

مطالعه‌ای بر خواص و کاربرد انواع غشاها در سیستم‌های الکتروشیمیایی

حسین اصغریان^۱، ابراهیم افشاری^{۲*} و احسان بنی‌اسدی^۳^۱دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان^۲دانشیار دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان^۳استادیار دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان

*مسئول مکاتبات: e.afshari@eng.ui.ac.ir

چکیده

واژگان کلیدی

غشا
نافیون
غشای مایع
غشای سرامیکی
هدایت یون

یکی از روش‌های نوین برای تولید جریان الکتریکی استفاده از پیل‌های سوختی است. یکی از اجزای اصلی پیل‌های سوختی غشا پلیمری با مزیت‌هایی شامل: دمای عملکرد پایین، دانسیته توان بالا و عدم ایجاد آلایندگی و سر و صدا، غشا است که وظیفه اصلی آن عبور دادن یون و عدم عبور الکترون و سوخت است؛ اما کاربرد غشاها تنها محدود به پیل‌های سوختی نبوده و از این رو غشاها متفاوته وجود دارند که هر کدام دارای مزایا و معایبی بوده و هر یک برای کاربردی خاص مناسب است. در این مطالعه انواع غشاها نافیونی، مایع و سرامیکی به همراه کاربردهای آنها مورد مطالعه قرار گرفته شده و روش‌های کاربردی برای ارتقای عملکرد غشاها مایع و نافیونی بررسی شده است. نتایج این مطالعه نشان دادند که استفاده از مایعات یونی غیر فرار، استفاده از نافیون با غلظت مناسب در الکتروود با توجه به مقدار پلاتینیوم به‌کار رفته در آن می‌تواند عملکرد غشاها نافیونی را ارتقا دهد و همچنین استفاده از غشاها هیبریدی نیاز به مدیریت آب و مرطوب نگه‌داشتن غشا را کم می‌کند. استفاده از آنزیم‌های نظیر BCA و SspCA نیز می‌تواند عملکرد غشاها مایع را برای عبور گاز کربن دی‌اکسید به‌صورت چشمگیری ارتقا بخشد.

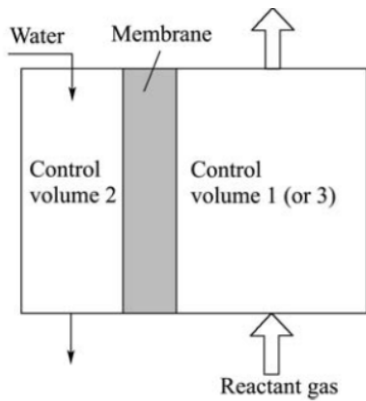
۱ مقدمه

یکی از مهم‌ترین اجزای پیل سوختی غشا است. به عبارت دیگر، غشا قلب پیل سوختی نامیده می‌شود. اما کاربرد غشا فقط به پیل سوختی محدود نمی‌شود. در پیل سوختی معمولاً از غشاها نافیونی استفاده می‌شود که جدا کردن سوخت و اکسیدکننده، گذر دهی پروتون و عدم گذر دهی الکترون از جمله مهم‌ترین وظایف این غشاها است. اما در این مطالعه نشان داده شده است که کاربرد غشا تنها محدود به پیل سوختی نبوده و به کاربردهای دیگر غشا نیز اشاره شده است (کاربردهایی نظیر خالص‌سازی اکسیژن و کاربردهای تقطیری). علاوه بر این، انواع مختلف غشاها معرفی شده و به مطالعه خواص و کاربردهای آن‌ها پرداخته شده است. این غشاها شامل غشاها نافیونی، هیبریدی، اسیدی، سرامیکی و غشاها مایع است. که ساختار، خواص و کاربردهای آن‌ها در این مطالعه، به تفصیل بیان شده است. اگرچه غشاها نافیونی، معروف‌ترین غشاها مورد استفاده به‌ویژه در کاربردهای پیل سوختی هستند اما این غشاها نیز دارای نقاط ضعفی هستند که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به مسئله مدیریت آب اشاره کرد. به بیان دیگر، این غشاها همیشه باید مرطوب باشند؛ در غیر این صورت غشا عملکرد مناسبی نخواهد داشت. از طرفی مدیریت مناسب آب داخل غشا، امری ساده نبوده و برای اینکه غشا همیشه مرطوب باشد باید گازهای ورودی با استفاده از مرطوب‌ساز، مرطوب شوند. این چالش با استفاده از غشاها هیبریدی (ترکیب نافیون ۲۱۲ با نانو ذرات نمک‌های اسیدی سزیم و سیلیکا) حل شده است؛ زیرا این غشاها

در رطوبت نسبی پایین عملکرد مناسبی دارند. از دیگر راه‌حل‌های رفع مشکل مدیریت آب در داخل غشا استفاده از مایعات یونی است. این مایعات در گذردهی یون از داخل غشا عملکردی بهتر از آب داشته و ویژگی منحصر به فرد آنها غیر فرار بودن آن‌ها است. استفاده از غشاها سرامیکی نیز امکان تولید اکسیژن خالص با درصد خلوص بالای ۵/۹۵ درصد را فراهم کرده است. یعنی در پیل‌های سوختی با اختصاص دادن مقداری از ولتاژ تولید شده به این غشاها سرامیکی، می‌توان اکسیژن خالص تولید نمود و از این اکسیژن تولید شده به‌جای هوا در پیل سوختی استفاده کرد. اما غشاها سرامیکی آب‌دوست هستند که این ویژگی استفاده از این غشاها را با مشکل رو به رو کرده است. در این مطالعه به فرایند آب‌گریز کردن غشاها سرامیکی به منظور استفاده از آن‌ها در کاربردهای تقطیری و همچنین به انواع غشاها نافیونی و مایع با ذکر عوامل موثر بر آن‌ها پرداخته شده است که به طراح امکان فراهم‌سازی شرایط بهینه برای کاربردهای مختلف را می‌دهد.

محققان زیادی بر روی غشاها مایع، نافیونی و سرامیکی مطالعه کرده‌اند. مطالعات بر روی چگونگی پخش آب در داخل غشای نافیونی در هنگام عملکرد پیل سوختی با الکتروولت پلیمری، توسط هارا^۱ و همکاران انجام شده است [۱]. در این مطالعه تاثیر عوامل مختلف بر روی پخش آب نظیر رطوبت نسبی و دانسیته جریان بررسی شد. همچنین غشاها مایع یونی حمایت شده (که در آن یک محلول یونی در داخل یک ساختار متخلخل به صورت ساکن قرار می‌گیرد) به عنوان تبادلگر پروتون در پیل‌های سوختی، به منظور جلوگیری از تلف شدن آب توسط فرناندز^۲ و همکاران مورد

¹Hara ²Fernandez



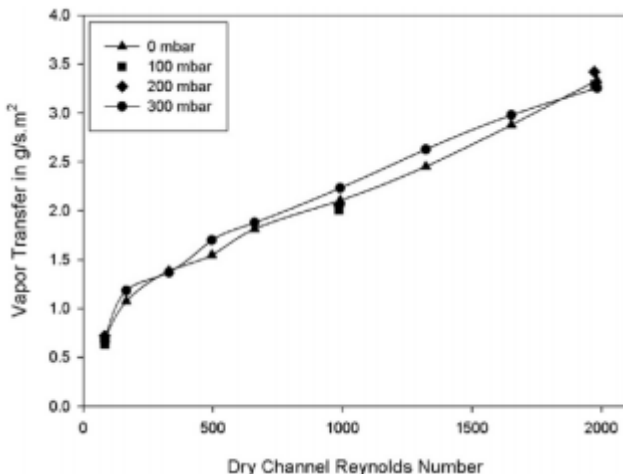
شکل ۲: ساختار کلی یک مرطوب ساز [۷]

در غشا پیل سوختی، همیشه دمای طرف مرطوب بیشتر یا مساوی دمای طرف خشک است. این اختلاف دما بین طرف مرطوب و خشک بین صفر تا ۱۵ درجه سلسیوس است.

برای جلوگیری از میعان آب در طرف مرطوب، دمای نقطه شبنم باید از دمای طرف خشک کمتر باشد [۸]. فشار طرف خشک همیشه بیشتر از فشار طرف مرطوب است. به دلیل افت فشارهای توده پیل سوختی که در طرف مرطوب رخ می‌دهد؛ فشار طرف خشک همیشه باید بیشتر از فشار طرف مرطوب باشد.

شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش اختلاف فشار، میزان بخار آب منتقل شده به مقدار ناچیزی افزایش می‌یابد. شکل ۴ تاثیر دما را در میزان بخار آب منتقل شده نشان می‌دهد. فشار هر دو جریان هوا در همه دماها ۲/۵ بار است. رطوبت نسبی طرف مرطوب نیز ۹۵ درصد است. مطابق شکل ۴ میزان بخار آب منتقل شده با افزایش دما به میزان چشم‌گیری افزایش می‌یابد.

در شکل ۵ تاثیر فشار طرف مرطوب و خشک بر میزان آب منتقل شده نشان داده شده است. فشار هوا در هر دو جریان یکی است. دمای هر دو جریان هوا در همه فشارها ۷۷ درجه سلسیوس است. رطوبت نسبی طرف مرطوب ۸۵ درصد است. همان‌طور که دیده می‌شود میزان بخار آب منتقل شده با کاهش فشار به میزان چشم‌گیری افزایش می‌یابد.



