

درآمدی بر غشاهای تبادل آنیون برای پیل‌های سوختی قلیایی جامد

مونا ایروانی‌نیا^۱، سوسن روشن‌ضمیر^{۲*}

۱- تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، آزمایشگاه تحقیقاتی پیل سوختی پژوهشکده سبز

۲- تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: rowshanzamir@iust.ac.ir

چکیده

پیل‌های سوختی یکی از فناوری‌های رایج در تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی هستند که از لحاظ زیست محیطی پاکیزه و از لحاظ انرژی تولیدی کارآمد می‌باشند. این پیل‌ها معمولاً بر حسب الکترولیت مورد استفاده به پیل‌های سوختی تبادل پروتون، قلیایی جامد (تبادل آنیون)، قلیایی، اسید فسفریک، اکسید جامد و کربنات مذاب تقسیم می‌شوند. امروزه استفاده از غشاهای تبادل یونی به عنوان الکترولیت‌های جامد در این پیل‌ها بسیار موثر است و دامنه وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. در چند دهه اخیر مطالعات گسترده‌ای بر روی پیل‌های سوختی قلیایی جامد بعثت برخی از مزایا مانند استفاده از کاتالیست‌های فلزی با قیمت مناسب در الکترودها، واکنش احیای سریع اکسیژن در کاتد، اکسایش کارآمد بسیاری از سوخت‌های مایع در آند، خوردگی کم و مزایای دیگر، صورت گرفته است. از این رو بررسی غشاهای تبادل آنیون به عنوان یکی از اجزای کلیدی که نقش مهمی در تعیین خواص و کارایی این پیل‌های سوختی دارند، دارای اهمیت می‌باشند. هدف از این پژوهش بررسی ویژگی‌های لازم برای غشاهای تبادل آنیون کارآمد جهت استفاده در پیل‌های سوختی قلیایی جامد می‌باشد. همچنین گروه‌های عاملی موثر در انتقال یون، مکانیزم هدایت یون هیدروکساید در غشاهای بسیاری تبادل آنیون، روش‌های ارزیابی، ساختارهای غشایی، بسپارهای مورد استفاده و پایداری بسپارهای تبادل آنیون در محیط‌های قلیایی مورد بحث قرار می‌گیرند.

کلمات کلیدی: پیل سوختی قلیایی جامد، غشای تبادل آنیون، ساختارهای غشایی و هدایت یونی

۱- مقدمه

محیط اشاره کرد. البته قیمت بالای این پیل‌ها را می‌توان از جمله معایب آن‌ها برشمرد، که امروزه این مشکل با ایجاد فناوری‌های جدید و تولید انبوه پیل‌های سوختی قابل حل است [۱]. این پیل‌ها را معمولاً بر حسب الکترولیت مورد استفاده می‌توان به پیل‌های سوختی تبادل پروتون، تبادل آنیون (قلیایی جامد)، قلیایی، اسید فسفریک، اکسید جامد و کربنات مذاب تقسیم کرد. در پیل‌های سوختی، انرژی شیمیایی سوخت‌های رایج مانند هیدروژن، اکسیژن،

پیل‌های سوختی از جمله دستگاه‌های الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی سوخت را بدون انجام احتراق سوخت به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. از این رو پیل‌های سوختی به عنوان یکی از منابع پاک تامین کننده انرژی در نظر گرفته می‌شوند. از جمله مزایای پیل‌های سوختی می‌توان به بازدهی بیشتر، عدم وجود اجزای متحرک، عدم ایجاد آلودگی صوتی و عدم انتشار گازهای آلوده کننده

به عنوان لایه کاتالیستی فعال عمل می‌کنند. صفحات جریان نیز نقش توزیع واکنشگرها، جداسازی پیل‌ها در مجموعه و هدایت جریان از هر پیل را دارند [۲]. در جدول (۱) مشخصات انواع پیل‌های سوختی شامل واکنش‌های الکتروشیمیایی، سوخت، اکسیدکننده، الکترولیت مورد استفاده و دمای عملیاتی ارائه شده است.

متانول، اتانول و دیگر سوخت‌های رایج توسط واکنش‌های الکتروشیمیایی به آب، الکتروسیته و گرما تبدیل می‌شوند. محل انجام این واکنش‌ها در مجموعه الکتروود غشایی^۱ است که شامل الکترولیت، الکتروودها و صفحات جریان می‌باشد. الکترولیت بین دو الکتروود آند و کاتد قرار دارد و عامل جابجایی یون‌ها بین دو الکتروود بوده و نقش مهمی را در کارایی و بازدهی پیل‌های سوختی ایفا می‌کند. الکتروودها دارای یک پوشش ماکرومتخلخل نفوذی هستند که

جدول ۱- مشخصات انواع مختلف پیل‌های سوختی [۳]

دمای عملیاتی (°C)	واکنش کاتدی (کاهش)	الکترولیت	یون هادی و جهت حرکت	واکنش آندی (اکسایش)	سوخت	نوع پیل سوختی
۷۰۰-۱۰۰۰	$1/2O_2+2e^- \rightarrow O^{2-}$	غشای سرامیکی هادی O^{2-}	O^{2-} از کاتد به آند	$H_2+O^{2-} \rightarrow H_2O+2e^-$	هیدروژن، مونوکسید کربن، ترکیبات CH_x	پیل سوختی اکسید جامد
۶۵۰	$1/2O_2+CO_2+2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	نمک مذاب یا غشای سرامیکی هادی CO_3^{2-}	CO_3^{2-} از کاتد به آند	$H_2+CO_3^{2-} \rightarrow H_2O+CO_2+2e^-$	هیدروژن، مونوکسید کربن، ترکیبات CH_x	پیل سوختی کربنات مذاب
۲۰۰-۲۱۵	$1/2O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2$	اسید فسفریک	H^+ از آند به کاتد	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	هیدروژن	پیل سوختی اسید فسفریک
کمتر از ۱۰۰	$1/2O_2+H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-$	هیدروکسید پتاسیم	OH^- از کاتد به آند	$H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+2e^-$	هیدروژن	پیل سوختی قلیایی
کمتر از ۱۰۰	$1/2O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$	غشای بسیاری تبادل پروتون	H^+ از آند به کاتد	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	هیدروژن	پیل سوختی با غشای تبادل پروتون
کمتر از ۱۰۰	$3/2O_2+6H^++6e^- \rightarrow 3H_2O$	غشای بسیاری تبادل پروتون	H^+ از آند به کاتد	$CH_3OH+H_2O \rightarrow CO_2+6H^++6e^-$	متانول	پیل سوختی مصرف مستقیم متانول
کمتر از ۱۰۰	$1/2O_2+H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-$	غشای بسیاری تبادل آنیون	OH^- از کاتد به آند	$H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+2e^-$	هیدروژن	پیل سوختی با غشای تبادل آنیون (قلیایی جامد)
کمتر از ۱۰۰	$3/2O_2+3H_2O+6e^- \rightarrow 6OH^-$	غشای بسیاری تبادل آنیون	OH^- از کاتد به آند	$CH_3OH+6OH^- \rightarrow CO_2+5H_2O+6e^-$	متانول	پیل سوختی مصرف مستقیم متانول قلیایی

1. Membrane Electrode Assembly (MEA)

با توجه به موارد فوق غشای تبادل آنیون یکی از اجزای کلیدی در پیل سوختی قلیایی جامد می‌باشد و در سال‌های اخیر مطالعات زیاد و روبه رشدی در زمینه توسعه آن انجام شده است (شکل (۲)). از این رو در ادامه به بررسی خواص و عملکرد مناسب این نوع غشاء گروه‌های عاملی مؤثر در انتقال یون و مکانیزم انتقال یون در غشاهای تبادل آنیون پرداخته می‌شود. همچنین روش‌های ارزیابی یک غشای مناسب و شرایط پایداری و تخریب آن مورد مطالعه قرار می‌گیرد. سپس ساختارهای غشایی مختلف و مواد بسپاری بکار رفته جهت ساخت غشاهای تبادل آنیونی به همراه نتایج مربوط به عملکرد در مجموعه پیل سوختی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

