

بررسی تئوری خواص دینامیکی و ریخت شناسی غشاء نافیون حاوی هتروپلی آنیون و ایزوپلی آنیون

سعید اکبری^{1*}، محمد تقی حامد موسویان¹، علی احمدپور¹ و فاطمه موسوی بایگی²

1- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

2- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی فیزیک

چکیده

پلی اکسومتالاتها ذرات رسانای مهمی می باشند که می توانند موارد استعمال متفاوتی را در پیل های سوختی داشته باشند. از بین ساختارهای متنوع آنها، ساختار نوع کگین و لیندکوئیست، بارها به عنوان افزودنی به غشاء پیل سوختی اضافه گردیده است. لکن تاکنون درک مولکولی صحیحی از تغییرات ایجاد شده در ریخت شناسی غشاء توسط این ذرات آبدوست ارائه نگردیده است. در مطالعه حاضر، یک دیدگاه دقیق مولکولی از غشاء نافیون حاوی ذرات هتروپلی آنیون نوع کگین و ایزوپلی آنیون نوع لیندکوئیست توسط شبیه سازی دینامیک مولکولی ارائه گردیده است. منحنی های تابع توزیع شعاعی برای غشاء کامپوزیتی، افزایش حلالپوشی گروه های سولفونیک را هنگامی که غشاء حاوی هتروپلی آنیون باشد، را نشان می دهد. همچنین به دلیل بالاتر بودن بار منفی هتروپلی آنیون برهمکنش بین یون هیدرونیوم و گروه های سولفونیک زنجیره جانبی غشاء کاهش یافته است. برای سیستم های کامپوزیتی، تفکیک فازی بهبود یافته و شرایط برای انتقال پروتون مساعدتر است. ضریب نفوذ مولکول های آب در غشاء نافیون حاوی هتروپلی آنیون کمتر غشاء حاوی ایزوپلی آنیون است. اما برای ضریب نفوذ یون هیدرونیوم عکس نتیجه فوق حاصل گردیده است.

واژه های کلیدی: پیل سوختی، پلی اکسومتالات، شبیه سازی دینامیک مولکولی

1- مقدمه

تا کنون غشاء های تبادل یونی¹ خصوصیات مطلوبی را نظیر چگالی توان بالا، قابلیت استفاده در شرایط عملیاتی متفاوت جهت استفاده به عنوان غشاء در پیل های سوختی را ارائه کرده اند. در طی دهه

¹ Proton Exchange Membrane (PEM)

اخیر، مواد مختلفی مانند پلیمر نافیون^۲ جهت استفاده در انواع پیل های سوختی توسعه داده شده اند. ریخت شناسی این غشاء مکرراً مورد مطالعه دانشمندان مختلف قرار گرفته است (مرجع). این غشاء به طور کلی از یک بخش آب دوست و یک بخش آب گریز تشکیل شده است. به منظور استفاده پیل های سوختی در کاربردهایی نظیر وسایل نقلیه یا کاربردهای نیروگاهی، می بایست دمای عملیاتی آن ها را افزایش دهند. به عبارت دیگر، برای بهبود واکنش های اکسایشی و کاهش در محفظه های آند و کاتد پیل های سوختی، بهبود بازدهی پیل، و همچنین جلوگیری از آلوده شدن کاتالیست های آند و کاتد به وسیله مونو اکسید کربن، می بایست پیل های سوختی در دماهای بالاتر از 100°C بکار برده شوند.

از طرف دیگر، آب موجود در این نوع غشاء به عنوان عامل اصلی برای انتقال پروتون در پیل های سوختی شناخته می شود. بنابراین در دماهای بالاتر از 100 درجه مقدار آب کافی جهت انتقال پروتون جهت تحصیل رسانایی پروتونی کافی درون غشاء وجود نخواهد داشت. از اینرو توسعه غشاء مناسب که به طور همزمان توانایی انتقال پروتون بالا و قابلیت استفاده در دماهای عملیاتی بالا را داشته باشد دارای اهمیت می باشد. بدین منظور محققین بر آن هستند تا غشاء جایگزینی را برای معرفی کنند یا غشاء های موجود را اصلاح کنند.

به منظور اصلاح غشاء های پیل سوختی، دانشمندان از هتروپولی اسیدها^۳ به عنوان یک افزودنی امیدبخش برای بهبود عملکرد غشاء پیل سوختی در دماهای بالاتر استفاده کردند [4-1]. علت این امر، رسانایی یونی بالای این ذرات در حالت جامد و تنوع ساختاری آن ها می باشد.

مالهوترا و داتا^۴ [5] اثر افزودن فسفسوتنگستیک اسید (PW_{12}) را بر روی غشاء نافیون توسط غوطه ور سازی غشاء درون محلول HPA مورد بررسی قرار دادند. پیل سوختی مورد مطالعه آن ها در دمای 110 درجه سانتی گراد عمل کرده و خروجی های پیل سوختی را بررسی کرده اند. آنها چگالی توان را برای غشاء حاوی HPA تقریباً برابر 465 mV/cm^2 گزارش داده اند که به طور قابل ملاحظه ای بالاتر از غشاء های معمول بوده است. علاوه بر این رسانایی پروتونی بدست آمده برای غشاء کامپوزیتی مورد مطالعه آنها بسیار

