

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK SICAKLIK POLİMER
ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT
HÜCRELERİ İÇİN PROTON İLETKEN
ASİT-BAZ POLİMER KARIŞIM
MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ

Ünal ŞEN
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK SICAKLIK POLİMER
ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT
HÜCRELERİ İÇİN PROTON İLETKEN
ASİT-BAZ POLİMER KARIŞIM
MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ

Ünal ŞEN
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ali ATA

GEBZE
2010



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.12.2009 tarih ve 2009/39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23/12/2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan **Ünal ŞEN**'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA

Ali ATA

ÜYE

: Prof. Dr. Ayhan BOZKURT

Ayhan BOZKURT

ÜYE

: Prof. Dr. İsmail BOZ

İsmail BOZ

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

Osman ÖZTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Yüksek Sıcaklık Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri için Proton İletken Asit-Baz Polimer Karışım Membranların Üretilmesi

YAZAR ADI : Ünal ŞEN

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücresinin kalbi proton iletken polimer membrandır. Genellikle perflorokarbon sülfonik asit (PFSA) polimerler PEM yakıt hücrelerinde kullanılır. Perflorokarbon sülfonik asit bazlı membranların nemsiz durumda herhangi bir proton iletkenliği yoktur ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığı 100 °C'nin altındadır. PEM yakıt hücreleri için yüksek sıcaklıkta kararlı olan ve yüksek proton iletkenlik sağlayabilen polimer elektrolit membranlara ihtiyaç duyulmaktadır. Yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklıkta (100-200 °C) çalışmasının elektrot reaksiyonlarının kinetiğinin artması, CO zehirlenmesine karşı toleransın artırılması, nemlendirme ve ısı yönetimi problemlerinin ortadan kalkması gibi pek çok avantajı vardır. Bu tezin amacı yüksek sıcaklık ve düşük nemde yüksek proton iletkenliği olan, ısıl ve kimyasal olarak kararlı polimer elektrolit membranlar geliştirmektir. Üç farklı asit-baz polimer karışım membran üretildi. İlk olarak Nafion, ısıl olarak kararlı ve erime noktası yüksek olan farklı proton çözücülerle (1H-1,2,4-triazol, 3-amino-1,2,4-triazol ve 5-aminotetrazol) şişirildi. Nafion, film ve çözelti olmak üzere iki ayrı formda kullanıldı. İkinci çalışmada homopolimer poli(1-vinil-1,2,4-triazol), 1-vinil-1,2,4-triazol monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonuyla sentezlendi. Polimer karışım membranlar, Nafion'un film veya çözelti olarak kullanılmasıyla iki farklı yöntemle üretildi. Son olarak homopolimer poli(vinil fosfonik asit) (PVFA), vinil fosfonik asit monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonuyla sentezlendi. PVFA Nafion çözeltisi içerisinde değişik mol oranlarında çözüldü ve çözelti dökme yöntemiyle homojen membranlar üretildi. Üretilen membranların proton iletkenliğinin yüksek olması, ısıl ve kimyasal kararlılığa sahip olmalarından dolayı, yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde uygulanabileceğini göstermektedir.

SUMMARY

THESIS TITLE : Proton Conducting Acid-Base Polymer Blend Membranes for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

AUTHOR : Ünal ŞEN

The heart of a polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell is a proton conducting membrane, which is commonly fluoropolymers. Perfluorosulfonic acid membranes which have high thermal and chemical stability provide high proton conductivity only when they are hydrated. The reason is the mobility of the protons along the water swelled phase which can be feasible up to dew point of water. Working at higher temperatures (100-200 °C) brings some advantages such as CO tolerance, easier heat and water management, faster electrode kinetic and high energy efficiency. The aim of this thesis is to synthesize thermally and chemically stable proton conducting membranes for high temperature and low humidity working PEM Fuel Cells. In the first study commercial Nafion membrane was swollen with thermally stable and low volatile proton solvents (1H-1,2,4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole and 5-aminotetrazole) at several stoichiometric ratios. In the second study, the homopolymer poly(1-vinyl-1,2,4-triazole), PVTri, was synthesized by free radical polymerization of 1-vinyl-1,2,4-triazole. The blends were prepared either by film casting from commercial Nafion solutions and PVTri at several stoichiometric ratios or swelling of Nafion in PVTri solution. In the final study, the homopolymer poly(vinyl phosphonic acid), PVPA, was produced by free radical polymerization of vinyl phosphonic acid. The blends were prepared by film casting from commercial Nafion solutions and PVPA at several stoichiometric ratios. These results demonstrated that the insertion of basic units into hydrophilic channels of Nafion resulted in the production of thermally and chemically stable membranes that can be suggested for application in high temperature low humidity working PEM fuel cells.

TEŞEKKÜR

GYTE’de geçirdiğim süre boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, akademik kariyerim için yol gösteren ve tez çalışmalarımın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan danışman hocam sayın Prof. Dr. Ali ATA’ya ve sayın hocam Prof. Dr. Ayhan BOZKURT’a en başta teşekkür ediyorum. Tavsiye ve katkılarından dolayı tez savunmamdaki jüri üyeleri sayın hocalarım Prof. Dr. İsmail BOZ, Yrd. Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK ve Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU’na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan başta Uzm. Eyüp ŞİMŞEK, Ar. Gör. Alaattin Metin KAYA, Dr. Aytekin POLAT, Oktay ACAR, Ar. Gör. Furkan DÜNDAR, Ar. Gör. Fatih AY ve Aydın HAŞİMOĞLU olmak üzere diğer takım arkadaşlarıma ve GYTE çalışanlarına teşekkür ederim. Bilimsel işbirliğimizin yanında her türlü desteğinden dolayı Ar. Gör. Sevim ÜNÜGÜR ÇELİK, Ayşe ASLAN ve Dr. Ferda HACİVELİOĞU’na teşekkür ederim.

Gerek tez çalışmalarım sırasında gerekse tez çalışmalarım dışında her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Mehmet Özdemir, Mustafa PARLAK, Mustafa ÇOBAN, İbrahim ÖZDEMİR, Yusuf ADIBELLİ ve Ender KAZAN’a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve maddi manevi desteğini esirgemeyen eşim Gülüzar ve aileme son ama en çok teşekkürü sunuyorum.

Bu tez çalışması, Prof. Dr. Ayhan BOZKURT yürütücülüğündeki TÜBİTAK 108T103 projesi desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1 GİRİŞ	1
1.1 Yakıt Hücrelerine Genel Bakış	1
1.1.1 Yakıt Hücrelerinin Avantajları	1
1.1.2 Yakıt Hücrelerinin Teorisi	2
1.1.3 Yakıt Hücresi Çeşitleri	6
1.2 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri	8
1.2.1 PEM Yakıt Hücresi Bileşenleri	9
1.2.2 PEM Yakıt Hücrelerindeki Aşılması Gereken Zorluklar	13
1.3 Yüksek Sıcaklık PEM Yakıt Hücreleri	14
1.3.1 Yüksek Sıcaklık PEM Yakıt Hücrelerinin Avantajları	14
1.3.2 Yüksek Sıcaklık PEM Yakıt Hücrelerindeki İlerlemeler	16
2 PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN NAFİON/AZOL KOMPOZİT ESASLI NEMSİZ PROTON İLETKEN MEMBRANLAR	19
2.1 Giriş	19
2.2 Deneysel	24
2.2.1 Kimyasallar	24
2.2.2 Membran Üretimi	24
2.2.3 Karakterizasyonlar	26
2.3 Bulgular ve Tartışma	27
2.3.1 Membranların Doplanma Miktarı	27
2.3.2 FT-IR Spektroskopi Analizleri	27

2.3.3	Isıl Analiz	29
2.3.4	Metanol Geçirgenliği	31
2.3.5	Proton İletkenliği	32
2.4	Sonuçlar	37
3	YÜKSEK SICAKLIK POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİ İÇİN PROTON İLETKEN NAFİON/POLİ(1-VİNİL-1,2,4-TRİAZOL) KARIŞIM MEMBRANLAR	38
3.1	Giriş	38
3.2	Deneysel	41
3.2.1	Kimyasallar	41
3.2.2	Membran Üretimi	41
3.2.3	Karakterizasyonlar	43
3.3	Bulgular ve Tartışma	45
3.3.1	Katı Faz ^{13}C CP-MAS NMR Spektroskopisi	47
3.3.2	FT-IR Spektroskopi Analizleri	47
3.3.3	Isıl Analiz	49
3.3.4	Morfoloji	51
3.3.5	Su Emilimi	52
3.3.6	Metanol Geçirgenliği	53
3.3.7	Elektrokimyasal Kararlılık	54
3.3.8	Proton İletkenliği	54
3.4	Sonuçlar	59
4	PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN PROTON İLETKEN NAFİON/POLİ(vinİL FOSFONİK ASİT) KARIŞIM MEMBRANLAR	61
4.1	Giriş	61
4.2	Deneysel	62
4.2.1	Kimyasallar	62
4.2.2	Membran Üretimi	62
4.2.3	Karakterizasyonlar	63
4.3	Bulgular ve Tartışma	64
4.3.1	FT-IR Spektroskopi Analizleri	64
4.3.2	Isıl Analiz	65

4.3.3	Morfoloji	66
4.3.4	Proton İletkenliği	67
4.4	Sonuçlar	70
GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER		72
KAYNAKLAR		74
ÖZGEÇMİŞ		88
EKLER		92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AA	Alternatif akım
ABPBI	Poli(2,5-benzimidazol)
α	Yakıt Kullanım Oranı
A(s)	Sıvı Haldeki A Maddesi
ASN	Asetonitril
ATR	Azaltılmış Toplam Yansıma
AYH	Alkalın Yakıt Hücresi
BN	Bağıl Nem
cm	Santimetre
CO	Karbon Monoksit
DA	Doğru akım
DID	Düşük Isıl Değer
dk	Dakika
DMAc	N,N-dimetilasetamit
DMF	Dimetil Formamit
DMYH	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
E	Elektriksel Potansiyel
E_{adg}	Açık Devre Gerilimi
$E_{hücre}$	Hücre Potansiyeli
ε	Hücre Verimi
ε_{teo}	Teorik Verim
ε_v	Gerilim Verimi
ε_o	Vakum dielektrik sabiti
$\varepsilon''(\omega)$	Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı
ε^*	Kompleks Dielektrik Sabiti
EKYH	Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi
F	Faraday Sabiti
f	Frekans
FAYH	Fosforik Asit Yakıt Hücresi

FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
G	Gibbs Serbest Enerjisi
GDT	Gaz Difüzyon Tabakası
H	Entalpi
Hz	Hertz
i	Akım
KOYH	Katı Oksit Yakıt Hücresi
MET	Membran Elektrot Takımı
MHz	Mega Hertz
μm	Mikrometre
MSA	Metan Sülfonik Asit
η_a	Anot Aşırı Potansiyeli
η_k	Katot Aşırı Potansiyeli
η_m	Konsantrasyon Aşırı Gerilimi
PBI	Polibenzimidazol
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PEMYH	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PFSA	Perflorokarbon Sülfonik Asit
ppm	Milyonda Bir Oranında
PTFE	Poli(tetrafloroetilen)
PSSA	Poli(stiren sülfonik asit)
PVFA	Poli(vinil fosfonik asit)
q	Yük
R	Direnç
S	Entropi (Termodinamik)
S	Siemens (İletkenlik)
SE	Su Emilimi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
σ_{aa}	Alternatif Akım İletkenliği
σ_{dc}	Doğru Akım İletkenliği
$\sigma'(\omega)$	İletkenliğin Reel Kısmı
SPAEEK	Sülfonlanmış Poli(aril eter eter keton)
SPEEK	Sülfonlanmış Poli(eter eter keton)

SPSF	Sülfonlanmış Polisülfon
SPPEK	Poli(ftalazinon eter keton)
T	Sıcaklık
TGA	Termogravimetrik Analiz
W	Güç
YID	Yüksek Isıl Değer
VFA	Vinil Fosfonik Asit
ω	Açısal Frekans
W_{kuru}	Kuru Membran Ağırlığı
$W_{\text{ıslak}}$	Islak Membran Ağırlığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Elektrik üretimi (a) ısı makinaları, (b) yakıt hücresi	1
1.2 Yakıt hücresi temel bileşenleri; anot, katot ve elektrolit.	3
1.3 Yakıt hücresinin karakteristik akım-gerilim eğrisi.	5
1.4 Yakıt hücresi çeşitleri.	7
1.5 Nafionun kimyasal yapısı (a) ve nemli ortamda faz ayrımı (b) (c).	10
1.6 Gaz difüzyon tabakası ile membran arasındaki reaktif bölge.	11
2.1 Nafion ve proton çözücülerin kimyasal yapıları.	23
2.2 Metanol geçirgenlik ölçüm hücresi.	26
2.3 Nafion115-Tri, Nafion115-ATri ve Nafion115-ATet kompozit membranların FT-IR spektrumu.	28
2.4 Nafion-ATri and Nafion-ATet kompozit membranların 10 °C/dak hızındaki TG termogramları.	30
2.5 Nafion112 ve Nafion112-Azol kompozit membranlar boyunca metanol akışı.	32
2.6 Nafion115-Tri kompozit membranın alternatif akım iletkenliğinin frekansa ve sıcaklıkla değişimi.	33
2.7 LNafion-ATri kompozit membranın alternatif akım iletkenliğinin frekansa ve sıcaklıkla değişimi.	34
2.8 Nafion/Azol kompozit membranların tamamen nemsiz ortamda sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiğı.	35

3.1 Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) ve Nafion'un kimyasal yapısı ve arasındaki proton iletim mekanizması.	40
3.2 Saydam ve ince Nafion-P(VTri) ₁₁ polimer karışım membran.	42
3.3 Metanol geçirgenlik ölçüm hücresi.	44
3.4 Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) homopolimerinin GPC grafiği.	46
3.5 Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) homopolimerinin Katı Faz ¹³ C CP-MAS NMR spektrumu	46
3.6 Nafion-PVTri karışım membranlar ve saf PVTri'nin FT-IR spektrumu.	47
3.7 Nafion-PVTri karışım membranların ve saf PVTri'nin 10 °C/dak hızındaki TG termogramları.	50
3.8 İnert atmosferdeki PVTri, Nafion-P(VTri) ₁ , Nafion-P(VTri) ₃ ve Nafion-P(VTri) ₁₁ membranların 10 °C/dak hızındaki DSC eğrileri.	50
3.9 Nafion-P(VTri) ₁ (a), Nafion-P(VTri) ₃ (b), Nafion-P(VTri) ₆ (c) ve Nafion-P(VTri) ₁₁ (d) karışım membran yüzeylerinin SEM mikro-grafikleri.	51
3.10 Nafion ve karışım membranların su Emilimi.	52
3.11 Nafion112 ve Nafion-P(VTri) ₃ membranlar boyunca metanol akışı.	53
3.12 Referansın ve 5×10^{-3} M PVTri numunesinin oda sıcaklığında 0.1 mol dm^{-3} TEABF ₄ -CH ₃ CN çözelti içerisindeki döngüsel voltaogramları.	55
3.13 Nafion-P(VTri) ₁ membranının 160 °C (a) ve 220 °C'deki (b) Cole-Cole grafikleri.	56
3.14 Nafion-PVTri karışım elektrolit membranların tamamen nemsiz ortamda sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiği.	57
4.1 Poli(vinil fosfonik asit) ve Nafion'un kimyasal yapısı ve arasındaki proton iletim mekanizması.	61
4.2 Nafion-PVFA karışım membranlar ve saf PVFA'nın FT-IR spektrumu.	64

- 4.3 Nafion-PVFA karışım membranların 10 °C/dak hızındaki TG termogramları. 65
- 4.4 İnert atmosferdeki Nafion-P(VFA)₁ ve Nafion-P(VFA)₃ membranların 10 °C/dak hızındaki DSC eğrileri. 66
- 4.5 Nafion-P(VFA)₁ ve Nafion-P(VFA)₃ karışım membran yüzeylerinin SEM mikrografikleri. 67
- 4.6 Nafion-P(VFA)₁ (a) ve Nafion-P(VFA)₃ (b) membranın alternatif akım iletkenliğinin frekansa ve sıcaklıkla değişimi. 68
- 4.7 Nafion-PVFA karışım elektrolit membranların tamamen nemsiz ve düşük nemli ortamda sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiği. 69

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Fosforik asit bazlı polimer elektrolitlerden bazıları.	21
2.2 Metanol içerisindeki azol konsantrasyonunun Nafion112/Azol kompozit membranlardaki maksimum azol miktarına etkisi.	25
2.3 Metanol içerisindeki azol konsantrasyonunun Nafion115/Azol kompozit membranlardaki maksimum azol miktarına etkisi.	25
2.4 Nafion115-Tri, Nafion115-ATri ve Nafion115-ATet kompozit membranların FT-IR absorpsiyon bandları.	29
2.5 Nafion112 ve kompozit membranlar boyunca olan metanol akı	31
2.6 Membranların 180 °C ve tamamen nemsiz durumda maksimum proton iletkenlikleri.	36
3.1 Nafion-PVTri karışım membranların absorpsiyon bandları.	48
3.2 Karışım membranların maksimum nemsiz proton iletkenlikleri ve VTF parametreleri.	59

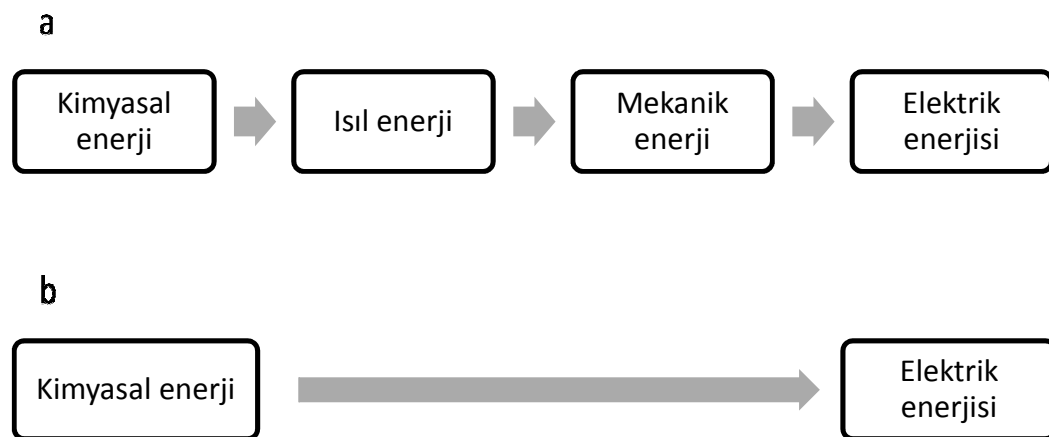
1 GİRİŞ

1.1 Yakıt Hücrelerine Genel Bakış

1.1.1 Yakıt Hücrelerinin Avantajları

Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Bu enerji dönüşümü yüksek verime ve düşük emisyonu sahip olmasından dolayı toplumumuzda büyük ilgi uyandırmıştır.

Yakıt hücrelerinin en büyük avantajı, enerji dönüşümünün teorik verimi içten yanmalı motorlar ve buharlı elektrik santraller gibi ısıyla elektrik üreten sistemlerden yaklaşık iki kat daha fazladır (Pehnt 2003; Song 2002; Stobart 2004). Genellikle, ısıyla elektrik üreten sistemlerde yakıttan elektrik üretimi Şekil 1.1a'da gösterildiği gibi birçok enerji dönüşümü adımından oluşur. Yakıtın yakılması, yakıtın kimyasal enerjisini ısıya dönüştürür ve bu ısı yardımıyla su ısıtılarak buhar elde edilir. Buhar, ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüştürüldüğü süreçte türbinin çalıştırılmasında kullanılır ve son olarak mekanik enerji elektrik üreten jeneratörün çalışması için kullanılır. Yakıt hücresi tüm bu süreçleri atlayarak Şekil 1.1b'de gösterildiği gibi tek bir adımda elektrik üretir.



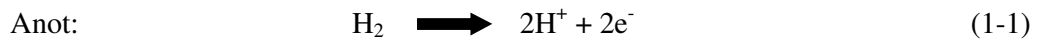
Şekil 1.1 Elektrik üretimi (a) ısı makineleri, (b) yakıt hücresi

Yakıt hücrelerinin bir başka önemli avantajı çevreci olmalarıdır. Yakıt hücrelerindeki elektrik üretim süreci herhangi bir hareketli parça içermediğinden sistem ses çıkarmadan ve makine titreşimleri olmadan çalıştırılabilir. Eğer hidrojen yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılırsa CO₂ gibi sera gazı emisyonları oluşturmaz. Yakıt hücresiyle çalışan taşıtların egzoz gazları havayı kirleten NO_x, CO ve SO_x gibi zararlı maddeler içermemesinden dolayı bu tip teknolojilere olan ilgi günümüzde giderek artmaktadır (Colpan et al. 2008; Stimming and Franke 2005; Stimming et al. 2008).

1.1.2 Yakıt Hücrelerinin Teorisi

1.1.2.1 Yakıt Hücrelerinin Temel Prensibi

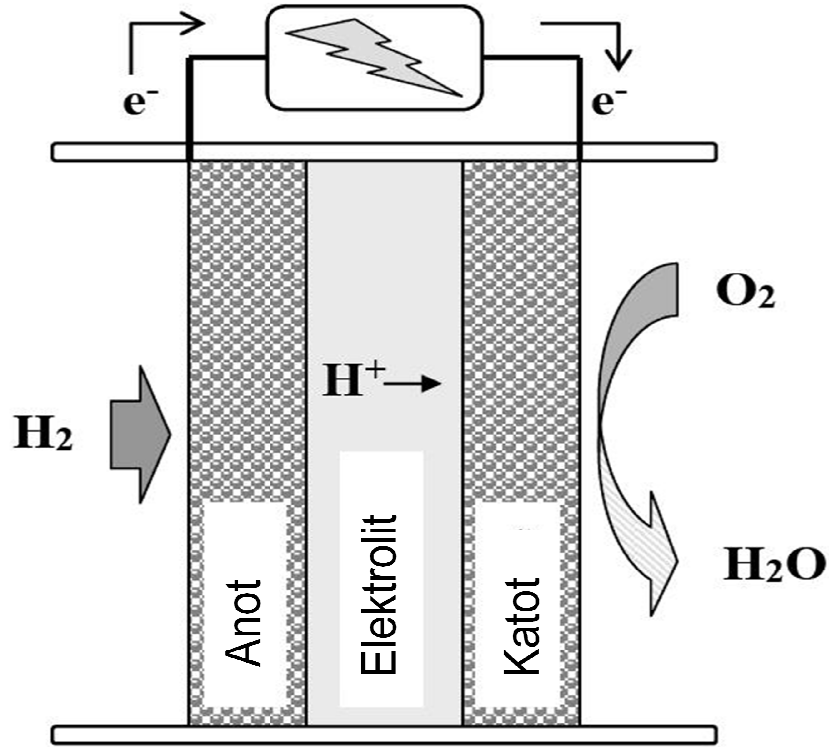
Yakıt hücreleri pillerden farklı olarak periyodik olarak tekrar şarj edilmelerine gerek yoktur. Sisteme yakıt ve oksijen sağlandığı sürece kesintisiz olarak elektrik üretilmeye devam edilir. Yakıt hücrelerinde reaktant olarak yaygın olarak hidrojen ve oksijen kullanılmaktadır. Elektrolit, anot ve katot bileşenlerinden oluşan yakıt hücresi elektrokimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla doğru akım üretir. Şekil 1.2'de gösterildiği gibi yakıt anotta yükseltgenir ve oksidant (oksijen) katotta indirgenir. Temel yakıt hücresi reaksiyonları şunlardır:



Hidrojenin yükseltgenmesiyle proton ve elektron oluşur. Proton, elektronik olarak yalıtkan bir malzeme olan elektrolit aracılığıyla anottan katoda geçerken elektron dış devre üzerinden anottan katoda geçerek elektrik akımı oluşur.

Yakıt hücreleri ve piller arasındaki diğer bir fark, yakıt hücrelerinin yan ürün olarak ısı ve su üretmeleridir. Yakıt hücresi sistemlerinde bu yan ürünlerin iyi yönetilmesi gerekmektedir. Atık ısı, yakıt hücresini çalışma sıcaklığında tutmak için

sürekli ısı kaynağı olarak kullanılabilir. Ayrıca yerleşik uygulamalarda atık ısı termik santrallerde elektrik enerjisine dönüştürülebilir.



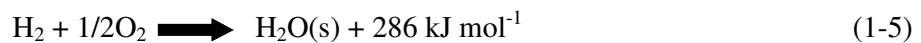
Şekil 1.2 Yakıt hücresi temel bileşenleri; anot, katot ve elektrolit.

1.1.2.2 Yakıt Hücresi Termodinamiği

Yakıt hücrelerindeki enerji dönüşümleri termodinamiğin kanunlarına uymak zorundadır (Barbir 2005). Yakıt hücresinde oluşan reaksiyonla hidrojenin yanmasıyla oluşan reaksiyon aynıdır (Eş. 1-3). Yanma reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve sonucunda ısı açığa çıkar:



25 °C’de suyun oluşma ısısı -286 kJ mol⁻¹’dir. Buna göre:



Eş. 1-5'deki hidrojenin yanma ısısı aynı zamanda hidrojenin ısı değeri olarak adlandırılır (yüksek ısı değeri, YID). Eğer reaksiyon sonucunda oluşan su gaz fazında ise daha az ısı açığa çıkar (241 kJ mol^{-1}). Bu değer hidrojenin düşük ısı değeridir (DID). Yakıt hücresinde yanma reaksiyonu gerçekleşmediği için hidrojenin ısı değeri dikkate alınmalıdır. Kimyasal reaksiyonlar sonucunda entropi arttığı için hidrojenin ısı değerinin bir kısmı kullanılabilir enerjiye (elektrik enerjisi) dönüşmez. Hidrojenin ısı değerinin elektrik enerjisine dönüşmesi Gibbs serbest enerjisine karşılık gelir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-6)$$

Diğer bir ifadeyle, entropi artışı olması nedeniyle enerji dönüşümünde bazı tersinmez kayıplar oluşur. Bundan dolayı 25°C 'de 286 kJ mol^{-1} 'lük kullanılabilir enerjinin 237 kJ mol^{-1} 'lük kısmı elektrik enerjisine dönüştürülebilir ve kalan 49 kJ mol^{-1} 'lük kısım ısıya dönüşür.

1.1.2.3 Yakıt Hücresi Elektrokimyası

Yakıt hücrelerinde oluşan elektrik enerjisi Gibbs serbest enerjisine karşılık gelir (ΔG). Gibbs serbest enerjisi ayrıca yük (q) ve elektriksel potansiyelin (E) çarpımı şeklinde yazılabilir:

$$-\Delta G = qE = nFE \quad (1-7)$$

Eş. 1-7'de; q = yük (Kulomb mol^{-1}), E = potansiyel (Volt), n = molekül başına açığa çıkan elektron miktarı (hidrojen için $n = 2$) ve F = faraday sabitidir ($96485 \text{ Kulomb mol}^{-1}$). Bu durumda yakıt hücresinin teorik potansiyeli:

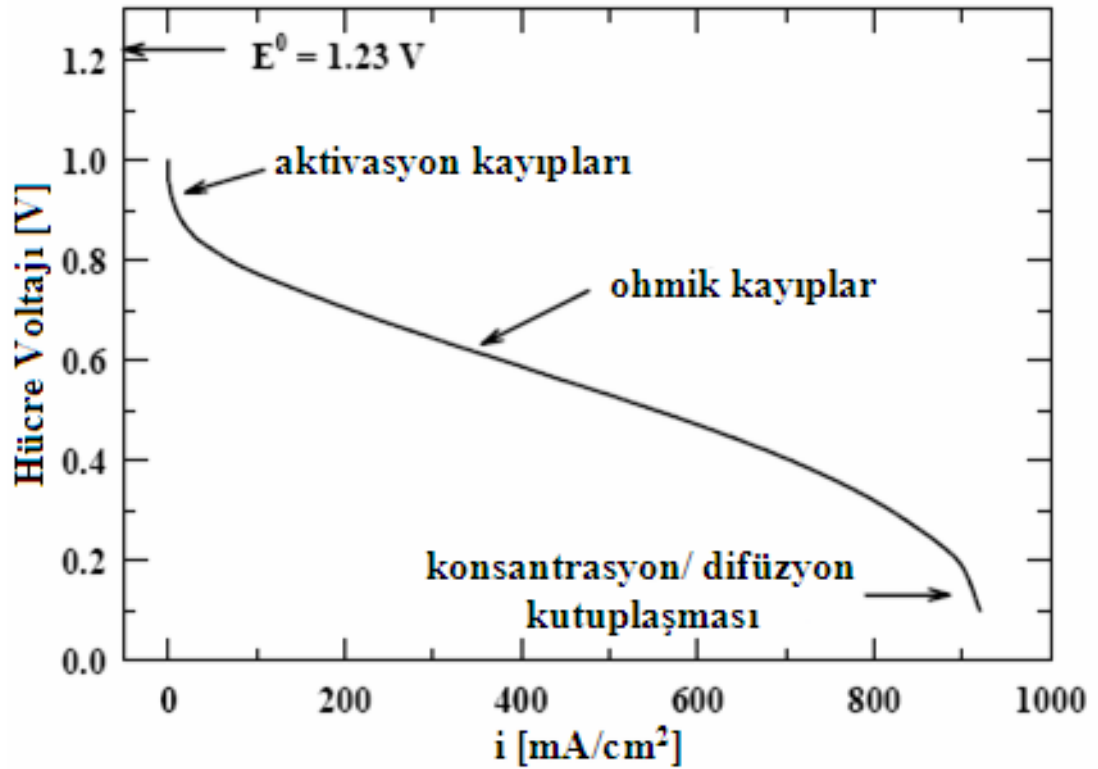
$$E = -\Delta G / nF \quad (1-8)$$

25°C 'de teorik hidrojen/oksijen yakıt hücresi potansiyeli $1,23 \text{ Volt}$ olarak hesaplanır.

Gerçek yakıt hücresi potansiyeli tersinmez kayıplardan dolayı daima daha düşüktür. Çalışır durumdaki yakıt hücresindeki gerilim kayıpları ohmik ve polarizasyon (aşırı potansiyeller) kayıplarından kaynaklanmaktadır. Şekil 1.3 yakıt hücresinin karakteristik akım-gerilim eğrisini göstermektedir. Eğri, aşağıdaki eşitlikte ifade edildiği gibi açık devre geriliminden (E_{adg}) kayıpların çıkartılmasıyla elde edilir:

$$E_{hücre} = E_{adg} - iR - \eta_a - \eta_k - \eta_m \quad (1-9)$$

Eş. 1-9'da; iR elektrolitteki iyonik dirençten kaynaklanan ohmik kayıp, η_a ve η_k elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğinden kaynaklanan anot ve katottaki aşırı potansiyeller ve η_m reaktantların reaksiyon oluşma noktalarına ulaşma zorluğundan kaynaklanan konsantrasyon aşırı gerilimidir.



Şekil 1.3 Yakıt hücresinin karakteristik akım-gerilim eğrisi.

Akım-gerilim eğrisi yakıt hücresinin en önemli karakteristiğidir. Yakıt hücresinin performansının incelenmesi, gerekli olan sistem büyüklüğünün belirlenmesi ve yakıt hücresi kontrolü gibi özellikler bu eğriden faydalanılarak yapılır. Güç yoğunluğu (W cm^{-2}) potansiyel ve akım yoğunluğunun çarpımı ile elde edilir:

$$W = V \cdot i \quad (1-10)$$

Akım yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği akım-gerilim eğrisiyle aynı grafik üzerinde çizilebilir. Yakıt hücresinin güç yoğunluğu belirli bir akım yoğunluğunda maksimum değere ulaşır.

Herhangi enerji dönüşüm cihazının verimliliği kullanılabilir enerji çıktısının enerji girdisine oranlanmasıyla hesaplanır. Yakıt hücresi için kullanılabilir enerji çıktısı elektrik enerjisi ve enerji girdisi ise hidrojenin yanma ısıdır. Gibbs serbest enerjisinin tamamının elektrik enerjisine dönüştüğü varsayılırsa, teorik yakıt hücresi verimliliği:

$$\varepsilon_{\text{teo}} = \Delta G / \Delta H = \% 83 \quad (1-11)$$

Bununla birlikte, pratikte yakıt hücresinin çalışması sırasında gerilim kayıpları oluşur ve yakıttan tam olarak fayda sağlanamaz. Bu durumda yakıt hücresi verimi:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{teo}} \varepsilon_v \alpha \quad (1-12)$$

Eş. 1-12’de; ε_{teo} teorik verim, ε_v gerilim verimi ($E_{\text{hücre}}/E_{\text{adg}}$) ve α yakıt kullanım oranıdır (kullanılan yakıt/sağlanan yakıt).

1.1.3 Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolitin çeşidine göre sınıflandırılır (Şekil 1.4).

Yakıt Hücresi Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Yakıt/Oksidan	Uygulama Alanları
Alkaline Yakıt Hücresi (AYH)	%30 Potasyum Alkali	60-90 ⁰ C	Saf H ₂ / Saf O ₂	Ulaşım
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	Proton İleten Membran	50-80 ⁰ C	H ₂ / O ₂ , Hava	Ulaşım, Taşıma Uygulamaları
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	Proton İleten Membran	80-130 ⁰ C	Metanol / O ₂ , Hava	Ulaşım, Taşıma Uygulamaları
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	Konsantre Fosforik Asit	160-220 ⁰ C	Doğal gaz, Biyogaz, H ₂ / O ₂ , Hava	Sabit Güç Santralleri
Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	Eriyik Alkali Karbonatlar	620-660 ⁰ C	Doğal gaz, Biyogaz, Karbon gaz (H ₂) / Saf O ₂	Sabit Güç Santralleri
Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	İtiryum'la stabilize edilmiş Zirkonyum Oksit	80-1000 ⁰ C	Doğal gaz, Biyogaz, Karbon gaz (H ₂) / Saf O ₂	Sabit Güç Santralleri, Ulaşım (Yedek Güç Kaynağı)

Şekil 1.4 Yakıt hücresi çeşitleri.

Alkaline yakıt hücrelerinde (AYH) potasyum hidroksit elektrolit olarak kullanılır ve çalışma sıcaklığı 60 ile 220 °C arasındadır. Elektrolit matris içerisine hapsedilir (genellikle asbest) ve birçok elektrokatalizör kullanılabilir (Ni, Ag, metal oksitler ve soy metaller). Alkaline elektrolit karbon dioksit ile reaksiyona girdiği için, bu tür yakıt hücrelerinde karbon dioksit içermeyen saf hidrojen ve saf oksijen kullanılmak zorundadır. Bu yüzden alkaline yakıt hücrelerinin uygulama alanı uzay gemileriyle sınırlı kalmıştır.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde (PEMYH) elektrolit olarak proton iletken polimer kullanılır. En yaygın kullanılan membranlar perflorosülfonik asit esaslı polimerlerdir. Çalışma sıcaklığı tipik olarak 60 ile 80 °C arasındadır. Karbon destekli platin (Pt/C) en çok kullanılan katalizörlerdir. PEM yakıt hücrelerinin anot tarafına nispeten saf hidrojen (<100 ppm CO) verilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, hidrokarbon ve alkol gibi yakıtların kullanılması durumunda harici yakıt işlem ünitesinin sisteme monte edilmesi gerekmektedir. PEM yakıt hücreleri yüksek güç

yoğunluğuna sahip olması ve sistemin hızlı devreye geçmesi gibi avantajlarından dolayı otomotiv ve taşınabilir güç uygulamaları için önemli bir adaydır.

