



تغییرهای ساختاری غشای پلی مری پرفلوروسولفونیک اسید بر اثر پرتودهی با گاما

قاسم فروزانی^{۱*}، پژمان شمشیری^۲، بابک ژاله^۲، نسوین شیخ^۳

۱. گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷، تهران - ایران

۲. گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا، صندوق پستی: ۶۵۱۷۴-۴۱۶۱، همدان - ایران

۳. پژوهشکده‌ی کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶، تهران - ایران

چکیده: غشای پلی مری پرفلوروسولفونیک اسید (PFSA) یکی از مهم‌ترین مواد هادی پروتون، برای استفاده در پیل‌های سوختی با الکترولیت پلی مری است. در این پژوهش اثر پرتو گاما بر ساختار غشای پلی مری پرفلوروسولفونیک اسید مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ساختار غشا با افزایش دز جذب شده تغییر می‌کند. اثر پرتو بر تغییرهای ساختار غشا با استفاده از طیف جذب مری-فرابنفش در گستره‌ی طول موج ۱۹۰ تا ۵۰۰ nm، طیف زیرقرمز و الگوی پراش پرتو ایکس مورد پژوهش قرار گرفت. طیف جذب مری-فرابنفش نشان داد که شدت قله‌های جذب با افزایش دز جذب شده افزایش می‌یابد. طیف‌سنجی زیرقرمز نمایان‌گر این بود که بر اثر پرتودهی، نوار جذب جدیدی در 1773 cm^{-1} ایجاد می‌شود و الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که بلورینگی با افزایش دز جذب شده افزایش می‌یابد. آزمون سختی سنجی ویکرز نشان داد که مقدار سختی نمونه با افزایش دز جذب شده افزایش یافته است.

کلیدواژه‌ها: تغییرهای ساختاری، غشای پلی مری، پرفلوروسولفونیک اسید، پیل‌های سوختی، الکترولیت پلی مری، پرتودهی گاما

Structural changes of perfluorosulfonic acid polymer membrane (PFSA) under gamma-irradiation

Gh. Forozani^{1*}, P. Shamshiri², B. Jaleh², N. Sheikh³

1. Department of Physics, Payame Noor University, P.O.Box: 19395-3697, Tehran - Iran

2. Department of Physics, Bu-Ali Sina University, P.O.Box: 65174-4161, Hamedan - Iran

3. Research School of Radiation Applications, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-3486, Tehran - Iran

Abstract: A perfluorosulfonic acid (PFSA) polymer membrane is an attractive proton-conducting material for polymer electrolyte to be used in fuel cells. In this study the effect of gamma irradiation on the structural changes in perfluorosulfonic acid membrane was investigated. The obtained results showed that the membrane structure changed by increasing the adsorbed dose. The irradiation effects on structural changes were investigated by optical absorption measurement in the wavelength of 190~500 nm, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction. The optical absorption measurement showed an increase in the absorption bands intensity by increasing the adsorbed dose. Moreover, the FT-IR spectra showed a novel absorption band at 1773 cm^{-1} after the irradiation and the XRD results indicated crystallinity improvement by increasing the absorbed dose. Vickers microhardness test showed that the hardness increased by increasing the absorbed dose.

Keywords: Structural change, Polymer membrane, Perfluorosulfonic acdi, Fuel cell, Polymer electrolyte, Gamma irradiation