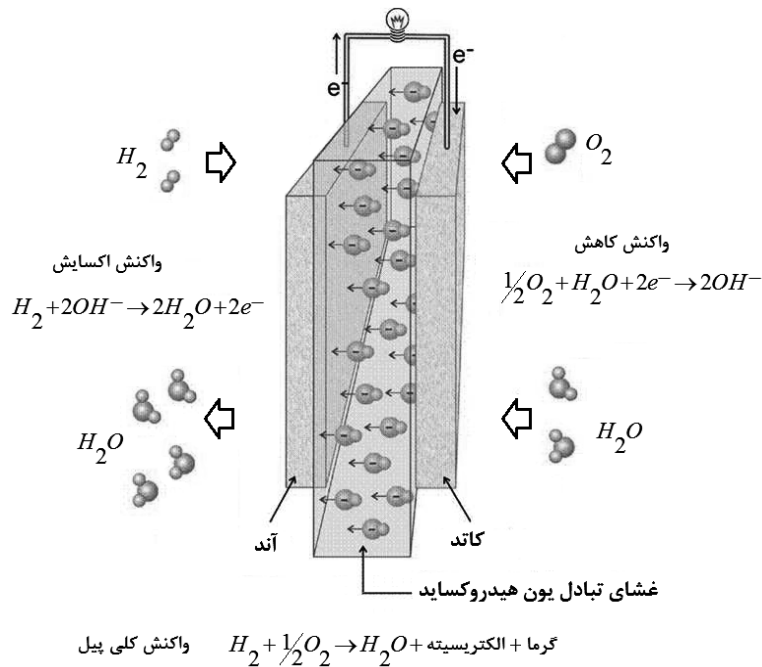
۲- عملکرد، خواص و مکانیزم تبادل در غشاهای تبادل آنیون

همانطور که گفته شد غشای تبادل آنیون نقش مهمی در بهبود عملکرد و کارایی پیل سوختی قلیایی جامد دارد. این غشاء به عنوان هادی آنیون‌ها، جداکننده گازهای مربوط به بخش کاتد و آند و عایق در برابر عبور الکترون‌ها عمل می‌کند. غشاهای تبادل آنیون دارای گروه‌های باردار مثبت مانند $-NH_3^+$ ، $-NR_2H^+$ ، $-NR_3^+$ ، $-PR_3^+$ ، $-SR_2^+$ و دیگر گروه‌های باردار مثبت بوده که بر روی شاخه اصلی بسیار ثابت شده‌اند و توانایی عبور آنیون‌ها و دفع کاتیون‌ها را از خود دارند. در شکل (۳) برخی از ساختارهای شیمیایی تبادل آنیون ارائه شده است. در غشاهای تبادل آنیون بر پایه گروه‌های عاملی سولفید پایداری حرارتی کمتری نسبت به گروه‌های عاملی بر پایه آمین دیده می‌شود و افزایش طول زنجیره گروه آریل چسبیده به سولفور یا نیتروژن باعث کاهش هدایت یونی غشاء می‌شود [۱۴و۱].

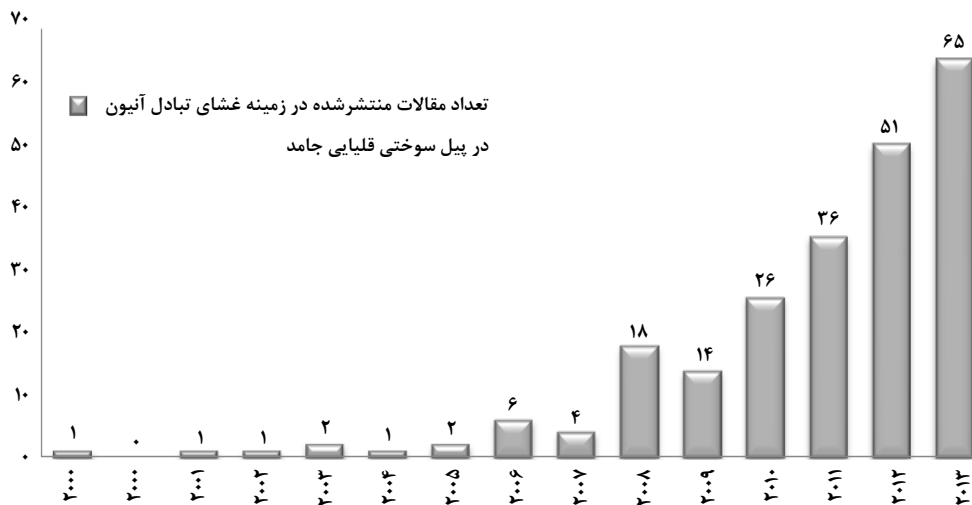
بطور کلی می‌توان گفت یک غشای تبادل آنیون کارآمد باید دارای شرایط زیر باشد: (۱) توانایی انتقال مناسب یون هیدروکساید از یک الکتروود به الکتروود دیگر و حفظ هدایت یونی بالا (۲) جلوگیری از میان عبور شدن سوخت و اکسیدان، زیرا نفوذ این مواد از کارآیی پیل سوختی می‌کاهد و مخلوط دو گاز اکسیژن و هیدروژن می‌تواند قابل انفجار باشد. (۳) پایداری شیمیایی مناسب بعلمت عملکرد در محیط‌های قلیایی قوی (۴) داشتن دوام و طول عمر مناسب در

امروزه استفاده از غشاهای تبادل یونی (کاتیونی و آنیونی) به عنوان الکترولیت‌های جامد در پیل‌های سوختی بسیار موثر بوده است و انواع مواد بسپاری مورد استفاده در آن‌ها و ساختارهای غشایی مربوطه، دامنه وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده‌اند. در چند دهه اخیر پیل‌های سوختی قلیایی جامد بعلمت برخی از مزایا و برتری‌ها نسبت به پیل‌های سوختی قلیایی و تبادل پروتون، مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. این مزایا را می‌توان این‌گونه خلاصه نمود: (۱) بعلمت محیط قلیایی سینتیک، واکنش‌های احیا و اکسایش بهتر صورت گرفته، پلاریزاسیون اهمی بهبود می‌یابد و تلفات ناشی از فعالسازی کاهش می‌یابد. (۲) از آنجایی که محیط، خوردگی کمتری نسبت به محیط اسیدی دارد می‌توان از کاتالیست‌های فلزی ارزان‌تر در مقایسه با پلاتین مانند نقره، نیکل و پالادیم استفاده کرد. (۳) وجود الکترولیت جامد باعث عدم نشی الکترولیت، حذف کاتیون مایع و جلوگیری از ایجاد رسوب کربنات می‌شود. (۴) جهت حرکت یون هیدروکساید عکس حرکت یون هیدروژن در غشاهای تبادل پروتون و از کاتد به آند می‌باشد، در نتیجه جهت دراگ الکترواسمتیک عکس می‌گردد و باعث کاهش میان عبوری شدن سوخت و امکان استفاده از سوخت‌های متنوع (مانند اتانول، هیدرازین و آمونیاک علاوه بر سوخت‌های رایج هیدروژن و متانول) می‌شود. (۵) از آنجایی که آب در آند ایجاد شده و در کاتد مصرف می‌شود بصورت بالقوه، مدیریت آب بهتر صورت می‌گیرد. (۶) در نهایت بخاطر غشاء، کاتالیست فلزی و صفحات دو قطبی ارزان‌تر، هزینه تولید این نوع پیل سوختی پایین‌تر است [۱۰-۴].

البته این پیل‌های سوختی معایبی نیز دارند که می‌توان به این موارد اشاره کرد: (۱) پیل سوختی قلیایی نسبت به پیل سوختی تبادل پروتون چگالی توان کمتری دارد زیرا تحرک و مهاجرت یون هیدروکساید کمتر از یون هیدروژن می‌باشد. (۲) در دمای بالای $60^\circ C$ ، هنگام استفاده از گروه‌های آمونیوم نوع چهارم، تخریب سریع به خاطر جایگزینی گروه‌های آمونیوم با آنیون هیدروکساید در اثر جایگزینی هسته دوست و/ یا واکنش حذف هوفمن ایجاد می‌شود و تولید آمین و اولفین می‌کند. پس پایداری غشاء در دماهای بالا کم است [۱۱-۱۲]. در شکل (۱) نمایی از عملکرد یک پیل سوختی قلیایی با الکترولیت جامد (غشای تبادل آنیون) به همراه واکنش‌های مربوطه نشان داده شده است.



