

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

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN
YAKIT HÜCRELERİNDE (PEMFC)
KULLANIM AMAÇLI PROTON İLETKEN
POLİBENZİMİDAZOL (PBI)/POLİMER
BLEND MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ

Oktay ACAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2009

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

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN
YAKIT HÜCRELERİNDE (PEMFC)
KULLANIM AMAÇLI PROTON İLETKEN
POLİBENZİMİDAZOL (PBI)/POLİMER
BLEND MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ

Oktay ACAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Ayhan BOZKURT

GEBZE

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücrelerinde (PEMFC) Kullanım Amaçlı Proton İletken Polibenzimidazol (PBI)/Polimer Blend Membranların Üretilmesi

YAZAR ADI : Oktay ACAR

ABPBI'nın (Poli(2,5-benzimidazol)) PVFA (Poli(vinilfosfonik asit)), PSSA (Poli(stiren sülfonik asit)) ve PAMPS (Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit)) polimerlerinin her birisi ile tekrarlanan monomer birimlerine göre farklı stokiometrik oranlarda karıştırılmasıyla polimer elektrolit blend membranlar (zar) sentezlenmiştir. Ayrıca, ABPBI içerisinde VFA'nın (vinil fosfonik asit) in situ polimerizasyonu sonucu in situ polimer membranlar sentezlenmiştir. Polimerler arası etkileşimler için FT-IR (Fourier transform infrared spektroskopi); yüzey morfolojileri ve homojenlik için SEM (taramalı elektron mikroskobu); ısısal özellikler için TGA (termogravimetrik analiz) ve DSC (kademeli taramalı kalorimetri) kullanılarak membranların karakterizasyonları yapılmıştır. Spektroskopi ölçümleri ve su emilim çalışmalarıyla, ABPBI'nın her bir polimer ile kompleksleşerek, aşırı miktardaki suda dopant kaybını engellediği gösterilmiştir. Nemli ve nemsiz membranların proton iletkenlikleri, empedans spektroskopi ile ölçülmüştür. Nemsiz membranlarının proton iletkenlikleri, ABPBI:PVFA (1:2) için 150 °C'de 1.82×10^{-6} S/cm; ABPBI:PVFA in situ polimer membran için 140 °C'de 0.002 S/cm; ABPBI:PSSA (1:4) için yüksek sıcaklıklarda 10^{-3} S/cm; ve ABPBI:PAMPS (1:2) için 150 °C'de düşük seviyede olduğu bulunmuştur. Artan BN'le (bağıl nem) birlikte proton iletkenliklerinde artış kaydedilmiştir. %50 nemlendirildikten sonra membranların proton iletkenlikleri, ABPBI:PVFA (1:4) için 20 °C'de 0.004 S/cm'ye ve ABPBI:PSSA (1:2) için oda sıcaklığında 0.02 S/cm'ye çıkmıştır. Ayrıca, ABPBI:PAMPS (1:2)'nin iletkenliği, nemlendirmeye (BN= %50) 0.1 S/cm'ye ulaşarak 20 °C'deki Nafion 117'nin iletkenliğine çok yakın bir değer göstermiştir.

SUMMARY

TITLE : Synthesis of Proton Conducting Polybenzimidazole (PBI)/Polymer Blend Membranes Used in Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEMFCs)