Fosforik asit yakıt hücrelerinde (FAYH) konsantre fosforik asit (%100) elektrolit olarak kullanılır. Elektrolit genellikle SiC matrisinde hapsedilir ve elektrokatalizör olarak platin kullanılır. Çalışma sıcaklığı 150 ile 200 °C arasındadır. Normal metallerin fosforik asit tarafından korozyona uğramasından dolayı FA yakıt hücrelerinde birçok bileşen pahalı karbonlu malzemeler ve soy metallerdir. Yakıt hücresi sisteminin maliyeti bu nedenle artmaktadır. 200 kW gücünde FAYH'ler yerleşik elektrik üretim üniteleri için konteynır paket halinde yarı ticari olarak mevcuttur.

Eriyik karbonat yakıt hücrelerinde (EKYH) $KiAlO_2$ matrisi içersine hapsedilmiş alkali metal (Li, Na, K) karbonatlar elektrolit olarak kullanılır. EKYH'nın çalışma sıcaklığı karbonatların iletken eriyik tuz oluşturduğu 600 ile 700 °C arasındadır. Yüksek sıcaklıkta çalıştığı için bu tip yakıt hücrelerinde soy metal katalizörlerin kullanımına ihtiyaç yoktur. Bu yakıt hücreleri şu aşamada demonstrasyon ve ticarileşme öncesindedir.

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) katı ve gözeneksiz metal oksitler (genellikle Y_2O_3 destekli ZrO_2) elektrolit olarak kullanılır. Çalışma sıcaklığı iyonik iletkenliğin oksijen iyonları tarafından gerçekleştiği 800 ile 1000 °C arasındadır. Korozyon problemleri KOYH'de diğer yakıt hücrelerine göre daha az soruna neden olmaktadır. Çalışma sıcaklığının düşürülmesi ve katı oksit iyonik iletkenler üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu tip yakıt hücreleri günümüzde özellikle yerleşik elektrik üretim ünitelerinde kullanılmakta ve ticari olma yolunda önemli aşamalar kaydetmiştir.

1.2 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri

PEM yakıt hücrelerinin diğer yakıt hücrelerine göre; düşük sıcaklıklarda yüksek güç yoğunluğuna sahip olması, sistemin hızlı başlayabilmesi ve enerji talebine anında cevap verebilmesi gibi avantajları vardır. Bu sebeplerden dolayı

PEMYH'ler otomotiv ve konut uygulamaları için en uygun yakıt hücresi olarak düşünülmektedir. PEMYH'nin ulaşım alanında uygulanmasına yönelik araştırma geliştirme çalışmaları üzerine pek çok çaba sarf edilmiş ve ileri düzeyde çalışmalar başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte yakıt hücrelerinin ticari aşamaya geçmesi için malzeme maliyetleri ve teknolojik problemler gibi halen çözülmesi gereken problemler vardır. Bu bölümde PEMYH bileşenlerinin genel özellikleri anlatıldı ve kullanılan malzemelerle ilgili aşılması gereken sorunlar üzerinde duruldu.

1.2.1 PEM Yakıt Hücresi Bileşenleri

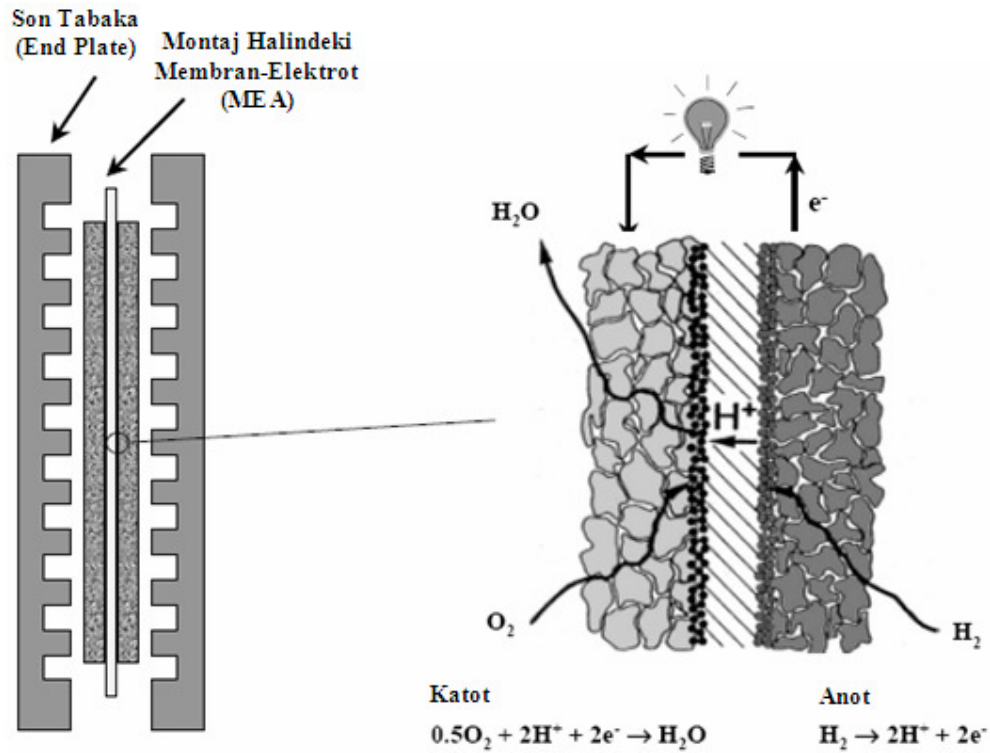
Yakıt hücresinin kalbi genellikle Nafion gibi floropolimer olan proton iletken membranlardır. Membranın her iki tarafında anot ve katot elektrotları bulunur. Elektrotlar, dışarıdan beslenen reaksiyon gazlarının elektrot-membran ara yüzeyine ulaşması ve oluşan suyun hücre dışına çıkmasını sağlayacak şekilde gözenekli olmak zorundadır. Elektrot, gaz difüzyon tabakası (GDT) üzerine kaplı katalizörden oluşur. Katalizörler genellikle karbon destekli platin veya platin alaşımlardır. İki elektrot arasına sıkıştırılmış membrandan oluşan çoklu tabaka takımı yaygın olarak membran elektrot takımı (MET) olarak adlandırılır. MET daha sonra akım toplama, reaktant gazların akışını sağlama ve hücreye şekil verme gibi görevleri olan çift kutuplu plakalar arasına sıkıştırılır.

1.2.1.1 Polimer Elektrolit Membran

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin karakteristik özelliği katı polimer elektrolitin kullanılmasıdır. Proton iletken membranlar, serbest protonların anottan katoda geçmesini sağlarlarken aynı zamanda elektronların geçmesini engeller. Ayrıca ince polimer folyo (kalınlığı: 25 ile 180 μm arası) anot ile katotta oluşan reaksiyonları birbirinden ayırır. Böylece hidrojenle oksijenin direk temas ederek reaksiyona girmesi (kimyasal kısa devre) ve buna bağlı olan verim kaybı engellenir (Wendt, et al., 1997).

1.2.1.2 Elektrot

Elektrotlar membranın her iki yüzeyine bağlıdır. Elektrot, elektrokatalizörlü katalitik aktif tabaka ve gaz difüzyon tabakasından oluşmaktadır (Şekil1.6). Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde (PEMYH) elektrokatalizör olarak platin gibi soy metaller veya soy metal alaşımları kullanılmaktadır (Allen et al. 1994; Dinh et al. 2000; Wendt et al. 2005; Wilson et al. 1995). En yüksek katalizör dağılımını ve sonuç olarak olabilecek en yüksek elektro-aktif katalizör yüzey alanını elde etmek için, elektrotlar genel olarak küçük metal parçacıklarının (parçacık yarıçapı yaklaşık 4 nm civarı) karbon parçacıkları yüzeyinde (parçacık yarıçapı yaklaşık 50 nm) desteklenmesiyle oluşturulur. Karbon destek tüm elektro-aktif tabaka boyunca elektron iletkenliğinin olmasını sağlar. Ayrıca gözenekli yapıya sahip olması gazların elektro-katalizöre girişini kolaylaştırır ve oluşan suyun ortamdan uzaklaşmasını sağlar.



Şekil 1.6 Gaz difüzyon tabakası ile membran arasındaki reaktif bölge.

Gaz difüzyon tabakası (elektrot desteği) elektro-aktif tabakayla kontak halinde yerleştirilir (Şekil 1.6). Bu destek genellikle karbon yapısındadır (karbon fiber kağıdı veya karbon kumaş). Bu tabakanın görevi elektrokatalizör ile çift kutuplu plaka arasındaki elektronik iletkenliği sağlamaktır. Ayrıca gaz dağılımını sağlamak, gazların elektro-katalizörlere girişini kolaylaştırmak ve oluşan ürünlerin (gaz ve sıvı) ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamakla görevlidir. Elektrotun suyla dolup taşmasını engellemek için karbon destek kısmına PTFE eklenerek hidrofobik özellik kazanması sağlanır.

Elektro-katalitik reaksiyon üç faz sınırında ilerler. Üç boyutlu reaksiyon bölgesinin karakteristik özelliği elektrokatalizör, elektrolit ve reaksiyon gazının bir arada bulunuyor olmasıdır. Hem iyonik hem de elektronik yolun redoks reaksiyon sırasında sağlanması gerekmektedir. Üç faz sınırının elde edilmesi ve yüksek dağılımlı elektro-katalizörden maksimum faydanın sağlanması için genellikle ek iyonomer (Nafion çözeltisi) aktif tabaka içerisine eklenir. Böylece H^+ iyonlarının katalizör tabakası üzerinden elektrolite iletilmesi sağlanır.

1.2.1.3 Çift Kutuplu Plakalar ve Diğer Bileşenler

Çift kutuplu plakalar, hücreler arasındaki elektron geçişini ve üzerindeki akış kanalları ile reaktant gazların elektrotlara ulaşmasını sağlar ve ayrıca yakıt hücresi dizininin iskeletidir. Korozyona karşı dayanıklı olmasından dolayı ilk çift kutuplu plakalar grafitten yapılmıştı. Grafitin üretim maliyetinin, üzerine işlenen akış kanallarına bağlı olarak yüksek olmasından dolayı alternatif malzemeler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda daha çok grafit-polimer kompozit (Scholta et al. 1999) ve metalik malzemeler (Davies et al. 2000) üzerinde yoğunlaşmıştır. Grafit kompozitleri karbonun veya grafit dolgusunun termoplastik matris içerisine sıcak enjeksiyon ile kalıplama yöntemi ile elde edilir. Ancak burada elektrik iletkenliği ile mekanik mukavemeti arasında bir ödünleşim vardır. Metalik plakaların ise elektronik iletkenliği daha yüksek, mekanik mukavemeti daha iyi ve grafit kompozitlere göre üretimi daha kolaydır. Bununla birlikte, metalik plakaların uzun vadede korozyona uğrama sorunu vardır. Çift kutuplu plaka çalışmaları günümüzde korozyona uğramayan ve bağlantı dirençleri düşük metalik malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır (Hung et al. 2009; Tawfik et al. 2007a; Tawfik et al. 2007b).

Yakıt hücresinin çalışması için yakıt sağlayıcı (tank veya reformer sistemi), oksidan sağlayıcı (kompresör) ve su yönetimi, ısı yönetimi ve güç elektroniği gibi hücreden çıkan gücü düzenleyici çeşitli ilave bileşenlere ihtiyaç vardır (Tsukada, et al., 1999).

1.2.2 PEM Yakıt Hücrelerindeki Aşılması Gereken Zorluklar

PEM yakıt hücreleri saf hidrojen ve oksijen (veya hava) kullanılması durumunda yüksek güç yoğunluğu ve düşük bozunma özelliğine sahiptirler. Günümüzde PEMYH'nin yaygın olarak ticarileşmesindeki en büyük aşılması gereken zorluk maliyetinin düşürülmesidir. Bunun yanında diğer aşılması gereken teknik zorluklar, yeterli su ve ısı yönetimi ve karbon monoksit (CO) gibi safsızlıklara karşı toleranstır. Şu andaki PEMYH'leri membranının (genellikle Nafion) yukarıda bahsedildiği gibi çalışma sıcaklığının sınırlı olmasından dolayı 80 °C civarlarında çalışabilmektedir. Yeterli proton iletkenliğinin sağlanabilmesi için membranın yüksek nemlilikte olması gerekmekte ve bunun sonucunda yakıt hücresi sistemi oldukça kompleks hale gelmektedir. Nafion gibi perflorosülfonik asit membranların maliyeti hala çok yüksektir (700 \$/m²).

PEM yakıt hücresi anot tarafına göreceli saf hidrojen gerekmektedir. Hidrojenin doğal gaz gibi hidrokarbonlardan elde edilerek kullanılması için sisteme harici reformer ünitesi eklenir. Reformat yakıt Pt anot katalizörü zehirleyen az miktarda CO içerir ve böylece PEMYH performansı düşer (Yang, et al., 2001). Ayrıca bu durum yakıt hücresi maliyetinin artmasına ve sistemin kompleks hale gelmesine neden olur. CO zehirlenmesini engellemek amacıyla reformat gazındaki CO konsantrasyonunu azaltmak için ek olarak seçici oksitleme prosesi uygulanır, fakat sistem maliyetinin artmasının yanı sıra yakıt kaybı oluşur (Brandon et al. 2003). CO'e toleranslı PtRu gibi elektrokatalizörler geliştirilmesi üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır. Ancak CO toleransı 80 °C'de 100 ppm seviyesine kadar çıkabilmiştir.

Yakıt hücresinin düşük sıcaklıklarda makul performans gösterebilmesi için Pt veya Pt alaşımlı katalizörler kullanılmak zorundadır. Maliyet düşürmek amacıyla

performans kaybı olmadan Pt miktarını düşürme en önemli Ar-Ge çalışmaları arasında yer almaya devam etmektedir (Gasteiger et al. 2004).

Yüksek sıcaklıkta (100-200 °C) çalışabilen PEM yakıt hücreleri yukarıda sayılan problemlere çözüm olabilir. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinin iki önemli faydasının olması beklenmektedir. Yakıtın nemlendirilmesine ihtiyaç olmadığı için su yönetimi daha kolay olacaktır (Zhang, et al., 2006). Diğer bir avantaj CO toleransı önemli ölçüde artacağı için düşük kalitedeki reforme edilmiş hidrojen yakıt olarak kullanılabilir (Yang, et al., 2001). Bu avantajlar yakıt hücresi sistemlerinin kolay tasarlanmasını ve düşük maliyetli olmasını sağlayacaktır. Bu yüzden, yüksek sıcaklıkta çalışabilen yakıt hücreleri geliştirilmesi üzerine çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinden kastedilen 100 ile 200 °C arasında çalışabilen sistemlerdir.

1.3 Yüksek Sıcaklık PEM Yakıt Hücreleri

PEM yakıt hücreleri ulaşım ve konut uygulamalarında büyük gelecek vaat etmektedir. Bununla birlikte birçok engel bu teknolojinin yaygın olarak ticarileşmesini yavaşlatmaktadır. Bunların başlıcaları arasında su ve ısı yönetimi, CO toleransı ve malzemelerin pahalı olması sayılabilir. Bu engelleri aşmanın yolu yüksek sıcaklıkta ve düşük nemde çalışabilen polimer elektrolit membranların geliştirilmesiyle mümkündür.

1.3.1 Yüksek Sıcaklık PEM Yakıt Hücrelerinin Avantajları

Yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinin avantajları aşağıda sıralanmıştır:

Su yönetiminin kolaylığı: Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde suyun sadece bir fazı (su buharı) sistemde göz önünde bulundurulur (Li et al. 2003b). 80 °C’de çalışan yakıt hücrelerinde ise suyun hem gaz hem de sıvı hali sistemde var olacağı için tasarım daha zordur. Eğer nemlendirme çok yüksek olursa su yoğunlaşır ve gaz difüzyon elektrotların taşmasına neden olur. Bunun aksine 100 °C üzerinde çalışan sistemlerde gönderilen gazlardaki su buharı basıncını kontrol etmek yeterli olacaktır.

Ayrıca, nemsiz proton iletken polimerler elektrolit olarak kullanılırsa yakıt hücresi sistemlerindeki harici nemlendirme ünitelerine ihtiyaç duyulmaz.

Yüksek CO toleransı: 80 °C’de çalışan yakıt hücrelerinde anot katalizörünün CO tarafından zehirlenmesi sistem tasarımı ve çalışmasını etkileyen önemli bir faktördür. CO toleransı, yüksek sıcaklığa çıkılınca CO’nun Pt katalizörü üzerine adsorpsiyonu azaltılmasına bağlı olarak artar (Yang, et al., 2001). Örneğin, CO toleransı 80 °C’de 10-20 ppm, 130 °C’de 1000 ppm ve 200 °C’de 30.000 ppm’e kadar çıkabilir (Li et al. 2003a). Yüksek CO toleransı yakıt hücresinin daha düşük kalitede reformer hidrojenin kullanılabilmesini sağlar.

Isı yönetiminin kolaylığı: Yüksek çalışma sıcaklığında yakıt hücresi ile çalışan makinelerde daha basit soğutma sistemleri kullanılabilir (Shao et al. 2007). Çalışır durumdaki yakıt hücresinden ısının hemen dışarı alınması gerekir, aksi halde sistem aşırı ısınır. Bilindiği gibi ısı transfer hızı yakıt hücresi ile çevresi arasında sıcaklık farkına bağlıdır. 80 °C’de çalışan yakıt hücresinin taşıtlarda kullanılması mevcut sisteme ekstradan soğutma ünitelerinin eklenmesini gerektirmektedir. Eğer çalışma sıcaklığı arttırılırsa, ısı atma hızı yüksek daha hafif ve küçük radyatörler kullanılabilir

Atık ısıdan faydalanma: Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde atık ısı verimli bir şekilde kullanılabilir. Örneğin çalışma sıcaklığı 200 °C olursa sistemden 15 atm basıncına kadar su buharı elde edilebilir (Li et al. 2003b). Bu ısı direk olarak ısınma için kullanılabilir böylece toplam verim yerleşik uygulamalar amaçlı arttırılmış olur.

Alternatif yakıtların direk kullanımı: PEM yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojenin depolanma, dağıtım ve maliyet gibi pek çok problemleri vardır (Mench et al. 2004). Hidrojeni saf olarak sisteme göndermek için öncesinde CO gibi safsızlıklardan temizlemek gerekmektedir. Alkol, eter ve hidrokarbon gibi alternatif yakıtlar kullanılabilirse maliyetin ve kompleksliğinin azalmasının yanında sistemin toplam verimliliği artar. Alternatif yakıtların elektrot kinetiği düşük olduğu için 100 °C’nin üzerinde çalışabilen yakıt hücrelerine ihtiyaç vardır.

Platin dışında katalizörlerin kullanılabilmesi: Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde elektrot reaksiyon kinetiği arttırıldığı için platin dışındaki katalizörler kullanılabilir (Wang, 2005).

1.3.2 Yüksek Sıcaklık PEM Yakıt Hücrelerindeki İlerlemeler

PEMYH'leri yüksek sıcaklıkta çalıştırabilmek için alternatif polimer elektrolit malzeme geliştirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar üç ana başlıkta toplanabilir: (1) Değiştirilmiş PFSA membranlar, (2) Sülfonlanmış veya asit dop edilmiş hidrokarbon polimerler ve (3) Nemsiz proton iletken membranlar.

1.3.2.1 Değiştirilmiş PFSA Membranlar

Nafion gibi PFSA membranlar, SiO_2 ve TiO_2 gibi higroskopik oksitler eklenerek değiştirilmiştir. Watanabe araştırma grubu su tutabilen ve düşük nemde iyi yakıt hücresi performansı gösterebilen Nafion/ SiO_2 (veya TiO_2) kompozit membranları üretmişlerdir. Ancak 100 °C üzeri performans testleri ilk çalışmalarında gerçekleştirmediler (Watanabe et al. 1996). Bu şekilde değiştirilmiş PFSA membranları daha sonra nemli ortamda ve yüksek sıcaklıklarda da test edildi. Kompozit membranların Nafion'a göre daha iyi su kapasitesine ve aynı seviyede proton iletkenliğine sahip olduğu görüldü (Miyake et al. 2001). Nafion/ TiO_2 kompozit membran kullanılarak 110 °C ve tamamen nemli ortamda yapılan bir çalışmada PEMYH'nin normal çalışma sıcaklığındaki performansından daha iyi sonuç elde edildi (Sacca et al. 2005).

1.3.2.2 Sülfonlanmış veya Asit Dop Edilmiş Hidrokarbonlar

PEMYH'de kullanılmak üzere sülfonlanmış poli(arilen eter) ve yüksek derecede florlanmış dekaflorobifenil'den oluşan membran sentezlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonucu yüksek sıcaklıkta ve düşük nemlilikte sentezlenen membranın iletkenliğinin yüksek olduğunu göstermiştir (Ghassemi et al. 2006).

Yapılan diğ er bir çalışmada PEMYH'de yaklaşık 100-140  C'de çalışmak üzere organik-inorganik kompozit membran geliştirilmiştir. Bu membran zirkonyum fosfat ve sülfonlanmış poli(florlu arilen eter)'den oluşmaktadır. TGA, SEM, XRD, EIS ve LSV deneylerini gerçekleştirmişlerdir.  alışmalar sonucunda bu sıcaklıklarda membranın kararlı olduğunu g r m şlerdir (Woo et al. 2006).

Steven Swier et. al. PEMYH'de poli(eter sülfon) karışımından oluşan membranın yapısal ve iletkenlik etkisini incelemişlerdir. Sentezlenen membranı SPEKK/PES'ten meydana getirmişlerdir. Karışımların şişme göstermediğini ve yakıt h creti testlerinde kararlılık gösterdiğini bulmuşlardır (Swier et al. 2005).

Hua Dai araştırma grubu farklı sülfonasyon ajanları ile (sülfürik asit, klorosülfonik asit) s lfonlanan poli(eter sülfon) membranları hazırlamışlardır. Sülfonasyon derecesini, iyon değişim kapasitesi ve ^1H NMR yöntemi ile belirlemişlerdir. Buna göre membranların proton iletkenlikleri 10^{-4} - 10^{-1} S/cm arasında değişmektedir. Elde edilen sonuçlar PEMYH'de özellikle DMYH'de bu membranların kullanılabileceğini göstermiştir (Dai et al. 2007).

Elena Vallejo et. al. sülfonlanmış poliimit membranın iyon değişim izotermini, elektriksel iletkenliğini ve seçiciliğini incelemişlerdir. Sentezlenen membranlardan elde ettikleri sonuçları Nafion membran ile karşılaştırmışlardır. Protonlar için gereken aktiflik değeri Nafion membranından %10 fazladır. Sentezlenen sülfonlanmış poliimit membranların elektro membran süreçleri için ilgi çekici olduğunu g r m şlerdir (Vallejo et al. 1999).

Yi-Ming Sun ve ark. yaptıkları çalışmada sülfonlanmış poli(ftalazinon eter keton) (SPPEK) N,N-dimetilasetamit (DMAc)   zeltisi ile membran sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen membranın doğrudan metanol yakıt hücrelerinde proton değiştirici membran olarak kullanılması araştırılmıştır. Metanol ve su tutma kapasitesi ve birçok geçirgenlik testleri göstermiştir ki SPPEK Nafiona göre daha düşük metanol ilgisine sahiptir. Ayrıca daha az geçirgendir. 70  C'de tekli DMYH testleri SPPEK için geliştirilmiştir ve bu testlerin sonucunda maksimum güç yoğunluğu 55 mW/cm^2 , akım yoğunluğu 276 mA/cm^2 , limit akım yoğunluğu 360 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Nafion'a göre daha düşük geçirgenliğe sahip olmasının

sebebi metanol geçişi ile açıklanmaktadır. Sonuç olarak, benzer koşullar altında SPPEK MET için optimum sıvı metanol besleme konsantrasyonu (3M) Nafion’a (2M) göre daha büyüktür (Sun et al. 2005).

Juan Antonio Asensio ve ark. yaptıkları çalışmada doğrudan asit dökümüyle hazırlanan fosforik asit ve poli(2,5-benzimidazol) bazlı proton değiştirici membranlar üretmişlerdir. Bu membranın hazırlanmasında poli(2,5-benzimidazol) /fosforik asit/metan sülfonik asit çözeltisinin dökümü işlemi ile membran sentezlenmiştir. MSA’nın verimli olarak buharlaşması ile hazırlanan homojen membran iyi bir konsantrasyon kontrolüne sahiptir ve şiddetli çözücü kullanımına ihtiyaç duymamıştır. Membranlar her bir tekrarlanan ABPBI monomerine karşın 3 tane fosforik asit gelecek şekilde hazırlanmıştır. Bu membranlar kuru hava koşullarında ve 180°C’de maksimum $1,5 \times 10^{-2}$ S/cm iletkenlik göstermiştir (Asensio et al. 2004).

1.3.2.3 Nemsiz Proton İletkenler

Diğer bir yaklaşım suya ihtiyaç olmadan proton iletim sağlayabilen membranlar geliştirmektir. Polimer-heterosiklik hibrit yapılar, triazol’un hem ısıllık hem de elektrokimyasal olarak daha kararlı olmaları nedeniyle araştırmalar bu yöne gitmektedir. Nemsiz PSSA-Triazol sistemlerinin iletkenliği 90-150 C aralığında 10^{-2} S/cm olarak ölçülmüştür. Nemsiz ortamda proton iletkenlik sağlayabilen membranlara diğer bir yaklaşım ise; dışarıdan herhangi bir dopant eklemeyen, malzemelerin içsel (intrinsic) proton iletkenliğinin sağlanmasıdır. Bu amaçla proton verebilen (proton donor) ve alabilen (proton acceptor) monomerler kopolimerleştirilerek ana zincir üzerine immobilize edilmektedir. Bu çerçevede poli(vinilpirolidon-co-akrilamido metilpropanslfonik asit), poli(vinilfosfonik asit-ko-4-vinilimidazol) ve poli(etilenglikolmetakriatfosfat-co-4-vinilimidazol) kopolimerleri sentezlenerek yapı-iletkenlik özellikleri ve araştırma sonuçları yayımlanmıştır (Bozkurt and Karadedeli 2007; Bozkurt et al. 2003; Erdemi and Bozkurt 2004).

2 PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN NAFİON/AZOL KOMPOZİT ESASLI NEMSİZ PROTON İLETKEN MEMBRANLAR

2.1 Giriş

Yakıt Hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren temiz enerji kaynaklarının en önemlilerindendir. Yakıt hücresindeki katalitik elektrotlar arasına yerleştirilen polimer membranlar, anot tarafına sağlanan hidrojen gazının oksitlenmesi sonucunda oluşan protonları katot kısmına geçirirler. Katotta protonlar, bu elektroda sağlanan oksijen ile birleşerek su ve enerji üretirler. Yakıt hücrelerinin çalışma prensiplerine göre birçok çeşitleri olmakla birlikte, bunlardan en önemlisi otomotiv ve mobil teknolojilere uygulanabilirliği nedeniyle, polimer elektrolit membran yakıt hücreleridir.

Enerji üretiminde yüksek verim elde edebilmek için yakıt hücresindeki polimer membran; yüksek proton iletkenliğe sahip olmalı ve elektron iletken olmamalı, yeterli mekanik mukavemeti olmalı ve yakıt geçirmemeli, kimyasal ve elektrokimyasal kararlı olmalı ve ekonomik ve uzun ömürlü olmalıdır.

1960'larda, sülfonlanmış fenolik-formaldehit polimerleri ilk olarak yakıt hücrelerine uygulanarak, uzay programında kullanılmasıyla proton iletken polimer membranların gelişimi başlamıştır. Daha sonraki süreçte membran performansına etki eden parametreleri (nemlendirme derecesi, membran kalınlığı, iletkenliği, ömrü vs.) optimize etmek için farklı aromatik hidrokarbon polimerler üretilmiş ve yakıt hücrelerinde kullanılmıştır (Schuster and Meyer 2003).

DuPont tarafından perflorosülfonik asit polimerinin geliştirilmesiyle membranın iletkenlik ve mekanik özellikleri öncekilere göre iyileştirilmiş ve çalışma ömrü de arttırılmıştır. DuPont'un ticari ürünü 'Nafion' olarak adlandırılmıştır. Asahi Glass tarafında üretilen Flemion veya Asahi chemical tarafından üretilen Aciplex yüksek $-SO_3H$ gurupları içeren diğer perflorosülfonik asit polimerlerdir. Nafion

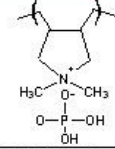
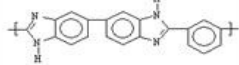
diğer polielektrolitlere göre (Flemion veya Aciplex-S) iletkenlik, kimyasal kararlılık ve mekanik özellikleri açısından oldukça iyidir.

Perflorosülfonik asit bazlı membranların nemsiz durumda herhangi bir proton iletkenliği yoktur. Ancak membranın nemlendirilmesi durumunda iletkenlik başlar ve proton iletkenlik nemlendirme oranına paralel olarak artar. Bunun nedeni nemlendirme esnasında membran mikroskobik yapısında hidrofilik ve hidrofobik bölümlere ayrılarak protonların hidrofilik kanallar aracılığıyla suyun dinamik hareketi ile iletilmesidir (Şekil 1.5). Yüksek oranda nemlendirilmiş ($H_2O/-SO_3H \sim 15-20$) olan membranın proton iletkenliği $10^{-2}-10^{-1}$ S/cm aralığındadır (Smitha et al. 2005). Daha önce söz edilen parametreler açısından karşılaştırılması durumunda, Nafion'un diğer sülfonlanmış polimerlere göre membran özellikleri oldukça iyi olsa da, birtakım önemli dezavantajları vardır. Bunlardan ilki, membranların ekonomik olmaması (US\$ 700/m²) endüstriyel alanda uygulanmasını sınırlamıştır ve düşük maliyetli, yüksek sıcaklıklarda yüksek iletkenliğe sahip alternatif membranların geliştirilmesi, PEMYH teknolojilerinin geleceğini belirleyecek en önemli parametre olmuştur. Nafion ile ilgili diğer problem ise proton iletkenliğinin nem içeriğine bağlı olması ve en fazla 100 °C'ye kadar kullanılabilmesidir. Düşük sıcaklıkta membranın yakıt hücresine uygulanması durumunda, katalitik elektrotların aktivitesi ve karbon monoksit (CO) toleransı azaltmaktadır. Yüksek metanol geçirgenliği, geri dönüşümü veya çevreye atılma esnasında çıkan sorunlar, Nafion'un diğer dezavantajlarıdır (Schuster and Meyer 2003; Smitha et al. 2005).

Polimer-inorganik kompozitler kapsamında, farklı metal (IV) fosfatları (ZrP, SnP vs.) ile kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kompozit membranlardaki anorganik M(IV) iyonlarının membranın proton iletkenlik ve mekanik özelliklerini artırdığı belirtilmiştir (Kawakami and Miyayama 2006; Patel and Chudasama 2007).

Fosforik asit proton iletebilen asittir (pKa=2.16) ve önemli bir proton kaynağıdır (Schuster and Meyer 2003). Polimerlere dop edilince, hidrojen bağı yaparak polimerler içinde çözünür ve homojen ince filmlerin hazırlanmasına imkan sağlar. Nemsiz membranlar, bazik veya nötr polimerlerin (polibenzimidazol, polietilenoksit, polietilenimin, poliakrilamit, polivinilalkol, polivinilpirolidon ve

poli(N-vinilimidazol) asitlerle (sülfürik asit, fosforik asit) birleşiminden elde edilmişlerdir. Polimer elektrolit sistemlerinde iletkenlik, polimer matris içine dop edilen fosforik asit miktarıyla, 'x', kontrol edilmektedir (polimer x H₃PO₄). Buradaki x dopant oranıdır (fosforik asit mol sayısının polimerin tekrar eden birim mol sayısına oranını göstermektedir). Fosforik asit, diğer asitlere göre (H₂SO₄) polimerlerle daha uyumludur. Çizelge 2.1' de fosforik asit bazlı proton iletken polimer elektrolitlerden bazılarının sentez ve iletkenlikleri ile ilgili bilgiler özetlenmiştir. Proton iletkenlik polimer matrise dop edilen fosforik asit üzerinden yapısal difüzyon yöntemiyle sağlanmaktadır (Jannasch 2003).

Polimer	Örnek hazırlanması ve kurutma işlemi	x (mol H ₃ PO ₄ / mol tekrar eden monomer)	σ (S/cm)
Polietilenoksit $\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}] \text{---}$	Doping / eldivenli kabinde	0.42	3×10^{-4} (50 °C)
Polietilen imin $\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}] \text{---}$	Doping / vakum da kurutma	0.5	3×10^{-3} (100 °C)
Poliakrilamide, PAAM $\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{NH})] \text{---}$	Doping (PAAM+H ₃ PO ₄ 85%) / vakum, 60 °C	2	8×10^{-3} (40 °C)
Poli-4(5)-vinilimidazol $\text{---CH}_2\text{---CH---}$ 	Doping (H ₂ O)/ vakum 60 °C, iki gün	1.5	3×10^{-3} (100 °C)
Polidialildimetilamonyum Dihidrijenfosfat 	Doping / eldivenli kabin, vakum 60 °C	2	1×10^{-2} (100 °C)
Polivinilpirolidon 	Doping, metanol, 70 °C, argon	2	$\sim 10^{-2}$ (100 °C)
Polibenzimidazol, PBI 	Doping, PBIxH ₃ PO ₄	2-16	$10^{-4} - 1.9 \times 10^{-2}$ T>100 °C

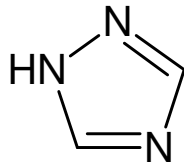
Çizelge 2.1 Fosforik asit bazlı polimer elektrolitlerden bazıları.

Literatürde polibenzimidazol, PBI-H₃PO₄ bazlı polimer elektrolit sistemleri ile ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır ve bunlar diğer polimer asit sistemlerine göre sıcaklığa karşı daha kararlıdır (He et al. 2006; He et al. 2003). Fosforik asit ile dop edilen PBI bazlı polimer elektrolit membranlar farklı yakıt hücrelerinde uygun aday olarak görülse de, membranın H₂/O₂ yakıt hücrelerinde kullanım esnasında fosforik asit kaybı (dopant exclusion), sorunlar oluşturabilmektedir. Bu nedenle PBI bazlı sistemlerdeki ileri optimizasyon çalışmaları halen devam etmektedir.

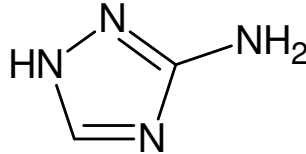
Polimer-heterosiklik hibrit yapılarda, triazol'ün hem ısı hem de elektrokimyasal olarak daha kararlı olmaları nedeniyle araştırmalar bu yönde ilerlemektedir. Nemsiz PSSA-Triazol sistemlerinin iletkenliği 90-150 °C aralığında 10⁻² S/cm olarak ölçülmüştür. Nemsiz ortamda proton iletkenlik sağlayabilen membranlara diğer bir yaklaşım ise; dışarıdan herhangi bir dopant eklemeyen, malzemelerin içsel (intrinsic) proton iletkenliğinin sağlanmasıdır. Bu amaçla proton verebilen (proton donor) ve alabilen (proton acceptor) monomerler kopolimerleştirilerek ana zincir üzerine immobilize edilmektedir. Bu çerçevede poli(vinilpirolidon-ko-akrilamido metilpropansülfonik asit), poli(vinilfosfonik asit-ko-4-vinilimidazol) ve poli(etilenglikolmetakriatfosfat-co-4-vinilimidazol) kopolimerleri sentezlenerek yapı-iletkenlik özellikleri ve araştırma sonuçları yayımlanmıştır (Bozkurt and Karadedeli 2007; Bozkurt et al. 2003; Erdemi and Bozkurt 2004).

