

An Overview on Structure and Properties of Nafion Regarding Proton Exchange Membrane Fuel Cell Application

Maryam Mohammadi and Shahram Mehdipour-Ataei*

Department of Polyurethane and Advanced Materials, Faculty of Polymer Science, Iran

Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 8 May 2020, Accepted: 29 July 2020

Abstract

In this paper, the structure and properties of the proton exchange Nafion membrane are presented as the most commonly used membrane in electrochemical and separation processes. To this end, the family of perfluorosulfonic acid membranes has been introduced, which Nafion is the most important member. Then, the details and challenges of Nafion synthesis as well as its structure and morphology are discussed in the next step. The nomenclature, as well as the equivalent weight characteristic of diverse types of Nafion membranes, is also described. In the following, the molecular weight and factors affecting the performance and properties of Nafion are discussed. The properties and characteristics of Nafion membrane, including water absorption, chemical stability, thermal behavior, mechanical properties, proton conduction as well as governing mechanisms are explained. Finally, the disadvantages of these membranes, including the low performance at high temperatures and low humidity and high cost, are mentioned. The solutions to remove the obstacles are proposed. These strategies are described in two sections: modification of Nafion membranes and the preparation of alternative membranes. A brief look at the applications of Nafion, the preparation methods of the membrane, activation, and maintenance, as well as the commercial Nafion membrane made by DuPont company has been done. Notably, the description of this material is performed by focusing on the application of this membrane in proton exchange membrane fuel cells.

Key Words

Nafion,
structure,
properties,
application,
proton exchange membrane
fuel cell

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: s.mehdipour@ippi.ac.ir

نگاهی کلی به ساختار و خواص نفیون با توجه به کاربرد آن در غشای تبادل پروتون پیل سوختی

مریم محمدی، شهرام مهدی پور عطایی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی یورتان و پلیمرهای پیشرفته،

صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۹/۲/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۹/۵/۸

در این مقاله به معرفی ساختار و خواص غشای تبادل پروتون نفیون به عنوان رایج ترین غشای استفاده شده در فرایندهای الکتروشیمیایی و جداسازی پرداخته شده است. بدین منظور، در ابتدا خانواده غشاهای پرفلوئوروسولفونیک اسید معرفی شده که نفیون مهم ترین عضو آن است. سپس، مراحل سنتز نفیون همراه با جزئیات و چالش ها و نیز ساختار نفیون و شکل شناسی آن در مرحله بعد بحث و بررسی شده است. روش نام گذاری انواع غشاهای نفیون براساس مشخصه وزن معادل نیز ارائه شده است. در ادامه به وزن مولکولی و عوامل مؤثر بر عملکرد و خواص نفیون پرداخته شده است. خواص و مشخصه های غشای نفیون از جمله جذب آب، پایداری شیمیایی، رفتار گرمایی، خواص مکانیکی و عوامل مؤثر بر آن، رسانش پروتون و سازوکارهای حاکم بر رسانش در این پلیمر بحث شده اند. در نهایت، معایب غشاهای نفیونی اعم از نداشتن قابلیت کارکرد در دمای زیاد و رطوبت کم و قیمت زیاد نیز ارائه شده است. در این راستا، راهکارهای پیشنهادی پژوهشگران برای بهبود خواص و رفع معایب در دو بخش اصلاح غشاهای نفیونی و تهیه غشاهای جدید جایگزین شرح داده شده است. نگاهی مختصر به کاربردهای نفیون، روش های تهیه غشا، فعال سازی و نگهداری آن و همچنین غشای نفیون تجاری ساخت شرکت DuPont نیز انجام گرفته است. قابل ذکر است، این مطالب با تمرکز بر کاربرد آن در غشای تبادل پروتون پیل سوختی ارائه شده است.

بسپارش

فصلنامه علمی

سال یازدهم، شماره ۱

صفحه ۴۰-۲۶، ۱۴۰۰

ISSN: 2252-0449

چکیده



مریم محمدی



شهرام مهدی پور عطایی

واژگان کلیدی

نفیون،

ساختار،

خواص،

کاربرد،

غشای تبادل پروتون پیل سوختی

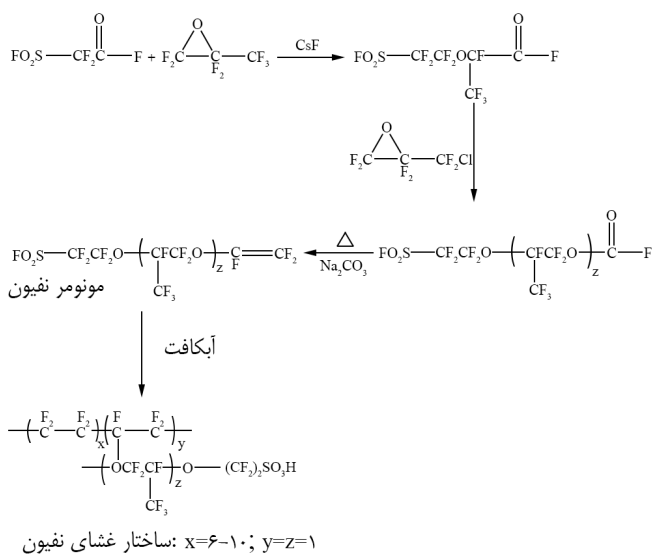
مقدمه

از همه مهم‌تر رسانش پروتون فوق‌العاده، این غشاها را به گزینه مناسبی برای این منظور تبدیل کرد [۱-۳]. قابل ذکر است، غشاهای نفیونی در گستره وسیعی از کاربردهای جداسازی و الکتروشیمیایی قابلیت کاربرد دارند که در ادامه به آن‌ها اشاره شده است.

روش سنتز نفیون

نفیون نوعی کوپلیمر تصادفی است و گروه‌های سولفونیک اسید به‌طور تصادفی در ساختار اصلی پرفلوئورواتیلن نیمه‌بلوری توزیع شده‌اند. به‌طور خلاصه، غشاهای نفیونی از کوپلیمر شدن تترافلوئورواتیلن (مونومر تفلون) و یک کوپلیمر پرفلوئورو (آلکیل وینیل اتر) با سولفونیل اسید فلئورید تهیه می‌شوند. محصول پلیمر شدن، گرمانرمی به شکل سولفونیل فلئورید است که از محلول سود داغ برای تبدیل گروه‌های سولفونیل فلئورید به نمک $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ استفاده می‌شود. فرایند سنتز یونومر نفیون پیچیده است و هزینه تولید زیادی دارد. همچنین، واکنش‌های خطرناک تحت فشار و دما همچون واکنش فلئوردار کردن، که فرایندی گرمازا و کنترل‌ناپذیر است، معضل دیگری به‌شمار می‌رود. فرایند تهیه کومونومر که معمولاً پرفلوئورو سولفونیل فلئورید اتیل پروپیل وینیل اتر بوده نیز شامل مراحل متعدد با بازده کم است [۱،۴،۵]. در سال ۱۹۶۶ میلادی، نفیون تولیدی شرکت DuPont طی فرایند پلیمر شدن چهارمرحله‌ای نشان داده شده در طرح ۱ تهیه شد که شامل مراحل زیر بود:

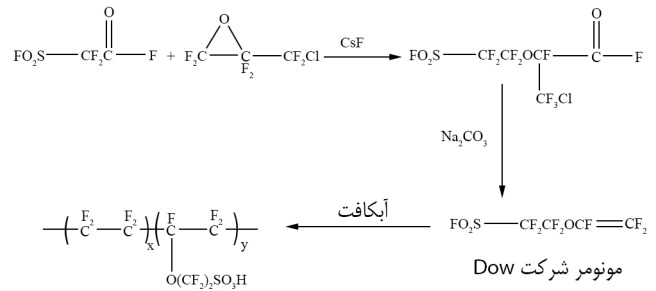
- ۱- واکنش سولفون دار شدن تترافلوئورواتیلن با گروه SO_3 ،
- ۲- چگالش با سدیم کربنات و کوپلیمر شدن تترافلوئورواتیلن،



طرح ۱- مراحل سنتز نفیون به روش شرکت DuPont [۶].

در دهه ۱۹۶۰ شرکت DuPont غشای نفیون از گروه پلیمرهای پرفلوئورو سولفونیک اسید را به‌عنوان رایج‌ترین عضو خانواده غشاهای تبادل پروتون معرفی کرد. ساختار منحصر به فرد این خانواده از پلیمرها، از خوشه‌های یونی آب‌دوست تشکیل شده است که با کانال‌های باریک و کوتاهی درون ماتریس آب‌گریز به هم متصل شده‌اند. پرفلوئورو سولفونیک اسیدها به دلیل وجود مسیرهای یونی به هم پیوسته، با وجود ظرفیت تبادل یون کم در حدود 0.9 mEq/g ، در دماهای کمتر از 90°C رسانش پروتون زیاد دارند. مقدار رسانش پروتون این پلیمرها حداقل 0.1 S/cm در دمای معمولی و شرایط کاملاً مرطوب گزارش شده است. همچنین ساختار فلئوروکربن این پلیمرها، خواص مکانیکی و شیمیایی آن‌ها را بهبود می‌دهد. زنجیر پرفلوئوروآلیفاتیک در این پلیمرها موجب دمای انتقال شیشه‌ای کم می‌شود، در نتیجه در دمای بیش از 80°C ساختار خوشه‌های یونی آب‌زدایی می‌شوند. بدین علت، رسانش پروتون و پایداری مکانیکی و شیمیایی این غشاها به‌طور درخور توجهی در دمای بیش از 100°C کاهش می‌یابد. افزون بر نفیون، یونومرهای پرفلوئوردار شده مشابه دیگری با نام تجاری Aciplex و Flemion به ترتیب توسط شرکت‌های Asahi و Asahi Glass تولید می‌شوند.

