

ذرات ZrO_2 آمیخته شده (incorporated) غشاهای تبادل

آنیون پلی سولفون برای برنامه های کاربردی سلول سوختی

خلاصه:

غشاهای پلی سولفون کاربردی ایمیدازولیوم (ImPS) اصلاح شده با زیرکونیا (ZrO_2) از طریق روش ریخته گری محلول سنتز شدند. تجزیه و تحلیل ساختاری ، مورفولوژیکی ، حرارتی و مکانیکی غشاهای کامپوزیتی ، چسبندگی و افزایش خاصیت ناشی از ZrO_2 را تأیید کرد. بررسی های جذب آب ، جذب آب غشای ImPS ZrO_2 / با مورفولوژی دست نخورده را نشان داد. حداکثر ظرفیت تبادل یونی و هدایت یونی برای غشاهای کامپوزیت ۲,۸۴ mmol / g و ۸۰,۲ mS / cm (50 C) بدست آمد که در مقایسه با غشای ImPS خالص ۲۱٪ و ۴۷٪ بیشتر بود. پایداری قلیایی غشاهای مخلوط به دلیل تعامل قوی بین ZrO_2 و مولکول های ImPS افزایش یافت. عملکرد سلول سوختی با استفاده از کاتالیزورهای Pt / C OCP و ارتفاع چگالی توان را با مقادیر افزایشی ZrO_2 در ترکیب غشا membrane کامپوزیت به نمایش گذاشت.

غشای ImPS با ۱۰٪ ZrO_2 بالاترین OCP و قدرت تراکم ۱,۰۴ ولت و ۲۷۰ میلی وات بر سانتی متر مربع را ثبت کرد که ۳۵٪ و ۳۹٪ بیشتر از ImPS خالص بود. بنابراین ، غشاهای تبادل آنیونی ساخته شده توسط ترکیب ImPS / ZrO_2 می توانند برای استفاده در پیل های سوختی قلیایی مناسب باشند.

نکات مهم مقاله:

AEM های پلی سولفون با ایمیدازول عاملدار شد و با ZrO_2 اصلاح شد.

گنجاندن ZrO_2 مقاومت کششی و پایداری قلیایی AEM کامپوزیت را افزایش می دهد.

AEM کامپوزیت ZrO_2 حمل بار افزایش یافته با مورفولوژی پایدار را نشان داد.

۱۰ درصد AEM کامپوزیت ZrO_2 ثبت شده است

۱,۰۴ ولت OCP و تراکم جریان ۲۷۰ میلی وات بر سانتی متر مربع.

AEM کامپوزیت جدید ZrO_2 گزارش شده برای سلولهای سوختی قلیایی مناسب است.

مقدمه:

سلول های سوختی منابع انرژی امیدوار کننده ای هستند که از طریق مسیرهای شیمیایی انرژی الکتریکی تولید می کنند [۱]. اواخر قرن بیستم شاهد تحقیق و توسعه عظیم سلول های سوختی جمع و جور برای کاربردهای مختلف ثابت و متحرک بود [۲]. در سالهای اخیر ، پیل سوختی قلیایی (AFC) به دلیل کم هزینه بودن استفاده از کاتالیزور غیر نجیب و مدیریت عالی آب بیشتر مورد بررسی قرار می گیرد [۳،۴]. از بین اجزای مختلف AFC ، غشای تبادل آنیونی (AEM) یکی از اجزای حیاتی است که عملکرد کلی AFC را تعیین می کند [۵]. هدایت هیدروکسید بالا ، مقاومت مکانیکی عالی ، یکپارچگی ابعادی بیشتر و پایداری قلیایی قوی از ویژگی های مطلوب [6e9] AEM است. تلاش برای ارتقا property خاصیت AEM اغلب به قیمت دیگری انجام می شود. به عنوان مثال ، یانگ و لین یک الکترولیت پلیمر آب KOH / PVA / حلال یون را گزارش کردند که دارای هدایت یونی بهتر با مقاومت مکانیکی کاهش یافته است [۱۰]. یک معامله بهینه برای تعادل این ویژگی ها برای تولید AEM موثر ، به ویژه با هدایت و پایداری بالا انجام می شود [۱۱،۱۲].

پلیمرهای آلی عملکردی مانند پلی (اتر ایمید) [۱۳] ، پلی (اتر کتون) [۱۴] ، پلی (آریلین اتر کتون) [۱۵] ، پلی (سولفون) [۹،۱۶] ، پلی (اتر سولفون) [۶] ، پلی (آریلین اتر سولفون) [۱۷] و پلی (فلورنیلین اتر سولفون) [۱۸] برای افزایش هدایت یونی با پایداری کافی در دمای اتاق گزارش شده اند. ستون فقرات پلیمری ثابت حرارتی ، مکانیکی و شیمیایی لازم را فراهم می کند در حالی که گروه حامل بار ترکیب شده رسانایی را افزایش می دهد و هیچ تغییری در عملیات مکانیکی ایجاد نمی کند [۲۵].

طبق گفته Vinodh و همکاران ، PS کواترنیزه ۲۰۱۳ آغشته به نانوذرات TiO2 عملکرد بهتری نسبت به AEM AMIe7001 تجاری نشان داد [۲۶]. Al2O3 شامل آمونیوم PS است که مقاومت مکانیکی بهتری را با بهبود هدایت یونی به نمایش گذاشته است همانطور که توسط Perez-Prior و همکاران ، ۲۰۱۵ [۲۷] گزارش شده است. اخیراً ، AEM های دوپ شده زیرکونیا به دلیل آب دوست بودن ، مقاومت حرارتی مکانیکی ، پایداری شیمیایی و توانایی انتقال یون هیدروکسید ذرات ZrO2 علاقه زیادی پیدا کرده اند [۲۸]. همچنین ، ترکیب ZrO2 ماهیت متبلور AEM کامپوزیت را کاهش می دهد و حمل و نقل یونی را از طریق شبکه ساختاری بی نظم بالا می برد [۲۹]. تحقیقات فعلی با هدف توسعه ، توصیف و ارزیابی سلول سوختی غشاهای عامل دار شده PS (ImPS) امیدوارکننده اصلاح شده با نانوذرات ZrO2 انجام شده است. سری AEM کامپوزیت جدید با ترکیب ImPS با مقادیر مختلف ZrO2 از ۰ تا ۱۰ درصد وزنی تهیه شده است. اثر ZrO2 بر مورفولوژی ، تبلور ، پایداری حرارتی ، مشخصات مکانیکی ، ظرفیت تبادل یونی ، جذب آب ، نسبت تورم ، هدایت یونی و پایداری قلیایی AEM کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات سلول سوختی با استفاده از غشاهای مخلوط ImPS / ZrO2 سنتز شده برای درک عملکرد ، پایداری و مناسب بودن AEM کامپوزیت برای کاربردهای انرژی. نتایج به دست آمده برای توصیف و مطالعات عملکرد مورد بحث و مقایسه با غشا ImPS اصلاح نشده و همچنین با سایر غشاهای AEM گزارش شده است.