1H-1,2,4-Triazol (Tri), 3-amino-1,2,4-triazol (ATri) ve 5-aminotetrazol (ATet) erime noktaları sırasıyla 120 °C, 156 °C ve 203 °C olan yakıt hücresi membranlarda kullanılabilecek proton çözücülerdir. Tri, ATri and ATet oda sıcaklığında katı kristal haldedirler ve imidazolden farklı olarak halkalarında üç veya daha fazla proton alabilecek azot atomu bulunmaktadır. Daha önce yapılan teorik kimya analizlerinde Tri halkaları kendi aralarında proton alış verişi yapabildikleri saptanmıştır (Rauhut 2003). Saf 1H-1,2,4-triazol'ün proton iletkenliği 115 °C'de 1x10⁻⁴ S/cm ve erime noktasında 1.2x10⁻³ S/cm bulunmasına rağmen (Li et al. 2005), mekanik özellikleri direk yakıt hücresinde uygulamak için yeterli değildir. Tri, ATri ve ATet proton çözücülerin asidik polimerlerde kompozit bileşeni olarak kullanılmaları yüksek sıcaklık ve düşük nemde yüksek proton iletkenlik sağlayabilecek membranlar

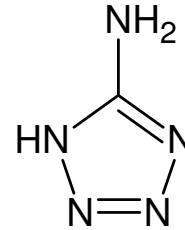
üretilmesine katkıda bulabilirler. Asidik polimerin matris olarak kullanılmasıyla heterosiklik proton çözücülerle protonlar yapı difüzyonu ile iletilebilirler.



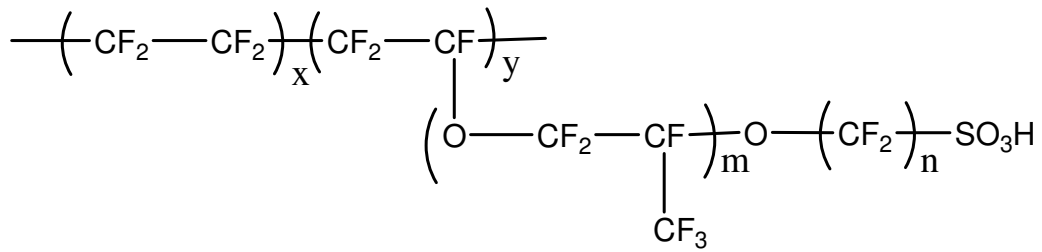
1H-1,2,4-triazol (Tri)



3-amino-1,2,4-triazol (ATri)



5-aminotetrazol (ATet)



Nafion

Şekil 2.1 Nafion ve proton çözücülerin kimyasal yapıları.

Bu çalışmada ticari olan Nafion[®], ısı olarak kararlı ve erime noktası yüksek olan üç farklı proton çözücüyle (1H-1,2,4-triazol, 3-amino-1,2,4-triazol ve 5-aminotetrazol) farklı mol oranlarında ($n = [\text{Azol}/\text{SO}_3\text{H}]$) şişirildi (Şekil 2.1). Nafion, film ve çözelti olmak üzere iki ayrı formda kullanıldı. Membranların hazırlanması, moleküler etkileşim, ısı özellikler, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği tartışıldı ve literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldı.

2.2 Deneyisel

2.2.1 Kimyasallar

Nafion112, Nafion115 ve Nafion çözeltisi (%5) IonPower firmasından temin edildi. 1,2,4-Triazol (>98%), 3-amino-1,2,4-Triazol (>95%) ve 5-aminotetrazol monohidrat (>97%) Aldrich Kimya şirketinden sağlandı (Şekil 2.1). Hidrojen peroksit çözeltisi (30%) ve sülfürik asit (95-97%) Riedel-de Haën firmasından temin edildi.

2.2.2 Membran Üretimi

Kompozit membranlar hazırlanmadan önce Nafion112 ve Nafion115 filmlerinin aktive edilmesi için; ilk olarak 80 °C'de hidrojen peroksit çözeltisi (10%) içerisinde 1 saat boyunca bekletildi ve daha sonra 80 °C'de de-iyonize su içerisinde tutuldu. Aynı işlem 0,5 M sülfürik asit içinde tekrarlandı. Daha sonra, safsızlıkların ve serbest asitlerin giderilmesi için filmler 3-4 kez bol de-iyonize su ile yıkandı. Son olarak filmler sabit ağırlık elde edilinceye kadar 60 °C'de vakum altında kurutuldu.

Kompozit membranlar, Nafion matrislerinin film veya çözelti olarak kullanılması ile iki farklı yöntemle hazırlandı. İlk yöntemde Nafion filmleri azollerle doygun hale getirmek amacıyla filmler metanol-azol çözeltisi içerisinde 60 °C'de 4 saat süreyle bekletildi. Daha sonra ağırlık sabitleninceye kadar vakum altında 60 °C'de kurutuldu. Film yüzeylerinde bulunan serbest azoller uzaklaştırıldı. Doplanma miktarı azollerce şişirilmesinden önce ve sonraki ağırlık değişimleri bulunarak hesaplandı. Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3 sırasıyla Nafion112/Azol ve Nafion115/Azol kompozit membranların hazırlanmasındaki deneysel aşamaları özetlemekte ve ayrıca son durumdaki nemsiz membranlardaki azol miktarlarını göstermektedir.

İkinci metot olarak proton çözücüler (Tri, ATri ve ATet) farklı mol oranlarda Nafion (%5) çözeltisi içerisinde çözüldü ve yeni çözelti 60 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca homojenliği sağlamak için karıştırıldı. Daha sonra çözeltiler teflon tabakalar üzerine yayılarak (solution casting) çözelti içerisindeki su ve alkol buharlaştırıldı.

Daha sonra membranlar 60 °C'de vakum altında kurutuldu. Higroskopik filmler eldivenli kabin içerisinde saklandı. Numuneler; LNafion-Tri (n=3.2), LNafion-ATri (n=1) and LNafion-ATet (n=2.3) olarak adlandırıldı.

Azol /metanol (g/L)	50	100	150	200
Membrandaki Triazol miktarı $n=[\text{Tri}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.06	4.13	4.35	4.47
Membrandaki 3-Aminotriazol miktarı $n=[\text{ATri}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	0.96	2.44	3.36	3.53
Membrandaki 5-Aminotetrazol $n=[\text{ATet}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.01	2.62	3.23	3.37

Çizelge 2.2 Metanol içerisindeki azol konsantrasyonunun Nafion112/Azol kompozit membranlardaki maksimum azol miktarına etkisi.

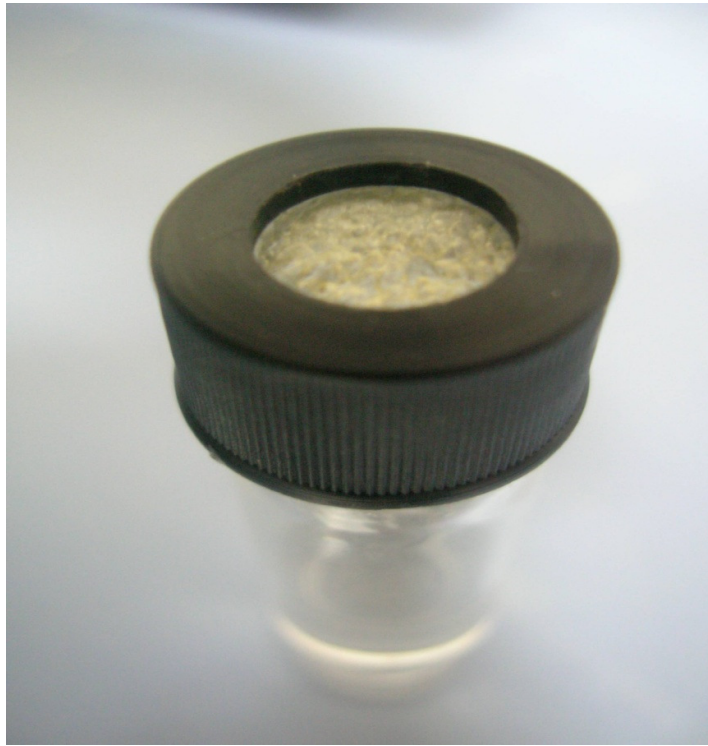
Azol /metanol (g/L)	50	100	200
Membrandaki Triazol miktarı $n=[\text{Tri}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.01	2.87	3.77
Membrandaki 3-Aminotriazol miktarı $n=[\text{ATri}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.6	2.9	3.19
Membrandaki 5-Aminotetrazol miktarı $n=[\text{ATet}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.56	2.04	2,19

Çizelge 2.3 Metanol içerisindeki azol konsantrasyonunun Nafion115/Azol kompozit membranlardaki maksimum azol miktarına etkisi.

2.2.3 Karakterizasyonlar

Nafion-azol membranlarının Fourier-Transform IR spektrumları, PerkinElmer FTIR spectrum BX ile $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, ATR (azaltılmış toplam yansıma) modülü kullanılarak incelenmiştir.

Membranların ısıl dayanırlıkları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak Mettler-Toledo TG-50 ile belirlenmiştir. Numunelerin oda sıcaklığından $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtılması ile analiz gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümleri PerkinElmer Mettler-Toledo DSC 30 kullanılarak argon altında oda sıcaklığından $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızda ısıtılarak yapılmıştır. Membranların camsı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma eğrileriyle saptanmıştır.



Şekil 2.2 Metanol geçirgenlik ölçüm hücresi.

Metanol geçirgenliği kendi geliştirdiğimiz hacmi 4 ml olan test hücresiyle ölçüldü (Şekil 2.2) (Gasa et al. 2007). Hücre 2 ml metanolla dolduruldu. Denge halindeki metanol buharı cam şişe ile kapak arasında sıkıştırılan membran boyunca

konsantrasyon farkına bağı olarak yayılma olur. Kapakta, membran boyunca yayılan metanolün hücreden uzaklaşabilmesi için 0,84 cm çapında delik açıldı. Ağırlık değişimi zamana bağı olarak kaydedildi ve elde edilen veri metanol geçirgenlik hesaplamaları için kullanıldı.

Membranların proton iletkenlik ölçümleri, -100 ve 250 °C arası sıcaklıklarda azot gazı ortamında ölçüm yapabilen Novocontrol Empedans Analizörü kullanılarak, Novocontrol Cryosystem ile kontrol edilen sıcaklıkta, 0.1 Hz ve 3 MHz frekans aralığında yapılmıştır. Membranlar iki bloke edici platin elektrotları arasına yerleştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri tamamen nemsiz ortamda 10 °C'lik aralıklarla 20 °C'den 180 °C'ye kadar yapılmıştır.

2.3 Bulgular ve Tartışma

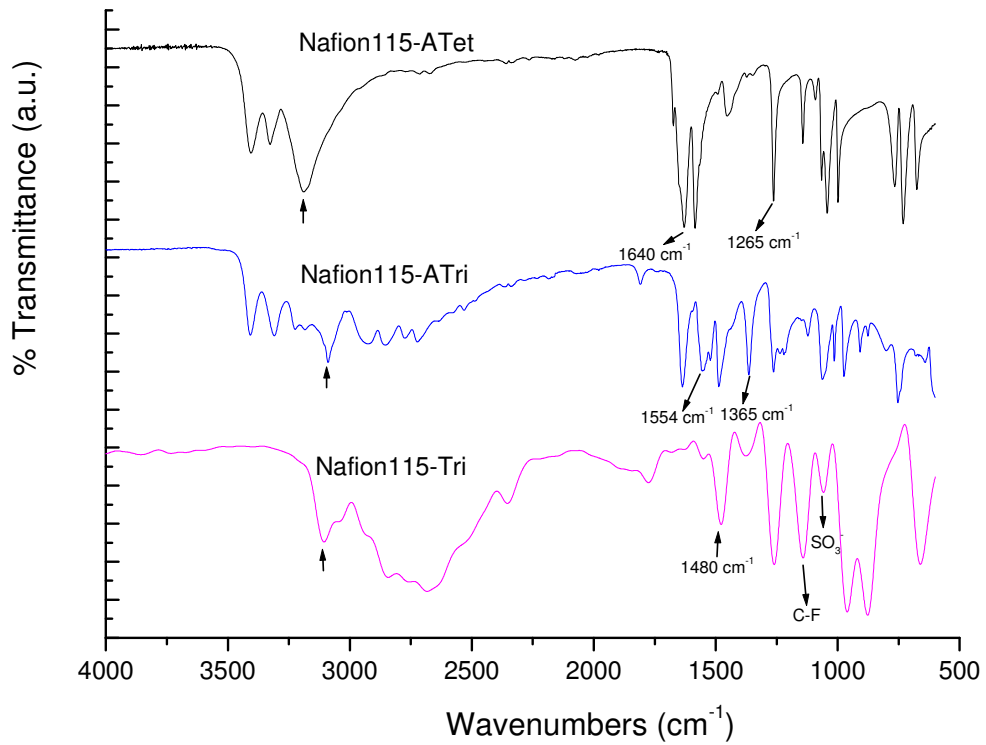
2.3.1 Membranların Doplanma Miktarı

Doplanma miktarı, azollerce şişirilmesinden önce ve sonraki ağırlık değişimleri bulunarak hesaplandı. Kompozit membranlardaki azol yapıların sülfonik asit gruplarına mol oranları, malzemelere doplanan azol miktarı ve Nafion112 ve Nafion115'in eşdeğerlik ağırlıkları (1100) yardımıyla hesaplandı (Çizelge 2.2 ve 2.3). Başlangıçta, azol konsantrasyonunun artmasıyla azol emilimi arttı ve azol/metanol oranı 200 g/L'ye ulaştığında belli doyum seviyesine ulaşıldı. Bu argümanı, yüksek konsantrasyon kullanılarak elde edilen filmlerin kurutulmasından sonra üzerinde serbest azollerin bulunması desteklemektedir (Kreuer et al. 1998).

2.3.2 FT-IR Spektroskopi Analizleri

Nafion-azol kompozit membranların moleküler yapıları FT-IR spektroskopi ile karakterize edilmiştir. Şekil 2.3 Nafion115-Tri, Nafion115-ATri and Nafion115-ATet kompozit membranların IR spektrumlarını göstermektedir. Karakteristik Nafion pikleri 1365 cm^{-1} (SO_3H), 1056 cm^{-1} (SO_3^-) ve 1140 cm^{-1} 'de (C-F) oluşmaktadır (Kim et al. 2007). Triazol halkasından dolayı Nafion115-Tri ve Nafion115-ATri 1480 cm^{-1} ve 1554 cm^{-1} civarında C=N ve C-N gerilme pikleri

göstermektedir (Krishnakumar and Xavier 2004). C=N pikinin C-N pikine oranla daha zayıf olmasının nedeni triazol halkasının protone olmasından kaynaklanmaktadır. Nafion115-ATri ve Nafion115-ATet 3300-3400 cm^{-1} arasında iki N-H gerilim piki ve 1640 cm^{-1} 'de bir tane güçlü N-H bending pikine sahipler (Lesnikovich et al. 2002; Levchik et al. 1992). Halka üzerindeki serbest azotların protone olmalarından dolayı 3100 cm^{-1} civarında güçlü bir pik oluşur. Tüm numuneler 1260 cm^{-1} etrafında N=N halka gerilim pikini göstermektedirler ve ayrıca Nafion-Atet 1550 cm^{-1} 'de karakteristik tetrazol halkası piki göstermektedir. Çizelge 2.4 numunelerin FTIR sonuçlarını özetlemektedir.



Şekil 2.3 Nafion115-Tri, Nafion115-ATri ve Nafion115-ATet kompozit membranların FT-IR spektrumu.

Dalgasayısı (cm ⁻¹)	İlgili Bağ
3400–3300	ν (N–H)
1640	δ (N–H)
1554	ν (C=N)
1480	ν (C–N)
1365	ν (SO ₃ H)
1265	ν (N=N)
1140	ν (C–F)
1056	ν (SO ₃ -)

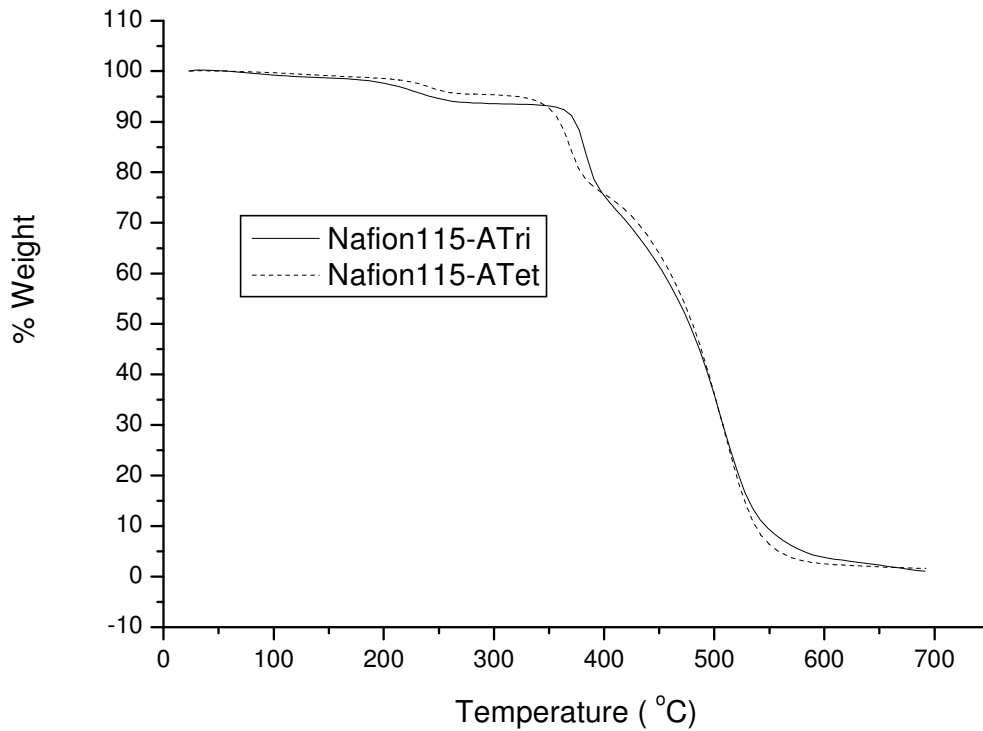
Çizelge 2.4 Nafion115-Tri, Nafion115-ATri ve Nafion115-ATet kompozit membranların FT-IR absorpsiyon bandları.

2.3.3 Isıl Analiz

PEM yakıt hücreleri için yüksek sıcaklıkta kararlı olan ve yüksek proton iletkenlik sağlayabilen polimer elektrolit membranlara ihtiyaç duyulmaktadır. PEM yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklıkta (100-200 °C) çalışmasının pek çok avantajı vardır. Bunlar arasında elektrot reaksiyonlarının kinetiğinin artması, CO zehirlenmesine karşı toleransın artırılması, nemlendirme ve ısı yönetimi problemlerinin ortadan kalkması sayılabilir. Ayrıca yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinin sistem entegrasyonu daha kolaydır. Bu yüzden proton iletken membranların uygulama sırasındaki ısıl kararlılığı çok önemlidir. Daha önce eşdeğer ağırlığı 1100 olan perflorosülfonik asit membranların ısıl kararlılığı birçok grup tarafından çalışıldı (Chu et al. 1990). Onların çalışmalarına göre 280 °C'ye kadarki ağırlık değişimi nemden kaynaklanmaktadır. 300 °C üzerinde sülfonik asit grupları bozunmaya başlar. Bu çalışmada ise yüksek ısıl kararlılığa sahip aromatik proton çözücüler (Tri, ATri ve ATet) başarılı bir şekilde Nafion115 ve Nafion112'ye dop edildi. Şekil 2.4 Nafion115-ATet ve Nafion115-ATri kompozit membranların TGA sonuçlarını göstermektedir. Nafion filmlere ATet ve ATri eklenmesi membranların ısıl kararlılıklarının artmasını sağladı. Yaklaşık 300 °C'ye kadar olan ağırlık değişimi, transfer ve taşıma sırasında emilmiş olan nemden kaynaklanmaktadır.

Şekilde de açıkça görüldüğü gibi Nafion115-ATri 320 °C ve Nafion115-ATet 350 °C üzerinde bozunmaktadırlar.

Membranların yapı ve faz geçişleri (erime noktası, camsı geçiş sıcaklığı vb.) differential scanning calorimetry (DSC) kullanılarak çalışıldı. Kompozit membranlar 200 °C'ye kadar birinci dereceden faz değişimi veya camsı geçiş sıcaklığı göstermemektedir. Buna göre, FT-IR çalışmalarıyla da desteklenerek azol proton çözücülerin perflorosülfonik asit polimerin hidrofilik kanallarını doldurduğu ve –SO₃H⁻ gruplarıyla kompleks oluşturduğu sonuçlarına varılabilir.



Şekil 2.4 Nafion-ATri and Nafion-ATet kompozit membranların 10 °C/dak hızındaki TG termogramları.

2.3.4 Metanol Geçirgenliği

Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) akım yoğunluğunun göreceli düşük olduğu taşınabilir uygulamalar için önemlidir. Ancak yakıt olarak kullanılan metanolün geçirgenliği hala DMYH için çözülme bir problemdir. Yüksek metanol konsantrasyonlarda anottan katoda yakıt geçmesi polarizasyon kayıplarına neden olur. Metanol geçirgenlik ölçümleri Gasa et. al.'ün çalışmalarına benzer şekilde laboratuvarımızda yaptığımız 4 ml'lik test hücresi ile ölçüldü (Şekil 2.2) (Gasa et al. 2007). Hücre 2 ml metanol ile dolduruldu ve zamana göre ağırlık değişimi metanol geçirgenlik hesaplamaları için kaydedildi (Şekil 2.5). Nafion112 ve Nafion112/Azol kompozit membranlar boyunca molar metanol akı (J) Eş 2-1 kullanılarak hesaplandı. Metanol geçirgenliği bilinen Nafion112 referans olarak alındı. Kompozit membranların metanol geçirgenliği molar metanol akısı kullanılarak Eş. 2-2 yardımıyla hesaplandı (Gasa et al. 2007).

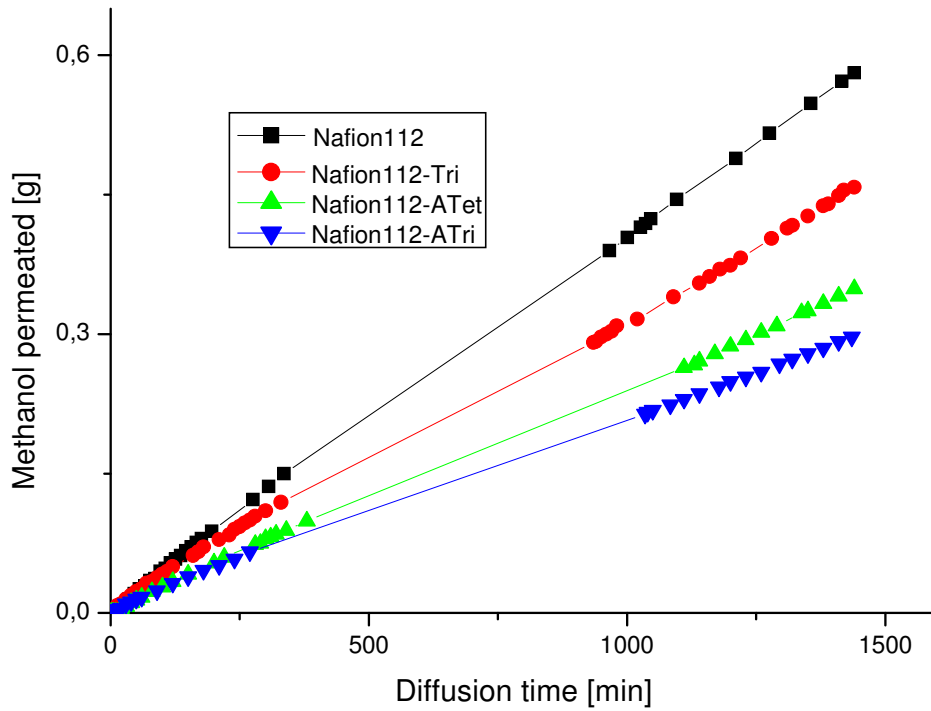
$$J = (W * l) / (M_w * A * t) \quad (2-1)$$

$$\frac{J_1 l_1}{J_2 l_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (2-2)$$

Burada J = akı, W = ağırlık kaybı (g), M_w = molar ağırlık, l = membran kalınlığı (cm), A = alan (cm²), t = süre (s), P = geçirgenlik.

	Nafion112	Nafion112-Tri	Nafion112-Atri	Nafion112-Atet
Akı (J) (mol/cm*s)	1,89×10 ⁻⁹	1,44×10 ⁻⁹	0,97×10 ⁻⁹	1,06×10 ⁻⁹

Çizelge 2.5 Nafion112 ve kompozit membranlar boyunca olan metanol akı



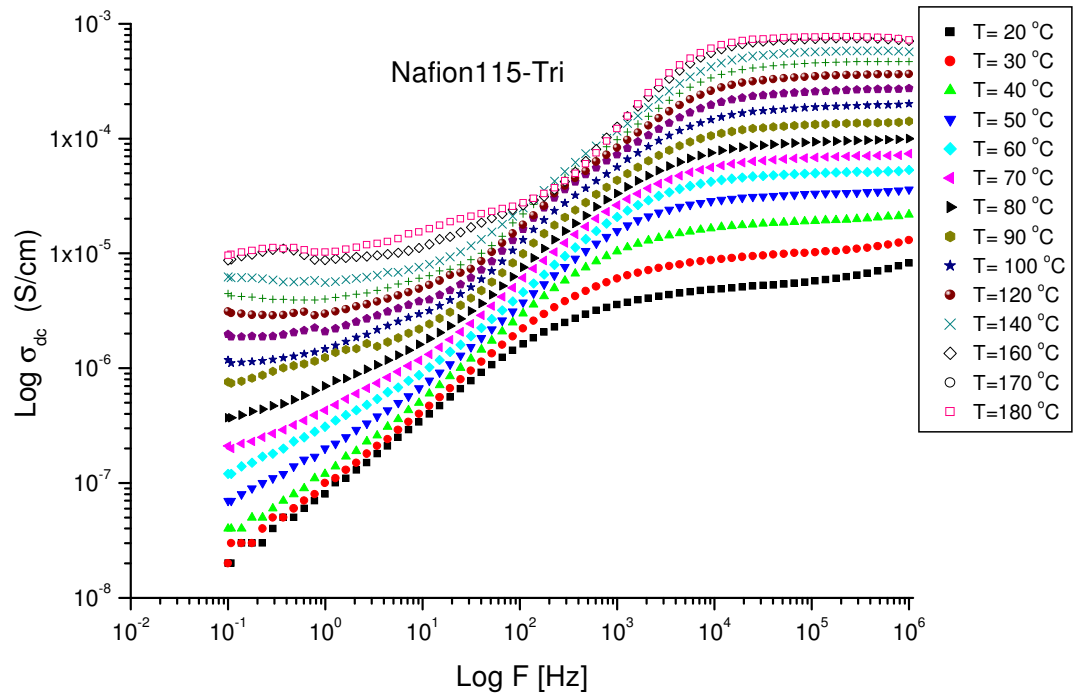
Şekil 2.5 Nafion112 ve Nafion112-Azol kompozit membranlar boyunca metanol akışı.

Çizelge 2.5’de Nafion112 ve kompozit membranların metanol akış değerleri verilmiştir. Filmlerin kalınlık değerleri değişmediği için Eş. 2-2’de görüldüğü gibi metanol geçirgenliği molar akı ile doğru orantılıdır. Kompozit membranların hepsi Nafion112’ye göre daha düşük metanol geçirgenliği göstermektedir.

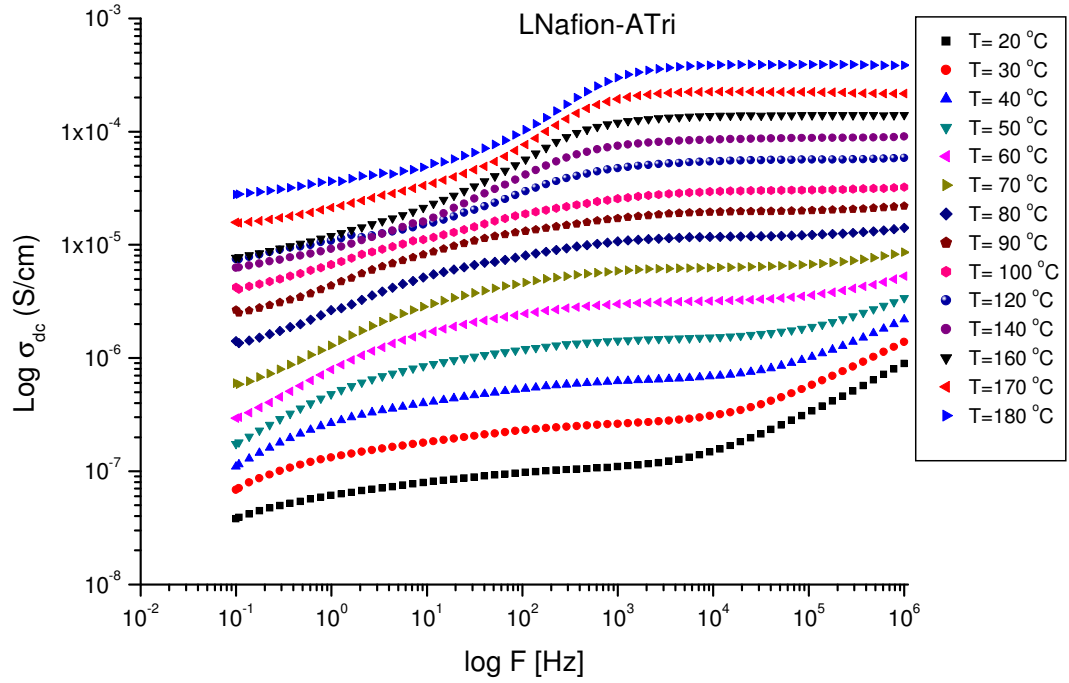
2.3.5 Proton İletkenliği

Kompozit membranların proton iletkenlikleri 1 Hz ile 3 MHz aralığında ve farklı sıcaklıklarda empedans spektrometre kullanılarak ölçüldü. Filmler altın kaplı elektrotlar arasına yerleştirilerek azot ortamında iletkenlikleri ölçüldü. Nafion115-Tri ve LNafion-Atri kompozit membranların frekansa karşı alternatif akım iletkenlikleri (σ_{ac}), farklı sıcaklıklarda sırasıyla Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de verilmiştir. Kuru

numunelerin proton iletkenlikleri 20-180 °C aralığında ölçüldü. Frekansa karşı alternatif akım iletkenlik grafiği farklı bölgelerden oluşmaktadır. Bunlar: frekanstan bağımsız iletkenlik platoları, yüksek sıcaklık ($T > 60$ °C) ve düşük frekanstaki blok elektrotların polarizasyonları ve düşük sıcaklık ve yüksek frekans aralığındaki dağılım ve relaksasyon bölgeleridir. Numunelerin DC iletkenlikleri (σ_{dc}) alternatif akım iletkenlik eğrilerinin plato bölgelerinin lineer denkleme uydurulmasıyla elde edilmiştir. Membranların sıcaklığa karşı nemsiz proton iletkenlikleri Şekil 2.8’de gösterilmektedir. Kompozit membranların iletkenliği kompozisyona, sıcaklığa ve kullanılan heterosiklik yapıya bağlıdır. Aminotriazol ve triazol yapı içeren membranlar tamamen nemsiz ortamda yüksek sıcaklıkta yüksek iletkenlik göstermektedir.



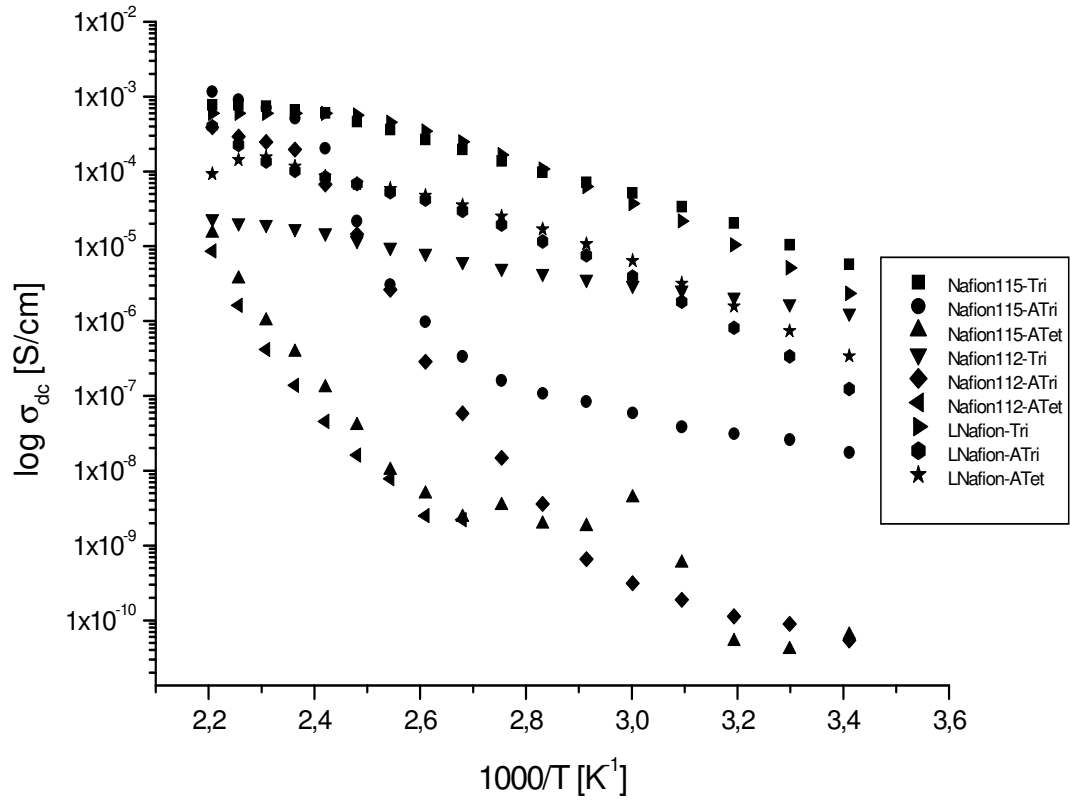
Şekil 2.6 Nafion115-Tri kompozit membranın alternatif akım iletkenliğinin frekansa ve sıcaklıkla değişimi.



Şekil 2.7 LNaFion-ATri kompozit membranın alternatif akım iletkenliğinin frekansa ve sıcaklıkla değişimi.