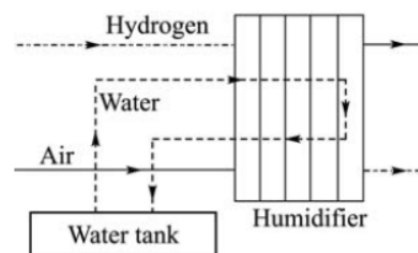
شکل ۳: تاثیر گرادیان فشار در مقدار بخار آب منتقل شده [۸]

مطالعه قرار گرفتند [۲]. این مطالعه به صورت آزمایشگاهی و با استفاده از یک غشای پلیمری با منافذ ۰/۴۵ میکرومتری و ضخامت ۱۷۰ میکرومتر انجام شد. آنها همچنین این مطالعه را با استفاده از پیل سوختی میکروبی (یک سیستم الکتروشیمیایی زنده که انرژی شیمیایی را با استفاده از برهم کنش ریز جانداران به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند) نیز انجام دادند. هیکنرو^۱ همکاران نیز سیستم‌های مختلف را برای تبادل پروتون در غشاهای پلیمری را مورد مطالعه قرار دادند [۳]. آنها در این مطالعه ساختارهای شیمیایی پلیمرهای سولفوناتی مختلف را مطالعه کردند. همچنین آماده‌سازی، توصیف و کاربرد غشاهای سرامیکی کامپوزیتی ارزان‌قیمت به منظور حل مشکل پایین بودن استحکام غشاهای سرامیکی توسط جئوئنگ^۲ و همکاران انجام شده است [۴]. آچیتیل^۳ و همکاران نیز به توصیف انتقال گاز در داخل غشای مایع متحرک پرداختند [۵]. آنها این مطالعه را به صورت تجربی انجام داده و از غشای مایع متحرک^۴ برای جداسازی گازهای متان و کربن‌دی‌اکسید استفاده کردند. اخمتشینا^۵ و همکاران نیز نفوذپذیری گازهای اسیدی را در داخل غشاهای مایع یونی حمایت شده قدیمی (ترکیب کاتیون‌های هیتروسایکلک و آنیون‌های ارگانیک یا غیر ارگانیک) و جدید (آنیون‌های سولفاسوسینات) را بررسی کردند [۶]. آنها از روش آزمایشگاهی استفاده کردند و نفوذپذیری گازهای متان، دی‌اکسید کربن، نیتروژن و H_2S را به ازای تخلخل‌های مختلف به دست آوردند.

۲ مرطوب‌سازی پیل سوختی

یکی از فرایندهای ضروری و پیچیده در پیل‌های سوختی، مرطوب‌سازی گازهای ورودی است. شکل ۱، شماتیک یک مرطوب‌ساز غشایی را نشان می‌دهد [۷]. سوخت (گاز هیدروژن) و گازهای اکسیدکننده قبل از ورود به پیل سوختی مرطوب می‌شوند. همان‌طور که دیده می‌شود؛ آب از مقطع غشاها عبور می‌کند تا سوخت و گازهای اکسیدکننده را مرطوب نماید.

یک مرطوب ساز پیل سوختی از تعداد زیادی سلول‌های مرطوب ساز تشکیل شده است. ساختار یک سلول مرطوب ساز در شکل ۲ نشان داده شده است. کانال آب در یک طرف غشا قرار گرفته است در حالی که کانال گازهای واکنش‌گر در طرف دیگر قرار دارد و آب از یک طرف غشا به طرف دیگر پخش می‌شود. مطابق شکل ۲، حجم کنترل‌های یک و سه به ترتیب نشان دهنده کانال‌های هوا و هیدروژن هستند. حجم کنترل ۲ نشان دهنده کانال آب و غشا است.



شکل ۱: شکل ساده شده یک مرطوب ساز غشا [۷]

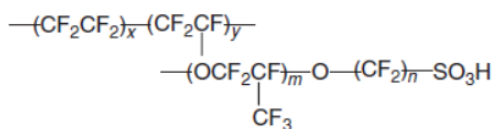
¹Hickner ²Jeong ³Uchytel ⁴Dynamic ⁵Akhmetshina

می‌یابد و غشای متخلخل آماده شده با نانوذرات سیلیکا به قطر ۷ نانومتر بهترین عملکرد را دارد [۱۰].

تخلخل‌های کوچک ($d \leq 5 \text{nm}$) به صورت چشم‌گیری می‌تواند فشار بخار را کاهش دهد و در نتیجه هدایت پروتون افزایش می‌یابد. با افزایش دما، مقدار آب داخل غشا تقریباً به صورت ثابت نگه داشته می‌شود و در نتیجه هدایت پروتون سریع‌تر می‌شود. بنابراین هدایت پروتون داخل غشا با افزایش دما و کوچک شدن تخلخل‌ها افزایش می‌یابد. در غشاهایی که اندازه حفره‌ها در مقیاس نانو است انرژی فعال سازی برای هدایت پروتون کمتر است و با کاهش قطر تخلخل‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین هدایت پروتون داخل غشایی با تخلخل کمتر، بسیار بهتر است.

برای توصیف نافینون‌ها از اعداد سه‌رقمی استفاده می‌شود که دو رقم اول نشان دهنده وزن نافینون و عدد سوم بیان کننده ضخامت نافینون در مقیاس یک هزارم اینچ است [۳]. به عنوان مثال نافینون ۱۱۲ را در نظر بگیرید. دو رقم اول بیان کننده 1100EW یعنی وزن نافینون و رقم سوم نشان می‌دهد که ضخامت نافینون در حالت خشک ۰/۰۰۲ اینچ است.

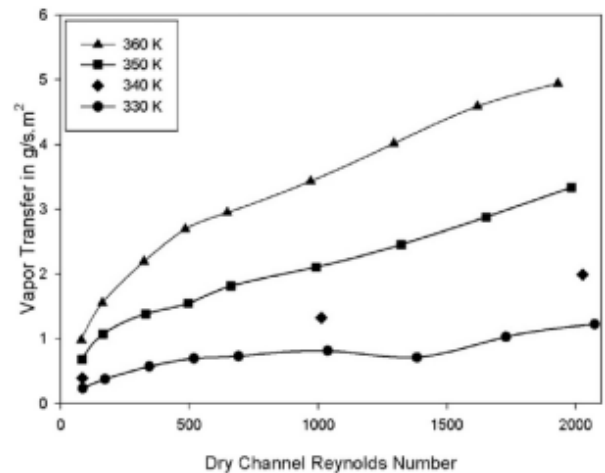
در شکل ۶ ساختار شیمیایی نافینون نشان داده شده است. در این شکل x و y ترکیب مولی را بیان می‌کنند و ارتباطی به طول رشته ندارد.



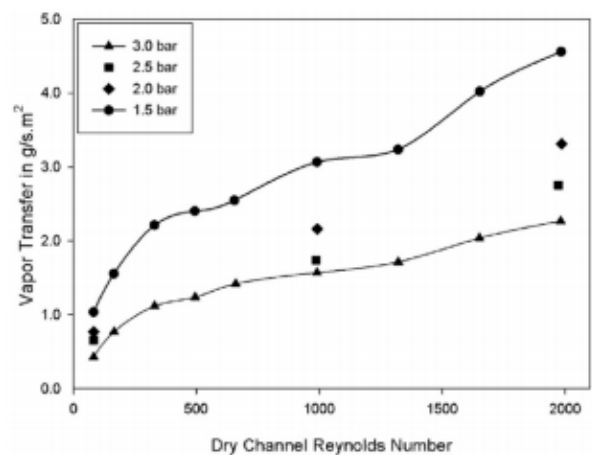
شکل ۶: ساختار شیمیایی نافینون [۳]

کاتیون‌های تک ظرفیتی گوناگونی نظیر Li^+ ، Na^+ و... می‌توانند با گروه سولفونات واکنش دهند و اجازه عبور گونه‌های یونی را در حضور گرادیان‌های شیمیایی یا الکتریکی بدهند. تغییر داخلی گونه‌های یونی می‌تواند به سادگی انجام شود و نافینون را از یک گونه به گونه دیگر تبدیل کند. تقریباً همه غشاهای در دسترس بر پایه نافینون هستند [۱۱]. برای نافینون‌ها مطالعات زیادی انجام شده است و زمینه مورد علاقه بسیار از دانشمندان بوده است. این مطالعات اهمیت صنعتی و در دسترس بودن آن‌ها را آشکار کرده است. نافینون‌های کامپوزیتی نیز در هر دو زمینه کاربردهای صنعتی و مطالعات دانشگاهی مهم بوده‌اند. ساختارهای کامپوزیتی نافینون می‌تواند در داخل ماتریس تفلون اشباع شود تا خواص فیزیکی یا الکتروشیمیایی آن بهبود یابد.

در تئوری، محتوی یون می‌تواند با تغییر x و y همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود تغییر کند. نافینون به صورت تجاری به صورت نافینون ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و در وزن‌های معادل دیگر وجود دارد. اگر چه به نظر می‌رسد که نافینون‌های EW ۱۱۰۰ یعنی نافینون‌های ۱۱۲، ۱۱۵، ۱۱۷ و ۱۱۱۰ که به ترتیب در ضخامت‌های ۲، ۵، ۷ و ۱۰ mil هستند (۱ mil برابر ۲۵/۴ میکرومتر است) تنها نافینون‌های تجاری در دسترس می‌باشند. نازک‌ترین غشاهای نافینونی به طور کلی برای کاربردهای هیدروژن/هوا استفاده می‌شود تا افت‌های اهمی کمترین مقدار شود و ضخیم‌ترین آن‌ها برای پیل‌های متانولی



شکل ۴: تاثیر دما در میزان بخار آب منتقل شده [۸]



شکل ۵: تاثیر فشار در میزان بخار آب منتقل شده [۸]

۳ نافینون

نافینون مهم‌ترین غشای پلیمری است که در پیل سوختی استفاده می‌شود. نافینون در حقیقت سولفونات تترافلوروواتیلین است که بر پایه فلورو پلیمر کوپولیمیر بوده و در سال ۱۹۶۰ توسط واتلر گرات^۱ کشف شد [۹]. یک نافینون خوب نباید سوخت گازی و الکترون را از خود عبور دهد، دارای ویژگی‌های سطحی مناسبی باشد تا به آسانی به کاتالیست متصل شود، به اندازه کافی دارای مقاومت مکانیکی و یکپارچگی باشد؛ همگن باشد و در برابر عواملی نظیر آب‌زدایی، اکسایش، و آبکافت (واکنش ترکیب یک نمک با آب و تولید اسید و باز) دارای پایداری الکتریکی و شیمیایی باشد.

از میان ویژگی‌های فوق، هدایت پروتون از اهمیت بیشتری برخوردار است، زیرا مستقیماً بر روی عملکرد پیل اثر می‌گذارد. مطالعات انجام شده بر روی هدایت پروتون غشا نشان می‌دهد که این خاصیت ارتباط خیلی نزدیکی به ساختار میکروسکوپی غشا دارد. همچنین ساختار میکروسکوپی غشا بر روی مکانیسم انتقال آب نیز اثر می‌گذارد. به‌طور کلی هدایت پروتون و همچنین عملکرد پیل سوختی به صورت ویژه‌ای تابع اندازه تخلخل‌ها در غشا است. هدایت پروتون همه غشاهای نافینونی به صورت تابعی از دمای سل افزایش

¹Walther Grot

برابر کمتر می‌شود. تاثیر در دسترس بودن سولفونیک اسید، معمولاً با وزن معادل غشا (EW) بیان می‌شود و نسبتاً کم است. مقادیر EW بین ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ برای بیشتر غشاها قابل قبول است؛ زیرا بیشترین هدایت پروتونی در این بازه اتفاق می‌افتد. مطابق جدول ۱ برای غشای داو، EW مقدار ۸۰۰ است و در این حالت وزن معادل آن پایین به حساب می‌آید. ویژگی مهم این غشا هدایت پروتونی ویژه بالای آن است و بنابراین عملکرد بهتری در مقایسه با نافیون ۱۱۰۰ دارد. هدایت پروتون در پرفلوئورو سولفونیک اسید با کاهش ضخامت و همچنین استفاده از مواد نافیونی متفاوت قابل بهبود است. گرچه غشاها نازک استقامت کمتری دارند ولی در این حالت مقدار کمتری سوخت از غشا عبور می‌کند.