۱. مقدمه

پروتون یک بخش مهم برای پیل های سوختی است؛ غشاهای پرفلوروسولفونیک اسید به عنوان الکترولیت در پیل سوختی مورد استفاده قرار می گیرند. غشاهای پلی مری با نام تجاری نافیون^(۲)، اسپیلکس^(۳) و فلمیون^(۴) نوع های مختلفی از این غشاها هستند که تاکنون مطالعه های زیادی بر روی آنها انجام شده است [۱۷]. در سال ۲۰۰۴، آداکی و همکاران [۱۸] اثر تابش نوترون بر روی خواص اسپیلکس را بررسی کردند که مشخص شد که رسانایی الکتریکی اسپیلکس با افزایش دز جذب شده افزایش می یابد. در سال ۲۰۰۷، کونیشی و همکاران [۲] و همچنین ناگاتا و همکاران [۱۹] اثر پرتو گاما و پرتوهای یونی بر روی خواص اسپیلکس را بررسی کردند. در سال ۲۰۰۸، تسوشیا و همکاران [۲۰] تغییرهای هدایت پرتونی اسپیلکس بر اثر پرتو دهی با گاما را مورد مطالعه قرار داده و گزارش نمودند که پرتو گاما باعث افزایش رسانایی شده و در دز ۳۷۵ kGy رسانایی تقریباً سه برابر نمونه ی مرجع بوده است. همچنین در این پژوهش از طیف سنجی مری-فرابنفش برای بررسی خواص ساختار غشا استفاده شد. خو برو و همکاران [۲۱] با به کارگیری غشاهای نانو کامپوزیتی سیلیکا/نافیون، طرحی جدید برای بهبود خواص این غشا ارائه دادند. پیغمبردوست و همکاران [۲۲] با افزودن نانوذرات تیتانیم دی اکسید به غشای نافیون به اصلاح آن مبادرت نموده و گزارش نمودند که افزودن نانو ذرات تیتانیم دی اکسید باعث افزایش هیدراسیون غشا می شود که یکی از عامل های مهم در عملکرد یک غشا تبادل پروتون است. همچنین در سال ۲۰۱۲ تغییرهای هدایت الکتریکی غشای نافیون بر اثر پرتو دهی گاما به وسیله ی فروزانی و همکاران [۲۳] مورد مطالعه قرار گرفت؛ این مطالعه نیز افزایش رسانایی غشای نافیون با افزایش دز جذب شده را نشان داد.

در پژوهش حاضر، غشای نافیون با پرتو گاما در دزهای مختلف ۵۰ تا ۱۷۵ kGy پرتو دهی شد، و تغییر خواص ساختاری غشا با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه ی زیر قرمز، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی مری-فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. سختی سنجی غشا با استفاده از دستگاه سختی سنج ویکرز به انجام رسید.

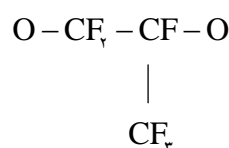
امروزه بحران انرژی و آلودگی های زیست محیطی به یک موضوع جدی برای بشر تبدیل شده است، بخش قابل توجهی از انرژی مورد نیاز بشر از سوخت های فسیلی، که منبع های رو به زوالی هستند و در دراز مدت نمی توانند مورد استفاده قرار گیرند، تأمین می شود. تلاش ها و مطالعه های زیادی برای یافتن یک جایگزین مناسب برای سوخت های فسیلی انجام شده است؛ یکی از منبع های انرژی پاک فن آوری پیل سوختی است. پیل سوختی یک سیستم الکتروشیمیایی است که مستقیماً انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کند [۱]. نوع های مختلفی از پیل های سوختی وجود دارد که بر اساس محیط انتقال یون طبقه بندی شده اند. پیل های سوختی با غشای پلی مری یکی از آنها است که در آن، سوخت، هیدروژن و ماده ی اکسنده، اکسیژن خالص است [۲].

پیل سوختی از نوع غشای تبادل پروتون^(۱) یک سلول الکتروشیمیایی است که در آن هیدروژن در آند اکسید و اکسیژن در کاتد کاهش می شود؛ پروتون های جدا شده در حین اکسایش هیدروژن از طریق غشای پلی مری تبادل پروتون به سمت کاتد حرکت می کنند. چون غشای پلی مری رسانای جریان الکتریکی نیست، الکترون های جدا شده از هیدروژن از طریق یک مدار خارجی به سمت کاتد می روند و تولید جریان الکتریکی می کنند [۳]. غشای پلی مری یکی از مهم ترین اجزای پیل سوختی است که مورد توجه پژوهش گران قرار گرفته است. این غشاها نوع های گوناگونی دارند و از این میان می توان به غشاهای یونومری فلئورینه [۴]، غشاهای هیدروکربنی غیرفلئورینه [۵]، پلی مرهای هیدروکربنی آروماتیک و کمپلکس های اسید-باز [۶]، اشاره کرد روش های فیزیکی اصلاح غشاهای پلی مری را می توان به دو دسته تقسیم بندی کرد: روش اول تغییر لایه ی سطحی غشا و روش دوم انباشت یک لایه ی خارجی روی سطح لایه ی موجود. اصلاح سطح غشاهای پلی مری شامل روش های مختلفی است که از این میان می توان به آمایش پلازما [۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳]، تابش فرابنفش [۱۴]، آمایش یونی [۱۵]، انباشت سطح غشا با استفاده از نانو ذرات و پرتو دهی گاما [۱۶] اشاره کرد. اصلاح غشاهای پلی مری با موج های الکترومغناطیسی بسیار مورد توجه است و اخیراً برای کاربردهای صنعتی بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. غشای پلی مری تبادل