Perflorosülfonik asit bazlı membranların nemsiz durumda herhangi bir proton iletkenliği yoktur. Ancak membranın nemlendirilmesi durumunda iletkenlik olur ve proton iletkenlik nemlendirme oranına paralel olarak artar. Bunun nedeni nemlendirme esnasında membran mikroskobik yapısında hidrofilik ve hidrofobik bölümlere ayrılarak protonların hidrofilik kanallar aracılığıyla suyun dinamik hareketi ile iletilmesidir. Nem oranı %100 olan membranın proton iletkenliği 10^{-1} S/cm seviyelerine çıkabilmektedir (Gardner and Anantaraman 1998). Ancak iletkenlik 100 °C üzerinde nem kaybından dolayı hızlı bir şekilde düşer. Perflorosülfonik asit membranların yüksek sıcaklıkta iletkenlik sağlayabilmeleri için birçok çalışma yapılmıştır (Rikukawa and Sanui 2000). Temel yaklaşımlardan birisi su yerine proton çözücüler kullanarak nemsiz ortamda iletkenliği gerçekleştirmektir. Bu bağlamda Nafion117, imidazol ve imidazol-imidazolyum tuz çözeltileriyle

şışırıldı (Sun et al. 2001). Bu membranların nemsiz ortamda proton iletkenliği 3×10^{-3} S/cm olarak ölçüldü.



Şekil 2.8 Nafion/Azol kompozit membranların tamamen nemsiz ortamda sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiği.

Su içermeyen polimer sistemlerinde proton iletkenliği, proton alıp verebilen yapılar aracılığıyla gerçekleşir. İmidazol ve pirazol gibi heterosiklik yapılar bu bakımdan gelecek vaat eden proton çözücülerdendir. Bu yapılardaki azot grupları asidik polimerlere dop edildiğinde güçlü proton alıcı özelliği gösterirler ve proton bu yapıları üzerinden taşınır (Kreuer et al. 1998).

1H-1,2,4-Triazol (Tri), 3-amino-1,2,4-triazol (ATri) ve 5-aminotetrazol (ATet) daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan pirazol ve imidazol göre daha yüksek sıcaklıklarda eridiği için yakıt hücresi membranlarda kullanılabilecek potansiyel proton çözücülerdir. Nafion-Tri, Nafion-ATri and Nafion-ATet kompozit membranlar, Nafion'un hidrofilik kanallarına heterosiklik yapıların doplanmasıyla elde edildi. Maksimum azol içeren Nafion-ATet, Nafion-Tri, and Nafion-ATri membranların nemsiz ortamda 180 °C sıcaklıktaki proton iletkenlikleri sırasıyla 1.6×10^{-4} S/cm, 7.7×10^{-4} S/cm and 1.1×10^{-3} S/cm olarak ölçüldü. Diğer iletkenlik değerleri Çizelge 2.6'da gösterilmektedir. Nafion-ATri sistemleri diğer membranlara göre daha iyi iletkenlik göstermesinden dolayı yüksek sıcaklık yakıt hücreleri için alternatif olarak düşünülebilir.

Proton Çözücü	Matris	<i>n</i> [Azol/-SO ₃ H]	Proton İletkenliği (S/cm)
Tri	Nafion112	4.4	$2,32 \times 10^{-5}$
	Nafion115	3.8	$7,74 \times 10^{-4}$
	LNafion	3.2	$6,34 \times 10^{-4}$
ATri	Nafion112	3.4	$3,89 \times 10^{-4}$
	Nafion115	3.2	$1,13 \times 10^{-3}$
	LNafion	1.0	$3,91 \times 10^{-4}$
ATet	Nafion112	3.3	$1,06 \times 10^{-5}$
	Nafion115	2.0	$1,56 \times 10^{-5}$
	LNafion	2.3	$1,56 \times 10^{-4}$

Çizelge 2.6 Membranların 180 °C ve tamamen nemsiz durumda maksimum proton iletkenlikleri.

2.4 Sonuçlar

Bu çalışmada yüksek sıcaklıkta iletkenlik sağlayabilen Nafion/Azol esaslı yeni kompozit membranlar üretildi. Bu amaçla termal olarak kararlı olan 1H-1,2,4-Triazol, 3-amino-1,2,4-triazol ve 5-aminotetrazol protojenik çözücüler kullanıldı. Kompozit membranların yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip oldukları gözlendi. DSC alışmaları membranların 200  C'ye kadar camsı geçiş sıcaklığının olmadığını gösterdi. FT-IR sonuçlarından triazol ve aminotriazol halkalarının asit gruplarından gelen protonlarla kısmi protone olmalarıyla birlikte hidrojen bağı ağının oluştuğu anlaşılmaktadır. Metanol geçirgenlik deneylerine göre nemsiz kompozit membranlar Nafion112'ye göre daha düşük metanol geçirgenliğe sahip oldukları gösterilmiştir. Tamamen nemsiz halde Nafion-ATri sisteminin 180  C'deki iletkenliği 10^{-3} S/cm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar azol grupların Nafion'un hidrofilik boşluklarına katılması ile üretilen membranların yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde uygulanabileceğini göstermektedir.

3 YÜKSEK SICAKLIK POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİ İÇİN PROTON İLETKEN NAFİON/POLİ(1-VİNİL- 1,2,4-TRİAZOL) KARIŞIM MEMBRANLAR

3.1 Giriş

Geçen on sene zarfında, düşük nemlendirmede yeterli proton iletkenliğine sahip proton iletken polimer elektrolitlerinin geliştirilmesine dayalı yapılan araştırmada artış kaydedilmiştir (Schuster and Meyer 2003; Shen et al. 2007; Smitha et al. 2005). Sülfonlanmış aromatik polimerler (Hickner et al. 2004; Rikukawa and Sanui 2000), ısıtılma aşısı polimerleri (Kallio et al. 2003; Lehtinen et al. 1999), çapraz bağlı (Kerres et al. 2004; Mikhailenko et al. 2004) ve karışım polimerler (Kerres et al. 2004; Manea and Mulder 2002) olmak üzere bazı yeni proton iletken polielektrolit membranlarda başarıya ulaşılmıştır.

Son yıllardaki araştırmalar, her bir bileşenin aynı anda öne çıkan özelliklerinin bir araya getirilmesinin ve zayıf özelliklerinin azaltılmasının sağlandığı karışım polimerler üzerinde odaklanmış durumdadır (Cho et al. 2004a; Cho et al. 2004b; Depre et al. 2000; Manea and Mulder 2002; Mansur et al. 2004; Park et al. 2001). Nemsiz koşullardaki proton iletkenleri için asit-baz kompleksleri içeren karışım polimerler alternatif malzeme olarak göz önünde bulundurulmaktadır (Bozkurt and Meyer 2001a, b; Schechter and Savinell 2002; Smitha et al. 2005). Bu komplekslerde hidrojen bağı yoluyla oluşan kuvvetli asit/polimer etkileşimi, sistemin homojen olmasına ve Bronsted asit-baz çiftinin üzerinden proton iletimin oluşmasına yol açar (Schuster and Meyer 2003). Fazla seviyede asit içeren kompozisyonlarda proton iletkenliği yüksek olmasına karşın yakıt hücrelerinin uzun süreli kullanımında oluşan dopant kaybı önemli bir engel teşkil etmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı asidik ve bazik polimer karışımlarıyla bu problem ortadan kaldırılabilir.

Önceki bir çalışmada, Nafion ve polibenzimidazol polimer karışımların çözelti dökümüyle proton iletken blend (karışım) membranlar üretilmiştir. İmidazol azotunun bazik karakteri, protonların sülfonik gruplardan hidrojen bağlarıyla kısmen veya tamamen transfer olmasına sebep olmuştur. Diğer taraftan, PBI'nın sülfonik asit gruplarının bazılarıyla çapraz bağlanması sonucu proton iletkenliğinde düşüş olduğundan bahsedilmiştir. Artan PBI içeriğiyle karışım membranların metanol geçirgenliği ile birlikte proton iletkenliğinde düşüş kaydedilmiştir (Wycisk et al. 2006).

Başka bir çalışmada, Hasiotis et al. fosforik asitle doplama yöntemiyle SPSF (sülfonlanmış polisülfon) ve PBI esaslı proton iletken polimer elektrolitler üretmişlerdir. Blendlerin su emilimi artan PBI içeriğiyle birlikte artmıştır. Ancak, proton iletkenliğinde bağl nemin herhangi bir etkisi gözlenmemiştir (Hasiotis et al. 2001).

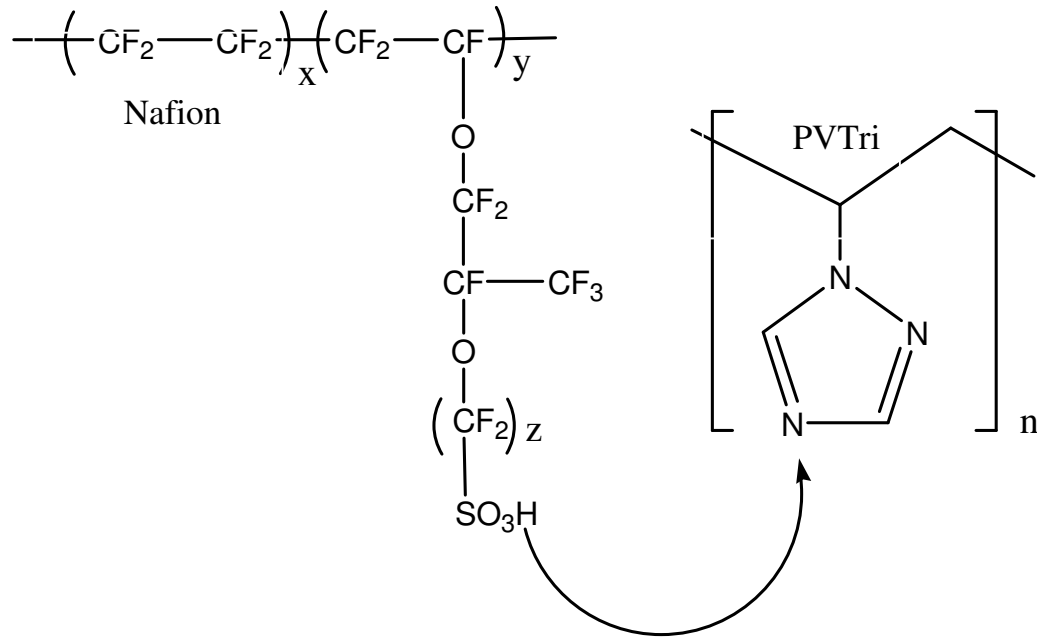
Pasupathi et al. SPEEK (sülfonlanmış poli(eter eter keton)) ve PBI esaslı asit-baz polimerler karışımlara dair çalışma yapmışlardır. Karışım membranla Nafion'un ısıl dayanıklılıkları, su emilimleri ve iletkenliklerinin birbiriyle karşılaştırmasını yapmışlardır. Nafion'un iletkenliğinin SPEEK/PBI membranından daha iyi olduğu bulunmuş, ayrıca SPEEK/PBI membranının kalınlığının kayda değer ölçüde düştüğü dikkati çekmiştir. 55 µm kalınlığıyla SPEEK/PBI membranı, Nafion117'ye göre DMYH (doğrudan metanol yakıt hücresi) performansında önemli artış kaydetmiştir. Membranın su emilimi artan sıcaklıkla birlikte artmıştır (Pasupathi et al. 2008).

Zhang et. al. da yüksek ölçüde SPAEEK (sülfonlanmış poli(aril eter eter keton)) ve PBI asit-baz karışım membranlar üzerinde bir çalışma yapmıştır. Karışım membranların proton iletkenliğinin PBI içeriğine dayandığı görülmüştür. SPAEEK membranlarının ısıl dayanıklılığı ve mekanik özellikleri artan PBI içeriğiyle birlikte artmıştır. Membranların su emilimleri ve proton iletkenlikleri artan PBI içeriğiyle düşmesine karşılık, artan sıcaklıkla artmıştır (Zhang et al. 2009).

Poli(1-vinil-1,2,4-triazol)'ün (PVTri, Şekil 3.1), tekrarlayan triazol grupları içermesi ve fosforik asitle doplandığında yüksek proton iletkenliği göstermesinden dolayı Nafionla birlikte polimer karışım bileşeni olarak kullanılması yakıt hücresi

çalışmaları için ilginç sonuçlar verebilir. Ayrıca PVTri'nin elektrokimyasal ve ısı kararlılığının olmasından dolayı bu polimer yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabilir (Celik et al. 2008b). Heterosiklik ve asidik yapı içeren polimerlerin karışım polimerleri olarak kullanılması proton iletiminin yapısal difüzyon yöntemiyle gerçekleşmesine olanak sağlar.

Bu çalışmada homopolimer PVTri, 1-vinil-1,2,4-triazol monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonuyla sentezlendi. Polimer karışım membranlar, Nafionun film veya çözelti olarak kullanılmasıyla iki farklı yöntemle üretildi. PVTri Nafion çözeltisi içerisinde değişik mol oranlarında ($n = [\text{PVTri monomeri}]/[\text{SO}_3\text{H}]$) çözüldü ve çözelti dökme (solution casting) yöntemiyle homojen membranlar üretildi. Diğer yöntemde ise Nafion filmler konsantre PVTri çözeltisinde şişirildi. Sentez, moleküler etkileşimler, yüzey morfolojisi, ısı özellikler, elektrokimyasal kararlılık, proton iletkenliği, su emilimi ve metanol geçirgenliği sonuçları tartışıldı ve daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldı.



Şekil 3.1 Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) ve Nafion'un kimyasal yapısı ve arasındaki proton iletim mekanizması.

3.2 Deneyisel

3.2.1 Kimyasallar

Nafion115, Nafion117 ve Nafion çözeltisi (%15) IonPower firmasından temin edildi. 1-Vinil-1,2,4-triazol (>97 %) Fluka firmasından, Toluen (> 99 %), Azobisisobutironitril (AIBN) ve THF de Merck firmasından satın, dimetil formamit (DMF, >99 %) Alfa Aesar firmasından, hidrojen peroksit çözeltisi (30%) ve sülfürik asit (95-97%) Riedel-de Haën firmasından temin edildi. Nafion115 ve Nafion117 kullanılmadan önce aktive edildi. Başlatıcı AIBN THF kullanılarak tekrardan kristallendirildi.

3.2.2 Membran Üretimi

Polimer karışım membranlar hazırlanmadan önce Nafion115 ve Nafion117 filmlerinin aktive edilmesi için; ilk olarak 80 °C'de hidrojen peroksit çözeltisi (10%) içerisinde 1 saat boyunca bekletildi ve daha sonra 80 °C'de de-iyonize su içerisinde tutuldu. Aynı işlem 0,5 M sülfürik asit içinde tekrarlandı. Daha sonra, safsızlıkların ve serbest asitlerin giderilmesi için filmler 3-4 kez bol de-iyonize su ile yıkandı. Son olarak filmler sabit ağırlık elde edilinceye kadar 60 °C'de vakum altında kurutuldu.

AIBN, THF içerisinde kristallendirildi. Poli (1-vinil-1,2,4-triazol) (PVTri) polimeri 1-vinil-1,2,4-triazol monomerinin toluen içerisinde AIBN başlatıcısının %1 mol oranında kullanılarak serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle üretildi (Celik et al. 2008b). Reaksiyon azot gazı altında 85 °C'de 2 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Sonuç olarak polimer beyaz toz halinde çöktürülüp süzildükten sonra birkaç kez toluen ile yıkandı. PVTri vakumda kurutulduktan sonra eldivenli kabin içerisinde saklandı. Reaksiyon sonunda elde edilen PVTri miktarı % 85'ten daha fazla olup polimerin suda ve ortak organik çözücülerde çözündüğü belirlendi.

Polimer karışım membranlar iki farklı yöntemle hazırlandı. İlk yöntemde Nafion filmleri PVTri ile doymuş hale getirmek amacıyla filmler konsantre PVTri-su çözeltisi içerisinde 60 °C'de 4 saat süreyle bekletildi. Daha sonra ağırlık

sabitleninceye kadar vakum altında 80 °C’de kurutuldu. Film yüzeylerinde bulunan serbest PVTri uzaklaştırıldı. Doplanma miktarı azollerce şişirilmesinden önce ve sonraki ağırlık değişimleri bulunarak hesaplandı. Membranlar Nafion115-PVTri ve Nafion117-PVTri olarak adlandırıldı.

İkinci metot olarak öncelikle PVTri farklı mol oranlarında DMF içerisinde çözüldü ve daha sonra Nafion (%15) çözeltisi ile karıştırıldı. Yeni çözelti 1 saat boyunca homojenliği sağlamak için karıştırıldı. Daha sonra çözeltiler teflon tabakalar üzerine yayılarak (solution casting) çözelti içerisindeki su ve alkol 40 °C’de yavaşça buharlaştırıldı. Son aşamada membranlar 80 °C’de vakum altında en az 24 saat kurutuldu. Saydam, higroskopik ve kendi başına durabilen filmler eldivenli kabin içerisinde saklandı (Şekil 3.2). Numuneler; Nafion-P(VTri)_n şeklinde ifade edildi. Burada “n” PVTri’deki triazolün sülfonik asit gruplarına mol oranını göstermektedir. Film kalınlıkları 150 ila 300 µm arasında ölçüldü.



Şekil 3.2 Saydam ve ince Nafion-P(VTri)₁₁ polimer karışım membran.

3.2.3 Karakterizasyonlar

Homopolimer PVTri'nin kimyasal yapısı Solid State ^{13}C CP-MAS NMR yardımıyla 700 MHz Bruker Avance spektrometresi kullanılarak doğrulandı. Nafion-PVTri karışım membranların Fourier-Transform IR spektrumları, Bruker Alpha Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrometresi ile $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, ATR (azaltılmış toplam yansıma) modülü kullanılarak incelenmiştir.

Membranların ısıl dayanırlıkları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak Mettler-Toledo TG-50 ile belirlenmiştir. Numunelerin oda sıcaklığından $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtılması ile analiz gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümleri PerkinElmer Mettler-Toledo DSC 30 kullanılarak argon altında oda sıcaklığından $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızda ısıtılarak yapılmıştır. Membranların camsı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma eğrileriyle saptanmıştır.

Polimer filmlerin morfolojileri Philips XL30S-FEG taramalı elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir. Numuneler elektron ışını altında yükle yüklenmemeleri için altın tabakası ile 150 saniye boyunca kaplanmıştır.

Su emilimi ölçümleri, tam nemlendirilmiş membran ile kurutulmuş membranlar arası ağırlık farkları ile belirlendi. Kurutulmuş membranlar tartıldı ve daha sonra ağırlığı sabitleninceye kadar su içinde tutuldu. Yüzeyde kalan suyun kağıtla silinmesinden hemen sonra, ıslatılmış veya nemle doyurulmuş membranların ağırlıkları ölçülmüştür. Su emilimi eşitlik 3-1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Su Emilimi}(SE) = \frac{W_{\text{ıslak}} - W_{\text{kuru}}}{W_{\text{kuru}}} \times 100\% \quad (3-1)$$

Metanol geçirgenliği kendi geliştirdiğimiz hacmi 4 ml olan test hücresiyle ölçüldü (Şekil 3.3) (Gasa et al. 2007). Hücre 2 ml metanolla dolduruldu. Denge halindeki metanol buharı cam şişe ile kapak arasında sıkıştırılan membran boyunca konsantrasyon farkına bağlı olarak yayılma olur. Kapakta, membran boyunca yayılan metanolün hücreden uzaklaşabilmesi için 0,84 cm çapında delik açıldı. Ağırlık

değişimi zamana bağlı olarak kaydedildi ve elde edilen veri metanol geçirgenlik hesaplamaları için kullanıldı.



Şekil 3.3 Metanol geçirgenlik ölçüm hücresi.

PVTri'nin elektrokimyasal özellikleri potansiyostat kullanılarak saptandı (Pine Instrument Model AFCBP1). Numune ölçümleri asetonitril (ASN) çözücüsündeki 0,1 M tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF_4) tuzu kullanılarak yapıldı. Döngüsel voltametre ölçümleri, platin çalışma elektrodu, Ag/Ag^+ referans elektrodu ve platin karşıt elektrodu olmak üzere üçlü elektrot yöntemiyle belirlendi. Çözeltide inert bir ortam oluşturmak için azot gazı geçirildi. Taramalar -0,32 ile 1,48 V arasında ve 50 mVs^{-1} hızında $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ PVTri çözeltisi kullanılarak yapıldı.

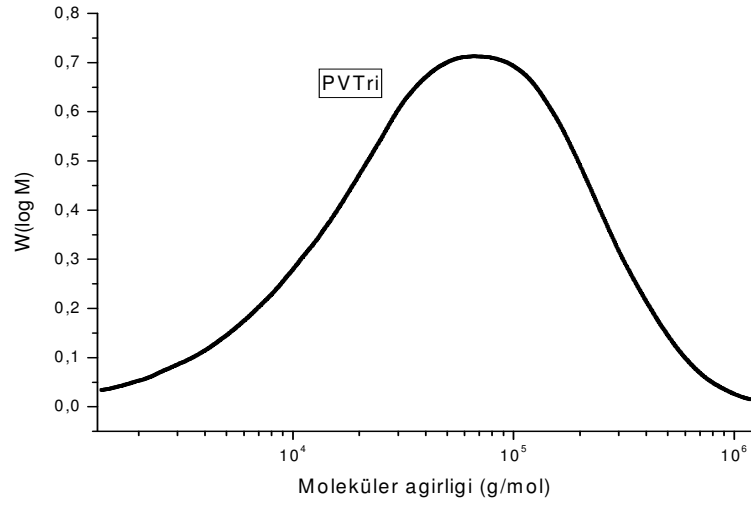
Membranların proton iletkenlik ölçümleri, -100 ve 250 °C arası sıcaklıklarda azot gazı ortamında ölçüm yapabilen Novocontrol Empedans Analizörü kullanılarak, Novocontrol Cryosystem'le kontrol edilen sıcaklıkta, 0.1 Hz ve 3 MHz frekans aralığında yapılmıştır. Membranlar iki bloke edici platin elektrodu arasına yerleştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri tamamen nemsiz ortamda 10 °C'lik aralıklarla 20 °C'den 220 °C'ye kadar yapılmıştır.

3.3 Bulgular ve Tartışma

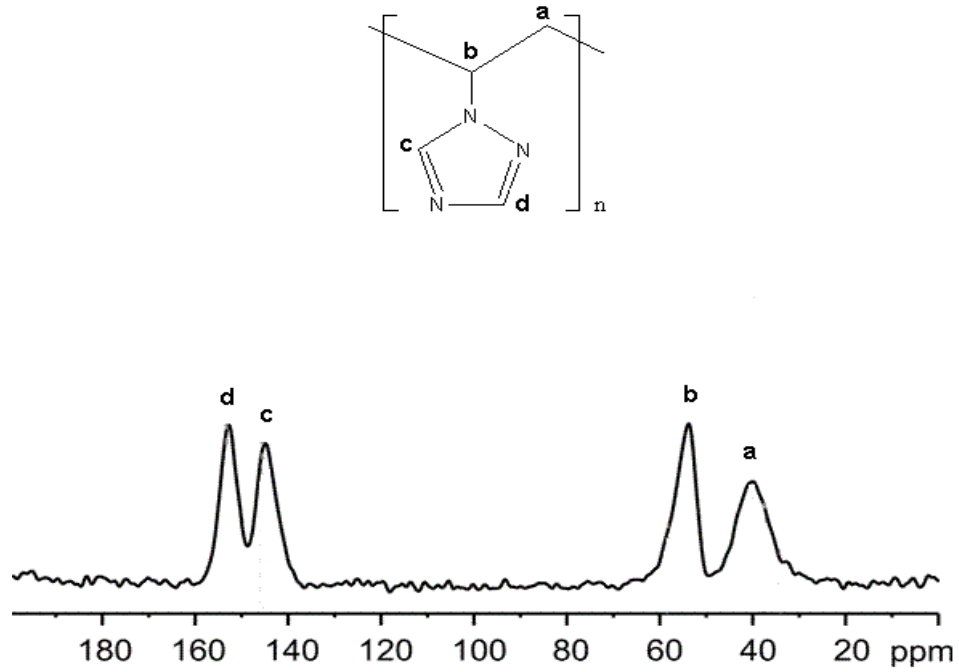
Polimer membran üretimi, PVTri'nin Nafion matrisi içerisindeki konsantrasyonunu kontrol etmek için iki farklı metotla yapıldı. Nafion-PVTri çözeltisinden film dökme yöntemi ile üretilen membranlar, Nafionun konsantre PVTri çözeltisinde şişirilmesiyle elde edilenlere göre daha iyi özellikler gösterdi. İlk yöntemde yüzde PVTri oranı 10 ile 50 arasında kontrol edebildi. Ancak diğer yöntemle üretilen Nafion115-PVTri ve Nafion117-PVTri membranlarında PVTri oranı maksimum yüzde 15 elde edildi.

Çözelti dökme yöntemiyle çözcünün buharlaştırılmasından sonra saydam filmler elde edildi. Membranların son halinin bükülmezliği içerisindeki PVTri miktarının azalmasıyla arttı. Bu durum iyonik kompleksleşme ile açıklanabilir. Saf PVTri suda çözünemesine karşın Nafion-PVTri karışım membranlar polimerler arası iyonik kompleks oluşmasından dolayı suda çözünmezler. Su emilimi deneyleri sonucunda membranlar PVTri kaybına uğramamışlardır. Böylece fosforik asit içeren membranlarda gözlenen dopant kaybı sorunu giderilmiş oldu.

GPC ölçümlerinde UV S-3702 (SOMA) detektörü kullanıldı. Eluent olarak 0.1 M NaNO₃-H₂O kullanıldı ve eluent akış hızı 1 ml/dak olarak ayarlandı. GPC kalibrasyonu poli(etilenoksit) (PEO) standart serisi kullanılarak yapıldı. Poli (1-vinil-1,2,4-triazol) için GPC bulguları PEO standartları kullanılarak elde edildi. Polimere ait moleküler ağırlık dağılımı Şekil 3.4'de gösterilmektedir. M_n ve M_w değerleri 22,515 g/mol ve 104,216 g/mol olarak ölçüldü.



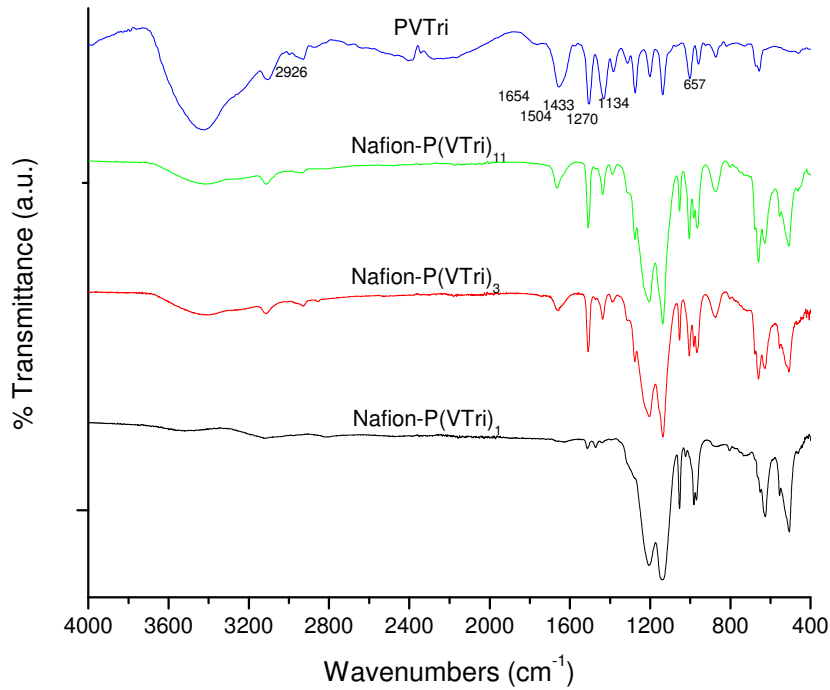
Şekil 3.4 Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) homopolimerinin GPC grafiği.



Şekil 3.5 Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) homopolimerinin Katı Faz ^{13}C CP-MAS NMR spektrumu

3.3.1 Katı Faz ^{13}C CP-MAS NMR Spektroskopisi

Homopolimer PVTri'nin Solid State ^{13}C CP-MAS NMR ölçüm bulguları Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Triazol halkasına ait karakteristik karbon pikleri 145 ve 155 ppm de polimer ana zincirindeki karbonlara ait sinyaller ise 40 ve 55 ppm de görülmektedir.



Şekil 3.6 Nafion-PVTri karışım membranlar ve saf PVTri'nin FT-IR spektrumu.

3.3.2 FT-IR Spektroskopi Analizleri

Nafion-PVTri karışım membranların moleküler yapıları FT-IR spektroskopi ile karakterize edildi. Homopolimer PVTri ve karışım membranlara ait FT-IR spektrumu Şekil 3.6'da gösterilmektedir. 1430-1650 cm^{-1} arasında görülen pikler homopolimere ait triazol halkasındaki (C-N, C=N) bağlarına ait titreşimlere aittir. 1270 cm^{-1} deki pik halkadaki N-N bağlarındaki titreşimlerden

kaynaklanmaktadır. 3430 cm^{-1} deki geniş pikin PVTri ile ortamdaki nem etkileşiminden kaynaklanan O-H bağına ait titreşim olduğu düşünülmektedir. Karakteristik Nafion pikleri Şekil 3.6'da gösterildiği gibi 1365 cm^{-1} (SO_3H), 1056 cm^{-1} (SO_3^-) ve 1140 cm^{-1} 'de (C-F) oluşmaktadır (Bernson and Lindgren 1993; Kim et al. 2007). Polimer karışım spektrumlarına bakarsak 1400 ile 1650 cm^{-1} arasındaki azol halkalarına ait piklerin Nafion ile PVTri arasındaki proton alışverişinden dolayı değiştiği gözlenmiştir (Levchik et al. 1992). Ayrıca 3100 cm^{-1} de protonlanmış triazol halkasındaki N-H absorpsiyonundan kaynaklanan keskin bir sinyal görülmektedir (Gunday et al. 2006). 3500 ve 2000 cm^{-1} arasında hidrojen bağı açısından kaynaklanan geniş bir pik görülmektedir. Çizelge 3.1 numunelerin FTIR sonuçlarını özetlemektedir.

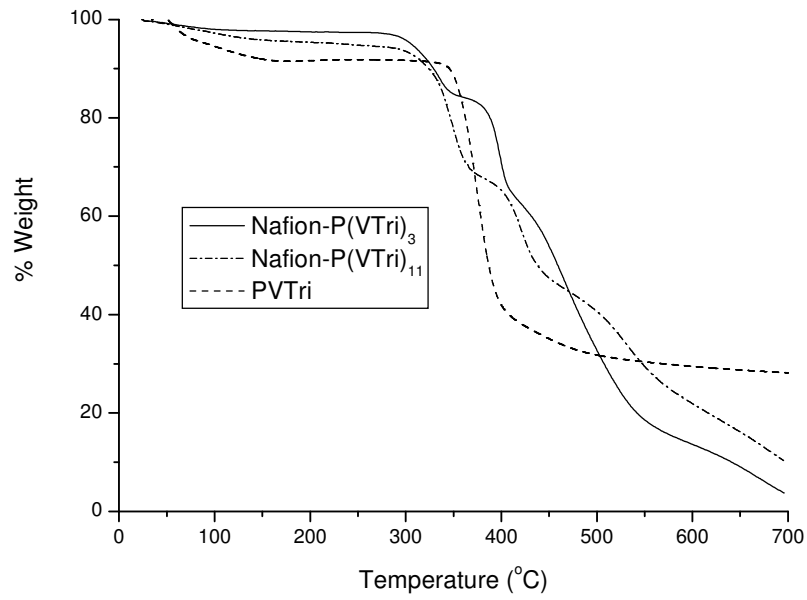
Dalgasayısı (cm^{-1})	İlgili bağ
3400–3300	$\nu(\text{N-H})$
1659	$\delta(\text{N-H})$
1499	$\nu(\text{C=N})$
1432	$\nu(\text{C-N})$
1365	$\nu(\text{SO}_3\text{H})$
1272	$\nu(\text{N=N})$
1140	$\nu(\text{C-F})$
1052	$\nu(\text{SO}_3^-)$
1410	$\nu(\text{S=O})$
1302	$\nu(\text{C-F})$
1200, 1144	$\nu(\text{F-C-F})$
981	$\nu(\text{C-F})$ of $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$
967	$\nu(\text{C-O-C})$
851	$\nu(\text{S-OH})$ of SO_3H

Çizelge 3.1 Nafion-PVTri karışım membranların absorpsiyon bandları.

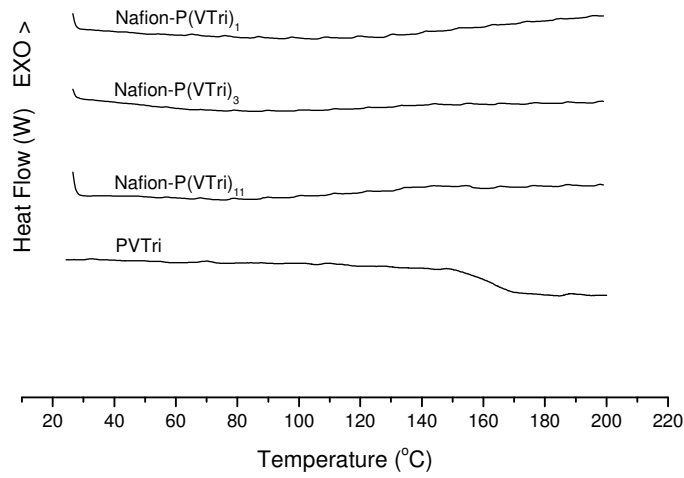
3.3.3 Isıl Analiz

PEM yakıt hücreleri için yüksek sıcaklıkta kararlı olan ve yüksek proton iletkenlik sağlayabilen polimer elektrolit membranlara ihtiyaç duyulmaktadır. PEM yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklıkta (100-200 °C) çalışmasının pek çok avantajı vardır. Bunlar arasında elektrot reaksiyonlarının kinetiğinin artması, CO zehirlenmesine karşı toleransın arttırılması, nemlendirme ve ısı yönetimi problemlerinin ortadan kalkması sayılabilir. Ayrıca yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinin sistem entegrasyonu daha kolaydır. Bu yüzden proton iletken membranların uygulama sırasındaki ısı kararlılığı çok önemlidir. Daha önce eşdeğer ağırlığı 1100 olan perflorosülfonik asit membranların ısı kararlılığı birçok grup tarafından çalışıldı (Chu et al. 1990). Onların çalışmalarına göre 280 °C'ye kadarki ağırlık değişimi nemden kaynaklanmaktadır. 300 °C üzerinde sülfonik asit grupları bozunmaya başlar. Şekil 3.7 Nafion-PVTri karışım membranların TGA sonuçlarını göstermektedir. Saf PVTri inert ortamda ısı kararlılığı sahiptir. 200 °C'ye kadar homopolimerin kütledeki düşüşün nem kaybından gerçekleştiği düşünülebilir. 350 °C civarındaki dikkate değer kütle kaybının nedeni yan gruplarda ve polimer ana zincirinde meydana gelen bozulmadan kaynaklanmaktadır. Nafion filmlere PVTri eklenmesi membranların ısı kararlılıklarının artmasını sağladı. Az miktardaki ilk ağırlık değişimi transfer ve taşıma sırasında emilen olan nemden kaynaklanmaktadır. Şekilde de açıkça görüldüğü gibi karışım membranlar 300 °C üzerinde bozunmaktadırlar.

