش‌های اصلاح غشاء با بسپارهای رسانای الکتریکی در بیشتر بررسی‌ها مشابه است، در این بخش به بررسی دو روش کلی برای اصلاح غشاء با استفاده از پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول پرداخته می‌شود.

۲-۱-۱ روش به‌کارگیری پلی‌آنیلین به‌عنوان اصلاح‌کننده غشاء

در یک بررسی که در آن تأثیر انواع حالات اکسیدی پلی‌آنیلین بر ویژگی‌های عبوری و فیزیکوشیمیایی غشاء (نافیون/ پلی‌آنیلین) مطالعه شده است [۱۱]، تهیه غشاءهای (نافیون/ پلی‌آنیلین) در سه حالت مختلف اکسایشی پلی‌آنیلین انجام شده است. در این روشها، غشاء نافییونی ابتدا در هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد وزنی به مدت دو ساعت در دمای حدود ۸۰-۷۰ درجه سلسیوس تیمار می‌گردد. سپس در محلول یک مولار اسید سولفوریک به مدت یک ساعت قرار داده می‌شود. بعد از هر مرحله به مدت یک ساعت در آب خالص شستشو داده شده و در نهایت غشای آماده شده در ۷۰ درجه سلسیوس تحت خلأ به مدت بیش از ۲۴ ساعت خشک می‌گردد.

در یک روش دیگر، چندسازه‌ای از نافیون و پلی‌آنیلین (فرم اکسایشی نمک امرالدین^۳) تهیه شده است [۱۱]. در این کار ابتدا غشاء نافییونی به مدت ۵ دقیقه در محلول آبی حاوی یک مولار مونومر آنیلین و یک مولار اسید هیدروکلریک قرار داده می‌شود. سپس به منظور بسپارش در محل یون‌های آنیلینیوم، غشاء در ۳۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۰/۵ مولار آمونیوم پروکسی دی سولفات و یک مولار اسید هیدروکلریک در دمای صفر درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه نگهداری می‌شود. بعد از بسپارش، غشای اصلاح شده با پلی‌آنیلین در محلول یک مولار اسید هیدروکلریک شستشو داده می‌شود. غشاءهای به‌دست آمده (نافیون/

نمک امرالدین) می‌باشند که رنگ سبز آن تشکیل امرالدین را تأیید می‌کند.

برای تهیه چندسازه (نافیون/ پلی‌آنیلین) (فرم اکسایشی باز لوکومرالدین^۴) غشای (نافیون/ نمک امرالدین) تحت کاهش شیمیایی با استفاده از فنیل هیدرازین برای تبدیل به (نافیون/ لوکومرالدین) قرار گرفت. برای این کار (نافیون/ نمک امرالدین) در محلول فنیل هیدرازین قرار داده شد تا غشاء از رنگ سبز به حالت بدون رنگ یا زرد ملایم مربوط به چندسازه (نافیون/ لوکومرالدین) تبدیل شود. این محصول چندین بار با متانول شسته شده و در خلأ در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک می‌گردد.

به‌منظور تهیه چندسازه (نافیون/ پلی‌آنیلین) (فرم اکسایشی باز پرنیگرانیلین^۵) ابتدا نافیون به مدت ۵ دقیقه در ۳۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۰/۵ مولار آنیلین و یک مولار اسید هیدروکلریک تیمار می‌گردد. سپس غشای تیمار شده در ۳۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی یک مولار آمونیوم پرسولفات و یک مولار اسید هیدروکلریک در دمای صفر درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده می‌شود. کاهش مدت نگهداری غشاء آغشته به مونومرهای آنیلین در محلول اکسید کننده باعث می‌شود که فرایند بسپارش در اولین مرحله بسپارش اکسیدی پلی‌آنیلین، متوقف شود و محصول، چندسازه (نافیون/ پرنیگرانیلین) باشد.

۲-۱-۲ روش به‌کارگیری پلی‌پیرول به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده غشاء

در کارهای انجام گرفته برای اصلاح غشاءهای نافییونی با استفاده از پلی‌پیرول به‌عنوان یک بسپار رسانا ابتدا نافیون در هر کدام از محلول‌های هیدروژن پروکسید ۱۰ درصد وزنی، اسید نیتریک یک مولار، اسید سولفوریک یک مولار و آب به مدت یک ساعت شستشو داده شده آماده‌سازی می‌گردد [۱۲]. پس از مرحله پیش تیمار غشاء نافییونی برای مدت مشخصی در محلول مونومر پیرول قرار داده شده و سپس بدون شستشو وارد محلول اکسیدکننده می‌شود. برای بررسی اثر نوع اکسید کننده، از سه محلول مختلف اکسید کننده استفاده شده است. محلول حاوی هیدروژن پروکسید ۵ تا ۱۰ درصد، محلول حاوی هیدروژن پروکسید ۱۰ درصد و آهن (III)