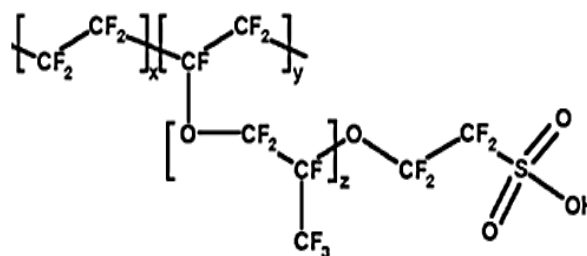
۲. مواد و روش‌ها

غشای پلی‌مری استفاده شده در این پژوهش نافینون ۱۱۲ (۱۰ mm × ۱۰ mm × ۰,۵۴ mm) و محصول شرکت دویونت بود. در ساختار محکم و بسیار پایدار این غشا (شکل ۱)، سه قسمت اساسی قابل تشخیص است:

- ۱- قسمت تفلون مانند که در آن صدها واحد $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ به صورت طولی به هم متصل شده‌اند؛
- ۲- قسمت عرضی زنجیره که متصل کننده‌ی تفلون به قسمت سوم است:



۳- یون‌های خوشه‌ای که شامل یون‌های سولفونیک اسید است. تعدادی از نمونه‌ها به عنوان نمونه‌ی مرجع در نظر گرفته شدند و تعدادی نیز با دزهای مختلف پرتو دهی شدند. پرتو دهی نمونه‌ها در گاماسل-۲۲۰ (Nordion, Canada) با چشمه‌ی کبالت-۶۰ و با آهنگ دز 4 Gy s^{-1} در گستره‌ی ۵۰ تا 175 kGy (درجه‌بندی شده به وسیله‌ی دزسنج فرایک^(۵)) به انجام رسید. طیف زیرقرمز نمونه‌ها در محدوده‌ی ۸۰۰ تا 2000 cm^{-1} با استفاده از طیف‌سنج شیمادزو، سری ۸۰۰۰ و طیف جذب مرئی-فرابنفش با استفاده از طیف‌سنج پراش المر 550 ES در گستره‌ی طول موج ۱۹۰ تا 500 nm انجام شد. پراش سنجی پرتو ایکس به وسیله‌ی پراش سنج پودری فیلیپس از نوع PW-زاویه‌یاب 1373 ، مجهز به بلور گرافیتی منوکروماتیک، انجام شد. الگوی پراش نمونه در محدوده‌ی 2θ (۵ تا 50 درجه) و با سرعت پیمایش 2° min^{-1} ثبت شد. سختی غشا با استفاده از دستگاه سختی‌سنج بوهرلر^(۶) مدل USA ۶۰۰۴۴ مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱. ساختار شیمیایی نافینون.