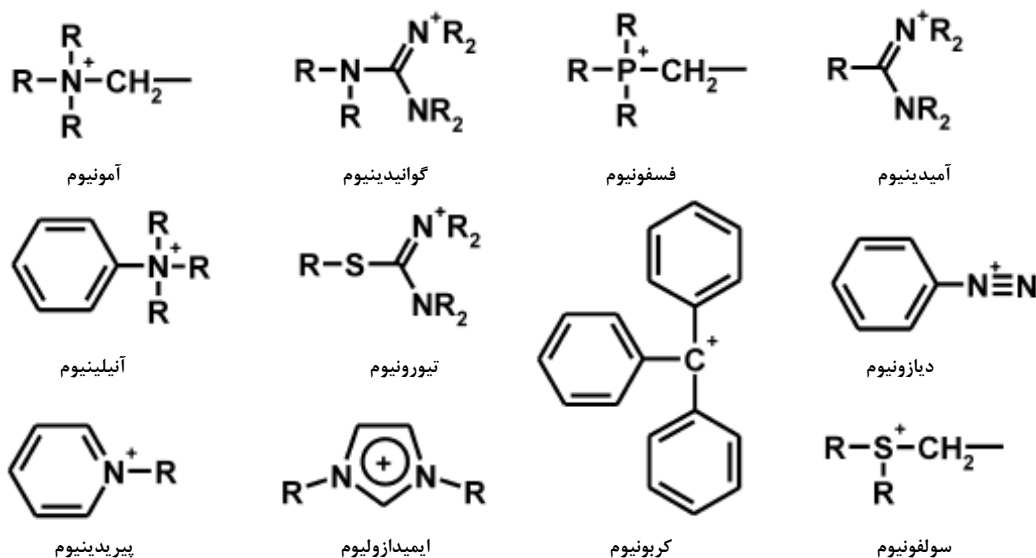
شکل ۱- نمای پیل سوختی قلیایی جامد با الکترولیت غشای تبادل آنیون [۱۳]



شکل ۲- تعداد مقالات چاپ شده در سال‌های مختلف در مورد غشاهای تبادل آنیون در پیل سوختی قلیایی جامد

در طی واکنش‌های شیمیایی، ۷) غشای حاصله تا جای ممکن نازک می‌باشد (۵۰-۸۰ μm) تا بتواند مقاومت مکانیکی خود را هنگامیکه در آب شناور است حفظ نماید. ۸) هزینه‌های مناسب و کمی داشته باشند. در نهایت می‌توان گفت که غشای تبادل آنیونی باید دارای کارایی، دوام و قیمت مناسب باشد [۱۵-۱۷].

شرایط هیدراته شدن، ریخت‌شناسی غشاء باید به گونه‌ای باشد که توانایی جذب و نگهداری آب را داشته باشد. ۵) بدون تغییر ماندن ساختار در طول دمای عملیاتی، همچنین بهتر است تا دماهای بالاتر از ۱۰۰ °C از لحاظ حرارتی پایدار باشد. ۶) داشتن دمای گذار شیشه‌ای پایین‌تر از دمای عملیاتی، بعلاوه اجتناب از تغییر ساختار



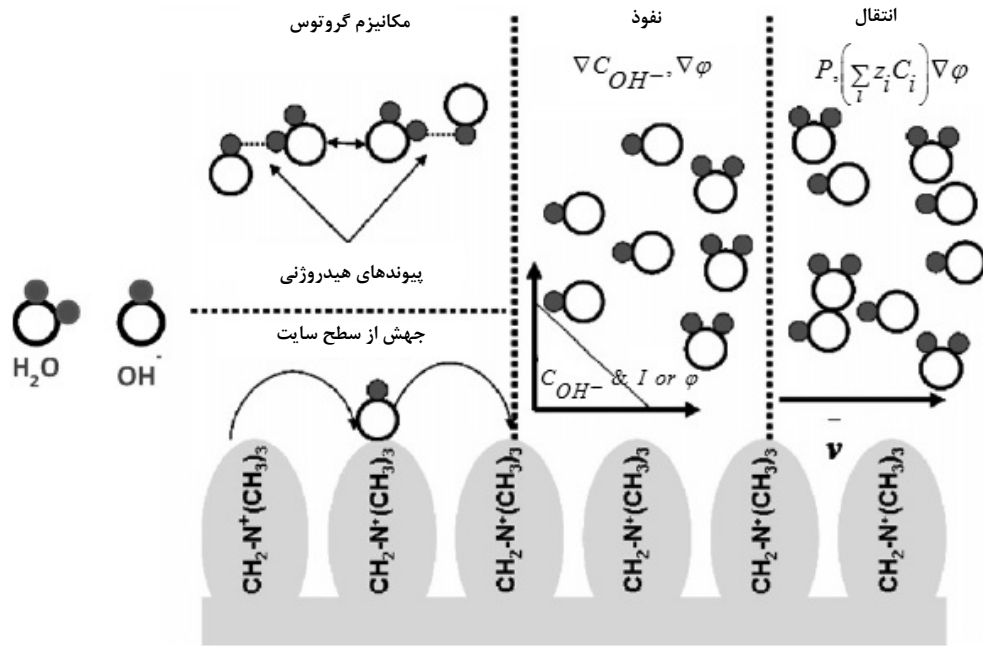
شکل ۳- ساختار شیمیایی برخی از سایت‌های کاتیونی در غشای تبادل آنیون [۱۸]

یون هیدروکساید قرار می‌گیرند. علاوه بر مکانیزم گروتوس فرض می‌شود که مکانیزم‌های نفوذ و انتقال نیز نقش مهمی دارند. انتقال نفوذی بعلاوه اختلاف غلظت یا اختلاف پتانسیل الکتریکی اتفاق می‌افتد و هیدروکسیدهایی که در امتداد غشاء حرکت می‌کنند، مولکول‌های آب را با خود می‌کشند و باعث ایجاد یک جریان انتقالی از مولکول‌های آب در غشا می‌شوند. مکانیزم ثانویه انتقال در غشاهای تبادل آنیون، مکانیزم جهش است، بگونه‌ای که آنیون‌های هیدروکساید از سایت‌های گروه‌های آمونیوم نوع چهارم موجود در سطح جهش می‌کنند. در این مکانیزم، آب موجود در سیستم به عنوان یک دوقطبی دائمی عمل کرده و با بارهای ثابت روی غشا برهم کنش ایجاد می‌کنند. در نتیجه به خاطر این برهم کنش‌های قوی در اطراف گروه‌های آمونیوم، از امکان برهم کنش یون‌های هیدروکساید با گروه‌های آمونیوم روی غشا کاسته می‌شود [۱۵ و ۱۹].

۳- ارزیابی و پایداری غشاهای تبادل آنیون

ارزیابی غشاهای تبادل آنیون وابسته به دو پارامتر ماتریس اصلی بسیار و ماهیت و غلظت بارهای کاتیونی می‌باشد. بطور کلی ماتریس بسیار بر مقاومت مکانیکی و حرارتی غشاء اثر داشته و ماهیت بارهای کاتیونی بر روی قابلیت تبادل یون، عدد انتقال و هدایت یونی

از آنجایی که نقش غشای تبادل آنیون در پیل سوختی قلیایی جامد انتقال یون هیدروکساید به میزان زیاد از کاتد به آنود می‌باشد، از این‌رو بررسی مکانیزم انتقال یون هیدروکساید در این غشاء حائز اهمیت است. تا امروز مکانیزم‌های متعددی برای انتقال آنیون در مقالات ذکر شده است اما هنوز مکانیزم واحدی در نظر گرفته نشده است. به منظور توضیح روش‌های مختلف مکانیزم انتقال در غشاهای تبادل آنیونی، می‌توان از مکانیزم انتقال یون هیدروژن در غشاهای تبادل پروتونی کمک گرفت و این دو مکانیزم را شبیه به هم فرض کرد. در شکل (۴) مکانیزم‌های انتقال مختلفی که می‌توانند در تبادل آنیون اتفاق بیفتند در مقایسه با آنچه در غشاهای تبادل پروتون رخ می‌دهد، مشاهده می‌شود. مکانیزم گروتوس، نفوذ، مهاجرت و انتقال به عنوان مراحل مهم در مکانیزم انتقال هیدروکساید در نظر گرفته می‌شوند. از آنجایی که یون هیدروکساید در محلول‌های آبی در مقایسه با پروتون‌ها، رفتار گروتوس از خود نشان می‌دهد، فرض می‌شود که مقادیر زیادی از یون هیدروکساید از میان غشای تبادل آنیون با استفاده از این مکانیزم عبور می‌کند و مکانیزم گروتوس، مکانیزم اولیه‌ی انتقال یون هیدروکساید در غشاء می‌باشد. بنابر این مکانیزم، هیدروکساید از میان غشاء در امتداد زنجیره مولکول‌های آب توسط (تشکیل/تخریب) پیوند هیدروژنی انتقال می‌یابد و یک شبکه چهارتایی از مولکول‌های آب در اطراف



شکل ۴- مکانیزم‌های غالب در انتقال هیدروکساید در غشای تبادل آنیون، مطابق با انتقال یون هیدروژن در غشاهای تبادل پروتون [۱۵]

در روابط فوق پارامترهای W_s و L_s به ترتیب وزن و طول غشای متورم و W_d و L_d به ترتیب وزن و طول غشای خشک می‌باشند. همچنین به منظور بررسی پایداری مکانیکی بسیار بکار رفته در غشا می‌توان از آنالیزور مکانیکی دینامیکی^۱ استفاده کرد [۲۱].