² Nafion
³ Heteropoly Acid (HPA)
⁴ Malhotra and Datta

بالا بوده است. همچنین در مطالعه ای دیگر، آنتونوچی و همکارانش⁵ [6] بهترین عملکرد الکتروشیمیایی برای پیل سوختی را توسط غشاء کامپوزیتی حاوی PW_{12} بدست آوردند. تیان و ساوادوگو⁶ [7] از نوع دیگری از HPA درون غشاء نافئون استفاده کردند. نتایج آن ها نیز حاکی از بهبود عملکرد پیل سوختی در شرایط عملیاتی با دمای بالا بود. ما در مطالعه پیشین خودمان تاثیر افزودن درصد های مختلف HPA را بر عملکرد نافئون از طریق شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار دادیم [8]. نتایج ما به وضوح نشان داد که افزایش درصد آنیون PW_{12} مکانیسم های انتقال پروتون را درون غشاء بهبود می دهد. همچنین در مطالعه ای دیگر تاثیر افزایش بار آنیون های نوع کگین را بر ریخت شناسی غشاء نافئون بررسی کردیم [9]. به طور کلی استفاده از پلی اکسومتالات ها در غشاء های پلیمر الکتروولیت عملکرد غشاء و متعاقبا عملکرد پیل سوختی را بهبود می دهد. لکن با توجه به تنوع ساختاری موجود در انواع پلی اکسومتالات ها، تعیین بهترین نوع این ذرات جهت افزودن به غشاء های پلیمر الکتروولیت ها نیازمند بررسی بیشتر و دقیق تر می باشد.

از این رو در این مطالعه دو نوع از پلی اکسومتالات ها به عنوان افزودنی به غشاء نافئون اضافه شده است و تغییرات ایجاد شده در ریخت شناسی غشاء مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

2- روش های شبیه سازی

شکل فلان ساختار شیمیایی مونومر نافئون را نشان می دهد. برای شبیه سازی دینامیک مولکولی کلاسیک، تعداد 40 زنجیره پلیمری که هر کدام شامل 10 مونومر (10 عدد گروه سولفونیک) می باشند را به صورت تصادفی درون جعبه شبیه سازی قرار دادیم. سپس به سیستم حاصل معادل $7/1$ ، $9/7$ ، $15/5$ و $23/4$ درصد وزنی آب اضافه نمودیم که توسط پارامتر λ نشان داده می شود. در واقع پارامتر به عنوان نسبت تعداد مولکول های اب به تعداد گروه های سولفونیک در نظر گرفته می شود ($\lambda = 3, 5, 7, 12, 20$). به منظور خنثی سازی بار سیستم، تعداد 400 یون هیدرونیوم به سیستم اضافه شد. برای بررسی تاثیر پلی-

Antonucci et al.⁵

Tian and Savadogo⁶

اکسومتالات ها بر خصوصیات ساختاری و دینامیکی غشاء نافئون، تقریبا 15 درصد وزنی از ایزوپلی آنیون لیندکوئیست⁷ (IPA) و هتروپلی آنیون کگین⁸ (HPA) به سیستم اضافه گردید.

قبل از شروع انجام شبیه سازی، ساختار نافئون و ذرات پلی اکسومتالات بوسیله روش DFT⁹ در سطح B3LYP/Lan12dz بهینه سازی گردید. همچنین بارهای جزئی تمام ذرات توسط روش ChelpG [10] محاسبه گردید. تمام محاسبات کوانتومی توسط نرم افزار گوسین [11]09 انجام شده است. پارامترهای میدان نیرو برای ذرات پلی اکسومتالات ها از مطالعه لویز و همکارانش [12] استخراج گردید. همچنین پارامترهای میدان نیرو برای یون هیدرونیوم از مرجع [13] استخراج گردید. شبیه سازی مولکول های آب توسط میدان نیروی F3C [14] انجام شد. از طرف دیگر، میدان نیروی Dreiding که اخیرا توسط مابوچی¹⁰ و همکارانش [15] اصلاح گردیده نیز برای زنجیره پلیمری نافئون مورد استفاده قرار گرفت. قانون اختلاط لورنتز - برتولت نیز برای محاسبه برهمکنش های بین مولکولی مورد استفاده قرار گرفت.

برهمکنش های الکترواستاتیک بلند برد از طریق قانون جمع اوالد¹¹ محاسبه شد. به منظور بدست آوردن پیکربندی اولیه در هر سطح هیدراتاسیون، روش بکار برده شده توسط مابوچی و همکارانش [15] استفاده گردید. هنگامیکه سیستم به تعادل پایدار رسید، چگالی نهایی سیستم محاسبه گردید. به منظور مقایسه با نتایج تجربی، از رابطه موریس و سان¹² [16] برای محاسبه چگالی تجربی استفاده گردید:

$$\rho\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) = \frac{63.7 + \lambda}{31.1 + \lambda} \quad (1)$$

به منظور شبیه سازی دینامیک مولکولی از معادله حرکت توسط الگوریتم پرش قورباغه‌ای¹³ [17] برای مدت زمان 2 ns انتگرال گیری شد. انسامبل شبیه سازی NVT در نظر گرفته شد و دما و فشار به ترتیب برابر با 300 K و 1 atm بود. گام زمانی مورد نظر 1 fs بود. تمام محاسبات مربوط به دینامیک

⁷ Lindquist Isopoly Anion

⁸ Keggin Heteropoly Anion

⁹ Density Function of Theory

¹⁰ Mabuchi et al.

¹¹ Ewald Summation

¹² Morris and Sun

¹³ Leapfrog algorithm

مولکولی با شرایط مرزی متناوب و توسط نرم افزار DL_POLY انجام گردید. شعاع قطع برابر با ۱۵ Å بود. شایان ذکر است که برای ثابت نگه داشتن فشار و دما به ترتیب از باروستات برندنسن^{۱۴} [18] و ترموستات نوز-هوور^{۱۵} [19] استفاده گردید.

