روش‌های آماده‌سازی غشای الکترولیتی پلیمری (نفیون)

مهدی مجیدنیا[۱]، محمد توحیدی[۱]، سینا اعظمی[۱]، سیاوش عزیزی[۱]، پریا حضرتی[۱]، داود بادل[۲]، فرشاد ترابی[۳]

[۱] دانشجوی کارشناسی مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

[۲] دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی (واحد تهران مرکزی)

[۳] استادیار گروه سیستم‌های انرژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ftorabi@kntu.ac.ir

چکیده

قلب تپنده MEA نفیون است که یک غشای پلیمری می‌باشد. نفیون برای آنکه بتواند در پیل سوختی استفاده شود، نیازمند است طی مراحلی تمیز و پروتونیده شود. در این مقاله روش‌هایی برای رسیدن به این هدف بیان شده است. این روش‌ها که تحت عنوان روش‌های آماده‌سازی نفیون شناخته می‌شوند به صورت تجربی انجام شده‌اند.

کلمات کلیدی

غشای پیل سوختی پلیمری، آماده‌سازی غشاء، پیل سوختی

مقدمه

در پیل‌های سوختی نوع PEM از الکترولیت‌های پلیمری جامد که توانایی انتقال پروتون را دارا می‌باشند، استفاده می‌شود. هسته مرکزی یک پیل سوختی مجموعه غشاء و الکترودها (MEA) است که از دوقسمت الکتروکاتالیست و غشاء تشکیل یافته است. در این قسمت، فرآیند تولید جریان الکتریکی (واکنش الکتروشیمیایی) انجام می‌گیرد. وظایف سه‌گانه غشا پلیمری در پیل سوختی نوع PEM عبارتند از : حامل بار برای پروتون‌ها، جداکننده گازهای واکنشگر و عایق الکترونی برای عبور نکردن الکترون‌ها ازالکترولیت. فاکتورهای موثر بر روی عملکرد یک غشاء تبادل پروتون، رطوبت یا هیدراسیون مناسب و ضخامت غشاء می‌باشند.

در سال ۱۹۷۰ شرکت DuPont غشا اسید سولفونیک فلورئورینه‌ای بنام نفیون را بعنوان استانداردی برای پیل‌های سوختی الکترولیت پلیمر توسعه داد. نفیون به طور کلی فلور پلیمری است، که دارای پایداری دمایی و شیمیایی بالایی می‌باشد.

برای آن که نفیون قابلیت استفاده در پیل سوختی را داشته باشد باید تمیز و پروتونیده شود. پروتونیده کردن اصطلاحا به معنی اضافه کردن پروتون به اتم، مولکول یا یون است. برای تمیز کردن و پروتونیده کردن نفیون، روش‌های متفاوتی تحت عنوان روش‌های آماده‌سازی نفیون وجود دارد. در یکی از روش‌ها که توسط عبدلستار علیخان و همکارانش [۱] انجام شده است، نفیون در پنج حمام یک ساعته در دمای ۸۰ درجه سلسیوس که به ترتیب عبارتند از آب دیونیزه شده، محلول ۳ درصد وزنی هیدروژن پراکسید (H_2O_2)، آب دیونیزه شده، محلول نیم مولار اسید سولفوریک (H_2SO_4) و در نهایت دوباره در آب دیونیزه شده قرار می‌گیرد. دنیز و همکارانش [۲] نیز با روشی مشابه روش عبدلستار علیخان به آماده‌سازی نفیون پرداختند. کریشنا مورتی و همکارانش [۳] با استفاده از اسید سولفوریک و آب دیونیزه شده نفیون را آماده کردند. لیانگ [۴] و یوان [۵] نیز به کمک همکاران خود با روشی مشابه روش‌های مذکور نفیون را آماده کردند. از روش‌های دیگر، می‌توان به روش گوجلا [۶] اشاره کرد که روشی مشابه روش عبدلستار علیخان است، اشپیگل [۷] از هیدروکسید سدیم (NaOH) به جای اسید سولفوریک برای پروتونیده کردن نفیون استفاده کرد. در یکی دیگر از روش ها آقای فیلیپ هارلی [۸] به پروتونیده کردن نفیون با اسید سولفوریک بدون تاکیدی بر مولاریته آن پرداخته است که در مقاله پیش رو در مولارهای متفاوت آزمایش تکرار و بطور مثال مشاهده شد که نفیون در اسید سولفوریک خالص حل می‌شود.