AUTHOR : Oktay ACAR

PEMs (Polymer electrolyte membrane) were fabricated by blending ABPBI (Poly(2,5-benzimidazole)) with each of PVFA (Poly(vinylphosphonic acid)), PSSA (Poly(styrene sulfonic acid)) and PAMPS (Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)) at several stoichiometric ratios with respect to monomer repeating units. Additionally, in situ polymer membranes were synthesized by in situ polymerization of vinyl phosphonic acid in ABPBI. The characterization of the membranes were carried out by using FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) for inter-polymer interactions; SEM (scanning electron microscope) for surface morphology and homogeneity; TGA (thermogravimetric analysis) and DSC (differential scanning calorimetry) for thermal properties. The spectroscopic measurements and water uptake studies suggested the complexation of ABPBI with PVFA, PSSA and PAMPS that inhibited dopant exclusion up on swelling in excess water. Proton conductivities of the humidified and anhydrous samples were measured using impedance spectroscopy. Proton conductivities of membranes were detected as 1.8×10^{-6} S/cm at 150 °C for ABPBI:PVFA with (1:2); 0.002 S/cm at 140 °C for ABPBI:PVFA in situ polymer membrane; 10^{-3} S/cm at high temperature for ABPBI:PSSA with (1:4); very low for ABPBI:PAMPS with (1:2). The proton conductivities increased with increasing relative humidity (RH). After humidification (50% RH), proton conductivity of the membranes detected such as 0.004 S/cm for ABPBI:PVFA (1:4), 0.02 S/cm for ABPBI:PSSA (1:2). Furthermore, proton conductivity of ABPBI:PAMPS (1:2) reached to 0.1 S/cm after humidification (50% RH) which is very close to the conductivity of Nafion 117 at 20 °C.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince verdiği bilgi, yaptığı yönlendirme ve her türlü yardımlarıyla tez çalışmamın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan danışman hocam sayın Doç. Dr. Ayhan BOZKURT'a ve sayın hocam Doç. Dr. Ali ATA'ya; tavsiye ve katkılarından dolayı jüri üyesi Yrd. Doç. Dr. Mehmet TARAKÇI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve becerilerini benimle paylaşan başta Ar. Gör. Ünal ŞEN olmak üzere, Ar. Gör. Sevim ÜNÜGÜR ÇELİK ve Ayşe ASLAN'a ve diğer çalışma arkadaşlarıma; yapılan deney ve analizlerde yardımlarından dolayı Şehmuz ÖZDEN, Resul HASER ve Enes BOZDOĞAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her zaman bana destek veren, tezin yazım ve diziminde büyük emek ve zaman harcayan, değerli arkadaşım Mustafa KARAKÖSE'ye çok minnettarım.

Ayrıca, maddi ve manevi desteklerinden dolayı başta ailem olmak üzere, yakın arkadaşlarım Recep PAK, Şevket İNAN, Melih ÖZTÜRK, Safa ÖZDEMİR, Furkan SÖKMEN, Ahmed Said AKARDAŞ, Ramazan ORHAN, Mehmet Ali KAYA ve diğer arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Doç. Dr. Ayhan BOZKURT yürütücülüğündeki TÜBİTAK 108T103 projesi desteğiyle, Fatih Üniversitesi ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yapılan çalışmalar doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<u>Sayfa</u>		
ÖZET		iv
SUMMARY		v
TEŞEKKÜR		vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ		vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ		x
ŞEKİLLER DİZİNİ		xii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ		xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ		xv
1. GİRİŞ		1
2. POLİ(2,5-BENZİMİDAZOL)-POLİ(VİNİL FOSFONİK ASİT) ESASLI PROTON İLETKEN BLEND MEMBRANLAR		6
2.1. Giriş		6
2.2. Gereç ve Yöntemler		7
2.2.1 Gereçler		7
2.2.2 Yöntem		7
2.2.2.1 ABPBI ve PVFA Polimerlerinin Sentezleri		7
2.2.2.2 Membranların Hazırlanması		8
2.2.2.3 Karakterizasyonlar		8
2.3. Sonuçlar ve Tartışma		9
2.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri		9
2.3.2 Morfoloji		11
2.3.3 Isıl Analiz		12
2.3.4 Su Emilimi		14
2.3.5 Proton İletkenliği		15
3. POLİ(2,5-BENZİMİDAZOL)-POLİ(VİNİL FOSFONİK ASİT) İN SİTU POLİMER ESASLI PROTON İLETKEN MEMBRANLAR		20
3.1. Giriş		20
3.2. Gereç ve Yöntem		20
3.2.1 Gereçler		20
3.2.2 Yöntem		21