1. Pretreatment
2. Insitu Polymerization
3. Emeraldine Salt

4. Leucoemeraldine Base
5. Pernigraniline Base

نشده، کاهش قابل توجهی داشته است. لایه پلی‌آنیلین ایجاد شده بر روی نافیون ۱۱۷ دارای ضخامت ۱۰۰ نانومتر و هدایت الکتریکی (S/cm) $13/2$ بود. عبور متانول از غشاء (نافیون ۱۱۷/ پلی‌آنیلین) نسبت به نافیون ۱۱۷، به میزان ۵۹ درصد کاهش یافت. این نشان می‌دهد که پلی‌آنیلین به‌عنوان یک اصلاح‌کننده می‌تواند به میزان قابل ملاحظه‌ای عبور نامطلوب متانول از غشاء را در پیل‌های سوختی متانول مستقیم کاهش دهد. اما نتایج حاکی از آن است که همزمان با کاهش عبور متانول، عبور پروتون نیز کاهش یافته است. این موضوع اگرچه اتفاق مطلوبی نیست اما نسبت عبور پروتون به عبور متانول در نافیون ۱۱۷ به میزان $5/05 \times 10^{-3}$ بوده درحالی که همین نسبت برای (نافیون ۱۱۷/ پلی‌آنیلین)، $5/96 \times 10^{-3}$ گزارش شده است. لذا از لحاظ نفوذ پذیری انتخابی غشاء، بهبود قابل ملاحظه‌ای حاصل شده است (جدول (۱)).

جدول ۱- هدایت پروتون و متانول و مقایسه نسبت آنها

برای دو نوع غشاء [۱۳]

نافیون ۱۱۷	(نافیون ۱۱۷/ پلی‌آنیلین)	
۰/۱۴۳	۰/۰۰۹۹	هدایت پروتون k (S/cm)
$2/83 \times 10^{-6}$	$1/66 \times 10^{-6}$	هدایت متانول D (cm ² /s)
$5/05 \times 10^{-3}$	$5/96 \times 10^{-3}$	(k/D) (sS/cm ³)

مقایسه مجموعه‌های (الکتروُد- غشاء) تهیه شده با نافیون ۱۱۷ و کامپوزیت (نافیون ۱۱۷/ پلی‌آنیلین) نشان داد که برون ده الکتریکی پیل تهیه شده با استفاده از غشای (نافیون ۱۱۷/ پلی‌آنیلین) در غلظت‌های بالاتر متانول بیشتر شده است، در حالی که برون ده الکتریکی پیل تهیه شده با استفاده از غشای نافیون ۱۱۷ در غلظت‌های بالاتر متانول کاهش یافته است.

این موضوع مورد تحقیق بیشتر هوانگ [۱۰] و همکارانش قرار گرفت. با این تفاوت که اصلاح غشاء نافیونی از طریق بسپارش الکتروشیمیایی صورت گرفت. در این بررسی همچنین تأثیر حالات مختلف (جریان- پتانسیل) به کار رفته در بسپارش پلی‌آنیلین در حضور غشاء نافیونی بر روی عملکرد پیل بررسی شده است. نتایج

نیترات ۰/۰۶ مولار و همچنین محلول حاوی هیدروژن پراکسید ۲/۵ درصد و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار، محلول‌های مورد استفاده بودند. پس از بسپارش پیرویل در سطح غشاء، غشای اصلاح شده با آب، اسید نیتریک و سپس با اسید سولفوریک شستشو داده می‌شود تا pH غشاء به ۷ برسد. پس از آن برای انجام مبادله یونی در محلول یک مولار اسید سولفوریک قرار داده می‌شود. علاوه بر روش بسپارش در محل شیمیایی، اصلاح غشاء از طریق بسپارش الکتروشیمیایی بسپارهای رسانا نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰].

۲-۲ به‌کارگیری بسپارهای رسانا به‌عنوان تثبیت‌کننده و کمک‌کننده کاتالیزگر

مطالعات نشان داده است که بسپارهای رسانا می‌توانند به‌عنوان تثبیت‌کننده و کمک‌کننده کاتالیزگر در پیل‌های سوختی عمل کنند [۷]. در این کارها پس از تهیه الکتروُد متخلخل که قابلیت نفوذ گاز را دارند، این الکتروُد با استفاده از بسپارهای رسانا به‌وسیله بسپارش الکتروشیمیایی پلی‌آنیلین و تری فلئورومتان سولفونیک اسید بر سطح آن اصلاح شده است. الکتروُد نفوذ گازی به‌عنوان الکتروُد کار با یک الکتروُد کمکی در سلول الکترولیتی حاوی محلول بسپارش الکتروشیمیایی شامل یک مولار آنیلین و ۰/۲ مولار تری فلئورومتان سولفونیک اسید قرار داده شد. بسپارش الکتروشیمیایی در صفر درجه سلسیوس انجام شد. جریان الکتریکی ثابت $2 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ برای مدت ۵ دقیقه و سپس $20 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ برای مدت ۱۰ دقیقه به منظور انجام بسپارش الکتروشیمیایی بین دو الکتروُد عبور داده شد. این فرایند موجب شد تا فیلم نازکی شامل تری فلئورومتان سولفونیک اسید در شبکه‌ای از پلی‌آنیلین بر روی سطح کاتالیزگر ایجاد شود. سپس این الکتروُد به‌عنوان کاتد در پیل سوختی مورد استفاده قرار گرفت [۷].