شرکت شیمیایی Dow نیز یونومر پرفلوئوردار شده‌ای تولید کرده که مشابه ساختار سولفوناتی نفیون است، اما وزن معادل (equivalent weight, EW) کمتری دارد. مفهوم وزن معادل در ادامه توضیح داده شده است. وجود زنجیرهای جانبی کوتاه‌تر و یک اکسیژن اتری به جای دو اکسیژن اتری در ساختار این یونومر عامل وزن معادل کمتر آن است. البته در حال حاضر این یونومر، به‌طور تجاری موجود نیست. Hyflon، Selemon، و Aquivion سایر اعضای خانواده پلیمرهای پرفلوئوردار شده هستند. آزمایش‌های اولیه روی نفیون به شکل سولفونیل فلئورید برای استفاده در پیل‌های کلر-آلکالی بود. در این فرایند، غشا پیش از اینکه به شکل سولفونات تبدیل شود، ابتدا از یک طرف با اتیلن دی‌آمین واکنش می‌دهد. نتیجه این فرایند تشکیل یک لایه از پیوندهای عرضی سولفون آمید بر اثر گرمادهی پس از واکنش بود که تورم در سطح مشترک کاتولیت و میزان برگشت به عقب یون هیدروکسید را کاهش می‌داد. البته به علت تخریب شیمیایی پیوندهای عرضی در شرایط شیمیایی پیل‌های کلر-آلکالی، این غشاها برای استفاده در این کاربرد نامناسب بودند. پس از آن، غشاهای نفیونی به‌طور گسترده به‌عنوان الکترولیت پیل‌های سوختی استفاده شدند. پایداری اکسایشی، شیمیایی، مکانیکی و



ساختار غشای شرکت Dow: $x=3-10$; $y=1$

طرح ۲- مراحل سنتز نفیون به روش شرکت Dow [۶].

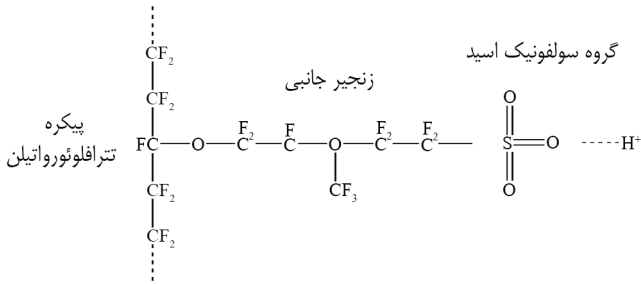
۳- آبکافت رزین ایجادشده برای تشکیل پلیمر پرسولفونیک و
 ۴- تبادل یون مخالف (counter ion) سدیم و پروتون در الکترولیت.

این نفیون، به دلیل وزن اکی والان گرم زیاد کاربرد محدودی دارد، زیرا چگالی توان مصرفی آن زیاد است. چگالی توان مصرفی که برحسب W/m^3 بیان می‌شود، در پیل‌های سوختی و دستگاه‌های تبدیل انرژی اهمیت زیادی دارد. شرکت شیمیایی Dow بیست سال بعد در سال ۱۹۸۸ میلادی توانست با پلیمرشدن تترافلورواتیلن با وینیل اتر این مشکل را حل کند. البته این فرایند نسبت به فرایند تولید نفیون پیچیده‌تر است. طرح ۲ مراحل این فرایند را نشان می‌دهد [۶].

ساختار نفیون

ساختار نفیون متشکل از نواحی آب‌گریز و آب‌دوست است که عامل اصلی جدایی فاز نفیون و در نتیجه خواص منحصر به فرد آن از جمله رسانش پروتون زیاد هستند. همان‌طور که در ساختار نفیون در شکل ۱ مشاهده می‌شود، گروه سولفونیک اسید بخش رسانای یون است. اگر $\text{R-SO}_3\text{H}$ (گروه آلکیل) یک پروتون از دست بدهد، بار منفی در سرتاسر سه اتم اکسیژن توزیع شده و باعث پایداری زیاد می‌شود. زنجیرهای پرفلوئورووینیل اتر با گروه انتهایی سولفونیک اسید به ساختار اصلی نفیون آویزان هستند که متشکل از پلی تترافلورواتیلن (تفلون) است.

پایداری فوق‌العاده نفیون در نتیجه ساختار برپایه تفلون آن است که با وجود عدم قابلیت رسانش، در محیط‌های اکسند و کاهنده مقاوم است. در واقع پیکره پرفلوئوردار شده، سبب مقاومت نفیون در شرایط شیمیایی می‌شود و استحکام مکانیکی مورد نیاز و آب‌گریزی را تأمین می‌کند. به علت اختلاف الکترونی (electronegativity) زیاد بین بخش آب‌دوست اسیدی و بخش



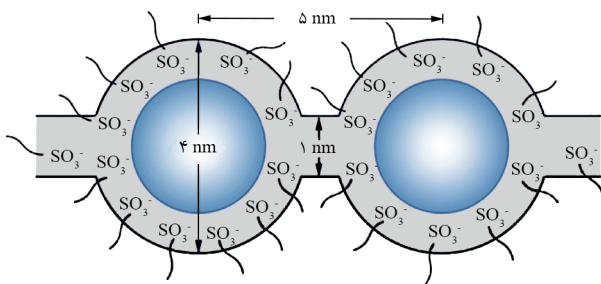
شکل ۱- ساختار شیمیایی نفیون [۱].

آب‌گریز تفلونی، نفیون یک ابراسید (superacid) با pK_a تقریباً ۶- است. بنابراین، بخش‌های سولفونیک اسیدی در نفیون خاصیت اسیدی زیادی دارند و سبب آب‌دوستی زیاد درشت مولکول آب‌گریز می‌شوند. این کار تشکیل خوشه‌های یونی را در نفیون آسان می‌کند. بنابراین، زمانی که غشا در حالت کاملاً مرطوب قرار دارد، در صورتی که آب کافی در ساختار موجود باشد، مولکول‌های آب اطراف گروه‌های سولفونات تشکیل خوشه‌های یونی می‌دهند و گروه‌های سولفونیک اسید به طور کامل از نواحی فلوئوروکربن جدا می‌شوند. این ویژگی باعث تشکیل یک نانو ساختار منحصر به فرد درون فیلم می‌شود. در واقع، کانال‌های یونی پیوسته از گروه‌های آب‌دوست سولفونیک اسید تشکیل می‌شود که دسترسی مستقیم پروتون از داخل غشای نفیونی را امکان‌پذیر می‌کند. بدین دلیل، رسانش نفیون با افزایش مقدار آب و سطح رطوبت، افزایش می‌یابد. این تفاوت ساختار و شکل شناسی نفیون در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانای پروتون مانند پلی اتر اتر کتون سولفون دار شده در شکل ۲ نشان داده شده است. متأسفانه در پیل‌های سوختی متانولی این کانال‌های یونی همان‌هایی هستند که متانول نیز از آن‌ها نفوذ می‌کند و باعث عبور ناخواسته متانول و عملکرد ضعیف پیل می‌شود [۱-۳، ۷۸].

مطالعه شکل شناسی

تاریخچه بررسی شکل شناسی نفیون به اوایل دهه ۱۹۷۰ بازمی‌گردد. روش‌های بسیاری از جمله پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (SAXS)، پراکندگی پرتو ایکس با زاویه باز (WAXS)، پراکندگی پرتو نوترون با زاویه کوچک (SANS)، گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)، تجزیه دینامیکی مکانیکی (DMA)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) برای مطالعه ساختار نفیون استفاده شده‌اند.

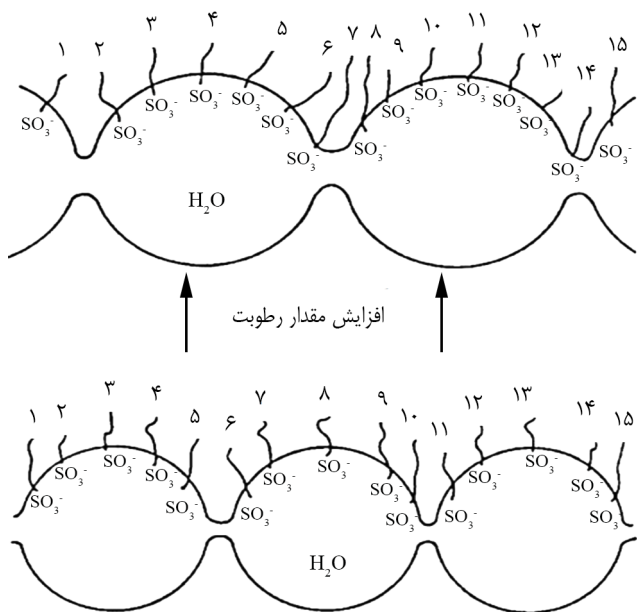
از لحاظ تاریخی، اولین مدل شکل شناسی نفیون را Gierke و



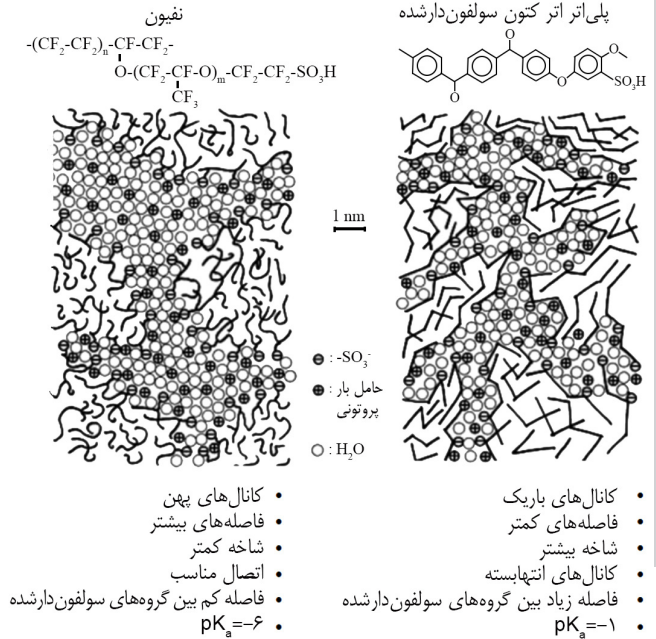
شکل ۳- مدل پیشنهادی Gierke [۲].