طول عمر نافیون در مقایسه با غشاها دیگر بیشتر است. همچنین نشان داده شده است که هدایت پروتون نسبت به دیگر غشاها بیشتر بوده و در شرایط معمولی از لحاظ آبدار بودن مقداری معادل $1/Scm^{-1}$ دارد. عیب بزرگ غشاها پرفلوئورو سولفونیک اسید قیمت بالای آن‌ها است که این قیمت بالای آن‌ها ناشی از فلئورسازی آن‌هاست. عیب بزرگ دیگر همه غشاها پرفلوئورو سولفونیک اسید این است که در دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس و در فشار اتمسفر نمی‌توانند کار کنند. زیرا در این حالت آب از روی غشا تبخیر می‌شود. بنابراین کار کردن در دماهای بالا فقط در فشارهای بالاتر از اتمسفر امکان پذیر است که این عامل روی عملکرد سیستم تاثیر منفی می‌گذارد.

یکی از بزرگترین دستاوردها در زمینه توسعه غشاها دستیابی به مواد کامپوزیت است. در این رابطه مواد جور سلکت^۳ به طور گسترده‌ای برای توسعه دهندگان پیل سوختی استفاده می‌شود. این مواد یک ماده پایه خیلی نازک را فراهم می‌آورند (که ضخامت آن‌ها در حدود ۰/۰۲۵ میلی‌متر است) و این مواد در یک ماده زمینه‌ای PTFE پهن شده‌اند که به وسیله فرایند امولسیون‌سازی پلیمر آماده شده که ساختاری میکرو متخلخل دارند. در این حالت ماده مبادله‌کننده یون، پرفلوئورونات سولفوریک اسید، پرفلوئورونات کربوکسیلیک اسید و یا مواد دیگر است.

از این رو که غشاها فلئور شده در دماهای بالا نمی‌توانند کار کنند. غشاهایی که در دمای بالا کار می‌کنند مزیتی از جمله توانایی تحمل گاز مونوکسید کربن دارند. مثلاً در غشاها فسفریک اسید که دمای عملکردی آن‌ها ۲۰۰ درجه سلسیوس است؛ می‌تواند غلظت CO را تا بالای یک درصد تحمل کنند. همچنین کار کردن در دمای بالاتر، عملکرد پیل سوختی را ارتقا می‌دهد و در این حالت نیاز به کاتالیست گران قیمت نبوده و همچنین پدیده پخش در لایه‌های داخلی نیز افزایش می‌یابد. بنابراین محققین به دنبال آن هستند که از مواد دیگری برای ساخت غشا استفاده کنند که در آن‌ها فلئور وجود نداشته باشد تا بتوانند در دمای بالاتری کار کنند.

محققان آزمایشگاه سندیا نیز پلیمرهای با وزن مولکولی بالا را توسعه داده‌اند. دستاورد آن‌ها، موادی است که از دهه‌ی ۱۹۹۰ توسعه پیدا کرده است و مواد پیشرفته بالارد^۴ نام گرفته است. مواد توسعه یافته بالارد بلوک‌های همبستار است. این‌ها پلیمرهایی هستند که بلوک‌های آن‌ها از دو مولکول یا

استفاده می‌شود تا متانول عبوری از غشا کاهش یابد. مانند بسیار دیگری از فلئور و پلیمرها، نافیون‌ها در مقابل تاثیر عوامل شیمیایی مقاوم هستند؛ اما با حضور گروه‌های فلئور و سولفونیک اسید قوی در آن‌ها بسیاری از خواص مطلوب نظیر تبادل پروتون در غشا نیز فراهم می‌شود. غشاها مبادله‌کننده یون مثبت پرسولفوناتی دیگری نیز با ساختارهای مشابه با شرکت شیمیایی اساهی^۱ و شرکت گلاس اساهی^۲ توسعه یافته‌اند. شرکت شیمیایی داو نیز یک ماده با زنجیرهای جانبی کوتاه‌تر نسبت به نافیون‌های دیگر پرسولفونات، توسعه داده است که خیلی در دسترس نیست. طول زنجیرهای جانبی پرسولفونیک اسید و مقادیر برای وزن آن‌ها ممکن است در بعضی حوزه‌های کاربردی تغییر کند. این غشاها پلی پرفلوئورو سولفونیک اسیدی گران قیمت هستند و از نافیون‌های معادل خود ضعیف‌تر بوده و دارای هدایت یونی پایین‌تر در محتوای آب نامناسب بوده (بنابراین در صورت استفاده از این غشاها مدیریت آب باید بسیار دقیق و مناسب انجام شود) و به نسبت استحکام مکانیکی پایین‌تری در دماهای بالا دارند. در شکل ۶ با تغییر ضرایب x, y, m و n نافیون‌های مختلفی ساخته می‌شود که لیست آن در جدول ۱ آورده شده است.

نافیون اولین دسته مواد است که به عنوان پرفلوئورو سولفونیک اسید شناخته می‌شود. ساختار پرفلوئورو سولفونیک اسید سه قسمت اصلی دارد:

۱. یک ماده پلیمری PTFE که ماده زمینه نگه‌دارنده آن بوده و آب‌گریز است.

۲. ازنجیرهای جانبی $O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2$

۳. کلاسترها $SO_3^- H^+$

مانی که غشا آبدار می‌شود؛ پروتون‌ها در نیمه سولفونیک اسید به مولکول‌های آب می‌چسبند و یون هیدرونیوم H_3O^+ را تولید می‌کنند. گروه‌های سولفونیک متراکم شده تا نانو دومین‌های آب دوست را ایجاد کنند که مانند منبع ذخیره آب رفتار می‌کنند. این‌ها همان کلاسترهای مولکول آب هستند که وسیله هدایت یون هیدرونیوم می‌باشند. بنابراین یون‌های هیدروژن قادر به عبور از الکترولیت خواهند بود. هدایت پروتون تنها به درجه آبداری غشا وابسته نیست که وابسته به دما، فشار عملکردی و همچنین به در دسترس بودن سولفونیک اسید نیز بستگی دارد.

جدول ۱: خواص فیزیکی نافیون‌ها بر اساس شکل ۶ [۱۱]

ساختار پارامتری	نام تجاری و نوع	وزن معادل	ضخامت (میکرومتر)
$m = 1$	نافیون ۱۱۲	۱۱۰۰	۸۰
$x = 5 - 13/5$	نافیون ۱۱۵	۱۱۰۰	۱۲۵
$n = 2, y = 1$	نافیون ۱۱۷	۱۱۰۰	۱۷۵
	نافیون ۱۲۰	۱۲۰۰	۲۶۰
$m = 0/1$	Flemion-T	۱۰۰۰	۱۲۰
$n = 1 - 5$	Flemion-S	۱۰۰۰	۸۰
	Flemion-R	۱۰۰۰	۵۰
$m = 0, n = 2$	داو	۸۰۰	۱۲۵
$x = 3/6 - 10$			

به عنوان مثال هدایت پروتون در رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد بین ۰/۰۰۱ تا $1/Scm^{-1}$ است و زمانی که رطوبت نسبی کاهش می‌یابد به اندازه چندین

¹Asahi Chemical Company

²Asahi Glass Comany

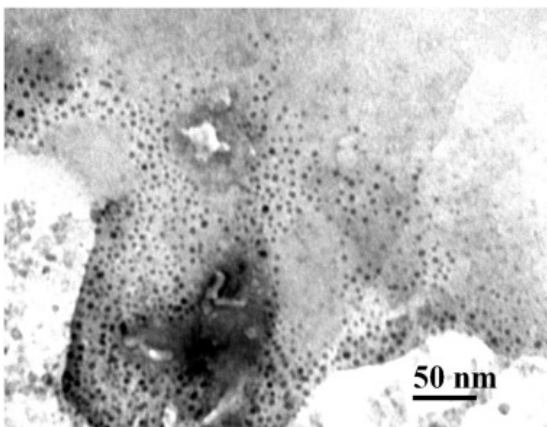
³Gore Select

⁴Ballard Advanced Materials

کاربردهای متنوعی مانند باتری‌های پیشرفته، خازن‌های دولایه و سوپر خازن‌ها بسیار جذاب کرده است.

۲.۳ غشاهای هیبریدی

با کاهش محتوی آب یا رطوبت نسبی در داخل غشا، عملکرد غشا افت می‌کند یعنی رسانایی یا هدایت یون غشا کم می‌شود. بنابراین مدیریت مناسب آب در داخل غشا از اهمیت بالایی برخوردار است. از آن‌جا که مدیریت صحیح آب داخل غشا کار ساده‌ای نیست؛ محققان به دنبال روش‌هایی هستند که کارکرد غشا را در رطوبت‌های نسبی پایین ارتقا دهند. یکی از این روش‌ها استفاده از غشاهای هیبریدی است. این غشاها از ترکیب نافئون ۲۱۲ که ماده‌ی اصلی آن‌ها است؛ با نانو ذرات نمک‌های اسیدی سزیم و سیلیکا به دست می‌آیند [۱۲]. در این غشاها هرچقدر که رطوبت نسبی کاهش می‌یابد؛ دانسیته توان در آن‌ها افزایش می‌یابد. یعنی غشای هیبریدی نافئون ۲۱۲ بر خلاف نافئون ۲۱۲ در رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد کم‌ترین دانسیته توان را تولید می‌کند. شکل ۷ نشان می‌دهد که ابعاد نانوذرات به هم چسبیده در غشای هیبریدی از ۸ نانومتر تجاوز نمی‌کند و ابعاد بیشتر نانو ذرات ۲ تا ۵ نانومتر است. ضخامت غشاهای ۲۱۲ و ۲۱۲ هیبریدی یکسان بوده و در رطوبت نسبی ۳۰ درصد ۶۴ میکرومتر و در رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد ۷۳ میکرومتر است.