چهار روش متفاوت برای آماده‌سازی نفیون در این مقاله بحث شده است. این روش‌ها ترکیب یا تکراری از روش‌های مذکور می‌باشند که بطور مفصل توضیح داده شده اند و در پایان مزایا ومعایب هر کدام ذکر گردیده است.

آماده‌سازی نفیون

اهداف اصلی آماده‌سازی نفیون تمیز کردن و پروتونیده کردن آن است. تمیز کردن نفیون معمولا توسط هیدروژن پراکسید و پروتونیده کردن آن معمولا توسط اسید سولفوریک) یا یون‌های مثبت سدیم حاصل از انحلال هیدروکسید سدیم انجام می‌شود. آماده‌سازی نفیون به طور کلی در یک سری حمام آب، به منظور عدم تماس مستقیم ظرف حاوی نفیون با شعله یا منبع حرارتی صورت می‌گیرد. به عنوان مثال حمام آب استفاده شده در این پژوهش همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، هیتر با قابلیت تنظیم میزان حرارت، بشر ۲۵۰ سی‌سی که نقش مخزن حمام آب را بازی می‌کند، بشر ۵۰ سی‌سی که محلول‌ها و نفیون در آن گذاشته می‌شود، دماسنج برای تنظیم دقیق دما و بست برای نگه داشتن بشر ۵۰ سی‌سی در بشر ۲۵۰ سی‌سی است.

www.hfcconf.com/2012

شکل ۱ حمام آب

در تمامی مراحل آماده‌سازی نفیون باید در محلول مورد نظر معلق باشد و از محلول بیرون نزند. از طرفی باید دقت کرد که بعد از قرار گرفتن نفیون در محلول‌ها به سختی قابل تشخیص خواهد بود که این مساله برداشتن نفیون از محلول‌ها را بسیار مشکل می‌کند، به همین دلیل نفیون بین دو لام مطابق شکل ۲ قرار داده شد و لام‌ها توسط چسب نواری به یکدیگر چسبانده شدند.

تا انتهای مراحل، نفیون به همین صورت بین دو لام قرار می‌گیرد. اگر قرار باشد، این کار به نحو دیگری انجام شود و به طریق دیگری نفیون از آب گرفته شود، باید به این نکته توجه شود که گیره‌ای که به وسیله آن نفیون از آب گرفته می‌شود به هیچ وجه فلزی نباشد و از طرفی هنگام برداشتن نفیون از ظرف حاوی اسید، گیره از جنسی نباشد که با اسید واکنش دهد.

بعد از مراحل آماده‌سازی تا موقعی که قرار نیست از نفیون استفاده شود باید آن را به صورت مرطوب و آبدیده در یک ظرف حاوی آب دیونیزه شده یا آب مقطر نگه داشت.

شکل ۲ قرار دادن نفیون بین دو لام در حمام آب

نفیون ماده بسیار گرانیست، از طرف دیگر آماده سازی آن در مقیاس کم و در آزمایشگاه بطور کلی فرآیند زمان‌بری است پس نیازمند دقت و حوصله است. نفیون در طی مراحل آماده‌سازی، به دلیل افزایش بیش از حد دما، گرفتن نامناسب از آب، خشک‌کردن نامناسب یا هر سهل انگاری دیگر ممکن است آسیب ببیند و دیگر قابل استفاده نباشد. حل شدن، چروکیدن، سوراخ شدن، پاره شدن، تا خوردن و ... نفیون را غیر قابل استفاده می‌کند.

روش اول آماده‌سازی

این روش [۶] شامل چهار مرحله است. در اولین مرحله ابتدا محلول ۵ درصد وزنی از هیدروژن پراکسید آماده می‌شود. نفیون در این محلول، در دمای ۹۲ تا ۹۸ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت نگه داشته می‌شود تا پسماندهای آلی آن پاک شود. در مرحله بعد غشا به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس در آب خالص نگه داشته شده، و سپس به مدت ۱ ساعت و در دمای ۹۲ تا ۹۸ درجه سلسیوس در اسید سولفوریک ۱ مولار قرار می‌گیرد تا غشا بوسیله پروتون‌ها کاملا پروتونیده شود. درانتها نیز غشا به مدت ۱ ساعت در آب جوشانده می‌شود تا اسید از آن جدا شود. بعد از اتمام مراحل غشا سرد شده و با آب مقطر شستشو داده می‌شود.