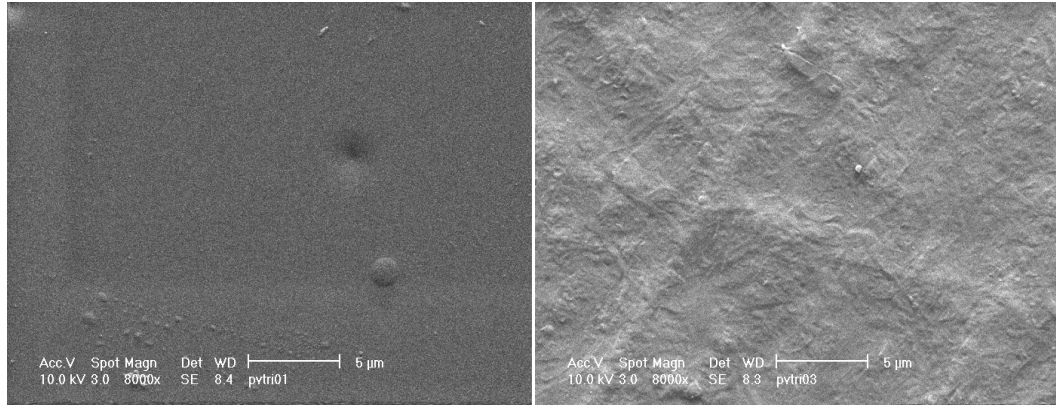
Karışım membranların diğer ısı özellikleri DSC ile belirlendi (Şekil 3.8). PVTri yaklaşık olarak 165 °C de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) göstermesine rağmen, Nafion-PVTri karışım membranlarda 200 °C'ye kadar camsı geçiş sıcaklığı gözlenmedi. Bu durum, PVTri'nin azol yapılarıyla Nafion'un sülfonik asit grupları arasındaki proton değişim reaksiyonlarının olması ile açıklanabilir. Bu iyonik etkileşimler Nafion'un hidrofilik kanallarını dolduran PVTri zincirlerinin segmental hareketliliği kısıtlar.



Şekil 3.7 Nafion-PVTri karışım membranların ve saf PVTri'nin 10 °C/dak hızındaki TG termogramları.

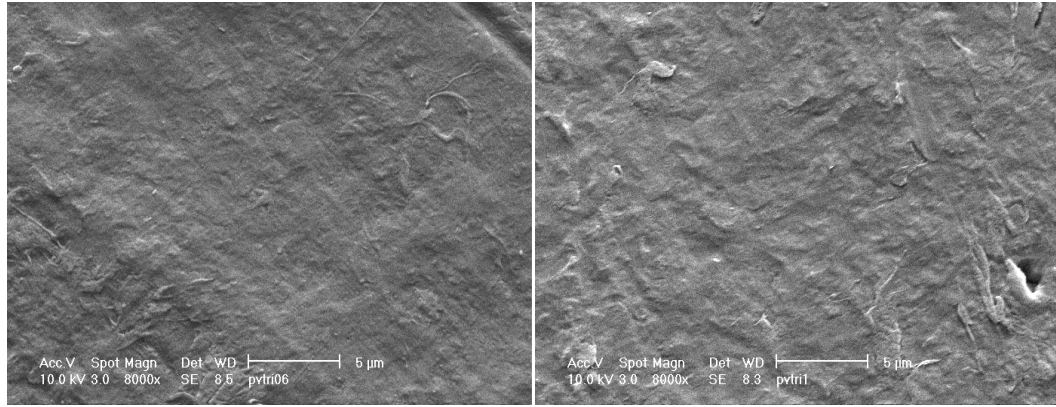


Şekil 3.8 İnert atmosferdeki PVTri, Nafion-P(VTri)₁, Nafion-P(VTri)₃ ve Nafion-P(VTri)₁₁ membranların 10 °C/dak hızındaki DSC eğrileri.



(a)

(b)



(c)

(d)

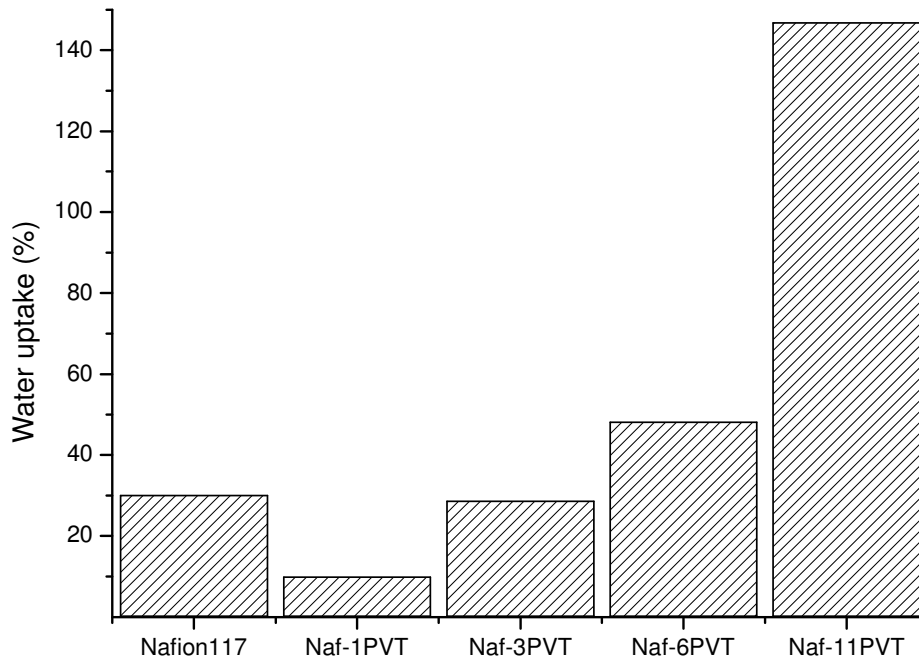
Şekil 3.9 Nafion-P(VTri)₁ (a), Nafion-P(VTri)₃ (b), Nafion-P(VTri)₆ (c) ve Nafion-P(VTri)₁₁ (d) karışım membran yüzeylerinin SEM mikro-grafikleri.

3.3.4 Morfoloji

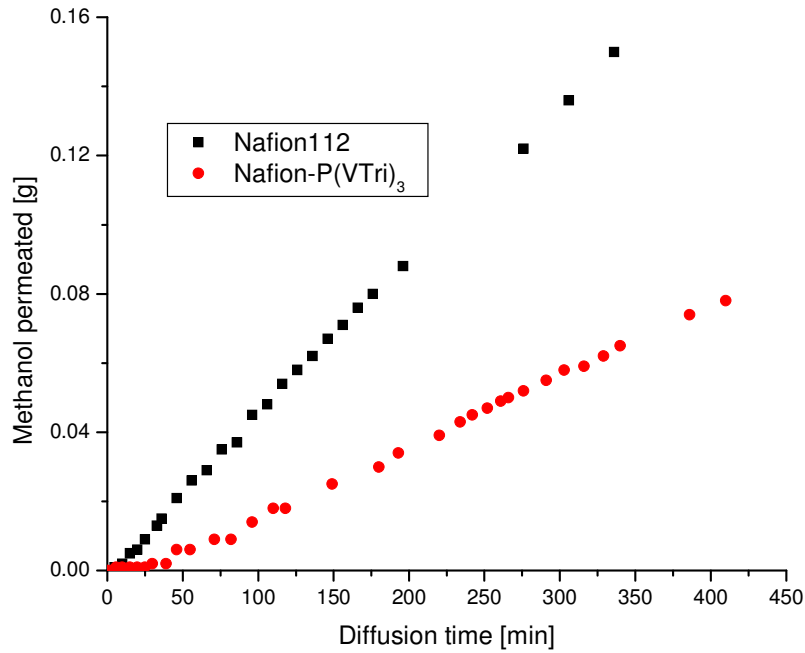
Nafion-PVTri karışım membranların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi (Şekil 3.9). Sülfonik asit ile triazol grupları arasındaki kuvvetli etkileşimlerden dolayı faz ayrımı gözlenmemektedir. Böylece homojen ve saydam filmler elde edilmiştir. Bu sonuç, camsı geçiş sıcaklığının gözlenmediği DSC eğrileriyle de tutarlıdır.

3.3.5 Su Emilimi

Membranların su emilimleri proton iletkenliği, mekanik özellik ve dayanıklılığı etkileyen en önemli unsurlardan birisidir. Nafion-PVTri ve Nafion numunelerinin su emilimleri Şekil 3.10.'da gösterilmiştir. Nafion-P(VTri)₁ ve Nafion-P(VTri)₆ membranların su emilimleri sırasıyla %10 ve %48 hesaplandı. PVTri'nin miktarının başlangıçtaki artışı su emilimini azalttı. Bu durum, triazol ve sülfonik asit gruplarının kompleks oluşturmaya bağlı olarak membranların su ile şişme özelliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir taraftan, PVTri miktarı arttırılmaya devam edilirse su emilimi drastik olarak artar. PVTri suda çözünmediği için Nafion matrisindeki serbest PVTri'ler kolayca suyu çeker ve membranın çözünmesine neden olabilir. Nafion-P(VTri)₁, Nafion-P(VTri)₃ ve Nafion-P(VTri)₆ membranlarında su emilimi ölçümlerinden sonra neredeyse hiç PVTri kaybı gözlenmedi.



Şekil 3.10 Nafion ve karışım membranların su emilimi.



Şekil 3.11 Nafion112 ve Nafion-P(VTri)₃ membranlar boyunca metanol akışı.

3.3.6 Metanol Geçirgenliği

Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) akım yoğunluğunun göreceli düşük olduğu taşınabilir uygulamalar için önemlidir. Ancak yakıt olarak kullanılan metanolün geçirgenliği hala DMYH için çözülme-ye-n bir problemdir. Yüksek metanol konsantrasyonlarda anottan katoda yakıt geçmesi polarizasyon kayıplarına neden olur. Metanol geçirgenlik ölçümleri Gasa et. al.'ün çalışmalarına benzer şekilde laboratuvarımızda yaptığımız 4 ml'lik diyafram difüzyon test hücresi ile ölçüldü (Şekil 3.3) (Gasa et al. 2006; Gasa et al. 2007). Hücre 2 ml metanol ile dolduruldu ve zamana göre ağırlık değişimi metanol geçirgenlik hesaplamaları için kaydedildi (Şekil 3.11). Nafion112 ve Nafion-PVTri karışım membranlar boyunca molar metanol akı (J) Eş 2-1 kullanılarak hesaplandı. Metanol geçirgenliği bilinen Nafion112 referans olarak alındı. Karışım membranların metanol geçirgenliği molar metanol akısı kullanılarak Eş. 2-2 yardımıyla hesaplandı (Gasa et al. 2007).

$$J = (W * l) / (M_w * A * t) \quad (3-1)$$

$$\frac{J_1 l_1}{J_2 l_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (3-2)$$

Burada J = akı, W = ağırlık kaybı (g), l = membran kalınlığı (cm), A = alan (cm²), t =süre (s).

Filmlerin kalınlık değerleri hesaba katılırsa Eş. 2-2’de görüldüğü gibi metanol geçirgenliği molar akı ile doğru orantılıdır. Nafion 112 ve Nafion-P(VTri)₃ membranlar boyunca metanol akı sırayla $2,2 \times 10^{-9}$ molcm⁻²s⁻¹ ve $0,9 \times 10^{-9}$ molcm⁻²s⁻¹ olarak hesaplandı. Açıkça görüldüğü gibi karışım membranların metanol geçirgenliği ticari Nafion112’den en az iki kat daha düşüktür. Sonuçlar literatür ile karşılaştırılabilir seviyededir. (Lin et al. 2008; Lin et al. 2007).

3.3.7 Elektrokimyasal Kararlılık

Şekil 3.12 PVTri’nin azot ile temizlenmiş asetonitril çözeltisi içerisindeki döngüsel voltagramlarını göstermektedir. Numune ölçümleri asetonitril (ASN) çözücüsündeki 0,1 M tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄) tuzu kullanılarak yapıldı. Döngüsel voltametre ölçümleri, platin çalışma elektrodu, Ag/Ag⁺ referans elektrodu ve platin karşıt elektrodu olmak üzere üçlü elektrot yöntemiyle belirlendi. Çözeltide inert bir ortam oluşturmak için azot gazı geçirildi. Taramalar -0,32 ile 1.48 V arasında ve 50 mVs⁻¹ hızında 5×10^{-3} M PVTri çözeltisi kullanılarak yapıldı. Potansiyel aralığında herhangi bir yükseltgenme indirgenme piki görülmemektedir. Bu durum PVTri’nin yakıt hücresi çalışma ortamında elektrokimyasal olarak kararlılık göstermesi anlamına gelmektedir.

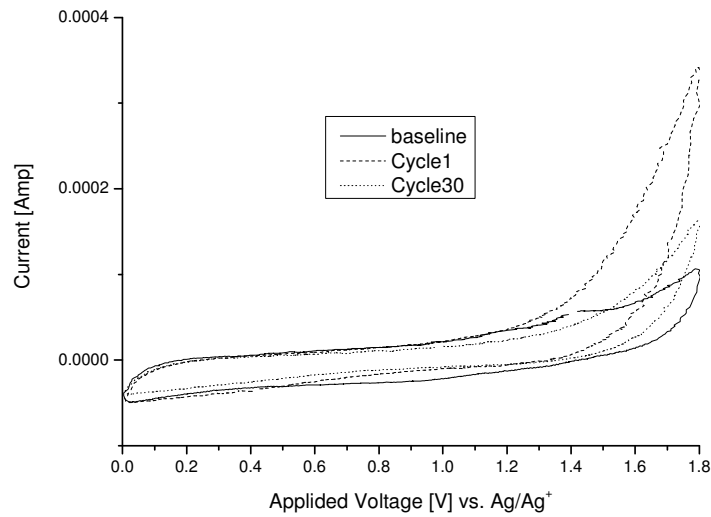
3.3.8 Proton İletkenliği

Numunelerin frekansa bağlı proton iletkenlikleri, AA (alternatif akım) empedans metoduyla 0.1 Hz ve 3 MHz aralığında, değişen sıcaklıklarda ve kuru azot

akışında ölçülmüştür. AA iletkenlikleri ($\sigma_{aa}(\omega)$) eşitlik (3-3) kullanılarak ölçülmüştür:

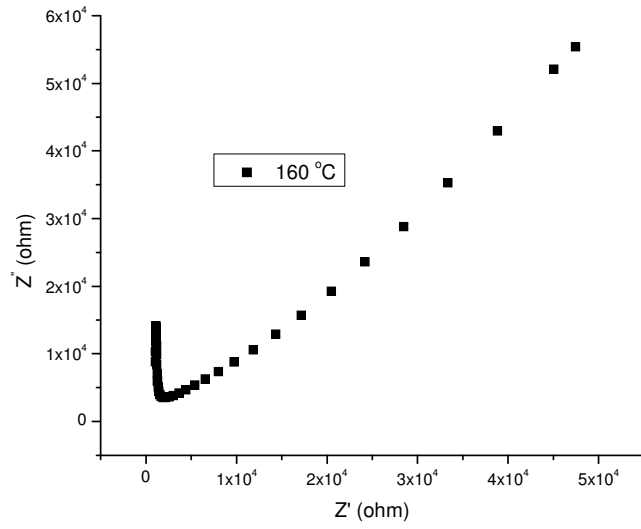
$$\sigma'(\omega) = \sigma_{aa}(\omega) = \epsilon''(\omega) \omega \epsilon_0 \quad (3-3)$$

Burada $\sigma'(\omega)$ iletkenliğin reel kısmıdır, $\omega = 2\pi f$ açısal frekanstır (f: frekans), ϵ_0 vakum dielektrik sabiti ($\epsilon_0 = 8.852 \times 10^{-14}$ F/cm), ve ϵ'' kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmıdır (ϵ^*). Ölçümlerden önce numuneler vakum altında 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Membranların iletkenlikleri AA empedans değerlerinden çıkarılan cole-cole grafikleri kullanılarak hesaplandı. Şekil 3.13a ve 3.13b Nafion-P(VTri)₁ membranının sırasıyla 160 and 220 °C'deki cole-cole grafikleri göstermektedir.

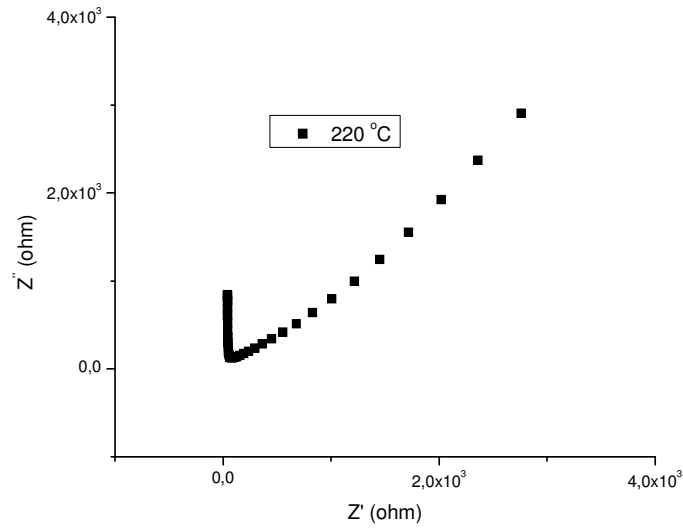


Şekil 3.12 Referansın ve 5×10^{-3} M PVTri numunesinin oda sıcaklığında 0.1 mol dm^{-3} TEABF₄-CH₃CN çözelti içerisindeki döngüsel voltaqramları.

Kuru numunelerin proton iletkenlikleri 20-220 °C aralığında ölçüldü. Frekansa karşı alternatif akım iletkenlik grafiği farklı bölgelerden oluşmaktadır. Bunlar: frekanstan bağımsız iletkenlik platoları, yüksek sıcaklık ($T > 60$ °C) ve düşük frekanstaki blok elektrotların polarizasyonları ve düşük sıcaklık ve yüksek frekans aralığındaki dağılım ve relaksasyon bölgeleridir.



(a)



(b)

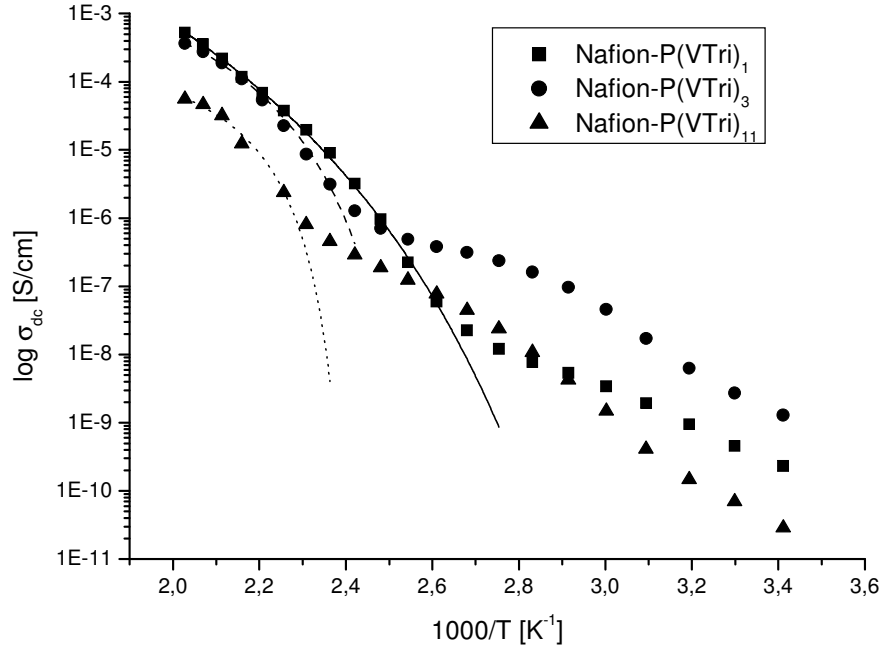
Şekil 3.13 Nafion-P(VTri)₁ membranının 160 °C (a) ve 220 °C’deki (b) Cole-Cole grafikleri.

Numunelerin DC iletkenlikleri (σ_{dc}) alternatif akım iletkenlik eğrilerinin plato bölgelerinin lineer denkleme uydurulmasıyla elde edilmiştir. Membranların sıcaklığa karşı nemsiz proton iletkenlikleri Şekil 3.14’de gösterilmektedir. Kompozit membranların iletkenliği kompozisyona ve sıcaklığa bağlıdır. Nafion-P(VTri)₁

özellikle yüksek sıcaklıkta ($T > 100$ °C) yüksek proton iletkenlik göstermektedir. PVTri miktarı arttırılmaya devam edilirse iletkenlik düşmektedir bunun sebebi Nafion içerisine eklenen PVTri miktarının eşik seviyesine ulaşması ve kompleks oluşturmasından kaynaklandığı söylenebilir. DA iletkenlikleri kullanılarak Vogel-Tamman-Fulcher (VTF, Eş. 3-4) değerleri hesaplanabilir.

$$\log \sigma = \log \sigma_o - E_v/[k(T-T_o)] \quad (3-4)$$

Burada; σ_o sonsuz sıcaklıktaki iletkenlik, E_v Vogel aktivasyon enerjisi ve T_o Vogel sıcaklığıdır (Çizelge 3.2).



Şekil 3.14 Nafion-PVTri karışım elektrolit membranların tamamen nemsiz ortamda sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiği.

Perflorosülfonik asit bazlı membranların nemsiz durumda herhangi bir proton iletkenliği yoktur. Ancak membranın nemlendirilmesi durumunda iletkenlik olur ve proton iletkenlik nemlendirme oranına paralel olarak artar. Bunun nedeni

nemlendirme esnasında membran mikroskobik yapısında hidrofilik ve hidrofobik bölümlere ayrılarak protonların hidrofilik kanallar aracılığıyla suyun dinamik hareketi ile iletilmesidir. Nem oranı %100 olan membranın proton iletkenliği 10^{-1} S/cm seviyelerine çıkabilmektedir (Gardner and Anantaraman 1998). Ancak iletkenlik 100 °C üzerinde nem kaybından dolayı hızlı bir şekilde düşer. Perflorosülfonik asit membranların yüksek sıcaklıkta iletkenlik sağlayabilmeleri için birçok çalışma yapılmıştır (Rikukawa and Sanui 2000). Temel yaklaşımlardan birisi su yerine proton çözücüler kullanarak nemsiz ortamda iletkenliği gerçekleştirmektir. Bu bağlamda Nafion117, triazol, amino triazol, tetrazol, imidazol ve imidazol-imidazolyum tuz çözeltileriyle şişirildi (Sen et al. 2008; Sun et al. 2001). Bu membranların nemsiz ortamda proton iletkenliği 10^{-3} S/cm seviyelerinde ölçüldü.

Su içermeyen polimer sistemlerinde proton iletkenliği, proton alıp verebilen yapılar aracılığıyla gerçekleşir. İmidazol ve pirazol gibi heterosiklik yapılar bu bakımdan gelecek vaat eden proton çözücülerdendir. Bu yapılardaki azot grupları asidik polimerlere dop edildiğinde güçlü proton alıcı özelliği gösterirler ve proton bu yapıları üzerinden taşınır (Kreuer et al. 1998). Ayrıca 1H-1,2,4-Triazol (Tri), 3-amino-1,2,4-triazol (ATri) ve 5-aminotetrazol (ATet) daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan pirazol ve imidazol göre daha yüksek sıcaklıklarda eridiği için yakıt hücresi membranlarda kullanılabilecek potansiyel proton çözücülerdir. Nafion-Tri, Nafion-ATri and Nafion-ATet kompozit membranlar, Nafion'un hidrofilik kanallarına heterosiklik yapıların doplanmasıyla elde edildi. Maksimum azol içeren Nafion-ATet, Nafion-Tri, and Nafion-ATri membranların nemsiz ortamda 180 °C sıcaklıktaki proton iletkenlikleri sırasıyla 1.6×10^{-4} S/cm, 7.7×10^{-4} S/cm and 1.1×10^{-3} S/cm olarak ölçüldü (Sen et al. 2008).

Daha önceki çalışmalarda polimer-polimer sistemleri üzerine yapılan çalışmalar kapsamında Nafion/PBI karışım membranları üretilmiştir (Ainla and Brandell 2007; Wycisk et al. 2006). Bu membran sistemlerinin iletkenlikleri su ve PBI içeriğine bağlı olduğu görülmüştür. Ayrıca metanol geçirgenliği ve iletkenlik değerleri Nafion'a göre iyileştirilmiştir.

Membran	Maks. İletkenlik (S/cm)	Log σ_0	T _o (K)	E _v (eV)
Nafion- P(VTri) ₁	5.3 x10 ⁻⁴ at 220 °C	0.58	276	0.166
Nafion- P(VTri) ₃	3.6 x10 ⁻⁴ at 220 °C	-1.78	368	0.041
Nafion- P(VTri) ₁₁	3.6 x10 ⁻⁵ at 220 °C	-3.21	406	0.018

Çizelge 3.2 Karışım membranların maksimum nemsiz proton iletkenlikleri ve VTF parametreleri.

Nafion-P(VTri)_n sistemlerin proton iletkenlikleri tamamen nemsiz ortamda ölçüldü. Nafion-P(VTri)₁ membranının 220 °C’de tamamen nemsiz ortamda iletkenliği 5.3x10⁻⁴ Scm⁻¹ olarak ölçüldü. Daha önce yapılan Nafion/PBI sistemlerine benzer olarak PVTri miktarı arttıkça iletkenlik düştü (Wycisk et al. 2006). Polimer karışımlarda proton iletkenlik dinamik hidrojen bağı ağı oluşturabilen triazol yapıları üzerinden sağlanır. Ayrıca % 50 nemli ortamda iletkenlik 10⁻³ Scm⁻¹ seviyelerini aşmaktadır. Bu sonuçlar Nafion-PVTri sisteminin yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde uygulanabilirliğini göstermektedir.

3.4 Sonuçlar

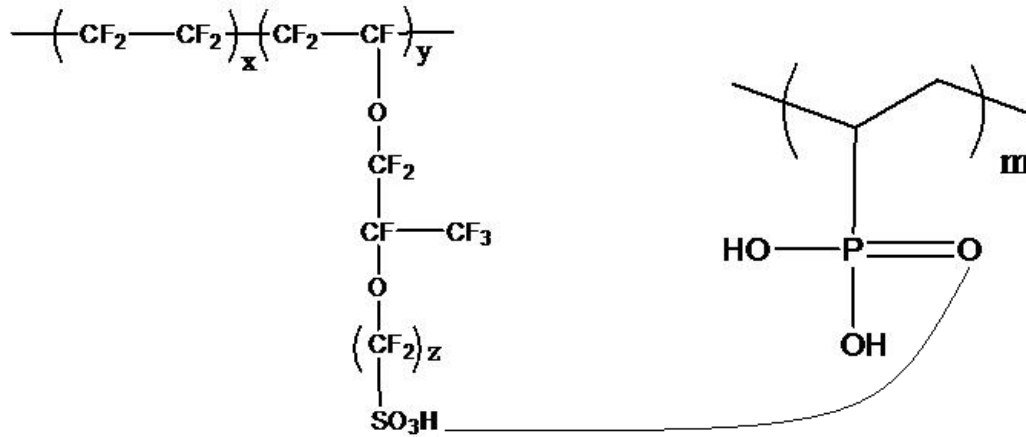
Bu çalışmada poli(vinil-1,2,4-triazol) serbest radikal polimerizasyonu %85 verim ile sentezlendi. Polimerin yapı analizi FT-IR ve ¹³C CP-MAS NMR spektroskopisi ile yapıldı. Karışım membranlar PVTri’nin Nafion matrisi içerisine kontrollü eklenmesini sağlayabilen çözelti dökme yöntemiyle elde edildi. Karışım membranlar yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip oldukları gözlemlendi. DSC çalışmaları membranların 200 °C’ye kadar camsı geçiş sıcaklığının olmadığını gösterdi. FT-IR sonuçlarından polimer zincirindeki triazol halkalarının asit gruplarından gelen protonlarla kısmi protone olmalarıyla birlikte hidrojen bağı ağının oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM sonuçları kompozisyona bağlı olmaksızın homojen filmler elde edildiğini kanıtlamaktadır. Su emilimi deneylerinden PVTri’nin Nafion ile kompleks oluşturduğunu ve böylece karışım membranların Nafion112’ye göre daha az su çektiğini göstermektedir. Metanol geçirgenlik deneylerine göre nemsiz karışım membranların Nafion112’ye göre daha düşük metanol geçirgenliğe sahip oldukları gözlemlendi. Döngüsel voltametre çalışmalarından Nafion-PVTri sistemlerinin

yakıt hücresi çalışma ortamında elektrokimyasal olarak kararlı olduğu sonucuna varıldı. Nafion-P(VTri)₁ membranının 220 °C’de tamamen nemsiz ortamda iletkenliği $5.3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçüldü. Düşük nemli ortamda oda sıcaklığında iletkenliğin nemsiz duruma göre en az 1000 kat arttığı saptandı. Bu sonuçlar azol grupların Nafion’un hidrofilik boşluklarına katılması ile üretilen kararlı membranların yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde uygulanabileceğini göstermektedir.

4 PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN PROTON İLETKEN NAFİON/POLİ(VİNİL FOSFONİK ASİT) KARIŞIM MEMBRANLAR

4.1 Giriş

Sulu ortamdaki iletkenlik dikkate alındığında, fosfonik asitlerin su yerine geçerek iletkenlik görevini üstlenebildikleri göze çarpmaktadır (Bozkurt et al. 1999; Ishikawa et al. 2003; Pu et al. 2005). Fosfonik asit içeren malzemeler amfoteriktir ve nemsiz ortamda da proton transferi oluşturma kapasitesine sahiptirler ve bunun yanında, fosfonik asitle doplanmış PBI membranların PEMYH'ne uygulanması başarıyla gerçekleştirilmiştir (Asensio et al. 2004; Fontanella et al. 1998; He et al. 2005; Savinell et al. 1999; Wang et al. 1996). Fosfonik asit içeren polimerler arasında Poli(vinil fosfonik asit) yüksek proton alış-veriş kapasitesiyle bilinen bir polimerdir (Acar et al. 2009; Sevil and Bozkurt 2004, 2005; Yamada and Honma 2005).



Şekil 4.1 Poli(vinil fosfonik asit) ve Nafion'un kimyasal yapısı ve arasındaki proton iletim mekanizması.

Önceki çalışmalarda PVFA, fosfonik asit grubunun tekrarlanmasıyla oluştuğu için yüksek proton iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür (Bozkurt et al. 2003). Uygulanılabilirlik bakış açısıyla bakıldığında, PVFA'nın Nafion ile karışımı sonucu ısı, mekanik ve kimyasal yönden dayanıklı, ayrıca düşük nemde yüksek proton iletkenliğine sahip polimer elektrolit membranlar hazırlanılabilme imkanının olduğu görülmektedir (Şekil 4.1).

Bu çalışmada homopolimer poli(vinil fosfonik asit), vinil fosfonik asit monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonuyla sentezlendi. PVFA Nafion çözeltisi içerisinde değişik mol oranlarında ($n = [\text{PVFA tekrarlanan monomer}]/[\text{SO}_3\text{H}]$) çözöldü ve çözelti dökme (solution casting) yöntemiyle homojen membranlar üretildi. Sentez, moleküler etkileşimler, yüzey morfolojisi, ısı özellikler ve proton iletkenliği sonuçları tartışıldı ve daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldı.

4.2 Deneysel

4.2.1 Kimyasallar

Nafion115, Nafion117 ve Nafion çözeltisi (%15) IonPower firmasından temin edildi. Vinilfosfonik asit (>%95, Fluka) ve DMF (>%99, Fluka) kullanılmıştır.

4.2.2 Membran Üretimi

Poli(vinil fosfonik asit), vinil fosfonik asit monomerinin serbest radikalik yöntemle polimerleştirilmesiyle sentezlenmiştir (Bingol et al. 2006; Sevil and Bozkurt 2004).

PVFA farklı mol oranlarında DMF içerisinde çözöldü ve daha sonra Nafion (%15) çözeltisi ile karıştırıldı. Yeni çözelti 1 saat boyunca homojenliği sağlamak için karıştırıldı. Daha sonra çözeltiler teflon tabakalar üzerine yayılarak (solution casting) çözelti içerisindeki su ve alkol 40 °C'de yavaşça buharlaştırıldı. Son aşamada membranlar 80 °C'de vakum altında en az 24 saat kurutuldu. Numuneler; Nafion-

$P(VFA)_n$ şeklinde ifade edildi. Burada “ n ” PVFA’daki fosfonik asidin sülfonik asit gruplarına mol oranını göstermektedir. Film kalınlıkları 100 ila 250 μm arasında ölçüldü.

4.2.3 Karakterizasyonlar

Nafion-PVFA karışım membranların Fourier-Transform IR spektrumları, Bruker Alpha Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrometresi ile $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, ATR (azaltılmış toplam yansıma) modülü kullanılarak incelenmiştir.

Membranların ısıl dayanırlıkları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak Mettler-Toledo TG-50 ile belirlenmiştir. Numunelerin oda sıcaklığından $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtılması ile analiz gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümleri PerkinElmer Mettler-Toledo DSC 30 kullanılarak argon altında oda sıcaklığından $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızda ısıtılarak yapılmıştır. Membranların camsı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma eğrileriyle saptanmıştır.

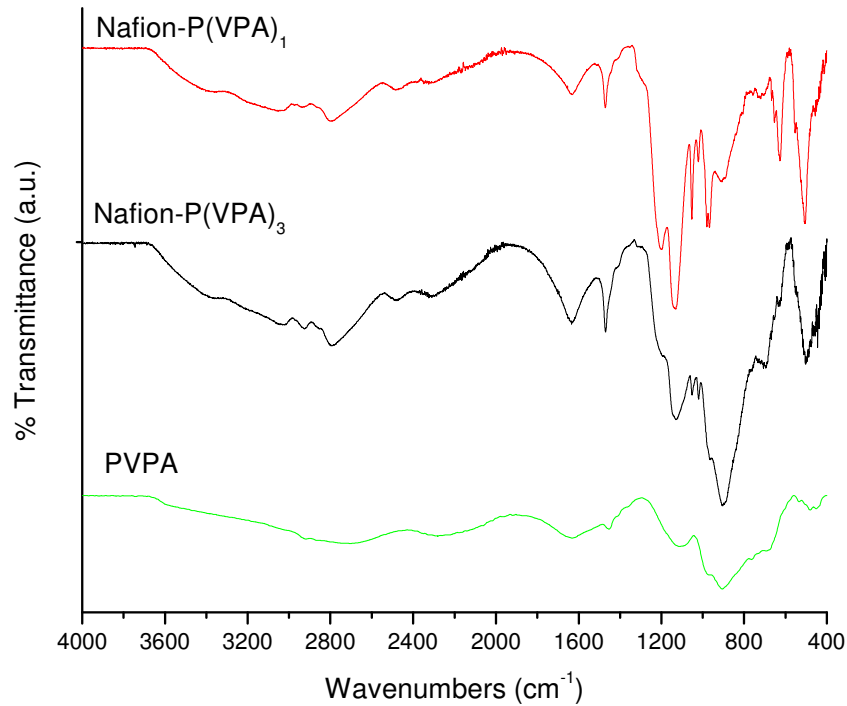
Polimer filmlerin morfolojileri Philips XL30S-FEG taramalı elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir. Numuneler elektron ışını altında yükle yüklenmemeleri için altın tabakası ile 150 saniye boyunca kaplanmıştır.

Membranların proton iletkenlik ölçümleri, -100 ve $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ arası sıcaklıklarda azot gazı ortamında ölçüm yapabilen Novocontrol Empedans Analizörü kullanılarak, Novocontrol Cryosystem'le kontrol edilen sıcaklıkta, 0.1 Hz ve 3 MHz frekans aralığında yapılmıştır. Membranlar iki bloke edici platin elektrodu arasına yerleştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri tamamen nemsiz ortamda $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik aralıklarla $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yapılmıştır.

