



Preparation of Sulfonated Polyarylene Ether Membranes Reinforced with Sulfonated Graphene Oxide as Proton Exchange Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells

Maryam Oroujzadeh* and Maryam Jalili Marand

Polymer Science Research Institute, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

* Corresponding author, Email: M.oujzadeh@ippi.ac.ir

(Received: 23 September 2025; Revised: 14 December 2025; Accepted: 15 December 2025; Available online: 12 January 2026)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: This study aimed to develop nanocomposite membranes based on sulfonated poly(arylene ether) (sPAE) and evaluate the effect of incorporating sulfonated graphene oxide (sGO) nanosheets on their physicochemical and electrochemical properties for fuel cell applications. The main focus was on the use of sulfonated graphene oxide (sGO) nanosheets as the reinforcing phase.

Materials and Methods: Nanocomposite membranes were prepared by introducing sGO nanoparticles into the sPAE matrix at three different weight percentages of (2, 4, and 6 wt%). The membranes were characterized in terms of ion exchange capacity, water uptake, thermal stability, proton conductivity, and single-cell fuel cell performance.

Results: The results indicated that the membrane containing 2 wt% sGO represented the optimal composition. This membrane exhibited an ion exchange capacity of 1.98 meq/g, reflecting its high proton transfer capability. It also demonstrated a water uptake of 31.8%, ensuring a favorable balance between hydrophilicity and structural integrity. Proton conductivity at 80 °C reached 0.268 S/cm. Furthermore, in single-cell fuel cell tests at 80 °C, the 2 wt% sGO membrane increased current density by 15% and power density by 30% compared to the pristine membrane.

Conclusion: Incorporating 2 wt% sGO into the sPAE membranes significantly enhanced ion exchange capacity, water uptake, and proton conductivity, leading to improved single-cell performance. These findings highlight the potential of sGO-modified sPAE membranes as promising candidates for fuel cell applications.

Keywords: Polymeric fuel cell, Proton exchange membrane, Sulfonated polyarylene ether, Sulfonated graphene oxide, Fuel cell membrane.

How to Cite: Oroujzadeh M, Jalili Marand M. Preparation of sulfonated polyarylene ether membranes reinforced with sulfonated graphene oxide as proton exchange membranes in polymer electrolyte fuel cells. J Adv Mater Eng. 2026;45(2):113–134. <https://doi.org/10.47176/jame.45.2.1153>

Copyright © 2026 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



تهیه غشاهای پلی آریلن اتری سولفون تقویت شده با گرافن اکساید سولفون جهت استفاده به عنوان غشای تبادل پروتونی در پیل های سوختی پلیمری

مریم اروج زاده*^{ib} و مریم جلیلی مرند^{ib}

پژوهشکده علوم پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: M.roujzadeh@ippi.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۴/۷/۱، بازنگری: ۱۴۰۴/۹/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۴/۹/۲۴، انتشار: ۱۴۰۴/۱۰/۲۲)

چکیده

مقدمه و اهداف: در این پژوهش، با هدف ارتقای عملکرد غشاهای پلیمری مورد استفاده در پیل های سوختی، غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه پلی آریلن اتر سولفون (sPAE) طراحی و بررسی شدند. تمرکز اصلی بر استفاده از نانوصفحات گرافن اکساید سولفون (sGO) به عنوان فاز تقویت کننده بود.

مواد و روش ها: برای تهیه غشاهای نانوصفحات sGO در سه درصد وزنی ۲، ۴ و ۶ به ماتریس پلیمری sPAE افزوده شدند. نمونه های تولید شده تحت آزمون های فیزیکوشیمیایی و الکتروشیمیایی شامل ظرفیت تبادل یونی، جذب آب، پایداری حرارتی، هدایت پروتونی و عملکرد تکسل پیل سوختی ارزیابی شدند.

یافته ها: نتایج نشان داد غشای نانوکامپوزیتی حاوی ۲ درصد وزنی sGO بهینه ترین ترکیب است. این غشا، ظرفیت تبادل یونی $1/98 \text{ meq/g}$ ، جذب آب $31/8\%$ و هدایت پروتونی $0/268 \text{ S/cm}$ در دمای 80°C را نشان داد. علاوه بر این، در آزمون عملکردی تکسل، افزایش 15% در چگالی جریان و 30% در چگالی توان نسبت به غشای مرجع مشاهده شد.

نتیجه گیری: بر اساس نتایج، افزودن ۲ درصد وزنی نانوصفحات sGO به غشاهای sPAE منجر به بهبود قابل توجه ویژگی های فیزیکی و الکتروشیمیایی شد. این غشاهای گزینه ای کارآمد برای استفاده در شرایط عملیاتی پیل های سوختی محسوب می شوند.

واژه های کلیدی: پیل سوختی پلیمری، غشای تبادل پروتونی، پلی آریلن اتر سولفون، گرافن اکساید سولفون، غشای پیل سوختی.



۱- مقدمه

پیل های سوختی پلیمری^۱، به عنوان یکی از فناوری های مورد توجه در تولید انرژی پاک در قرن بیست و یکم شناخته می شوند. این سیستم ها با تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی، بازده بالایی را ارائه می دهند و به دلیل تولید آلودگی صفر یا نزدیک به صفر، گزینه ای ایده آل برای جایگزینی سوخت های فسیلی در خودروهای الکتریکی، سیستم های تولید برق و دستگاه های قابل حمل محسوب می شوند. پیل های سوختی پلیمری به دلیل ویژگی هایی مانند عملکرد در دماهای نه چندان بالا (معمولاً بین ۶۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد)، راه اندازی سریع و طراحی سبک و فشرده، توجه گسترده ای را در صنایع مختلف و همچنین در تحقیقات علمی به خود جلب کرده اند. با این حال، چالش های متعددی از جمله هزینه بالا، دوام محدود در شرایط عملکردی سخت و نیاز به بهبود کارایی اجزای اصلی، توسعه گسترده این فناوری را محدود کرده است (۱).

در قلب پیل های سوختی پلیمری، غشاهای تبادل پروتونی قرار دارند که نقش حیاتی در عملکرد کلی سیستم ایفا می کنند. این غشاها وظیفه انتقال پروتون ها از آند به کاتد را بر عهده دارند؛ در حالی که همزمان به عنوان یک مانع فیزیکی عمل کرده و از اختلاط گازهای واکنش دهنده (هیدروژن و اکسیژن) جلوگیری می کنند. برای دستیابی به عملکرد بهینه، غشاهای تبادل پروتونی باید دارای مجموعه ای از ویژگی های کلیدی باشند: هدایت پروتونی بالا برای انتقال سریع و کارآمد پروتون ها، پایداری شیمیایی و مکانیکی در برابر شرایط عملکردی متنوع مانند تغییرات دما، رطوبت، پایداری حرارتی برای مقاومت در برابر دماهای عملکردی بالا و هزینه تولید کمتر که امکان استفاده در مقیاس صنعتی را فراهم کند. علاوه بر این، غشاها باید مقاومت الکتریکی پایینی داشته باشند تا افت ولتاژ در سیستم به حداقل برسد و بازده انرژی افزایش یابد (۲). در حال حاضر، غشاهای نفیونی به عنوان غشاهای استاندارد در پیل های سوختی پلیمری شناخته و استفاده می شوند. با این وجود، نفیون با محدودیت های قابل توجهی مواجه است که استفاده گسترده آن را به چالش

می کشد. هزینه بالای تولید که ناشی از فرآیندهای سنتزی پیچیده و مواد اولیه گران قیمت است، یکی از موانع اصلی تجاری سازی گسترده این غشاها است. علاوه بر این، نفیون در دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد ناپایدار می شود، زیرا گروه های سولفونیک اسیدی آن در رطوبت کم تخریب شده و هدایت پروتونی به شدت کاهش می یابد. این محدودیت به ویژه در کاربردهایی که نیاز به عملکرد در دماهای بالا یا شرایط خشک دارند، مشکل ساز است (۳-۵). این محدودیت ها پژوهشگران را به جستجوی مواد جایگزین با هزینه کمتر، پایداری بالاتر و درعین حال عملکرد قابل مقایسه سوق داده است.

پلی آریلن اتر های سولفون^۲ به دلیل ویژگی های برجسته ای مانند پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، مقاومت در برابر تخریب اکسایشی و امکان سنتز با هزینه کمتر نسبت به نفیون، به عنوان یکی از گزینه های جذاب برای غشاهای تبادل پروتونی مطرح شده اند. SPAE دارای ساختار زنجیره ای قوی و انعطاف پذیر است که می تواند با گروه های عاملی فعال مانند سولفونیک اسید اصلاح شود تا خواص تبادل یونی آن بهبود یابد (۶). در ادامه به بیان تعدادی از این پژوهش ها می پردازیم. در پژوهشی که توسط هان و همکاران (۷) انجام شد، تأثیر استفاده از گرافن اکساید^۳ و گرافن اکساید گرفت شده با پلی تری آزول سولفون^۴ به عنوان مواد تقویت کننده در غشاهای برپایه پلی اتر سولفون آروماتیک سولفون^۵، برای کاربرد در پیل های سوختی غشای تبادل پروتون مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش، گرافن اکساید از طریق اکسایش شیمیایی گرافیت تهیه شد و SPTA-GO نیز با استفاده از واکنش کلیک بین پلی تری آزول سولفون و گرافن اکساید دارای گروه آزید سنتز شد. نتایج نشان داد که حضور GO و به ویژه SPTA-GO در ساختار غشا، به دلیل ایجاد شبکه گسترده ای از پیوندهای هیدروژنی با ماتریس SPAES، موجب افزایش پایداری فیزیکی، شیمیایی و ابعادی غشاهای کامپوزیتی نسبت به غشا SPAES خالص می شود. علاوه بر این، غشا حاوی SPTA-GO به واسطه وجود گروه های اسیدی و بازی تقویت کننده، استحکام و چقرمگی مکانیکی بیشتری نشان داد. مهم تر آنکه، وجود

حدود ۵۵/۷٪ کاهش یافت که نشان دهنده بهبود چشمگیر پایداری ابعادی است. نتایج SAXS حاکی از آن بود که حضور GO حرکت زنجیره‌های پلیمری را تسهیل کرده و موجب تشکیل خوشه‌های یونی بزرگ‌تر و مسیرهای مؤثرتر انتقال پروتون می‌شود.

در این پژوهش، از یک روش دو مرحله‌ای برای سنتز sPAE استفاده شد که شامل پلیمریزاسیون اولیه برای تولید پلیمر پایه با جرم مولکولی بالا و سپس اتصال زنجیره‌های جانبی سولفونیک اسیدی به آن بود. این روش امکان کنترل دقیق‌تر بر توزیع گروه‌های سولفونیک اسیدی و خواص نهایی پلیمر را فراهم کرد. با این وجود، حتی با بهینه‌سازی پلیمر پایه، غشاهای sPAE خالص همچنان محدودیت‌هایی در هدایت پروتونی در مقایسه با نفیون دارند. برای غلبه بر این محدودیت، افزودن پرکننده‌های مناسب به ماتریس پلیمری به عنوان یک استراتژی مؤثر شناخته شده است. GO به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، از جمله سطح ویژه بسیار بالا، قابلیت اصلاح شیمیایی آسان و حضور گروه‌های اکسیژن‌دار (مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسید)، به عنوان یک پرکننده نانوی ایده‌آل برای غشاهای نانوکامپوزیتی مطرح است. با این حال، GO به تنهایی هدایت یونی محدودی دارد، زیرا گروه‌های اکسیژن‌دار آن به اندازه کافی اسیدی نیستند. برای رفع این مشکل، در این مطالعه گرافن اکساید با پروپان سولتون اصلاح شد تا گرافن اکساید سولفون^۷ تولید شود. گروه‌های سولفونیک اسیدی متصل شده به sGO، هدایت پروتونی را از طریق افزایش تعداد سایت‌های تبادل یونی بهبود می‌بخشند. در یکی از این مطالعات، غشاهای کامپوزیتی تبادل پروتون بر پایه گرافن اکساید عامل‌دار شده با آدنوزین تری فسفات^۸ سنتز شدند و در ماتریس پلی(آریلن اتر کتون سولفون) سولفون‌شده دارای گروه کربوکسیل^۹ مورد استفاده قرار گرفتند. غشاهای کامپوزیتی حاصل، رسانایی پروتون 5.0×10^{-3} S/cm در ۲۰ درجه سانتی‌گراد و 1.84×10^{-2} S/cm در ۹۰ درجه سانتی‌گراد داشتند که در غشای فاقد نانوصفحات، معادل 3.3×10^{-3} S/cm در ۲۰ درجه سانتی‌گراد و 1.0×10^{-2} S/cm در ۹۰ درجه سانتی‌گراد بود (۱۰-۱۲).