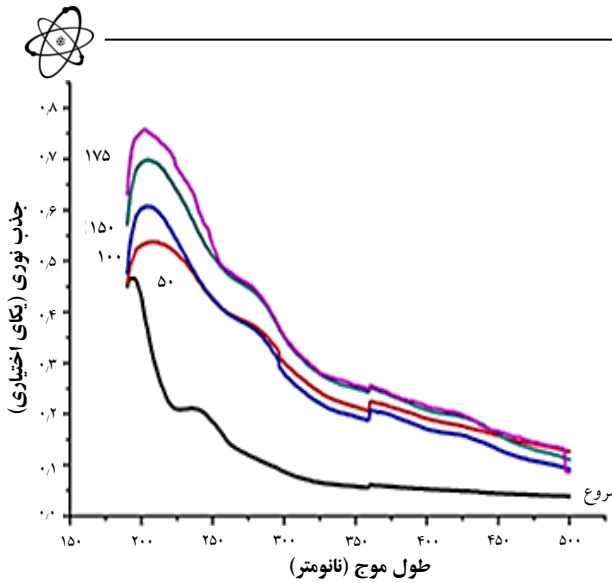
۳. یافته‌ها و بحث

۱.۳ طیف زیرقرمز

شکل ۲ طیف زیرقرمز نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتو دهی شده را در گستره‌ی عدد موج ۸۰۰ تا 2000 cm^{-1} نشان می‌دهد. نمونه‌ی مرجع دارای یک نوار در 1100 cm^{-1} است که مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-F است. نوارها در 971 cm^{-1} و 984 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O-C و نوار واقع در 1060 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی S-O است [۲۴، ۲۵]. طیف زیرقرمز برای نافینون پرتو دهی شده، نوارهای جدیدی را در 1458 cm^{-1} و 1773 cm^{-1} نشان می‌دهد که شدت آن‌ها با افزایش دز جذب شده افزایش می‌یابد. وجود گروه‌های C=O در طیف مرئی-فرابنفش برای نمونه‌های پرتو دهی شده نشان‌دهنده‌ی این است که نوار در 1773 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O است. نوار در 1458 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-F از گروه‌های $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ است. طیف زیرقرمز هم‌چنین نشان می‌دهد که شدت نوار در 1060 cm^{-1} با افزایش دز جذب شده کاهش یافته است. می‌توان نتیجه گرفت که پرتو دهی گامایی غشای پلی‌مری نافینون باعث شکست زنجیره و هم‌چنین تشکیل پیوندهای C=C و C=O می‌شود. گروه‌های C=O آب‌دوست هستند و این قضیه خود به افزایش رسانایی نمونه کمک می‌کند.

۲.۳ تحلیل پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتو دهی شده در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که از شکل ۳ پیداست نمونه‌ی مرجع قله‌هایی را در زاویه‌های 17.6 و 39.1 درجه نشان می‌دهد. قله‌ی واقع در 17.6 درجه مربوط به ساختار شش گوشه‌ای نافینون و قله‌ی پهن واقع در 39.1 درجه مربوط به زنجیره‌های فلوروکربن نافینون است [۲۶]. در حالی که نمونه‌های پرتو دهی شده، قله‌های جدیدی را در 21 ، 23 ، 25 و 29 درجه نشان می‌دهند، به وجود آمدن این قله‌های تیز جدید در طیف پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده‌ی این موضوع است که در اثر پرتو دهی بخشی از قسمت‌های بی‌شکل نمونه، بلوری شده‌اند که این با شکننده شدن غشای پلی‌مری نافینون به دنبال پرتو دهی هم‌سو است.

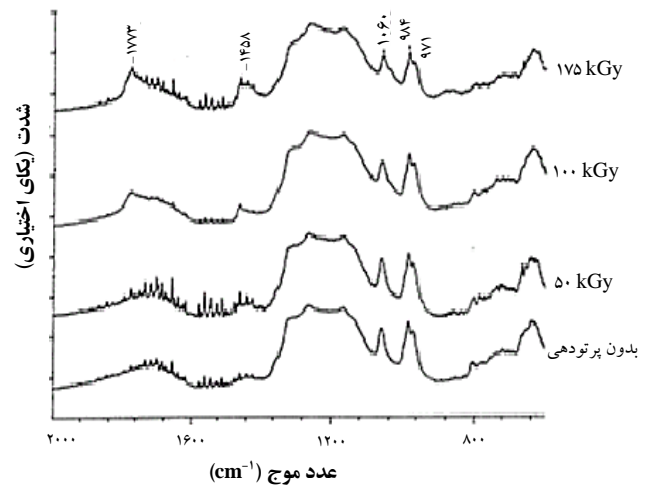


شکل ۴. طیف جذب نوری نافون قبل و بعد از پرتو دهی با دزهای مختلف.

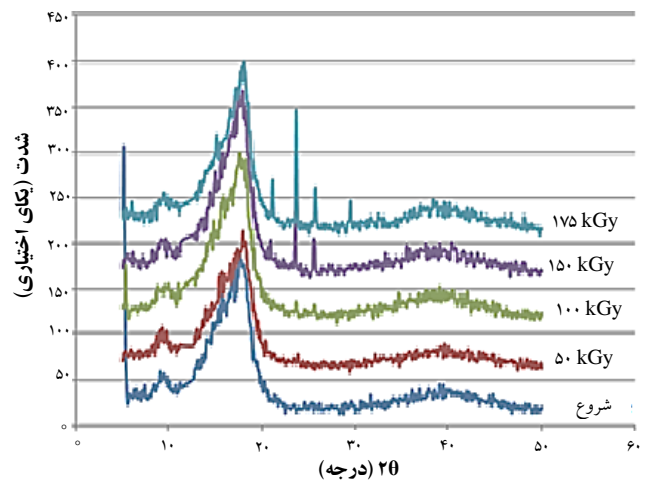
رادیکال‌های آزاد فلوروکربن به وسیله پیوندهای عرضی و از شکستن پیوندهای شیمیایی زنجیره تشکیل شده‌اند؛ این رادیکال‌های فلوروکربن $(-CF_2-CF_2-CF_2-)$ یا $(-CF_2-CF-CF_2-)$ با اکسیژن هوا واکنش داده و تولید رادیکال‌های پروکسی می‌کنند. از طرف دیگر، برای مطالعه‌ی اثر پرتو بر رفتار نوری غشای نافون می‌توان با استفاده از طیف جذب فرابنفش - مری مقدار گاف انرژی (E_g) را برای نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتو دهی شده با دزهای مختلف به دست آورد