با توجه به مقالات به منظور بررسی ریخت‌شناسی غشای بسیاری می‌توان از روش‌های میکروسکوپ الکترونی جارویی^۲، میکروسکوپ الکترونی انتقالی^۳ و میکروسکوپ نیروی اتمی^۴ استفاده کرد [۲۲ و ۸]. همچنین به منظور ارزیابی ساختار کریستالی، ساختار شیمیایی، درجه بسپارش و جرم مولکولی بسپارهای مورد استفاده در غشای تبادل آنیون می‌توان از روش‌های پراش پرتو ایکس^۵ طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۶، طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای^۷ و کروماتوگرافی تراوایی ژل^۸ به ترتیب استفاده نمود [۲۳ و ۸].

موثر می‌باشند. همچنین پایداری شیمیایی به هر دو پارامتر (بخصوص ماهیت کاتیون‌ها) بستگی دارد [۱۵]. به منظور ارزیابی ماتریس بسیاری می‌بایست پارامترهای میزان جذب آب و قابلیت تورم، ضخامت، پایداری مکانیکی و ابعادی و پایداری حرارتی و پارامترهای دیگر مورد بررسی قرار گیرند. حضور آب در ساختار غشاء باعث افزایش تحرک یون‌ها و بهبود هدایت یونی می‌شود اما حضور بیش از حد آب باعث شکنندگی غشاء و کاهش مقاومت مکانیکی می‌گردد. همچنین با افزایش دما بعلاوه بازشدگی و تورم بیشتر حفرات غشاء، میزان جذب آب در غشاء افزایش می‌یابد. بنابراین میزان جذب آب در غشاء و متعاقباً درصد تورم غشاء باید مدیریت شوند و در یک حد بهینه قرار گیرند. میزان جذب آب و نسبت تورم غشاء به ترتیب توسط روابط (۱) و (۲) بیان می‌شوند [۲۰]:

$$wu(\%) = \frac{w_s - w_d}{w_d} \times 100 \quad (1)$$

$$SR(\%) = \frac{L_s - L_d}{L_d} \times 100 \quad (2)$$

1. Dynamical Mechanical Analyzer (DMA)
2. Scanning Electron Microscopy (SEM)
3. Transmission Electron Microscopy (TEM)
4. Atomic Force Microscopy (AFM)
5. X-ray Diffraction (XRD)
6. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)
7. Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (1H NMR)
8. Gel Permeation Chromatography (GPL)

هدایت یونی از روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی^۴ که اطلاعاتی در مورد سطح مشترک الکتروود و غشاء می‌دهد، استفاده می‌شود. هدایت یونی در غشا توسط رابطه (۵) محاسبه می‌گردد، همچنین طبق رابطه (۶) مشخص می‌شود که تابعیت دمایی هدایت یونی از معادله آرنیوس تبعیت می‌کند [۲۶ و ۲۰ و ۱۵]:

$$\sigma = \frac{L}{d \times W \times R} \quad (5)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

در رابطه (۵)، L فاصله بین دو الکتروود، d و W و R به ترتیب ضخامت، عرض و مقاومت غشاء هستند و در رابطه (۶)، σ_0 ضریب پیش نمایی، ΔE_a انرژی فعالسازی ظاهری، R ثابت جهانی گازها و T دما می‌باشد.

از آنجایی که غشای تبادل آنیون در پیل سوختی قلیایی جامد در یک محیط قلیایی (pH بالا) عمل می‌کند، پس پایداری شیمیایی غشاء و عدم تخریب آن امری مهم است. به منظور تعیین پایداری شیمیایی، بسیار را برای مدت زمان معین در محلول غلیظ شده هیدروکسید پتاسیم یا هیدروکسید سدیم قرار می‌دهند و سپس تغییرات حاصل در خواص مکانیکی، ابعادی و الکتریکی آنرا بررسی می‌کنند [۲۷]. همانطور که گفته شد هر دو عامل ماتریس بسیار و گروه‌های کاتیونی در تعیین پایداری شیمیایی غشاء نقش دارند. پایداری ماتریس بسیاری بعلت تاثیر گذاری بر پایداری مکانیکی و هدایت غشاء مهم می‌باشند بطوری که با تخریب غشا از هدایت آن کاسته می‌شود. در حین عملکرد پیل سوختی تخریب شیمیایی ممکن است توسط اکسیژن و یون‌های هیدروکساید ایجاد شود. در میان بسپارهای مورد استفاده در ساخت غشاهای تبادل آنیون، پلی سولفون‌ها و بسپارهای فلئورینه شده جزء مقاوم‌ترین بسپارها در محیط‌های قلیایی می‌باشند. در حالیکه پلی وینیلیدن فلوراید یا سایر بسپارهای حاوی وینیلیدن فلوراید در محیط‌های قلیایی به راحتی تخریب می‌شوند. زیرا در حضور یون هیدروکساید واکنش دی هیدروفلئوریناسیون برای این بسپارها اتفاق می‌افتد. این واکنش آنی بوده و سبب ایجاد گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل بر روی بسپار شده و کدر شدن غشا و کاهش خواص مکانیکی را در پی

جهت تعیین شرایط حرارتی لازم برای غشاء استفاده از آنالیز ترموگراویمتری^۱ ضروری می‌باشد. همچنین، تعیین دمای گذار شیشه‌ای بسیار غشاء توسط حرارت سنج جاروبی تفاضلی^۲ ممکن می‌شود [۲۰-۲۱].

همانطور که گفته شد، عامل دوم در ارزیابی غشاهای تبادل آنیون، ماهیت و غلظت بارهای کاتیونی (گروه عاملی) می‌باشد که با پارامترهای ظرفیت تبادل یون^۳، عدد انتقال و هدایت یونی در ارتباط است. ظرفیت تبادل یون یکی از پارامترهای مهم می‌باشد که سایر خواص غشا را تحت تاثیر قرار می‌دهد و توسط تیتیراسیون یون‌های ثابت در ماتریس بسیار، طبق رابطه (۳) تعیین می‌شود [۲۴ و ۱۸]:

$$\text{وزن غشای بسپاری خشک} \times \text{مقدار تیتیراسیون} = \text{ظرفیت تبادل یون} \quad (3)$$

عدد انتقال به تعداد بارهایی اطلاق می‌شود که توسط غشای تبادل آنیون و توسط یک یون خاص منتقل می‌شوند. این عدد را می‌توان در شرایط عملکرد پیل سوختی با استفاده از روش دینامیکی هیتروف که بر مبنای مهاجرت یون‌ها می‌باشد، طبق رابطه (۴) بدست آورد [۲۵]:

$$t^+ = \frac{zF}{iT} (c^0_{v^+} - c^0_{v^-}) \quad , \quad t^- = \frac{zF}{iT} (c^0_{v^-} - c^0_{v^+}) \quad (4)$$

در رابطه فوق t^+ و t^- اعداد انتقال آندی و کاتدی، z ظرفیت یون هیدروکساید، F عدد فارادی، i جریان اعمالی، T زمان، $c^0_{v^+}$ و $c^0_{v^-}$ به ترتیب غلظت یون هیدروکساید در شروع آزمایش، در انتهای آزمایش در محفظه آندی و محفظه کاتدی می‌باشد. v^+ و v^- به ترتیب حجم اولیه محفظه، حجم نهایی محفظه در حالت آندی و کاتدی می‌باشد.

پارامتر بعدی در ارزیابی غشای تبادل آنیون، هدایت یونی است که بطور مستقیم وابسته به مقاومت ویژه غشاء می‌باشد. مقاومت غشاء توسط چگالی بار (غلظت گروه‌های یونی در غشا که توسط قابلیت هدایت یونی و تورم غشاء تعیین می‌گردد) و تحرک یون‌ها در ماتریس غشایی مشخص می‌شود. به منظور تعیین مقاومت غشاء و

1. Thermogravimetric Analysis (TGA)
2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)
3. Ion Exchange Capacity (IEC)

4. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

(۲) ارائه شده است. در ادامه به توضیح هر ساختار، مواد بسپاری بکار رفته در آن و بررسی نتایج حاصله از پیل سوختی متناظر با آن (مانند هدایت یونی، ظرفیت تبادل یون، میزان جذب آب و دیگر نتایج حاصل شده) پرداخته می‌شود.