شکل ۷: تاثیر دما در میزان بخار آب منتقل شده [۱۲]

در نافئون ۲۱۲ با افزایش رطوبت نسبی هدایت پروتون افزایش می‌یابد؛ اما در نافئون ۲۱۲ هیبریدی با افزایش رطوبت نسبی هدایت پروتون کاهش می‌یابد. با کاهش رطوبت نسبی اختلاف بین هدایت پروتون در این دو نافئون افزایش می‌یابد. به عنوان نمونه در رطوبت نسبی ۳۲ درصد هدایت غشای هیبریدی $0.26 S^{-1} cm^{-1}$ است و این مقدار تقریباً دو برابر بیشتر از غشای نافئونی معمولی است.

غشای نافئون ۲۱۲ بیشترین دانسیته توان خود را در رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد و ولتاژ ۰/۴ ولت دارد و این مقدار حداکثر، ۱۰۸ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع است. دانسیته توان این غشا با کاهش رطوبت نسبی کم می‌شود؛ اما دانسیته توان غشای هیبریدی در رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد خیلی کم‌تر از غشای عادی است. هر قدر که رطوبت نسبی کاهش می‌یابد، دانسیته توان

بیشتر و یا از مانومرهای پلیمر شده ساخته شده‌اند که با پیوند کوالانسی به هم متصل شده‌اند. تعدادی از بلوک‌های همسپار به ساختار منظم و یکنواخت در ساختار نانو رسیده‌اند.

شرکت پلی‌فیول^۱ غشاهای هیدروکربنی که حاوی کانال‌های هادی پروتون در مقیاس نانو بوده و به صورت خود اسمبل است را مهندسی کرده و مزیت آن کوچک‌تر بودن نسبت به غشاهای فلئوئورو کربن رایج است. ماتریس این پلیمر قوی‌تر و محکم‌تر است. مزیت دیگر آن وجود بیشتر آب در آن است و اگر مورد استفاده آن DMFC باشد، متانول در سمت سوخت پیل سوختی باقی می‌ماند و نتیجه آن بازدهی بیشتر پیل سوختی برای تولید کار خروجی بیشتر و قیمت کمتر و همچنین عمر طولانی‌تر نسبت به بقیه پلیمرها است.

۱.۳ غشاهای پیچیده بر پایه اسید

اسیدسولفوریک جز اولین الکترولیت‌ها در پیل‌های سوختی بوده است و زمانی که آب به مقدار کافی وجود ندارد مانند اسید فسفریک یک هادی عالی برای یون‌های هیدروژن است. در غشاهای پلیمری برای اینکه یون هیدروژن به خوبی هدایت شود نیاز به وجود آب به اندازه کافی در داخل غشا است و به همین دلیل برای جلوگیری از مشکلات ناشی از مدیریت آب در غشاهای پلیمری محققان زیادی خواستار مطالعه بر روی اسیدهایی نظیر H_2SO_4 ، H_2PO_4 ، یا هیدروکلریک اسید هستند، هنگامی که هر یک از این اسیدها در داخل یک زمینه پلیمری مخلوط می‌شوند. در این مواد، مولکول اسید با پیوند هیدروژنی به پلیمر متصل شده و در این حالت وسیله هدایت پروتون است و همان‌طور که تصور می‌شود؛ بیشتر بودن محتوای اسید، هدایت پروتون را بیشتر می‌کند. اما متأسفانه زیاد بودن محتوای اسید پایداری مکانیکی را در دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس کاهش می‌دهد. برای بهبود خواص مکانیکی و همچنین افزایش هدایت پروتون مقداری آب نیز اضافه می‌شود زیرا اسید به تنهایی عملکرد ایده‌آلی ندارد. روش‌های دیگر نیز برای بهبود پایداری مکانیکی امتحان شده است که می‌توان به روش‌های فیبر غیر ارگانیک^۲ و یا پلاستیسیر^۳ اشاره نمود. پلاستیسیرهایی نظیر کربنات پلی پروپیلن، DMF و گلیکول‌ها که با قرارگیری در الکترولیت خواصی شبیه ماده ژلاتینی را فراهم می‌کند که از پرفلوئورو سولفونیک اسیدها صلب‌تر می‌باشند. بر خلاف پرفلوئورو سولفونیک اسیدها، غشاهای مخلوط اسید پلیمری ارزان‌تر هستند و کاربردهای گسترده‌ای نیز دارند. از بین غشاهای مخلوط اسید پلیمر غشا $BPI - H_2PO_4$ بیشتر از همه مورد مطالعه قرار گرفته است و این مطالعات مخصوصاً برای کاربرد پیل سوختی متانولی انجام شده است.

اخیراً توسعه‌دهندگان غشاهای پیل سوختی برای فراهم کردن مسیر هدایت پروتون، مایعات یونی را جایگزین آب کرده‌اند. این مواد، مایعات ارگانیک هستند که تحت تاثیر پتانسیل الکتریکی یونیزه می‌شوند. ساختار مولکولی آن‌ها شامل یک آنیون است (که به عنوان مثال می‌تواند NO_3^- ، PF_6^- ، BF_4^- و یا $CH_3CO_2^-$ باشد) و یک کاتیون است. یون‌های ارگانیک در دمای اتاق مایع هستند و ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها غیر فرار بودن آن‌ها است؛ در حالی که رسانایی یونی بسیار خوبی نیز دارند و پایداری شیمیایی و گرمایی آن‌ها نیز بسیار مناسب است. این ویژگی‌ها، آن‌ها را برای

¹Poly Fuel ²Inorganic Filler ³Plasticizer

و یا ۶۰ درصد هم باشد افت عملکرد نسبت به حالتی که غلظت نافون ۴۰ درصد است خیلی کم است.

مطالعات بر روی الکتروود نشان می‌دهد که اگر الکتروود حاوی ۰/۱ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع پلاتینیوم باشد و دمای عملکردی آن نیز ۸۰ درجه سلسیوس باشد؛ بهترین عملکرد الکتروود زمانی است که حاوی ۵۰ درصد نافون باشد.

اگر از نافون ۱۰۳۵ استفاده شود و الکتروود حاوی ۴۰ درصد از این نافون باشد؛ آنگاه الکتروود عملکردی بهینه خواهد داشت که در این حالت پلاتینیوم به‌کار رفته در الکتروود ۰/۲۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع است. اگر میزان پلاتینیوم موجود در الکتروود و دمای عملکردی هر دو مقدار ثابتی باشند؛ با تغییر نوع نافون به‌کار رفته، غلظت نافون بهینه تغییری نمی‌کند. به عبارت دیگر در صورت استفاده از نافون ۱۱۵ و ۱۰۳۵ اگر دمای عملکردی و مقدار پلاتینیوم به‌کار رفته ثابت باشد (دما ۸۰ درجه سلسیوس و مقدار پلاتینیوم ۰/۲۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع باشد) آنگاه درصد نافون بهینه در این دو حالت با هم برابر بوده و معادل ۴۰ درصد است.

۶ غشاهای سرامیکی

غشاهای سرامیکی مواد بسیار مناسبی برای عبور و هدایت آنیون‌های اکسیژن است از این رو از آن‌ها برای تولید اکسیژن خالص استفاده می‌کنند [۱۵]. اکسیژن خالص تولید شده می‌تواند برای کاربردهای هوافضا نظیر سفینه‌های فضایی، کاربردهای بیمارستانی و همچنین پیل‌های سوختی اکسیژن/هیدروژن استفاده شود. هوا وارد این سیستم شده و در اثر اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود متصل به غشا سرامیکی، مولکول‌های اکسیژن به اتم‌های اکسیژن تجزیه می‌شوند و سپس آنیون‌های اکسیژن با عبور از غشا سرامیکی از کاتد به سمت آند می‌روند. در آن‌جا با جذب الکترون یون‌های اکسیژن به مولکول اکسیژن تبدیل شده و با این روش اکسیژن خالص با درصد خلوص ۹۹/۵ درصد به دست می‌آید.

برای انتخاب غشا مواد گوناگونی نظیر ZrO_2 و Bi_2O_3 وجود دارد. اما این غشاها برای سیستم‌های تولید اکسیژن مناسب نیستند. برای سیستم‌های تولید اکسیژن ماده سریم $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ مناسب است زیرا استحکام و پایداری مکانیکی بالایی دارد و رسانش یون اکسیژن و الکترون آن نیز بالا است. در این حالت سوار کردن قطعات روی همدیگر بسیار راحت بوده و قیمت مواد آن نیز پایین است. بنابراین این انتخاب، یک انتخاب ایده‌آل است. برای سیستم خالص‌ساز اکسیژن سرامیکی، شرایط ورودی و خروجی به صورت زیر تعریف می‌شوند:

شرایط ورودی

۱. دما بین ۱۸۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس

۲. فشار بین ۰/۵ تا ۱/۱ مگاپاسکال

شرایط خروجی

۱. باید اکسیژن خالص تولید شود و غلظت اکسیژن نیز نباید از ۹۵/۵ درصد کمتر باشد.

در غشای هیبریدی افزایش می‌یابد. در رطوبت نسبی ۷۵ درصد دانسته توان غشای هیبریدی از دانسته توان غشای معمولی تجاوز می‌کند و نکته حائز اهمیت این است که در ولتاژهای یکسان (۰/۲ تا ۰/۶ ولت) دانسته جریان و دانسته توان ماکزیمم در پیل سوختی بر پایه غشای هیبریدی با رطوبت نسبی ۵۸ درصد بیشتر از نافون ۲۱۲ معمولی با رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد است. در جریان‌های بالا و رطوبت نسبی‌های بالاتر از ۵۰ درصد، مقاومت دو غشا تقریباً با هم برابر است. اما در رطوبت نسبی‌های پایین‌تر یا ولتاژهای بالاتر مقاومت در غشای هیبریدی خیلی کم‌تر از غشای معمولی است.

۴ تاثیر پارامترهای مختلف در هدایت یونی نافون

۱۱۷

مطالعات بر روی تاثیر دما در هدایت پروتون در نافون ۱۱۷ نشان می‌دهد که با ثابت بودن رطوبت نسبی، با افزایش دما از ۲۰ تا ۴۵ درجه سلسیوس هدایت نافون کاهش می‌یابد [۱۳]. اما اگر دما از ۴۵ تا ۸۰ درجه سلسیوس افزایش یابد؛ هدایت غشای نافونی ۱۱۷ نیز به تبع آن افزایش می‌یابد. رابطه بین دما و هدایت یونی توسط رابطه آرنیوس^۱ بیان می‌شود [۱۳].