$$\alpha(h\nu) = \frac{\beta(h\nu - E_g)^n}{h\nu}$$

که در آن، E_g برحسب الکترون ولت (eV)، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، α ضریب جذب، β ثابت و n یک شاخص است و بسته به نوع گذار، برای گذارهای مستقیم غیرمجاز، مستقیم مجاز، غیرمستقیم مجاز و غیرمستقیم غیرمجاز، به ترتیب، مقدارهای مختلف $\frac{1}{2}$ ، $\frac{3}{2}$ ، 2 و 3 را اختیار می‌کند؛ در این جا از $n = \frac{1}{2}$ برای پرفلوروسولفونیک استفاده شده است [۲۸]. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است برای به دست آوردن E_g به این روش عمل شده است که ابتدا منحنی $[\alpha(h\nu)]^2$ برحسب $h\nu$ رسم، و سپس با برون‌یابی بخش خطی منحنی تا محور $h\nu$ مقدار E_g به دست آمده است. مقدارهای E_g برای نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتو دیده با دزهای مختلف در جدول ۱ آمده است و همان‌طور که مشخص است با افزایش دز جذب شده مقدار E_g کاهش می‌یابد.



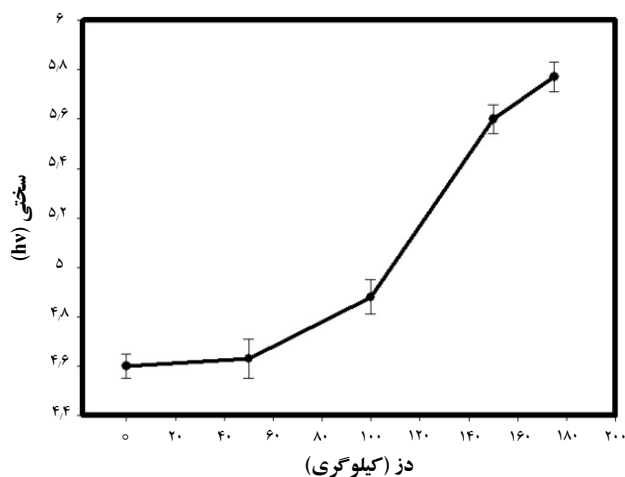
شکل ۲. طیف زیرقرمز نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتو دهی شده با دزهای مختلف.



شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتو دهی شده با دزهای مختلف.

۳.۲ رفتار نوری

طیف‌های جذب نوری در گستره‌ی طول موج ۱۹۰ تا ۵۰۰ nm برای نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتو دهی شده با دزهای مختلف، در شکل ۴ نشان داده شده است، طیف جذب نوری نمونه‌ی مرجع، دو قله‌ی جذب در ۱۹۶ و ۲۳۰ nm نشان می‌دهد که به ترتیب، مربوط به رادیکال‌های فلوروکربن و رادیکال‌های پروکسی‌اند. همان‌طور که از شکل ۴ پیدا است با افزایش دز جذب شده شدت قله‌های جذب افزایش یافته و در اثر پرتو دهی گاما قله‌ی جذب در طول موج ۱۹۶ nm به طول موج ۲۰۰ nm انتقال یافته و پهن‌تر شده و قله‌ی جدیدی در ۲۷۳ nm ایجاد شده که مربوط به گروه‌های C=O است [۲۷].