گروه‌های سولفونیک و تری‌آزول در SPTA-GO مسیرهای اضافی انتقال پروتون را فراهم کرده و منجر به افزایش چشمگیر رسانایی پروتونی این غشا نسبت به غشا SPAES خالص و حتی غشا تجاری Nafion 212 شد. به همین دلیل، بیشینه توان خروجی پیل سوختی مبتنی بر غشا SPAES/SPTA-GO به مقدار 1.58 W/cm^2 رسیده است که بالاتر از مقدار به دست آمده از Nafion 212 1.33 W/cm^2 است. در پژوهش دیگری که توسط میائو و همکاران (۸) انجام شد، در گرافن اکساید کاملاً سولفون‌شده^۶ با روشی کنترل شده سنتز و در غشاهای پلیمری بر پایه SPES به عنوان افزودنی به کار گرفته شد تا اثر آن بر ریزساختار و ویژگی‌های غشاء بررسی شود. هدف اصلی مطالعه، بهبود رسانایی پروتون، افزایش مقاومت مکانیکی و حرارتی و کاهش نفوذپذیری متانول از طریق اصلاح ریزساختار غشاء با استفاده از نانوافزودنی‌های سولفون بود. نتایج نشان داد که افزودن FGO موجب افزایش اندازه خوشه‌های یونی، ایجاد جدایش فازی مؤثر و تشکیل کانال‌های پیوسته انتقال پروتون می‌شود. این تغییرات ریزساختاری باعث افزایش جذب آب و بهبود قابل توجه رسانایی پروتون شدند. همچنین، حضور مقدار بهینه ۵ درصد FGO ساختار غشاء را متراکم‌تر کرده و بهبود استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر نفوذ متانول را در پی داشت. غشای حاوی ۵ درصد FGO از نظر عملکردی بر SPES خالص و همچنین غشای تجاری Nafion 117 نیز برتری نشان داد. در پژوهش دیگری که توسط چن و همکاران (۹) انجام شد، مجموعه‌ای از غشاهای کامپوزیتی بر پایه SPAES و GO تهیه و به عنوان غشاهای تبادل پروتون مورد ارزیابی قرار گرفت. هدف از این کار، بررسی نقش GO به عنوان افزودنی تقویت کننده برای بهبود همزمان رسانایی پروتون و پایداری ابعادی غشا بود. یافته‌ها نشان داد که وارد کردن GO در ماتریس SPAES موجب کاهش قابل توجه تورم غشا و درعین حال افزایش رسانایی پروتون می‌شود؛ به طوری که رسانایی غشای SPAES-GO-3% به مقدار $1.86/1.83 \times 10^{-2}$ S/cm در 120°C و رطوبت ۱۰۰٪ رسید. همچنین نسبت تورم غشای SPAES-GO-2% در دمای 90°C

مخلوط آب و یخ قرار داده شد و دما به مدت ۳۰ دقیقه بین ۵-۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شد. سپس ۷/۵ گرم پرمنگنات پتاسیم به آرامی و در طول زمان یک ساعت به مخلوط که به شدت هم زده می شد اضافه شد و رنگ مخلوط از خاکستری تیره به قهوه ای مایل به سبز تغییر کرد. مخلوط در همان دما به مدت سه ساعت به هم زده شد. پس از آن دما به ۳۵ درجه سانتی گراد افزایش یافت و ۱۱۵ میلی لیتر آب دیونیزه به آرامی به مخلوط اضافه شد. در مرحله افزودن آب، واکنش گرمازا بوده و دما به صورت خود به خودی تا حدود 90°C - 85°C افزایش یافت. به منظور تکمیل فرآیند اکسیداسیون و باز شدن کامل لایه های گرافیت، دما به صورت کنترل شده تا 98°C افزایش داده شد و ۱۵ دقیقه در این دما نگه داشته شد و در انتها با افزودن ۳۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه و ۲۵ میلی لیتر H_2O_2 ۳٪ در دمای محیط، واکنش خاتمه یافت. مخلوط به دست آمده که به رنگ زرد درآمده بود، چندین بار با محلول ۱٪ هیدروکلریک اسید و آب دیونیزه شستشو داده شد تا واکنشگرهای اضافی باقی مانده خنثی شوند. گرافن اکساید تهیه شده در انتها در آون خلا و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شب خشک شد و پودر قهوه ای رنگ حاصل برای انجام مرحله اصلاح در ظرف دربسته نگهداری شد.

۲-۱-۲- اصلاح گرافن اکساید و تهیه گرافن اکساید سولفون (sGO)

برای افزایش آب دوستی و هدایت یونی گرافن اکساید، فرآیند اصلاح شیمیایی با پروپان سولتون انجام شد تا sGO تولید شود: مقدار ۲ گرم از گرافن اکساید سنتز شده به همراه ۳۵ میلی لیتر تولوئن به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به مبرد و ورودی نیتروژن اضافه شد و تا دمای ۸۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد، سپس ۲/۵ میلی لیتر پروپان سولتون به آرامی به مخلوط اضافه شد و دما به ۱۱۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت. واکنش به مدت یک شب در این دما ادامه پیدا کرد. در انتها رسوب به دست آمده فیلتر شد و چندین بار با آب و اتانول برای خارج کردن واکنشگر اضافی شستشو شد. گرافن اکساید اصلاح شده با گروه های

هدف اصلی این پژوهش، توسعه غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه sPAE با افزودن sGO در درصدهای وزنی مختلف (۲، ۴ و ۶ درصد) بود تا خواص غشا برای کاربرد در پیل های سوختی پلیمری بهینه شوند. برای دستیابی به این هدف، اثرات افزودن sGO بر ساختار شیمیایی، مورفولوژی و خواص عملکردی غشاهای تهیه شده با استفاده از تکنیک های طیف سنجی مادون قرمز^{۱۰}، میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۱}، پراش انرژی اشعه ایکس^{۱۲} و اندازه گیری هدایت پروتونی مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، عملکرد غشاها در شرایط واقعی پیل سوختی با استفاده از مجموعه های غشا-الکترو^{۱۳} ساخته شده ارزیابی شد تا قابلیت کاربرد عملی آن ها نیز تأیید شود.

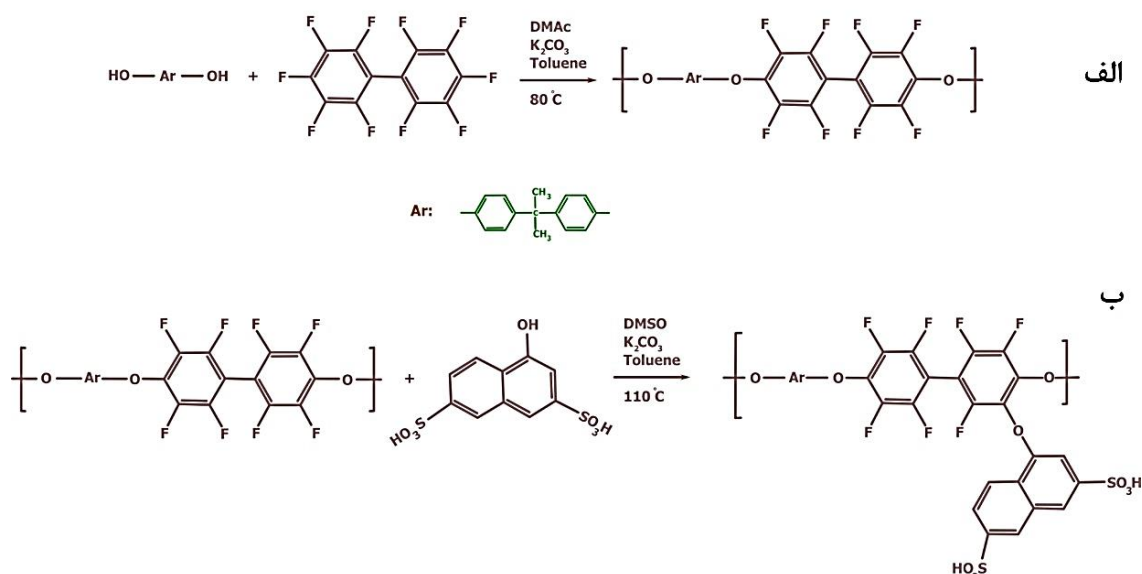
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

۴،۴' - (هگزا فلئورو ایزوپروپیلیدین) بیس فنول، تهیه شده از سیگما آلد ریچ که به عنوان دی ال در واکنش پلیمریزاسیون مورد استفاده قرار گرفت. دکا فلئورو بای فنیل^{۱۴}، تهیه شده از سیگما آلد ریچ در واکنش جانشینی هسته دوستی آروماتیک به عنوان دی هالید مورد استفاده قرار گرفت. نمک ۱- نفتول-۳ و ۶-دی سولفونیک اسید دی سدیم، تهیه شده از سیگما آلد ریچ به عنوان گروه جانبی سولفون مورد استفاده قرار گرفت. پودر گرافیت، نیترات سدیم، پتاسیم پرمنگنات، سدیم هیدرید، پروپان سولتون، دی متیل استامید، تولوئن، دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرمامید، اسید سولفوریک غلیظ، آب اکسیژنه ۳۵٪ و هیدروکلریک اسید همگی از سیگما آلد ریچ تهیه شد و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۱-۱- سنتز گرافن اکساید (GO)

گرافن اکساید به کمک روش هامرز اصلاح شده^{۱۵} با استفاده از مراجع به شکل زیر سنتز شد (۱۳): ابتدا ۲/۵ گرم پودر گرافیت به همراه ۱/۲۵ گرم نیترات سدیم و ۵۷/۵ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ در یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری ریخته شد. بالن در



شکل ۱- سنتز پلی آریلن اتر پایه (الف) و سولفونیه (ب).

سولفونیک اسیدی (sGO)، در آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲- تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی

sPAE به وسیله واکنش تراکمی میان ۴,۴'-(هگزافلوئورو ایزوپروپیلیدین) بیس فنول و دکا فلوئورو بای فنیل (DFB)، در حضور باز ضعیف به روشی که پیشتر گزارش شده سنتز شد (۱۴)، برای رساندن ظرفیت تبادل یونی پلیمر پایه سنتز شده به ۱/۹ میلی اکی والان بر گرم از روش اتصال گروه جانبی ۱-نفтол-۳-دی سولفونیک اسیدی که حاوی دو گروه سولفونیک اسیدی روی یک ساختار نفتالنی بود استفاده شد (شکل ۱). در ادامه به عنوان نمونه، شرایط سنتز پلیمر پایه و سولفوناسیون آن ارائه می شود.

در یک بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به ورودی نیتروژن، کندانسور و تله دین-استارک، مخلوطی از ۱/۳۷۲۴ گرم (۴ میلی مول) ۴,۴'-(هگزافلوئورو ایزوپروپیلیدین) دی فنول و ۰/۶۷۶۹ گرم (۴/۸ میلی مول) کربنات پتاسیم اضافه شد. سپس ۱۴ میلی لیتر DMAc به عنوان حلال و ۷ میلی لیتر تولوئن به عنوان عامل آنتی تروپ کننده افزوده شد. مخلوط در دمای ۱۱۰ درجه

سانتی گراد و تحت جریان نیتروژن به مدت چهار ساعت هم زده شد تا تمامی تولوئن و آب از محیط واکنش خارج شوند. پس از آن، حرارت قطع و مخلوط تا دمای ۵۰ درجه سانتی گراد سرد شد. بعد از خنک شدن، ۰/۳۸۳۷ گرم (۴/۱ میلی مول) دکا فلوئورو بای فنیل به ظرف واکنش اضافه شد و واکنش به مدت سه ساعت در همین دما ادامه یافت. سپس دما به ۸۰ درجه سانتی گراد افزایش داده شد و مخلوط به مدت ۱۲ ساعت دیگر در این دما رفلکس شد تا محلولی با ویسکوزیته بالا حاصل شود. پس از سرد شدن مخلوط تا دمای محیط، به آرامی درون آب دیونیزه ریخته شد تا پلیمر رسوب کند. محصول واکنش چند ساعت در آب دیونیزه در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد نگهداری شد تا ناخالصی ها کاملاً حذف شوند؛ سپس پلیمر در آون و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شب خشک شد.