شکل کروی به شکل کشیده هستند. در این مدل، غشا گزینش پذیری فوق العاده ای دارد، چون چگالی زیاد گروه های سولفونات در اطراف کانال های به هم پیوسته باریک، دافعه الکتروستاتیک کافی تولید می کند که مانع از ورود آنیون های محلول می شود. کانال ها با کره های میسلی وارون مسیرهای انتقال داخلی و رسانش پروتون زیادی فراهم می کنند. در نتیجه، اگر غشا در محلول الکترولیت با غلظتی بیش از غلظت گروه های تبادل در غشا قرار داده شود، همچنان از عبور آنیون ها ممانعت کرده و کاتیون ها را استخراج می کند. غشاهای گزینشی تبادل کاتیون، آنیون ها را تنها به مقدار غلظت گروه های تبادل آنیون در غشا دفع می کنند که بیش از غلظت آنیون و کاتیون محلول است [۲،۳].

Gebel مدل پیشنهادی شکل ۵ را برای جذب آب نفیون ارائه داد که براساس داده های پراش پرتو ایکس است. طبق این مدل، ساختار



شکل ۴- اثر جذب آب بر تعداد و اندازه خوشه های نفیون [۲].



شکل ۲- شکل شناسی نفیون در مقایسه با پلیمر سولفون دار شده پلی اتر کتون [۱].

همکاران ارائه دادند (شکل ۳). این مدل، مفهوم عالی برای درک ساختار و خواص نفیون ارائه می دهد. مدل مذکور تقریب اولیه ای از ساختار نفیون است و هنوز درباره ساختار غشای دارای آب تردید وجود دارد، اما به عنوان نقطه شروع مفیدی برای توصیف برخی خواص منحصر به فرد پلیمرهای پرفلوئوروسولفونیک اسید، مناسب است. این مدل با نام خوشه-شبهه یا خوشه-کانال شناخته شده است. ساختار پیشنهادی Hsu و Gierke بر مبنای مطالعات SAXS یون های نقره میان لایه ای شده در فیلم نفیون بود. در این مدل فرض می شود، گروه های پرفلوئوروالکیل اتر با گروه انتهایی سولفونات به شکل خوشه های کروی با قطر تقریبی ۴ nm درمی آیند که با آب پر می شوند و شبیه میسل های وارون هستند. همچنین فرض شده است، خوشه ها روی شبکه منظمی آرایش یافته و با کانال های باریک کوتاه با قطر ۱ و ۴ به هم متصل شده اند.

طبق شکل ۳، فاصله بین خوشه ها ۵ nm است. وجود این کانال های پوشش یافته با $-SO_3^-$ برای جهش یون های مثبت میان خوشه ها و دفع یون های منفی مانند یون هیدروکسید، مثلاً در غشاهای کلر-آلکالی، ضروری است. در این مدل فرض می شود، اندازه خوشه ها، در حالی که تعداد آن ها کاهش می یابد، با جذب رطوبت افزایش پیدا می کند (شکل ۴). این مدل رایج ترین نوع است، اما مطالعات SAXS نشان می دهد، خوشه های یونی به جای

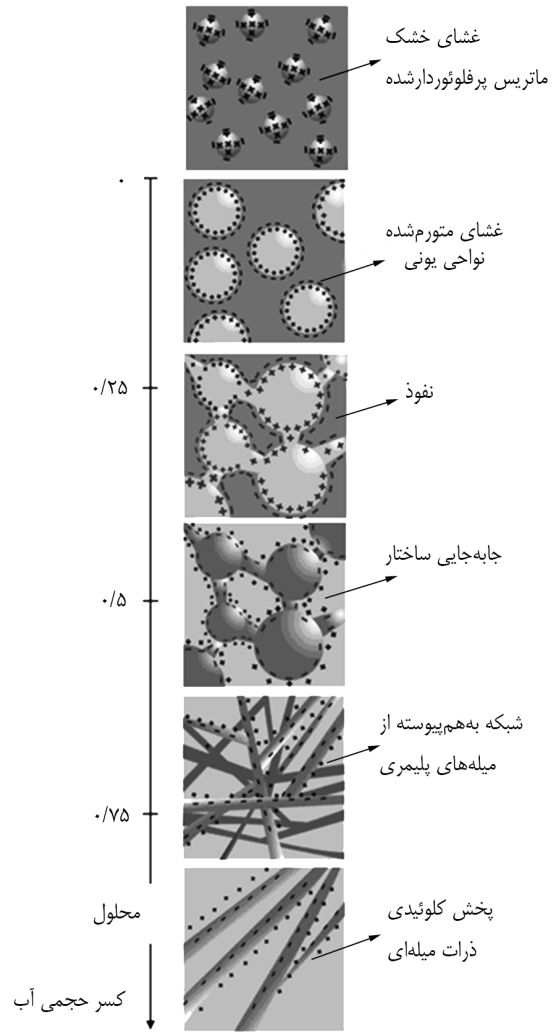


شکل ۷- مدل پیشنهادی میله برای شکل شناسی نفیون [۲].

حالت، گروه‌های اسیدی شبکه‌ای از میله‌های به هم پیوسته تشکیل می‌شوند و ساختار میله‌ای به شکل ذرات کلوئیدی تشکیل یافته در اثر انحلال کامل، باقی می‌ماند [۲،۹].

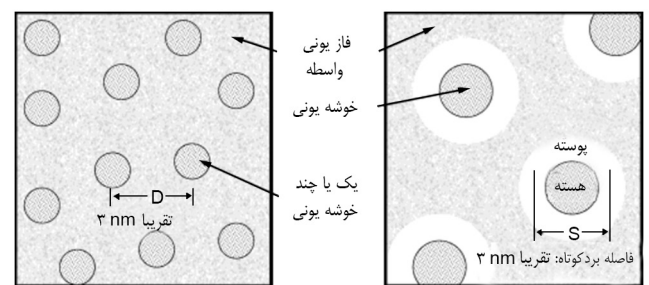
مدل پیشنهادی دیگر، مدل کره سخت اصلاح شده و هسته-پوسته است (شکل ۶). در مدل هسته-پوسته فرض می‌شود، هسته غنی از یون با پوسته بدون یون احاطه شده است. همچنین، مدل میله‌ای (شکل ۷) که در آن گروه‌های سولفونیک اسید به شکل میله‌های بلورمانند آرایش یافته‌اند و مدل ساندویچی (شکل ۸) نیز ارائه شده‌اند. مدل اخیر در پلیمر دولایه تشکیل شده و گروه‌های سولفونیک اسید حین فرایند انتقال در لایه آبی جذب می‌شوند. وجه اشتراک تمام این مدل‌ها شبکه‌ای از خوشه‌های یونی است، اما هندسه و اندازه این خوشه‌ها در مدل‌های مختلف متفاوت است [۲،۹].

به طور کلی، با وجود فرضیات و مدل‌های مختلف درباره شکل شناسی نفیون با اطمینان می‌توان گفت:
- فاز نفیون به دو بخش کاملاً آب‌دوست و آب‌گریز تقسیم می‌شود.

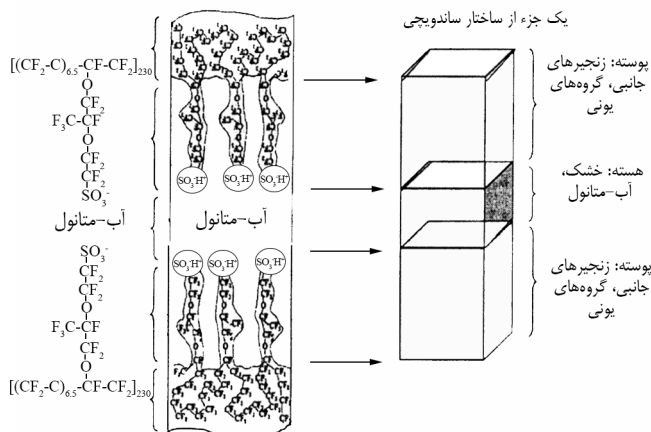


شکل ۵- مدل پیشنهادی Gebel برای شکل شناسی نفیون [۲].

نفیون از گروه‌های سولفونات مجزا در حالت خشک به خوشه‌های یونی کروی تغییر می‌کند که اندازه آن‌ها رشد کرده و با جذب آب به هم متصل می‌شوند. نواحی آب‌دوست برای متصل کردن خوشه‌ها هستند. در پارامتر فعالیت آب ۰/۵ تغییر ساختار رخ می‌دهد. در این



شکل ۶- مدل: (الف) هسته-پوسته و (ب) کره سخت اصلاح شده [۲].