3.2.2.1	ABPBI-VFA İın Situ Polimer Sentezleri ve Membranların Hazırlanması	21
3.2.2.2	Karakterizasyonlar	21
3.3.	Sonuçlar ve Tartışma	22
3.3.1	FT-IR Spektroskopi Analizleri	22
3.3.2	Isıl Analiz	23
3.3.3	Proton İletkenliği	25
4.	POLİ(2,5-BENZİMİDAZOL)-POLİ(STİREN SÜLFONİK ASİT) ESASLI PROTON İLETKEN BLEND MEMBRANLAR	28
4.1.	Giriş	28
4.2.	Gereç ve Yöntem	29
4.2.1	Gereçler	29
4.2.2	Yöntem	29
4.2.2.1	ABPBI ve PSSA Polimerlerinin Sentezleri	29
4.2.2.2	Membranların Hazırlanması	30
4.2.2.3	Karakterizasyonlar	30
4.3.	Sonuçlar ve Tartışma	31
4.3.1	FT-IR Spektroskopi Analizleri	31
4.3.2	Morfoloji	32
4.3.3	Isıl Analiz	34
4.3.4	Su Emilimi	36
4.3.5	Proton İletkenliği	37
5.	POLİ(2,5-BENZİMİDAZOL)-POLİ(2-AKRİLAMİDO-2-METİL-1-PROPAN SÜLFONİK ASİT) ESASLI PROTON İLETKEN BLEND MEMBRANLAR	41
5.1.	Giriş	41
5.2.	Gereç ve Yöntem	42
5.2.1	Gereçler	42
5.2.2	Yöntem	42
5.2.2.1	ABPBI ve PAMPS Polimerlerinin Sentezleri	42
5.2.2.2	Membranların Hazırlanması	43
5.2.2.3	Karakterizasyonlar	43
5.3.	Sonuçlar ve Tartışma	44
5.3.1	FT-IR Spektroskopi Analizleri	44
5.3.2	Morfoloji	45

5.3.3	Isıl Analiz	47
5.3.4	Su Emilimi	49
5.3.5	Proton İletkenliği	50
6.	GENEL SONUÇ	54
	KAYNAKLAR	55
	ÖZGEÇMİŞ	61
	EKLER	62
EK 1.	Bu tezdeki bazı sonuçlar kullanılarak “Internatinal Journal of Hydrogen Energy” dergisinde yapılan yayın	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABPBI	Poli(2,5-benzimidazol)
PVFA	Poli(vinil fosfonik asit)
PSSA	Poli(stiren sülfonik asit)
PAMPS	Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit)
VFA	Vinil fosfonik asit
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
DSC	Kademeli taramalı kalorimetri
PEMFC	Polimer elektrolit yakıt hücresi
PBI	Polibenzimidazol
BN	Bağıl nem
PEM	Polimer elektrolit membran
SPSF	Sülfonlanmış polisülfon
SPEEK	Sülfonlanmış poli(eter eter keton)
SPAEEK	Sülfonlanmış poli(aril eter eter keton)
AIBHC	α,α' -azodiizobutiramidin dihidroklorür
TFA	Trifloroasetik asit
PPA	Polifosforik asit
ATR	Azaltılmış toplam yansıma
SE	Su emilimi
W_{kuru}	Kuru membran ağırlığı
$W_{ıslak}$	Islak membran ağırlığı
AA	Alternatif akım
DA	Doğru akım
σ_{aa}	Alternatif akım iletkenliği
σ_{da}	Doğru akım iletkenliği
ω	Açısal frekans
f	Frekans
σ'	İletkenliğin real kısmı

ϵ_0	Vakum dielektrik sabiti
ϵ''	Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı
ϵ^*	Kompleks dielektrik sabiti
AMPS	2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit
S	Siemens
cm	Santimetre
μm	Mikron
DMFC	(Doğrudan metanol yakıt hücresi)
Hz	Hertz
MHz	Mega hertz
sa	Saat
dk	Dakika
DMF	Dimetilformamid