مواد و روش ها:

مواد

قرصهای پلی سولفون (میانگین ۳۵۰۰۰ پوند مگاوات) ، ذرات نانو زیرکونیا (اندازه ذرات ۱۰۰ نانومتر m) و کلرو متیل اوستیل اتر (۹۵٪) از سیگما آلدیج ، هند خریداری شدند. ۱- متیل آمیدازول ، کلروفرم ، استون و اتانول از مواد شیمیایی مرک ، هند تهیه شده است. کلرید استانیک ، ۱- متیل-۲-پیرولیدون (NMP) ، اسید کلریدریک ، هیدروکسید سدیم و هیدروکسید پتاسیم از SRL Chemicals ، هند به دست آمد. پارچه کربن و ۲۰٪ Pt / Vulcan XC-72 از CeTech ، ایالات متحده و شرکت Cabot ، ایالات متحده خریداری شد. از آب دیونیزه تازه تهیه شده برای آماده سازی محلول و سایر کاربردهای آبی در کارهای تجربی استفاده شد. به دلیل درجه تحلیلی ، از مواد شیمیایی و معرف به راحتی در آزمایش استفاده شد.

سنتز پلی سولفون کلرومتیله (CMPS) و ImPS

کلرومتیلاسیون پلی سولفون (PS) با استفاده از کلرومتیل اکتیل اتر (CMOE) به عنوان عامل جایگزین انجام شد همانطور که شرح داده شد: ۲,۵ گرم PS در مقدار محاسبه شده کلروفرم در ۵۵ C در یک همزن مغناطیسی حل شد (USA, Scilogex). پس از انحلال کامل ، ۱۵ میلی لیتر CMOE در حضور ۱ میلی لیتر کلرید استانی به PS dope اضافه شد. پس از تهویه مخلوط محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد در جو نیتروژن ، بارش اتانول محصول و به دنبال آن فیلتر کردن ، شستشو و خشک کردن خلا vac در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد برای بدست آوردن پلی سولفون کلرومتیلاته انجام شد.

پلی سولفون عاملدار شده ایمیدازولیوم (ImPS) بر اساس واکنش منشوتکین [۶] به شرح زیر تهیه شده است: CMPS در ۱ متیل میمیدازول با نسبت ۱:۱۰ w / v در دمای اتاق در همزن مغناطیسی حل شد. رسوب استون محصول پس از حرارت دادن مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد انجام شد. رسوب فیلتر شد ، شسته شد و در خلا ۵۰ در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شد. طرح واکنش کلی برای سنتز ImPS از طریق مسیر CMPS در شکل ۱ آمده است.

سنتز غشا compos مرکب ImPS-ZrO2

غشاهای ImPS با و بدون نانو پر کننده های ZrO2 از طریق روش وارونگی فاز با استفاده از NMP به عنوان اولیه و آب به عنوان حلال های ثانویه تهیه شدند. روش ساخت غشا compos کامپوزیت در جای دیگر توضیح داده شده است [۳۰]. به طور خلاصه ، ۱۵ درصد وزنی ImPS و مقدار متغیر ZrO2 (۵ ، ۲,۵ ، ۷,۵ و ۱۰ درصد وزنی) در حلال NMP با استفاده از همزن مغناطیسی حل و به ضخامت ۱۰۰ میلی متر در یک محافظ شیشه در دمای اتاق ۲۶ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی حل می شود از ۵۰٪ غشاها سپس برای وارونگی فاز ۲۴ ساعت به حمام آب در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد منتقل شدند. پس از آن ، غشاها خشک

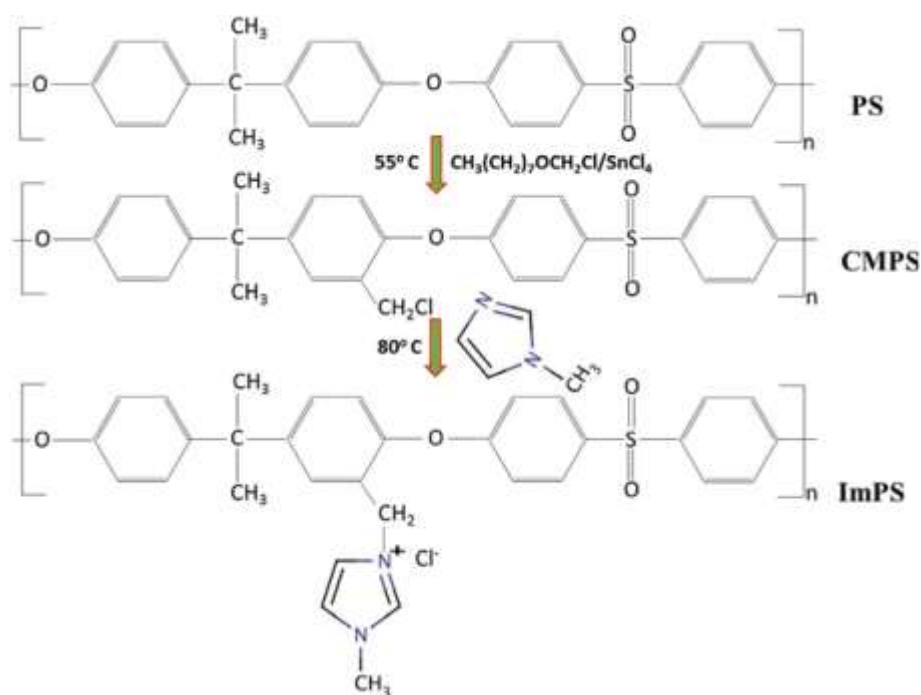
شدند و در محفظه های محکم هوا نگهداری شدند. غشا ImPS بدون ZrO_2 به عنوان شاهد برای مطالعه و مقایسه عملکرد غشاهای ImPS دوپ شده ZrO_2 استفاده شد.