۳- تأثیر بسپارهای رسانا در عملکرد پیل‌های سوختی

۳-۱ تأثیر پلی‌آنیلین به‌عنوان اصلاح‌کننده غشاء

بررسی‌های انجام شده توسط وانگ و همکارانش [۱۳]، نشان داد که پس از تهیه چندسازه (نافیون ۱۱۷/ پلی‌آنیلین) از طریق فرایند بسپارش در محل پلی‌آنیلین بر روی غشاء از پیش آماده شده (نافیون ۱۱۷)، عبور متانول از این چندسازه نسبت به حالت اصلاح

در یک مطالعه، چویی و همکارانش [۱۱]، تأثیر نوع حالت اکسایشی پلی‌آنیلین بر خواص غشای اصلاح شده را بررسی کرده‌اند. نتایج حاصل از بررسی عملکرد پیل بدین گونه بود که میزان پتانسیل مدار باز برای نافینون 705 mV ، برای (نافینون/لوکومرالدین) 688 mV ، برای (نافینون/نمک امرالدین) 742 mV و برای (نافینون/پرنیگرانیلین) 722 mV بود. ماکزیمم چگالی قدرت برای نافینون $31 \text{ (mV/cm}^2\text{)}$ ، برای (نافینون/لوکومرالدین) $13 \text{ (mV/cm}^2\text{)}$ ، برای (نافینون/نمک امرالدین) $35 \text{ (mV/cm}^2\text{)}$ و برای (نافینون/پرنیگرانیلین) $28 \text{ (mV/cm}^2\text{)}$ بود. جدول (۳) ویژگی‌های عبوری این غشاءها را نشان می‌دهد. تمام این نتایج موید برتری غشای (نافینون/نمک امرالدین) نسبت به غشاءهای اصلاح شده به‌وسیله سایر حالت‌های اکسایشی پلی‌آنیلین می‌باشد.

پارامتر دیگری که توسط ناگال و همکارانش [۱۴]، مورد بررسی قرار گرفته است، مدت زمان بسپارش مونومرهای پیرویل به‌منظور اصلاح غشاء پلی‌اترکتون سولفوناته شده (SPEEK)^۱ مورد استفاده در پیل‌های سوختی می‌باشد. در این کار، مدت‌های بسپارش مورد بررسی $0/5$ ، $1/5$ ، 3 و $4/5$ ساعت بوده است.

گزارش شده حاکی از بهتر بودن خواص پلی‌آنیلین‌های تهیه شده از طریق روش جریان ثابت است. جدول (۲) ویژگی‌های عملکردی سه نمونه برتر از غشاءهای اصلاح شده را در مقایسه با غشای اصلاح نشده نشان می‌دهد. این جدول نشان می‌دهد که میزان عبور پروتون و متانول در تمام غشاءهای اصلاح شده نسبت به نافینون خالص کاهش یافته اما این کاهش برای حالت‌های مختلف متفاوت بوده است. همچنین میزان تأثیر هر غشاء بر نفوذ پروتون نسبت به تأثیر آن بر نفوذ متانول متفاوت است. لذا در این مورد نیز محققین از پارامتر انتخابگری (K/D) برای ارائه بهترین حالت عبور استفاده کرده‌اند. این پارامتر در واقع نسبت نفوذ پروتون (K) به نفوذ متانول (D) است. در اینجا مشخص شده است که با افزایش مقدار پلی‌آنیلین، انتخابگری غشاء نسبت به پروتون بهبود پیدا می‌کند. اما با افزایش بیش از حد میزان پلی‌آنیلین در غشاء این مقدار کاهش می‌یابد. این رفتار احتمالاً به ایجاد جدایی فازی در غلظت‌های بالاتر پلی‌آنیلین مربوط می‌شود.

در بیشتر مطالعات، حالت اکسایشی خاصی از پلی‌آنیلین تحت عنوان نمک امرالدین برای اصلاح غشاء پیل‌های سوختی به کار رفته است.

جدول ۲- مقایسه عبور متانول (D) و پروتون (K) از غشاءهای نافینونی اصلاح‌شده با مقادیر مختلف

پلی‌آنیلین در مقایسه با غشاء اصلاح نشده [۱۰]

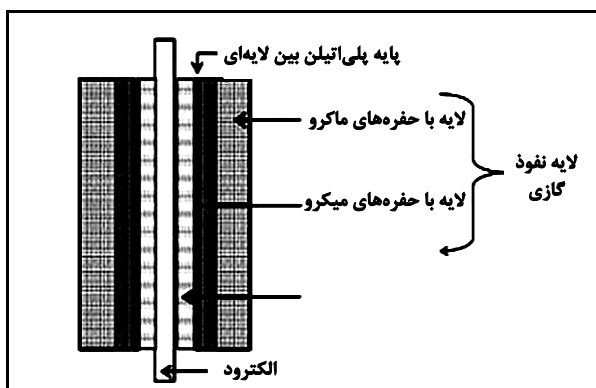
نمونه‌ها	روش تهیه	مقدار پلی‌آنیلین روی نافینون (mg/cm^2)	D (cm^2/s)	K (S/cm)	(K/D) (s/cm^3)
نافینون	-	۰	$1/09 \times 10^{-6}$	$2/30 \times 10^{-2}$	$2/11 \times 10^{-4}$
PA01	جریان ثابت	۱/۱۰	$1/78 \times 10^{-7}$	$1/74 \times 10^{-2}$	$9/74 \times 10^{-5}$
PA02	جریان ثابت	۱/۹۰	$1/06 \times 10^{-7}$	$1/79 \times 10^{-2}$	$1/69 \times 10^{-5}$
PA03	جریان ثابت	۴/۲۵	$2/41 \times 10^{-7}$	$1/62 \times 10^{-2}$	$6/73 \times 10^{-4}$