جهت اتصال گروه های جانبی سولفونیه به زنجیر sPAE در یک بالن سه دهانه مجهز به تله دین-استارک، ورودی نیتروژن و کندانسور، ۰/۵ گرم از پلیمر سنتز شده در ۳ میلی لیتر DMAc خشک شده در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد حل شد. پس از حل کامل پلیمر، ۰/۴۲۴۸ گرم ۱-نفтол-۳,۶-دی سولفونیک اسید دی سدیم که قبلاً در ۲/۵ میلی لیتر DMSO حل شده بود، طی ۳۰

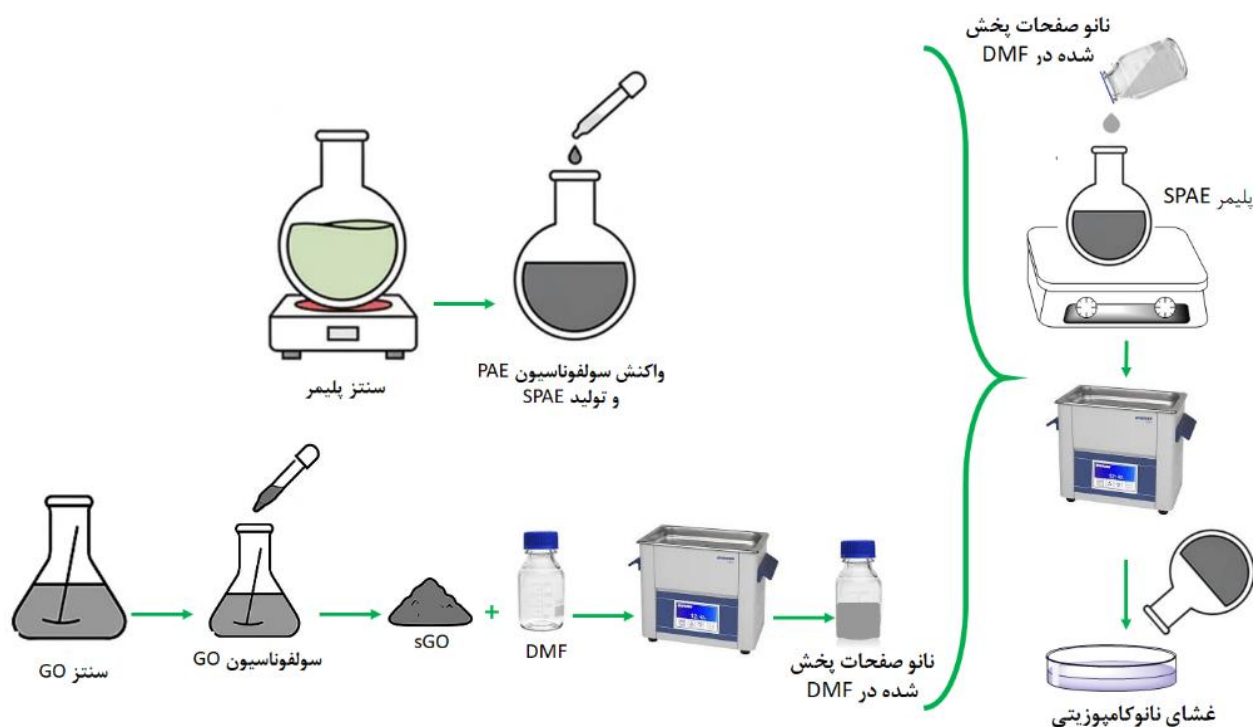
دقیقه و به صورت قطره قطره و تحت هم زدن به محلول افزوده شد. سپس ۶ میلی لیتر تولوئن و ۰/۱۳۲ گرم K_2CO_3 وارد ظرف واکنش شدند. مخلوط واکنش در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد و تحت جریان نیتروژن، به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شد. پس از پایان واکنش، سیستم خنک شده و در مقدار زیادی آب دیونیزه ریخته شد. سپس مخلوط حداقل ۱۲ ساعت در آب دیونیزه هم زده شد تا نمک ها و ناخالصی ها کاملاً جدا شوند و در نهایت محصول در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

غشاهای نانوکامپوزیتی با استفاده از این پلیمر سنتز شده و sGO به عنوان پرکننده تهیه شدند. به منظور ساخت نانوکامپوزیت های SPAE تقویت شده با گرافن اکساید سولفون (sGO) در سه درصد وزنی متفاوت (۲، ۴ و ۶ درصد)، ابتدا مقادیر دقیق و پلیمر سولفون، sGO و حلال برای هر درصد وزنی محاسبه و توزین شد (به این ترتیب که برای نمونه ۰/۲، ۰/۲ گرم sGO، ۱ گرم پلیمر سولفون و ۸/۹۸ گرم حلال DMF، برای نمونه ۰/۴، ۰/۴ گرم sGO، ۱ گرم پلیمر سولفون و ۸/۹۶ گرم حلال DMF و برای نمونه ۰/۶، ۰/۶ گرم sGO، ۱ گرم پلیمر سولفون و ۸/۹۴ گرم حلال DMF استفاده شد). سپس در مرحله اول، sGO در حلال دی متیل فرماید (DMF) با غلظت مناسب با استفاده از حمام اولتراسونیک به مدت سه ساعت پخش شد تا از توزیع یکنواخت نانوصفحات در حلال اطمینان حاصل شود. در مرحله بعد، مقدار ذکر شده پلیمر SPAE برای هر نمونه به سوسپانسیون sGO/DMF افزوده شد و مخلوط تحت هم زدن مغناطیسی و حرارت ملایم ۶۰ °C قرار گرفت تا SPAE به طور کامل حل شود و یک محلول همگن به دست آید. پس از انحلال کامل پلیمر، محلول های نانوکامپوزیتی برای بهبود بیشتر پراکندگی sGO در ماتریس پلیمری و جلوگیری از تجمع نانوصفحات، مجدداً به مدت دو ساعت دیگر در حمام اولتراسونیک قرار گرفتند. در نهایت، محلول های نانوکامپوزیتی حاصل به طور یکنواخت داخل پتری دیش های شیشه ای تمیز ریخته شدند و اجازه داده شد تا حلال DMF به آرامی در دمای اتاق تبخیر شود. پس از اطمینان از خشک شدن کامل فیلم های نانوکامپوزیتی، آن ها با

استفاده از آب مقطر به آرامی از صفحه شیشه ای جدا شده و برای اطمینان از خروج کامل حلال به مدت یک شب در آون خلا در دمای ۷۰ °C خشک شدند. غشاهای حاصل ضخامتی در حدود ۵۰ میکرومتر داشتند، طرحواره مراحل تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی در شکل (۲) نشان داده شده است. پس از تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی (sPAE/sGO) با درصدهای وزنی ۲، ۴ و ۶ درصد sGO هر یک از غشاها به طور جداگانه درون بشر حاوی محلول ۱ مولار سولفوریک اسید قرار داده شدند تا تمامی گروه های سولفون موجود در ساختار پلیمری به فرم اسیدی تبدیل شوند. فرآیند غوطه وری به مدت یک شبانه روز (حداقل ۲۴ ساعت) در دمای اتاق به طول انجامید. پس از این مدت، غشاها از محلول اسید خارج شده و به منظور حذف کامل اسید اضافی، چندین بار با مقدار زیادی آب دیونیزه شستشو داده شدند و برای اطمینان از خروج کامل اسید، pH آب شستشو مورد بررسی قرار گرفت تا به pH آب دیونیزه اولیه نزدیک شود. در نهایت، غشاهای شسته شده درون آون خلا با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند.

۲-۳- ساخت مجموعه غشا الکتروود و سوار کردن تک سل پیل سوختی

پس از تعیین غشای بهینه، فرایند ساخت مجموعه غشا-الکتروود با استفاده از روش پرس داغ انجام شد. در این مرحله، الکترودهای تجاری آند و کاتد با بارگذاری یکسان ۰/۴ mgPt/cm² استفاده شدند. عملیات پرس داغ در دمای ۱۵۰ °C، به مدت سه دقیقه و تحت فشار ۵ kgf انجام شد تا چسبندگی کامل میان غشا و لایه های کاتالیستی حاصل شود. پیش از مونتاژ تک سل، صفحات گرافیتی و آب بندهای تفلونی کاملاً با آب دیونیزه و سپس اتانول شستشو داده شدند و در نهایت با جریان گاز نیتروژن خشک شدند. جهت سوار کردن سل، ابتدا آب بندهای تفلونی روی صفحات گرافیتی قرار گرفتند و MEA آماده شده در مرکز آن ها جایگذاری شد. در ادامه، صفحات آندی و کاتدی بر روی آن تنظیم شده و پیچ های سل در چند مرحله و به صورت ضربدری



شکل ۲- طرحواره سنتز پلیمر و نانوصفحات گرافن اکساید سولفونته و ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی مربوطه.

۲-۴- تجهیزات و شرایط آزمون

برای شناسایی و تأیید ساختار شیمیایی پلیمر و نانوصفحات sGO، از طیفسنجی FT-IR با دستگاه PerkinElmer Spectrum 100 استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و داده‌های پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) با دستگاه VEGA TESCAN تهیه شدند تا مورفولوژی سطح غشاها و توزیع عناصر در آن‌ها بررسی شود. ظرفیت تبادل یونی پلی آریلن اتر سولفونته تهیه شده به روش تیتراسیون اندازه‌گیری شد. به این منظور میزان ۰/۰۶ گرم از هر نمونه به مدت ۲۴ ساعت درون محلول NaCl به غلظت ۲ M غوطه‌ور شد. به این ترتیب همه یون‌های H^+ با یون‌های Na^+ جایگزین شدند. در مرحله بعد یون‌های H^+ آزاد شده در محلول به وسیله محلول NaOH به غلظت ۴ mM تیتر شدند. از فنول فتالین به عنوان شناساگر استفاده شد. برای هر نمونه حداقل سه بار اندازه‌گیری انجام شد. در نهایت از معادله ۱ برای محاسبه میزان IEC استفاده شد (۱۵):

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{\text{weight of dry sample}} \quad (1)$$

تا رسیدن به گشتاور ۷ Nm سفت شدند تا از یکنواختی فشار وارد بر مجموعه اطمینان حاصل شود. پس از بستن کامل سل، جهت اطمینان از نبود اتصال کوتاه بین مجموعه‌های آندی و کاتدی، اندازه‌گیری با مولتی‌متر انجام شد. در ادامه، مرحله فعال‌سازی سل صورت گرفت که بخش ضروری آماده‌سازی برای انجام آزمون عملکردی پیل سوختی است. این مرحله با هدف مرطوب سازی کامل غشا، فعال‌سازی مسیرهای پروتونی و تثبیت عملکرد الکتروشیمیایی انجام می‌شود و تأثیر مستقیمی بر دستیابی به بیشینه توان خروجی و تکرار پذیری نتایج دارد. زمان لازم برای این فرایند بسته به نوع غشا متفاوت است و می‌تواند از چند ساعت تا چند روز به طول انجامد. در این پروژه، یک روز فعال‌سازی، پایداری مناسب و نتایج قابل اعتماد را فراهم کرد. فعال‌سازی در دمای آزمون انجام شد. در این مرحله دو ولتاژ ثابت ۵۵۰ mV و ۳۰۰ mV به صورت سیکل‌های ۳۰ دقیقه‌ای اعمال شد و این روند تا زمان ثابت شدن جریان و متوقف شدن روند افزایش آن با زمان ادامه یافت.

مرطوب هستند.

به منظور تعیین هدایت پروتونی (PC) غشاهای نانوکامپوزیتی پلی آریلن اتر سولفون/گرافن اکساید سولفون در راستای طولی، از طیف سنجی امپدانس در یک سلول چهار-پروبی ساخته شده در آزمایشگاه و دستگاه Autolab PGSTAT 30 استفاده شد. در سلول چهار پروبی، غشا به صورت نواری بین چهار الکترود پلاتینی هم راستا قرار می گیرد؛ به طوری که دو الکترود بیرونی برای اعمال سیگنال AC و دو الکترود داخلی صرفاً برای اندازه گیری اختلاف پتانسیل استفاده می شوند. این آرایش امکان اندازه گیری دقیق مقاومت غشا را بدون تأثیر مقاومت تماس الکترود-غشا فراهم می کند (شکل ۳). بدین منظور، نمونه های غشایی با درصدهای وزنی ۲، ۴ و ۶ درصد و نمونه فاقد نانوصفحات sGO پس از غوطه وری کامل در آب دیونیزه، در سلول چهار-پروبی قرار گرفته و سپس، سلول به ترتیب در دماهای ۳۰، ۵۰ و ۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت و پس از رسیدن به تعادل دمایی، آزمون امپدانس با دامنه ولتاژ AC ۵۰ میلی آمپر در محدوده فرکانسی ۱ هرتز تا ۱۰^۶ هرتز انجام شد. مقاومت غشا از نقطه برخورد منحنی امپدانس با محور افقی در ناحیه فرکانس های بالا (حداقل مقدار مؤلفه موهومی) استخراج شده که متناظر با مقاومت اهمی کل سیستم و غالباً مقاومت خود غشا است و هدایت پروتونی (σ) با استفاده از این مقدار و به کمک رابطه (۴) محاسبه شد. این فرآیند حداقل سه بار برای هر درصد وزنی sGO و در هر سه دما تکرار گردید و نتایج هدایت پروتونی گزارش شد (۱۶).