4.3 Bulgular ve Tartışma

4.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri

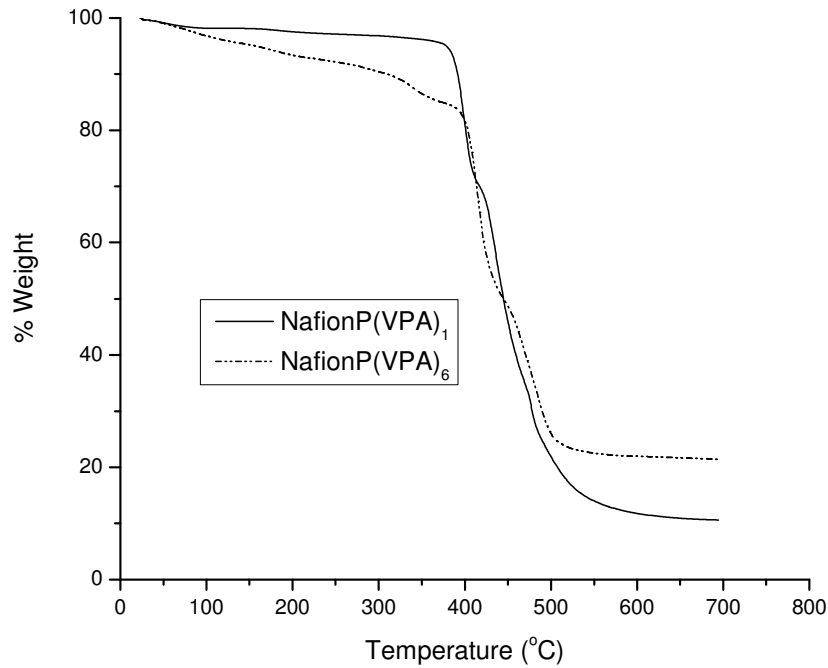
Nafion-PVFA karışım membranların moleküler yapıları FT-IR spektroskopi ile karakterize edildi. Homopolimer PVFA ve karışım membranlara ait FT-IR spektrumu Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Karakteristik Nafion pikleri Şekil 4.2’de gösterildiği gibi 1365 cm^{-1} (SO_3H), 1056 cm^{-1} (SO_3^-) ve 1140 cm^{-1} ’de (C-F) oluşmaktadır (Bernson and Lindgren 1993; Kim et al. 2007). Karışım yapıldıktan sonra 3500 ve 2000 cm^{-1} arasında hidrojen bağı açısından kaynaklanan geniş bir pik görülmektedir. Yüksek PVFA konsantrasyonlarda P-(O-H) geriniminden gelen 908 cm^{-1} ’deki pikteki artış, P=O fonksiyonel grubun protonlanmasından kaynaklanır.



Şekil 4.2 Nafion-PVFA karışım membranlar ve saf PVFA’nın FT-IR spektrumu.

4.3.2 Isıl Analiz

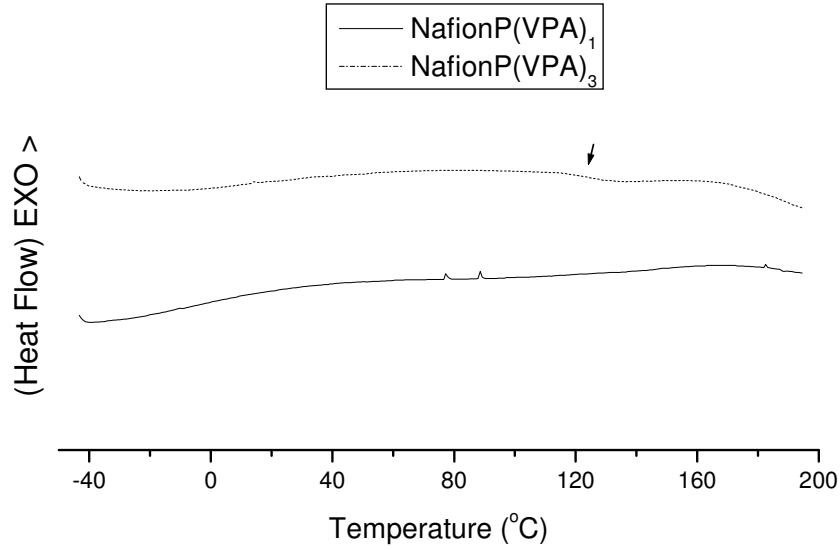
Şekil 4.3 Nafion-PVFA karışım membranların TGA sonuçlarını göstermektedir. Nafion filmlere PVFA eklenmesi membranların ısıl kararlılıklarının artmasını sağladı. Şekilde de açıkça görüldüğü gibi Nafion-P(VPA)_n karışım membranlar 400 °C üzerinde bozunmaktadırlar. Bu sıcaklığa kadar olan ağırlık değişimi PVFA miktarının artmasıyla artar. Bunun nedeni fosfonik asit gruplarının yoğunlaşması ve su açığa çıkmasıdır.



Şekil 4.3 Nafion-PVFA karışım membranların 10 °C/dak hızındaki TG termogramları.

Karışım membranların diğer ısıl özellikleri DSC ile belirlendi (Şekil 4.4). PVFA yaklaşık olarak -23 °C de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) göstermesine rağmen, Nafion-PVFA karışım membranlarda 200 °C'ye kadar camsı geçiş sıcaklığı gözlenmedi (Celik et al. 2008a). Bu durum, PVFA'nın azol yapılarıyla Nafion'un sülfonik asit grupları arasındaki proton değişim reaksiyonlarının olması ile

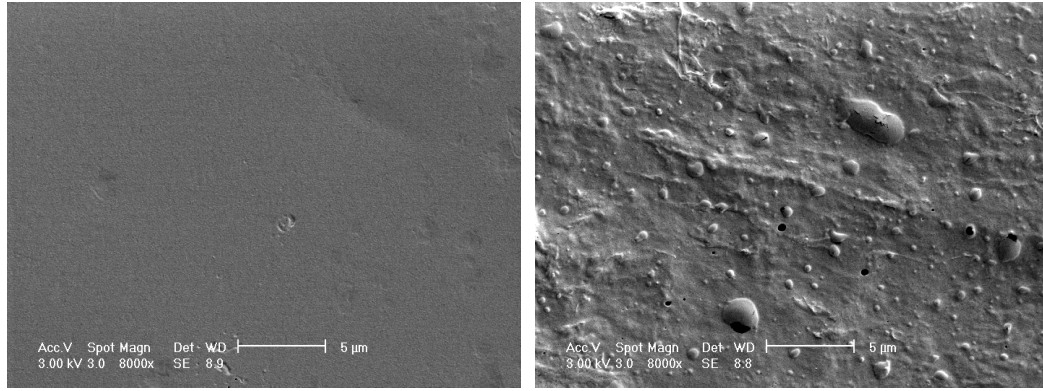
açıklanabilir. Bu iyonik etkileşimler Nafion'un hidrofilik kanallarını dolduran PVFA zincirlerinin segmental hareketliliği kısıtlar.



Şekil 4.4 İnert atmosferdeki Nafion-P(VFA)₁ ve Nafion-P(VFA)₃ membranların 10 °C/dak hızındaki DSC eğrileri.

4.3.3 Morfoloji

Nafion-PVFA karışım membranların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi (Şekil 4.5). Nafionun sülfonik asit grupları ile PVFA'nın fosfonik asit grupları arasındaki kuvvetli etkileşimlerden dolayı faz ayrımı gözlenmemektedir. Böylece homojen filmler elde edilmiştir. Bu sonuç, iki farklı camsı geçiş sıcaklığının gözlenmediği DSC eğrileriyle de tutarlıdır.



(a)

(b)

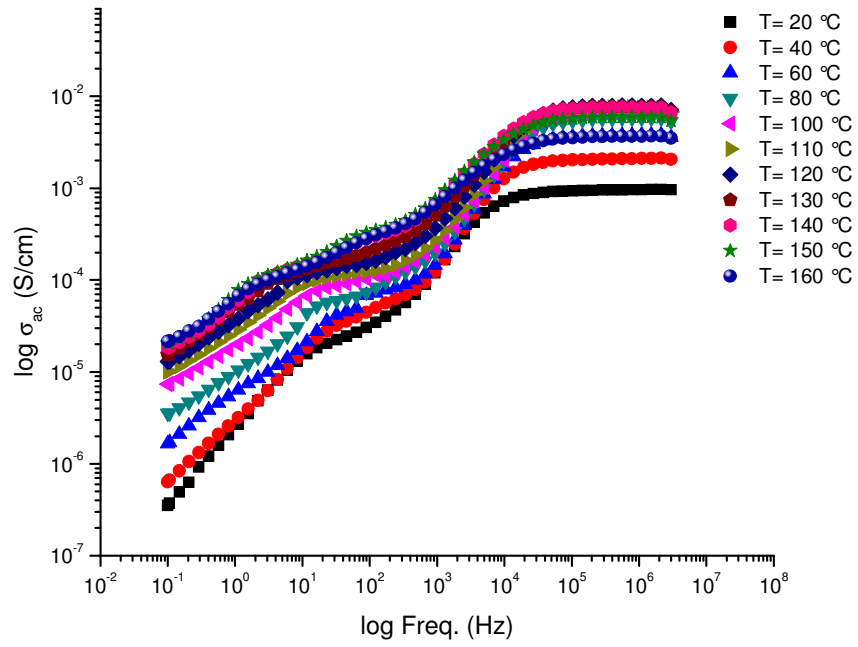
Şekil 4.5 Nafion-P(VFA)₁ ve Nafion-P(VFA)₃ karışım membran yüzeylerinin SEM mikrografikleri.

4.3.4 Proton İletkenliği

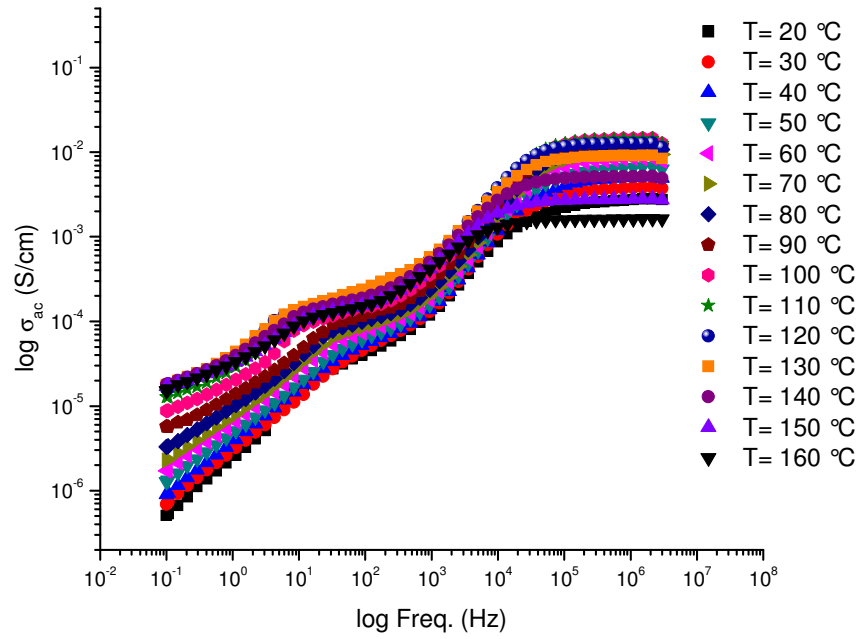
Numunelerin frekansa bağlı proton iletkenlikleri, AA (alternatif akım) empedans metoduyla 0.1 Hz ve 3 MHz aralığında, değişen sıcaklıklarda ve kuru azot akışında ölçülmüştür. AA iletkenlikleri ($\sigma_{aa}(\omega)$) eşitlik (4-1) kullanılarak ölçülmüştür:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{aa}(\omega) = \epsilon''(\omega) \omega \epsilon_0 \quad (4-1)$$

Burada $\sigma'(\omega)$ iletkenliğin reel kısmıdır, $\omega = 2\pi f$ açısal frekanstır (f: frekans), ϵ_0 vakum dielektrik sabiti ($\epsilon_0 = 8.852 \times 10^{-14}$ F/cm), ve ϵ'' kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmıdır (ϵ^*). Ölçümlerden önce numuneler vakum altında 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur. % 50 nemli ortamda Nafion-P(VFA)₁ ve Nafion-P(VFA)₃ membranların frekansa karşı alternatif akım iletkenlikleri (σ_{ac}), farklı sıcaklıklarda sırasıyla Şekil 4.6a ve 4.6b'de verilmiştir. Kuru numunelerin proton iletkenlikleri 20-160 °C aralığında ölçüldü.



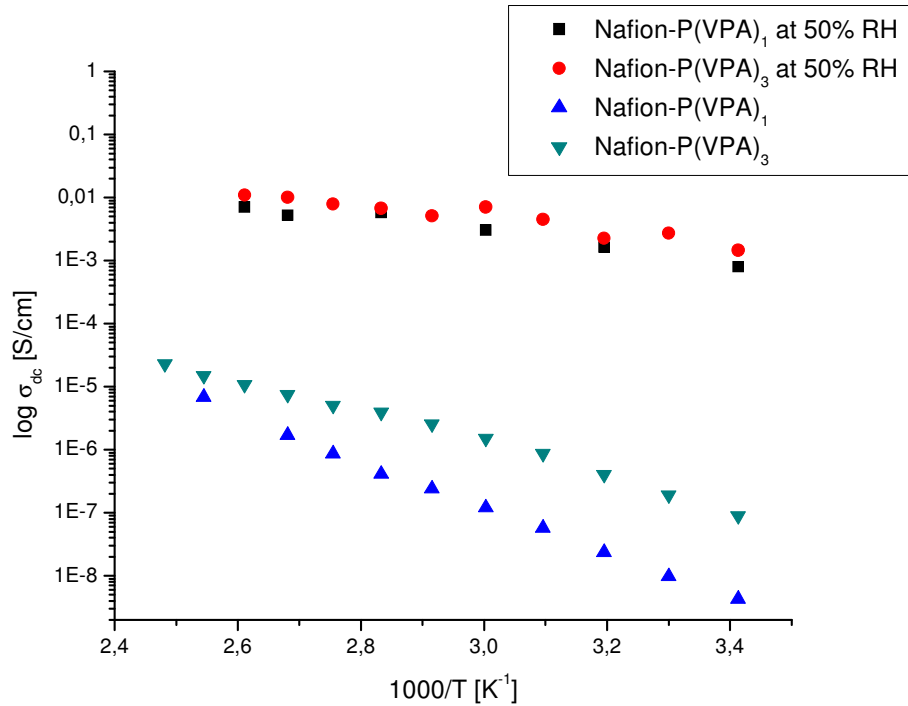
(a)



(b)

Şekil 4.6 Nafion-P(VFA)₁ (a) ve Nafion-P(VFA)₃ (b) membranın alternatif akım iletkenliğinin frekansa ve sıcaklıkla değişimi.

Frekansa karşı alternatif akım iletkenlik grafiği farklı bölgelerden oluşmaktadır. Bunlar: frekanstan bağımsız iletkenlik platoları, yüksek sıcaklık ($T > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve düşük frekanstaki blok elektrotların polarizasyonları ve düşük sıcaklık ve yüksek frekans aralığındaki dağılım ve relaksasyon bölgeleridir. Numunelerin DC iletkenlikleri (σ_{dc}) alternatif akım iletkenlik eğrilerinin plato bölgelerinin lineer denkleme uydurulmasıyla elde edilmiştir. Membranların sıcaklığa karşı nemsiz ve düşük nemde proton iletkenlikleri Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Karışım membranların iletkenliği kompozisyona, sıcaklığa nem miktarına bağlıdır. Proton iletkenliği sıcaklığın artmasıyla artar. Nafion-P(VFA)₃ numunesinin iletkenliği Nafion-P(VFA)₁’den daha yüksektir. Tamamen nemsiz durumda membranların iletkenlikleri 10^{-5} S/cm seviyesini aşmaktadır. Ancak düşük nemli ortamda bile iletkenlik hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin (1:3) kompozisyondaki membranın iletkenliği $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de 1.1×10^{-2} S/cm olarak ölçüldü.



Şekil 4.7 Nafion-PVFA karışım elektrolit membranların tamamen nemsiz ve düşük nemli ortamda sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiği.

Perflorosülfonik asit bazlı membranların nemsiz durumda herhangi bir proton iletkenliği yoktur. Ancak membranın nemlendirilmesi durumunda iletkenlik olur ve proton iletkenlik nemlendirme oranına paralel olarak artar. Bunun nedeni nemlendirme esnasında membran mikroskobik yapısında hidrofilik ve hidrofobik bölümlere ayrılarak protonların hidrofilik kanallar aracılığıyla suyun dinamik hareketi ile iletilmesidir. Nem oranı %100 olan membranın proton iletkenliği 10^{-1} S/cm seviyelerine çıkabilmektedir (Gardner and Anantaraman 1998). Ancak iletkenlik 100°C üzerinde nem kaybından dolayı hızlı bir şekilde düşer. Perflorosülfonik asit membranların yüksek sıcaklıkta iletkenlik sağlayabilmeleri için birçok çalışma yapılmıştır (Rikukawa and Sanui 2000). Daha önceki bir çalışmada Nafion radiation graft yöntemi kullanılarak vinil fosfonik ile modifiye edilmiş ve iletkenlik nemli ortamda 10^{-3} S/cm ölçülmüştür (Florjanczyk et al. 2001).

Bu polimer karışım sistemlerinde proton iletkenliği dinamik hidrojen bağı ağı kurabilen fosfonik/sülfonik asit grupları üzerinden sağlanır. Düşük nemde proton iletkenliği oda sıcaklığında 3×10^{-3} S/cm ölçüldü ve 110°C 'de 10^{-2} S/cm seviyesini aştı (BN= % 50). Nafion-PVFA karışım membranları yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde uygulanabilirliğini göstermektedir.

4.4 Sonuçlar

Bu çalışmada poli(vinil fosfonik asit) serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Karışım membranlar PVFA'nın Nafion matrisi içerisine kontrollü eklenmesini sağlayabilen çözelti dökme yöntemiyle elde edildi. Karışım membranlar yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip oldukları gözlemlendi. Membranların ısı kararlılığı yakıt hücresi çalışma ortamı için uygundur ve 400°C üzerinde bozunurlar. DSC çalışmaları membranların homojenliğinin sağlandığını gösterdi. FT-IR sonuçlarından hidrojen bağı ağının oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM sonuçları kompozisyona bağlı olmaksızın homojen filmler elde edildiğini kanıtlamaktadır. Tamamen nemsiz durumda membranların iletkenlikleri 10^{-5} S/cm seviyesini aşmaktadır. Ancak düşük nemli ortamda bile iletkenlik hızlı bir şekilde artmaktadır. % 50 nemli ortamda oda sıcaklığında iletkenliğin nemsiz duruma göre en az 10000 kat fazla olduğu saptandı. Bu sonuçlar PVFA'nın Nafion'un hidrofilik boşluklarına

katılması ile üretilen kararlı membranların yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde uygulanabileceğini göstermektedir.

GENEL SONUÇ

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücresinin kalbi proton iletken polimer membrandır. Genellikle perflorokarbon sülfonik asit (PFSA) polimerler PEM yakıt hücrelerinde kullanılır. Perflorokarbon sülfonik asit bazlı membranların nemsiz durumda herhangi bir proton iletkenliği yoktur ve buna bağlı olarak çalışma sıcaklığı 100 °C'nin altındadır. PEM yakıt hücreleri için yüksek sıcaklıkta kararlı olan ve yüksek proton iletkenlik sağlayabilen polimer elektrolit membranlara ihtiyaç duyulmaktadır. Yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklıkta (100-200 °C) çalışmasının elektrot reaksiyonlarının kinetiğinin artması, CO zehirlenmesine karşı toleransın artırılması, nemlendirme ve ısı yönetimi problemlerinin ortadan kalkması gibi pek çok avantajı vardır. Bu tezin amacı yüksek sıcaklık ve düşük nemde yüksek proton iletkenliği olan, ısıl ve kimyasal olarak kararlı polimer elektrolit membranlar geliştirmektir. Üç farklı asit-baz polimer karışım membran üretildi.

İlk olarak Nafion, ısıl olarak kararlı ve erime noktası yüksek olan farklı proton çözücülerle (1H-1,2,4-triazol, 3-amino-1,2,4-triazol ve 5-aminotetrazol) şişirildi. Nafion, film ve çözelti olmak üzere iki ayrı formda kullanıldı. Kompozit membranların yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip oldukları gözlemlendi. DSC çalışmaları membranların 200 °C'ye kadar camsı geçiş sıcaklığının olmadığını gösterdi. FT-IR sonuçlarından triazol ve aminotriazol halkalarının asit gruplarından gelen protonlarla kısmi protone olmalarıyla birlikte hidrojen bağı ağının oluştuğu anlaşılmaktadır. Metanol geçirgenlik deneylerine göre nemsiz kompozit membranlar Nafion112'ye göre daha düşük metanol geçirgenliğe sahip oldukları gösterilmiştir. Tamamen nemsiz halde Nafion-ATri sisteminin 180 °C'deki iletkenliği 10^{-3} S/cm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar azol grupların Nafion'un hidrofilik boşluklarına katılması ile üretilen membranların yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde uygulanabileceğini göstermektedir.

İkinci çalışmada homopolimer poli(1-vinil-1,2,4-triazol), 1-vinil-1,2,4-triazol monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonuyla sentezlendi. Polimer karışım membranlar, Nafion'un film veya çözelti olarak kullanılmasıyla iki farklı yöntemle üretildi. Karışım membranlar yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip

oldukları gözlemlendi. DSC çalışmaları membranların 200 °C'ye kadar camsı geçiş sıcaklığının olmadığını gösterdi. FT-IR sonuçlarından polimer zincirindeki triazol halkalarının asit gruplarından gelen protonlarla kısmi protone olmalarıyla birlikte hidrojen bağı ağının oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM sonuçları kompozisyona bağlı olmaksızın homojen filmler elde edildiğini kanıtlamaktadır. Su emilimi deneylerinden PVTri'nin Nafion ile kompleks oluşturduğunu ve böylece karışım membranların Nafion112'ye göre daha az su çektiğini göstermektedir. Metanol geçirgenlik deneylerine göre nemsiz karışım membranların Nafion112'ye göre daha düşük metanol geçirgenliğe sahip oldukları gözlemlendi. Döngüsel voltametre çalışmalarından Nafion-PVTri sistemlerinin yakıt hücresi çalışma ortamında elektrokimyasal olarak kararlı olduğu sonucuna varıldı. Nafion-P(VTri)₁ membranının 220 °C'de tamamen nemsiz ortamda iletkenliği $5.3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçüldü. Düşük nemli ortamda oda sıcaklığında iletkenliğin nemsiz duruma göre en az 1000 kat arttığı saptandı.

Son olarak homopolimer poli(vinil fosfonik asit) (PVFA), vinil fosfonik asit monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonuyla sentezlendi. PVFA Nafion çözeltisi içerisinde değişik mol oranlarında çözöldü ve çözelti dökme yöntemiyle homojen membranlar üretildi. Karışım membranlar yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip oldukları gözlemlendi. Membranların ısı kararlılığı yakıt hücresi çalışma ortamı için uygundur ve 400 °C üzerinde bozunmaktadır. DSC çalışmaları membranların homojenliğinin sağlandığını gösterdi. FT-IR sonuçlarından hidrojen bağı ağının oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM sonuçları kompozisyona bağlı olmaksızın homojen filmler elde edildiğini kanıtlamaktadır. Tamamen nemsiz durumda membranların iletkenlikleri 10^{-5} S/cm seviyesini aşmaktadır. Ancak düşük nemli ortamda bile iletkenlik hızlı bir şekilde artmaktadır. % 50 nemli ortamda oda sıcaklığında iletkenliğin nemsiz duruma göre en az 10000 kat fazla olduğu saptandı.

Bu sonuçlar, azol yapıların, azol yapılar içeren polimerlerin ve fosfonik asit içeren polimerlerin Nafion'un hidrofilik boşluklarına katılması ile üretilen kararlı membranların yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde uygulanabileceğini göstermektedir. Sonraki çalışmalarda üretilen membranların yakıt hücrelerine uygulanması ve dayanıklılık testleri araştırılacaktır.

KAYNAKLAR

1. Acar, O., Sen, U., Bozkurt, A., and Ata, A. 2009. Proton conducting membranes based on Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)-Poly(vinylphosphonic acid) blends for fuel cells. *Int J Hydrogen Energ* 34(6): 2724-2730. doi:DOI 10.1016/j.ijhydene.2009.01.073.
2. Ainla, A., and Brandell, D. 2007. Nafion (R)-polybenzimidazole (PBI) composite membranes for DMFC applications. *Solid State Ionics* 178(7-10): 581-585. doi:DOI 10.1016/j.ssi.2007.01.014.
3. Allen, P.G., Conradson, S.D., Wilson, M.S., Gottesfeld, S., Raistrick, I.D., Valerio, J., and Lovato, M. 1994. In-Situ Structural Characterization of a Platinum Electrocatalyst by Dispersive-X-Ray Absorption-Spectroscopy. *Electrochim Acta* 39(16): 2415-2418.
4. Asensio, J.A., Borros, S., and Gomez-Romero, P. 2004. Proton-conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and phosphoric acid prepared by direct acid casting. *J Membrane Sci* 241(1): 89-93. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2004.03.044.
5. Barbir, F. 2005. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. Elsevier Academic Press.
6. Bernson, A., and Lindgren, J. 1993. Ion Aggregation and Morphology for Poly(Ethylene Oxide)-Based Polymer Electrolytes Containing Rare-Earth-Metal Salts. *Solid State Ionics* 60(1-3): 31-36.

7. Bingol, B., Meyer, W.H., Wagner, M., and Wegner, G. 2006. Synthesis, microstructure, and acidity of poly (vinylphosphonic acid). *Macromol Rapid Comm* 27(20): 1719-1724. doi:DOI 10.1002/marc.200600513.
8. Bozkurt, A., Ise, M., Kreuer, K.D., Meyer, W.H., and Wegner, G. 1999. Proton-conducting polymer electrolytes based on phosphoric acid. *Solid State Ionics* 125(1-4): 225-233.
9. Bozkurt, A., and Karadedeli, B. 2007. Copolymers of 4(5)-vinylimidazole and ethyleneglycol methacrylate phosphate: Synthesis and proton conductivity properties. *React Funct Polym* 67(4): 348-354. doi:DOI 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.01.010.
10. Bozkurt, A., and Meyer, W.H. 2001a. Proton-conducting poly(vinylpyrrolidon)-polyphosphoric acid blends. *J Polym Sci Pol Phys* 39(17): 1987-1994.
11. Bozkurt, A., and Meyer, W.H. 2001b. Proton conducting blends of poly(4-vinylimidazole) with phosphoric acid. *Solid State Ionics* 138(3-4): 259-265.
12. Bozkurt, A., Meyer, W.H., Gutmann, J., and Wegner, G. 2003. Proton conducting copolymers on the basis of vinylphosphonic acid and 4-vinylimidazole. *Solid State Ionics* 164(3-4): 169-176. doi:DOI 10.1016/j.ssi.2003.09.005.
13. Brandon, N.P., Skinner, S., and Steele, B.C.H. 2003. Recent advances in materials for fuel cells. *Annu Rev Mater Res* 33: 183-213. doi:DOI 10.1146/annurev.matsci.33.022802.094122.

14. Celik, S.U., Akbey, U., Graf, R., Bozkurt, A., and Spiess, H.W. 2008a. Anhydrous proton-conducting properties of triazole-phosphonic acid copolymers: a combined study with MAS NMR. *Phys Chem Chem Phys* 10(39): 6058-6066. doi:10.1039/B807659f.
15. Celik, S.U., Aslan, A., and Bozkurt, A. 2008b. Phosphoric acid-doped poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) as water-free proton conducting polymer electrolytes. *Solid State Ionics* 179(19-20): 683-688. doi:10.1016/j.ssi.2008.04.033.
16. Cho, K.Y., Eom, J.Y., Jung, H.Y., Choi, N.S., Lee, Y.M., Park, J.K., Choi, J.H., Park, K.W., and Sung, Y.E. 2004a. Characteristics of PVdF copolymer/Nafion blend membrane for direct methanol fuel cell (DMFC). *Electrochim Acta* 50(2-3): 583-588. doi:10.1016/j.electacta.2004.03.063.
17. Cho, K.Y., Jung, H.Y., Shin, S.S., Choi, N.S., Sung, S.J., Park, J.K., Choi, J.H., Park, K.W., and Sung, Y.E. 2004b. Proton conducting semi-IPN based on Nafion and crosslinked poly(AMPS) for direct methanol fuel cell. *Electrochim Acta* 50(2-3): 589-593. doi:10.1016/j.electacta.2004.03.062.
18. Chu, D., Gervasio, D., Razaq, M., and Yeager, E.B. 1990. Infrared Reflectance Absorption-Spectroscopy (IRAS) - Study of the Thermal-Stability of Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers on Pt. *J Appl Electrochem* 20(1): 157-162.
19. Colpan, C.O., Dincer, I., and Hamdullahpur, F. 2008. Portable fuel cells - Fundamentals, technologies and applications. *Nato Sci Peace Secur*: 87-101.
20. Dai, H., Guan, R., Li, C.H., and Liu, J.H. 2007. Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane

materials. Solid State Ionics 178(5-6): 339-345. doi:DOI 10.1016/j.ssi.2006.09.013.

21. Davies, D.P., Adcock, P.L., Turpin, M., and Rowen, S.J. 2000. Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells. J Power Sources 86(1-2): 237-242.
22. Depre, L., Ingram, M., Poinsignon, C., and Popall, M. 2000. Proton conducting sulfon/sulfonamide functionalized materials based on inorganic-organic matrices. Electrochim Acta 45(8-9): 1377-1383.
23. Dinh, H.N., Ren, X.M., Garzon, F.H., Zelenay, P., and Gottesfeld, S. 2000. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces. J Electroanal Chem 491(1-2): 222-233.
24. Erdemi, H., and Bozkurt, A. 2004. Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone-co-vinylphosphonic acid) copolymers. Eur Polym J 40(8): 1925-1929. doi:DOI 10.1016/j.eurpolymj.2004.04.001.
25. Florjanczyk, Z., Wielgus-Barry, E., and Poltarzewski, Z. 2001. Radiation-modified Nafion membranes for methanol fuel cells. Solid State Ionics 145(1-4): 119-126.
26. Fontanella, J.J., Wintersgill, M.C., Wainright, J.S., Savinell, R.F., and Litt, M. 1998. High pressure electrical conductivity studies of acid doped polybenzimidazole. Electrochim Acta 43(10-11): 1289-1294.

27. Gardner, C.L., and Anantaraman, A.V. 1998. Studies on ion-exchange membranes. II. Measurement of the anisotropic conductance of Nafion (R). *J Electroanal Chem* 449(1-2): 209-214.
28. Gasa, J.V., Boob, S., Weiss, R.A., and Shaw, M.T. 2006. Proton-exchange membranes composed of slightly sulfonated poly(ether ketone ketone) and highly sulfonated crosslinked polystyrene particles. *J Membrane Sci* 269(1-2): 177-186. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2005.06.033.
29. Gasa, J.V., Weiss, R.A., and Shaw, M.T. 2007. Ionic crosslinking of ionomer polymer electrolyte membranes using barium cations. *J Membrane Sci* 304(1-2): 173-180. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2007.07.031.
30. Gasteiger, H.A., Panels, J.E., and Yan, S.G. 2004. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *J Power Sources* 127(1-2): 162-171. doi:DOI 10.1016/j.jpowsour.2003.09.013.
31. Ghassemi, H., McGrath, J.E., and Zawodzinski, T.A. 2006. Multiblock sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell. *Polymer* 47(11): 4132-4139. doi:DOI 10.1016/j.polymer.2006.02.038.
32. Gunday, S.T., Bozkurt, A., Meyer, W.H., and Wegner, G. 2006. Effects of different acid functional groups on proton conductivity of polymer-1,2,4-triazole blends. *J Polym Sci Pol Phys* 44(23): 3315-3322. doi:Doi 10.1002/Polb.20956.
33. Hamnett, A. 1996. Fuel cells and their development. *Philos T Roy Soc A* 354(1712): 1653-1669.

34. Hasiotis, C., Qingfend, L., Deimede, V., Kallitsis, J.K., Kontoyannis, C.G., and Bjerrum, N.J. 2001. Development and characterization of acid-doped polybenzimidazole/sulfonated polysulfone blend polymer electrolytes for fuel cells. *J Electrochem Soc* 148(5): A513-A519.
35. He, R.H., Li, Q.F., Bach, A., Jensen, J.O., and Bjerrum, N.J. 2006. Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells. *J Membrane Sci* 277(1-2): 38-45. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2005.10.005.
36. He, R.H., Li, Q.F., and Bjerrum, N.J. 2005. Phosphoric acid doped ab-PBI membranes and its applications in high temperature PEMFC. *Chem J Chinese U* 26(12): 2302-2305.
37. He, R.H., Li, Q.F., Xiao, G., and Bjerrum, N.J. 2003. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. *J Membrane Sci* 226(1-2): 169-184. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2003.09.002.
38. Hickner, M.A., Ghassemi, H., Kim, Y.S., Einsla, B.R., and McGrath, J.E. 2004. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem Rev* 104(10): 4587-4611. doi:Doi 10.1021/Cr020711a.
39. Hung, Y., Tawfik, H., and Mahajan, D. 2009. Durability and characterization studies of polymer electrolyte membrane fuel cell's coated aluminum bipolar plates and membrane electrode assembly. *J Power Sources* 186(1): 123-127. doi:DOI 10.1016/j.jpowsour.2008.09.079.

40. Ishikawa, K., Kaneko, K., Takeoka, Y., Rikukawa, M., Sanui, K., Ito, I., and Kanzaki, Y. 2003. Synthesis of novel proton conducting polymer electrolytes containing phosphoric acid. *Synthetic Met* 135(1-3): 71-72. doi:Doi 10.1016/S0379-6779(02)00545-3.
41. Jannasch, P. 2003. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes. *Curr Opin Colloid In* 8(1): 96-102. doi:Doi 10.1016/S1359-0294(03)00006-2.
42. Kallio, T., Slevin, C., Sundholm, G., Holmlund, P., and Kontturi, K. 2003. Proton transport in radiation-grafted membranes for fuel cells as detected by SECM. *Electrochem Commun* 5(7): 561-565. doi:Doi 10.1016/S1388-2481(03)00117-.
43. Kawakami, Y., and Miyayama, M. 2006. Proton conducting properties of layered metal phosphate hydrates. *Key Eng Mat* 320: 267-270.
44. Kerres, J., Tang, C.M., and Graf, C. 2004. Improvement of properties of poly(ether ketone) ionomer membranes by blending and cross-linking. *Ind Eng Chem Res* 43(16): 4571-4579. doi:Doi 10.1021/Ie030762d.
45. Kim, J.D., Mori, T., Hayashi, S., and Honma, I. 2007. Anhydrous proton-conducting properties of Nafion-1,2,4-triazole and Nafion-benzimidazole membranes for polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc* 154(4): A290-A294. doi:Doi 10.1149/1.2436611.
46. Kreuer, K.D., Fuchs, A., Ise, M., Spaeth, M., and Maier, J. 1998. Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids. *Electrochim Acta* 43(10-11): 1281-1288.