جدول ۳- ویژگی‌های عبوری نافینون و چندسازهای پلی‌آنیلینی آن [۱۱]

ویژگی‌ها	نافینون	(نافینون/لوکومرالدین)	(نافینون/نمک امرالدین)	(نافینون/پرنیگرانیلین)
درصد وزنی پلی‌آنیلین	۰	۱/۵	۱/۵	۱/۵
هدایت پروتون k (S/cm)	۰/۰۳۷	۰/۰۱۳	۰/۰۲۶	۰/۰۲۹
عبور متانول D (cm^2/s)	$2/36 \times 10^{-5}$	$1/66 \times 10^{-5}$	$0/76 \times 10^{-6}$	$1/35 \times 10^{-5}$
انتخابگری k/D (s/cm^3)	$1/57 \times 10^{-4}$	$0/69 \times 10^{-4}$	$3/42 \times 10^{-4}$	$2/15 \times 10^{-4}$

1. Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone)

هیدروژن و گاز اکسیژن به‌عنوان واکنشگر در فشار معمولی ارزیابی شده است. مشخص شده است که مجموعه (الکتروُد-غشاء) اصلاح شده با پلی‌آنیلین دوپه شده با کامفورسولفونیک اسید بالاترین میزان عملکرد را در رطوبت ۵۰ درصد و دمای ۸۰ درجه سلسیوس دارا می‌باشد. جدول (۴) هدایت پلی‌آنیلین با دوپه‌کننده‌های مختلف را نشان می‌دهد. میزان چگالی قدرت پیل سوختی در شرایط رطوبت پایین در حالی که از حد فاصل پلی‌آنیلین استفاده شده بهبود پیدا کرده است، دلیل بهبود عملکرد پیل سوختی در شرایط رطوبت کم، به سازماندهی رطوبت با استفاده از گروه‌های آبدوست پلی‌آنیلین مربوط می‌شود.



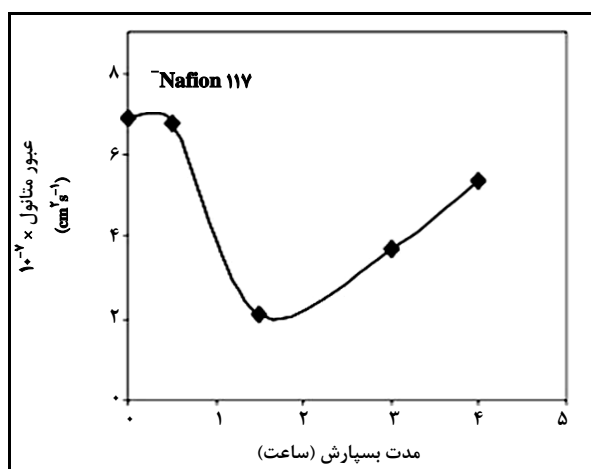
شکل ۳- نمایش اجمالی پیل سوختی متانول مستقیم با قرارگیری پلی‌آنیلین در حدفاصل بین لایه نفوذ گازی و لایه کاتالیزگر [۱۵]

جدول ۴- رسانایی الکتریکی نمونه‌های پلی‌آنیلین دوپه شده با عوامل دوپه‌کننده مختلف [۱۵]

عامل دوپه‌کننده	کامفورسولفونیک اسید	پاراتولون	هیدروکلریک اسید
رسانایی الکتریکی (S/cm)	۰/۲۲۸	۱/۲۹	۰/۰۱

زنجیره آروماتیک پلی‌آنیلین دوپه شده، این آبدوستی را به‌وجود می‌آورد همچنین عامل دار کردن این بسپار با دوپه‌کننده‌های مختلف مکان‌هایی را برای حضور آب با استفاده از پیوندهای هیدروژنی بوجود می‌آورد. رطوبتی که گروه‌های عاملی پلی‌آنیلین دوپه شده نگهداری کرده اند، از خشک شدن غشاء در رطوبت‌های

مشخص شده است که هدایت پروتون با افزایش زمان بسپارش افزایش می‌یابد. دلیل آن نیز وجود گروه‌های سولفونیک اسیدی و آمینی در ماتریس غشاء بیان شده است. عبور متانول نسبت به مدت بسپارش مونومرهای پیرول دارای یک مینیوم است (شکل (۲)). با افزایش مدت بسپارش به دلیل افزایش ضخامت پلی‌پیرول بر روی غشاء، نفوذ متانول کاهش می‌یابد. لیکن اگر مدت بسپارش بیش از اندازه افزایش یابد، پلی‌پیرول ترسب شده بر روی غشاء دچار یک جدایی فازی می‌شود به گونه‌ای که هرچه ضخامت پلی‌پیرول ترسب شده بیشتر شود جدایی فازی نیز بیشتر می‌گردد. لذا مدت بسپارش و به تبع آن ضخامت پلی‌پیرول، یک میزان بهینه خواهند داشت.