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (4)$$

که در آن σ هدایت پروتونی غشا، L فاصله بین الکترودها، R مقاومت الکتریکی غشا و A مساحت مقطع عرضی غشا است.

برای انجام آزمون آنالیز گرماوزن سنجی^{۱۶} و به منظور بررسی مقاومت حرارتی نمونه های نانوکامپوزیتی و مقایسه آن ها با نمونه پلیمری مرجع نمونه ها در مجاورت هوا و با نرخ ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه از دمای محیط تا ۷۰۰ °C مورد حرارت دهی قرار گرفتند و کاهش وزن آن ها ثبت شد. در نهایت برای بررسی

که در آن V_{NaOH} و M_{NaOH} به ترتیب حجم و غلظت محلول NaOH است.

برای اندازه گیری جذب آب از پلیمر سولفون سنتز شده به روش قالب گیری یک نمونه غشا ساخته شد، نمونه غشایی در ابتدا درون آن خلا کاملاً خشک شده و توزین شد. این وزن به عنوان وزن خشک نمونه یادداشت شد. سپس نمونه برای مدت زمان معلومی درون آب دیونیزه غوطه ور شد و در فاصله های زمانی مشخصی وزن شد تا میزان جذب آب آن محاسبه شود. نتایج آزمون جذب آب پس از ۲۴ ساعت غوطه ور شدن در آب گزارش شد. برای به دست آوردن مقادیر جذب آب از معادله (۲) استفاده شد (۱۴):

$$\text{water absorption (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

که در آن W_w و W_d به ترتیب وزن نمونه در حالت خشک و در حالت تر هستند.

به منظور ارزیابی پایداری ابعادی غشاهای نانوکامپوزیتی (PAES/sGO) با درصدهای وزنی ۲، ۴ و ۶ درصد sGO و غشای فاقد نانوصفحات، آزمون بررسی میزان تورم پس از غوطه وری در آب انجام شد. برای این منظور، نمونه ای با ابعاد مشخص از هر نوع غشا تهیه و پیش از آزمون کاملاً در آن خلا خشک شد سپس ضخامت اولیه هر قطعه در سه نقطه مختلف با استفاده از میکرومتر دقیق اندازه گیری و میانگین آن ثبت شد. سپس، هر یک از نمونه ها به طور جداگانه در ظرف حاوی آب دیونیزه در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور شدند. پس از گذشت این مدت زمان، نمونه ها از آب خارج شده و سطح آن ها با دقت و بدون اعمال فشار با استفاده از کاغذ صافی خشک شد. بلافاصله پس از خشک کردن سطحی، ضخامت نهایی هر نمونه مجدداً در همان نقاط اولیه اندازه گیری و میانگین آن محاسبه شد. در نهایت، درصد تغییر ضخامت هر نمونه با استفاده از فرمول زیر محاسبه و نتایج برای هر از غشاها گزارش شد (۱۴).

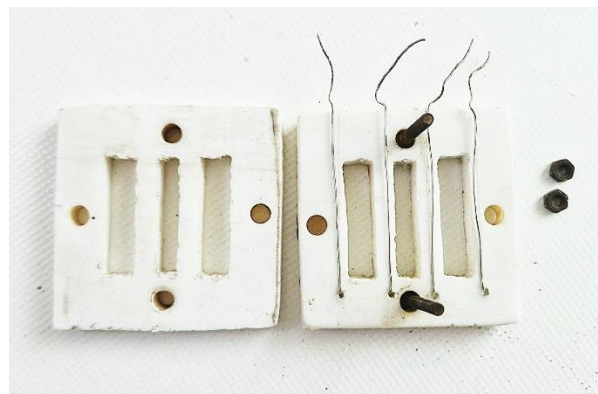
$$\text{Swelling Ratio} = \frac{T_w - T_d}{T_d} \times 100 \quad (3)$$

که در آن T_d و T_w به ترتیب ضخامت غشا در حالت خشک و

ناحیه 3411 cm^{-1} ایجاد کرده اند. پیک‌های مشاهده شده در 1722 cm^{-1} و 1620 cm^{-1} نیز به ترتیب مربوط به گروه‌های کربونیل و پیوندهای دو گانه کربن-کربن در ساختار گرافن اکساید هستند. همچنین پیک کششی مربوط به پیوند کربن-اکسیژن نیز در ناحیه 1050 cm^{-1} ظاهر شده است. با انجام واکنش اصلاح و وارد کردن گروه‌های سولفونیک اسیدی به ساختار گرافن اکساید برخی از گروه‌های OH با پروپان سولتون وارد واکنش شده و به جای هیدروژن گروه‌های پروپان سولفونیک اسیدی جایگزین می‌شود. همان‌طور که در طیف FT-IR گرافن اکساید اصلاح شده در شکل (۴) نشان داده شده است، شدت پیک مربوط به گروه‌های OH به مراتب کمتر شده و یک پیک در ناحیه 1204 cm^{-1} اضافه شده است که مربوط به گروه‌های سولفونیک اسیدی است. پیک‌های مربوط به گروه‌های کربونیل و پیوندهای دو گانه کربن-کربن همچنان به ترتیب در نواحی 1734 cm^{-1} و 1571 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

۳-۲- مورفولوژی گرافن اکساید و گرافن اکساید سولفون

مورفولوژی پودر گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح شده در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هر دو حالت ساختار صفحه‌ای آن‌ها مشخص است. بررسی تصویر SEM گرافن اکساید اصلاح شده نشان می‌دهد جنس سطح نسبت به گرافن اکساید کاملاً تغییر کرده است که نشان از اصلاح صفحات گرافیتی دارد. جهت تأیید این مشاهده داده‌های EDX مربوط به عناصر اکسیژن، کربن و گوگرد در هر دو نمونه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج این بررسی در جدول (۱) گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد اتم‌های اکسیژن در ساختار گرافن اکساید پس از انجام اکسیداسیون به $44/3\%$ رسیده است. پس از انجام اصلاح با پروپان سولتون درصد اتم‌های اکسیژن به $22/7\%$ کاهش یافت و علاوه بر آن به مقدار $2/7\%$ اتم گوگرد نیز روی سطح ذرات گرافن اکساید سولفون مشاهده شد که نشان‌دهنده اصلاح موفق صفحات گرافن اکساید است. شکل (۵)



شکل ۳- سلول چهار-پروبی مورد استفاده جهت اندازه‌گیری هدایت پروتونی غشا.

کارایی غشاهای ساخته شده در تکسل پیل سوختی، غشاها در دو دمای 70°C و 80°C درجه سانتی‌گراد مورد آزمون قرار گرفتند تا تأثیر دما بر کارایی سل مورد بررسی قرار گیرد. در طول این آزمایش‌ها، نرخ جریان گازهای واکنش‌دهنده، یعنی هیدروژن و اکسیژن، در 300 mL بر دقیقه تنظیم شد تا اطمینان حاصل شود که میزان سوخت و اکسنده کافی برای انجام واکنش الکتروشیمیایی در دسترس است. همه آزمایش‌ها در محیطی با رطوبت نسبی 100% صورت گرفت و فشار سیستم نیز بر روی 2 atm تنظیم شد.

۳- نتایج و بحث

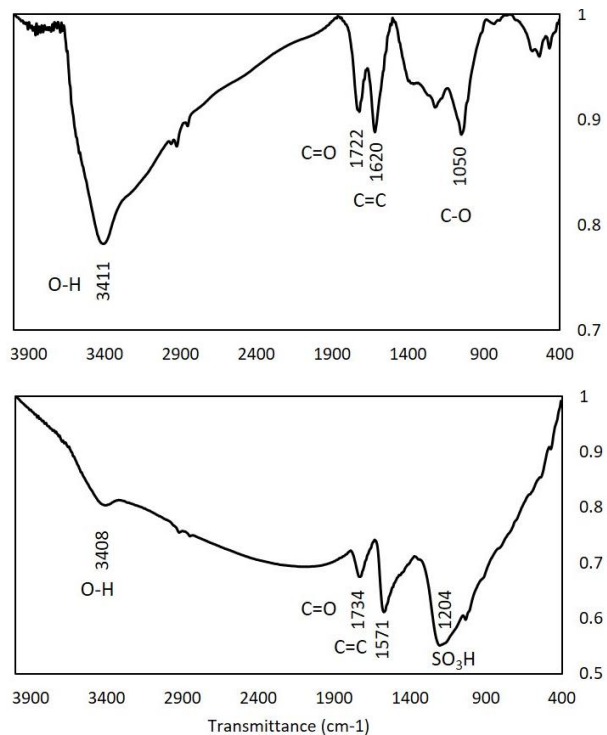
۳-۱- سنتز گرافن اکساید و اصلاح آن

در این پژوهش، ابتدا پلیمر پایه غیرسولفون سنتز شد و سپس از واکنش جانشینی هسته‌دوستی آروماتیک برای اتصال گروه‌های سولفونیک اسیدی به زنجیره پلیمری استفاده شد (۱۴). برای سنتز و اصلاح گرافن اکساید، در مرحله اول با استفاده از پودر گرافیت و واکنشگرهای اکسنده گرافن اکساید سنتز شد. در این مرحله با نشستن انواع متعددی از گروه‌های اکسیژن‌دار روی صفحات گرافیت، این صفحات از هم دورتر می‌شوند. همان‌طور که در شکل (۱) و در طیف FT-IR گرافن اکساید سنتز شده مشاهده می‌شود، گروه‌های OH وارد شده روی صفحات پیک شدیدی در

جدول ۱- میزان عناصر کربن، اکسیژن و گوگرد در گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح شده

نمونه	کربن (wt%)	اکسیژن (wt%)	گوگرد (wt%)
گرافن اکساید	۵۵/۷	۴۴/۳	-
گرافن اکساید سولفونو	۷۴/۶	۲۲/۷	۲/۷

آب غشاها داشته است. داده‌های حاصل از این بررسی‌ها به صورت تفصیلی در جدول (۲) ارائه شده است که امکان مقایسه دقیق بین نمونه‌های حاوی درصد‌های متفاوت sGO و غشای فاقد این نانوصفحات را فراهم می‌سازد. ظرفیت تبادل یونی که به عنوان یک شاخص مهم برای سنجش توانایی غشا در انتقال و حمل یون‌های پروتون در نظر گرفته می‌شود، با افزایش تدریجی میزان sGO افزوده شده به ماتریس پلیمری، یک روند صعودی و پیوسته را نشان می‌دهد. مقدار IEC از ۱/۹۰ میلی‌اکی‌والان بر گرم در نمونه پایه که فاقد نانوصفحات sGO بود، به مقادیر ۱/۹۸، ۲/۰۲ و در نهایت به ۲/۰۹ میلی‌اکی‌والان بر گرم در نمونه‌های حاوی ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی sGO افزایش یافت. این افزایش قابل توجه در ظرفیت تبادل یونی را می‌توان به حضور تعداد بیشتری از گروه‌های عاملی اسیدی، به ویژه گروه‌های سولفونیک اسیدی که به سطح نانوصفحات گرافن اکساید سولفونو متصل شده‌اند، نسبت داد. از سوی دیگر، با افزودن نانوصفحات sGO به ماتریس پلیمری، افزایش IEC را نمی‌توان تنها ناشی از حضور گروه‌های سولفونیک اسیدی روی سطح نانوصفحات دانست، بلکه چندین عامل ساختاری و فیزیکی ناشی از توزیع این نانوصفحات نیز در افزایش IEC می‌تواند نقش ایفا کنند. در درجه اول، حضور صفحات sGO در مقیاس نانو موجب افزایش قطبیت محلی و ایجاد نواحی با قابلیت جذب آب بالاتر در سراسر شبکه پلیمری می‌شود؛ این نواحی غنی از آب، به تشکیل مسیرهای پیوسته آب دوست کمک می‌کنند که در انتقال مؤثر پروتون و در نتیجه در افزایش ظرفیت تبادل یونی نقش دارند. از سوی دیگر، حضور نانوصفحات دو بعدی sGO باعث افزایش حجم آزاد در ساختار پلیمر می‌شود. این افزایش حجم آزاد سبب