3- بحث و نتایج

3-1- چگالی

مقادیر چگالی های بدست آمده از طریق شبیه سازی برای غشاء های حاوی هتروپلی اسید و ایزوپلی-اسید در جدول شماره 1 ارائه گردیده است. از مقایسه این مقادیر با چگالی های بدست آمده از طریق تجربی نتیجه می شود که اختلاف بین مقادیر تجربی و شبیه سازی کمتر از 5 درصد می باشد. در توافق با مطالعه فلانی و فلانی، با افزایش مقدار آب موجود در سیستم، چگالی سیستم بتدریج کاهش می یابد. همچنین افزودن ذرات هتروپلی آنیون یا ایزوپلی آنیون به غشاء باعث افزایش ناچیزی در دانسیته محاسباتی می گردد. دلیل این مشاهده میتواند تغییرات ریخت شناسی^{۱۶} ایجاد شده درون غشاء توسط این ذرات آبدوست باشد.

جدول 1- مقادیر چگالی محاسبه شده و چگالی تجربی در سطوح آب مختلف

λ	چگالی محاسباتی	$\rho_{sim} (g/cm^3)$			$\rho_{exp} (g/cm^3)$
		مرجع [۲۰]	مرجع [۲۱]	مرجع [۱۶]	
۳	۱/۹۲	۱/۸۰	۱/۹۳	-	۱/۹۶
۵	۱/۹۰	۱/۸۲	-	-	۱/۹۰
۷	۱/۸۵	۱/۷۸	-	-	۱/۸۶
۱۲	۱/۷۵	-	۱/۷۵	۱/۶۷	۱/۷۶
۲۰	۱/۶۴	۱/۶۲	-	۱/۵۶	۱/۶۴

¹⁴ Berendsen barostat

¹⁵ Nose-Hoover thermostat

¹⁶ Morphological

2-3- تابع توزیع شعاعی (RDF)¹⁷

تابع توزیع شعاعی احتمال یافتن اتم های از جنس A را در یک پوسته با ضخامت Δr که در فاصله r از اتم های از جنس B را ارائه می کند و با عنوان تابع همبستگی جفتی نیز شناخته می شود. رابطه زیر تابع توزیع شعاعی را برای یک سیستم با حجم V که حاوی N ذره می باشد را ارائه می کند :

$$g(r)_{A-B} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2)$$

با کمک منحنی های RDF می توان برهمکنش بین اتم های مختلف و نحوه قرار گیری آنها در کنار یکدیگر را مورد بررسی قرار داد. در زیر برهمکنش بین زنجیره جانبی غشاء نافویون با مولکول های آب و یون های هیدرونیوم مورد ارزیابی قرار گرفته است.

1-2-3- برهمکنش بین گروه های SO_3^- زنجیره جانبی

شکل شماره 1 منحنی های RDF برای گروه های سولفونیک زنجیره جانبی را نشان می دهد. به وضوح می توان نتیجه گرفت که برای سیستم فاقد ذرات HPA یا IPA، با افزایش میزان آب درون سیستم فاصله بین زنجیره جانبی افزایش می یابد (ارتفاع پیک ها کاهش یافته است). این نتایج در توافق با مطالعه دواناتان و همکارانش¹⁸ [22] می باشد. از طرف دیگر نتایج ما نشان می دهد که برای سیستم های دوپه شده با ذرات HPA یا IPA نیز جدایی بین گروه های سولفونیک با افزایش سطح جذب آب افزایش می یابد. این نتایج به گونه ای است که بیشترین فاصله برای سیستم حاوی ذرات IPA بدست آمد و کمترین فاصله برای سیستم فاقد این ذرات. حال آنکه فاصله بین گروه های سولفونیک در سیستم حاوی هتروپلی آنیون ها کمتر از سیستم حاوی ایزوپلی آنیون ها می باشد. نتایج بدست آمده برای عدد کثوردیناسیون در اولین پوسته آب پوشی (مساحت زیر منحنی در اولین مینیمم از منحنی RDF) نیز تایید کننده این موضوع می باشد (جدول 2). چنین نتیجه ای با نتایج بدست آمده در مطالعه قبلی گروه تحقیقاتی ما مغایرت دارد. در مطالعه پیشین