شکل ۸- مدل ساختاری پیشنهادی ساندویچی برای نفیون [۲].

اما رسانش پروتون کاهش پیدا می‌کند. از سوی دیگر، با کاهش EW، به دلیل غلظت زیاد گروه‌های سولفونیک اسید آب‌دوست در نفیون، استحکام مکانیکی پلیمر مختل شده و جذب آب مازاد موجب ناپایداری می‌شود. بنابراین، وزن معادل مطلوب باید توازن مناسب بین رسانش پروتون و جذب آب را برقرار کند. مقادیر EW بیش از 1000 g/mol برای نفیون اغلب ذکر نمی‌شود. در این ارتباط گزارش شده است، EW در محدوده 800-1100 برای نفیون بیشترین رسانش یونی را دارد. N117 با EW 1100 و ضخامت اسمی 0/007 in تقریباً معادل با 7 mil (1 mil معادل 0/001 in است) یا 150 μm، از معمول‌ترین فیلم‌های رایج استفاده شده در پیل سوختی پلیمری است، چون موازنه مناسبی از رسانش پروتون و خواص مکانیکی دارد [1، 2، 9].

وزن مولکولی

با توجه به عدم امکان تهیه محلول همگن از نفیون، روش‌های مرسوم پراکنندگی نور و سوانگاری ژل‌تراوشی (gel permeation chromatography, GPC) برای تعیین وزن مولکولی و همچنین اندازه و شکل مولکول‌ها مناسب نیستند. Curtin و همکاران، توزیع وزن مولکولی پراکنه‌ای از نفیون آبی را در دماهای 230، 250 و 270 °C با سوانگاری اندازه‌ای (size exclusion chromatography, SEC) تعیین کردند. پیش از گرمادهی، پیکی در وزن‌های مولکولی زیاد به دلیل کلوخه‌های مولکولی در توزیع دوقله‌ای مشاهده شد. اما با گرمادهی، تشکیل کلوخه‌ها مختل شده و این پیک ظاهر نشده است. پیک توزیع تک‌قله‌ای در وزن‌های مولکولی حدود 10⁵ g/mol مشاهده شد. همچنین، نتایج پراکنندگی نور نشان داد، شعاع ژیراسیون با جرم مولی کلوخه‌ها رابطه خطی دارد که نشانگر شکل میله‌ای، نخ‌مانند یا ساختار کشیده است. مقدار وزن مولکولی نفیون در محدوده 10⁶-10⁵ Da گزارش شده است [2].

عوامل مؤثر بر عملکرد و خواص نفیون

به طور کلی، عوامل مؤثر بر عملکرد و خواص نفیون عبارت از شیمی نفیون شامل ظرفیت تبادل یون، گروه‌های عاملی آنیونی و کاتیون مخالف آن‌ها، روش و شرایط تهیه فیلم پلیمری شامل ریخته‌گری محلول یا اکستروژن مذاب، تاریخچه گرمایی شامل عملیات تهیه و خشک کردن، تاریخچه شیمیایی شامل قرارگیری در معرض حلال‌ها و یون‌های مختلف، شرایط آماده‌سازی غشا از جمله اسیدی کردن و همچنین فعال‌سازی در محیط عملکردی مثل پیل سوختی است [10]. همچنین، به اثر افزودنی بر کوتاه کردن

- ناحیه آب‌گریز مشابه پلی‌تترافلورواتیلن بوده که زنجیر اصلی آن از بخش‌های تترافلورواتیلن ساخته شده است. این ناحیه به دو بخش بی‌شکل و بلوری تقسیم می‌شود. بخش بلوری پیوندهای عرضی فیزیکی را ایجاد می‌کند و موجب استحکام مکانیکی، مقاومت در برابر حلال و گذردهی گاز کم می‌شود. مقدار بلورینگی در نفیون EW 1100 در حدود 20-5٪ تخمین زده شده است. نواحی آب‌دوست شامل گروه‌های سولفونات هستند که با جذب آب متورم می‌شوند و تغییر شکل و اندازه می‌دهند. بدین ترتیب، شبکه پیوسته‌ای تشکیل می‌شود و گذردهی آب و پروتون امکان‌پذیر می‌شود. خوشه‌های یونی به شکل میله یا لایه هستند که دارای هسته آب‌دوست و پوسته آب‌گریز بوده و به صورت دسته‌هایی با فاصله کوتاه در حدود چندصد نانومتر برهم فشرده شده‌اند. خوشه‌های یونی که در حالت خشک منفرد و کوچک هستند در معرض فاز مایع یا گاز افزایش ابعاد می‌دهند و به هم می‌چسبند. فرایند تنش‌زدایی در تهیه غشای نفیون برای تشکیل نواحی بلوری، باید در دمای مناسب انجام گیرد. گرمادهی در دمای بیش از دمای انتقال شیشه‌ای لازم است [2، 7، 8].

وزن معادل و نام‌گذاری انواع غشاهای نفیون

وزن معادل (EW) اغلب برای رزین‌های تبادل یون و غشاهای یونومری به کار می‌رود و با استفاده از ظرفیت تبادل یون (IEC) و به شکل IEC=1000/EW گزارش می‌شود. این پارامتر بیانگر تعداد گرم پلیمر خشک در هر مول از گروه‌های سولفونیک اسید است. EW، با استفاده از روش‌های تیتراکشن اسید-باز، تجزیه اتمی سولفور و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) به دست می‌آید [2، 9].

EW از پارامترهای مهم برای نفیون در پیل‌های سوختی است. برای نام‌گذاری انواع غشاهای تجاری نفیون نیز از روش نام‌گذاری عددی برپایه مقدار EW استفاده می‌شود. بدین ترتیب که 2 رقم اول EW را نشان می‌دهند و رقم سوم و چهارم ضخامت غشای خشک در مقیاس 0/001 in هستند. به عنوان مثال، نفیون N112، دارای EW 1100 و ضخامت 0/002 in معادل با 0/0051 cm است. EW 1100 با ضخامت‌های 0/002، 0/005، و 0/001 in نیز وجود دارد که مربوط به N112، N115 و N110 است. N بیانگر این است که غشاها، فیلم‌های اکستروژن شده هستند. EW مقادیر متفاوت دارد و به شدت بر خواص مکانیکی، پدیده‌های انتقال و جابه‌جایی در نفیون اثرگذار است. با افزایش EW، به دلیل کاهش غلظت گروه‌های سولفونیک اسید، خواص مکانیکی بهبود می‌یابد،

زمان فعال سازی غشاهای تجاری نفیون در محیط پیل سوختی به طور خاص پرداخته شده است. این موضوع افزون بر امکان بهبود طول عمر، به دلیل کاهش زمان فعال سازی اثر درخور توجهی بر هزینه نهایی پیل سوختی دارد که در صورت افزایش مقیاس پیل بسیار حائز اهمیت است [۱۱].

رفتار گرمایی

رفتار گرمایی غشای نفیون N117 با روش های DSC و تجزیه گرماوزنسنجی (TGA) مطالعه شده است. رفتار تخریب گرمایی در TGA برای دو حالت اسیدی و نمکی غشا، متفاوت گزارش شده است. در دمانگاشت DSC، دو پیک در دماهای ۱۲۰ و ۲۳۰ °C مشاهده شده است، دمای زیاد مربوط به ذوب نواحی بلوری و دمای کم مربوط به انتقال خوشه های یونی که بسته به نوع یون مزدوج و مقدار آب درون ساختار متغیر است. در گرمادهی دوم بلافاصله پس از پیک اول، پیکی در دمای ۱۲۰ °C وجود نداشت، اما به مرور زمان با پیرشدگی پلیمر ظاهر شد. این رفتار مربوط به نوآرایی مولکولی حین فرایند آسودگی زنجیر پلیمری است. پیکی نیز در حدود ۲۳۰-۲۵۰ °C مشاهده شد که مربوط به ذوب نواحی میکروبلوری است [۱۲].

خواص مکانیکی نفیون و عوامل مؤثر بر آن

از لحاظ مکانیکی نفیون ماده ای گرانبه و شکننده است و به تغییرات رطوبت و تنش پاسخ می دهد. بنابراین، دما و مقدار آب به شدت پاسخ گرانبه و شکننده نفیون را تحت تاثیر قرار می دهند. این موضوع در محیط های عملکردی مانند پیل سوختی حائز اهمیت است. اما با وجود این، تعداد کمی از پژوهش ها خواص مکانیکی را به عنوان تابعی از این دو پارامتر اندازه گیری کرده اند. اخیراً در مطالعه ای رفتار کشش-خمش غشای N115 بررسی و رفتار شکست آن در دما و رطوبت های تنظیم شده تحلیل شده است [۱۳].