شکل ۲- عبور متانول بر حسب زمان بسپارش مونومرهای پیرول بر روی غشاء SPEEK [۱۴]

مقاومت پیل سوختی در رطوبت‌های پایین نیز یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر روی کاربرد آنهاست. در صنایع اتومبیل این موضوع که پیل سوختی کارایی خود را در شرایط با رطوبت کم از دست ندهد بسیار مهم است. سیندرلا و همکارانش [۱۵]، مجموعه (غشاء-الکتروُد) با حد فاصل پلی‌آنیلین دوپه شده در وضعیت رطوبتی نسبتاً پایین را مورد بررسی قرار داده اند. در این مطالعه یک لایه پلی‌آنیلین دوپه شده بین لایه کاتالیزگر و لایه نفوذ گازی قرار داده شده (شکل (۳)) و عملکرد پیل حاصل از آن در شرایط رطوبت نسبتاً پایین بررسی شده است. لایه‌های تهیه شده در یک سلول PEMFC^۱ بین رطوبت‌های ۵۰ تا ۱۰۰ درصد با استفاده از گاز

1. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

در تمام مطالعات اشاره شده در بالا پلی‌آنیلین از طریق بسپارش در محل شیمیایی یا الکتروشیمیایی وارد ساختار غشاء شده است. اما در روشی که توسط رودر و همکارانش [۱۶]، ارائه شد یک مخلوط رسانا از پلی‌اترکتون سولفوناته شده و پلی‌آنیلین تهیه شد. پس از تیخیر حلال و قالبگیری، غشاء مورد آنالیز قرار گرفت. رسانش الکتریکی اندازه‌گیری شده 10^{-6} (S/cm) و هدایت پروتون 9 (mS/cm) بود. در این بررسی مشخص شد که خواص مکانیکی قابل قبول برای غشاء فقط در مخلوط حاوی ۳۰ درصد آنیلین به دست می‌آید. همچنین بهترین حلال برای دوپه کردن پلی‌آنیلین دی متیل فرمامید شناخته شد.

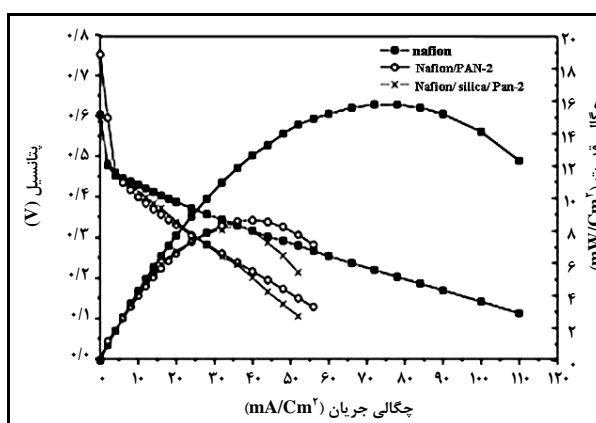
۳-۲ استفاده از پلی‌پیرول برای اصلاح غشاء در پیل‌های سوختی

پس از پلی‌آنیلین مهم‌ترین بسپار رسانای الکترونی مورد استفاده در اصلاح عملکرد پیل‌های سوختی پلی‌پیرول است. استفاده از پلی‌پیرول نیز همچون پلی‌آنیلین بیشتر برای اصلاح غشای پیل‌های سوختی و از آن طریق اصلاح عملکرد پیل به کار رفته است. زو و همکارانش [۱۲]، اقدام به استفاده از پلی‌پیرول برای اصلاح عملکرد پیل‌های سوختی متانول مستقیم کرده‌اند. در این بررسی، غشای مورد استفاده، نافینون جامد بوده است و بسپارش پیرول بر روی آن از طریق یک واکنش بسپارش درمحل پیرول با استفاده از محلول‌های اکسیدکننده هیدروژن پروکسید ۵ یا ۱۰ درصد، محلول هیدروژن پروکسید ۱۰ درصد و نیترات آهن(۳) 0.06 مولار و یا محلول هیدروژن پروکسید $2/5$ درصد و اسید سولفوریک 0.5 مولار صورت گرفته است. بیشترین کاهش در عبور متانول را آهن (III)، به‌عنوان عامل اکسایش در بسپارش پیرول به‌وجود می‌آورد. اما آهن (III) باعث ترسیب پلی‌پیرول بر روی سطح غشاء می‌شود که چسبندگی غشاء به الکتروود را پایین می‌آورد و در نتیجه عملکرد پیل افت می‌کند. برای بهبود چسبندگی به الکتروود، غشاء با استفاده از هیدروژن پروکسید و اسید سولفوریک شستشو داده شد.