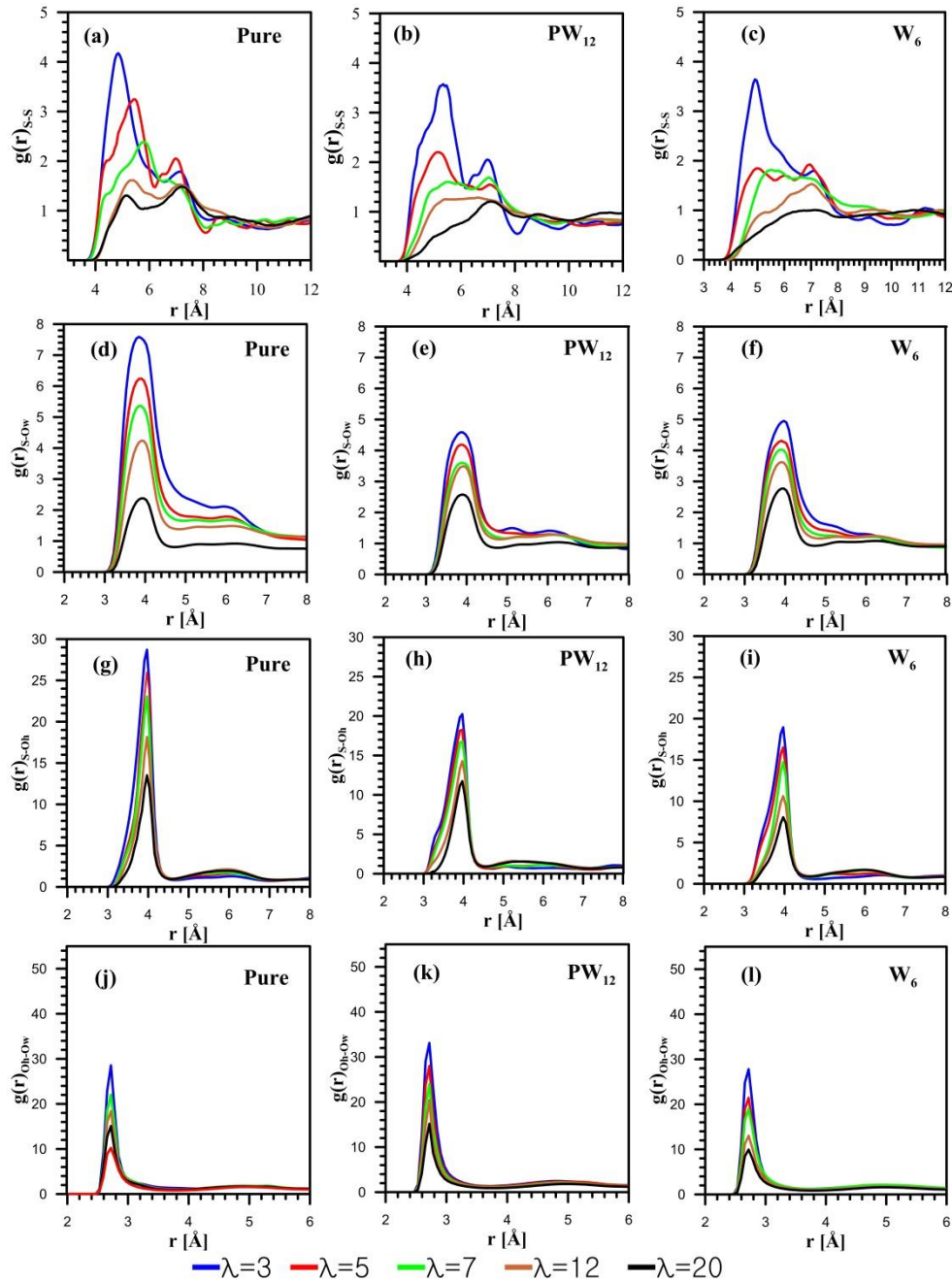
¹⁷ Radial Distribution Function

¹⁸ Devanathan et al.



خود اثر افزایش بار آنیون HPA بر خواص دینامیک و استاتیک نافیون را مورد بررسی قرار دادیم [9]. کمترین عدد کئوردیناسیون برای آنیون با کمترین بار منفی بدست آمده است و بزرگترین عدد کئوردیناسیون برای آنیون با بیشترین بار. نتایج پیشین ما حاکی از آن بود که با افزایش بار نانو ذرات، به دلیل افزایش نیروی دافعه بین نانو ذرات و زنجیره جانبی فاصله بین زنجیره‌های جانبی افزایش می‌یابد.

اما در این مطالعه برای سیستم دوپه شده با IPA، فاصله بین زنجیره‌های جانبی کمتر از سیستم دوپه شده با HPA بدست آمده است (توجه داشته باشید که آنیون لیندکوئیسیت بار کمتری نسبت به آنیون‌های کگین دارد). علت مشاهده چنین نتیجه‌ای، بیشتر بودن تعداد ذرات IPA نسبت به HPA در 15 درصد وزنی درون سیستم می‌باشد. به عبارت دیگر، از آنجایی که وزن مولکولی آنیون لیندکوئیسیت (وزن مولکولی) کمتر از آنیون‌های کگین (وزن مولکولی) می‌باشد، در یک درصد وزنی مشخص تعداد ذرات بیشتری از IPA می‌بایست به سیستم اضافه شود (توجه داشته باشید که اندازه سیستم مورد مطالعه محدود می‌باشد).



شکل 1- منحنی های RDF برای غشاء های کامپوزیتی حاوی پلی اکسومتالات ها در سطوح آب مختلف.

3-2-2- برهمکنش بین گروه های SO_3^- و $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

بخش های فلان تا فلان از شکل فلان منحنی RDF را برای اکسیژن آب و زنجیره جانبی نشان می دهد. ارتفاع پیک های این منحنی ها برای غشاء کامپوزیتی حاوی ایزوپلی آنیون ها کوچکتر از غشاء حاوی

هتروپلی آنیون می باشد. اولین پوسته آب پوشی در فاصله فلان قرار دارد. به طور کلی می توان چنین نتیجه گرفت که خصیصه آب دوستی پلی اکسومتالات ها ، باعث تجمع مولکول های آب در اطراف ذرات می شود.