آب با خوشه های یونی برهم کنش می دهد و ریزساختار و برهم کنش های پیوندی و در نتیجه خواص مکانیکی را تغییر می دهد. در کوتاه مدت، جذب آب نفیون تحت کنترل زمان آسودگی پلیمر است. در طولانی مدت خزش غشا، به دلیل فشار بستن پیل در محیط پیل سوختی و همچنین کرنش ناشی از تغییر مقدار رطوبت موجب جدا شدن الکتروود و غشا و سوراخ شدن آن می شود. مشکلات تماس غشا و الکتروود نیز در نتیجه این پدیده هاست. در محدوده دمای معمولی وجود آب موجب نرم شدگی غشای نفیون می شود. در واقع، با افزایش حجم آزاد در مجاورت رطوبت در نتیجه

آزادی حرکت زنجیرهای جانبی، مقاومت خزشی کمتر است. در غشای نفیون خشک، برهم کنش بین گروه های یونی از طریق جاذبه الکتروستاتیک گروه های S-H رخ می دهد که موجب ایجاد پیوند عرضی در پلیمر می شود. استحکام این پیوند در دمای ۸۰-۵۰ °C به طور گرمایی غیرفعال می شود و مقاومت خزشی را به طور درخور توجهی کاهش می دهد. ورود آب در ناحیه آب دوست نفیون، موجب ایجاد پل هیدروژنی بین گروه های سولفونات و ایجاد پیوند عرضی در پلیمر می شود. این پل های پیوندی قوی تر از پیوندهای موجود در نفیون خشک هستند. در نتیجه، انتقال در دمای ۸۰-۵۰ °C را از بین برده و پاسخ مکانیکی در محدوده ۱۲۰-۲۳ °C را نسبت به غشای نفیون خشک بسیار کمتر می کنند. نوع حلال نیز بر استحکام خزشی اثرگذار است. حلال قابلیت مختل کردن برهم کنش عرضی گروه های سولفونات و ماتریس تفلونی را دارد. الکل ها از طریق گروه های غیرقطبی با ماتریس برهم کنش می دهند. خواص مکانیکی نفیون به تاریخچه گرمایی آن نیز وابسته است. خشک کردن نفیون در دمای ۱۵۰ °C باعث افزایش درخور توجه خزش در هر دو شرایط خشک و مرطوب در دمای معمولی می شود. در وهله اول علت این امر، تغییر ریزساختار است. در دماهای بیشتر اندازه خوشه های یونی کاهش یافته و در نتیجه برهم کنش های یونی یا همان پیوندهای عرضی کاهش می یابند [۹]. در این راستا، اثر اصلاح گرمایی بر ریزساختار و خواص مکانیکی غشای تجاری کامپوزیتی نفیون XL مطالعه شده است [۱۴].

رسانش پروتون

در سال های اخیر درخور توجه ترین خاصیت نفیون، رسانش پروتون آن در پیل های سوختی پلیمری است. پلیمرهای فلئوروکربن سولفونیک اسید رسانش پروتونی در حدود چند آمپر در سانتی متر مربع دارند. مقاومت غشای نفیون با رسانش پروتون S/cm برای فیلم با ضخامت ۱۷۸ μm در پیل سوختی هیدروژنی ۰/۱ cm در حد چند اهم است. رسانش پروتون در نفیون با کانال های متشکل از گروه های سولفونیک اسید پر شده با آب، رخ می دهد. بدین علت، رسانش و گذردهی نفیون عمدتاً با مقدار آب درون غشا کنترل می شود. محدوده آب دوست اطراف گروه سولفونیک اسید می تواند مقادیر زیادی آب (تا حدود ۲۰ مولکول) به ازای هر واحد گروه سولفونیک اسید جذب کند. بدین ترتیب، پروتون ضعیف متصل به گروه $-SO_3^-$ به سادگی دست به دست می شود. انتقال پروتون در نفیون معمولاً براساس سه سازوکار نفوذ سطحی، پرش پروتون (proton hopping) یا سازوکار Grotthuss و

پروتون اولویت دارد. علت آن، تشکیل مسیرهای پیوسته برای انتقال پروتون است. این موارد درباره سایر غشاها نیز یافت شده است. مقدار انرژی فعال سازی از معادله آرنیوس (معادله (۱)) قابل محاسبه است:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{KT} \quad (1)$$

که در آن، σ رسانش پروتون وابسته به دما، σ_0 ضریب پیش نمای، K ثابت بولتزمن و T دما برحسب کلونین است. بدین ترتیب، انرژی فعال سازی E_a از منحنی های رسانش وابسته به دما محاسبه می شود [۱۵،۱۶].

جذب آب و مقدار رطوبت

رسانش پروتون و سایر گونه های محلول در آب مانند نمک و الکل در نفیون و سایر یونومرها به طور عمومی به کمک کانال های آب انجام می گیرد. بنابراین، خواص انتقال غشاهای الکترولیت پلیمری وابسته به مقدار رطوبت آن است. البته چگالی بار، پیچ و خم، نظم و آرایش یافتگی از سایر عوامل اثرگذار هستند. به عنوان مثال، کاهش رسانش پروتون نفیون ۱۱۲ از ۹ S/cm به ۲ S/cm با تغییر مقدار رطوبت نسبی از ۹۰٪ به ۵۰٪ در دمای ۸۰ °C نمونه ای از اثر مقدار رطوبت بر عملکرد این غشاهاست [۷].

مقدار آب در غشای نفیون کاملاً مرطوب تا ۲۲ مولکول آب به ازای هر واحد سولفونیک اسید متغیر است که به عنوان عدد آبپوشی (hydration number, λ) از آن نام برده می شود. λ عامل کلیدی رسانش پروتون است. اثر آن بر انتقال پروتون از سه سازوکار حاکم بر این انتقال در نفیون ناشی می شود. در λ کمتر از ۵، آب در نفیون انجمادناپذیر است و در این حالت تنها انتقال آهسته پروتون طبق سازوکار نفوذ سطحی بین گروه های سولفونیک اسید رخ می دهد [۷،۱۲].

فیلم های تجاری نفیون حاوی تقریباً ۵٪ آب هستند. البته نفیون آب را تا حد کاملاً مرطوب شدن و پرآب شدن جذب می کند. مقدار جذب آب این پلیمر در حالت غوطه ور در آب به حدود ۳۰-۵۰٪ می رسد. پارامتر آستانه شبکه شدگی در کسر فاز آب دوست (ϕ_h) در نفیون ۰/۱ است. این آستانه برای خوشه های یونی تصادفی در حدود ۰/۳ رخ می دهد. دلیل این تفاوت، ساختار نانویی منحصراً به فرد نفیون است که در شکل ۳ نشان داده شده است. برای نفیون با 1100 EW مقدار ϕ_h برابر ۰/۲ مربوط به λ برابر ۴ بوده که به معنای تشکیل اولین لایه از گروه های سولفونیک اسید است. در مجاورت

حامل (vehicule) انجام می شود. در سازوکار پرش پروتون، بار از طریق یون هیدرونیوم تشکیل شده به وسیله گروه سولفونیک اسید و انتقال آن به گروه اسیدی مجاور انجام می شود. اما در سازوکار حامل، انتقال یون هیدرونیوم با نفوذ به وسیله کشش الکترواسمزی یون های Zundel ($H_3O_2^+$) و Eigen ($H_9O_4^+$) انجام می شود. در واقع در نواحی آب دوست، نفوذ پروتون اغلب با سازوکار حامل از طریق متصل شدن مسیرهای آب رخ می دهد. سازوکار نفوذ سطحی در نزدیکی دیواره منافذ (1 nm) یا در مقدار کم آب (کمتر از ۵ مولکول آب در هر گروه سولفونیک اسید) رخ می دهد. در این حالت، پروتون ها بین سولفونیک اسید مجاور پرش می کنند. در مقادیر بیشتر رطوبت (بیش از ۵ مولکول آب در هر گروه SO_3) هر دو سازوکار پرش پروتون و حامل رخ می دهد. در سازوکار پرش پروتون، پروتون ها از یک یون آبکافت شده ($SO_3^- H_3O^+$) به دیگری منتقل می شوند. سازوکار حامل در سطح رطوبت ۵ مولکول تا ۱۰ مولکول آب در هر واحد گروه سولفونیک اسید غالب است. پرش پروتون ها نیز می تواند در کاتیون Zundel در مقدار کم آب یا در کاتیون Eigen در سطح رطوبت بیشتر رخ دهد. در مقابل، در سازوکار حامل، پروتون از طریق غشای آبی با جریان الکترواسمزی نفوذ می کند.

انرژی فعال سازی پرش پروتون با افزایش رطوبت به سرعت کاهش می یابد. به عبارت دیگر، مقدار ضریب نفوذ پروتون در مقادیر زیاد رطوبت افزایش می یابد. به طور معمول، مقدار زمان لازم برای انتقال پروتون از طریق نفوذ سطحی یون هیدرونیوم بیش از زمان لازم در سازوکارهای پرش پروتون و حامل است. علت این موضوع، فاصله بیشتر بین گروه های یونی در سطح غشا و بنابراین ضریب نفوذ کمتر در سطح است. مقادیر کمی زمان های مربوط به انتقال پروتون از طریق هر یک از این سه سازوکار در مراجع موجود است. چنین رفتاری موجب تجمع کمتر آب در نزدیکی سطح به دلیل ماهیت آب گریزی ساختار پلی تترافلورو اتیلن می شود [۲،۵].