در مطالعه دیگری شیمی سطح و ویژگی‌های فیزیکی غشای کامپوزیتی (نافینون/ پلی‌پیرول/ پلاتین) برای پیل سوختی متانول مستقیم، توسط پارک و همکارانش [۱۷]، مورد بررسی قرار گرفته است. در این بررسی از نافینون ۱۱۵ به‌عنوان غشای اصلاح شونده، از

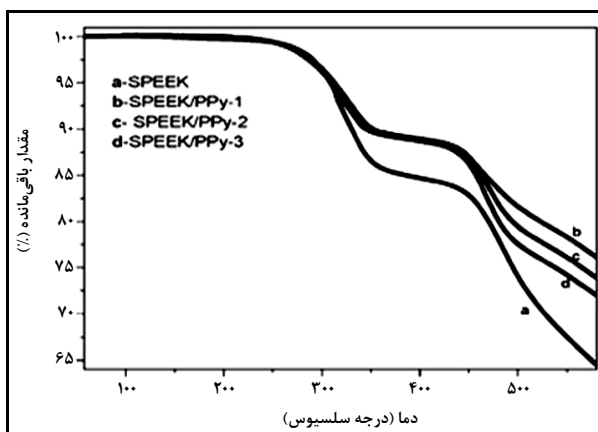
پایین جلوگیری می‌کند و در نتیجه به عملکرد بالای پیل در شرایط با رطوبت کم منجر می‌شود.

همانگونه که اشاره شد علیرغم اینکه پلی‌آنیلین یک زنجیره نسبتاً آبدوست دارد و از توانایی نگهداری آب تا حدودی برخوردار است اما در بسیاری از مطالعات مشخص شده است که با افزودن پلی‌آنیلین به غشاء نافینونی، عبور پروتون کاهش یافته است. این موضوع به برهمکنش شدید گروه‌های (آمین/ ایمین پلی‌آنیلین) و گروه‌های سولفونیک نافینون ارتباط داده شده است. به‌منظور افزایش عبور پروتون در چندسازه (نافینون/ پلی‌آنیلین)، چن و همکارانش [۸]، دست به تهیه غشاهای چندسازه (نافینون/ پلی‌آنیلین/ سیلیس) زده‌اند. در این کار نانوذرات سیلیس در داخل خوشه‌های آبدوست نافینون از طریق فرایند (سل-ژل) قرار داده شده‌اند. سپس این غشاءها در یک فرایند بسپارش درمحل با قرار گرفتن در محلول بسپارش آنیلین، به غشاهای چندسازه (نافینون/ پلی‌آنیلین/ سیلیس) تبدیل شده‌اند. پس از بررسی عملکرد پیل حاصل از این غشاها مشخص شد که افزودن سیلیس به غشاهای نافینون و (نافینون/ پلی‌آنیلین) هیچ مزیتی برای پیل در بر ندارد. در شکل (۴) افت شدید در چگالی قدرت پیل با افزودن همزمان پلی‌آنیلین و سیلیس به نافینون کاملاً مشهود است. همچنین مشخص شد که با افزایش مدت بسپارش، عملکرد پیل حاصل از غشاء تهیه شده افت پیدا می‌کند.



شکل ۴- نمودار عملکرد پیل‌های سوختی متانول مستقیم با غشاء نافینونی و چندسازه‌های آن در دمای ۳۰ درجه سلسیوس [۸]

اسیدی SPEEK است. مرحله دوم کاهش وزن در حدود ۴۵۰ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد که مربوط به تخریب زنجیره اصلی بسپار است. تمامی غشاهای تا حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس پایدارند. این دما برای غشاهای مبادله‌کننده بسپاری مناسب است. اما مقایسه آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) غشاهای نشان می‌دهد که شیب تغییرات وزنی آنها با یکدیگر متفاوت است. غشاهای چندسازه‌ای در مقایسه با SPEEK، دمای آغاز به تخریب حرارتی بالاتری دارند. SPEEK میزان ۴۵ درصد وزن خود را تا دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس از دست می‌دهد. در حالی که این مقدار برای غشاهای چندسازه (SPEEK/Polypyrrole) تقریباً ۳۰ درصد وزن آنها در این دما است (شکل ۵)). پایداری حرارتی به‌دست آمده به محدود شدن حرکت زنجیره‌های بسپاری توسط برهمکنش بین مولکولی، بین SPEEK و پلی‌پیرول مربوط است.



شکل ۵- نمودار TGA برای SPEEK و غشاهای

چندسازه‌ای آن [۱۸]

ظرفیت هدایت پروتون برای این غشاهای چندسازه‌ای در دمای ۲۰ درجه سلسیوس، بین ۰/۰۵ (S/cm) و ۰/۰۶ (S/cm) و مقاومت در برابر عبور متانول آنها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، بین $5/3 \times 10^{-7}$ (cm²/s) و $1/1 \times 10^{-6}$ (cm²/s) گزارش شده است. تمامی این مقادیر نشان‌دهنده پتانسیل بالقوه غشای چندسازه‌ای (SPEEK/Polypyrrole) برای کاربرد در پیل‌های سوختی است. در نهایت، عملکرد این غشاهای در یک پیل سوختی متانول مستقیم مورد بررسی قرار گرفت که در مجموع عملکرد غشای SPEEK