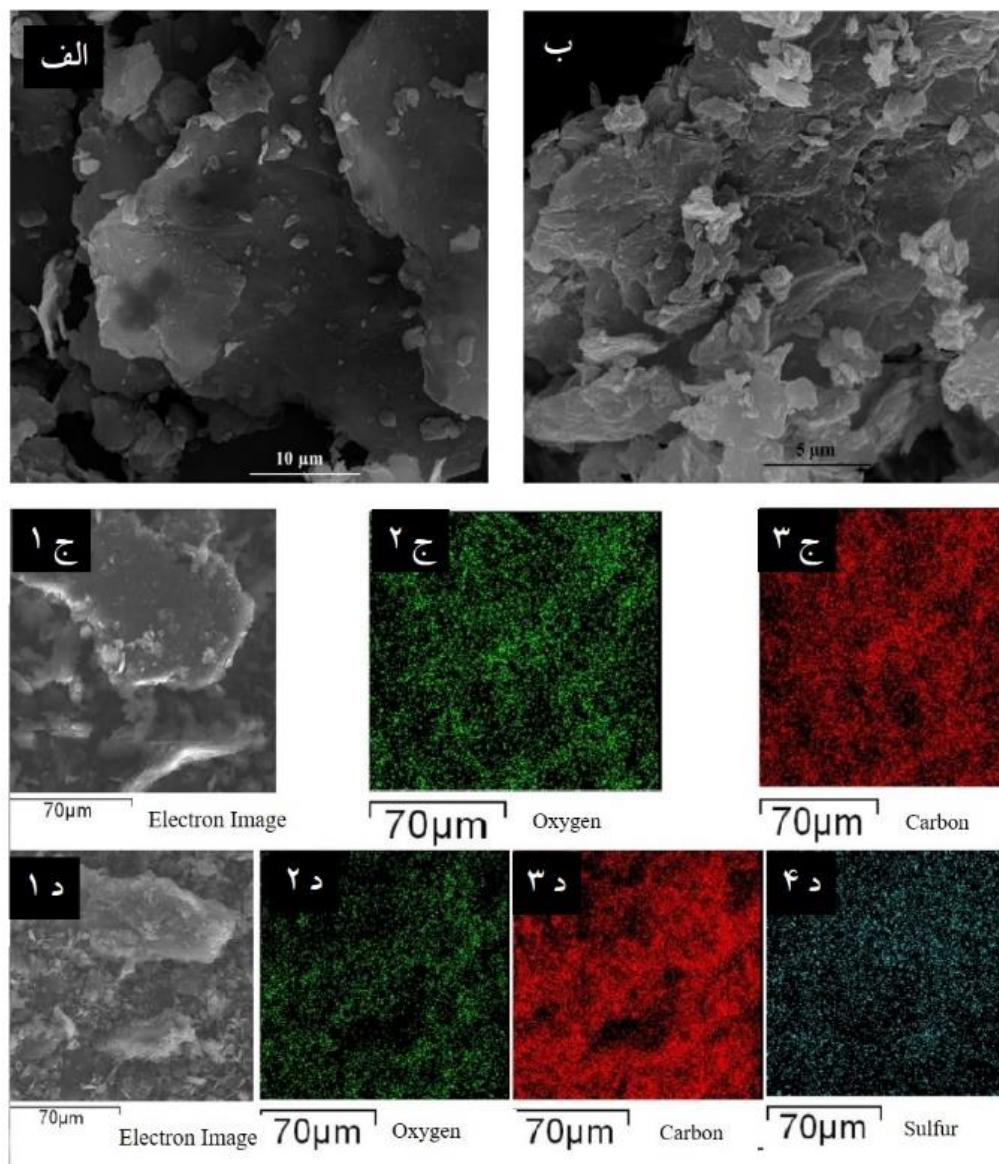
شکل ۴- طیف FT-IR گرافن اکساید (بالا) و گرافن اکساید سولفونو (پایین).

همچنین پخش عناصر اکسیژن، کربن و گوگرد را روی صفحات گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح شده نشان می‌دهد.

۳-۳- ظرفیت تبادل یونی، جذب آب و پایداری ابعادی غشاهای نانوکامپوزیتی

با هدف بهبود عملکرد غشای تبادل پروتونی تهیه شده از پلیمر سنتز شده، نانوصفحات گرافن اکساید سولفونو (sGO) با درصد‌های وزنی متفاوت (۲، ۴ و ۶ درصد) به پلیمر اضافه شد و غشاهای مربوطه ساخته شدند و مورد بررسی قرار گرفتند. تأثیر sGO بر سه پارامتر اساسی و تعیین کننده در عملکرد غشا شامل ظرفیت تبادل یونی^{۱۷}، میزان جذب آب^{۱۸} و پایداری ابعادی یا نسبت تورم^{۱۹} مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی داده‌های به دست آمده نشان داد که حضور نانوصفحات sGO به عنوان یک فاز پراکنده در ساختار پلیمری غشا، اثرات مثبتی را بر بهبود ظرفیت تبادل یونی و میزان جذب



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از گرافن اکساید (الف) و گرافن اکساید سولفونونه (ب).
پخش عناصر کربن، اکسیژن و گوگرد در گرافن اکساید (ج۱-ج۳) و گرافن اکساید سولفونونه (د۱-د۳).

جدول ۲- ظرفیت تبادل یونی، جذب آب و پایداری ابعادی نمونه‌های ساخته‌شده

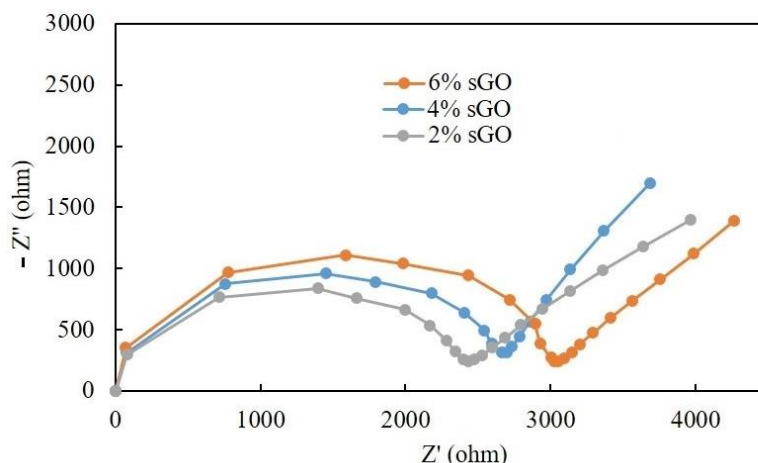
حاوی گرافن اکساید سولفونونه در مقایسه با نمونه بدون نانوصفحات			
نمونه	ظرفیت تبادل یونی (meq/g)	جذب آب (%)	پایداری ابعادی (%)
Dec-12	۱/۹۰	۲۷/۷	۸/۴۹
Dec-12-2% sGO	۱/۹۸	۳۱/۸	۱۰/۵۰
Dec-12-4% sGO	۲/۰۲	۳۵/۸	۱۲/۵۰
Dec-12-6% sGO	۲/۰۹	۳۹/۰	۱۶/۶۰

می شود که زنجیره های پلیمر کمتر متراکم شده و فضای بیشتری برای نفوذ آب و استفاده از گروه های یونی فراهم شود. به علاوه، از آنجاکه نانوصفحات sGO دارای سطح ویژه بالا هستند، حتی مقدار کمی از آن ها می تواند تعداد قابل توجهی گروه سولفونیک اسیدی در دسترس ایجاد کند. اما نکته مهم تر این است که پراکندگی مناسب این نانوصفحات ایجاد شود تا بتوانند به طور کامل در فرآیند تبادل یونی شرکت کنند. اگر تجمع نانوصفحات رخ دهد، بسیاری از گروه های اسیدی درون توده های فشرده قرار گرفته و قابلیت مشارکت در هدایت پروتون را از دست می دهند. در نهایت، تعاملات بین سطحی بین sGO و زنجیره های پلیمری نیز حائز اهمیت است. گروه های حاوی اکسیژن و سولفونیک اسیدی موجود در sGO می توانند با پیوندهای هیدروژنی و نیروهای الکترواستاتیک با زنجیره اصلی پلیمر برهم کنش کنند. این برهم کنش ها، علاوه بر جلوگیری از جدایی فاز، موجب ایجاد شبکه ای منسجم و غنی از سایت های اسیدی می شود که می تواند تبادل یونی را افزایش دهد؛ بنابراین، افزایش IEC در غشاهای حاوی sGO نتیجه مجموعه ای از عوامل شامل حضور گروه های سولفونیک اسیدی، افزایش حجم آزاد، افزایش قطبیت شبکه، بهبود مسیرهای انتقال آب و برهم کنش های بین سطحی است. ترکیب این عوامل باعث می شود که غشاهای نانوکامپوزیتی sPAE/sGO تبادل یونی مطلوب تری نسبت به پلیمر پایه نشان دهند. از سوی دیگر، همان گونه که از نتایج مطالعات پیشین و ماهیت آب دوست نانوصفحات گرافن اکساید انتظار می رفت، میزان جذب آب توسط غشا نیز به طور چشمگیری با افزایش درصد وزنی sGO در ساختار آن افزایش یافت. مقدار جذب آب از ۲۷/۷ درصد در نمونه خالص پلیمری (بدون نانوصفحات سولفون) به ترتیب به مقادیر ۳۱/۸، ۳۵/۸ و ۳۹/۰ درصد در نمونه های حاوی ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی sGO رسید. این افزایش جذب آب را می توان به ساختار لایه ای منحصربه فرد گرافن اکساید و همچنین حضور فراوان گروه های قطبی فعال مانند هیدروکسیل (OH-)، کربوکسیل (COOH-) و اپوکسی (C-O-C) در سطح آن نسبت داد. این گروه های قطبی، تمایل شدیدی به

برهم کنش با مولکول های آب دارند و از این رو، موجب افزایش ظرفیت کلی غشا برای جذب و نگهداری رطوبت می شوند. افزایش میزان جذب آب، ضمن کمک به افزایش هدایت پروتونی در ساختار غشا، برای تضمین عملکرد پایدار و کارآمد پیل سوختی در شرایط عملکردی با رطوبت بالا و دمای بالا نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. با این وجود، افزایش میزان جذب آب در ساختار غشاهای پلیمری می تواند منجر به تورم بیشتر غشا در محیط پیل سوختی نیز شود که این پدیده از طریق پارامتر SR قابل بررسی و ارزیابی است. نتایج نشان داد که مقدار SR از ۸/۴۹ درصد در نمونه فاقد sGO به مقادیر ۱۰/۵۰، ۱۲/۵۰ و در نهایت ۱۶/۶۰ درصد در نمونه های حاوی درصد های مختلف sGO افزایش یافته است. این افزایش بیانگر یک کاهش نسبی در پایداری ابعادی غشا با افزایش میزان نانوصفحات افزودنی است. با این وجود، با توجه به منابع علمی و مطالعات قبلی انجام شده بر روی این دسته از غشاها و مواد افزودنی، میزان تورم مشاهده شده در این محدوده برای کاربرد در غشاهای پیل سوختی همچنان در محدوده قابل قبول تلقی می گردد و اثرات نامطلوبی بر عملکرد کلی سل ندارد (۱۷ و ۱۸). در مجموع، نتایج حاصل از این بخش از پژوهش به وضوح نشان می دهد که افزودن نانوصفحات گرافن اکساید سولفون (sGO) تا ۶ درصد وزنی به پلیمر، منجر به افزایش پیوسته IEC از ۱/۹۰ به ۲/۰۹ میلی اکی والان بر گرم و افزایش WU از ۲۷/۷ به ۳۹/۰ شده است. همچنین، نسبت تورم SR از ۸/۴۹ به ۱۶/۶۰٪ افزایش یافت. این تغییرات نشان دهنده بهبود هدایت یونی و جذب آب و کاهش نسبی پایداری ابعادی غشاها با افزودن sGO است.

۳-۴- هدایت پروتونی

هدایت پروتونی در تعیین کارایی PEMFCs بسیار موثر است. میزان هدایت پروتونی با مقاومت اهمی غشا رابطه معکوس دارد؛ افزایش هدایت منجر به کاهش مقاومت داخلی و در نتیجه، کاهش افت ولتاژ ناشی از پلاریزاسیون اهمی می شود که نهایتاً به بهبود بازده انرژی و افزایش چگالی توان خروجی پیل سوختی می انجامد. در این



شکل ۶- نمودار نایکویست غشاهای حاوی ۲ و ۴ و ۶٪ نانوصفحات sGO در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد.