۱) FTIR، XRD، H NMR

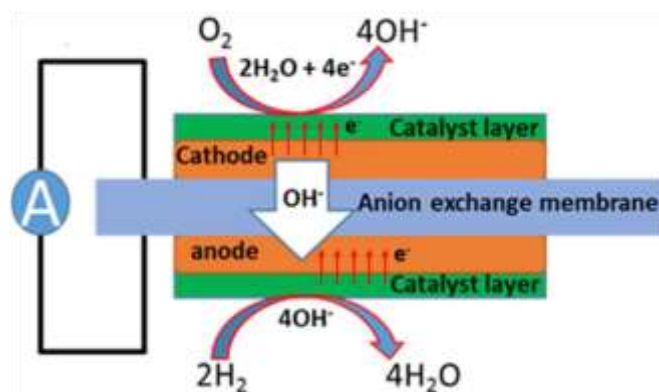
سنتز موفقیت آمیز CMPS و ImPS و همچنین درجه کلرومتیلاسیون CMPS در دستگاه اسپکتروفتومتر NMR (Avance III، Bruker، USA) در ۴۰۰ مگاهرتز ارزیابی شد. نمونه های PS، CMPS و ImPS با حل ۱ درصد وزنی از هر جز component نمونه در حلال $DMSO-d_6$ بدست آمد. از Tetramethylsilane (TMS) به عنوان استاندارد داخلی برای تجزیه و تحلیل استفاده شد. اختلاط نانوفیلر و ماهیت بلوری غشاهای آماده شده از طریق پراش سنج اشعه X (D8 Advance، بروکر، ایالات متحده) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تجزیه و تحلیل XRD در محدوده 2θ در ۴۰ میلی آمپر و ۴۵ کیلوولت با سرعت اسکن ۲ در دقیقه انجام شد. شیمی سطح ImPS آغشته به PS، ImPS و ZrO_2 در طیف سنج FTIR / ATR (Perkin Elmer System One، ایالات متحده) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. طیفها برای محدوده تعداد موج 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} با تصحیح پایه لازم در وضوح 1 cm^{-1} بدست آمد.

تجزیه و تحلیل حرارتی، بافتی و مکانیکی

پایداری حرارتی PS، ImPS و نمونه های غشایی ZrO_2 در یک دستگاه تجزیه و تحلیل حرارتی - ثقلی (STA 449 F3، Netzsch، ایالات متحده آمریکا) مورد بررسی قرار گرفت. از دست دادن درصد وزنی نمونه نسبت به دما از دمای اتاق تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت گرمایش یکنواخت ۱۰ کیلوگرم در دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. تجزیه و تحلیل TGA در فضای بی اثر نیتروژن با سرعت جریان ۷۵ میلی لیتر در دقیقه انجام شد. خصوصیات بافتی نمونه های غشایی از طریق مطالعات جذب-جذب سطح نیتروژن با استفاده از یک واحد جذب اتوماتیک مورد بررسی قرار گرفت (Autosorb-iQ، Quantachrome، USA). استحکام کششی و نسبت کشیدگی تمام نمونه های AEM در دستگاه آزمایش جهانی مورد بررسی قرار گرفت (مدل: ۴۰۳۲، Instron، ایالات متحده). نمونه های فیلم مستطیلی با ابعاد ۶۰ میلی متر ۴۰ میلی متر تحت بار کششی ۵ کیلو نیوتن و ۵۰ میلی متر در دقیقه سرعت سر متقاطع قرار گرفتند. تجزیه و تحلیل مکانیکی نمونه ها برای اطمینان از سازگاری و گزارش مقادیر متوسط، در سه نسخه انجام شد.



شکل ۱: طرح سنتز ImPS از طریق مسیر CMPS



شکل ۲: شماتیک سلول سوختی قلیایی تبادل آنیونی

نسبت جذب و تورم آب

نمونه های غشایی با اندازه ۳۰ میلی متر ۳۰ میلی متر برای جذب آب و تغییرات ابعادی آنها برای به دست آوردن جذب آب (WU) و نسبت تورم (SR) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. وزن خالص و ابعاد یک نمونه غشای مرطوب داده شده پس از غوطه وری نمونه در آب غیر یونیزه به مدت ۲۴ ساعت و به دنبال آن پاک کردن آب سطحی اندازه گیری شد. سپس نمونه مرطوب به مدت ۱۲ ساعت در کوره خلا uum با دمای ۸۰

درجه سانتیگراد قرار گرفت. سپس وزن خشک و ابعاد نمونه غشا اندازه گیری شد. WU و SR هر یک از نمونه های غشایی با استفاده از معادلات زیر ایجاد شده است:

معادله (۱) و (۲) صفحه ۴ مقاله نگاه کن

جایی که Ww (g) ، $Dw1$ (m) ، $Dw2$ (m) و Wd (g) ، $Dd1$ (m) و $Dd2$ (m) وزن ، طول ، عرض حالت های مرطوب و خشک نمونه هستند [۳۱]. اندازه گیری WU و SR در دماهای مختلف بین ۲۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد برای همه نمونه های غشایی انجام شد. آزمایشات در سه نسخه انجام شده و مقادیر متوسط WU و SR با محدودیت خطای آنها گزارش شده است.

ظرفیت تبادل یونی ، هدایت یونی و پایداری قلیایی

برای تعیین ظرفیت تبادل یونی (IEC) برای نمونه های غشایی از روش تیتراسیون پشت استفاده شد. در ابتدا ، ۰٫۲ گرم از نمونه غشا در ۱ M KOH به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا یون Cl⁻ با یون OH⁻ جایگزین شود. پس از شستشوی کامل آب ، نمونه هیدروکسیله با محلول HCl 0.01 M به مدت ۲۴ ساعت تعادل یافت ، سپس با استفاده از نشانگر فنل فتالئین با ۰٫۰۱ M NaOH تیتراژ شد. تیتراسیون خالی HCl با NaOH نیز انجام شد و IEC (mmol / g) نمونه غشا by با معادله داده شده برآورد شد:

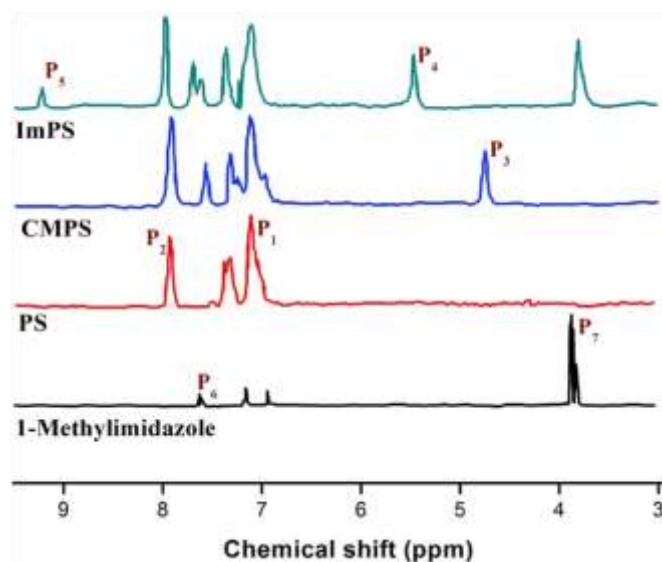
معادله (۳) صفحه ۵ مقاله نگاه کن

که در آن V_{blank} (میلی لیتر) و V_{sample} (میلی لیتر) به ترتیب حجم NaOH مصرف شده برای تیتراسیون خالی و نمونه هستند و $CHCl$ (M) غلظت HCl است. برای تعیین رسانایی هیدروکسید نمونه های غشایی از دو روش امپدانس AC پروب استفاده شد. آزمایشات در یک ایستگاه کاری الکتروشیمیایی (CompactStat ، IVIUM Tech ، آلمان) در محدوده فرکانس ۱e105 هرتز با استفاده از آب دیونیزه در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. قبل از اندازه گیری ، نمونه ها (۱۰ میلی متر ۵۰ میلی متر) با قلیایی KOH به مدت ۲۴ ساعت هیدروکسیله شدند. هدایت یونی (IC) با معادله محاسبه شد:

معادله (۴) صفحه ۵ مقاله نگاه کن

جایی که L (cm) ، A (cm²) و R (U) به ترتیب فاصله ای بین الکترودها ، سطح مقطع غشا و امپدانس غشا هستند.