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (1)$$

که در رابطه (۱)، σ هدایت یونی، A فاکتور فرکانس، Ea انرژی اکتیواسیون برای هدایت یونی، R ثابت عمومی گازها و T نیز دما است. در شکل ۸ هدایت پروتون در داخل غشای نافون ۱۱۷ به‌ازای شرایط مختلف نشان داده شده است.

۵ بهینه‌سازی غشاها بر اساس مقدار نافون

موجود در لایه الکتروولیت

از چالش‌های بزرگ برای ساخت الکتروود، مقدار نافون موجود در این لایه است. اگر محتوی نافون داخل الکتروود کم باشد؛ نتیجه آن کم بودن تماس الکتروود با لایه کاتالیست است و اگر غلظت نافون بکار رفته در الکتروولیت زیاد باشد؛ عملکرد الکتروود کاهش می‌یابد. زیرا که نافون بیش از حد باعث انسداد کاتالیست، تخلخل‌های الکتروود، کم شدن نفوذ گاز و همچنین باعث افزایش جرم سوخت گازی عبوری از کاتالیست (افت جریان متقاطع) می‌شود [۱۴].

بررسی‌ها حاکی از آن است که عملکرد الکتروود در شرایطی که غلظت پلاتینیوم ۰/۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بوده و محتوی نافون ۱۰ درصد است؛ خیلی ضعیف است. عملکرد کاتالیست با افزایش غلظت نافون از ۱۰ تا ۲۰ درصد ارتقا می‌یابد. علاوه بر این، افزایش غلظت نافون تا ۳۳ درصد باعث افت عملکرد الکتروود می‌شود. بهترین عملکرد الکتروود هنگامی مشاهده می‌شود که غلظت پلاتینیوم ۰/۲۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع و محتوی نافون ۱۱۵ در الکتروولیت ۴۰ درصد است. اگر غلظت نافون از این مقدار بیشتر شود باعث افت در عملکرد الکتروود می‌شود؛ هر چند اگر غلظت نافون ۵۰

¹Arrhenius Relation

غشا سرامیکی نیز ۶۳/۶ سانتی متر مربع باشد؛ دبی اکسیژن تولید شده در این حالت ۰/۳۵۸ لیتر بر دقیقه خواهد بود و جریان عبوری از غشا نیز ۱۰/۲۸ آمپر است. در این حالت بازده سیستم ۸۵ درصد است. نتایج نشان می‌دهند که برای تولید اکسیژن با دبی ۳۰ لیتر بر دقیقه به ۵۴ قطعه غشا سرامیکی نیاز است.

استفاده از غشاهای سرامیکی در کاربردهای تقطیری یک راه ارزان و پربازده برای فرایندهای تقطیری (مانند تقطیر آب)، استفاده از غشاهای تقطیری^۱ است که این امر مستلزم استفاده از یک غشای بادوام، متخلخل و آب‌گریز است [۱۶].

مواد استفاده شده در این غشاها به طور کلی پلیمرها می‌باشند که ساخت آن‌ها نیز آسان‌تر است. اما غشاهای پلیمری عملکرد ضعیفی دارند و استفاده از آن‌ها در شرایط نامطلوب به شدت محدود می‌شود زیرا استقامت مکانیکی آن‌ها و طول عمر آن‌ها کم بوده و همچنین مقاومت آن‌ها در برابر گرما نیز پایین است. غشاهای غیر ارگانیک (مانند غشاهای سرامیکی) که از اکسید فلزاتی مانند Al_2O_3 ، TiO_2 ، ZrO_2 و SiO_2 ساخته می‌شوند؛ مزیت‌های زیادی نسبت به غشاهای ارگانیک از قبیل مقاومت زیاد برای تحمل دماهای بالا، پایداری شیمیایی بالا، استحکام مکانیکی زیاد، فعالیت ضد میکروبی زیاد، ساختار متخلخل قابل تنظیم و ضریب جدایش بالا دارند.

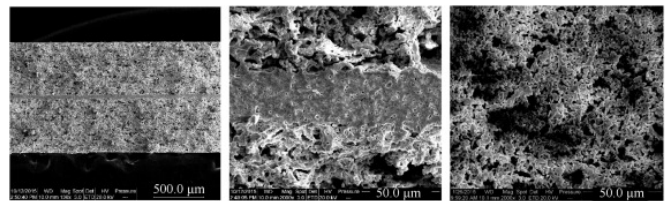
غشاهای غیر ارگانیک بخاطر وجود گروه‌های هیدروکسید که در سطح آن‌ها وجود دارند همیشه آب دوست هستند که این ویژگی مطلوب برای غشاهای مورد استفاده در فرایند تقطیری ناست. بنابراین برای اصلاح غشاهای سرامیکی که از اکسید فلزات ساخته می‌شوند استفاده از گروه‌های ارگانیک امری ضروری است. به همین منظور دانشمندان زیادی غشاهای سرامیکی با خاصیت آب‌گریزی مناسب و سطح تماس بالا با زاویه ۱۴۵ درجه ساخته‌اند. بنابراین گزارش‌های زیادی مبنی بر تغییر سطح غشاهای سرامیکی از حالت آب دوست به حالت آب‌گریز تاکنون ارائه شده است. به منظور اصلاح سطح و آب‌گریز کردن غشاهای سرامیکی از اشعه ماورای بنفش استفاده می‌شود تا گروه‌های هیدروکسید روی سطح افزایش یابند و همچنین فعالیت‌های مولکول‌های اصلاح‌کننده آن نیز افزایش یابد.

یکی از غشاهای سرامیکی مورد استفاده، غشای سرامیکی آلومینیوم اکسید است که اندازه تخلخل آن ۲۰۰ نانومتر و ضخامت آن ۲/۵ میلی‌متر بوده و تخلخل آن نیز ۳۵ درصد است و زاویه تماس آب با آن نیز ۴۶ درجه است که در آزمایشگاه مواد دانشگاه صنعتی نانچینگ ساخته شده است. شکل ۹ ساختار غشای سرامیکی آلومینیوم اکسید را قبل و بعد از آب‌گریز کردن نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل‌های A و C دیده می‌شود قبل از آب‌گریز کردن اندازه تخلخل‌ها یکنواخت بوده و اندازه زاویه‌ی تماس آب با آن نیز ۴۶ درجه است و دلیل آن نیز وجود گروه‌های هیدروکسید است. اما شکل‌های B و D نشان می‌دهند که به دلیل وجود یک لایه پلیمری با زنجیرهای برجسته، سطح غشای پلیمری ناهموار شده است. در این حالت زاویه تماس آب ۱۵۹ درجه است.

شار جرمی عبوری از غشای سرامیکی به اختلاف دمای دو طرف آن و همچنین دما در طرفی که ماده عبور کننده تغذیه می‌شود، بستگی دارد. بالاتر

۲. فشار اکسیژن تولیدی نباید کمتر از ۰/۱۸ مگاپاسکال باشد
 ۳. دبی گاز تولیدی در شرایط استاندارد نباید کمتر از ۳۰ لیتر بر دقیقه باشد.

شکل ۸ تصویر اسکن شده یک غشای سرامیکی توسط میکروسکوپ الکترونی را نشان می‌دهد. ضخامت قسمت الکترولیت و ناخالصی قابل قبول آن روی هم رفته ۳۵ میکرو متر است. در دو طرف این غشا سرامیکی لایه‌های متخلخل $(Li_{0.18}Sr_{0.7}CoO_3)$ و کاتد $(Li_{0.18}Sr_{0.7}MnO_3)$ به ضخامت ۱ میلی‌متر وجود دارند که ضریب تخلخل آن‌ها ۰/۴۵ و قطر سوراخ‌های تخلخل آن‌ها نیز بین ۵ تا ۲۰ میکرومتر است.



شکل ۸: ساختار میکروسکوپی غشا سرامیکی سریم اکسید [۱۵]

از ضعف‌های بزرگ غشاهای پلیمری، گذشته از قیمت بالای آن‌ها، دمای کاری پایین آن‌ها است. غشاهای سرامیکی توانایی کار در دماهای بالا تا حدود ۷۰۰ درجه سلسیوس را دارند.

بررسی تاثیر دما در عملکرد سیستم خالص‌ساز اکسیژن نشان داده است که هنگامی که دما بین ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس است؛ دبی اکسیژن تولیدی به نسبت کم است. با افزایش دما در محدوده ۶۰۰ تا ۶۵۰ درجه سلسیوس دبی اکسیژن تولیدی به صورت چشم‌گیری افزایش می‌یابد. در محدوده دمایی ۶۵۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس دبی اکسیژن تولیدی مقدار زیادی است؛ اما شیب افزایشی آن کمتر است. بنابراین زمانی که دمای کاری از ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد نرخ دبی اکسیژن تولیدی و همچنین ولتاژ افزایش یافته و این دو الگوی افزایشی مشابهی دارند.

با توجه به جدول ۲، با افزایش دما، مقاومت غشا سرامیکی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر توانایی هدایت غشا سرامیکی با افزایش دما افزایش می‌یابد. این روند کاهشی تا دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس بسیار زیاد است؛ اما بعد از آن با افزایش دما از ۶۵۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس دیده می‌شود که افت مقاومت به مقدار بسیار ناچیز ۰/۳ اهم بر متر مربع است. لذا دمای ایده‌آل برای غشای سرامیکی ۶۵۰ درجه سلسیوس است.

جدول ۲: تاثیر افزایش دما مقاومت غشا سرامیکی [۱۵]

مقاومت ویژه صفحه غشا $\Omega.cm^{-1}$	دمای کاری غشا (درجه سلسیوس)
۰/۷۵	۵۰۰
۰/۳۷	۶۰۰
۰/۱۵	۶۵۰
۰/۱۲	۷۰۰

نتایج نشان می‌دهند که اگر دمای کاری سیستم ۶۵۰ درجه سلسیوس، دبی هوای ورودی نیز ۲ لیتر بر دقیقه، ولتاژ اعمال شده ۰/۳ ولت و سطح

¹Membrane distillation (MD)

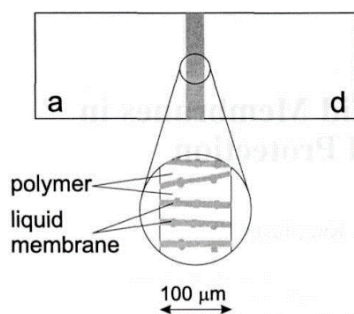
محلول‌ها استفاده شده بود. تمایل‌ها برای استفاده از غشاهای مایع ساخته شده زمانی دوچندان شد که روش‌ها برای تولید غشاهای مایع امولسیون توسط لی توسعه پیدا کرد.