روش دوم آماده‌سازی

این روش [۷] شامل پنج مرحله است که در آن محلول‌ها در دمای حدود ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس هستند و غشا در هر محلول به مدت ۱ ساعت غوطه ور نگه داشته می‌شود. ابتدا غشا در آب مقطر و سپس در محلول ۳ درصد وزنی هیدروژن پراکسید قرار می‌گیرد تا پسماندهای آلی آن پاک شود. بعد از آن غشا با آب مقطر شستشو داده می‌شود و دوباره درحمام آب مقطر قرار می‌گیرد. بعد از آن غشا در محلول ۱ درصد وزنی هیدروکسید سدیم قرار گرفته و پس از آن غشا دوباره با آب مقطر شستشو داده می‌شود. در نهایت غشا دوباره در حمام آب قرار می‌گیرد و توسط آب مقطر آبدیده می‌شود.

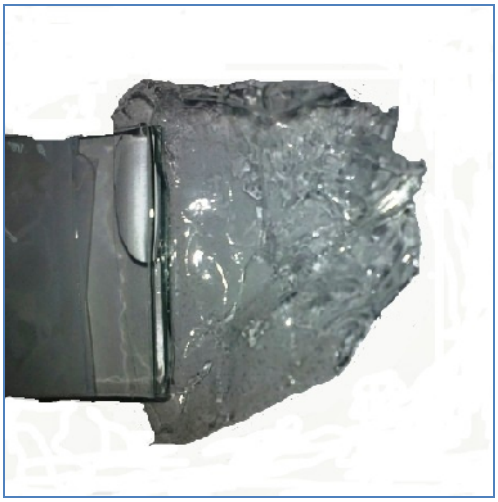
روش سوم آماده‌سازی

این روش [۸] نیازمند محلول‌های ۳ درصد وزنی هیدروژن پراکسید و ۱ مولار اسید سولفوریک است. همان طور که بیان شد آقای هارلی [۸] این روش را با اسید سولفوریک بدون هیچ تاکیدی بر مولاریته آن انجام داد که انجام آن با اسید خالص هم منجر به انحلال کامل نفیون در اسید می‌شود. این روش شامل شش مرحله است که مدت زمان هر مرحله ۱ ساعت و دمای حمام آب حدود ۸۰ درجه سلسیوس است. مرحله اول قرار دادن غشا در ظرف آب مقطر خواهد بود. مرحله دوم محلول هیدروژن پراکسید، سوم محلول اسید سولفوریک، و سه مرحله آخر نیز دوباره آب مقطر است. غشا بعد از اینکه در هر ظرف ۱ ساعت ماند، بلافاصله به ظرف بعد منتقل می‌شود.

روش چهارم آماده‌سازی

این روش [۸] مانند روش قبل است با این تفاوت که مقدار غلظت محلول اسید فرق می‌کند. مرحله سوم این روش ابتدا با اسید سولفوریک خالص انجام شد که همان طور که اشاره شد باعث انحلال کامل نفیون در اسید گردید. سپس برای جلوگیری از انحلال نفیون اسید سولفوریک ۵ مولار پیشنهاد شد، که آن نیز منجر به انحلال نفیون گردید. بعد از آن بود که اسید سولفوریک یک مولار آزمایش گردید و نتیجه موفقیت آمیز بود.

همچنین برای بررسی تاثیر دما بر روی نفیون، در طی روشی با اسید سولفوریک یک مولار، حمام آب تا دمایی بالاتر حرارت داده شد که منجر به خرابی و غیرقابل استفاده شدن نفیون، همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، شد.



شکل ۳ نفیون غیرقابل استفاده

روش‌های خشک‌کردن نفیون

بعد از آماده‌سازی نفیون و نگهداری آن در آب مقطر یا آب دیونیزه شده تا موعد استفاده از آن، برای استفاده از نفیون باید آن را خشک کرد. روش‌های متفاوتی برای خشک کردن نفیون وجود دارد که چند روش آن بیان می‌شود.