جدول 2- عددهای کثوردیناسیون بدست آمده از اولین پوسته آب پوشی

$g(r)$	Dopants	$\lambda=3$	$\lambda=5$	$\lambda=7$	$\lambda=12$	$\lambda=20$
S-S (6/2 Å)	PW ₁₂	2/31	1/80	1/60	1/18	1/09
	W ₆	2/33	1/88	1/67	1/23	1/11
S-O _w (4/4 Å)	PW ₁₂	1/00	1/87	2/40	3/74	4/34
	W ₆	1/21	2/01	2/52	3/93	4/48
S-Oh (4/2 Å)	PW ₁₂	1/79	1/40	1/08	0/77	0/52
	W ₆	1/91	1/51	1/23	0/97	0/60
Oh-O _w (2/9 Å)	PW ₁₂	1/83	2/64	3/41	3/76	4/16
	W ₆	1/82	2/43	3/23	3/65	4/01

در توافق با مطالعه دوفیس و همکارانش¹⁹ [23] با افزایش سطح هیدارتاسیون برهمکنش بین زنجیره جانبی و یون های هیدرونیوم کاهش می یابد. بخش های z تا 1 شکل 1، منحنی S-Oh RDF را برای غشا کامپوزیتی نشان می دهد. چنانچه از شکل مشخص است، با افزایش بار آنیون های HPA، بر همکنش بین زنجیره جانبی و یون های هیدرونیوم کاهش می یابد. این نتیجه در توافق با مطالعه پیشین خودمان [9] می باشد که برهمکنش S-Oh تحت تاثیر بار آنیون می باشد به طوریکه قوی ترین برهمکنش برای نوع کگین آنیون بدست آمد و ضعیف ترین برهمکنش برای نوع لیندکوئیتست.

نتایج بدست آمده برای عدد کثوردیناسیون در اولین پوسته آب پوشی نتایج فوق الذکر را تایید می کند (جدول 2 را ببینید).

حلالپوشی یون های هیدرونیوم را می توان بوسیله منحنی های RDF بررسی نمود. حلالپوشی یون هیدرونیوم با افزایش مقدار آب افزایش می یابد. همچنین با افزودن ذرات آبدوست مانند پلی اکسومتالات ها

¹⁹¹⁹ Duphis et al.

حلالپوشی یون هیدرونیوم افزایش می یابد [8]. به علاوه، یک آنیون با بار منفی بیشتر قادر است تا یون هیدرونیوم بیشتری را جذب کند. بنابراین حلالپوشی یون هیدرونیوم برای آنیون PW_{12} بیشتر از آنیون W_6 می باشد. کمترین حلالپوشی هیدرونیوم برای آنیون لیندکوئیسیت بدست آمد. به عنوان مثال، عدد کئوردیناسیون در $\lambda=5$ برای سیستم فاقد پلی اکسومتالات، سیستم های حاوی هتروپلی آنیون و ایزوپلی آنیون به ترتیب برابر است با $2/64$ و $2/43$.

از نتایج فوق این فهمیده می شود که خصیصه های آبدوستی هتروپلی اسیدها و جاذبه بین آنیون ها و کاتیون ها (در اینجا پلی اکسومتالات و یون هیدرونیوم) دو عامل اصلی برای تشکیل خوشه های آب حاوی پروتون بیشتر درون غشاء می باشند. تشکیل خوشه های آب بزرگتر می تواند انتقال پروتون در طول غشاء را تسهیل کند.

3-3- تغییرات طول زنجیره جانبی و شعاع ژیراسیون²⁰

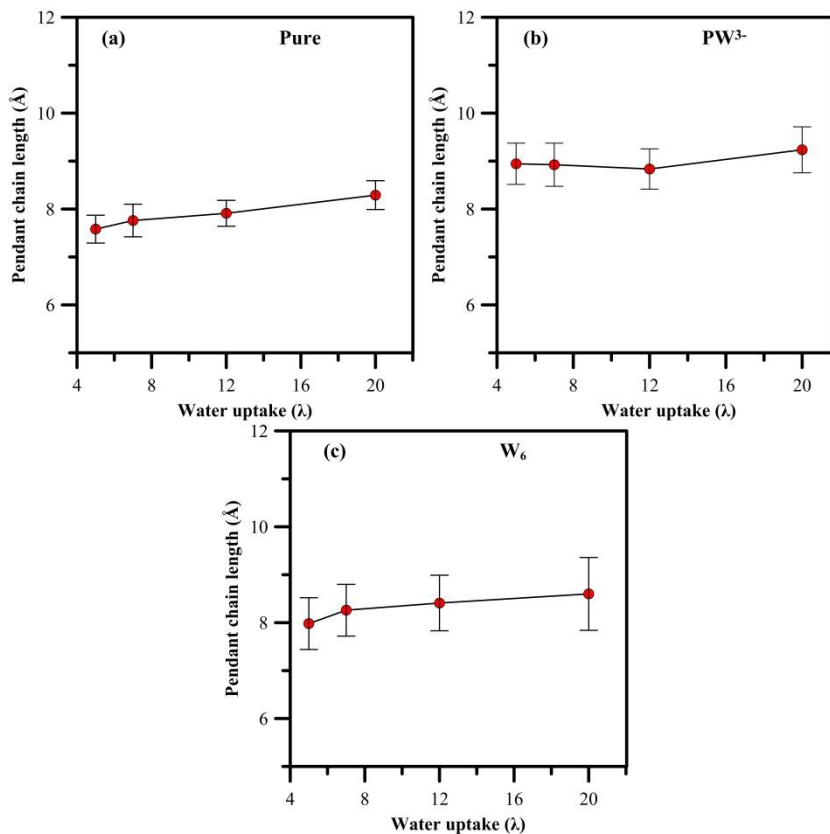
به طور کلی بهبود انعطاف پذیری در زنجیره اصلی پلیمر غشاء و طول زنجیره جانبی تاثیر مستقیمی در اندازه خوشه های آب تشکیل شده درون غشاء دارد [24, 25]. بدین منظور طول زنجیره جانبی برای 20 زنجیره تصادفی از غشاء را مورد بررسی قرار دادیم. در واقع این طول به عنوان فاصله بین اکسیژن اتری متصل به زنجیره اصلی و اتم سولفور در گروه سولفونیک زنجیره جانبی در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این محاسبه در شکل فلان آورده شده است. به طور کلی با افزایش مقدار آب موجود در سیستم، میانگین طول زنجیره جانبی تغییر محسوسی نخواهد داشت و تقریباً برابر خواهد بود با $89/7 \text{ \AA}$. چنین نتیجه ای در توافق خوبی با نتایج مطالعه ساندا و ونکاتاناتان²¹ [24] می باشد. به طور مشابه برای غشاء های کامپوزیتی حاوی هتروپلی آنیون و ایزوپلی آنیون نیز طول زنجیره جانبی محاسبه گردید. شکل 2 این نتایج را نشان می دهد. از مقایسه بین طول زنجیره جانبی برای غشاء حاوی هتروپلی آنیون و ایزوپلی آنیون واضح است که افزایش در بار منفی ذرات پلی اکسومتالات ها تغییر معنی داری در طول زنجیره جانبی ایجاد نکرده است. اما طول زنجیره جانبی برای سیستم حاوی پلی اکسومتالات ها بزرگتر از سیستم فاقد این ذرات می باشد. بنابراین