۸ دسته‌بندی غشاهای مایع

غشاهای مایع، می‌توانند دو محلول دیگر را از هم جدا کنند. غشاهای مایع به چند دسته بالک غشای مایع، غشای مایع حمایت شده و غشای مایع امولسیونی تقسیم می‌شوند در جدول ۴ ویژگی‌های سه نوع غشا ذکر شده در بالا به‌طور خلاصه آورده شده است. در غشاهای مایع حمایت شده، حجم غشای مایع در مقایسه با حجم دو محلول دیگر بسیار کمتر است. در این حالت غشای مایع با یک محیط متخلخل دیگر پشتیبانی می‌شود. معروف‌ترین پشتیبان‌های متخلخل برای این کاربرد شامل پروپیلن، پلی‌سولفون، پلی‌وینیلیدن فلوراید و سلولز استات است که برای انتخاب یک حمایت کننده مناسب برای غشای مایع، مثلاً یک پلیمر، باید به پارامترهایی نظیر مقاومت در برابر خوردگی در محیط ارگانیک و کافی بودن تخلخل آن توجه نمود. شکل ۱۰ یک غشای مایع حمایت شده با پلیمر را نشان می‌دهد.

جدول ۴: انواع غشاهای مایع [۱۸]

نوع غشا	$\frac{A_m}{V_m}$	$\frac{V_f}{V_m}$	$\frac{J_m}{V_m}$
غشای بالک مایع	۱ - ۰/۱	۱۰ - ۰/۲	۰/۶
مدل تخت	۱۰۰ - ۱۰	۱۰۰۰ - ۱۰۰	۵
غشای مایع حمایت شده	۱۰۰ - ۱۰۰۰	-	-
مدول مارپیچی	۱۰۰	۱۰۰۰۰ - ۱۰۰۰	-
مدول موتیبه‌ای	۱۰۰۰ - ۳۰۰۰	۲۰۰۰ - ۱۰۰۰	۲۰۰ - ۱۰
غشای مایع امولسیونی	۱۰۰۰	-	-

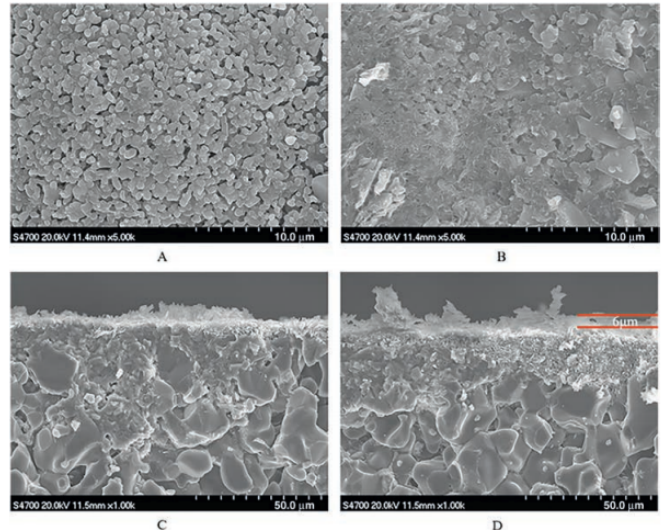


شکل ۱۰: غشای مایع حمایت شده با پلیمر [۱۸]

مهم‌ترین عامل در انتقال جرم در غشای مایع، ضخامت آن است. غشاهای مایع حمایت شده حاوی مایع کم و قیمت آن‌ها نیز زیاد است. یکی از مهم‌ترین عیوب این غشاها ناکافی بودن پایداری آن‌ها است.

یکی از راحت‌ترین راه‌ها برای افزایش نرخ نفوذ از داخل غشا افزایش سطح تماس غشای مایع با محلول‌ها بوده و راه دیگر نیز کوتاه نمودن مسیر پخش است. همین عامل باعث شد تا غشاهای مایع امولسیونی توسط لی در سال ۱۹۶۸ توسعه یابند و سطح فعال آن‌ها نیز اصلاح شود. ساختار غشاهای مایع امولسیونی مشابه ساختار امولسیون آب/روغن/آب است. برای رسیدن

بودن اختلاف دمای میانگین بین طرف‌های تغذیه کننده و همچنین گیرنده ماده عبوری از غشا، باعث افزایش شار جرمی عبوری از غشای سرامیکی می‌شود. در جدول ۳ نیز لیست تعدادی از غشاهای سرامیکی آورده شده است. نفوذپذیری غشای سرامیکی آب‌گریز شده با افزایش دما به صورت نمایی افزایش می‌یابد.



شکل ۹: ساختار غشای سرامیکی آلومینیوم اکسید قبل و بعد از آب‌گریز کردن [۱۶]

زیرا نفوذ پذیری با افزایش دما به صورت نمایی زیاد می‌شود این است که رابطه بین فشار بخار و دما نمایی است. افزایش دما باعث افزایش اختلاف فشار بین دو طرف غشا می‌شود و همین عامل نیروی لازم برای نفوذ پذیری را افزایش می‌دهد. در دمای ۳۵ درجه سلسیوس نفوذپذیری غشای سرامیکی - آب‌گریز شده ۲/۵ کیلوگرم بر متر مربع ساعت است؛ در حالی که در دمای ۷۵ درجه سلسیوس نفوذ پذیری آن تا ۲۳/۲۲ کیلوگرم بر متر مربع ساعت افزایش می‌یابد.

جدول ۳: انواع مختلف غشاهای سرامیکی و مواد تشکیل دهنده آن‌ها [۱۷]

غشا	مواد سازنده غشا	نمک داخل محلول	دمای طرف گرم °C	شار نفوذی ($Lm^{-2}h^{-1}$)
SGMD	Al_2O_3	۴٪ wt.	۷۰	۹/۹
AGMD	Al_2O_3/ZrO_2	۱٪ [M]	۶۵	۱/۰
AGMD	Al_2O_3/ZrO_2	۱٪ [M]	۷۵	۱/۷
AGMD	Titania	۰/۸ [M]	۷۰	۰/۸
AGMD	Titania	۰/۸ [M]	۷۰	۰/۶
DCMD	Al_2O_3	۰/۵ [M]	۵۳	۹/۰
VMD	ZrO_2/Ti	۰/۸ [M]	۶۰	۱/۱

۷ غشاهای مایع

یکی از روش‌های مدرن برای جداسازی، بکارگیری غشاهای مایع است [۱۸]. یک غشای مایع می‌تواند دو فاز مایع یا گاز را از هم جدا نماید. اولین دانشمندانی که کار مطالعه بر روی غشاهای مایع را شروع کردند دانشمندانی نظیر نرنست^۱ و ریزنفلد^۲ بودند. آن‌ها به تحقیق بر روی ویژگی‌های سیستم‌هایی پرداختند که از روغن به عنوان الکترولیت برای جداسازی

¹Nernest ²Riesenfeld

غشاهای مایع که کاربرد صنعتی آن‌ها را محدود کرده است ناپایداری آن‌ها است.

۹ کاربرد غشاهای مایع

در این قسمت به بررسی کاربردهای انواع غشاهای مایع (بالک غشای مایع و غشاهای مایع حمایت شده) پرداخته می‌شود.

۱.۹ بالک غشا مایع

از آنجا که بالک غشا مایع تماس بسیار کمی با فازهای دیگر دارد که باید از هم جدا شوند و همچنین سرعت انتقال جرم نیز در آن پایین است؛ این غشا تاکنون هیچ کاربرد صنعتی‌ای نداشته است. از این رو از آن‌ها فقط در اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی استفاده شده است.

۲.۹ غشاهای مایع حمایت شده

تاکنون هیچ گزارشی برای استفاده کامل صنعتی از این نوع غشاها منتشر نشده است. اما این غشاها در مقیاس‌های آزمایشگاهی به کرات استفاده شده‌اند و مطالعات زیادی بر روی این غشاها در حال انجام است. یکی از کاربردهای غشاهای مایع حمایت شده، استفاده از آن‌ها در فرایندهای جدا سازی گازها، نظیر اکسیژن/دی‌اکسیدکربن، نیتروژن/دی‌اکسیدکربن، $CO_2/N_2/SO_2$ است.

۳.۹ غشاهای مایع حمایت شده با یون (SILMs)

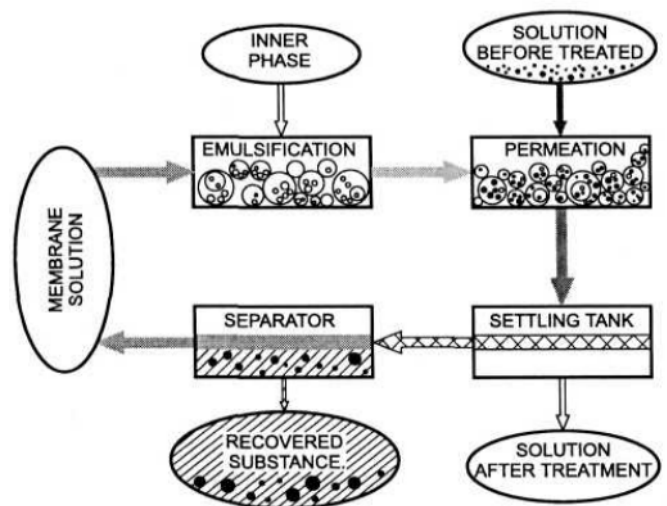
یکی از مشکلات عمده جهان بشری امروز، ایجاد پدیده گلخانه‌ای است. برای رفع مشکل پدیده گلخانه‌ای ناشی از آلودگی هوا، چندین راه‌حل وجود دارد مانند افزایش بازده و بهره‌وری از انرژی، استفاده از منابع انرژی غیر فسیلی، یا تجزیه دی‌اکسیدکربن با فرایندهای کاتالیستی به سوخت‌ها و مواد شیمیایی [۱۸]. جذب گاز دی‌اکسیدکربن در محلول‌های آلکالینی که حلال آن آب است؛ یکی از گسترده‌ترین روش‌های صنعتی برای حذف و تجزیه گاز دی‌اکسیدکربن است. واکنش هیدراسیون گاز کربن دی‌اکسید یعنی تشکیل یون‌های HCO_3^- و H^+ کندترین واکنش تجزیه دی‌اکسیدکربن بوده و تعیین کننده سرعت کلی واکنش است که با افزایش دما و PH محیط آلکالینی سرعت آن می‌تواند افزایش یابد. اما تحت این شرایط واکنش جذب سطحی گاز دی‌اکسید کربن در جاذب کند می‌شود.