نمونه های غشایی کاملاً آب شسته و در محلول ۱ M NaOH به مدت ۲۴۰ ساعت در دمای اتاق خیسانده شدند. پایداری قلیایی نمونه ها با اندازه گیری IEC ، IC و خواص مکانیکی نمونه های آغشته به NaOH توسط روش های توصیف شده قبل بررسی شد. IEC ، IC و تعیین پایداری قلیایی با استفاده از سه نمونه نماینده برای هر غشا انجام شده و مقادیر متوسط با باندهای خطا ارائه شده است.



شکل ۳: طیف ^1H NMR برای PS، CMPS و ImPS

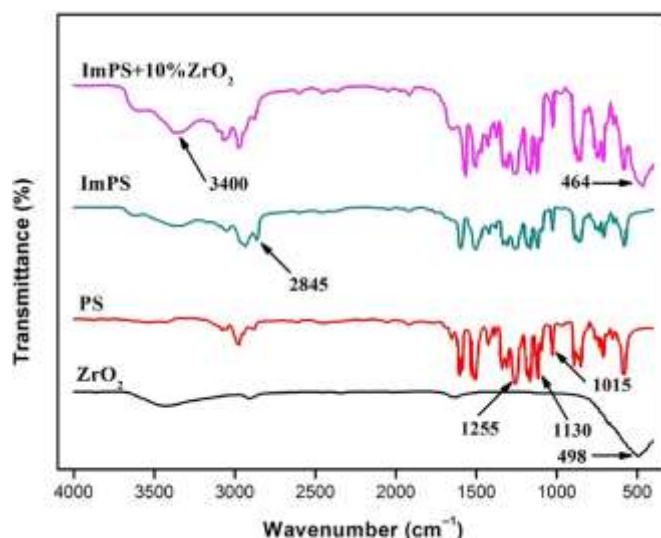
تجزیه و تحلیل ریخت شناسی

نمونه های غشایی در میکروسکوپ انتخابی اسکن (USA, Thermo Fisher, Quanta 250 FEG) مورد بررسی قرار گرفتند تا ماهیت ریخت شناسی آنها را درک کنند. میکروگراف های سطح نمونه های فیلم با وضوح ۱۶۰۰ به دست آمد. قبل از تجزیه و تحلیل، نمونه ها خشک شده و طلا پراکنده شد تا رسانایی آنها افزایش یابد. برای بررسی توزیع نانوذرات ZrO_2 در AEM از میکروسکوپ الکترونی عبوری (JEM1011، USA Jeol) استفاده شد. تجزیه و تحلیل در محدوده ولتاژ e70۶۰ کیلوولت انجام شد.

مطالعات سلول سوختی

مونتاژ الکتروود غشایی (MEA) برای واحد آزمایش تک سلولی با پاشش جوهرهای دوغاب کاتالیزور فوق العاده فراصوت بر روی لایه انتشار گاز ساخته شده از پارچه کربن تهیه شد. لایه های کاتالیزور آند و کاتد از Pt / C با مقدار بارگذاری ۰,۲۵ میلی گرم در سانتی متر مربع تشکیل شده اند. الکترودهای تهیه شده در خلا uum خشک شدند (VT 6025، علمی Thermo، آلمان) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت و سپس در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در یک کوره صدا خفه شدند (Technico، هند). MEA نهایی با فشار دادن نمونه غشای بین الکترودها در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ دقیقه با فشار ۱,۵ تن بدست آمد. ارزیابی عملکرد نمونه های غشایی در یک واحد AFC داخلی ساخته شده در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۷۵ درصد انجام شد. مونتاژ MEA حاوی نمونه های غشای مربوطه (۲۵ سانتی متر مربع) بین صفحات گرافیت و صفحات جمع کننده جریان Au / Al واحد AFC نصب شد. جریان گاز هیدروژن

و اکسیژن به ترتیب در ۱۰۰ و ۲۵۰ میلی لیتر در دقیقه حفظ شد. نمایش شماتیک AFC با غشا compos کامپوزیت در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۴: طیفهای FTIR از ImPS، PS، ZrO₂ و ImPS / ZrO₂.

خصوصیات ساختاری

طیف ¹H NMR PS، CMPS، ImPS و ۱- متیل میدازول (MI) در شکل ۳ ارائه شده است. سایت های دارای تراکم الکترون بالا و پایین ساختار سولفون با قله های P₁ و P₂ در ۷٫۱۵ و ۷٫۹ ppm مشخص می شوند. برای طیف PS، کلرومتیلاسیون موفق PS با اوج P₃ احساس شده در ۴٫۷ ppm از CMPS مشخص می شود که به گروه eCH₂Cl نسبت داده می شود. درجه کلرومتیلاسیون (DC) داده شده به عنوان

$DC = 2 * \text{Area}P_3 / \text{Area}P_2$ [24] مقدار ۱۳۶ محاسبه شد. عملکرد ایمیدازول PS توسط اوج P₅ در ۹٫۲۵ ppm و ناپدید شدن قله P₆ MI به دلیل پایین آمدن پروتون حلقه ایمیدازول تایید شد. همچنین، سیگنال پروتون گروه eCH₂ CMPS (P₃) به دلیل اثر متقابل ایمیدازول به (P₄) ۵٫۴ ppm منتقل شد. اوج P₇ منتسب به گروه متیل مولکول ایمیدازول در موقعیت ۳٫۸۵ ppm در طیف ImPS مشخص شد. این تغییرات طیفی واکنش menshutkin موفق بین CMPS و MI و در نتیجه عملکرد ایمیدازول PS را تأیید کرد.

شیمی سطح و تبلور

تجزیه و تحلیل گروه های عملکردی سطح نمونه های PS، ImPS و ImPS / ZrO₂ با استفاده از تکنیک FTIR در حالت انتقال انجام شد. نتیجه تجزیه و تحلیل FTIR در شکل ۴ ارائه شده است. ارتعاشات طیفی حلقه های معطر پلیمر PS از طریق قله های تیز در ۱۵۱۲ و ۱۶۲۰ سانتی متر مکعب احساس می شوند. باند تیز در ۱۲۵۵ سانتی متر مربع به دلیل اتصال اتر بود در حالی که نوارهای ۱۱۳۰ و ۱۰۱۵ سانتی متر را می توان به گروه S = O پلیمر PS نسبت داد [۳۲]. برای ImPS و ۱۰٪ Impress dopped ZrO₂، یک نوار

مشخصه در حدود 3400 cm^{-1} مربوط به کشش ارتعاشی گروه هیدروکسیل (O-H) به دلیل جذب آب توسط نمونه های ImPS آب دوست است [۳۲].