هنگامی که یک ماده تبادل آنیون در یک جزء خنثی قرار بگیرد، می‌تواند یک غشای نایکنواخت ایجاد نماید. از این‌رو این دسته از غشاهای بر اساس ماهیت، جزء خنثی، تقسیم بندی می‌شوند. بنابراین تقسیم بندی، سه دسته غشاهای آمیخته، غشاهای هیبریدی و شبکه‌های بسپاری نسبتاً درهم تنیده ایجاد می‌شوند. پس می‌توان گفت که در غشاهای نایکنواخت گروه باردار بصورت فیزیکی با ماتریس بسپاری آمیخته شده‌اند، از این‌رو دارای استحکام مکانیکی خوبی هستند اما خواص الکتروشیمیایی ضعیفی دارند. غشاهای یکنواخت منحصراً مربوط به مواد تبادل آنیونی‌ای می‌شوند که تشکیل یک فاز می‌دهند. در غشاهای یکنواخت، بار کاتیونی (مانند آمونیوم نوع چهارم) به صورت کووالانسی با شاخه اصلی بسپار پیوند برقرار می‌کند. یون مخالف متحرک با هر یک از عاملیت‌های یونی همراه می‌شود تا یک بسپار خنثی از لحاظ الکتریکی ایجاد نماید. پایداری این الکترولیت بسپاری وابسته به محیط قلیایی و دما می‌باشد. توسعه غشاهای آنیونی مقاوم نیازمند وجود یک بسپار با شاخه اصلی و بارهای ثابت پایدار می‌باشد. بنابراین در غشاهای هموزن گروه باردار با ماتریس بسپار بصورت شیمیایی آمیخته می‌شوند. غشاء دارای خواص الکتروشیمیایی خوبی است اما استحکام مکانیکی لازم را ندارد [۱۵ و ۱۶].

دارد. البته با اصلاح شیمیایی و ایجاد اتصالات عرضی تا حدی می‌توان از وقوع چنین واکنشی در محیط قلیایی برای بسپار پلی وینیلیدن فلئورید جلوگیری نمود [۱۶].

مهمترین گروه تبادل آنیونی که در اکثر مقالات مورد مطالعه قرار گرفته است، گروه‌های آمونیوم نوع چهارم می‌باشند. از این‌رو به منظور ایجاد پایداری در این گروه‌های عاملی، با توجه به شرایط عملیاتی می‌بایست که آمین به درستی انتخاب شود زیرا نوع آمین میزان مکانیزم تخریب را مشخص می‌کند. تخریب این کاتیون‌ها بعلاوه حضور یون هیدروکسید به دو صورت عمده مکانیزم حذف و مکانیزم جایگزینی هسته دوست انجام می‌شود [۲۸].

البته شایان ذکر است که به منظور تجاری سازی غشاهای تبادل آنیون، باید آن‌ها را در مجموعه پیل سوختی قرار داد و دوام آن‌ها را بررسی کرد. برای این بررسی پیل سوختی را تحت شرایط تسریع تخریب قرار می‌دهند و خواص شیمیایی، مکانیکی و الکتریکی آنرا بررسی می‌کنند. برای مثال در یک پیل سوختی با سوخت متانول پس از ۵۲۰ ساعت کارکرد نشان داد که سهم اعظم تلفات در ساعات اولیه کارکرد بوده و پس از آن نرخ تلفات آهسته‌تر و پایدارتر بوده است. در مورد غشاء نیز بعلاوه تخریب و کاهش گروه‌های آمونیوم نوع چهارم، از هدایت یونی غشاء کاسته شده است [۲۹ و ۸].

۴- مواد بسپاری و ساختارهای غشایی مختلف در غشاهای تبادل آنیون

ساختارهای غشایی مختلف برای غشاهای تبادل آنیون در جدول

جدول ۲- دسته‌بندی ساختاری انواع غشاهای تبادل آنیونی [۱۶-۱۵]

غشاهای آمیخته	غشاهای هتروژن
غشاهای هیبریدی	
شبکه‌های بسپاری نسبتاً درهم تنیده	
ساخته شده توسط (کو) بسپارش مستقیم و فرایند ایجاد اتصالات عرضی	غشاهای هموزن
اصلاح شیمیایی (کو) بسپارها به روش (تابشی/ پیوندی)	
اصلاح شیمیایی (کو) بسپارها به روش واکنش شیمیایی (بسپارهای هیدروژنه و فلئورینه)	

خواص مکانیکی و پایداری جزء غیرآلی را خواهد داشت. نانوکریستال اکسید تیتانیم یا مونومر یلونیوم باعث کاهش دمای گذار شیشه‌ای در غشای هیبریدی می‌شوند. بعلاوه، آلکوکسی سیلان، آلومینا اکسید تیتانیم و هیدروکسی پاتیت سبب بهبود خواص حرارتی و فیزیکی غشای پلی وینیل الکل می‌شوند. تریپاتی^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۰، غشای تبادل آنیون هیبریدی (آلی- غیرآلی) با پیش‌ماده سیلیس و عاملیت آمونیوم را بوسیله‌ی باز شدن حلقه گلیسیدوپروپیل تری متیل آمونیوم کلرید، تحت شرایط گرمایش ملایم ایجاد کردند. آن‌ها از یک روش ساده و اقتصادی بر پایه (سل- ژل) به منظور آماده‌سازی غشای تبادل هیدروکساید پلی وینیل الکل کراس لینک شده با پیش‌ماده سیلیس استفاده کردند و غشای حاصله را در یک پیل سوختی متانول مستقیم مورد آزمایش قرار دادند. این غشاء دارای هدایت یونی بالا، پایداری ابعادی و انعطاف‌پذیری قابل قبول و تراوش‌پذیری کم متانول هستند و هدایت یونی (S/cm) $7/57 \times 10^{-2}$ ، قابلیت تبادل یون (eq/g) $1/76 \times 10^{-3}$ و عدد انتقال ۰/۹۲ از آن حاصل شده است. اکثر غشاهای آنیونی (آلی- غیرآلی) هیبریدی تا به امروز از روش (سل- ژل) تهیه شده‌اند. اما روش‌های دیگری چون ترکیب بین لایه‌ای، اختلاط، بسپارش درجا، خود تجمعی مولکولی نیز امکان انجام دارند [۳۲ و ۸]. شبکه‌های بسپاری نسبتاً درهم تنیده تبادل آنیون از ترکیب یک بسپار آگریز دارای پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالا با یک بسپار رسانای یون هیدروکساید، ایجاد می‌شوند. در این حالت فقط یک بسپار دارای اتصال عرضی می‌شود، در صورتیکه در شبکه بسپاری کاملاً درهم تنیده هر دو بسپار دارای اتصال عرضی می‌شوند. دسته وسیعی از این مواد به منظور ارتقای خواص غشاهای مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اخیراً، غشای الکترولیتی آنیونی بر پایه پلی وینیل الکل- پلی(اکریلونیتریل-۲- دی متیل آمینو اتیل متاکریلات) کراس لینک شده، مورد مطالعه قرار گرفته است که ظرفیت تبادل یونی خوب و هدایت یونی قابل قبولی را به ترتیب برابر با (eq/g) 1×10^{-3} و (S/cm) $3/45 \times 10^{-3}$ از خود نشان داده است. در این غشاء، پلی وینیل الکل بعلت داشتن عاملیت واکنشی شیمیایی بالای هیدروکسیل، می‌تواند انتخاب مناسبی برای ایجاد اتصال عرضی باشد. از طرف دیگر، هم‌بسپار پلی(اکریلونیتریل-۲- دی متیل آمینو اتیل متاکریلات) بعلت خواص مناسب شیمیایی،

الکترولیت‌های بسپاری قلیایی جامد در دسته غشاهای آمیخته، از اختلاط یک بسپار قابل حل در آب (که به عنوان ماتریس عمل می‌کند) و یک نمک هیدروکساید، تشکیل می‌شوند. بعضی اوقات یک یا چند نرم‌کننده را نیز می‌توان به این آمیخته اضافه کرد. در غشاهای آمیخته می‌توان هم از خواص مکانیکی بسپارها و هم از خواص هدایتی و الکتروشیمیایی نمک قلیایی استفاده کرد. از جمله نمک‌های هیدروکساید می‌توان به هیدروکسید آمونیوم و هیدروکسید پتاسیم اشاره کرد که هیدروکسید پتاسیم رایج‌تر است. به منظور تهیه این دسته از غشاهای تبادل آنیون، می‌توان بسپارهایی مانند پلی اتیلن اکساید و پلی وینیل الکل را با هیدروکسید پتاسیم یا هیدروکسید ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم مخلوط کرد. همچنین از غشاهای آمیخته پلی وینیل الکل و پلی(اپی کلروهیدرین) نیز می‌توان استفاده نمود. پلی بنزیمیدازول همراه با هیدروکسید پتاسیم هم می‌تواند به عنوان یک غشای تبادل آنیونی در نظر گرفته شود. با این تفاوت که در آب انحلال‌پذیر نمی‌باشد. برای مثال لیو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲، غشای پلی(۵و۲- بنزیمیدازول) را همراه با عامل قلیایی هیدروکسید سدیم تقویت نمودند و اثر تغییرات میزان تقویت قلیایی را بر روی عملکرد پیل سوختی مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها دریافتند که میزان تقویت قلیایی نقش مهمی در هدایت یونی غشاء خواهد داشت و هدایت یونی با افزایش میزان تقویت قلیایی افزایش می‌یابد. همچنین افزایش دما تأثیر مثبتی بر روی هدایت یونی دارد. هدایت یونی این غشاء در دمای محیط و در دمای 100°C به ترتیب (S/cm) $2/3 \times 10^{-2}$ و $7/3 \times 10^{-2}$ گزارش شده است. طبق بررسی‌های انجام شده، با افزایش میزان تقویت قلیایی در دمای محیط، میزان جذب آب در غشاء از ۹/۱٪ به ۱۹/۲٪ افزایش می‌یابد. این غشاء پایداری هدایتی و حرارتی خوبی در مقایسه با سایر غشاهای دارای عامل نوع چهارم از خود نشان داده است. همچنین غشاهای آنیونی که از اختلاط هیدروکساید پتاسیم با ماتریس کیتوسان ایجاد می‌شوند، دارای هزینه پایین‌تری هستند و از این‌رو می‌توانند مناسب باشند [۳۱ و ۵۹].