واکنش تجزیه گاز دی‌اکسیدکربن یک واکنش خورنده است. برای تجزیه گاز دی‌اکسیدکربن از غشاها استفاده شده است که در این حالت دی‌اکسیدکربن موجود در یک جریان گازی به داخل قسمت تغذیه کننده غشا پمپ می‌شود در حالی‌که در طرف دیگر غشا که قرار است دی‌اکسیدکربن به آن منتقل شود محلول آب آلکالین قرار دارد تا کربن دی‌اکسید در آن جذب شود. یک راه برای بهبود عبور کربن دی اکسید از غشا، به‌کارگیری غشاهای مایع است. مشکل اصلی در این تکنولوژی، مدیریت آب است، هنگامی‌که دی‌اکسیدکربن با ماده تجزیه کننده آن تماس پیدا می‌کند تا بی‌کربنات محلول در آب تولید

به دوام مناسب برای این غشاها لازم است که مواد فعال برای ایجاد آن‌ها به درستی انتخاب شوند. شکل ۱۱ فرایند تولید غشاهای مایع امولسیون را نشان می‌دهد.

غشای مایع همواره بین دو محلول قرار گرفته و آن‌ها را از یکدیگر جدا می‌کند. برای انتقال یک ماده از یک محلول (که به آن محلول تغذیه کننده گفته می‌شود) به محلول دیگر (که به آن محلول دریافت کننده گفته می‌شود) یک مکانیسم مشخص تعریف می‌شود که این مکانیسم برای همه غشاهای مایع ذکر شده در بالا یکسان بوده و شامل مراحل زیر است.

۱. پخش ماده داخل لایه مرزی محلول تغذیه کننده
۲. جذب سطحی ماده در فصل مشترک غشا/محلول تغذیه‌کننده
۳. انتقال در داخل غشا
۴. دفع ماده در فصل مشترک غشا/محلول دریافت‌کننده
۵. پخش در لایه مرزی محلول دریافت‌کننده



شکل ۱۱: فرایند تولید غشاهای مایع امولسیون [۱۸]

برای انتقال جرم پنج روش وجود دارد

۱. انتقال جرم به روش ساده
 ۲. انتقال جرم به روش پیچیده نامتقارن با یک حمل کننده
 ۳. انتقال جرم به روش پیچیده نامتقارن با یک حمل کننده
 ۴. انتقال جرم به روش ساده با یک حمل کننده
 ۵. انتقال جرم به روش پیچیده با یک حمل کننده
- یک ترکیب شیمیایی که وظیفه حمل جرم در غشای مایع را دارد باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:
۱. سریع به ماده‌ای که می‌خواهد منتقل شود متصل و سریع آن را رها کند.
 ۲. توانایی انتخاب ماده‌ی منتقل شونده را داشته باشد.
 ۳. به حلال متصل نشود.
 ۴. غیر قابل انعقاد باشد (مواد حمل کننده به هم متصل نشوند).
 ۵. غیر سمی باشد.
- مواد حمل کننده‌ای که به کرات از آن‌ها استفاده می‌شود عبارتند از: ترکیبات ارگانیک فسفر، هیدروکسیم‌ها و آمین‌ها. یکی از عیوب بزرگ

در رابطه (۲)، v_{perm} حجم مخزن در طرفی است که گاز با عبور از غشا به آن تغذیه می‌شود و v_{feed} حجم مخزن در طرف تغذیه کننده است. برای آزمایش بالا غشای مایع یونی حمایت شده با فعالیت‌های مختلف آب آماده شد و نفوذ پذیری گازهای دی‌اکسیدکربن و نیتروژن در دماهای مختلف اندازه‌گیری شد. شکل ۱۲ نشان می‌دهد که چگونه افزایش فعالیت آب، نفوذ پذیری گاز دی‌اکسید کربن را افزایش می‌دهد.

افزایش نفوذپذیری با افزایش فعالیت آب در وضعیت‌های مختلف (در صورت استفاده از آنزیم‌های متفاوت) اثبات شده است. دلیل آن هم کاهش ویسکوزیته مایع یونی در صورت وجود آب است. تعیین نفوذ پذیری گاز نیتروژن به ازای مقادیر گوناگون فعالیت آب نیز انجام شد. نتایج نشان دادند که اگر فعالیت آب از ۰/۲۱۶ به ۰/۸۳۶ برسد نفوذ پذیری نیتروژن ۶ تا ۷ درصد افزایش می‌یابد.

با افزایش دما، ویسکوزیته غشای مایع یونی کاهش یافته و نفوذپذیری گازهای دی‌اکسیدکربن و نیتروژن نیز در آن افزایش می‌یابد. شکل ۱۳ تاثیر افزایش دما را روی نفوذ پذیری گاز کربن دی‌اکسید نشان می‌دهد. این تاثیر در وضعیت‌های مختلف شامل: غشای مایع یونی بدون آنزیم، اضافه نمودن آنزیم به غشا به منظور مطالعه تاثیر آنزیم، افزایش غلظت آنزیم به منظور مطالعه تاثیر غلظت آنزیم در نفوذ پذیری گاز دی‌اکسید کربن در غشا نشان داده شده است.

ابتدا روی تاثیر وجود آنزیم در افزایش نفوذ پذیری گاز کربن دی‌اکسید بحث می‌شود. وجود آنزیم‌های گوناگون در دماهای پایین، بر روی افزایش نفوذ پذیری گاز کربن دی‌اکسید تاثیر می‌گذارد. در این حالت آنزیم فعال بوده و به انتقال گاز کربن دی‌اکسید از داخل غشا کمک می‌کند. هنگامی که دما از ۳۳۳ کلوین تا ۳۴۳ کلوین و بیشتر از آن افزایش می‌یابد وجود برخی آنزیم‌ها عملاً تاثیری بر روی افزایش نفوذ پذیری کربن دی‌اکسید نخواهند داشت زیرا در دماهای بالا غیر فعال هستند.

مطابق شکل ۱۳ دیده می‌شود برای افزایش نفوذ پذیری کربن دی‌اکسید در غشا، از دو آنزیم SspCA و BCA استفاده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود از این دو آنزیم در دو غلظت متفاوت ۰/۱ و ۰/۲۵ استفاده شده است. به وضوح دیده می‌شود که تاثیر آنزیم SspCA در افزایش نفوذ پذیری گاز کربن دی‌اکسید بیشتر از آنزیم BCA است و این آنزیم در دماهای بالا حتی بیشتر از ۳۷۳ کلوین هم فعال است. همان‌طور که دیده می‌شود هنگامی که غلظت آنزیم SspCA از ۰/۱ به ۰/۲۵ افزایش می‌یابد تاثیر افزایش غلظت آن در نفوذپذیری کربن دی‌اکسید چشمگیر است.

در یک فعالیت مشخص آب، نفوذ پذیری گاز نیتروژن در غشا با افزایش دما، زیاد می‌شود. دلیل آن هم این است که با افزایش دما، ویسکوزیته غشای مایع کاهش یافته و در نتیجه نفوذ پذیری نیتروژن در آن افزایش می‌یابد. برخلاف گاز کربن دی‌اکسید، وجود آنزیم تاثیری بر روی نفوذ پذیری گاز نیتروژن ندارد. به عبارت دیگر در صورت استفاده از آنزیم‌های BCA و SspCA تغییری در نفوذ پذیری گاز نیتروژن به چشم نمی‌آید. بنابراین پارامترهایی که در افزایش نفوذ پذیری گاز کربن دی‌اکسید موثرند شامل دما، فعالیت آب، آنزیم و غلظت آن است. یعنی در صورت استفاده از آنزیم

شود. زیرا در این حالت آب در دماهای پایین تبخیر می‌شود. غشاهای مایع پشتیبان شده که در آن یک حلال در داخل یک ساختار متخلخل به صورت ساکن قرار می‌گیرد؛ یکی از جذاب‌ترین غشاهایی هستند که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اما این غشاها در شرایطی نظیر دمای عملکردی بالا و فشار کم ناپایدار می‌شوند. در این حالت غشاهای یونی که مهم‌ترین ویژگی آن‌ها غیر فرار بودن یون در دماهای بالا است؛ یک تغییر بسیار مفید برای غشاهای حمایت شده مایع به حساب می‌آید. به عبارت دیگر غشاهای مایع یونی پشتیبان شده به خوبی دی‌اکسیدکربن را از خود عبور می‌دهند و همچنین به دلیل غیر فرار بودن آن‌ها، در دماهای بالا نیز پایدار هستند. همان‌طور که بیان شد یکی از عیوب بزرگ غشاهای مایع ناپایداری آن‌ها است که این مشکل غشاهای مایع با استفاده از غشاهای مایع یونی پشتیبان شده نیز قابل حل است.

برای این کاربرد غشاهای مایع یونی با حمایت‌های متخلخل آب‌گریز پلی‌وینیلیدن‌فلوراید (PVDF) آماده شده‌اند که در شرکت میلی پور ۲۰ آمریکا تولید شده‌اند که قطر آن‌ها ۲۲ میکرومتر و ضخامت آن‌ها نیز ۲۵ میکرومتر است.

مطالعات دانشمندانی نظیر مارتین ۲۱ و همکارانش نشان می‌دهد که با افزودن آنزیم‌هایی به غشای مایع یونی حمایت شده، نفوذ پذیری گاز کربن دی‌اکسید، ۳۰ درصد افزایش می‌یابد.

برای تعیین نفوذ پذیری گاز در این غشا آزمایش‌هایی با گازهای دی‌اکسیدکربن و نیتروژن انجام شده است. یک مخزن وجود دارد که از جنس فولاد ضدزنگ است و توسط غشای مایع یونی حمایت شده به دو بخش تقسیم شده است. مساحت موثر غشای مایع حمایت شده یونی ۹/۶۲ سانتی متر مربع است. در این مخزن از یک طرف غشا، گاز تغذیه شده و توسط غشا به سمت دیگر نفوذ می‌کند. هنگامی که تمامی شیرها باز هستند گاز به هر دو قسمت مخزن وارد می‌شود و این کار برای چند دقیقه ادامه پیدا می‌کند تا گازهای دیگر از هر دو قسمت مخزن خارج شوند. سپس شیرهای خروجی بسته می‌شوند و هر دو قسمت مخزن تحت فشار قرار می‌گیرند. سپس با باز و بسته کردن شیرها اختلاف فشار ۰/۷ بار بین دو طرف غشا ایجاد می‌شود. اندازه‌گیری نفوذپذیری در دماهای ۳۰۳، ۳۲۳، ۳۵۳ و ۳۷۳ کلوین انجام می‌شود. کلیه تجهیزات این آزمایش در داخل یک حمام در دمای ۳۰۳ کلوین قرار گرفته است و این حمام خود در داخل یک کوره قرار دارد تا دمای آن بتواند افزایش یابد. نفوذ پذیری گاز خالص از میان غشا مایع یونی حمایت شده با به دست آمدن اطلاعات فشار در هر دو قسمت مخزن که با غشا از هم جدا شده‌اند از رابطه ۲ به دست می‌آید [۱۹].

$$\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{(P_{feed} - P_{perm})_0}{(P_{feed} - P_{perm})_t} \right) = P \frac{t}{l} \quad (2)$$

در رابطه (۲)، P_{feed} و P_{perm} فشار در دو طرف غشا بوده که بر حسب بار است. همچنین l و t نیز به ترتیب زمان و ضخامت غشا را مشخص می‌کنند و β نیز یک پارامتر هندسی وابسته به هندسه مخزن است که از رابطه (۳) به دست [۱۹].