2. Thermogravimetric Analysis

H₂PtCl₆ به‌عنوان پیش ماده^۱ پلاتین و از سدیم بورو هیدرید به‌عنوان احیاکننده آن استفاده شده است. محلولی با غلظت یک مولار پیرول و غلظت‌های ۱۰^{-۲} تا ۱۰^{-۴} از پیش ماده پلاتین تهیه شد و این مخلوط از طریق امواج صوتی همگن شد. سپس غشای پیش تیمار شده به مدت ۵ دقیقه در محلول مونومر پیرول و پیش ماده پلاتین قرار داده شد. پس از آن غشاء در محلول هیدروژن پروکسید ۳۰ درصد وزنی به مدت ۵ دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد. سپس غشاء برای احیای پلاتین در محلول سدیم بورو هیدرید قرار داده شد. غشاهای برحسب اینکه محلول استفاده شده برای احیای H₂PtCl₆ چه غلظتی داشته باشد، مورد آنالیز و مقایسه قرار گرفتند.

گروه‌های پروپیلوم با بار مثبت به‌صورت الکترواستاتیکی با گروه‌های سولفونیک نافینون وارد برهم‌کنش می‌شوند و از این طریق به ورود پلاتین به ماتریس کمک می‌کنند. این برهم‌کنش دوطرفه بر ریخت‌شناسی و همچنین ویژگی‌های فیزیکی نافینون اولیه اثر می‌گذارد. پایداری حرارتی به‌دست آمده برای گروه‌های انتهایی (سولفونیک نافینون - پلی‌پیرول - پلاتین) بیشتر از پایداری حرارتی آنها در نافینون ویا (نافینون - پلی‌پیرول) است. که دلیل آن، برهمکنش شدید الکتریکی بین گروه‌های مثبت پلی‌پیرول و منفی نافینون و همچنین حضور پلاتین به‌عنوان عامل پایدارکننده حرارتی بوده است. مشخص شده است که با افزایش غلظت پلاتین در غشاء، عبور متانول و پروتون کاهش می‌یابد اما شیب عبور متانول منفی‌تر است. این نشان‌دهنده بهبود نفوذپذیری انتخابی غشاء با افزایش مقادیر پلاتین است.

لی و همکارانش [۱۸]، در یک پژوهش به تهیه و بررسی خواص چندسازه (SPEEK/Polypyrrole) به منظور استفاده در سلول‌های سوختی متانول مستقیم پرداخته‌اند. مقایسه بین سه غشاء تهیه شده (SPEEK/Polypyrrole-1) (۵ درصد مونومر پیرول)، (SPEEK/Polypyrrole-2) (۱۰ درصد مونومر پیرول) و (SPEEK/Polypyrrole-3) (۱۵ درصد مونومر پیرول)، صورت گرفته است. نتایج حاصل از وزن سنجی حرارتی نشان می‌دهد که همه غشاهای تهیه شده ترموگرام مشابهی دارند. این نمودارهای شامل دو مرحله کاهش وزن اند. اولین مرحله در حدود ۳۰۰-۲۵۰ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد، که مربوط به واپاشی گروه‌های سولفونیک

1. Precursor

تأحدودی بهتر از غشاهای چندسازه‌ای آن است. در بین غشاهای چندسازه‌ای، (SPEEK/ Polypyrrole 003) بهترین عملکرد را نشان داده است.

۳-۳- استفاده از پلی آنیلین به عنوان لایه کاتالیزگر

اگرچه بیشتر فعالیت‌ها در زمینه استفاده از بسپارهای رسانا در پیل‌های سوختی به بهبود خواص غشای عبوردهنده پروتون معطوف شده است اما در یک پژوهش، غریبی و همکارانش [۷]، پلی آنیلین را جایگزین نافینون در لایه کاتالیزگر کرده‌اند. این محققین با توجه به معایب نافینون از جمله مشکل بودن کنترل میزان نافینون به کار رفته، همچنین ناتوانی در دستیابی به یک مخلوط همگن از یونومر (نافینون مایع) در لایه کاتالیزگر، که باعث کاهش فعالیت جرمی و در نتیجه افزایش قیمت محصول می‌شود و نیز با توجه به خصوصیات پلی آنیلین، اقدام به جایگزینی نافینون با پلی آنیلین کرده‌اند.

در این کار که از پلی آنیلین دوپه شده با تری فلئورومتان سولفونیک اسید استفاده شده است، مشاهده شد که اولاً پلی آنیلین به صورت کاملاً همگن در لایه کاتالیزگر به کار رفته است و ثانیاً لایه کاتالیزگر تهیه شده با پلی آنیلین عملکرد پیل را تا ۱۸ درصد نسبت به نافینون بهبود بخشیده است. از جمله نتایج مهم کارهای انجام گرفته توسط این گروه می‌توان چنین اشاره کرد که حضور پلی آنیلین در لایه کاتالیزگر میزان پلاتین مورد نیاز را کاهش می‌دهد. حضور پلی آنیلین ریخت‌شناسی، لایه نفوذگازی را تغییر داده است، به گونه‌ای که توزیع یکنواختی از بسپارهای رسانای حاصل می‌شود. حضور پلی آنیلین به عنوان بسپار رسانای الکترونی در لایه واکنش باعث کاهش مقاومت قطبش الکتروود در مقایسه با حالت استفاده از نافینون شده است که این امر باعث بهبود عملکرد پیل می‌شود. مشاهده شد که ساختار رشته‌ای پلی آنیلین سطح وسیعی را برای اتصال ذرات کاتالیزگر به وجود می‌آورد. ورود پلی آنیلین به لایه، واکنش عملکرد پیل را با کاهش مقاومت اهمی آن بهبود می‌بخشد.