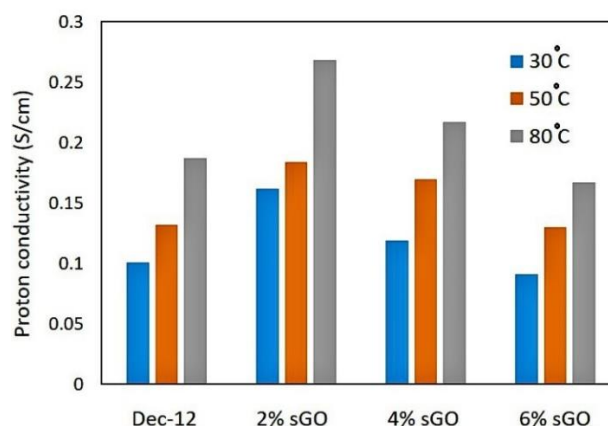
جدول ۳- هدایت پروتونی غشاهای تهیه شده در دماهای مختلف

هدایت پروتونی (S/cm)	هدایت پروتونی (S/cm)	هدایت پروتونی (S/cm)	نمونه
۸۰ °C	۵۰ °C	۳۰ °C	
۰/۱۸۷	۰/۱۳۲	۰/۱۰۱	Dec-12
۰/۲۶۸	۰/۱۸۴	۰/۱۶۲	Dec-12-2% sGO
۰/۲۱۷	۰/۱۷۰	۰/۱۱۹	Dec-12-4% sGO
۰/۱۶۷	۰/۱۳۰	۰/۰۹۱	Dec-12-6% sGO

پروتونی غشا، نمودارهای نایکویست رسم شدند. مقاومت اهمی غشا (R) از محل برخورد منحنی با محور مؤلفه حقیقی در فرکانس های بالا استخراج شد که متناظر با حداقل مقدار مؤلفه موهومی امپدانس (Z'') است. به عنوان نمونه نمودار نایکویست مربوط به هر سه درصد نانوصفحات sGO در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در شکل (۶) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، افزایش میزان نانوصفحات sGO سبب کاهش مقاومت اهمی غشا شده است.

جدول (۳) و شکل (۷)، خلاصه ای از نتایج به دست آمده از نمودارهای نایکویست برای هدایت پروتونی غشاهای ساخته شده را نشان می دهد.

با بررسی دقیق داده های ارائه شده در جدول (۲) و همچنین تحلیل داده های مربوط به هدایت پروتونی نمونه های ساخته شده مندرج در جدول (۳)، یک رفتار جالب توجه در خصوص تأثیر افزودن نانوصفحات گرافن اکساید سولفونته (sGO) بر

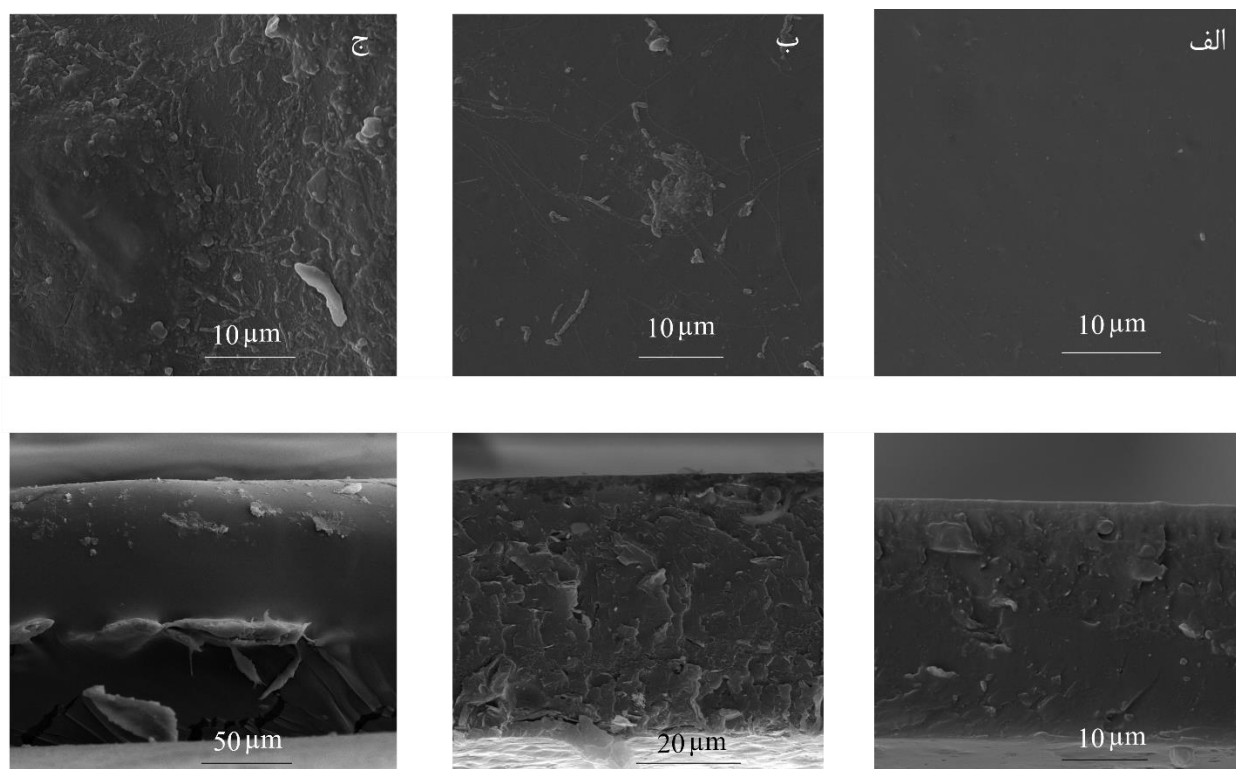


شکل ۷- هدایت پروتونی غشاهای نانوکامپوزیتی در دماهای مختلف در مقایسه با پلیمر پایه.

پروژه نیز با هدف بررسی اثر حضور نانوصفحات sGO بر هدایت پروتونی غشاهای تهیه شده، هدایت پروتونی در سه دمای ۳۰، ۵۰ و ۸۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. برای محاسبه هدایت

ویژگی‌های غشاهای ساخته شده مشاهده می شود. به طور مشخص، با افزایش میزان sGO از صفر تا رسیدن به مقدار ۶ درصد وزنی، مقادیر مربوط به IEC و WU افزایش نشان می دهند. این پدیده مستقیماً به ماهیت شیمیایی نانوصفحات گرافن اکساید سولفونو باز می گردد. این نانوصفحات در ساختار خود دارای تعداد قابل توجهی گروه های عاملی قطبی نظیر گروه های هیدروکسیل (-OH)، کربوکسیل (-COOH) و البته گروه های سولفونیک (-SO₃H) اسیدی هستند. حضور این گروه های عاملی فعال نه تنها منجر به افزایش چشمگیر در تعداد سایت های فعال برای تبادل یون های پروتون در ساختار غشا می شود، بلکه تمایل ذاتی ساختار پلیمری برای برهمکنش و جذب مولکول های آب را نیز به نحو مؤثری تقویت می نماید. از این رو، براساس مبانی تئوری انتظار می رود که این بهبودهای ساختاری و شیمیایی در سطح میکروسکوپی، در نهایت منجر به افزایش قابل توجه در میزان هدایت پروتونی غشاهای اصلاح شده نیز شود (۱۹). با این حال، بررسی دقیق داده های مربوط به هدایت پروتونی که در سه دمای مختلف ۳۰، ۵۰ و ۸۰ درجه سانتی گراد اندازه گیری شده اند، یک روند رفتاری متفاوت و غیرخطی را نشان می دهد. در تمامی دماهای مورد مطالعه، بالاترین میزان هدایت پروتونی به نمونه ای اختصاص دارد که در ساختار پلیمری خود حاوی ۲ درصد وزنی نانوصفحات sGO است. نکته قابل توجه آن است که پس از این مقدار بهینه، با افزایش میزان sGO به ۴ درصد و سپس به ۶ درصد وزنی، برخلاف روند افزایشی مشاهده شده در مقادیر IEC و WU، میزان هدایت پروتونی غشا به طور آشکاری دچار کاهش می شود. این کاهش غیرمنتظره در هدایت پروتونی با افزایش مقدار نانوصفحات sGO می تواند ناشی از اثر چندین عامل ساختاری و مورفولوژیکی باشد. اولین و احتمالاً مهم ترین دلیل برای این رفتار غیرخطی، پدیده تجمع نانوصفحات sGO در ماتریس پلیمری زمینه است. هنگامی که مقدار افزودنی از حدی مشخص فراتر می رود، احتمال توزیع همگن و یکنواخت آن ها در سراسر ساختار پلیمری به شدت کاهش یافته و نانوصفحات تمایل به تشکیل خوشه ها و توده های بزرگ تر پیدا می کنند. این

تجمع نه تنها از توزیع بهینه گروه های عاملی فعال جلوگیری می کند، بلکه به جای بهبود عملکرد انتقال پروتون، با انسداد فیزیکی کانال های میکروسکوپی حاوی آب و ایجاد نقاط غیرهمگن در ساختار غشا، مسیرهای انتقال پروتون ها را مختل می کنند. این اختلال در پیوستگی شبکه های انتقال پروتون، در نهایت منجر به کاهش کارایی کلی غشا در هدایت یون های هیدروژن می گردد. برای بررسی دقیق تر این موضوع، تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح و مقطع عرضی غشا در هر سه درصد ۲، ۴ و ۶٪ نانوصفحات sGO تهیه شد که در شکل (۸) نشان داده شده است. بررسی تصاویر نشان می دهد که در غلظت های پایین (۲٪)، نانوصفحات sGO در ماتریس پلیمری به صورت یکنواخت توزیع شده اند و فاز پیوسته ای ایجاد کرده اند که مسیرهای انتقال پروتون را بهبود می بخشد. اما در نمونه های با درصد بالاتر (۴ و ۶٪) پدیده تجمع نانوصفحات به طور واضح مشاهده می شود. در شکل (۸)، این تجمع ذرات در درصدهای بالاتر به خوبی نشان داده شده است. این تجمع ها باعث ایجاد نواحی غیرفعال و غیرپیوسته در ساختار غشا شده و مسیرهای رسانش پروتونی را قطع می کنند و در نتیجه موجب کاهش هدایت پروتونی می شوند. به علاوه، حضور بیش از حد گروه های قطبی بر سطح نانوصفحات sGO نیز ممکن است منجر به جذب نوعی آب غیرفعال (non-conductive water) در ساختار غشا شود. این نوع آب، برخلاف آب موجود در کانال های پیوسته، در فرآیند انتقال پروتون ها نقش مؤثری ایفا نمی کند و صرفاً موجب افزایش حجم کلی غشا و در نتیجه، کاهش چگالی و بازده حجمی آن می گردد. همچنین، نانوصفحات sGO که دچار تجمع شده اند، می توانند به عنوان موانع فیزیکی در برابر حرکت آزادانه پروتون ها عمل کرده و با افزایش مقاومت داخلی در مسیر انتقال، میزان هدایت پروتونی کلی غشا را کاهش دهند (۲۰). از سوی دیگر، بررسی تأثیر دما نشان می دهد که افزایش دمای محیط آزمایش تا ۸۰ درجه سانتی گراد، به طور کلی سبب افزایش در مقدار هدایت پروتونی برای تمامی نمونه های مورد مطالعه شده است. این افزایش در هدایت با افزایش دمای ناشی از افزایش انرژی جنبشی



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی مربوط به سطح (بالا) و سطح مقطع (پایین) نمونه های حاوی ۲٪ (الف)، ۴٪ (ب) و ۶٪ (ج) نانوصفحات sGO.