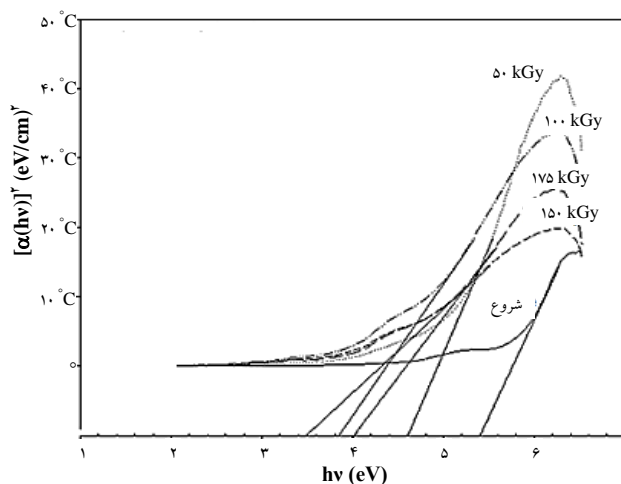


شکل ۶. رابطه بین سختی غشای نافیون و دز جذب شده.

یافته و پهن تر می‌شود، که این تغییر نشان‌دهنده‌ی افزایش غلظت رادیکال‌های فلوروکربن و پروکسی و هم‌چنین افزایش گروه‌های C=O با افزایش دز جذب شده است. این، می‌تواند به دلیل شکست زنجیره و ایجاد کاستی‌های جدید در پلی‌مر در اثر پرتودهی گاما در دزهای بالا باشد. طیف‌سنجی زیرقرمز نشان داد که برای نافیون پرتودهی شده نوارهای جدیدی که شدتشان با افزایش دز جذب شده افزایش می‌یابد، در ۱۴۵۸ و 1773 cm^{-1} ایجاد می‌شود. این، نشان‌دهنده‌ی افزایش گروه‌های C=O با افزایش دز جذب شده است. الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش دز میزان بلورینگی غشای پلی‌مری نافیون افزایش می‌یابد. کاهش گاف انرژی در اثر پرتودهی حاکی از افزایش رسانایی نمونه است. افزایش سختی غشا با افزایش دز جذب شده به دلیل افزایش میزان بلورینگی غشا است.

پی‌نوشت‌ها

1. Proton exchange membrane
2. Nafion
3. Aciplex
4. Flemion
5. Fricke
6. Buehler



شکل ۵. منحنی تغییرهای $[\alpha(h\nu)]^2$ برحسب hv نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتودهی شده با دزهای مختلف.

جدول ۱. گاف انرژی برای نافیون قبل و بعد از پرتودهی با دزهای مختلف

گاف نوار	نمونه / دز پرتوگیری نمونه (kGy)
۵٫۴	نمونه‌ی مرجع
۴٫۶	۵۰
۳٫۸	۱۰۰
۳٫۵	۱۵۰
۴	۱۷۵

۴.۳ سختی غشا

برای تعیین سختی ویکرز غشای پلی‌مری نافیون، قبل و بعد از پرتودهی گاما نمونه‌ها به مدت ۲۰ ثانیه تحت اثر نیروی معادل ۱۰۰ گرم قرار گرفتند. شکل ۶ نمودار تغییر سختی نمونه‌ها با دز جذب شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۶ پیدا است میزان سختی نمونه با افزایش دز جذب شده افزایش یافته است که این، با افزایش بلورینگی غشا هم‌سو است.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش تغییر خاصیت‌های ساختاری غشای پلی‌مری پرفلوروسولفونیک اسید بر اثر پرتودهی گاما مورد بررسی قرار گرفت. ساختار غشا در اثر تابش پرتو گاما اصلاح شده است. طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش نشان داد که با افزایش دز جذب شده شدت قله‌های جذب افزایش می‌یابد و در اثر پرتودهی گاما قله‌ی جذب در طول موج ۱۹۶ nm به طول موج ۲۰۰ nm انتقال