۴- نتیجه‌گیری

یکی از عوامل مهم در برون ده انرژی پیل‌های سوختی، نوع غشای استفاده شده در آنهاست. در ایده آل ترین حالت، نفوذپذیری سوخت از غشاء باید صفر باشد و نفوذ پروتون به مقداری باشد که عملکرد

خانه کاتدی به حداکثر برسد. اما در مورد غشاهای مورد استفاده در پیل‌های سوختی مثل نافینون و SPEEK این ویژگی‌ها وجود ندارد. لذا اصلاح این غشاهای یکی از مهم‌ترین فعالیت‌ها در زمینه بهبود عملکرد پیل‌های سوختی است. بسپارهای رسانا توانسته‌اند ویژگی‌های بسیاری از این غشاهای جمله پایداری حرارتی، پایداری مکانیکی و میزان عبور متانول را بهبود بخشند. البته باعث کاهش عبور پروتون، کاهش آبدوستی غشاء و بعضاً موجب کاهش چسبندگی غشاء به الکتروود و جدایی فازی در مقادیر بالای بسپار رسانا نیز گردیده‌اند. با وجود این در بیشتر موارد آنچه در نهایت در عملکرد پیل‌های حاصل از غشاهای چندسازه‌ای با بسپارهای رسانا مشاهده شد، بهبود عملکرد این پیل‌ها بوده است. لذا استفاده از بسپارهای رسانا در اصلاح غشاهای متداول در پیل‌های سوختی تا میزان زیادی مفید واقع شده است.

مراجع

- [1] Lister, S. McLean, G. "PEM fuel cell electrodes", J. Power Sources, 130, 61-76 (2004).
- [2] Amado, F. D. R. Rodrigues, M. A. S. "The effect of production method on the properties of high impact polystyrene and polyaniline membranes", J. Membr. Sci., 330, 227-232 (2009).
- [3] Sauk, J. Byun, J. "Grafting of styrene on to Nafion membranes using supercritical CO₂ impregnation for direct methanol fuel cells", J. Power Sources, 132, 59-63 (2004).
- [4] Dillon, D. Srinivasan, S. "International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications", J. Power Sources, 127, 112-126 (2004).
- [5] Dimitrova, D. Friendrich, K. A. "Nanocomposite polymer electrolyte membranes: methanol crossover and conductivity", Journal of Electrochemical Chemistry, 532, 75-83 (2002).
- [6] Thomasson, J. M. Pagnouille, C. "Improvement of the barrier properties of nafion by fluoro-modified montmorillonite", Solid State Ionics, 177, 1137-1144 (2006).
- [7] Gharibi, H. Zhiani, M. "Study of polyaniline doped with trifluoromethan sulfonic acid in gas-diffusion electrodes for proton-exchange membrane fuel cells", J. Power Sources, 155, 138-144 (2006).
- [8] Yuan, C. Garinca, J. J. "Nafion/polyaniline/silica composite membranes for direct methanol fuel cell", J. Power Sources, 166 (2007) 324-330.
- [9] Thomasson, J. M. Pagnouille, C. "Impact of acid containing montmorillonite on the properties of nafion membranes", Polymer, 46, 11389-11395 (2005).

- [10] Huang, Q. M. Zhang, Q. L. "Methanol permeability and proton conductivity of nafion membranes modified electrochemically with polyaniline", *J. Power Sources*, 184, 338-343 (2004).
- [11] Chohi, B. G. Park, H. "Influence of oxidation state of polyaniline on physicochemical and transport properties of nafion/polyaniline composite membrane for DMFC", *J. Membr. Sci.*, 324, 102-110 (2008).
- [12] Zhu, J. Sattler, R. R. "Optimisation of polypyrrole/nafion composite membranes for direct methanol fuel cells", *Electrochim. Acta.*, 51, 4052-4060 (2006).
- [13] Wang, C. H. Chen, C. C. "Low methanol-permeable polyaniline/nafion composite membrane for direct methanol fuel cells", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 190, 279-289 (2009).
- [14] Nagarale, R. K. Gohil, G. S. "Sulfonated poly (ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, 280, 389-396 (2006).
- [15] Cindrella, L. Kanam, A. M. "Membrane electrode assembly with doped polyaniline interlayer for proton exchange membrane fuel cells under low relative humidity conditions", *J. Power Sources*, 193, 447-453 (2009).
- [16] Roeder, J. Silva, H. "Mixed conductive blends of SPEEK/PANI", *Solid State Ionics*, 176, 1411-1417 (2005).
- [17] Park, H. Kim, Y. "Surface chemistry and physical properties of nafion/polypyrrole/Pt composite membrane prepared by chemical in situ polymerization for DMFC", *J. Power Sources*, 178, 610-619 (2008).
- [18] Li, X. Liu, C. "Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/polypyrrole composite membranes for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, 162, 1-8 (2006).