همچنین ، باند جدید در 2845 سانتی متر مربع به کشش ارتعاشی C-H از گروه آلکیل موجود در ایمیدازول نسبت داده می شود [۳۳]. حضور نانو پر کننده های زیرکونیا در نمونه $\text{ZrO}_2 / \text{ImPS}$ از تغییر قرمز پیوند Zr-O از 498 سانتی متر در متر مربع (برای ZrO_2 خالص مشاهده می شود) به 464 سانتی متر مکعب تأیید شد. برهمکنش قوی یونهای زیرکونیوم با CeH و گروههای SO_2 منجر به این تغییر اوج شد. تصاویر XRD از PS، ImPS و $10\% \text{ZrO}_2$ شامل ImPS همراه با الگوی پراش ZrO_2 در شکل ۵ ارائه شده است. باند عادی معمولی که در غشا PS PS در $192 \frac{1}{4} q$ احساس می شود ، طبیعت بی شکل پلیمر را به نمایش می گذارد. جابجایی جزئی این قله به 20 برای غشا Im ImPS و $10\% \text{ZrO}_2$ دوپ شده غشا Im ImPS به دلیل برهم کنش حلقه سولفون با مولکول های ایمیدازول و ZrO_2 بود. قله های تیز در موقعیت های 28.1 و 30.1 q ، 50 ، 2 از طیف $10\% \text{ZrO}_2 / \text{ImPS}$ مطابق با (111) ، (111) و (220) (جوه نانوذرات ZrO_2 است (مطابق با کارت JCPDS: 83-0944). این نشان دهنده ترکیب موفقیت آمیز ذرات ZrO_2 در ماتریس غشا ImPS است. کاهش شدت پیک برای نمونه $\text{ImPS} / \text{ZrO}_2$ در مقایسه با ImPS بکر دارای طبیعت کم تبلور برای غشای کامپوزیت است که از طریق ساختار بی نظم $\text{ImPS} / \text{ZrO}_2$ از هدایت یونی بهتر اطمینان می یابد [۳۴].

پایداری حرارتی و سطح

مقاومت حرارتی AEM یک ویژگی مهم است زیرا بیشتر AFC ها در دامنه های دمایی $30-90$ درجه سانتیگراد کار می کنند تا عملکرد بهتری داشته باشند [۳۵]. منحنی TGA برای PS، ImPS و $10\% \text{ZrO}_2$ اضافه شده به ImPS در شکل ۶ ارائه شده است. پلیمر PS دو مرحله کاهش وزن را در 180 درجه سانتیگراد و 490 درجه سانتیگراد به نمایش گذاشت. کاهش وزن اولیه ImPS با احتساب 17% تا 200 درجه سانتیگراد دیده شد. این به دلیل تبخیر آب و حلال NMP باقیمانده از نمونه بود. کاهش وزن ثانویه 14% مشاهده شده از 200 به 500 به شکستگی ایمیدازولیوم از زنجیره پلیمر نسبت داده شد. کاهش وزن مرحله نهایی حدود 56% به دلیل تخریب عمده پلیمر سولفونیک ، بالاتر از 500 درجه سانتیگراد تا 700 درجه سانتیگراد مشاهده شد. الگوی TGA از $\text{ImPS} / \text{ZrO}_2$ دوپ شده از همان الگوی ImPS اصلاح نشده اما با ثبات بهبود یافته پیروی می کند. کاهش وزن 8 ، 17 and 33 for برای مراحل تجزیه اولیه ، ثانویه و نهایی نمونه $\text{ZrO}_2 / \text{ImPS}$ مشاهده شد. کاهش در کاهش وزن خالص کامپوزیت $\text{ZrO}_2 / \text{ImPS}$ (58% کاهش) در مقایسه با ImPS خالص (87% افت) به دلیل ترکیب ذرات نانو است که ثبات حرارتی آن را امکان پذیر می کند. نتایج برای تجزیه و تحلیل سطح غشا prepared آماده شده به نمایش گذاشتن ماهیت بسیار متراکم از فیلم آماده. مناطق خاص (بر اساس مدل BrunauereEmmetteTeller) در محدوده 0.65 cm^3 / g (ImPS) و 1.35 cm^3 / g ($10\% \text{ZrO}_2 / \text{ImPS}$) تخمین زده شد. اندازه منافذ غشا به دلیل سطح ویژه بسیار کم آنها غیرقابل تعیین بود. این نوع سطح غیر متخلخل و عاری از نقص غشاهای آماده را ایجاد می کند. کاربردی

شدن ایمیدازولیوم پلی سولفون باعث اتصال متقابل اضافی زنجیرهای پلیمری شده که منجر به متراکم شدن ImPS کوآترن شده می شود.

نسبت جذب و تورم آب

ظرفیت جذب آب AEM به در دسترس بودن گروه های انتقال بار بستگی دارد و از این رو نشانه مستقیم IEC غشا است [۳۶]. نتایج WU وابسته به دما از غشاهای مختلف تهیه شده در این کار در شکل ۷A ارائه شده است. مشاهده شد که WU تمام غشاها با دمای افزایشی افزایش می یابد ، و سرعت کندی را از ۲۰ به ۵۰ درجه سانتیگراد و با شیب تند از ۵۰ به ۶۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. افزایش دما باعث نرم شدن آب و اثرات شل شدن پلیمر می شود که باعث افزایش WU می شود [۳۷]. ناپایداری ImPS خالص در دمای بالاتر از WU بیش از حد آن در ۵۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد به وضوح دیده شد. مقایسه WU برای غشاهای ImPS دوپ شده ZrO₂ در دمای معین ، افزایش WU را با افزایش غلظت ZrO₂ به دلیل ماهیت آب دوست نانوپرکننده های اکسید فلز نشان داد [۳۸]. بنابراین غشا ImPS / 10% ZrO₂ بالاترین WU را در بین سری های سنتز شده دارد. نسبت تورم یک ویژگی اندازه گیری شده از AEM است که کمی پایداری مورفولوژیکی AEM را در برنامه های سلول سوختی کم می کند. شکل ۷B مقادیر SR را برای ImPS نشان می دهد و تمام ZrO₂ شامل غشاهای ImPS با توجه به دما است. نتایج مطالعات SR الگوی مشابهی از نتایج WU را دنبال می کند. S SR با افزایش دما برای غشاهای ImPS گنجانیده شده با ZrO₂ افزایش می یابد. تمام نمونه های غشایی ZrO₂ مورفولوژی یکپارچه را در کل منطقه دما از بررسی تورم به نمایش می گذارند. مطالعات WU و SR به وضوح نشان دهنده مزیت و هدف ZrO₂ علاوه بر غشاهای ImPS است. فعل و انفعال قوی ZrO₂ با حلقه های معطر ایمیدازول و پلیمر سولفون ، باعث کاهش دسترسی الکترون به محل اتصال بیش از حد هیدروژن با آب می شود. این باعث جذب معقول آب توسط غشاهای ZrO₂ با پایداری مورفولوژیکی سالم می شود.