در غشاهای هیبریدی به منظور بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و شیمیایی غشاء، مواد غیرآلی را می‌توان به ماتریس بسپار اضافه کرد. در این‌صورت، این غشاء ترکیبی از خواص الکتروشیمیایی جزء آلی و

2. Tripathi

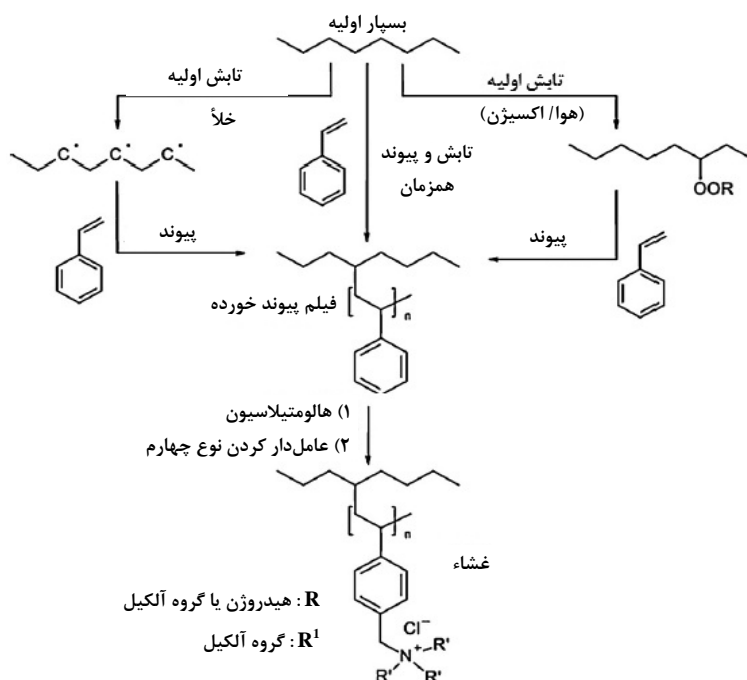
1. Luo

(بدون در نظر گرفتن شرایط پیل سوختی و مجموعه الکتروود غشایی) گزارش شده است. همچنین لین^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۳، غشای تبادل آنیون را از بسپارش درجای مستقیم تکیارهای وینیل بنزن کلرید و دی وینیل بنزن تهیه کردند. این غشای دارای حداکثر قابلیت تبادل یون و جذب آب به ترتیب برابر با (meq/g) ۱/۷۶ و ۸۲/۵٪ می باشد. همچنین هدایت یونی این غشای تبادل آنیون در دمای محیط برابر با (mS/cm) ۲۰ است [۱۵ و ۳۳].

روش دوم در جهت تهیه غشاهای تبادل آنیون هموزن، شروع کردن مستقیم از فیلم‌های بسپاری و پیوند دادن مونومر عاملی یا مونومر قابل اصلاح بر روی آن‌ها می باشد. بسپارش پیوندی مونومرها بر روی فیلم بسپار توسط روش‌های تابشی (پرتوافکنی)، ماورای بنفش یا پلاسما انجام می شود. البته سه روش متفاوت برای بسپارش (تابشی/ پیوندی) به این شرح وجود دارد: (۱) تابش و پرتوافکنی به بسپار در حضور مونومر (۲) تابش به بسپار تحت شرایط خنثی اتمسفریک جهت ایجاد ماکرورادیکال‌ها برای شروع بسپارش مونومر (۳) تابش به بسپار تحت شرایط اتمسفری هوا یا اکسیژن جهت تولید پروکسایدها یا هیدروپروکسایدها که می توانند توسط مکانیزم گرمایی شکافته شوند و ماکرورادیکال‌ها را برای شروع بسپارش پیوندی ایجاد کنند. در شکل (۵) مراحل این سه روش نشان داده شده است.

حرارتی و مکانیکی موجود در پلی(اکریلونیتریل) و تمایل آمین نوع سوم موجود در پلی(اکریلونیتریل-۲-دی متیل آمینو اتیل متاکریلات) برای تبدیل به نوع چهارم، می تواند گزینه مناسبی جهت استفاده در غشای تبادل آنیونی با ساختار شبکه بسپاری نسبتاً درهم تنیده باشد [۱۶ و ۲].

با توجه به مقالات ارائه شده، غشاهای هموزن متعددی توسط (کو)پلیمریزاسیون مستقیم و فرآیند ایجاد اتصالات عرضی ساخته شده‌اند که در این میان می توان به کوپلیمریزاسیون مونومرهای اپوکسی آکریلات مانند گلیسیدیل آکریلاتو گلیسیدیل اتاکریلات با سایر مونومرها مانند دی وینیل بنزن اشاره کرد. محصول بدست آمده پس از آمیناسیون پی در پی با تری اتیل آمین، می تواند به عنوان یک الکترولیت بسپاری آنیونی با قابلیت هدایت مناسب عمل کند. در این روش استفاده از واکنش باز شدن حلقه اپوکسی، منجر به یک روش ساده جهت تهیه الکترولیت‌های بسپاری آنیونی شده است. در مطالعات کنونی تلاش بر این است که از واکنش‌های باز شدن حلقه‌ای اولفین‌ها از طریق همبسپارش پلیمرهایی چون تتراآلکیل آمونیوم (عامل دار شده با نوربورنیل) با دی سیکلوپنتا دیان استفاده کرد. فیلم نازک تولید شده از نظر مکانیکی مقاوم است و هدایت یونی بالایی در حدود (S/cm) ۲۸ از خود نشان می دهد. البته قابل ذکر است که این هدایت یونی در غشای تنها



شکل ۵- تهیه همبسپارهای پیوندی برای غشاهای پیل‌های سوختی قلیایی توسط روش‌های مختلف تابش به بسپار [۱۶]

و ترسپارهای فلئورینه. در مورد اصلاح نفیون باید توجه داشت که تنها دو فرم اسید کربوکسیلیک و اسید سولفونیک از نفیون، قابلیت اصلاح و استفاده در محیط قلیایی را دارند. اصلاح شیمیایی نفیونی که دارای گروه‌های اسید کربوکسیلیک است به سه مرحله جهت تولید آمین و یک مرحله جهت اصلاح شیمیایی آمین برای رسیدن به عاملیت نوع چهارم نیاز دارد. این بسپار خواص الکتروشیمیایی خوبی از خود نشان می‌دهد (مقاومت الکتریکی برابر با $4/4 \Omega \text{cm}^2$) و در محیط اسیدی خنثی است اما در محیط‌های قلیایی خیلی قوی پایداری مناسبی ندارد. در حالت دوم جهت اصلاح نفیونی که گروه اسید سولفونیک دارد، با اعمال متوالی آلکیل حاوی آمین نوع سوم به گروه اسید سولفونیک و تبدیل آن به آمین نوع چهارم، بسپاری با خواص الکتریکی مطلوب بدست می‌آید که پایداری مناسبی در محلول هیدروکسید سدیم ۱ مولار در دمای 40°C و به مدت ۱۰۰ ساعت دارد. این بسپار دارای بازه قابلیت هدایت یونی و مقاومت الکتریکی به ترتیب برابر با $1-0.6 \text{ (meq/g)}$ و $2/4-4/1 \Omega \text{cm}^2$ می‌باشد. سالرنو^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۳، از گروه‌های عاملی مختلفی مانند دابکو، پیرازینیوم، پیریدینیوم، تری متیل آمونیوم و فسفونیوم جهت اصلاح شیمیایی نفیون استفاده کردند. این غشا در رطوبت نسبی ۹۰٪ همراه با گروه پیرازینیوم بیشترین هدایت یونی را برابر با 12 (mS/cm) از خود نشان داده است [۱۶و۳۵].

در ادامه به منظور بررسی و مقایسه عملکرد غشاهای تبادل آنیون مختلف در پیل سوختی قلیایی جامد، در جدول (۳) تعدادی از غشاهای تبادل آنیون با بسپارها، گروه‌های عاملی و ساختارهای غشایی گوناگون گزارش شده‌اند.