مقدار انرژی فعال سازی، تعیین کننده سازوکار رسانش و انتقال پروتون است. مقدار انرژی فعال سازی کمتر از ۹ مربوط به سازوکار حامل و مقدار در محدوده ۳۹/۸-۱۴/۳ kJ/mol مربوط به سازوکار پرش پروتون است. در مقادیر انرژی فعال سازی بین این دو محدوده، ترکیبی از هر دو سازوکار برای انتقال پروتون حاکم است. هر چه مقدار گروه های پرش پروتون بیشتر باشد، انتقال پروتون با سازوکار پرش پروتون بیشتر می شود. افزایش انرژی فعال سازی می تواند نشان از این باشد که سازوکار پرش پروتون برای انتقال

تهیه غشا، فعال‌سازی و نگهداری

غشاهای نفیون سولفوناتی در حلال‌های آلی مختلف متورم می‌شوند، اما به شدت نامحلول هستند. پلیمر سولفوناتی تحت فشار و دما می‌تواند در مخلوط حلال‌ها معلق شود. از این تعلیق‌ها، در تهیه مجموعه غشای الکتروود پیل‌های سوختی پلیمری برای اصلاح الکتروودها و کنترل ترشوندگی و انتقال پروتون استفاده می‌شود. غشاهای نفیون معمولاً با تشکیل پلیمر سولفونیل فلئورید ($-SO_2F$) به شکل صفحاتی با ضخامت‌های دلخواه و سپس آبکافت آن به شکل سولفونات تهیه می‌شوند. برهم‌کنش بین گروه‌های یونی مانع از فرایند شکل‌دهی مذاب است. اکستروژن ماده سولفونیل فلئورید می‌تواند باعث نظم ریزساختار در جهت ماشین شود. این موضوع در طیف SAXS دیده می‌شود. افزون بر این، جهت‌گیری و نظم می‌تواند بر تورم و خواص رسانش یونومر اثرگذار باشد. فیلم‌های نازک نفیون روی یک غلتک پیچیده می‌شوند. به منظور استفاده از غشا در کاربردهای عملی، ابتدا آماده‌سازی آن انجام می‌شود. آماده‌سازی غشاهای نفیونی با استفاده از محلول آب اکسیژنه تحت دما، تبدیل گروه‌های نمکی به اسیدی با استفاده از محلول اسیدی و سپس شست‌وشوی آن انجام می‌شود. پس از فعال‌سازی، غشای نفیون در آب یون زدوده نگه‌داری می‌شود. غلظت محلول اسیدی استفاده شده برای فعال‌سازی غشا و همچنین شرایط فعال‌سازی شامل دمای محلول اسیدی و آب از پارامترهای مؤثر بر خواص نفیون هستند که در پژوهش‌ها به آن‌ها پرداخته شده است. نفیون به شکل پروتونی از لحاظ رسانش پروتون نسبت به هر نوع کاتیون دیگر برتر است. البته باید در نظر داشت، با استفاده از سایر کاتیون‌ها، این غشا ممکن است خواص برتر دیگری ارائه دهد. شکل اسیدی پروتونی به صورت $-SO_3H$ با غوطه‌وری فیلم در محلول اسیدی غلیظ حاصل می‌شود [۲،۴،۱۰].

کاربردها

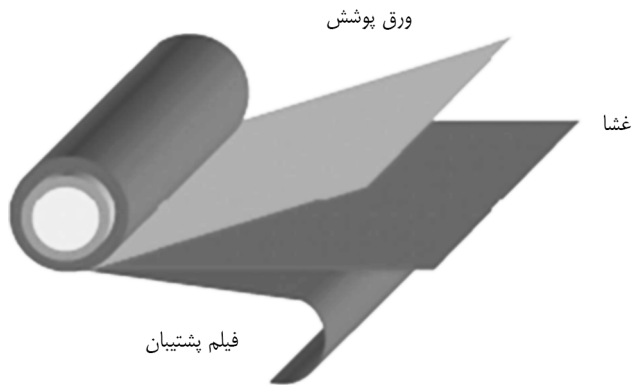
غشاهای نفیونی به دلیل خواص منحصر به فرد تقریباً در تمام فناوری‌های غشایی اعم از جداسازی و کاربردهای الکتروشیمیایی وجود دارند. اولین گروه از یونومرهای پرفلوئوردار شده به عنوان غشا برای صنعت کلر-آلکالی به کار گرفته شدند. همچنین برق‌کافت آب، پیل‌های سوختی پلیمری، پیل‌های دیالیز دونان، بازیابی فلز-یون، آبکاری، اصلاح سطح فلزات، باتری‌ها، حسگرها، رهایش دارو و ابزار پزشکی، خشک کردن و مرطوب‌سازی گازها، تصفیه پساب‌ها و فاضلاب‌ها از جمله کاربردهای غشاهای نفیونی هستند. استفاده از این غشا به عنوان ماده نیمه‌رسانا برای تهیه مواد

آب زنجیر جانبی نفیون، پوسته بی‌شکلی اطراف خوشه‌های یونی تشکیل می‌دهد. دما، وجود حلال‌ها، افزودنی‌ها و همچنین مقدار رطوبت و آب بر اندازه، شکل و توزیع خوشه‌های یونی مؤثر است. با جوشاندن نفیون در آب $100^\circ C$ ، ϕ_p به مقدار $0/4$ می‌رسد که مربوط به λ در حدود $19-22$ است. در مقادیر زیاد آب (ϕ_p بیش از $0/5$) که در شرایط خاص و با جوشاندن غشای نفیون در دمای بیش از $120^\circ C$ در محفظه تحت فشار قابل دست‌یابی است، ساختار تبدیل به شبکه‌ای از خوشه‌های پلیمری میله‌ای می‌شود. بدین ترتیب، شبکه انتقال پروتون تبدیل به فاز آبی پیوسته می‌شود. با افزایش بیشتر کسر فاز آب‌دوست، به دلیل رقیق شدن گروه‌های سولفونیک اسید و پروتون، رسانش کاهش می‌یابد [۲،۷،۱۰].

دوام طولانی مدت غشای پلیمری با مقدار آب جذب شده رابطه عکس دارد. همچنین، تغییر مقدار رطوبت و آب موجود در غشا بر اثر خاموش و روشن کردن‌های پیاپی در طول کارکرد پیل سوختی موجب کاهش طول عمر غشا می‌شود. تورم بیش از حد می‌تواند باعث ترک لایه کاتالیزگر شود و در ادامه غشا را پاره کرده و آن را از بین ببرد. افزون بر این همان‌طور که ذکر شد، جذب آب اضافی شکل‌شناسی پلی‌الکتروولیت تشکیل می‌دهد که به علت رقیق کردن بخش پروتون موجب رسانش کمتر می‌شود. سینتیک واکنش پیل سوختی نیز به علت انتقال زیاد آب، طبق اصل لوشاتلیه تحت تاثیر قرار می‌گیرد. زیرا، آب در کاتد جمع می‌شود و نیروی محرکه واکنش را کاهش می‌دهد. همچنین، جذب آب اضافی باعث اسفنجی شدن غشا می‌شود. این کار در پیل سوختی متانولی به متانول اجازه نفوذ از طریق کشش اسمز را می‌دهد و موجب کاهش عملکرد و طول عمر غشا می‌شود [۱،۲،۹].

پایداری شیمیایی

تخریب شیمیایی نفیون مسئله مهمی است که باید به آن توجه شود. به عنوان مثال، در محیط پیل سوختی، H_2O_2 تشکیل شده حین واکنش اکسیژن و هیدروژن، و OH و OOH رادیکالی تولید می‌کند. این رادیکال‌ها به پیوندهای انتهایی حاوی H حمله کرده و این واکنش، آغازگر تخریب شیمیایی است. در نتیجه غشاها نازک‌تر شده و یون‌های فلئورید در محیط آبی تولید می‌شوند [۲،۹]. بر همین اساس، از روش‌های رایج بررسی طول عمر غشاهای نفیونی، بررسی پایداری اکسایشی آن‌ها طبق سرعت افزایش غلظت یون فلئور در خروجی است که با افزایش شکست زنجیر و تخریب غشای نفیون افزایش می‌یابد.



شکل ۹- نمایی از غشای نفیون DuPont و متعلقات آن [۱].

معایب غشاهای نفیون

به طور کلی، ضعف غشاهای نفیونی که در اغلب مطالعات به آن‌ها پرداخته شده است، عبارت است از:

- ۱- فرایند سنتز پیچیده و واسطه‌های سمی، واکنش‌های خطرناک تحت فشار و دما همچون واکنش فلئوردار کردن که فرایندی گرم‌زاست و امکان کنترل ناپذیری آن وجود دارد. همچنین فرایند تهیه کومونومر، که معمولاً پرفلئوروسولفونیل فلئورید اتیل پروپیل وینیل اتر بوده، شامل مراحل متعدد با بازده کم است،
- ۲- قیمت زیاد، به دلیل مسائل زیست‌محیطی تولید این پلیمر و دفع زباله‌های فلئوروکربنی،
- ۳- دمای انتقال شیشه‌ای کم در حدود 150°C ،
- ۴- حساسیت به ناخالصی‌های گازی مثل کربن مونوکسید و گوگرد در پیل سوختی،
- ۵- نفوذ زیاد متانول در پیل سوختی متانولی،
- ۶- از دست دادن آب موجود در ساختار در دمای بیش از 80°C و رطوبت کمتر از ۱۰٪،
- ۷- عدم امکان مدیریت آب تولیدی در پیل سوختی در چگالی‌های زیاد جریان به علت نفوذ اسمزی زیاد در این غشاها و
- ۸- نیاز به سطح رطوبت زیاد برای دست‌یابی به مقدار زیاد رسانش؛ در حالتی که دمای پیل به بیش از 80°C برسد، به دلیل تبخیر جزئی آب این موضوع معضل ایجاد می‌کند [۲۳-۲۰، ۵].

راهکارهای پیشنهادی برای رفع معایب غشاهای نفیون

محدودیت‌های غشاهای نفیونی، فعالیت‌های پژوهشی بسیاری را به سوی غشاها و کامپوزیت‌های جایگزین آن‌ها سوق داده است. برای رفع معایب غشاهای نفیونی به دو صورت اصلاح غشاهای نفیونی و امکان‌سنجی جایگزینی نفیون با پلیمر جدید مطالعاتی

با خلوص زیاد، به عنوان رزین تبادل پروتون در محیط‌های خورنده، اصلاح‌کننده آب‌دوستی و خاصیت خودتمیزشوندگی، به ویژه در کاربردهای پوشش‌های پلیمری، به عنوان غشاهای جداکننده نفوذگزیستی در پیل‌های الکتروشیمیایی صنعتی تولید سود، پتاس و گاز کلر و استفاده به عنوان کاتالیزگر اسیدی قوی در تهیه مواد شیمیایی (آلکیل دار کردن با آلکیل هالیدها، آسیل دار کردن، کاتالیزگر گروه‌های حفاظتی و ایزومری شدن، اولیگومر شدن، استری شدن، آب کافت اترها) از سایر کاربردهای نفیون هستند [۲، ۴، ۹، ۱۰].