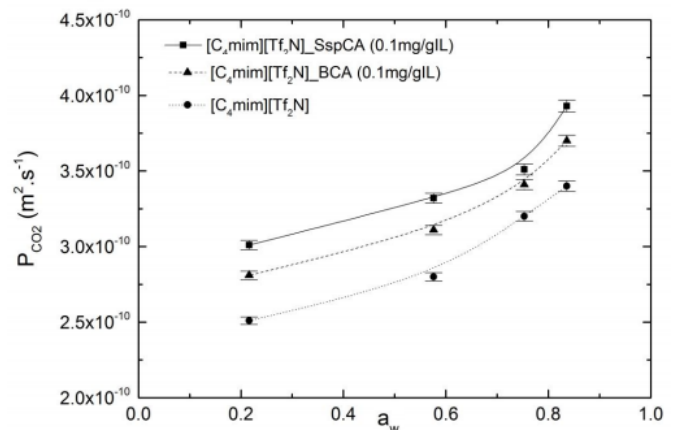
$$\beta = A \left(\frac{1}{v_{feed}} + \frac{1}{v_{perm}} \right) \quad (3)$$

بدهد عملکرد غشا مناسب‌تر خواهد بود. عوامل گوناگونی نظیر دما، فشار و مقدار آب موجود در غشا (اگر غشای مورد استفاده پلیمری یا هیبریدی باشد) بر روی گذردهی یون از غشا اثر می‌گذارند. به عبارت دیگر با بهینه سازی شرایط عملکردی می‌توان عملکرد غشا را بهبود بخشید. علاوه بر این استفاده از مایعات یونی به جای آب توانایی گذردهی یون را از غشا ارتقا می‌بخشد. کارهای انجام شده بر روی غشاها تاثیر به‌سزایی در بهبود عملکرد و کاهش قیمت انواع غشاها داشته است اما مطالعات بر روی غشاها به منظور دستیابی به غشاها مستحکم‌تر، پایدارتر، ارزان‌تر و دارای ضریب گذردهی یون بالاتر هنوز نیز ادامه دارد.

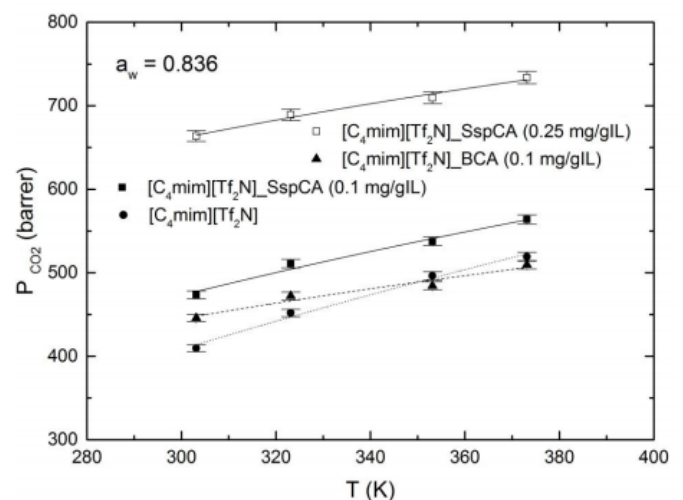
مراجع

- [1] Hara, Masanori, Inukai, Junji, Bae, Byungchan, Hoshi, Takayuki, Miyatake, Kenji, Uchida, Makoto, Uchida, Hiroyuki, and Watanabe, Masahiro. Micro-raman study on water distribution inside a nafion membrane during operation of polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 82:277-283, 2012.
- [2] Hernández-Fernández, FJ, de los Ríos, A Pérez, Mateo-Ramírez, F, Godínez, C, Lozano-Blanco, LJ, Moreno, JI, and Tomás-Alonso, F. New application of supported ionic liquids membranes as proton exchange membranes in microbial fuel cell for waste water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 279:115-119, 2015.
- [3] Hickner, Michael A, Ghassemi, Hossein, Kim, Yu Seung, Einsla, Brian R, and McGrath, James E. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (pems). *Chemical reviews*, 104(10):4587-4612, 2004.
- [4] Jeong, Yeongmi, Lee, Sanghyup, Hong, Seungwan, and Park, Chanhyuk. Preparation, characterization and application of low-cost pyrophyllite-alumina composite ceramic membranes for treating low-strength domestic wastewater. *Journal of membrane science*, 536:108-115, 2017.
- [5] Uchytíl, Petr, Setnicková, Katerina, Tseng, Hui-Hsin, Sima, Vladimir, and Petrickovic, Roman. Description of the gas transport through dynamic liquid membrane. *Separation and Purification Technology*, 184:152-157, 2017.
- [6] Akhmetshina, Alsu I, Gumerova, Olesya R, Atlaskin, Artem A, Petukhov, Anton N, Sazanova, Tatyana S, Yanbikov, Nail R, Nyuchev, Alexander V, Razov, Evgeny N, and Vorotyntsev, Ilya V. Permeability and selectivity of acid gases in supported conventional and novel imidazolium-based ionic liquid membranes. *Separation and Purification Technology*, 176:92-106, 2017.
- [7] Deng, Xianrui, Liu, Guoping, Wang, George, and Tan, Min. Modeling and identification of a pem fuel

در SspCA غشا مایع یونی حمایت شده و همچنین افزایش فعالیت آب می‌توان به یک غشای مایع پایدار با نفوذ پذیری بالا دست یافت.



شکل ۱۲: تاثیر فعالیت آب در نفوذ پذیری گاز کربن دی‌اکسید در صورت استفاده از آنزیم‌های مختلف در غشای مایع یونی حمایت شده [۱۹]



شکل ۱۳: تاثیر افزایش دما در افزایش نفوذ پذیری گاز کربن دی‌اکسید در غشای مایع یونی حمایت شده در وضعیت‌های مختلف [۱۹]

۱۰ نتیجه‌گیری

غشاها عموماً به منظور جداسازی دو یا چند ماده مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از کاربردهای غشا در پیل سوختی است؛ جایی که از آن برای جداسازی سوخت و اکسیدکننده به منظور انجام واکنش الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. غشاها به سه دسته غشاها مایع، جامد و پلیمری تقسیم می‌شوند که هر کدام از آن‌ها دارای مزایا و معایبی می‌باشند. امروزه دانشمندان درصدد آن هستند که عیوب هر کدام از این غشاها را برطرف نموده و غشاها را با کارکردی مناسب‌تر و قیمتی ارزان‌تر تولید نمایند و از جمله این تلاش‌ها می‌توان به آب‌گریز کردن غشاها، سرمایه‌گیری، تولید غشاها هیبریدی و استفاده از مایعات یونی غیر فرار اشاره کرد. گرچه وظیفه اصلی غشاها جداسازی دو ماده از همدیگر است؛ در عین حال، غشا وظیفه دارد تا یک یون را نیز از خود عبور بدهد و هر چقدر که غشا قادر باشد که میزان بیشتری از این یون را از خود عبور

- [19] Abdelrahim, M Yahia M, Martins, Carla F, Neves, Luísa A, Capasso, Clemente, Supuran, Claudiu T, Coelho, Isabel M, Crespo, João G, and Barboiu, Mihail. Supported ionic liquid membranes immobilized with carbonic anhydrases for co2 transport at high temperatures. *Journal of membrane science*, 528:225–230, 2017.
- [8] Cahalan, T, Rehfeldt, S, Bauer, M, Becker, M, and Klein, H. Experimental set-up for analysis of membranes used in external membrane humidification of pem fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(31):13666–13677, 2016.
- [9] Majsztrik, Paul William. *Mechanical and Transport Properties of Nafion for PEM Fuel Cells: Temperature and Hydration Effects*. Princeton University Princeton, NJ, 2008.
- [10] Lee, Jong-Won, Yi, Cheol-Woo, and Kim, Keon. The electrochemical properties of the porous nafion membrane for proton exchange membrane fuel cells (pemfcs). *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(5):1788–1790, 2012.
- [11] Dicks, AL. Pem fuel cells-applications. 2012.
- [12] Gerasimova, Ekaterina, Safronova, Ekaterina, Ukshe, Aleksander, Dobrovolsky, Yury, and Yaroslavtsev, Andrey. Electrocatalytic and transport properties of hybrid nafion® membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 305:121–128, 2016.
- [13] Sone, Yoshitsugu, Ekdunge, Per, and Simonsson, Daniel. Proton conductivity of nafion 117 as measured by a four-electrode ac impedance method. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(4):1254–1259, 1996.
- [14] Sasikumar, G, Ihm, JW, and Ryu, H. Optimum nafion content in pem fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta*, 50(2-3):601–605, 2004.
- [15] Jiang, Dongsheng, Bu, Xueqin, Sun, Bing, Lin, Guiping, Zhao, Hongtao, Cai, Yan, and Fang, Ling. Experimental study on ceramic membrane technology for onboard oxygen generation. *Chinese Journal of Aeronautics*, 29(4):863–873, 2016.
- [16] Yang, Yanhui, Liu, Qianqian, Wang, Haizhi, Ding, Fusheng, Jin, Guoshan, Li, Chunxi, and Meng, Hong. Superhydrophobic modification of ceramic membranes for vacuum membrane distillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(10):1395–1401, 2017.
- [17] Yang, Yanhui, Liu, Qianqian, Wang, Haizhi, Ding, Fusheng, Jin, Guoshan, Li, Chunxi, and Meng, Hong. Superhydrophobic modification of ceramic membranes for vacuum membrane distillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(10):1395–1401, 2017.
- [18] Kamiński, W and Kwapiński, W. Applicability of liquid membranes in environmental protection. *Polish Journal of environmental studies*, 9(1):37–43, 2000.