۵- نتیجه‌گیری

پیل‌های سوختی از جمله دستگاه‌های الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی سوخت را بدون انجام احتراق سوخت به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. در چند دهه اخیر پیل‌های سوختی قلیایی مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند و روش‌های متنوعی جهت تهیه غشاهای تبادل آنیونی به عنوان یکی از اجزای کلیدی در این پیل‌ها، ارائه شده است. علت استقبال از این نوع پیل‌های سوختی قابلیت آنها در افزایش بازدهی بدون استفاده از کاتالیست‌های فلزی

در این روش کلرومتیل استایرن پایداری خوبی نسبت به سایر بسپارها از خود نشان داده است. در پیل‌های سوختی مورد استفاده، از روش پرتوافکنی پیوندی کلرومتیل استایرن بر روی این سه نوع فیلم بسپاری، استفاده می‌شود: (۱) فیلم‌های بسپاری فلئورینه نشده مانند پلی پروپیلن، پلی اتیلن یا پلی اتیلن با چگالی پایین. (۲) فیلم‌های بسپاری نسبتاً فلئورینه شده مانند پلی (وینیلیدن فلوراید) و پلی (اتیلن-تترا فلئورو اتیلن). (۳) فیلم‌های بسپاری کاملاً فلئورینه شده مانند پلی (اتیلن پروپیلن فلئورینه شده) و برخی از همبسپارها مانند پلی (تترافلئورو اتیلن-فلئورو اتیلن پروپیلن). برای مثال فنگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲، فیلم پلی (اتیلن-کو-تترافلئورو اتیلن) را بوسیله تابش پیوندی (اشعه گاما) با وینیل بنزن کلرید به همراه عامل دار کردن نوع چهارم و ایجاد اتصال عرضی با $4\text{و}1\text{-}4\text{آزا بی سیکلو [2,2,2]}$ اکتان (دابکو)^۲ و عامل دار کردن قلیایی با پارا زایلین دی کلرید و عامل دار کردن نوع چهارم مجدد با تری متیل آمین تهیه نمودند. این غشاء داری قابلیت تبادل یون $1/84 \text{ (meq/gr)}$ بوده و در دمای 20°C تا 80°C هدایت یونی برابر با $21/78 \text{ (mS/cm)}$ تا $55/11$ از خود نشان می‌دهد. همچنین این غشای تبادل آنیون در پیل سوختی (اکسیژن/هیدروژن) بکار گرفته شد و ولتاژ مدار باز برابر با $1/034$ ولت و حداکثر چگالی توان برابر با $48 \text{ (mW/cm}^2\text{)}$ در چگالی جریان $69 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ و دمای 40°C ایجاد کرد [۱۶و۳۴].

به منظور اصلاح شیمیایی بسپارهای هیدروژن دار، دسته‌بندی زیر در نظر گرفته می‌شود: بسپارهای بر پایه (۱) اولفین‌ها (۲) اترهای آلیفاتیک (۳) مشتقات آکریلات (۴) پلی آمیدها (۵) پلی آکریل آمیدها (۶) ترکیبات آروماتیک (۷) پلی آروماتیک اترها شامل پلی فنیلین اکساید، پلی اتر کتون‌ها، پلی آریلن سولفونیوم‌ها و پلی آریلن اتر سولفون‌ها (۸) پلی ایمیدها و پلی اتر ایمیدها. برای مثال پلی اپی کلروهیدرین یک اتر آلیفاتیک است که به شدت در برابر تراوایی گازها و تخریب شیمیایی محیط قلیایی مقاوم است. ساختار آن شبیه به پلی اتیلن اکساید است و قابلیت انحلال در هیدروکسید پتاسیم را دارد.

همچنین به منظور اصلاح شیمیایی بسپارهای فلئوردار، دسته‌بندی زیر را می‌توان در نظر گرفت: (۱) اصلاح نفیون (۲) اصلاح همبسپارها

1. Fang
2. 1,4-Diazabicyclo[2,2,2] Octane (DABCO)

3. Salerno

جدول ۳- مقایسه عملکرد غشاهای تبادل آنیون مختلف

مرجع	جذب آب (%)	ظرفیت تبادل یون (meq/gr)	هدایت یونی (mS/cm)	دما (°C)	ساختار غشایی	گروه تبادل آنیون	پلیمر پایه
[۳۶]	-	۱/۳۲	۳۰	۷۰	(یکنواخت- بسپارش مستقیم)	تری متیل آمونیم	(پلی وینیل بنزن کلراید- پلی تترا فلوئورو اتیلن)
[۳۷]	۵۹/۷	۱/۲۷	۱۸	۳۰	(یکنواخت- ایجاد اتصال عرضی)	تری متیل آمونیم	(پلی سولفون- پلی تترا فلوئورو اتیلن)
[۳۸]	-	۲/۰۱	۱۴۵	۵۰	(یکنواخت- تابش پیوندی)	تری متیل آمونیم	پلی اتیلن با چگالی پایین
[۳۹]	۸۶/۳۹	۱/۶	۲۰	۹۰	(یکنواخت- تابش پیوندی)	متیل ایمیدازولیوم	(کوپلیمر استایرن- اکریلونیتریل)
[۳۵]	۲۰	۰/۱۲	۹	۸۰	(یکنواخت- اصلاح شیمیایی)	تری متیل فسفونیوم	نفیون اصلاح شده
[۴۰]	۱۵۰	۲/۴	۷۰	۶۰	(یکنواخت- اصلاح شیمیایی)	متیل ایمیدازولیوم	پلی فنیلن اکساید
[۴۱]	۷۵/۶	۱/۸	۵۱/۲	۳۰	(یکنواخت- اصلاح شیمیایی)	تری متیل آمونیم	پلی تترا فنیل اتر کتون سولفون
[۴۲]	-	۱/۳	۱۸/۴	۷۵	(نایکنواخت- آمیخته)	هیدروکسید پتاسیم	پلی بنزیمیدازول
[۴۳]	۴۵	۰/۶۵	۷	۳۰	(نایکنواخت- هیبریدی)	تری متیل آمونیم	پلی وینیل الکل و فیلر سیلیکا
[۴۴]	۶۳	۱/۳۵	۲۵	۵۰	(نایکنواخت- شبکه‌های بسپاری نسبتاً درهم تنیده)	تری متیل آمونیم	(پلی متیل متاکریلات- پلی وینیل بنزن کلراید)

غشاهای تبادل آنیون، مشخصه‌های مختلفی جهت انتخاب مناسب ماتریس بسپاری و گروه عاملی کاتیونی مورد نیاز هستند که می‌توان به میزان جذب آب و تورم غشاء، پایداری مکانیکی، گرمایی و شیمیایی غشاء، قابلیت تبادل و هدایت یون توسط غشاء و مشخصه‌های دیگر اشاره کرد. با توجه به ساختارهای مختلف غشایی نایکنواخت و یکنواخت و مواد بسپاری مناسب برای هر ساختار، هدف این است که غشایی با کمترین مقاومت و تلفات و با بیشترین چگالی جریان و چگالی توان تهیه شود تا بهترین کارایی را در مجموعه مربوط به پیل سوختی ایجاد کند.

گران‌قیمت (که محدودیت مهم پیل‌های سوختی تبادل پروتون می‌باشد) است. علاوه بر این مزیت بخاطر وجود محیط قلیایی واکنش‌های احیا و اکسایش در کاتد و آند بهتر صورت گرفته و از مقدار بیش پتانسیل‌ها کاسته می‌شود، همچنین بعلاوه خوردگی کمتر نسبت به محیط اسیدی، دوام مجموعه الکتروکاتدی بیشتر است. با توجه به این مزایا باز هم تا تجاری شدن غشاهای تبادل آنیون فاصله وجود دارد و محققان در تلاشند که با بهبود خواص این غشاهای پیل‌های سوختی قلیایی را مانند پیل‌های سوختی تبادل پروتون وارد عرصه تجارت کنند. از این‌رو به منظور بهبود خواص