نگاهی بر غشاهای نفیون DuPont در کاربرد پیل سوختی

از فعالیت‌های مرکز تحقیقاتی پیل‌های سوختی DuPont توسعه غشاهای نازک‌تر با پایداری مکانیکی مناسب است. غشاهای نازک‌تر، چگالی جریان بیشتری دارند که باعث کارایی الکتریکی بیشتر می‌شود. غشاهای نفیون فیلم‌های تقویت‌نشده با پایه رزین نفیون هستند. DuPont نفیون تجاری NR-111 و NR-112 را به شکل فیلم‌های ریخته‌گری شده تقویت‌نشده عرضه می‌کند. این غشاها مشابه آنچه در شکل ۹ نشان داده شده است، به شکل کامپوزیت‌هایی تولید می‌شوند که بین یک فیلم پشتیبان (backing film) و یک ورق پوششی قرار گرفته‌اند. این کامپوزیت روی یک غلتک پلاستیکی پیچیده شده به نحوی که فیلم پشتیبان رو به بیرون قرار گرفته است. فیلم پشتیبان، انتقال غشا به فرایندهای ساخت غشا را آسان کرده و ورق پوششی آن را حین فراورش، جابه‌جایی و استفاده حفظ می‌کند. افزون بر این، ورق پوششی در ترکیب با فیلم پشتیبان مانع از تغییرات سریع در مقدار رطوبت غشا می‌شود و ابعاد غشا را حین جدا شدن از غلتک حفظ می‌کند.

DuPont برتری استفاده از غشای ضخیم‌تر (۷ mm) در پیل سوختی متانولی در مقایسه با غشای نازک‌تر (۲ mm) NR-112 را گزارش کرده است که عملکرد خوبی در شرایط هیدروژن-هوا دارد. یافته دیگر DuPont اثر درخور توجه EW بر عملکرد پیل سوختی و عبور متانول و دست‌یابی به بهترین کارکرد با غشاهای نفیون با EW کم است. غشای Nafion®XL معرفی شده توسط DuPont نیز در مقایسه با NR-111، NR-112 و NR-211 بهبود یافته است. این غشا، نوعی غشای تقویت‌شده با عمر طولانی‌تر است. خواص انواع غشاهای نفیونی NR-111 و NR-112 و همچنین نفیون 211، 212، XL، 115، 117، HP و 1110 در مراجع گزارش شده است [۱]. همچنین، در جدول‌های ۱ و ۲ چند مورد از نتایج رسانش پروتون و عملکرد پیل سوختی غشاهای برپایه نفیون در دما و رطوبت‌های مختلف به عنوان نمونه ارائه شده است.

جدول ۱- رسانش پروتون در دما و رطوبت های مختلف برای غشاهای تهیه شده بر پایه نفیون.

مرجع	رطوبت (%)	دما (°C)	رسانش پروتون (S/cm)	افزودنی	نوع نفیون
۱۷	۱۰۰	۳۰	۰/۰۳۴	-	رزین R-1100
		۸۰	۰/۰۸۰		
		۹۰	۰/۰۸۵		
		۱۰۰	۰/۰۸۸		
		۳۰	۰/۰۳۰	مونت موریلونیت	
		۸۰	۰/۰۷۱		
		۹۰	۰/۰۷۴		
		۱۰۰	۰/۰۷۶		
		۳۰	۰/۰۳۱	مونت موریلونیت اصلاح شده با دودسیل آمین	
		۸۰	۰/۰۷۱		
		۹۰	۰/۰۷۵		
		۱۰۰	۰/۰۷۵		
۱۸	۹۰	۹۰	۰/۰۸۴	-	نفیون 112
	۹۰	۹۰	۰/۰۹۹	زیرکونیا	
	۹۰	۹۰	۰/۰۸۰	تیتانیا	
	۹۰	۹۰	۰/۰۷۶	سیلیکا	
	۴۰	۱۲۰	۰/۰۱۸	-	
	۴۰	۱۲۰	۰/۰۲۰	زیرکونیا	
	۴۰	۱۲۰	۰/۰۱۹	تیتانیا	
	۴۰	۱۲۰	۰/۰۱۶	سیلیکا	
۱۹	۳۰	۸۰	۰/۰۰۷	-	NRE-212
	۵۰		۰/۰۲۲		
	۷۰		۰/۰۴۵		
	۹۰		۰/۰۸۰		
	۱۰۰		۰/۱۰۰		
	۳۰	۸۰	۰/۰۲۰	سیلیکای سولفون دار شده	1100 EW
	۵۰		۰/۰۵۵		
	۷۰		۰/۱۰۰		
	۹۰		۰/۱۸۰		
	۱۰۰		۰/۲۴۰		

از الکتروروسی برای تهیه غشاهای نفیونی است. غشاهای شامل سیلیکا دی اکسید، پلیمرهای فلئوردار شده و نشده با گروه های عاملی اتری و کامپوزیت های آن ها با اکسیدهای معدنی نمونه هایی

انجام شده است. اصلاح نفیون شامل اصلاح سطحی غشا، تهیه غشاهای کامپوزیتی، وارد کردن نانوذرات یا مایع یونی در ساختار نفیون، تهیه مخلوط های پلیمری بر پایه نفیون و استفاده

جدول ۲- عملکرد پیل سوختی در دماهای مختلف در رطوبت ۱۰۰٪ برای غشاهای برپایه نفیون.

مرجع	سوخت	چگالی جریان در ولتاژ ۴۰۰ mV (mA/cm ²)	شرایط عملکرد پیل		افزودنی	نوع نفیون
			رطوبت (%)	دما (°C)		
۱۷	متانول (2 M)	۳۹۸	۱۰۰	۹۰	مونت موریلونیت	رزین R-1100
		۳۶۷	۱۰۰	۹۰	مونت موریلونیت اصلاح شده با دودسیل آمین	
۱۸	هیدروژن	۱۹۳۰	۱۰۰	۸۰	-	نفیون 112
		۱۹۶۲	۱۰۰	۸۰	زیرکونیا	
		۱۸۹۸	۱۰۰	۸۰	تیتانیا	
		۱۳۹۲	۱۰۰	۸۰	سیلیکا	

درواقع، اگر آب در دمای ۲۰۰ °C بجوشد، اغلب مشکلات مربوط به کارکرد پیل‌های سوختی با کارکرد در دمای بیش از ۱۰۰ °C رفع می‌شود. مشکلات این اصلاحات، عدم بهبود درخور توجه رسانش پروتون در رطوبت کم است. بدین علت، راهکارهایی برای حذف نیاز به آب در غشاهای تبادل پروتون یا حفظ آب در این غشاها لازم است. استفاده از پلیمر بازی با مقدار اضافی اسید، همچون پلی‌بنزایمیدازول دوپه شده با فسفریک اسید غلیظ، پلیمر اسیدی با پایه پلیمر سولفون دار شده با جذب ایمیدازول، بنزایمیدازول یا سایر پذیرنده‌های پروتون و اسیدهای جامد معدنی که به ماتریس پلیمری اتصال یافته‌اند، نمونه‌هایی از روش‌های پیشنهادی برای حذف نیاز به آب هستند.

تهیه غشاهایی با ساختارهای نانومتخلخل یکنواخت و استفاده از نیروی موینگی برای نگه‌داری آب در حفره غشا در دمای بیش از ۱۰۰ °C و رطوبت کمتر از ۱۰۰٪ و استفاده از پلیمرهای شبکه‌ای شده یا صلب، نمونه‌هایی از روش‌های نگه‌داری آب هستند. راهکار دیگر استفاده از پلیمرهای سولفونیک اسیدی آروماتیک است. پلیمرهایی مانند سامانه‌های استیرنی، پلی‌ایمیدها، پلی‌اتر سولفون‌ها، پلی‌اتر کتون‌ها، پلی‌فسفازین‌ها به‌عنوان جایگزین پیشنهاد داده شده‌اند. چالش‌های این مواد شامل پایداری در دمای ۱۲۰ °C و رسانش در رطوبت نسبی ۵۰٪ است [۲۸-۲۶، ۲۰].