روش اول که نیاز به تجهیزات زیادی هم ندارد و در این پژوهش نیز استفاده شد، همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نگهداری نفیون در یک ظرف تمیز و به دور از آلودگی است تا نفیون خشک شود. در شکل ۴ تمامی نفیون‌های آماده شده از جمله نفیون غیر قابل استفاده مشاهده می‌شود. همچنین می‌توان نفیون را روی یک سطح تمیز و به دور از آلودگی پهن کرد تا خشک شود. روش دیگر و کوتاه‌تر این است که نفیون در یک ظرف خلا در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ۱۰ دقیقه نگه داشته شود تا خشک گردد.

شکل ٤ محفظه نگهداری نفیون‌ها

نتایج

یکی از اهداف آماده سازی، تمیز کردن نفیون است که در تمامی مراحل توسط هیدروژن پراکسید صورت گرفت. تفاوت اصلی مراحل جهت ارضای هدف تمیز کردن نفیون در استفاده یا عدم استفاده از حمام‌های آب مقطر، قبل از حمام هیدروژن پراکسید و مابین حمام‌های آماده‌سازی است که استفاده هرچه بیشتر از حمام‌های آب مقطر نتایج بهتری را به دست می‌دهد. از طرفی باید دانست که آب مقطر یک آب نسبتا خالص است و استفاده از آب‌های دیونیزه شده و فوق خالص قطعا به نتایج بهتری منجر خواهد شد. به منظور پروتونیده‌کردن نفیون در طی مراحل آماده سازی، از هیدروکسید سدیم یا سولفوریک اسید استفاده می‌شود. در محلول هیدروکسید سدیم Na^+ نقش پروتونیده کردن نفیون را بازی می کند اما در اسید سولفوریک H^+ این نقش را به عهده دارد. به دلیل خاصیت H^+ در مقایسه با Na^+ که بسیار به پروتون شبیه تر است (در واقع H^+ همان پروتون است!)، نتایج بدست آمده از پروتونیده کردن نفیون توسط اسید سولفوریک رضایت بخش تر از نتایج مشابه بدست آمده از هیدروکسید سدیم است. بر اساس سایر روش‌های انجام شده توسط افراد مختلف نیز مشاهده می‌شود که استفاده از اسید سولفوریک متداولتر است و هدف از انجام آزمایش با هیدروکسید سدیم به وجود آوردن امکان مقایسه‌ی آن‌هاست.

از میان روش‌های ذکر شده در پژوهش روش سوم زمان‌برترین روش بوده و روش اول کمترین زمان را برای آماده‌سازی نفیون نیازمند است. همچنین روش دوم آماده‌سازی به دلیل استفاده از هیدروکسید سدیم به جای اسید سولفوریک کم خطرترین روش است. ازطرفی هرچه زمان ماندن نفیون در حمام‌ها، تا یک حد معقول مثلا دو ساعته افزایش یابد، نتایج بهتری بدست خواهد آمد، هرچند این بهبود نتایج در مقابل زمانیکه برای آن صرف می‌شود ناچیز است و توصیه می‌شود از بازه‌های زمانی ذکر شده در مقاله استفاده شود تا در ضمن صرفه جویی در زمان نتایج مطلوبی نیز حاصل گردد.

مراجع

[1] Abdul Sattar Ali khan, Riaz Ahmed, Muhammad Latif Mirza; Performance evaluation of platinum-based catalysts for the development of proton exchange membrane fuel cells; Turk J Chem 34 (2010)

[2] Denise A Gleason, Kristoffer g Jensen, Garima Daniuly; Proton Exchange Membranes and Membrane Electrode Assemblies for Enhanced Direct Methanol Fuel Cell Performance; WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE; Degree of Bachelor of Science; April 22nd; 2008

[3] Baloji Krishnamurthy, S Deepalochani; Performance of Platinum Black and Supported Platinum Catalysts in a Direct Methanol Fuel Cell; Int. J. Electrochem. Sci., 4 (2009)

Z.X. Liang, T.S. Zhao, C. Xu, J.B. Xu; Microscopic characterizations of membrane electrode assemblies prepared under different hot-pressing conditions; August 6nd; 2007 [4]

[5] Xiao-Zi Yuan, Haijiang Wang; PEM Fuel Cell Fundamentals.

[6] Notombekaya Gojela; Manufacturing for PEM electrolysers; Master Degree thesis; Nelson Mandela University; 2011

[7] Colleen Spiegel; Designing and building fuel cell; McGraw-Hill; 1st Edition; 2007

[8] Phillip Hurley; Build your own fuel cell; Wheelock Mountain Publications; 1st Edition; 2002