مشخصات مکانیکی ، ظرفیت تبادل یونی و هدایت یونی

خصوصیات مکانیکی یک AEM برای طراحی و دوام عملیاتی AFC نقشی اساسی دارد [۳۶]. مقاومت کششی (TS) و نسبت کشیدگی غشاهای ImPS اصلاح شده و اصلاح نشده توسط ZrO₂ در جدول ۱ ارائه شده است. اندازه گیری های انجام شده در دمای اتاق ، به وضوح افزایش TS را به دلیل اختلاط ZrO₂ در ماتریس پلیمر نشان داد. ImPS با ۱۰% ZrO₂ حداکثر مقاومت را ثبت کرد که ۵۲٪ بیشتر از ImPS کنترل بود. افزایش خصوصیات مکانیکی برهمکنش موفق ZrO₂ و زنجیره پلیمر و همچنین توزیع یکنواخت نانوذرات را تأیید می کند [۳۹]. با این حال ، معلوم شد که غشاهای دارای نانو ذرات ZrO₂ از نظر کاهش نسبت نسبت طول ، از نظر ماهیت شکننده هستند. کاهش نسبت طول شدن با افزایش غلظت ZrO₂ را می توان دلیل آن سخت بودن ذرات نانو در کاهش توانایی تغییر شکل غشاهای کامپوزیتی ImPS / ZrO₂ دانست. مقدار بالای IEC از جنبه های ترجیحی AEM است که نشان دهنده توانایی آن در انتقال یون مداوم است [۴۰]. مقادیر IEC برای نمونه های غشایی در جدول ۲ ارائه شده است. واضح بود که گنجاندن ZrO₂ باعث افزایش مقادیر IEC

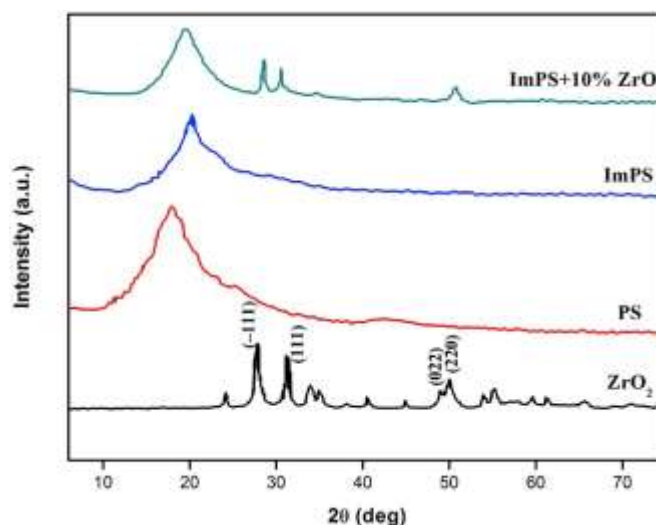
از غشاهای کامپوزیت با ۱۰٪ نمونه غشای ZrO_2 با ضبط حداکثر IEC می شود. افزایش IEC نتیجه ای از اختلاط و تعامل خوب ZrO_2 با زنجیره پلیمر برای تقویت انتقال یون هیدروکسید در سطح آن بود [۲۹]. همچنین ، افزایش مداوم IEC با سطوح افزایشی ZrO_2 توزیع همگن نانوپرکننده ها را در غشای کامپوزیت تایید کرد. جدول ۲ حاوی رسانایی هیدروکسید غشاهای اندازه گیری شده در ۵۰ درجه سانتیگراد و ۱۰۰ درصد RH است. تمام غشا ImPS اصلاح شده ZrO_2 ، IC بالاتر از غشای ImPS خالص را نشان دادند. مقادیر بالاتر IC به IEC های افزایش یافته از غشاهای مخلوط ZrO_2 / ImPS نسبت داده می شود. هماهنگی نانو فیلر با گروه حمل و نقل ایمیدازول باعث کاهش انرژی فعال سازی حمل و نقل برای گذرگاه هیدروکسید می شود [۴۰]. غشا ImPS با بارگذاری ۱۰٪ ZrO_2 حداکثر IC را تولید می کند که ۳۶٪ بالاتر از نمونه کنترل ImPS بود. مقادیر بالای IEC و IC غشاهای ImPS گنجانیده شده با ZrO_2 مناسب بودن AEM کامپوزیت را برای مطالعات کاربرد سلول سوختی نشان می دهد. جدول ۳ مقایسه سریع حمل و نقل بار ، قدرت مکانیکی و ماهیت تورم ImPS زیرکونیا اصلاح شده با سایر AEM های دوپ شده با پرکننده معدنی و همچنین سایر پلیمرهای کاربردی با ایمیدازولیوم را ارائه می دهد. ویژگی های بهتر AEM کامپوزیت $ImPS / ZrO_2$ تهیه شده از مقایسه به وضوح مشخص است.

جدول (۱) ابتدای صفحه ۸ را ببین

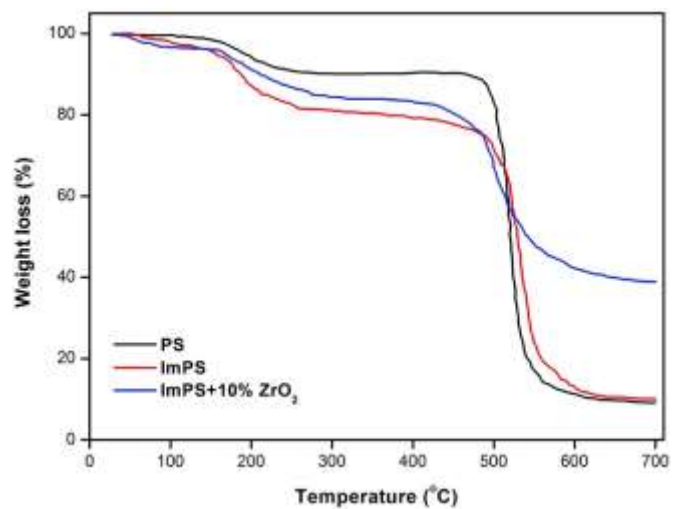
جدول ۱: خصوصیات مکانیکی غشای ImPS خالص و اصلاح شده ZrO_2