²⁰ Radius of Gyration

²¹ Sunda and Venkatnathan

می توان نتیجه گرفت که ذرات آبدوست پلی اکسومتالات باعث بهبود انعطاف پذیری زنجیره جانبی غشاء نافیون می شود.

به طور کلی، افزودن پلی اکسومتالات ها به غشاءهای PFSA در صلب بودن زنجیره جانبی موثر می باشد و تفکیک فازی درغشاء را بهبود می دهد. شکل فلان به وضوح تفکیک فازی درون غشاء کامپوزیتی و غشاء عاری از پلی اکسومتالات را به تصویر می کشد.



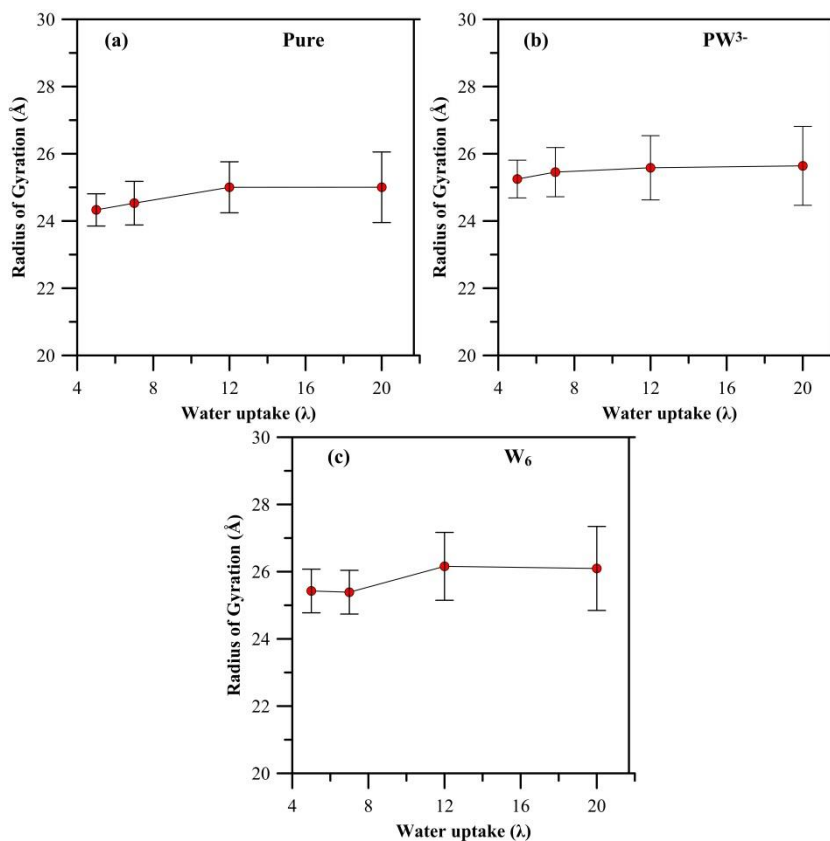
شکل ۲- میانگین طول زنجیره جانبی غشاء نافیون.

شعاع ژیراسیون برای زنجیره پلیمری به عنوان تابعی از سطح هیدراتاسیون به صورت زیر محاسبه

گردید:

$$R_g = \left(\frac{\sum_i \|r_i\|^2 m_i}{\sum_i m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

که در رابطه فوق m_i برابر با جرم اتم i می باشد و r_i نیز بردار مکان همان اتم نسبت به مرکز جرم زنجیره نافین خواهد بود. شکل 3 مقادیر میانگین شعاع ژیراسیون را در تمام سطوح آب در نظر گرفته شده ارائه میکند. در تمامی سطوح آب پوشی، میانگین شعاع ژیراسیون برای غشاء نافین برابر با $24/72 \text{ \AA}$ می باشد. این بدان معنی است که تغییرات در شعاع ژیراسیون تحت تاثیر مقدار آب موجود در سیستم نمی باشد. اما افزودن ذرات آنیون باردار مانند پلی اکسومتالات ها به غشاء نافین مقدار شعاع ژیراسیون را حدود 1 \AA افزایش داده است. البته شایان ذکر است که با توجه به مقادیر انحراف استاندارد بدست آمده برای نتایج، می توان بیان داشت که افزودن آنیون های پلی اکسومتالات ها به غشاء نافین تاثیر معنی داری بر مقدار شعاع ژیراسیون غشاء ندارد.