مولکولی، تسهیل حرکت یون های پروتون در ساختار پلیمری و تقویت مکانیسم های انتقال پروتون از طریق هر دو مدل حامل و پرش است. در غشاهای تبادل پروتون، انتقال پروتون از طریق دو مکانیسم اصلی انجام می شود که هر دو تحت تأثیر میزان آب، تعداد گروه های اسیدی و پیوستگی مسیرهای آب دوست هستند. نخست، مکانیسم حامل است که در آن پروتون ها به صورت مستقیم منتقل نمی شوند، بلکه همراه با گونه های حامل نظیر مولکول های آب، یون هیدرونیوم (H_3O^+) و سایر گونه های هیدراته جابه جا می شوند. در این حالت، هرچه مقدار آب جذب شده در غشا بیشتر باشد، تحرک گونه های حامل افزایش یافته و هدایت پروتونی تقویت می شود. افزودن sGO تا مقدار بهینه با افزایش گروه های سولفونیک اسیدی و ایجاد نواحی آب دوست، ظرفیت جذب آب و در نتیجه هدایت پروتونی را از این مسیر می تواند افزایش می دهد. مکانیسم دوم، مکانیسم پرش یا

گروتوس است که در آن پروتون از طریق تبادل پیایی پیوندهای هیدروژنی میان گروه های سولفونیک اسیدی و مولکول های آب منتقل می شود؛ در این فرآیند، پروتون بدون جابه جایی فیزیکی مولکول ها، با سرعت بالا در شبکه ای از مسیرهای آب دوست پیوسته حرکت می کند. وجود گروه های SO_3H^- بیشتر و فاصله مناسب میان آن ها باعث تقویت این مکانیسم می شود. به همین دلیل، افزودن مقدار کنترل شده ای از sGO با افزایش گروه های اسیدی و سازمان دهی بهتر شبکه پیوندهای هیدروژنی، می تواند هر دو مکانیسم حامل و پرش را تقویت کرده و هدایت پروتونی را افزایش می دهد. با این حال، در درصدهای بالاتر sGO (۴ و ۶ درصد)، تجمع نانوصفحات باعث انسداد نسبی مسیرهای آب دوست و کاهش نفوذپذیری آب شده و ضمن کاهش تحرک حامل ها، پیوستگی مسیرهای پرش پروتون را نیز مختل می کند؛ بنابراین، در این نمونه ها هر دو مکانیسم انتقال، به ویژه مکانیسم

خواص مکانیکی، افت هدایت یونی، افزایش نفوذپذیری گازهای واکنش دهنده و نهایتاً کاهش محسوس در عملکرد و طول عمر مفید پیل سوختی گردد. تکنیک TGA به عنوان یک روش قدرتمند، امکان اندازه گیری دقیق تغییرات وزن نمونه غشا را به عنوان تابعی از دما یا زمان، تحت یک اتمسفر کنترل شده فراهم می آورد که اطلاعات بسیار ارزشمندی را در خصوص دمای تخریب حرارتی غشا و مراحل مختلف تجزیه حرارتی آن ارائه می دهد؛ بنابراین، انجام این آزمون به عنوان یک روش تحلیلی دقیق و جامع، یک گام اساسی و ضروری در بررسی و ارزیابی غشاهای پلیمری پیل های سوختی محسوب می شود. نانوصفحات sGO به دلیل ساختار ورقه ای، سطح ویژه بالا و دارا بودن گروه های عاملی قطبی، قابلیت های منحصر به فردی در بهبود خواص حرارتی، مکانیکی و بازدارندگی پلیمرها از خود نشان داده اند. نمونه های مورد بررسی در این آزمون یک نمونه پایه بدون نانوذره و سه نمونه نانوکامپوزیتی حاوی ۲٪، ۴٪ و ۶٪ وزنی sGO بودند.

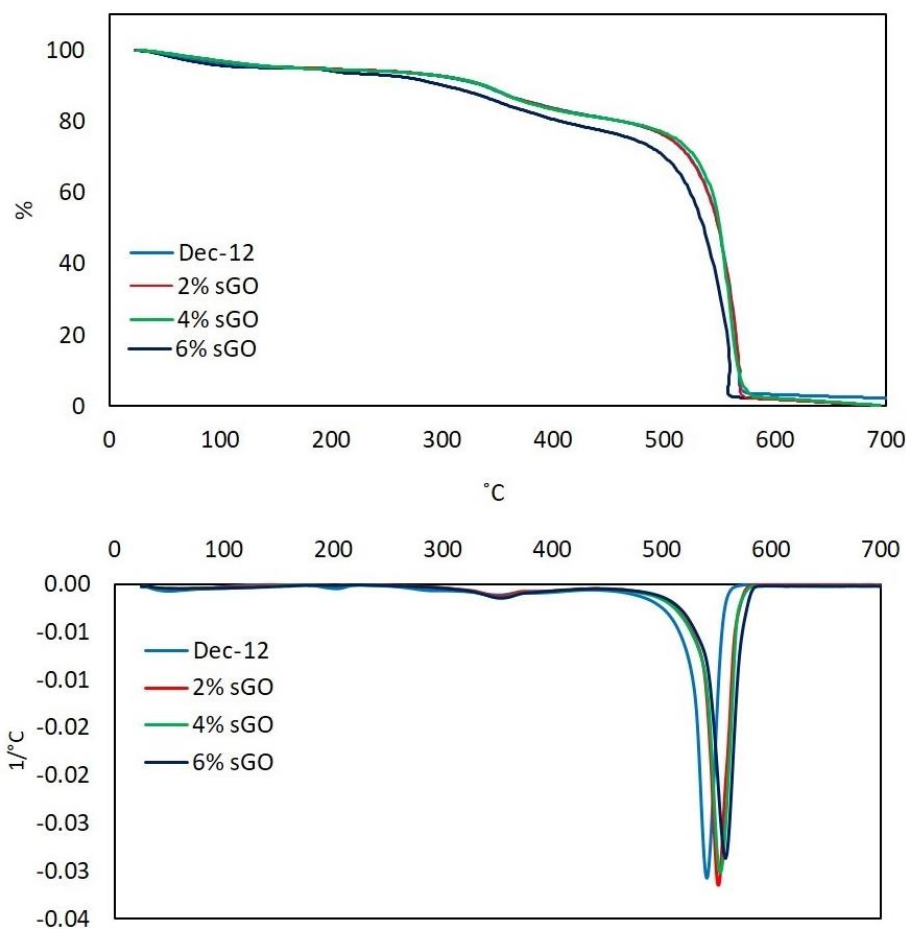
نتایج آزمون TGA و نمودارهای DTG مربوطه جهت بررسی پایداری حرارتی غشاهای پایه و نانوکامپوزیتی حاوی مقادیر مختلف sGO در شکل (۹) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، تمامی نمونه ها تا حدود 300°C پایداری جرمی قابل توجهی دارند و تنها کاهش وزن محدودی را تجربه می کنند که مربوط به از دست دادن رطوبت یا باقیمانده حلال در نمونه ها است. با این حال، نقطه آغاز تخریب حرارتی واقعی در نمونه ها وابسته به میزان sGO بوده و از رفتار متفاوتی پیروی می کند. شروع تخریب در نمونه فاقد sGO در دمای $301/68^{\circ}\text{C}$ مشاهده شد، در حالی که با افزودن ۲٪ sGO این مقدار به $336/28^{\circ}\text{C}$ افزایش یافت. این روند افزایشی برای نمونه ۴٪ sGO ادامه پیدا کرده و به $339/35^{\circ}\text{C}$ رسید که بالاترین مقدار ثبت شده میان نمونه ها بود. در غلظت ۶٪ sGO، دمای آغاز تخریب با کاهش اندکی به $338/00^{\circ}\text{C}$ رسید. این افزایش دمای تخریب اولیه به طور کلی بیانگر نقش بازدارنده و تقویت کننده نانوصفحات sGO در برابر انتقال حرارت و نفوذ اکسیژن به درون ساختار پلیمری

گروتوس که به پیوستگی ساختار هیدروژنی وابسته است، تضعیف شده و هدایت پروتونی کاهش می یابد. مجموع این رفتار نشان می دهد که افزایش sGO تا حد مشخصی مفید است، اما غلظت بیش از اندازه آن می تواند ساختار انتقال پروتون را مختل کرده و اثر معکوس بر هدایت پروتونی بگذارد.

با این حال، نکته قابل توجه آن است که در دماهای بالاتر نیز همان روند غیرخطی مشاهده می شود: هدایت پروتونی ابتدا با افزودن ۲ درصد sGO افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر مقدار sGO به ۴ و ۶ درصد، مجدداً دچار کاهش می شود؛ بنابراین، پس از بررسی داده های به دست آمده، می توان نتیجه گیری کرد که اگرچه افزودن نانوصفحات گرافن اکساید سولفون به ساختار غشاهای پلیمری می تواند به طور مؤثری ظرفیت تبادل یونی و میزان جذب آب آن ها را بهبود بخشد، اما این بهبود تنها در صورتی منجر به افزایش خالص در هدایت پروتونی غشا خواهد شد که توزیع یکنواخت و همگن نانوصفحات در سراسر ماتریس پلیمری حفظ شده و از پدیده تجمع و همچنین از افزایش بیش از حد میزان جذب آب جلوگیری شود. براساس نتایج تجربی این بخش از پژوهش، مقدار بهینه نانوصفحات sGO برای دستیابی به بالاترین میزان هدایت پروتونی در غشاهای مورد مطالعه، برابر با ۲ درصد وزنی بوده است و افزایش میزان افزودنی sGO بیش از این مقدار، نه تنها کمکی به افزایش هدایت نمی کند، بلکه به دلایل ساختاری و مورفولوژیکی ذکر شده، می تواند اثرات منفی بر عملکرد انتقال پروتون در غشا بر جای گذارد.

۳-۵- پایداری حرارتی غشاهای نانوکامپوزیتی

به منظور ارزیابی دقیق پایداری حرارتی غشاهای پلیمری سنتز شده نانوکامپوزیت های تهیه شده، از آزمون TGA بهره گرفته شده است. از آنجایی که پیل های سوختی در دماهای نسبتاً بالا (معمولاً بین ۶۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد و در برخی کاربردها بالاتر) عمل می کنند، غشا به عنوان جزء اصلی باید توانایی حفظ یکپارچگی ساختاری و شیمیایی خود را در این شرایط داشته باشد. هرگونه تخریب حرارتی می تواند منجر به پیامدهای نامطلوبی نظیر کاهش

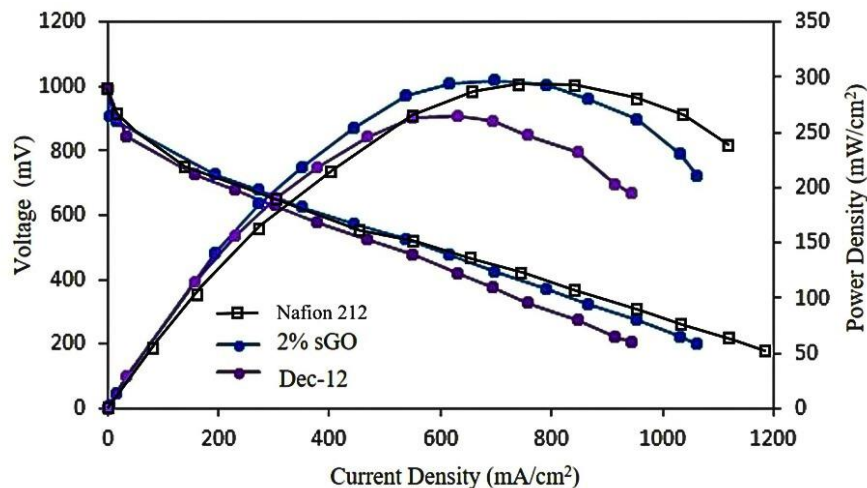


شکل ۹- نمودارهای TGA (بالا) و DTG (پایین) مربوط به نمونه‌های غشایی نانوکامپوزیتی در مقایسه با غشای فاقد نانوصفحات گرافنی سولفونونه.

۳-۶- عملکرد غشا در تک سل پیل سوختی

به منظور ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده برای استفاده در پیل سوختی پلیمری، آزمون عملکرد در تک سل پیل سوختی برای دو نمونه شامل غشای فاقد نانوصفحات و غشای حاوی ۲٪ وزنی گرافن اکساید سولفونونه (sGO) انجام شد. این آزمون‌ها در دماهای ۷۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد، رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد و فشار ۲ اتمسفر صورت گرفت. انتخاب نمونه حاوی ۲٪ sGO به دلیل عملکرد مطلوب آن در آزمون‌های قبلی شامل هدایت پروتونی، جذب آب، ظرفیت تبادل یونی و پایداری ابعادی بود. این غشا دارای هدایت پروتونی بالای $1/98 \text{ S/cm}$ در ۸۰ درجه سانتی‌گراد، جذب آب مناسب ($31/8\%$)، ظرفیت تبادل یونی مطلوب $1/98 \text{ meq/g}$ و پایداری ابعادی قابل قبول ($1/5\%$) بود.

بوده و نشان‌دهنده ایجاد یک شبکه فیزیکی در مقیاس نانو است که تخریب حرارتی زود هنگام را به طور مؤثری به تأخیر می‌اندازد. تحلیل دقیق‌تر منحنی‌های DTG اطلاعات تکمیلی و مهمی در خصوص مکانیزم تخریب و مراحل آن در اختیار قرار می‌دهد. پیک ناحیه $300-400^\circ\text{C}$ که به مرحله اول تخریب و عمدتاً به تجزیه و خروج گروه‌های سولفونیک (SO_3H^-) نسبت داده می‌شود. مرحله دوم و اصلی تخریب که واضح‌ترین و تیزترین پیک DTG را شکل می‌دهد، در بازه $500-600^\circ\text{C}$ رخ می‌دهد. این مرحله مربوط به تخریب بخش آروماتیک و فروپاشی ساختار اصلی پلی آریلن اتری است.