- [1] A.J. Appleby, F.R. Foulkes, Fuel cell handbook, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
- [2] Y. Konishi, B. Tsuchiya, S. Nagata, K. Toh, T. Shikama, Irradiation effect of gamma ray on the proton conducting polymer, J. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology, (2007) 165–168.
- [3] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, Journal of Power Sources, 130 (2004) 61–76.
- [4] S. Renaud, B. Ameduri, Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, Prog. Polymer. Sci. 30 (2005) 644-687.
- [5] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1463-1502.
- [6] B. Smitha, S. Sridhar, A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, A review, Journal of Membrane Science, 259 (2005) 10-26.
- [7] B. Bae, B.H. Chun, D. Kim, Surface characterization of microporous polypropylene membranes modified by plasma treatment, Polymer, 42 (2001) 7879-7885.
- [8] A. Ciszewski, I. Gancarz, J. Kunicki, M. Bryjak, Plasma-modified polypropylene membranes as separators in high-power alkaline batteries, Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 3676–3684.
- [9] H.Y. Yu, M.X. Hua, Z.K. Xua, Surface modification of polypropylene micro porous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH₃ plasma treatment, Separation and Purification Technology, 45 (2005) 8–15.
- [10] H.Y. Yu, L.Q. Liu, Z.Q. Tang, M.G. Yan, J.S. Gu, X.W. Wei, Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR, Journal of Membrane Science, 311 (2008) 216–224.
- [11] H.Y. Yu, Z.Q. Tang, L. Huang, G. Cheng, W. Li, J. Zhou, M.G. Yan, J.S. Gu, X.W. Wei, Surface modification of polypropylene macroporous membrane to improve its antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor, Water research, 42 (2008) 4341–4347.
- [12] M.L. Steen, A.C. Jordan, E.R. Fisher, Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H₂O plasma treatment, Journal of Membrane Science, 204 (2002) 341–357.
- [13] J. Zhou, W. Li, J.S. Gu, H.Y. Yu, Surface modification of polypropylene membrane to improve antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor, Membrane Water Treatment, 1 (2010) 83-92.
- [14] L. Liang, X. Feng, L. Peurrung, V. Viswanathan, Temperature sensitive membranes prepared by UV photo polymerization of N-isopropylacrylamide on a surface of porous hydrophilic polypropylene membranes, Journal of Membrane Science, 162 (1999) 235-246.
- [15] A. Qureshi, D. Singh, N.L. Singh, S. Ataoglu, A.N. Gulluoglu, A. Tripathi, D.K. Avasthi, Effect of irradiation by 140 MeV Ag¹¹⁺ ions on the optical and electrical properties of polypropylene/TiO₂ composite, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 267 (2009) 3456–3460.
- [16] J.K. Shim, H.S. Na, Y.M. Lee, H. Huh, Y.C. Nho, Surface modification of polypropylene membranes by γ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics, Journal of Membrane Science, 190 (2001) 215–226.
- [17] T. Thampan, S. Mahotra, J. Zhang, R. Datta, PEM fuel cell as a membrane reactor, Catalysis Today, 67 (2001) 15-32.
- [18] M. Adachi, T. Navessin, Z. Xie, B. Frisken, S. Holdcroft, Correlation of in situ and ex situ measurements of water permeation through nafion NRE211 proton exchange membranes, Journal of the Electrochemical Society, 156 (2009) 782-790.



- [19] S. Nagata, B. Tsuchiya, K. Saito, T. Shikama, Enhancement of protonic conductivity in the near surface regions of radiation induced polymer electrolyte membranes, *Materials Issues in a Hydrogen Economy*, (2009) 263-272.
- [20] B. Tsuchiya, Y. Konishi, S. Nagata, T. Shikama, Interaction of water vapor with gamma-radiation-induced defects in proton conductive polymers, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 585-588.
- [21] A. Khoobroo, B. Fahimi, On the efficiency of the fuel cell vehicles with onboard hydrogen generation, *Journal of Iranian Association of Electrical and Electronics Engineers*, 5 (2008) 21-30.
- [22] S.J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9349-9384.
- [23] Gh. Forozani, P. Shamshiri, N. Sheikh, Irradiation effect of gamma-ray on electrical characteristics of Perfluorosulfonic acid polymer membrane, *J. Fuel Cell Science and Technology*, 9 (2012) 034501-3.
- [24] M. Falk, An infrared study of water in perfluorosulfonate membranes, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1496-1501.
- [25] S. Quezado, J.C.T. Kwak, M. Falk, An infrared study of water-ion interactions in perfluorosulfonate (Nafion) membranes, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 958-966.
- [26] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes, *Macromolecules*, 14 (1981) 1309-1315.
- [27] S.H. Almeida, Y. Kawano, Effects of X-ray radiation on Nafion membrane, *J. Polym. Degrad. Stab.* 62 (1998) 291-297.
- [28] A. Mahreni, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, W.R.W. Daud, S.E. Iyuke, Nafion/silicon oxide/phosphotungstic acid nanocomposite membrane with enhanced proton conductivity, *Journal of Membrane Science*, 327 (2009) 32-40.