شکل 3- مقادیر میانگین شعاع ژیراسیون برای زنجیره پلیمری.

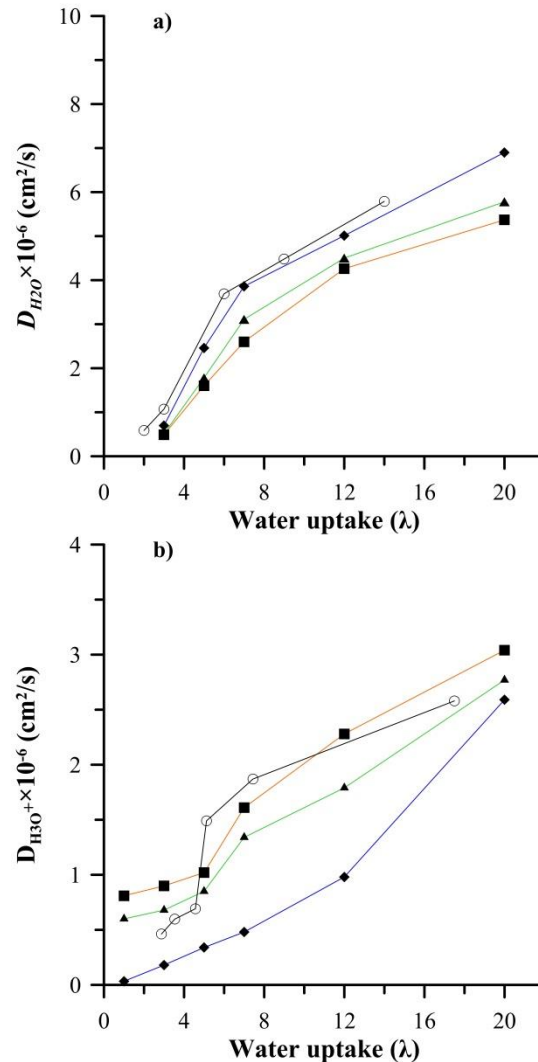
4-3- ضریب نفوذ

ضرایب نفوذ مولکول های آب و یون های هیدرونیوم به کمک میانگین مربع جابجایی (MSD)²² و رابطه انشتین توسط رابطه زیر محاسبه می گردد :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (r(t) - r(0))^2 \rangle \quad (4)$$

برای تمامی سیستم ها با افزایش مقدار آب موجود درون سیستم، ضریب نفوذ مولکول های آب افزایش می یابد. از شکل 4 می توان دید که افزودن پلی اکسومتالات ها به غشاء نافیون می تواند ضرایب نفوذ کوچکتری برای مولکول های آب را ارائه کند. به عبارت دیگر حضور این ذرات آبدوست درون غشاء، ضریب نفوذ مولکول های آب را کاهش می دهد. دلیل مشاهده چنین نتیجه ای این است که مولکول های آب در نزدیکی ذرات پلی اکسومتالات ها تجمع می کنند، بنابراین ضریب نفوذ آن ها کاهش می یابد. شایان ذکر است که ضریب نفوذ مولکول های آب برای سیستم حاوی HPA کوچکتر از سیستم حاوی IPA می باشد.

²² Mean Square Displacement



شکل 4- ضرایب نفوذ محاسباتی برای تمامی غشاء های مورد مطالعه. (a) ضریب نفوذ مولکول های آب. (b) ضریب نفوذ مولکول های یون هیدرونیوم.

قسمت b از شکل 3 ضرایب نفوذ یون هیدرونیوم را برای تمامی سیستم های مورد مطالعه نشان می- دهد. از مقایسه نتایج تجربی با ضرایب نفوذ محاسباتی در می یابیم که ضرایب محاسباتی اختلاف زیادی با نتایج تجربی دارند. دلیل این امر ناتوانی روش شبیه سازی دینامیک مولکولی کلاسیک در محاسبه شکستن و تشکیل پیوندهای هیدروژنی می باشد. به عبارت دیگر با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی کلاسیک نمی توان مکانیسم گروتاس را به صورت مستقیم مورد مطالعه قرار داد و ضرایب نفوذ گزارش شده توسط این

روش تنها مربوط به مکانیسم نقلیه ای می باشد. حال آنکه در روش های تجربی تمامی مکانیسم های انتقال پروتون نقش دارند.

4- نتیجه گیری

به طور خلاصه، این مطالعه تاثیر افزودن هتروپولی اسید و ایزوپولی اسیدها را بر غشاء نافینون به وسیله شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار می دهد. این ذرات بار دار بر روی ترکیب ساختاری غشاء و همچنین ضرایب نفوذ مولکول های آب و یون های هیدرونیوم درون غشاء تاثیر گذار می باشند. نتایج حاکی از آن است که برای سیستم حاوی هتروپولی آنیون، یون های هیدرونیوم کمتری در اطراف گروه های سولفونیک زنجیره جانبی غشاء نافینون حضور خواهند داشت. از طرف دیگر، زنجیره جانبی غشاء حلالپوشی کمتری نسبت به غشاء فاقد این ذرات را ارائه می دهد. به علاوه، جدایی بین گروه های سولفونیک با افزودن ذرات HPA افزایش می یابد. آنیون های لیندکوئیست تاثیر ضعیف تری بر این وقایع دارند. حضور ذرات HPA درون غشاء نافینون، در حدود 18 تا 22 درصد طول زنجیره جانبی را افزایش می دهند اما این مقدار برای آنیون های IPA در حدود 11 تا 14 درصد می باشد. غشاء حاوی ذرات HPA تحرک کمتری را برای مولکول های آب ایجاد می کند اما ضریب نفوذ یون های هیدرونیوم را به طور چشمگیری کاهش می دهد. از طرف دیگر غشاء حاوی ذرات IPA نسبت به ذرات HPA ضریب نفوذ مولکول های آب را کمتر کاهش می دهد. همچنین ضریب نفوذ یون های هیدرونیوم برای سیستم حاوی ذرات IPA بیشتر از سیستم حاوی ذرات HPA می باشد.