47. Krishnakumar, V., and Xavier, R.J. 2004. FT Raman and FT-IR spectral studies of 3-mercapto-1,2,4-triazole. *Spectrochim Acta A* 60(3): 709-714. doi:Doi 10.1016/S1386-1425(03)00281-6.
48. Lehtinen, T., Sundholm, G., and Sundholm, F. 1999. Effect of crosslinking on the physicochemical properties of proton conducting PVDF-g-PSSA membranes. *J Appl Electrochem* 29(6): 677-683.
49. Lesnikovich, A.I., Ivashkevich, O.A., Levchik, S.V., Balabanovich, A.I., Gaponik, P.N., and Kulak, A.A. 2002. Thermal decomposition of aminotetrazoles. *Thermochim Acta* 388(1-2): 233-251. doi:Pii S0040-6031(02)00027-8.
50. Levchik, S.V., Ivashkevich, O.A., Balabanovich, A.I., Lesnikovich, A.I., Gaponik, P.N., and Costa, L. 1992. Thermal-Decomposition of Aminotetrazoles .1. 5-Aminotetrazole. *Thermochim Acta* 207: 115-130.
51. Li, Q.F., He, R.H., Gao, J.A., Jensen, J.O., and Bjerrum, N.J. 2003a. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 degrees C. *J Electrochem Soc* 150(12): A1599-A1605. doi:Doi 10.1149/1.1619984.
52. Li, Q.F., He, R.H., Jensen, J.O., and Bjerrum, N.J. 2003b. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 degrees C. *Chem Mater* 15(26): 4896-4915. doi:Doi 10.1021/Cm0310519.
53. Li, S.W., Zhou, Z., Zhang, Y.L., Liu, M.L., and Li, W. 2005. 1H-1,2,4-triazole: An effective solvent for proton-conducting electrolytes. *Chem Mater* 17(24): 5884-5886. doi:Doi 10.1021/Cm0515092.

54. Lin, J., Wu, P.H., Wycisk, R., Trivisonno, A., and Pintauro, P.N. 2008. Direct methanol fuel cell operation with pre-stretched recast Nafion (R). *J Power Sources* 183(2): 491-497. doi:DOI 10.1016/j.jpowsour.2008.05.051.
55. Lin, J., Wycisk, R., Pintauro, P.N., and Kellner, M. 2007. Stretched recast Nafion for direct methanol fuel cells. *Electrochem Solid St* 10(1): B19-B22.
56. Manea, C., and Mulder, M. 2002. New polymeric electrolyte membranes based on proton donor-proton acceptor properties for direct methanol fuel cells. *Desalination* 147(1-3): 179-182. doi:Pii S0011-9164(02)00531-3.
57. Mansur, H.S., Orefice, R.L., and Mansur, A.A.P. 2004. Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. *Polymer* 45(21): 7193-7202. doi:DOI 10.1016/j.polymer.2004.08.036.
58. Mench, M.M., Chance, H.M., and Wang, C.Y. 2004. Direct dimethyl ether polymer electrolyte fuel cells for portable applications. *J Electrochem Soc* 151(1): A144-A150. doi:Doi 10.1149/1.1631819.
59. Mikhailenko, S.U.D., Wang, K.P., Kaliaguine, S., Xing, P.X., Robertson, G.P., and Guiver, M.D. 2004. Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK). *J Membrane Sci* 233(1-2): 93-99. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2004.01.004.
60. Miyake, N., Wainright, J.S., and Savinell, R.F. 2001. Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications - I. Proton conductivity and water content. *J Electrochem Soc* 148(8): A898-A904.

61. Norby, T. 2001. The promise of protonics. *Nature* 410(6831): 877-878.
62. Park, J.S., Park, J.W., and Ruckenstein, E. 2001. Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. *Polymer* 42(9): 4271-4280.
63. Pasupathi, S., Ji, S., Bladergroen, B.J., and Linkov, V. 2008. High DMFC performance output using modified acid-base polymer blend. *Int J Hydrogen Energ* 33(12): 3132-3136. doi:DOI 10.1016/j.ijhydene.2008.01.033.
64. Patel, H., and Chudasama, U. 2007. A comparative study of proton transport properties of metal (IV) phosphates. *J Chem Sci* 119(1): 35-40.
65. Pehnt, M. 2003. Assessing future energy and transport systems: The case of fuel cells - Part 2: Environmental performance. *Int J Life Cycle Ass* 8(6): 365-378. doi:DOI 10.1065/lca2003.10.135.
66. Pu, H.T., Qiao, L., Liu, Q.Z., and Yang, Z.L. 2005. A new anhydrous proton conducting material based on phosphoric acid doped polyimide. *Eur Polym J* 41(10): 2505-2510. doi:DOI 10.1016/j.europolymj.2005.04.033.
67. Rauhut, G. 2003. Modulation of reaction barriers by generating reactive intermediates: double proton transfer reactions. *Phys Chem Chem Phys* 5(5): 791-800. doi:Doi 10.1039/B208960b.
68. Rikukawa, M., and Sanui, K. 2000. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Prog Polym Sci* 25(10): 1463-1502.
69. Sacca, A., Carbone, A., Passalacqua, E., D'Epifanio, A., Licoccia, S., Traversa, E., Sala, E., Traini, F., and Ornelas, R. 2005. Nafion-TiO₂ hybrid membranes for

medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). *J Power Sources* 152(1): 16-21. doi:DOI 10.1016/j.jpowsour.2004.12.053.

70. Savinell, R.F., Wainright, J.S., and Litt, M. 1999. High temperature polymer electrolyte fuel cells. *Elec Soc S* 98(27): 81-90.
71. Schechter, A., and Savinell, R.F. 2002. Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells. *Solid State Ionics* 147(1-2): 181-187. doi:Pii S0167-2738(02)00040-1.
72. Scholta, J., Rohland, B., Trapp, V., and Focken, U. 1999. Investigations on novel low-cost graphite composite bipolar plates. *J Power Sources* 84(2): 231-234.
73. Schuster, M.E., and Meyer, W.H. 2003. Anhydrous proton-conducting polymers. *Annu Rev Mater Res* 33: 233-261. doi:DOI 10.1146/annurev.matsci.33.022702.155349.
74. Sen, U., Celik, S.U., Ata, A., and Bozkurt, A. 2008. Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion/Azole composites. *Int J Hydrogen Energ* 33(11): 2808-2815. doi:DOI 10.1016/j.ijhydene.2008.03.007.
75. Sevil, F., and Bozkurt, A. 2004. Proton conducting polymer electrolytes on the basis of poly (vinylphosphonic acid) and imidazole. *J Phys Chem Solids* 65(10): 1659-1662. doi:DOI 10.1016/j.jpcs.2004.04.001.
76. Sevil, F., and Bozkurt, A. 2005. Proton conduction in PVPA - Benzimidazole hybrid electrolytes. *Turk J Chem* 29(4): 377-383.
77. Shao, Y.Y., Yin, G.P., Wang, Z.B., and Gao, Y.Z. 2007. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material

challenges. J Power Sources 167(2): 235-242. doi:DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.02.065.

78. Shen, Y., Xi, J.Y., Qiu, X.P., and Zhu, W.T. 2007. A new proton conducting membrane based on copolymer of methyl methacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid for direct methanol fuel cells. *Electrochim Acta* 52(24): 6956-6961. doi:DOI 10.1016/j.electacta.2007.05.021.
79. Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A.A. 2005. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *J Membrane Sci* 259(1-2): 10-26. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2005.01.035.
80. Song, C.S. 2002. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catal Today* 77(1-2): 17-49. doi:Pii S0920-5861(02)00231-6.
81. Stimming, U., and Franke, B. 2005. The first five years of Fuel Cells - From Fundamentals to Systems. *Fuel Cells* 5(4): 427-428.
82. Stimming, U., Jones, D., and Bele, P. 2008. First impact factor for Fuel Cells - From Fundamentals to Systems: 3.273! *Fuel Cells* 8(3-4): 161-161.
83. Stobart, R.K. 2004. Process or cycle? - Putting fuel cells into their thermodynamic context. *Total Vehicle Technology: Finding the Radical, Implementing the Practical*: 167-176.
84. Sun, J.Z., Jordan, L.R., Forsyth, M., and MacFarlane, D.R. 2001. Acid-organic base swollen polymer membranes. *Electrochim Acta* 46(10-11): 1703-1708.

85. Sun, Y.M., Wu, T.C., Lee, H.C., Jung, G.B., Guiver, M.D., Gao, Y., Liu, Y.L., and Lai, J.Y. 2005. Sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) for proton exchange membranes in direct methanol fuel cells. *J Membrane Sci* 265(1-2): 108-114. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2005.04.052.
86. Swier, S., Ramani, V., Fenton, J.M., Kunz, H.R., Shaw, M.T., and Weiss, R.A. 2005. Polymer blends based on sulfonated poly(ether ketone ketone) and poly(ether sulfone) as proton exchange membranes for fuel cells. *J Membrane Sci* 256(1-2): 122-133. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2005.02.013.
87. Tawfik, H., El-Khatib, K., Hung, Y., and Mahajan, D. 2007a. Effects of bipolar plate material and impurities in reactant gases on PEM fuel cell performance. *Ind Eng Chem Res* 46(26): 8898-8905. doi:Doi 10.1021/Ie071241j.
88. Tawfik, H., Hung, Y., and Mahajan, D. 2007b. Metal bipolar plates for PEM fuel cell - A review. *J Power Sources* 163(2): 755-767. doi:DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.09.088.
89. Vallejo, E., Pourcelly, G., Gavach, C., Mercier, R., and Pineri, M. 1999. Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H^+/Mz^+ by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane. *J Membrane Sci* 160(1): 127-137.
90. Wang, J.T., Savinell, R.F., Wainright, J., Litt, M., and Yu, H. 1996. A H_2/O_2 fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *Electrochim Acta* 41(2): 193-197.

91. Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y., Emori, M., and Stonehart, P. 1996. Self-humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells. *J Electrochem Soc* 143(12): 3847-3852.
92. Wendt, H., Spinace, E.V., Neto, A.O., and Linardi, M. 2005. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: Fundamentals, state of the art, research and development. *Quim Nova* 28(6): 1066-1075.
93. Wilson, M.S., Valerio, J.A., and Gottesfeld, S. 1995. Low Platinum Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel-Cells Fabricated Using Thermoplastic Ionomers. *Electrochim Acta* 40(3): 355-363.
94. Woo, M.H., Kwon, O., Choi, S.H., Hong, M.Z., Ha, H.W., and Kim, K. 2006. Zirconium phosphate sulfonated poly (fluorinated arylene ether)s composite membranes for PEMFCs at 100-140 degrees C. *Electrochim Acta* 51(27): 6051-6059. doi:DOI 10.1016/j.electacta.2006.02.043.
95. Wycisk, R., Chisholm, J., Lee, J., Lin, J., and Pintauro, P.N. 2006. Direct methanol fuel cell membranes from Nafion-polybenzimidazole blends. *J Power Sources* 163(1): 9-17. doi:DOI 10.1016/j.jpowsour.2005.11.056.
96. Yamada, M., and Honma, I. 2005. Anhydrous proton conducting polymer electrolytes based on poly(vinylphosphonic acid)-heterocycle composite material. *Polymer* 46(9): 2986-2992. doi:DOI 10.1016/j.polymer.2005.02.056.
97. Zhang, G.M., Guo, X.X., Fang, J.H., Chen, K.C., and Okamoto, K.I. 2009. Preparation and properties of covalently cross-linked sulfonated copolyimide membranes containing benzimidazole groups. *J Membrane Sci* 326(2): 708-713. doi:DOI 10.1016/j.memsci.2008.11.007.

ÖZGEÇMİŞ

EĞİTİM

- 2004-2009 Doktora, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli, TÜRKİYE
- 2002-2004 Yüksek Lisans, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Sabancı Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE
- 1997-2002 Lisans, Kimya, Bilkent Üniversitesi, Ankara, TÜRKİYE

AKADEMİK DENEYİM

- 2004- Araştırma Görevlisi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli, TÜRKİYE
- 2005 Ziyaretçi Araştırmacı, Juelich Araştırma Merkezi, Juelich, Almanya
- 2002-2004 Araştırma ve Öğretim Görevlisi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Sabancı Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

ARAŞTIRMA ALANLARI

Polimer Kimyası, Fonksiyonel Nano Polimerler, Nemsiz Proton İletken Polimer Membranlar, Elektrokatalizörler, Hidrojen Teknolojileri, Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri, Yenilenebilir Enerji, Moleküler Simülasyon

ULUSLAR ARASI HAKEMLİ DERGİLERDE YAYIMLANAN MAKALELER

1. Oktay Acar, Unal Sen, Ayhan Bozkurt, Ali Ata, Blend membranes from Poly(2,5-benzimidazole) and poly(styrene sulfonic acid) as proton conducting polymer electrolytes for fuel cells, Journal of Materials Science 45 (2010) 993-998.
2. Ayşe Aslan, Unal Sen, Ayhan Bozkurt, Preparation, Properties and Characterization of Polymer Electrolyte Membranes Based on Poly(1-Vinyl-1,2,4 triazole) and Poly(styrene sulfonic, Journal of Electrochemical Society 156(10) (2009) B1112-B1116.
3. Oktay Acar, Unal Sen, Ayhan Bozkurt, Ali Ata, Proton conducting membranes based on Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)–

Poly(vinylphosphonic acid) blends for fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 2724-2730.

4. Ayşe Aslan, Sevim Ünügür Çelik, Unal Sen, Resul Haser, Ayhan Bozkurt, Intrinsically proton-conducting poly(1-vinyl-1,2,4-triazole)/triflic acid blends, Electrochimica Acta 54 (2009) 2967-2961.
5. Unal Sen, Sevim Ünügür Çelik, Ali Ata, Ayhan Bozkurt, Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion/Azole composites, International Journal of Hydrogen Energy 33(11) (2008) 2808-2815.
6. Alimet Sema Özen, Unal Sen, Canan Atilgan, Complete mapping of the morphologies of some linear and graft fluorinated co-oligomers in an aprotic solvent by dissipative particle dynamics, Journal of Chemical Physics 124(6) (2006) 64905.
7. Unal Sen, Alimet Sema Özen, Canan Baysal, Mesoscopic morphologies of fluorinated oligomers in an aprotic solvent, Abstracts of Papers of the American Chemical Society 230 (2005) U3596-U3596.

BİLDİRİ KİTABINDA BASILAN BİLDİRİLER

1. Unal Sen, Nilay Unutulmaz, Ali Ata, Ayhan Bozkurt, HIGH TEMPERATURE PROTON CONDUCTING BLEND MEMBRANES BASED ON NAFION MATRIX, Second European Fuel Cell Technology and Applications Conference, Rome, Italy (2007)
2. Unal Sen, Faruk Yılmaz, Ali Ata, Alternative Polymers for Polymer Electrolyte Membranes, III. National Hydrogen Energy Congress, Istanbul, TÜRKİYE (2006)
3. Furkan Dünder, Aylin Aytaç, Unal Sen, Isilay Ulusoy, Ali Ata, Determination of active surface area of catalysts used in PEM fuel cells, III. National Hydrogen Energy Congress, Istanbul, TÜRKİYE (2006)
4. Furkan Dünder, Aylin Aytaç, Unal Sen, Isilay Ulusoy, Ali Ata, Investigation of Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cells by Rotating Disk Electrode Method, III. National Hydrogen Energy Congress, Istanbul, TÜRKİYE (2006)

5. Eyup Simsek, Unal Sen, Muhsin Ider, Ali Ata, Usage of sodium borohydride as hydrogen storage, III. National Hydrogen Energy Congress, Istanbul, TÜRKİYE (2006)

KONFERANS SUNUMLARI

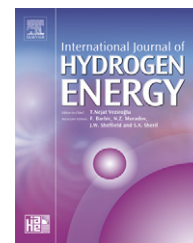
1. Unal Sen, Ayhan Bozkurt, Ali Ata, Nafion/Poly(2,5-benzimidazole) and Nafion/Poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) Blend Membranes for PEM Fuel Cells, E-MRS 2009 Spring Meeting, Congress Center, Strasbourg, France, June 8-12 (2009)
2. Oktay Acar, Unal Sen, Ayhan Bozkurt, Ali Ata, Proton Conducting Membranes Based on Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)–Polymer Blends for Fuel Cells, E-MRS 2009 Spring Meeting, Congress Center, Strasbourg, France, June 8-12 (2009)
3. Unal Sen, Sevim Ünügür Çelik, Ali Ata, Ayhan Bozkurt, Nafion/Azole Based Proton Conducting Membranes for High Temperature PEM fuel cells, Second National Polymer Science and Technology Congress and Exhibition, Harran Üniversitesi, Sanli Urfa, TÜRKİYE (2008)
4. Unal Sen, Nilay Unutulmaz, Ali Ata, Ayhan Bozkurt, Alternative Proton Conducting Membranes for High Temperature Fuel Cells, XI. NATIONAL LIQUID STATE PHYSICS SYMPOSIUM, Istanbul Üniversitesi, TÜRKİYE (2007)
5. Alimet Sema Özen, Unal Sen, Canan Atılgan, Complete Mapping of the Morphologies of Some Linear and Graft Fluorinated Co-oligomers in an Aprotic Solvent by Dissipative Particle Dynamics, Chemical Physics VII, Suleyman Demirel Üniversitesi, Eğirdir, TÜRKİYE (2006)
6. Alimet Sema Özen, Unal Sen, Canan Baysal, Mesoscopic Morphologies of Fluorinated Oligomers in an Aprotic Solvent, IX. NATIONAL LIQUID STATE PHYSICS SYMPOSIUM, Istanbul Üniversitesi (2005)
7. Unal Sen, Canan Atılgan, Dynamic Simulations of Novel Oligomers Containing Fluorinated Segments, VIII. NATIONAL LIQUID STATE PHYSICS SYMPOSIUM, Istanbul Üniversitesi, TÜRKİYE (2004)

POSTER SUNUMLARI

1. Oktay Acar, Unal Sen, Ayhan Bozkurt, Ali Ata, Proton Conducting Membranes Based on Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)–Polymer Blends for Fuel Cells, XXVI EMS Summer School on Membrane Technology for CO₂ Separation, Hamburg, Germany (2009)
2. Sevim Ünügür, Unal Sen, Çelik, Ali Ata, Ayhan Bozkurt, Phosphoric acid-doped poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) as water-free proton conducting polymer electrolytes, Second National Polymer Science and Technology Congress and Exhibition, Harran Üniversitesi, Sanli Urfa, TÜRKİYE (2008)
3. Unal Sen, Nilay Unutulmaz, Ali Ata, Ayhan Bozkurt, Anhydrous and High Temperature Proton Conducting Blend Membranes Based on Nafion Matrix, Second International Hydrogen Energy Congress, Istanbul, TÜRKİYE (2007)
4. Unal Sen, Nilay Unutulmaz, Ali Ata, Ayhan Bozkurt, Anhydrous and High Temperature Proton Conducting Blend Membranes Based on Nafion Matrix, XXIV EMS Summer School on Membranes Membranes for Reactive Processes Membrane preparation, characterisation and application in Membrane Reactors and Fuel Cells, Genoa, Italy (2007)

EKLER

EK 1. Bu tezdeki bazı sonuçlar kullanılarak “International Journal of Hydrogen Energy” dergisinde yapılan yayın.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion/Azole composites

Unal Sen^a, Sevim Ünügür Çelik^b, Ali Ata^{a,*}, Ayhan Bozkurt^{b,*}

^aGebze Institute of Technology, Materials Science and Engineering, Gebze, Kocaeli, Turkey

^bDepartment of Chemistry, Fatih University, 34500, Buyukcekmece, Istanbul, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2008

Received in revised form

2 March 2008

Accepted 4 March 2008

Keywords:

Nafion

Composite membranes

Triazole

Tetrazole

Proton conductivity

PEM fuel cell

ABSTRACT

Proton conducting membranes are the most crucial part of energy generating electrochemical systems such as polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). In this work, Nafion based proton conducting anhydrous composite membranes were prepared via two different approaches. In the first, commercial Nafion115 and Nafion112 were swelled in the concentrated solution of azoles such as 1H-1,2,4-triazole (Tri), 3-amino-1,2,4-triazole (ATri) and 5-aminotetrazole (ATet) as heterocyclic protogenic solvents. In the second, the proton conducting films were cast from the Nafion/Azole solutions. The partial protonation of azoles in the anhydrous membranes were studied by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Thermal properties were investigated via thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA results showed that Nafion/ATri and Nafion/ATet electrolytes are thermally stable at least up to 200 °C. Methanol permeability measurements showed that the composite membranes have lower methanol permeability compared to Nafion112. Nafion115/ATri system has better conductivity at 180 °C, exceeding 10^{-3} S/cm compared to other Nafion/heterocycle systems under anhydrous conditions.

© 2008 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

During last decade, considerable effort has been done for the development of proper membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) application. High temperature PEMFCs have many advantages. Thus there is strong requirement of high temperature stable proton conducting polymer electrolytes. Working at higher temperatures (100–200 °C) brings some advantages such as CO tolerance, easier heat and water management, faster electrode kinetic and high energy efficiency [23,24]. Perfluorosulfonic acid membranes which have high thermal and chemical stability provide high proton conductivity only when they are hydrated. The reason is the mobility of the protons along the water swelled phase which can be feasible up to dew point of water [1,2]. However

at elevated temperatures the conductivity of these hydrated systems changes due to humidity loss. It is therefore essential to develop anhydrous proton conducting membranes that will be stable against hydration and dehydration and conduct protons over non-aqueous phase. So far, a variety of alternative approaches have been emerged to search water-free polymer electrolyte systems with sufficient proton conductivity at higher temperatures (100–200 °C). The most common method was the polymer acid complexes where several systems such as $\text{PEO} \times \text{H}_3\text{PO}_4$ [3], $\text{PAMA}^+ \text{H}_2\text{PO}_4^- \times \text{H}_3\text{PO}_4$ [4], $\text{PBI} \times \text{H}_3\text{PO}_4$ [5–7] have been reported. In acid doped polymer electrolytes the structural diffusion is predominant where the proton diffusion is mainly controlled by proton transport within non-aqueous phase, i.e., proton exchange between H_4PO_4^+ and H_2PO_4^- [1]. It was reported that the

*Corresponding authors. Tel.: +90 262 6051776; fax: +90 212 8663300.

E-mail addresses: aliata@gyte.edu.tr (A. Ata), bozkurt@fatih.edu.tr (A. Bozkurt).

0360-3199/\$ - see front matter © 2008 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ijhydene.2008.03.007

incorporation of phosphoric acid within Nafion yielded a super acid under anhydrous conditions where the charged species are generated yielding excess H_4PO_4^+ and an immobilized $-\text{SO}_3^-$ anion [8]. The self-ionization of the phosphoric acid is reduced, yielding a lower concentration of the H_2PO_4^- ion. Then the proton transport through structure diffusion is reduced [8]. Therefore, there is a requirement for filling of those hydrophilic channels of perfluorosulfonic acid membrane with heterocyclic proton solvents which enable proton diffusion at higher temperatures. Several works have been already reported to modify the Nafion membrane. Since liquid solvents such as imidazole, butyl methyl imidazolium triflate, butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate, and benzimidazole could perform the function of water in proton conduction with improved physical characteristics, i.e., low volatility [9–12].

1H-1,2,4-Triazole (Tri), 3-amino-1,2,4-triazole (ATri) and 5-aminotetrazole (ATet) are other promising heterocycles whose melting points are 120, 156, and 203 °C, respectively. Tri, ATri and ATet are crystalline solid at room temperature and different from imidazole they contain three or more nitrogen atoms in the ring. Previously, proton transfer reactions in 1,2,3-Triazole have been investigated by computational methods and deduced that Tri forms clusters that favors intermolecular proton transfer reactions [13]. Although the proton conductivity of pure 1H-1,2,4-triazole was reported to be near 1×10^{-4} S/cm at 115 °C and 1.2×10^{-3} S/cm at the melting point [11], the mechanical property is inadequate for fuel cell application. The use of Tri, ATri and ATet as blend components in an acidic polyelectrolyte can be useful for the development of high temperature resistant free-standing films. Since polymer electrolyte membranes consisting of acidic polymer host and heterocycle may allow long range proton transport via structure diffusion.

In the present study, commercial Nafion[®] membrane was swollen with thermally stable and low volatile proton solvents, i.e., 1H-1,2,4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole and 5-aminotetrazole (Fig. 1) at several stoichiometric ratios n ($= [\text{Azole}/\text{SO}_3\text{H}]$). The synthesis, molecular interactions, thermal properties, proton conductivity and methanol permeability were discussed and compared with the earlier studies.

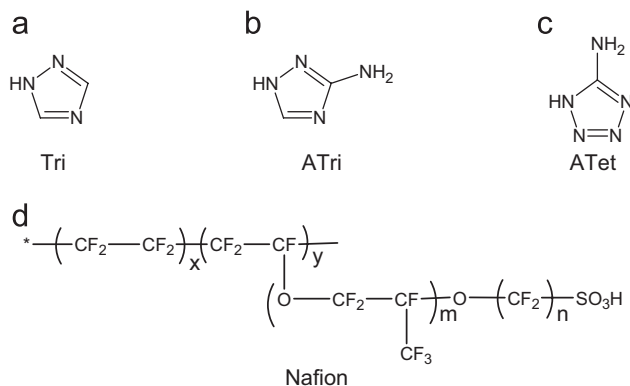


Fig. 1 – Chemical structures of: (a) 1H-1,2,4-Triazole, (b) 3-Amino-1,2,4-Triazole, (c) 5-Aminotetrazole and (d) Nafion.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Nafion112 and Nafion115 were received from Dupont. 1,2,4-Triazole (>98%), 3-amino-1,2,4-Triazole (>95%) and 5-aminotetrazole monohydrate (>97%) were supplied from Aldrich Chemical Company. Hydrogen peroxide solution (30%) and sulfuric acid (95–97%) were obtained from Riedel-de Haën.

2.2. Sample preparation

Prior to preparation of the composite membranes, Nafion112 and Nafion115 films were activated using the following procedures; firstly, the films were boiled in hydrogen peroxide solution (10%) for 1 h and then they washed in hot deionized water. Secondly, the films were further boiled 0.5 M sulfuric acid for 1 h. Then the films were washed in boiling deionized water to remove free acid. Finally, the activated films were dried under vacuum at 60 °C, until constant weight.

Composite membranes were prepared using two different procedures where Nafion matrices were used as film or solution. In the first procedure, pretreated Nafion films were impregnated with azoles via placing the films of Nafion in methanol solution of 1H-1,2,4-Triazole (Tri), 3-Amino-1,2,4-Triazole (ATri), and 5-Aminotetrazole (ATet). The films were kept in the solution 60 °C for 4 h, followed by drying under vacuum at 60 °C for 1 day. The percent doping was calculated from weight differences before and after swelling. Table 1a and b summarize the experimental procedure as well as shows the azole contents of the final Nafion112/Azole and Nafion115/Azole composite membranes, respectively.

As a second method, proton solvents (Tri, ATri and ATet) were dissolved in Nafion solution (10%), at several stoichiometric ratios and the mixture was stirred for 1 h to make it homogeneous (e.g.). Then the films of LNaion-Tri ($n = 3.2$), LNaion-ATri ($n = 1$) and LNaion-ATet ($n = 2.3$) were cast on a Teflon plates and dried under vacuum at 60 °C. The hygroscopic films were stored in the glove box for characterizations.

2.3. Characterizations

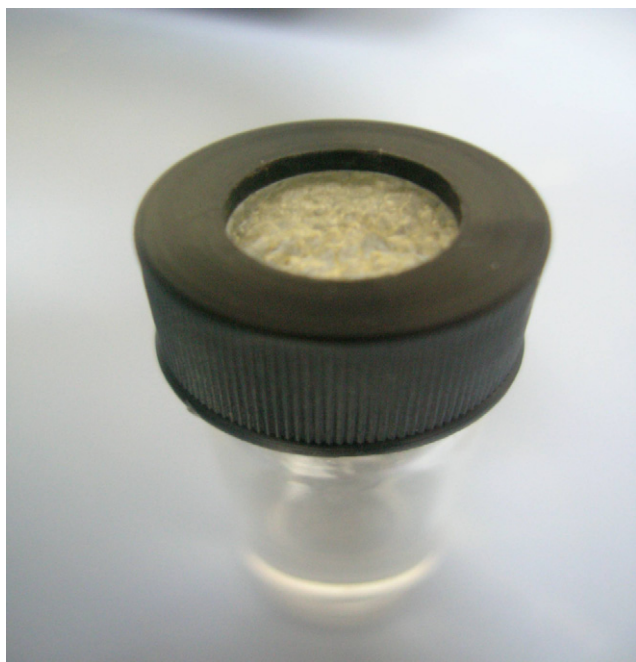
The vibration properties of the composite electrolytes were investigated with a Bruker Equinox 55/S Fourier transform infrared (FT-IR) spectrophotometer.

The thermal stability of the materials was measured by using thermogravimetric analysis (TGA) using Mettler-Toledo TG-50. The samples were heated from room temperature to 700 °C at rate of 10 °C/min. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out on a Mettler-Toledo DSC 30 under argon atmosphere heating from room temperature to 200 °C at a heating rate of 10 °C/min.

Methanol permeability was measured using our homemade test cell with a volume of 4 ml. (Fig. 2) [14]. The cell was filled with 2 ml methanol. Methanol vapor in equilibrium with the liquid diffused along the concentration gradient through the membrane, which was clamped between the mouth of glass and the cap. The cap has a hole with a 0.84 cm diameter so

Table 1 – The effect of azole concentrations in methanol on the azole content in the: (a) Nafion112/Azole composite membranes and (b) Nafion 115/Azole composite membranes

(a) Azole/methanol (g/L)	50	100	150	200
Triazole content in the membrane $n = [\text{Tri}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.06	4.13	4.35	4.47
3-Aminotriazole content in the membrane $n = [\text{ATri}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	0.96	2.44	3.36	3.53
5-Aminotetrazole content in the membrane $n = [\text{ATet}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.01	2.62	3.23	3.37
(b) Azole/methanol (g/L)	50	100	200	
Triazole content in the membrane $n = [\text{Tri}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.01	2.87	3.77	
3-Aminotriazole content in the membrane $n = [\text{ATri}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.6	2.9	3.19	
5-Aminotetrazole content in the membrane $n = [\text{ATet}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$	1.56	2.04	2.19	

**Fig. 2 – Methanol permeability cell.**

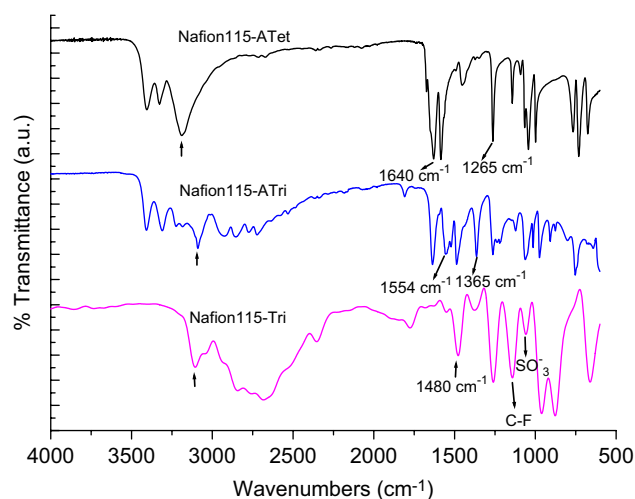
that the methanol diffused through the membrane could escape. The weight loss is recorded as a function of time and the data were used for permeability calculations.

The proton conductivity studies of the samples were performed using a SI 1260-Schlumberger impedance spectrometer in the Max-Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany. The films were sandwiched between gold blocking electrodes and conductivity was measured in the frequency range from 0.1 Hz to 1 MHz as a function of temperature which was varied from 20 to 180 °C with 10 °C intervals.

3. Results and discussion

3.2. Doping level

The n is the molar ratio of azole moieties to the sulfonic acids in the composite membranes that could be obtained from the

**Fig. 3 – FT-IR spectra of Nafion115-Tri, Nafion115-ATri and Nafion115-ATet composite membranes.**

azole content and the equivalent weight (1100) of the Nafion112 and Nafion115 membranes (Table 1a and b). Initially, azole sorption of the Nafions increased with increasing azole concentration and saturation point was reached when azole/methanol ratio was 200 g/L. After drying, some azole residues were observed on the surface of the composite membranes supporting this argument. Clearly, larger n values imply the presence of free azole species in the Nafion channels which can involve in the proton exchange reactions [10].

3.2. FT-IR spectroscopy

The molecular structures of the Nafion/Azole composite membranes were characterized by FT-IR spectroscopy. Fig. 3 shows the IR spectra of the Nafion115-Tri, Nafion115-ATri and Nafion115-ATet composite membranes. The characteristic Nafion peaks appear at 1365 cm⁻¹ (SO₃H), 1056 cm⁻¹ (SO₃⁻) and 1140 cm⁻¹ (C-F) which are illustrated in Fig. 3 [12]. Nafion115-Tri and Nafion115-ATri show C=N and C-N stretching peaks around 1480 and 1554 cm⁻¹ due to triazole ring [15]. The lower intensity of C=N peak comparing to intensity of C-N peak may indicate the ring protonation [16]. Nafion115-ATri and Nafion115-ATet have two peaks between

3300–3400 cm^{-1} and one strong peak at 1640 cm^{-1} due to amine N–H stretching and bending vibrations, respectively [17]. The protonation of the free nitrogens in the ring causes the formation of intense peaks around 3100 cm^{-1} [18]. All samples show N = N ring stretching at around 1260 cm^{-1} and Nafion115-ATet has characteristic tetrazole ring vibration at 1550 cm^{-1} [15,17]. The characteristic absorption bands of the samples are summarized in Table 2.

3.3. Thermal analysis

Polymer electrolyte membranes that maintain stable proton conductivity at elevated temperatures are required for PEMFC applications. Operation of a PEMFC at high temperatures have several advantages, i.e., increase in kinetic rates for the cell reaction, reduction of problems related to catalyst poisoning etc. Therefore thermal stability of the proton conducting polymer membranes is very important during applications. Previously, the thermal stability of the perfluorosulfonic acid

polymers with an equivalent molecular weight of 1100 was studied by several groups [19]. They reported that weight change up to 280 °C was only due to water, while above 300 °C sulfonic acid groups start to lose. The aromatic protogenic solvents such as Tri, ATri and ATet which have high thermal stability and low volatility were successfully impregnated in Nafion 115 and Nafion 112. Fig. 4 shows thermogravimetry curves of Nafion115-ATet and Nafion115-ATri composite membranes. The insertion of ATet and ATri into Nafions increased the thermal stability of the membranes. Initial weight losses may correspond to the small water uptake of membranes during the carrying and transferring procedures. An elusive weight change near 220 °C can be attributed to the removal of absorbed humidity. Clearly, Nafion115-ATet and Nafion115-ATri composite membranes decompose above 320 and 350 °C, respectively.

The structure of the composite membranes (e.g. melting point, glass transition etc.) was studied by DSC. The DSC traces of the Nafion-Tri, Nafion-ATri and Nafion-ATet showed no first order or glass transitions up to 200 °C. From these results it can be concluded that the azole proton solvents are filled in the hydrophilic channels of perfluorosulfonic acid polymer and complexed with sulfonic acid units as confirmed by FT-IR studies.

Table 2 – Infrared absorption bands for Nafion115-Tri, Nafion115-ATri and Nafion115-ATet composite membranes

Wavenumbers (cm^{-1})	Attributions
3400–3300	ν (N–H)
1640	δ (N–H)
1554	ν (C = N)
1480	ν (C–N)
1365	ν (SO_3H)
1265	ν (N = N)
1140	ν (C–F)
1056	ν (SO_3)

3.4. Methanol permeability

Methanol crossover is still an unsolved problem in direct methanol fuel cells, especially for portable applications where the current densities are relatively low. Fuel crossover at high methanol concentrations from anode side to the cathode side causes polarization losses. In this study, methanol permeability of the composite membranes was measured by simple homemade test cell similar to the study of Gasa et al. [14].