- [1] Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S., Amjadi, M., "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications". *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9349-9384, (2010).
- [2] Chikh, L., Delhorbe, V., Fichet, O., "(Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes. *Journal of Membrane Science*". 368, 1-17, (2011).
- [3] Giddey, S., Badwal, S. P. S., Kulkarni, A., Munnings, C., "A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology". *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 360-399, (2012).
- [4] Antolini, E., Gonzalez, E. R., "Alkaline direct alcohol fuel cells". *Journal of Power Sources*, 195, 3431-3450 (2010).
- [5] Wan, Y., Peppley, B., Creber, K. A. M., Bui, V. T., "Anion-exchange membranes composed of quaternized-chitosan derivatives for alkaline fuel cells". *Journal of Power Sources*, 195, 3785-3793, (2010).
- [6] Vinodh, R., Ilakkiya, A., Elamathi, S., Sangeetha, D., "A novel anion exchange membrane from polystyrene (ethylene butylene) polystyrene: Synthesis and characterization". *Materials Science and Engineering: B*, 167, 43-50, (2010).
- [7] Jung, H., Fujii, K., Tamaki, T., Ohashi, H., Ito, T., Yamaguchi, T., "Low fuel crossover anion exchange pore-filling membrane for solid-state alkaline fuel cells". *Journal of Membrane Science*, 373, 107-111, (2011).
- [8] Vinodh, R., Purushothaman, M., Sangeetha, D., "Novel quaternized polysulfone/ZrO₂ composite membranes for solid alkaline fuel cell applications". *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7291-7302, (2011).
- [9] Luo, H., Vaivars, G., Agboola, B., Mu, S., Mathe, M., "Anion exchange membrane based on alkali doped poly(2,5-benzimidazole) for fuel cell". *Solid State Ionics*, 208, 52-55, (2012).
- [10] Liu, G., Shang, Y., Xie, X., Wang, S., Wang, J., Wang, Y., Mao, Z., "Synthesis and characterization of anion exchange membranes for alkaline direct methanol fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 848-853, (2012).
- [11] Zhang, X., Tay, S. W., Liu, Z., Hong, L., "Alkaline anion-exchange polymer membrane with grid-plug microstructure for hydrogen fuel cell application". *Journal of Power Sources*, 196, 5494-5498, (2012).
- [12] Zarrin, H., Wu, J., Fowler, M., Chen, Z., "High durable PEK-based anion exchange membrane for elevated temperature alkaline fuel cells". *Journal of Membrane Science*, 394-395, 193-201, (2012).
- [13] Lu, S., Pan, J., Huang, A., Zhuang, L., Lu, J., "Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 20611-20614, (2008).
- [14] Mamlouk, M., Scott, K., "Effect of anion functional groups on the conductivity and performance of anion exchange polymer membrane fuel cells". *Journal of Power Sources*, 211, 140-146, (2012).
- [15] Merle, G., Wessling, M., Nijmeijer, K., "Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review". *Journal of Membrane Science*, 377, 1-35, (2011).
- [16] Couture, G., Alaaeddine, A., Boschet, F., Ameduri, B., "Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells". *Progress in Polymer Science*, 36, 1521-1557, (2011).
- [17] Nikolić, V. M., Žugić, D. L., Maksić, A. D., Šaponjić, D. P., Marčeta Kaninski, M. P., "Performance comparison of modified poly(vinyl alcohol) based membranes in alkaline fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 11004-11010, (2011).
- [18] Jaeger, W., Bohrisch, J., Laschewsky, A., "Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms—Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes". *Progress in Polymer Science*, 35, 511-577, (2010).
- [19] Tuckerman, M. E., Marx, D., Parrinello, M., "The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution". *Nature*, 417, 925-929, (2002).
- [20] Sun, H., Zhang, G., Liu, Z., Zhang, N., Zhang, L., Ma, W., et al., "Self-crosslinked alkaline electrolyte membranes based on quaternary ammonium poly (ether sulfone) for high-performance alkaline fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 9873-9881, (2012).
- [21] Lee, K. M., Wycisk, R., Litt, M., Pintauro, P. N., "Alkaline fuel cell membranes from xylylene block ionenes". *Journal of Membrane Science*, 383, 254-261, (2011).
- [22] Yang, C. C., Li, Y. J., Liou, T. H., "Preparation of novel poly(vinyl alcohol)/SiO₂ nanocomposite membranes by a sol-gel process and their application on alkaline DMFCs". *Desalination*, 276, 366-372, (2011).
- [23] Zhao, Z., Wang, J., Li, S., Zhang, S., "Synthesis of multi-block poly(arylene ether sulfone) copolymer membrane with pendant quaternary ammonium groups for alkaline fuel cell". *Journal of Power Sources*, 196, 4445-4450, (2011).
- [24] Ran, J., Wu, L., Lin, X., Jiang, L., Xu, T., "Synthesis of soluble copolymers bearing ionic graft for alkaline anion exchange membrane." *RSC Advances*, 2, 4250-4257, (2012).
- [25] Agel, E., Bouet, J., Fauvarque, J. F., "Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells". *Journal of Power Sources*, 101, 267-274, (2001).
- [26] Xia, Z., Yuan, S., Jiang, G., Guo, X., Fang, J., Liu, L., Qiao, J. Yin, J., "Polybenzimidazoles with pendant quaternary ammonium groups as potential anion exchange membranes for fuel cells". *Journal of Membrane Science*, 390-391, 152-159, (2012).
- [27] Zhao, Y., Yu, H., Xing, D., Lu, W., Shao, Z., Yi, B., "Preparation and characterization of PTFE based composite anion exchange membranes for alkaline fuel cells". *Journal of Membrane Science*, 421-422, 311-317, (2012).
- [28] Cope, A. C., Mehta, A. S., "Mechanism of the Hofmann Elimination Reaction: An Ylide Intermediate in the Pyrolysis of a Highly Branched Quaternary Hydroxide". *Journal of the American Chemical Society*, 85, 1949-1952, (1963).
- [29] Li, Y. S., Zhao, T. S., "Understanding the performance degradation of anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 4413-4421, (2012).

- [30] Nagarale, R. K., Gohil, G. S., Shahi, V. K., "Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes". *Advances in Colloid and Interface Science*, 119, 97-130, (2006).
- [31] Merle, G., Hosseiny, S. S., Wessling, M., Nijmeijer, K., "New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells". *Journal of Membrane Science*, 409-410, 191-199, (2012).
- [32] Tripathi, B. P., Kumar, M., Shahi, V. K., "Organic-inorganic hybrid alkaline membranes by epoxide ring opening for direct methanol fuel cell applications". *Journal of Membrane Science*, 360, 90-101, (2010).
- [33] Lin, X., Gong, M., Liu, Y., Wu, L., Li, Y., Liang, X., Li, Q., Xu, T., "A convenient, efficient and green route for preparing anion exchange membranes for potential application in alkaline fuel cells". *Journal of Membrane Science*, 425-426, 190-199, (2013).
- [34] Fang, J., Yang, Y., Lu, X., Ye, M., Li, W., Zhang, Y., "Cross-linked, ETFE-derived and radiation grafted membranes for anion exchange membrane fuel cell applications". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 594-602, (2012).
- [35] Salerno, H. L. S., Elabd, Y. A., "Anion exchange membranes derived from nafion precursor for the alkaline fuel cell: Effect of cation type on properties". *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 298-307, (2013).
- [36] Zhao, Y., Yu, H., Yang, D., Li, J., Shao, Z., Yi, B., "High-performance alkaline fuel cells using crosslinked composite anion exchange membrane". *Journal of Power Sources*, 221, 247-251, (2013).
- [37] Zhao, Y., Pan, J., Yu, H., Yang, D., Li, J., Zhuang, L., Shao, Zh., Yi, B., "Quaternary ammonia polysulfone-PTFE composite alkaline anion exchange membrane for fuel cells application". *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1983-1987, (2013).
- [38] Mamlouk, M., Horsfall, J. A., Williams, C., Scott, K., "Radiation grafted membranes for superior anion exchange polymer membrane fuel cells performance". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 11912-11920, (2012).
- [39] Qiu, B., Lin, B., Qiu, L., Yan, F., "Alkaline imidazolium- and quaternary ammonium-functionalized anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications". *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1040-1045, (2012).
- [40] Ran, J., Wu, L., Varcoe, J. R., Ong, A. L., Poynton, S.D., Xu, T., "Development of imidazolium-type alkaline anion exchange membranes for fuel cell application". *Journal of Membrane Science*, 415-416, 242-249, (2012).
- [41] Seo, D. W., Lim, Y. D., Hossain, M. A., Lee, S. H., Lee, H. C., Jang, H. H., et al., "Anion conductive poly(tetraphenyl phthalazine ether sulfone) containing tetra quaternary ammonium hydroxide for alkaline fuel cell application". *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 579-587, (2013).
- [42] Hou, H., Sun, G., He, R., Wu, Z., Sun, B., "Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell". *Journal of Power Sources*, 182, 95-99, (2008).
- [43] Yang, C. C., Chiu, S. S., Kuo, S. C., Liou, T. H., "Fabrication of anion-exchange composite membranes for alkaline direct methanol fuel cells". *Journal of Power Sources*, 199, 37-45, (2012).
- [44] Luo, Y., Guo, J., Wang, C., Chu, D., "Fuel cell durability enhancement by crosslinking alkaline anion exchange membrane electrolyte". *Electrochemistry Communications*, 16, 65-68, (2012).