واضح است که توسعه این مواد برای داشتن عملکرد بهینه، نیازمند دانش کاملی از ریزساختار شیمیایی و شکل‌شناسی در ابعاد نانو است. همچنین رسانش پروتون، کنترل آب تولیدی، عبور متانول و آب در پیل‌های سوختی متانولی، کشش الکترواسمزی، پایداری گرمایی،

از این موارد هستند. اصلاح ساختار نفیون به وسیله عمل آوری با گاز ابربحرانی (supercritical gas treatment) راهکار پیشنهادی برای تغییر بلورینگی نفیون است. اصلاح با میدان الکتریکی برای آرایش دادن خوشه‌های یونی نفیون به منظور دست‌یابی به کانال‌های یونی پیوسته‌تر استفاده شده است. روش پخت با UV و تابش ایکس نیز برای ایجاد پیوند عرضی به منظور کنترل جذب آب، پایداری ابعادی و عبور متانول در پیل سوختی متانولی کاربردی است. همچنین، تابش UV به منظور تنظیم اندازه حفره نفیون برای بهبود رسانش پروتون آن در پیل سوختی استفاده شده است [۲۴]. اصلاحات انجام شده روی نفیون به منظور کاهش عبور متانول عبارت از به‌کارگیری مخلوط‌های نفیون-سیلیکا، نفیون-زیرکونیم فسفات، نفیون-پالادیم، نفیون-پلی‌وینیل‌الکل، نفیون-مونت موریلونیت، اصلاح سطحی نفیون با روش‌های پلاسما و غیره است. ساختارهای چندلایه مانند نفیون/نفیون-پلی‌وینیلیدن‌فلوئورید/نفیون انتظارها را برآورده نکردند. همچنین، استفاده از پلیمرهای سولفونیک اسیدی آروماتیک مانند پلی‌ایمیدها، پلی‌سولفون‌ها، پلی‌اتر کتون‌ها و پلی‌فسفازین‌ها برای غشاهای متانولی به‌عنوان جایگزین نفیون پیشنهاد داده شده است [۲۵-۲۱، ۲۰، ۱۰].

اضافه کردن افزودنی‌های آب‌دوست و نگه‌دارنده آب، ذرات معدنی نارسانا مانند سیلیکا، تیتان، نمک‌های معدنی رسانای پروتون، هتروپلی‌اسیدها مانند زیرکونیم فسفات-فسفونات و فسفوتنگستیک اسید و همچنین جانشینی آب با حلال پروتونی با دمای جوش زیاد مثل ایمیدازول و بنزایمیدازول از اصلاحات انجام گرفته در نفیون برای کاربرد در پیل‌های سوختی هیدروژنی و دمای زیاد هستند.

منحصر به فرد نفیون و از همه مهم‌تر رسانش پروتون آن در نتیجه شکل‌شناسی منحصر به فرد این غشا، به دلیل جدایی فاز شاخص در مقیاس نانو است. از طرفی، هزینه زیاد تولید نفیون، پایداری گرمایی کم و خواص وابسته به رطوبت آن پژوهشگران را به ابداع روش‌های اصلاحی برای بهبود این ضعف‌ها سوق داده است. همچنین، در پژوهش‌ها به غشاهای جدیدی به‌عنوان جایگزین نفیون پرداخته شده است. با وجود دست‌یابی به بهبود خواص در هر یک از این غشاهای ابداعی، همچنان غشاهای نفیونی جایگاه خود را حفظ کرده‌اند. بنابراین، با توجه به عدم رفع معایب غشای نفیون در کاربردهای مربوط و نیز عدم وجود غشای مناسب جایگزین، پژوهش‌ها در این زمینه همچنان ادامه دارد.

مکانیکی و اکسایش خواص مهمی هستند که در طراحی این غشاها باید کنترل شوند. اگرچه غشاهای پلیمری جایگزین بسیاری طراحی شده‌اند، اما نفیون همچنان جایگاه خود را حفظ کرده است [۲].

نتیجه‌گیری

در این مقاله غشای نفیون، به‌عنوان رایج‌ترین غشای تبادل پروتون از خانواده پلیمرهای پرفلوئوروسولفونیک اسید معرفی شده است. ریزساختار و خواص این غشا به‌طور مفصل بررسی شده‌اند. همچنین، کاربردها و معایب این غشا و راهکارهای پیشنهادی برای بهبود خواص آن ارائه شده است. همان‌طور که گفته شد، خواص

مراجع

1. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, Pabby A.K., Rizvi S.S., and Requena A.M.S. (Eds.), CRC, 568-609, 2015.
2. Mauritz K.A. and Moore R.B., State of Understanding of Nafion, *Chem. Rev.*, **104**, 10, 4535-4586, 2004.
3. Gierke T.D., Munn G.E., and Wilson F., The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle X-Ray Studies, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **19**, 11, 1687-1704, 1981.
4. Heitner-Wirguin C., Recent Advances in Perfluorinated Ionomer Membranes: Structure, Properties and Applications, *J. Membr. Sci.*, **120**, 1-33, 1996.
5. Sapkota P., Boyer C., Dutta R., Cazoria C., and Aguey-Zinsou K.F., Planar Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Powering Portable Devices from Hydrogen, *Sustain. Energ. Fuels*, **4**, 439-468, 2020.
6. Kariduraganavar M.Y., Nagarale R.K., Kittur A.A., and Kulkarni S.S., Ion-Exchange Membranes Preparative Methods for Electrodialysis and Fuel Cell Applications, *Desalination*, **197**, 225-246, 2006.
7. Gloukhovski R., Freger V., and Tsur Y., Understanding Methods of Preparation and Characterization of Pore-Filling Polymer Composites for Proton Exchange Membranes: A Beginner's Guide, *Rev. Chem. Eng.*, **34**, 455-479, 2018.
8. Rollet A.L., Diat O., and Gebel G., A New Insight into Nafion Structure, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12, 3033-3036, 2002.
9. Majsztrik P.W., *Mechanical and Transport Properties of Nafion® for PEM Fuel Cells; Temperature and Hydration Effects*, Ph.D Thesis, Princeton University, January 2008.
10. Karimi M.B., Mohammadi F., and Hooshyari K., Recent Approaches to Improve Nafion Performance for Fuel Cell Applications: A Review, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **44**, 28919-28938, 2019.
11. Zhao N., Xie Z., and Shi Z., Understanding of Nafion Membrane Additive Behaviors in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Conditioning, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **16**, 011011, 2019.
12. De Almeida S.H. and Kawano Y., Thermal Behavior of Nafion Membranes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **58**, 569-577, 1999.
13. Almaraz G.M.D., Duarte L.M.T., and Pacheco C.J.T., Tension-Torsion Fatigue Tests on the Proton Exchange Membrane Nafion 115 (Perfluorosulfonic Acid), *Frattura Integr. Strutt.*, **13**, 360-369, 2019.
14. Lin Q., Sun X., Chen X., and Shi S., Effect of Pretreatment on Microstructure and Mechanical Properties of Nafion™ XL Composite Membrane, *Fuel Cells*, **19**, 530-538, 2019.
15. Wang J., Zhang H., Yang X., Jiang S., Lv W., Jiang Z., and Qiao S.Z., Enhanced Water Retention by Using Polymeric Microcapsules to Confer High Proton Conductivity on Membranes at Low Humidity, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 971-

- 978, 2011.
16. Zhang H., He Y., Zhang J., Ma L., Li Y., and Wang J., Constructing Dual-interfacial Proton-Conducting Pathways in Nanofibrous Composite Membrane for Efficient Proton Transfer, *J. Membr. Sci.*, **505**, 108-118, 2016.
 17. Jung D.H., Cho S.Y., Peck D.H., Shin D.R., and Kim, J.S., Preparation and Performance of a Nafion®/Montmorillonite Nanocomposite Membrane for Direct Methanol Fuel Cell, *J. Power Sources*, **118**, 205-211, 2003.
 18. Jalani N.H., Dunn K., and Datta R., Synthesis and Characterization of Nafion®-MO₂ (M=Zr, Si, Ti) Nanocomposite Membranes for Higher Temperature PEM Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, **51**, 553-560, 2005.
 19. Oh K., Kwon O., Son B., Lee D.H., and Shanmugam S., Nafion-Sulfonated Silica Composite Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Under Operating Low Humidity Condition, *J. Membr. Sci.*, **583**, 103-109, 2019.
 20. Pintauro P.N., and Wycisk R., Polymeric Membranes for Fuel Cells: Overview and Future Outlook, Workshop on Membrane Science, Advanced Photon Source in Argonne National Laboratory, Illinois, USA 17-18, August, 2004.
 21. Dunwoody D. and Leddy J., Proton Exchange Membranes: The View Forward and Back, *Electrochem. Soc. Interface*, **14**, 37-40, 2005.
 22. Li Y., Wang F., Yang J., Liu D., Roy A., Case S., Lesko J. et al., Synthesis and Characterization of Controlled Molecular Weight Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymers and Their Applications to Proton Exchange Membranes, *Polymer*, **47**, 4210-4217, 2006.
 23. Gil M., Ji X., Li X., Na H., Hampsey J.E., and Lu Y., Direct Synthesis of Sulfonated Aromatic Poly(ether ether ketone) Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications, *J. Membr. Sci.*, **234**, 75-81, 2004.
 24. Rao A.S., Rashmi K.R., Manjunatha D.V., Jayarama A., Prabhu S., and Pinto R., Pore Size Tuning of Nafion Membranes by UV Irradiation for Enhanced Proton Conductivity for Fuel Cell Applications, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **44**, 23762-23774, 2019.
 25. Oroujzadeh M., Mehdipour-Ataei S., and Esfandeh M., New Proton Exchange Membranes Based On Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymers: Effect of Chain Structure On Methanol Crossover, *Int. J. Polym. Mater. Po.*, **64**, 279-286, 2015.
 26. Jannasch P., Recent Developments in High-Temperature Proton Conducting Polymer Electrolyte Membranes, *Curr. Opin. Colloid In.*, **8**, 96-102, 2003.
 27. Akbarian-Feizi L., Mehdipour-Ataei S., and Yeganeh H., Survey of Sulfonated Polyimide Membrane as a Good Candidate for Nafion Substitution in Fuel Cell, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **35**, 9385-9397, 2010.
 28. Mohammadi M. and Mehdipour-Ataei S., Durable Sulfonated Partially Fluorinated Polysulfones as Membrane for PEM Fuel Cell, *Renew. Energ.*, **158**, 421-430, 2020.