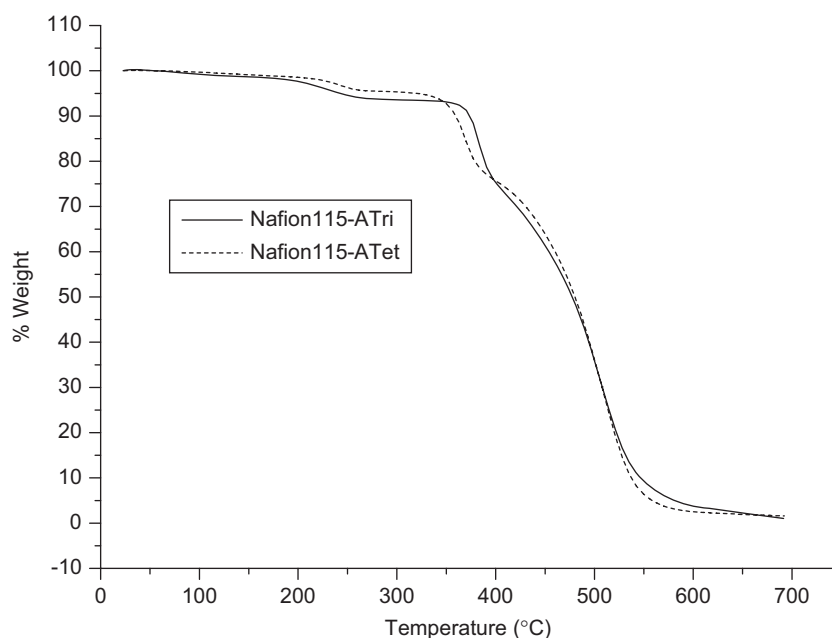


Fig. 4 – TG thermograms of Nafion-ATri and Nafion-ATet at a heating rate of 10 °C/min.

The cell is filled with 2 ml methanol and the mass flow is recorded as a function of time (Fig. 5). Molar methanol flux (J) through Nafion112 and Nafion112/Azole composites was calculated using Eq. (1). Nafion112 with known permeability is used as reference for composite membranes. Methanol permeability of composite membranes may be calculated using molar flux (J) shown in Eq. (2) [14].

$$J = (W \cdot l) / (M_w \cdot A \cdot t), \quad (1)$$

$$\frac{J_1 l_1}{J_2 l_2} = \frac{P_1}{P_2}, \quad (2)$$

where J = flux, W = weight loss (g), l = thickness (cm), A = area (cm²), t = time (s).

Thickness of the films does not change after doping with azole groups leading the cancellation of the thickness values (l) in Eq. (2). Therefore, permeability is directly proportional to the molar flux. Methanol flux through Nafion 112 and the composite membranes are compiled Table 3. All the composite membranes showed lower permeability compared to Nafion112.

3.5. Proton conductivity

Frequency dependent proton conductivity of the samples was measured by impedance method as a function of temperature. The samples were dried under vacuum at 60 °C for 24 h prior to measurements. Alternating current (AC) conductivity, σ_{ac} versus frequency curves are illustrated in Fig. 6a and b for

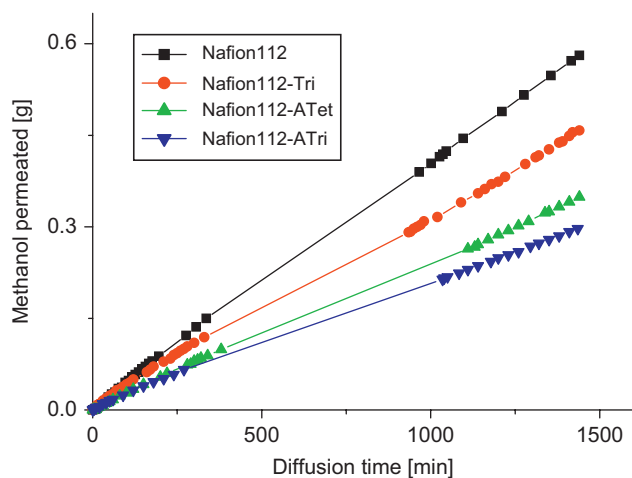


Fig. 5 – Mass flow of methanol through pure Nafion112 and Nafion112-Azole composite membranes.

Nafion115-Tri and LNaion-ATri, respectively. In all the samples the curves comprise the frequency dependent and independent regions which are characteristic for ion conducting polymers. At low frequencies the conductivity increases with frequency up to certain level and then leveled off over 2–3 decades. The direct current (DC) conductivity, σ_{dc} of the samples was derived from those plateau regions by linear fitting. For Nafion115-Tri, the frequency dependent regions at lower frequencies correspond to the electrode polarizations of the blocking electrodes (Fig. 6a). Similar regions were observed for LNaion-ATri at higher temperatures ($T > 30$ °C) (Fig. 6b). The temperature dependence of proton conductivities for anhydrous Nafion/Azole systems is illustrated in Fig. 7. The conductivity of the Nafion/Azole system depends on the composition, temperature as well as the type of heterocycle. The proton conductivity of the aminotriazole and triazole impregnated anhydrous samples are higher, especially at higher temperatures ($T > 100$ °C).

Normally, perfluorosulfonic acid membranes have sulfonic acid groups and hydration is the critical factor to maintain its conductivity. Previously it was reported that the conductivity increased linearly with water content and maximum conductivity of 8.7×10^{-2} S/cm was reached at 100% relative humidity [20]. The conductivity dropped over 100 °C due to loss of absorbed humidity. Several attempts have been made to improve the conductivity performance of the hydrated perfluorosulfonic acid systems at higher temperatures [21]. One of the fundamental approach was the replacement of water with another proton solvent that has an ability to conduct proton in the anhydrous state. In this context, Nafion 117 membranes were swollen with non-aqueous proton solvents such as imidazole, imidazole–imidazolium salt solutions [22]. These anhydrous polymer membranes exhibited a conductivity of 3×10^{-3} S/cm.

It was reported that water-free polymer systems enable the formation of protonic defects and provide strongly labile proton donor acceptor functions. Heterocycles such as imidazole and pyrazole were promising in that respect where their basic nitrogen sites act as strong proton acceptors with respect to the acid group in the polymer, thus forming proton charge carriers [10].

1H-1,2,4-Triazole (Tri), 3-amino-1,2,4-triazole (ATri) and 5-aminotetrazole (ATet) are highly thermally stable and low volatile heterocyclic protogenic solvents compared to imidazole ($T_{m,imidazole} = 90$ °C). Nafion-Tri, Nafion-ATri and Nafion-ATet were produced by filling of the hydrophilic channels of the host matrix. At maximum azole contents, the respective proton conductivities of the anhydrous composite

Table 3 – Methanol flux through Nafion 112 and the composite membranes

	Nafion112	Nafion112-Tri	Nafion112-Atri	Nafion112-Atet
Flux (mol/cm s)	1.89×10^{-9}	1.44×10^{-9}	0.97×10^{-9}	1.06×10^{-9}

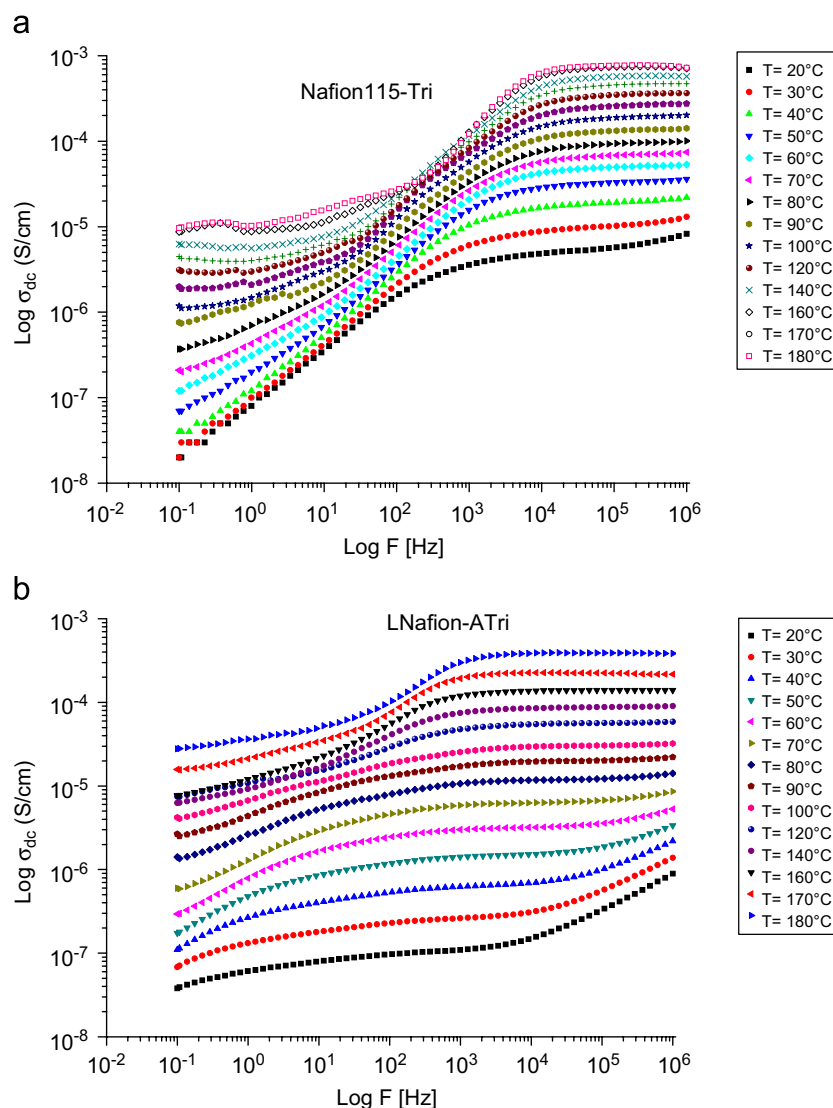


Fig. 6 – (a) AC conductivity vs. frequency of Nafion115-Tri composite membrane at several temperatures. (b) AC conductivity vs. frequency of LNaion-ATri composite membrane at several temperatures.

membranes, Nafion-ATet, Nafion-Tri, and Nafion-ATri are 1.6×10^{-4} , 7.7×10^{-4} and 1.1×10^{-3} S/cm at 180 °C. The compositions and proton conductivities of all the Nafion/azole systems are compiled in Table 4. Although the Nafion-ATri included lower proton solvent than Nafion-Tri, it has better conductivity at 180 °C. These results showed that Nafion-ATri system has highest conductivity compared to other systems and can be suggested for high temperature PEMFC applications.

4. Conclusions

In this work, we investigated novel high temperature stable proton conducting polymer composite membranes based on Nafion/1H-1,2,4-Triazole, Nafion/3-amino-1,2,4-triazole and Nafion/5-aminotetrazole. The composite membranes were

prepared successfully by impregnation of the protogenic solvents into Nafions. The composite membranes have high chemical and thermal stability, i.e., Nafion-ATri system decomposes well above 300 °C. Calorimetric studies illustrated no first order or glass transition up to 200 °C. From the FT-IR studies, it was found that protons are dissociated from the acidic groups and partially protonated azole units leading to hydrogen bonding network formation for Nafion-Tri and Nafion-ATri. Methanol permeability experiments demonstrated that the anhydrous composite membranes have lower methanol permeability compared to pristine Nafion112. In the anhydrous state, Nafion-ATri system has the highest proton conductivity of 10^{-3} S/cm at 180 °C. These results demonstrated that the insertion of azole units, especially ATri into hydrophilic channels of Nafion resulted in the production of thermally stable membranes that can be suggested for application in PEMFCs.

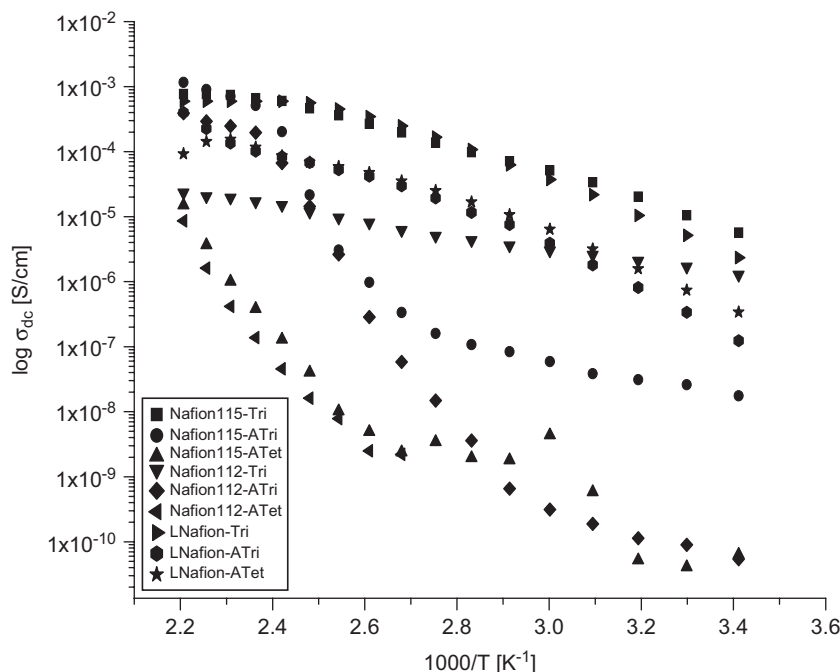


Fig. 7 – Proton conductivity versus reciprocal temperature for anhydrous Nafion/Azole composite electrolytes.

Table 4 – Maximum proton conductivities (S/cm) of the membranes in the anhydrous state

Proton solvent	Matrix	n [Azole/–SO ₃ H]	Proton conductivity (S/cm)
Tri	Nafion112	4.4	2.32×10^{-5}
	Nafion115	3.8	7.74×10^{-4}
	LNaion	3.2	6.34×10^{-4}
ATri	Nafion112	3.4	3.89×10^{-4}
	Nafion115	3.2	1.13×10^{-3}
	LNaion	1.0	3.91×10^{-4}
ATet	Nafion112	3.3	1.06×10^{-5}
	Nafion115	2.0	1.56×10^{-5}
	LNaion	2.3	1.56×10^{-4}

Acknowledgment

This work was supported by TUBITAK under contract number TBAG-108T103.

REFERENCES

- Schuster ME, Meyer WH. Anhydrous proton-conducting polymers. *Annu Rev Mater Res* 2003;33:233–61.
- Kreuer KD. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J Membrane Sci* 2001;185(1):29–39.
- Donoso P, Gorecki W, Berthier C, Defendini F, Poinisgnon C, Armand MB. NMR, conductivity and neutron-scattering investigation of ionic dynamics in the anhydrous polymer protonic conductor PEO(H₃PO₄)X. *Solid State Ionics* 1988;28:969–74.
- Bozkurt A, Ise M, Kreuer KD, Meyer WH, Wegner G. Proton-conducting polymer electrolytes based on phosphoric acid. *Solid State Ionics* 1999;125(1–4):225–33.
- Pu HT, Meyer WH, Wegner G. Proton transport in polybenzimidazole blended with H₃PO₄ or H₂SO₄. *J Polym Sci Pol Phys* 2002;40(7):663–9.
- He RH, Li QF, Xiao G, Bjerrum NJ. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. *J Membrane Sci* 2003;226(1–2):169–84.
- Samms SR, Wasmus S, Savinell RF. Thermal stability of proton conducting acid doped polybenzimidazole in simulated fuel cell environments. *J Electrochem Soc* 1996;143(4):1225–32.
- Savinell R, Yeager E, Tryk D, Landau U, Wainright J, Weng D, et al. A polymer electrolyte for operation at temperatures up to 200-degrees-C. *J Electrochem Soc* 1994;141(4):L46–8.
- Yang C, Costamagna P, Srinivasan S, Benziger J, Bocarsly AB. Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2001;103(1):1–9.
- Kreuer KD, Fuchs A, Ise M, Spaeth M, Maier J. Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids. *Electrochim Acta* 1998;43(10–11):1281–8.
- Li SW, Zhou Z, Zhang YL, Liu ML, Li W. 1H-1,2,4-triazole: an effective solvent for proton-conducting electrolytes. *Chem Mater* 2005;17(24):5884–6.
- Kim JD, Mori T, Hayashi S, Honma I. Anhydrous proton-conducting properties of Nafion-1,2,4-triazole and Nafion-benzimidazole membranes for polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc* 2007;154(4):A290–4.
- Rauhut G. Modulation of reaction barriers by generating reactive intermediates: double proton transfer reactions. *Phys Chem Chem Phys* 2003;5(5):791–800.
- Gasa JV, Weiss RA, Shaw MT. Ionic crosslinking of ionomer polymer electrolyte membranes using barium cations. *J Membrane Sci* 2007;304(1–2):173–80.

-
- [15] Krishnakumar V, Xavier RJ. FT Raman and FT-IR spectral studies of 3-mercapto-1,2,4-triazole. *Spectrochim Acta A* 2004;60(3):709–14.
- [16] Goktepe F, Bozkurt A, Gunday ST. Synthesis and proton conductivity in polystyrenesulfonic acid/heterocycle based membranes. *Polym Int* 2008;57:133–8.
- [17] Levchik SV, Ivashkevich OA, Balabanovich AI, Lesnikov AI, Gaponik PN, Costa L. Thermal decomposition of aminotriazoles. *Thermochim Acta* 1992;207:115–30.
- [18] Gunday ST, Bozkurt A, Meyer WH, Wegner G. Effects of different acid functional groups on proton conductivity of polymer-1,2,4-triazole blends. *J Polym Sci Pol Phys* 2006;44(23):3315–22.
- [19] Chu D, Gervasio D, Razaq M, Yeager EB. Infrared reflectance absorption-spectroscopy (IRRAS)—study of the thermal stability of perfluorinated sulfonic acid ionomers on Pt. *J Appl Electrochem* 1990;20(1):157–62.
- [20] Gardner CL, Anantaraman AV. Studies on ion-exchange membranes. II: measurement of the anisotropic conductance of Nafion (R). *J Electroanal Chem* 1998;449(1–2):209–14.
- [21] Rikukawa M, Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Prog Polym Sci* 2000;25(10):1463–502.
- [22] Sun JZ, Jordan LR, Forsyth M, MacFarlane DR. Acid-organic base swollen polymer membranes. *Electrochim Acta* 2001;46(10–11):1703–8.
- [23] Jensen JO, Li Q, Pan C, Vestbo AP, Mortensen K, Petersen HN, et al. High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(10–11):1567–71.
- [24] Vengatesan S, Kim HJ, Lee SY, Cho E, Ha HY, Oh IH, et al. High temperature operation of PEMFC: A novel approach using MEA with silica in catalyst layer. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(1):171–8.

EK 2. Doktora programı sırasındaki diğer çalışmalardan çıkan sonuçlar kullanılarak yapılan yayınlar.



Intrinsically proton-conducting poly(1-vinyl-1,2,4-triazole)/triflic acid blends

Ayşe Aslan^a, Sevim Ü. Çelik^a, Ünal Şen^b, Resul Haser^a, Ayhan Bozkurt^{a,*}

^a Department of Chemistry, Fatih University, 34500 Büyükdere-İstanbul, Turkey

^b Materials Science and Engineering, Gebze Institute of Technology, Gebze-Kocaeli, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 October 2008

Received in revised form 14 December 2008

Accepted 15 December 2008

Available online 25 December 2008

Keywords:

Poly(1-vinyl-1,2,4-triazole)

Triflic acid

Proton conductivity

Polymer electrolyte

ABSTRACT

In the present work, proton conductivity in a polymer blend comprising proton solvating heterocycles was examined. Poly(1-vinyl-1,2,4-triazole), PVTri was produced by free radical polymerization of 1-vinyl-1,2,4-triazole and then proton-conducting polymer electrolytes were obtained by blending of PVTri with trifluoromethanesulfonic acid, triflic acid (TA). To promote the intrinsic proton conductivity the percent blending ratio was changed from 25% to 150% with respect to polymer repeat unit. The protonation of aromatic heterocyclic rings was proved with Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). Thermogravimetry (TG) analysis showed that the samples are thermally stable up to approximately 300 °C. Differential scanning calorimetry (DSC) results illustrated that the samples are homogeneous and their glass transition temperatures are located within 130–160 °C. The surface morphology of the materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The proton conductivity of the blends increased with triflic acid concentration and the temperature. In the anhydrous state, the proton conductivity of PVTriTA100 is 2.2×10^{-4} S/cm at 150 °C and that of PVTriTA150 is approximately 0.012 S/cm at 80 °C which is similar to that of hydrated Nafion®.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The development of novel polymer electrolyte membranes (PEMs) with a good mechanical property and high proton conductivity, but with little or no dependence on humidity at higher temperatures ($T > 100$ °C), remains an important challenge for the commercialization of PEM fuel cells [1]. During last few years, the membranes including aromatic heterocyclic protogenic solvents such as imidazole (Im) or benzimidazole (BnIm) have been reported to exhibit high conductivity in the anhydrous state [2–4]. The proton-conducting properties of these protogenic solvents are reported to be intrinsic due to autoprotolysis reactions and long-range diffusion of protons occur through a fast-fluctuating dynamical hydrogen bonding network [2,5]. The pure materials exhibited moderate conductivities in the liquid state [6], which was ascribed to some degree of self-dissociation. Although the imidazole-swollen materials had to be operated at higher temperatures to achieve conductivities comparable to the hydrated materials, the maximum conductivities were approximately the same. At elevated temperatures, pure imidazole evaporated from the membrane just like water thus immobilization of the heterocycles was proposed to be promising [5]. In these systems conductivity must be based on proton transfer between the azole

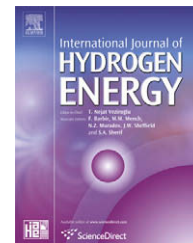
units and cannot depend on a vehicular diffusion of the protonated solvent molecules. Among these studies, tethering imidazole directly to a polymer backbone yielded poly(4(5)-vinylimidazole), P4VI which illustrated low intrinsic proton conductivity in the undoped state [7]. Also the polyelectrolytes which were synthesized by copolymerization of acidic and heterocyclic monomers exhibited relatively low conductivities which may be due to ionic complexation [8]. Herz et al. prepared fully polymeric solvents with high proton mobility by tethering imidazole terminated side chains with different lengths into polystyrene backbone. The conductivities are 7×10^{-4} S/cm for short chain polymer and 3×10^{-4} S/cm for long chain one at 200 °C. Alternatively, they prepared polymeric solvents with high proton mobility by tethering benzimidazole units and siloxane network. The conductivity of the material was reported to be 7×10^{-5} S/cm at 150 °C [9].

While the high proton mobility has been observed in imidazole-based materials, including ionic liquids, oligomers and polymers, the electrochemical stability of imidazole appears to be low compared to triazole [10–13].

1H-1,2,4-triazole is another promising heterocycle whose molecular structure is similar to imidazole and therefore may conduct protons via structure diffusion mechanism. The polymer membranes based on triazole functional polymers would be interesting where high defect type conductivity can be obtained. The presence of three nitrogens in the ring may enhance long-range proton diffusion which can be far better than imidazole-based host polymer, i.e., poly(4(5)-vinylimidazole) [8]. Li et al. immersed 1H-

* Corresponding author. Tel.: +90 212 8663300.

E-mail address: bozkurt@fatih.edu.tr (A. Bozkurt).

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Proton conducting membranes based on Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)–Poly(vinylphosphonic acid) blends for fuel cells

Oktaý Acar^a, Unal Sen^a, Ayhan Bozkurt^{b,*}, Ali Ata^a

^aGebze Institute of Technology, Materials Science and Engineering, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey

^bFatih University, Department of Chemistry, 34500 Buyukcekmece, Istanbul, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 December 2008

Received in revised form

26 January 2009

Accepted 27 January 2009

Available online 20 February 2009

Keywords:

Poly(2,5-benzimidazole)

Poly(vinylphosphonic acid)

Blend

Proton conductivity

Fuel cell

ABSTRACT

Polymer electrolyte membranes (PEM) were fabricated by blending of Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and Poly(vinylphosphonic acid) (PVPA) at several stoichiometric ratios with respect to monomer repeating units. The characterization of the membranes were carried out by using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) for inter-polymer interactions, scanning electron microscope (SEM) for surface morphology as well as homogeneity and thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) for thermal properties. Water uptake measurements were made to investigate the swelling character the blends that was changed with PVPA composition. The spectroscopic measurements and water uptake studies suggested the complexation between ABPBI and PVPA that inhibited dopant exclusion up on swelling in excess water. Proton conductivities of the hydrated and anhydrous samples were measured using impedance spectroscopy. Although the proton conductivity of the blends was lower in the anhydrous state such as 1.8×10^{-6} S/cm at 150 °C for ABPBI:PVPA with (1:2), it increased to 0.004 S/cm for ABPBI:PVPA (1:4) at 20 °C (RH = 50%).

© 2009 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) are one of the striking alternative energy resource systems that can be utilized in many applications such as electric vehicles, mobile phones, and on-site power generators [1–7]. Polymer electrolyte membranes are the separator materials in those devices that inhibit the fuel (gas) diffusion and let protons diffuse from anodic to cathodic side. During last decade, there has been an increasing research on the development of proton conducting polymer electrolytes in order to sustain adequate proton conductivity under low humidity [8–11]. Acid–base complexes

have been taken into account as alternative materials for proton conductors in the anhydrous state [9,12–14]. In these complexes, strong acid/polymer interaction by way of hydrogen bonding leads to homogeneous systems and proton conduction occur over the bronsted acid–base pairs [8]. In those systems high proton conductivity can only be reached at higher acid compositions. This may result in the leaching out of small molecular weight proton solvents during prolonged usage in fuel cells. This drawback can be overcome by blending of high molecular weight acidic and basic polymers.

In an earlier work, proton conducting blend membranes were produced by blending of Nafion and polybenzimidazole

* Corresponding author. Fax: +90 212 8663402.

E-mail address: bozkurt@fatih.edu.tr (A. Bozkurt).



Preparation, Properties, and Characterization of Polymer Electrolyte Membranes Based on Poly(1-vinyl-1,2,4 triazole) and Poly(styrene sulfonic acid)

Ayşe Aslan,^a Ünal Şen,^b and Ayhan Bozkurt^{a,z}

^aDepartment of Chemistry, Fatih University, 34500 Büyükdere-Istanbul, Turkey

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Gebze Institute of Technology, 41400 Kocaeli, Turkey

A class of polymer electrolyte membranes was produced by the combination of poly(1-vinyl-1,2,4 triazole) (PVTri) and poly(styrene sulfonic acid) (PSSA) at several stoichiometric ratios with respect to the molar ratio of polymer repeating units. PVTri was synthesized by free-radical polymerization of the monomer, 1-vinyl-1,2,4-triazole, and PSSA was produced from polystyrene by direct sulfonation. The proton-exchange reaction, which resulted in complexation between polymers, was illustrated by Fourier transform infrared spectroscopy. Thermogravimetric analysis showed that the membranes are thermally stable up to approximately 250°C. The existence of single glass-transition temperatures of the polymer electrolytes was shown by differential scanning calorimetry. The scanning electron microscopy results also demonstrated the homogeneity of the materials. The electrochemical stability of the materials was studied by cyclic voltammetry. Proton conductivities of the anhydrous samples were measured using impedance spectroscopy. Under an anhydrous state, maximum proton conductivities of PVTriP(SSA)₄ and PVTriP(SSA)₂ membranes were measured as 0.015 at 150°C and 0.033 S/cm at 120°C, respectively.
© 2009 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/1.3176878] All rights reserved.

Manuscript submitted May 11, 2009; revised manuscript received June 17, 2009. Published July 27, 2009.

The polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) is one of the promising power systems that can be utilized in many applications such as electric vehicles, mobile phones, and on-site power generators as the power needs get more and more demanding from these systems.¹⁻⁷ Polymer electrolyte membrane is the separator material in those devices that inhibit the fuel (gas) diffusion and permit protons to diffuse from the anodic to the cathodic side. Although commercial perfluorosulfonic acid (Nafion) has been a promising membrane in terms of proton conductivity, it has some disadvantages, i.e., external humidification, high material cost, and high methanol crossover. There has been increasing research on the development of hydrocarbon-based proton-conducting polymer electrolytes to sustain adequate proton conductivity under low humidity, exceeding 100°C.⁸⁻¹¹ The operation of fuel cells at higher temperatures provides some advantages such as to improve CO tolerance of platinum catalyst, improve mass transportation, increase reaction kinetics, and simplify the water management and gas humidification.^{3,6}

Thereafter, polymer/acid complexes have been considered as alternative materials for proton conductors in the anhydrous state.^{9,12-14} In these complexes, strong acid/polymer interaction by way of hydrogen bonding leads to homogeneous systems and proton conduction to occur over the bronsted acid-base pairs.⁸ Desirable high proton conductivity can only be reached at higher acid compositions in these systems that would result in leaching out of small molecular weight proton solvents during prolonged usage in fuel cells.

Another recent approach was doping of acidic polymers with amphoteric heterocyclic structures such as imidazole,¹⁵⁻¹⁷ pyrazole,¹⁶ benzimidazole¹⁸ and triazole (Tri).¹⁹ In these systems, the host polymer improves the mechanical properties and thin free-standing films can be produced. Polymers also function as a proton source by supplying protons to heterocyclic protogenic solvents that enhance the defect-type proton conductivity. Although the use of these heterocyclic systems as composite components in an acidic polyelectrolyte was useful for the development of high temperature resistant films, the solvent leaching out could be a problem for prolonged fuel cell application. Thus, immobilization of the proton solvents can be carried out via copolymerization of acidic monomer with heterocyclic comonomer. It was previously reported that copolymers of 4(5) vinylimidazole yielded low conductivities due to ionic complexation which blocked the free nitrogens, and long-

range proton diffusion was inhibited.²⁰ To solve complexation and blocking of free nitrogens in the heterocyclic ring, the use of triazole-based polymer would be interesting and may solve the blocking as well as dopant leaching out problems.

Blending of high molecular weight acidic and basic polymers would be an alternative in tackling the leaching out problem. Proton-conducting blend membranes have been produced by blending of Nafion and polybenzimidazole (PBI) by solution casting.²¹ In fact, the basic character of the imidazole nitrogen caused partial or complete transfers of the protons from the sulfonic group through hydrogen bonding network. A decrease in proton conductivity has been reported as a consequence of the involvement of some fraction of the sulfonic acid groups in PBI cross-linking. The proton conductivity as well as methanol permeability of the blends decreased through increasing PBI content.²¹

In another approach, Hasiotis et al. produced proton-conducting polymer electrolytes based on the sulfonated polysulfones and PBI by doping with phosphoric acid. The water uptake of the blends increased with increasing PBI content. Furthermore, the doping level increased with increasing acid concentration, temperature, and PBI content. Due to increasing temperature and doping level, ionic conductivity of the membranes increased. However, almost no effect of relative humidity on the proton conductivity was observed.²² Pasupathi et al. studied acid-base polymer blend based on sulfonated poly(etheretherketone) (SPEEK) and PBI.²³ They compared thermal stability, water uptake, and conductivity of the blend membrane to that of Nafion. The conductivity of Nafion was better than SPEEK/PBI membrane; nevertheless, the thickness of SPEEK/PBI membranes can be reduced considerably. The SPEEK/PBI membrane with a thickness of 55 µm showed a noteworthy upgrading in the direct methanol fuel cell performance as compared to Nafion 117. The water uptake of the membrane increases with temperature.

Zhang et al. also studied highly SPEEK and PBI acid-base composite membranes. It has been seen that the proton conductivity of the composite membranes depends on the PBI content. The thermal stability and mechanical properties of the SPEEK membranes increased with increasing PBI content. The water uptake of the membrane and proton conductivity decreases with increasing PBI content whereas increased with increasing temperature.²⁴

The use of poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) (PVTri) (Fig. 1) as a blend component with poly(styrene sulfonic acid) (PSSA) would be interesting because PVTri bears triazole as repeating and showed high proton conductivity when it was doped with phosphoric acid. In addition, PVTri is a thermally as well as an electrochemically stable polymer and it can be used for high temperature

^z E-mail: bozkurt@fatih.edu.tr

Blend membranes from poly(2,5-benzimidazole) and poly(styrene sulfonic acid) as proton-conducting polymer electrolytes for fuel cells

Oktay Acar · Unal Sen · Ayhan Bozkurt ·
Ali Ata

Received: 25 August 2009 / Accepted: 10 November 2009 / Published online: 24 November 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Abstract Polymer electrolyte membranes were fabricated by blending of poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and poly(styrene sulfonic acid) (PSSA) at several molar ratios with respect to repeating units. Fourier transform infrared spectroscopy was used to elucidate inter-polymer interactions. Surface morphology was studied through scanning electron microscope. Thermal properties of the membranes were investigated by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The spectroscopic measurements and water uptake (WU) studies indicate a complexation between ABPBI and PSSA where the swelling behavior of membranes increases with the PSSA content. Proton conductivities of the anhydrous and humidified samples were measured using impedance spectroscopy. Proton conductivity of ABPBI:PSSA blend with (1:4) molar ratio was detected as around 10^{-3} S/cm at higher temperatures under anhydrous conditions. On the other hand, the membrane ABPBI:PSSA (1:2) showed the proton conductivity of 0.02 S/cm (ambient temperature, RH = 50%) which is at least five-order of magnitude higher than the anhydrous material.

Introduction

Polymer electrolyte membranes (PEM) are promising materials that can be utilized in electrochemical systems

such as fuel cells, electrochromic windows as well as super capacitors [1–8]. During the last decade, there has been an increasing research on the development of proton-conducting polymer electrolytes in order to sustain adequate proton conductivity at low humidity [9–12]. One of the alternative proton-conducting membranes that are considered for working at low humidity or under anhydrous conditions is acid–base complex [10, 13–15]. Homogeneous systems can be produced by strong acid/polymer interaction and proton conduction may occur over the Bronsted acid–base pairs [9]. Although high proton conductivity can only be achieved at higher acid compositions, dopant exclusion is an important drawback during prolonged usage in fuel cells. Therefore, blending high-molecular-weight acidic and basic polymers could be a solution for the leaching out problem due to ‘polysalt’ formation.

Polybenzimidazole (PBI) is a commercially available polymer and it needs impregnation of phosphoric acid or other acid dopants in order to reach high proton conductivity [16, 17]. In addition, poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) is another benzimidazole polymer which has more simpler structure and can be synthesized from commercially available monomer [8, 18].

Previously, we studied on polymer blends of ABPBI and poly(vinylphosphonic acid) (PVPA). The spectroscopic measurements and WU studies suggested the complexation between ABPBI and PVPA that inhibited dopant exclusion up on swelling in excess water. The proton conductivity of the blends was lower in the anhydrous state such as 1.8×10^{-6} S/cm at 150 °C for ABPBI:PVPA with 1:2 molar ratio. However, it increased to 0.004 S/cm for ABPBI:PVPA membrane with 1:4 molar ratio at 20 °C (relative humidity = 50%) [19].

Poly(styrene sulfonic acid) (PSSA) is a fundamental material in polyelectrolyte chemistry and it can be

O. Acar · U. Sen · A. Ata
Materials Science and Engineering, Gebze Institute of
Technology, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey

A. Bozkurt (✉)
Department of Chemistry, Fatih University, Büyükcemece,
34500 İstanbul, Turkey
e-mail: bozkurt@fatih.edu.tr