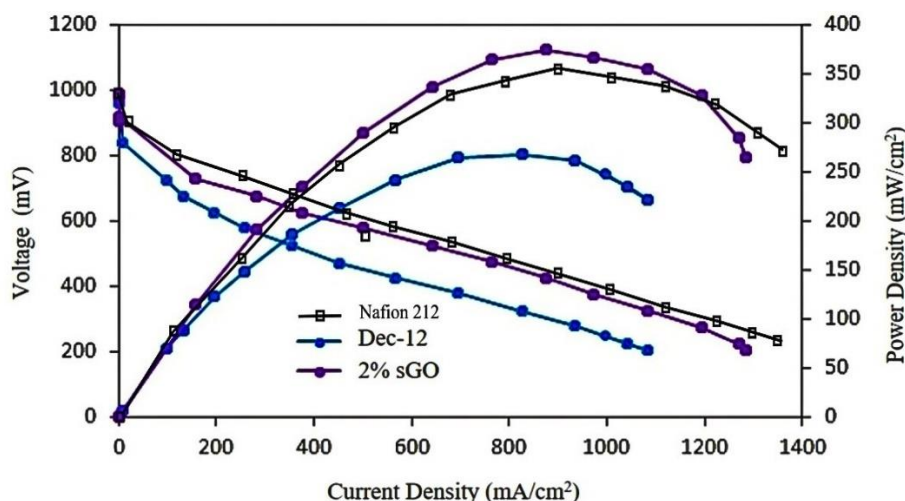


شکل ۱۰- نمودار جریان پتانسیل و دانسیته توان در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد.

نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد که غشا عملکرد پایه نسبتاً قدرتمندی داشته و ساختار نانوکامپوزیتی توانسته بخش قابل توجهی از مسیرهای انتقال پروتون را فراهم کند.

در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد (شکل ۱۱) هر دو نمونه بهبود عملکرد نشان دادند، اما فاصله عملکردی میان آن‌ها بیش از پیش محسوس شد. در این دما، غشای حاوی sGO ۲٪ به دانسیته جریان بیشینه 1284 mA/cm^2 و بیشینه چگالی توان حدود 374 mW/cm^2 دست یافت، درحالی که عملکرد غشای فاقد نانوصفحات تا 1082 mA/cm^2 جریان و 267 mW/cm^2 توان افزایش یافت. این داده‌ها به وضوح نشان می‌دهند که غشای اصلاح شده، به ویژه در شرایط دمایی بالا، عملکرد پایدارتری دارد. هدایت پروتونی بالا، جذب آب مناسب، عدم تورم شدید و ساختار بهینه باعث شده‌اند تا این غشا بتواند در شرایط عملکردی واقعی، انرژی بیشتری تولید کرده و با مقاومت کمتری مواجه شود. در مجموع، افزودن ۲٪ گرافن اکساید سولفون به غشا منجر به بهبود قابل توجهی در عملکرد تک سل شده است؛ به طوری که در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد، چگالی جریان بیشینه حدود ۱۵٪ و چگالی توان بیشینه تا ۳۰٪ نسبت به نمونه پایه افزایش یافت. این بهبود در کنار ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی قابل قبول، استفاده از این نوع غشاها را به عنوان گزینه‌ای جدی برای توسعه پیل‌های سوختی پلیمری با بازده بالا و پایداری مناسب، تأیید

در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد (شکل ۱۰)، غشای ۲٪ sGO نسبت به نمونه پایه عملکرد بهتری از خود نشان داد. بیشینه چگالی جریان تولید شده توسط این غشا برابر با 1061 mA/cm^2 و بیشینه چگالی توان آن حدود 296 mW/cm^2 بود، درحالی که غشای پایه مقادیر پایین تری معادل 945 mA/cm^2 و 265 mW/cm^2 را به ثبت رساند. همان طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود در ناحیه فعال سازی، غشای حاوی نانوصفحات افت ولتاژ کمتری داشت که می‌توان آن را به توزیع رطوبت مناسب، هدایت یونی بهتر و ساختار سطحی مطلوب برای انتقال پروتون نسبت داد. در ناحیه اهمی که مربوط به مقاومت یونی داخلی است، شیب منحنی برای غشای حاوی نانوصفحات کمتر بود و این نشان دهنده مقاومت پایین تر غشا و رسانایی بالاتر آن است. همچنین، در جریان های بالا و ناحیه انتقال جرمی، غشای پایه دچار افت ولتاژ شدیدتری شد، درحالی که نمونه ۲٪ sGO توانست جریان های بالاتری را با افت ولتاژ کمتر حفظ کند که حاکی از ساختار متراکم و مرطوب تر آن و توانایی بالاتر در حفظ آب و تبادل گازها است. به جهت مقایسه غشای ساخته شده با غشای نفیون تجاری، غشای نفیون ۲۱۲ نیز در شرایط مشابه تحت آزمون عملکردی قرار گرفت. همان طور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است، در مقایسه با غشای حاوی نانوصفحات، چگالی جریان غشای نفیون مقداری بیشتر است؛ با این حال، فاصله عددی بین نفیون و غشای



شکل ۱۱- نمودار جریان پتانسیل و دانسیته توان در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد.

عملیاتی پیل سوختی است. همچنین، غشاهای اصلاح شده از استحکام مکانیکی و انعطاف پذیری مناسب برخوردار بوده و پایداری حرارتی لازم برای بهره برداری در محیط های عملیاتی پیل های سوختی را دارا هستند؛ ویژگی هایی که در کنار فرایند سنتز قابل کنترل و قابل تکرار این غشاها، نشان دهنده ظرفیت بالای آن ها برای مقیاس پذیری صنعتی و کاربرد در سامانه های تجاری پیل سوختی است.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافع با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

مریم اروج زاده: طراحی و ایده پردازی مطالعه، تحلیل و تفسیر داده ها، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه. مریم جلیلی مرند: جمع آوری داده ها، نوشتن مقاله.

می کند. براساس داده های شکل (۱۱)، همان طور که مشاهده می شود در دمای ۸۰ °C اختلاف عملکرد بین غشای نانوکامپوزیتی و غشای نفیون به طور محسوسی کاهش یافت و نتایج دو غشا بسیار نزدیک به یکدیگر شدند. این رفتار را می توان به بهبود چشمگیر تحرک پروتون و فعال شدن کامل مسیرهای انتقال پروتون در غشای نانوکامپوزیتی نسبت داد. در دماهای بالاتر، گروه های سولفونیک موجود در sGO و پلیمر پایه توانایی بیشتری در جذب و نگهداری رطوبت دارند و این موضوع موجب ایجاد شبکه های آب دوست پیوسته تر می شود و کارایی غشا را به غشای نفیونی بسیار نزدیک کرده است.

۴- نتیجه گیری

این پژوهش نشان داد که افزودن ۲ درصد گرافن اکساید سولفونیه به غشاهای پلی آریلن اتر سولفونیه منجر به بهبود قابل توجهی در ویژگی هایی نظیر ظرفیت تبادل یونی و هدایت پروتونی می شود. دستیابی به هدایت پروتونی بالا با مقدار ۰/۲۶۸ S/cm تأییدی بر این ارتقا است. علاوه بر این، ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده در تکسل پیل سوختی نشان داد که حضور نانوصفحات گرافن اکساید سولفونیه موجب افزایش چشمگیر کارایی غشاها می گردد. به طور مشخص، دستیابی به چگالی توان ۳۷۴ mW/cm² در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد بیانگر عملکرد مطلوب این غشا در شرایط

واژه‌نامه

1. proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC)
2. sulfonated poly arylene ether (sPAE)
3. graphene oxide (GO)
4. sulfonated poly(triazole)-grafted graphene oxide (SPTA-GO)
5. sulfonated aromatic poly(ether sulfone) (SPAES)
6. fully sulfonated graphene oxide (FGO)
7. sulfonated graphene oxide (sGO)
8. adenosine triphosphate (ATP)
9. carboxylated sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) (C-SPAESKS)
10. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
11. scanning electron microscopy (SEM)
12. energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)
13. membrane electrode assemblies (MEA)
14. decafluorobiphenyl (DFB)
15. modified hummers' method
16. thermogravimetric analysis (TGA)
17. ion exchange capacity (IEC)
18. water uptake (WU)
19. swelling ratio (SR)

مراجع

1. Rashtchi H, Raeissi K, Shamanian M, Raeissi K. Electroplating of Ni-Mo Coating on Stainless Steel for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Bipolar Plate. *J Adv Mater Eng*. 2022;36(4):1-20. <https://doi.org/10.29252/jame.36.4.1> (In Persian)
2. Peighambaroust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int J hydrogen energy* 2010;35(17),9349-9384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>
3. Zhu LY, Li YC, Liu J, He J, Wang LY, Lei JD. Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications. *Pet Sci*. 2022;19(3):1371-1381. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.11.004>
4. Cele N, Ray SS. Recent progress on Nafion-based nanocomposite membranes for fuel cell applications. *Macromol Mater Eng*. 2009;294(11):719-738. <https://doi.org/10.1002/mame.200900143>
5. Spry D, Goun A, Glusac K, Moilanen DE, Fayer MD. Proton transport and the water environment in Nafion fuel cell membranes and AOT reverse micelles. *J Am Chem Soc*. 2007;129(26):8122-8130. <https://doi.org/10.1021/ja071939o>
6. Khomein P, Ketalaars W, Lap T, Liu G. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. *Renew Sustain Energy Rev*. 2021;137: 110471. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110471>
7. Han J, Lee H, Kim J, Kim S, Kim H, Kim E, Lee JC. Sulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membrane having sulfonated polytriazole grafted graphene oxide for high-performance proton exchange membrane fuel cells. *J Membr Sci*. 2020;612:118428. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118428>
8. Miao S, Zhang H, Li X, Wu Y. A morphology and property study of composite membranes based on sulfonated polyarylene ether sulfone and adequately sulfonated graphene oxide. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(1):331-341.
9. Chen R, Xu F, Fu K, Zhou J, Shi Q, Xue C, Li G. Enhanced proton conductivity and dimensional stability of proton exchange membrane based on sulfonated poly (arylene ether sulfone) and graphene oxide. *Mater Res Bull*. 2018;103:142-149. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.036>
10. Xu C, Liu X, Cheng J, Scott K. A polybenzimidazole/ionic-liquid-graphite-oxide composite membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources*. 2015;274:922-927. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.134>
11. Feng K, Zhao P, Meng L, Xu J, Lei J, Li N, Chen F, Wang J, Shi Q. Poly(arylene ether ketone sulfone)s functionalized with diethylenetriamine-modified graphene oxide as proton exchange membranes for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*. 2024;73:609-618. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.093>
12. Zhao P, Meng L, Xu J, Lei J, Feng K, Lan T, Wang Z. Poly(arylene ether ketone sulfone)s functionalized with adenosine triphosphate-modified graphene oxide as proton exchange membranes for fuel cells. *Eur Polym J*. 2024;202:112605. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112605>
13. Omar H, Malek NSA, Nurfaizianawatie MZ, Rosman NF, Bunyamin I, Abdullah S, Khusaimi Z, Rusop M, Asli NA. A review of synthesis graphene oxide from natural carbon-based coconut waste by Hummer's method. *Mater Today Proc*. 2023;75:188-192. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.427>
14. Oroujzadeh M, Mehdipour-Ataei S. Highly fluorinated poly arylene ethers containing sulfonated naphthol pendants with improved proton conductivity as a polymer electrolyte for proton exchange membrane fuel cells. *Renew Energy*. 2025;240:122298. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.122298>
15. Dong B, Wang Y, Pang J, Guan S, Jiang Z. High proton conductivity of sulfonated methoxyphenyl-containing poly (arylene ether ketone) for proton

- exchange membranes. *RSC Adv.* 2015;5(130):107982-107991. <https://doi.org/10.1039/C5RA11486A>
16. Pang J, Zhang H, Li X, Wang L, Liu B, Jiang Z. Synthesis and characterization of sulfonated poly (arylene ether) s with sulfoalkyl pendant groups for proton exchange membranes. *J Membr Sci.* 2008;318(1-2):271-279. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.051>
 17. Wang G, Yang S, Kang N Y, Lu M, Hua B, Wei H. Sulfonated graphene oxide doped sulfonated polybenzothiazoles for proton exchange membrane fuel cells. *J Membr Sci.* 2023;668:121239. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121239>
 18. Basso Peressut A, Virgilio M D, Bombino A, Latorrata S, Muurinen E, Keiski R L, Dotelli G. Investigation of sulfonated graphene oxide as the base material for novel proton exchange membranes. *Molecules.* 2022;27(5):1507. <https://doi.org/10.3390/molecules27051507>
 19. Ahmad S, Nawaz T, Ali A, Orhan M F, Samreen A, Kannan A. An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing. *Int J Hydrogen Energy.* 2022;47(44):19086-19131. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.099>
 20. Gorre A, Das A, Jana T. Mixed matrix composite PEM with super proton conductivity developed from ionic liquid modified silica nanoparticle and polybenzimidazole. *J Macromol Sci A.* 2023;60(1):38-50. <https://doi.org/10.1080/10601325.2022.2154677>