جدول (۲) آخر صفحه ۸ را ببین

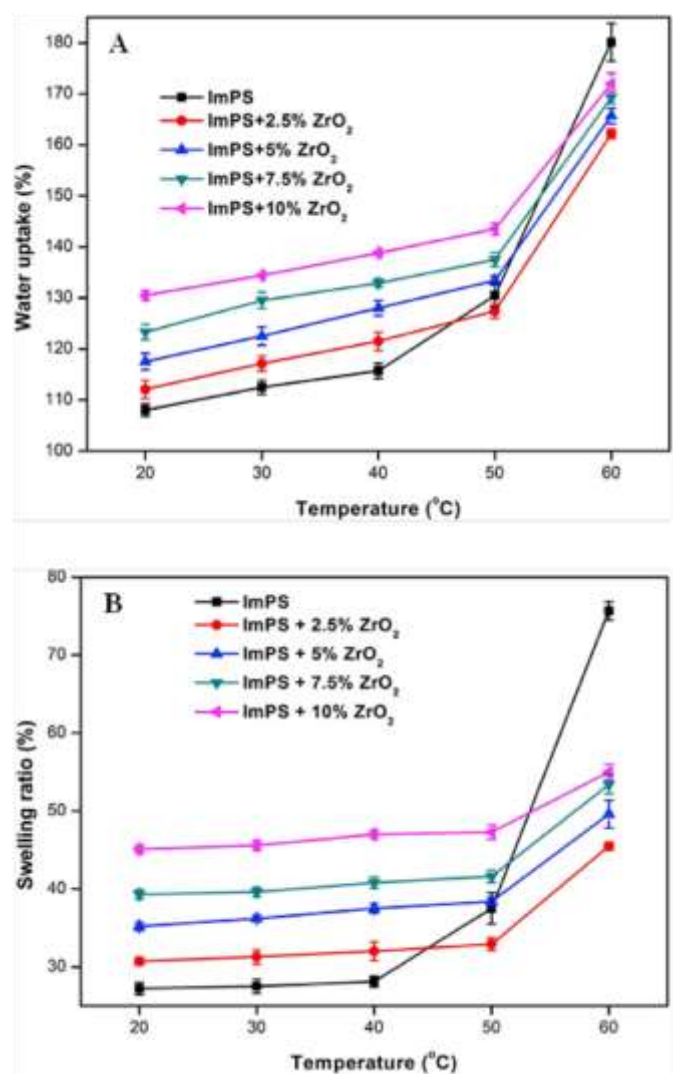
جدول ۲: IEC و IC برای غشاهای ImPS خالص و اصلاح شده با ZrO_2



شکل ۵: الگوهای XRD از $ImPS / ZrO_2$ و $ImPS$ ، PS ، ZrO_2 .



شکل ۶: منحنی های TGA برای PS خالص ، ImPS و Impress اصلاح شده ZrO₂.



شکل ۷: (الف) جذب آب و (ب) نسبت تورم ImPS خالص و Impress اصلاح شده ZrO₂.

پایداری قلیایی

مناسب بودن زمان واقعی غشاهای AEM توسعه یافته برای پایداری قلیایی طولانی مدت آنها برای عملکرد مداوم در مونتاز سلول سوختی نیاز دارد. پایداری قلیایی غشای توسعه یافته با استقرار IEC، IC و مشخصات مکانیکی آنها پس از ۲۴۰ ساعت خیساندن NaOH ارزیابی شد. جداول ۱ و ۲ خصوصیات نمونه غشا را پس از تهویه قلیایی نشان می دهد. همه غشاها با افزایش ماهیت پایداری با غلظت ZrO_2 ، ثبات قلیایی خوبی نشان دادند. نسبت نگهداری IEC و (Valuesoaking / Valuefresh) IC برای ImPS اصلاح نشده ۰,۶۸ و ۰,۷۵ بود در حالی که برای غشا $10\% ZrO_2$ / ImPS، این به ترتیب ۰,۷۵ و ۰,۸۱ مشاهده شد. ثبات بهتر ImPS گنجانیده شده با ZrO_2 را می توان با تعامل زیرکونیا با گروه ایمیدازول که از حمله یون هیدروکسید جلوگیری می کند، توضیح داد. پایداری از نظر مقاومت کششی برای غشاهای دوپ شده ZrO_2 با حداکثر ۹۳٪ احتباس مقاومت کششی توسط غشا $10\% ZrO_2$ / ImPS بهتر بود.

جدول (۳) آخر صفحه ۹ را ببین

(جدول ۳: مقایسه انواع AEM های پلیمری دوپ شده پرکننده عملکردی و / یا معدنی.)

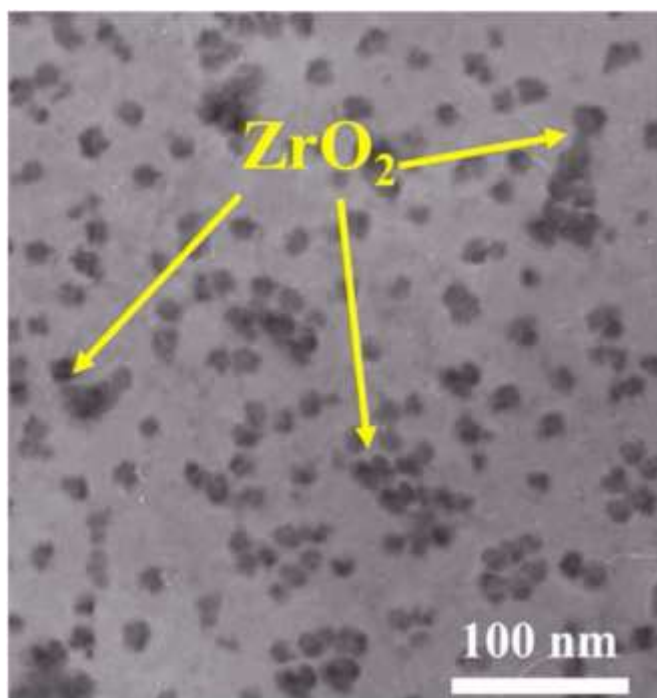
تجزیه و تحلیل ریخت شناسی

تغییرات ریختشناختی ناشی از افزودن ZrO_2 به ImPS توسط تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. شکل ۸ تصویر TEM از سطح غشا ZrO_2 با غلظت بالا را نشان می دهد. این رقم برای توزیع خوب ZrO_2 در ماتریس غشا مشهود بود. اندازه متوسط نانوذرات برای نمونه غشا 15 as نانومتر برآورد شد. شکل ۹ میکروگراف SEM سطح AEM ها را نشان می دهد. همه غشاها، به جز ۱۰ درصد غشا ZrO_2 ، مورفولوژی صاف به نمایش گذاشته اند. صافی سطح توزیع همگن زیرکونیا در غشا را تأیید کرد. تجمع ناچیز ذرات ZrO_2 منجر به زبری سطح با ترکهای ابتدایی برای غشا $10\% ZrO_2$ می شود. استنباط های انجام شده از مطالعات ریخت شناسی با نتایج حاصل از مطالعات مکانیکی، جذب آب، IEC و IC مطابقت داشت.