5- مراجع

- [1] V. Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation, Journal of Membrane Science, 232 (2004) 31-44.
- [2] Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Effect of particle size reduction on the conductivity of Nafion®/phosphotungstic acid composite membranes, Journal of Membrane Science, 266 (2005) 110-114.
- [3] V. Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Stabilized heteropolyacid/Nafion® composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation, Electrochim. Acta, 50 (2005) 1181-1187.



- [4] B. Tazi, O. Savadogo, Effect of Various Heteropolyacids (HPAs) on the Characteristics of Nafion®-HPAS Membranes and their H^+ / O_2 Polymer Electrolyte Fuel Cell Parameters, J. New Mater. Electrochem. Syst., 4 (2001) 187-196.
- [5] S. Malhotra, R. Datta, Membrane-Supported Nonvolatile Acidic Electrolytes Allow Higher Temperature Operation of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) L23-L26.
- [6] P. Staiti, A.S. Aricò, V. Baglio, F. Lufrano, E. Passalacqua, V. Antonucci, Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells, Solid State Ionics, 145 (2001) 101-107.
- [7] H. Tian, O. Savadogo, Effect of Silicotungstic Acid (STA) on the Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEMFC) Based on Nafion® Cast in Dimethylformamide, Fuel Cells, 5 (2005) 375-382.
- [8] S. Akbari, M.T. Hamed Mosavian, A. Ahmadpour, F. Moosavi, Water Dynamics and Proton Transport Mechanisms of Nafion® 117/Phosphotungstic Acid Composite Membrane: A Molecular Dynamics Study, ChemPhysChem, n/a-n/a.
- [9] S. Akbari, M.T.H. Mosavian, F. Moosavi, A. Ahmadpour, Molecular dynamics simulation of Keggin HPA doped Nafion[registered sign] 11 7as a polymer electrolyte membrane, RSC Advances, 7 (2017) 44537-44546.
- [10] C.M. Breneman, K.B. Wiberg, Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis, J. Comput. Chem., 11 (1990) 361-373.
- [11] G.W.T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian98, Gaussian, Inc., Wallingford CT, , (2009).
- [12] E. Abouzari-lotf, M.M. Nasef, H. Ghassemi, M. Zakeri, A. Ahmad, Y. Abdollahi, Improved Methanol Barrier Property of Nafion Hybrid Membrane by Incorporating Nanofibrous Interlayer Self-Immobilized with High Level of Phosphotungstic Acid, ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (2015) 17008-17015.
- [13] S.S. Jang, V. Molinero, T. Çağın, W.A. Goddard, Nanophase-Segregation and Transport in Nafion 117 from Molecular Dynamics Simulations: Effect of Monomeric Sequence, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 3149-3157.
- [14] M. Levitt, M. Hirshberg, R. Sharon, K.E. Laidig, V. Daggett, Calibration and Testing of a Water Model for Simulation of the Molecular Dynamics of Proteins and Nucleic Acids in Solution, The Journal of Physical Chemistry B, 101 (1997) 5051-5061.



- [15] T. Mabuchi, T. Tokumasu, Effect of bound state of water on hydronium ion mobility in hydrated Nafion using molecular dynamics simulations, *The Journal of Chemical Physics*, 141 (2014) 104904.
- [16] D.R. Morris, X. Sun, Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50 (1993) 1445-1452.
- [17] M.P. Allen, Introduction to molecular dynamics simulation, *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, 23 (2004) 28-1 (
- [18] H. Berendsen, J. Grigera, T. Straatsma, The missing term in effective pair potentials, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 6269-6271.
- [19] W.G. Hoover, Constant-pressure equations of motion, *Physical Review A*, 34 (1986) 2499-2500.
- [20] X. Tong, N. Tian, W. Wu, W. Zhu, Q. Wu, F. Cao, W. Yan, A.B. Yaroslavtsev, Preparation and Electrochemical Performance of Tungstovanadophosphoric Heteropoly Acid and Its Hybrid Materials, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 3258-3263.
- [21] N. Giordano, P. Staiti, S. Hocevar, A.S. Aricò, High performance fuel cell based on phosphotungstic acid as proton conducting electrolyte, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 397-403.
- [22] R. Devanathan, A. Venkatnathan, M. Dupuis, Atomistic Simulation of Nafion Membrane: I. Effect of Hydration on Membrane Nanostructure, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 8069-8079.
- [23] R. Devanathan, A. Venkatnathan, M. Dupuis, Atomistic Simulation of Nafion Membrane. 2. Dynamics of Water Molecules and Hydronium Ions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 13006-13013.
- [24] A.P. Sunda, A. Venkatnathan, Atomistic simulations of structure and dynamics of hydrated Aciplex polymer electrolyte membrane, *Soft Matter*, 8 (2012) 10827-10836.
- [25] A.P. Sunda, A. Venkatnathan, Molecular dynamics simulations of side chain pendants of perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 557-569.