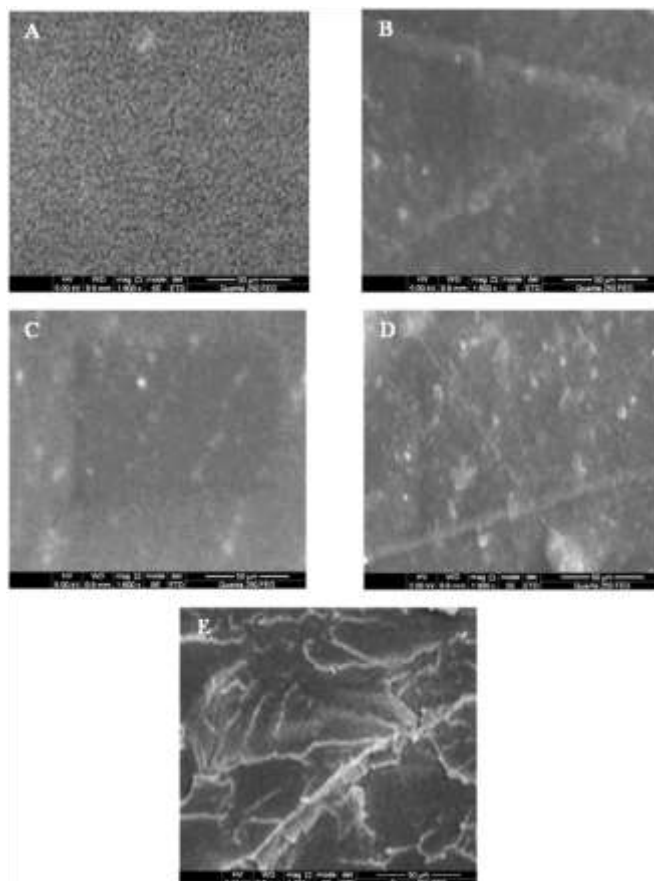
مطالعه عملکرد در مونتاز سلول سوختی

مطالعه ارزیابی سلول سوختی برای غشای سنتز شده در دمای سلول ۵۰ درجه سانتیگراد، تقلید از برنامه های زمان واقعی انجام شد. الگوهای قطبی و چگالی توان در شکل ۱۰ نشان داده شده است، که نشان دهنده عملکرد بهبود یافته غشاهای ImPS کامپوزیت به دلیل ترکیب ZrO_2 نسبت به کنترل است. ۱۰٪ ZrO_2 غشا ImPS دوپ شده عملکرد سلول سوختی را در میان سری های AEM سنتز شده بالاتر از

حد مجاز قرار داده است. مقدار OCP برای ۱۰٪ غشا compos کامپوزیت ZrO_2 1.04 ولت بود که ۳۵٪ بیشتر از ImPS شاهد بود (OCP 77 0.77 V). حداکثر چگالی توان به دست آمده توسط ۱۰٪ غشا compos کامپوزیت ZrO_2 270 mW / cm² در ۶۴۰ mA / cm² بود. این تقریباً ۱٫۵ برابر بیشتر از غشا ImPS اصلاح نشده در همان چگالی جریان بود. سیل آسانی و مقاومت اهمی بالاتر منجر به مقادیر کم چگالی توان برای ImPS خالص می شود. افزایش عملکرد غشاهای کامپوزیتی $\text{ImPS} / \text{ZrO}_2$ عمدتاً به افزایش هدایت هیدروکسید آنها نسبت داده می شود. بهینه سازی بیشتر شرایط آزمایش پیل سوختی مانند میزان جریان گاز ، دمای گاز و روش آماده سازی MEA می تواند منجر به مقادیر بهتری برای غشاهای ImPS دوپ زیرکونیا شود.

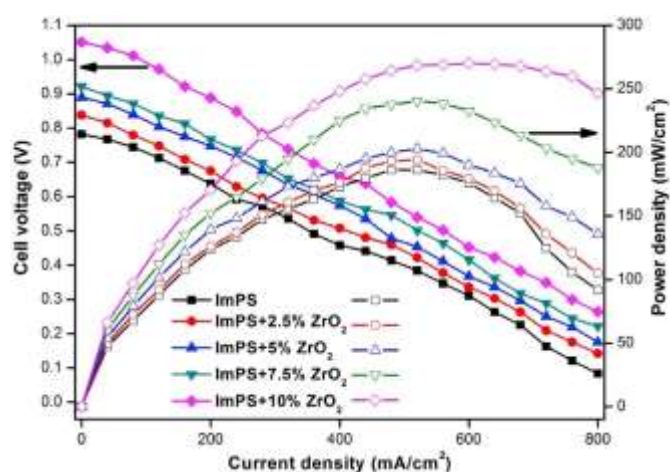


شکل ۸: میکروگراف TEM از $\text{ImPS} / 10\% \text{ZrO}_2$.



شکل ۹: میکروگرافهای سطح SEM برای ZrO_2 اصلاح شده ImPS

(A) 0% ZrO_2 (شاهد) (B) 2.5% ZrO_2 (C) 5% ZrO_2 (D) 7.5% ZrO_2 (E) 10% ZrO_2



شکل ۱۰: منحنی های چگالی توان و قطبش غشاهای ImPS خالص و اصلاح شده با ZrO_2

نتیجه گیری

ویژگی های تبادل آنیونی و عملکرد پیل سوختی پلی سولفون عاملدار شده ایمیدازولیوم (ImPS) با درج اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) به طور قابل توجهی افزایش یافت. نانو ذرات گنجانیده شده ZrO_2 باعث افزایش پایداری حرارتی، ظرفیت جذب مکانیکی و آب غشاها می شود. غشای ImPS خالص به دلیل جذب بیش از حد آب در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد از هم پاشید در حالی که همه غشاهای ImPS آغشته به ZrO_2 پایدار بودند. گنجاندن نانوفیلر باعث ایجاد بی نظمی ساختاری در غشای کامپوزیت شده و در نتیجه به حمل و نقل یون هیدروکسید کمک می کند. فعل و انفعالات قوی و م between اثر بین ZrO_2 و ImPS ظرفیت تبادل یونی، هدایت یونی و پایداری قلیایی را برای غشاهای ImPS / ZrO_2 ترجیح می دهد. مطالعات ریخت شناسی پراکندگی یکنواخت ذرات ZrO_2 در غشای کامپوزیت را تأیید کرد. مطالعه عملکرد سلول سوختی نشان دهنده استفاده امیدوار کننده از غشاها و مخلوط ImPS / ZrO_2 ، به ویژه غشا ImPS با ۱۰٪ ZrO_2 است. OCP و حداکثر چگالی توان کامپوزیت ۳۵٪ ZrO_2 / ۱۰٪ ImPS و ۳۹٪ بیشتر از ImPS خالص بود. بنابراین، مطالعه گزارش شده نوع جدیدی از AEM کامپوزیت را برای کاربرد بالقوه در سلولهای سوختی قلیایی شناسایی کرد. مطالعات کاربردی غشاهای کامپوزیتی توسعه یافته در مجموعه های سلول سوختی ساخته شده از کاتالیزورهای غیر نجیب و همچنین در سلول سوختی متانول مستقیم می تواند به عنوان مطالعه آینده کار انجام شود.