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. PEM yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi [Barbir, 1997, Barbir, 2005].	2
2.1. Poli(2,5-benzimidazol) ile Poli(vinil fosfonik asit) polimerlerinin aralarındaki etkileşim ve kimyasal yapıları.	7
2.2. ABPBI:PVFA blend membranlarının FT-IR spektrumu.	10
2.3. ABPBI:PVFA blend membranlarının 10 °C/dk hızdaki TG termogramları.	12
2.4. ABPBI:PVFA blendlerinin azot ortamında 10 °C/dk hızdaki DSC grafiği.	13
2.5. ABPB:PVFA blend membranlarının su emilimleri.	15
2.6. ABPBI:PVFA (1:2) blend membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.	16
2.7. ABPBI:PVFA (1:4) blend membranın %50 bağıl nemde bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.	17
2.8. ABPBI:PVFA blend membranlarının sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiği.	18
3.1. ABPBI: PVFA in situ polimer membranlarının FT-IR spektrumu.	22
3.2. ABPBI: PVFA in situ polimer membranlarının 10 °C/dk hızdaki TG termogramları.	23
3.3. ABPBI:PVFA in situ polimer membranlarının azot ortamında 10 °C/dk hızdaki DSC grafiği.	24
3.4. ABPBI: PVFA in situ polimer membranlarının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.	25
3.5. ABPBI: PVFA in situ polimer membranlarının sıcaklığa bağlı DA iletkenliği grafiği.	26
4.1. Poli(2,5-benzimidazol) ile Poli(stiren sülfonik asit) polimerlerinin aralarındaki etkileşim ve kimyasal yapıları.	29
4.2. ABPBI:PSSA blend membranlarının FT-IR spektrumu.	32
4.3. ABPBI:PSSA blend membranlarının 10 °C/dk ısıtma hızındaki TG termogramı.	34
4.4. ABPBI:PSSA blendlerinin azot ortamında 10 °C/dk hızdaki DSC grafiği.	35
4.5. ABPBI:PSSA blend membranlarının su emilimleri.	36

4.6. ABPBI:PSSA (1:4) blend membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.	37
4.7. ABPBI:PSSA (1:2) blend membranının %50 bağıl nemde bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.	38
4.8. ABPBI:PSSA blend membranlarının DA iletkenliğine karşı 1000/T sıcaklık grafiği.	39
5.1. Poli(2,5-benzimidazol) ile Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) polimerlerinin aralarındaki etkileşim ve kimyasal yapıları.	42
5.2. ABPBI:PAMPS blend membranlarının FT-IR spektrumu.	45
5.3. ABPBI:PAMS blend membranlarının 10 °C/dk ısıtma hızındaki TG termogramı.	47
5.4. ABPBI:PAMPS blendlerinin 10°C/dk ısıtma hızında, azot ortamında kaydedilmiş DSC eğrilerinin karşılaştırılması. İkinci ısıtma eğrileri değerlendirilmesiyle T _g 'ler belirlenmiştir.	48
5.5. ABPBI:PAMPS blend membranlarının su emilimleri.	49
5.6. ABPBI:PAMPS (1:4) blend membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.	50
5.7. %25 ve %50 nemlendirilmiş ABPBI:PAMPS (1:2) blend membranının DA iletkenliğe karşı 1000/T sıcaklık grafiği.	51
5.8. ABPBI:PAMPS blend membranlarının DA iletkenliğe karşı 1000/T sıcaklık grafiği.	52

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

<u>Fotoğraf</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. a) (1:1) ve b) (1:2) molar oranlardaki ABPBI:PVFA blend membranlarının yüzeylerinin SEM mikrografikleri.	11
4.1. a) (1:1), b) (1:2) ve c) (1:4) molar oranlardaki ABPBI:PSSA blend membranların yüzeylerinin SEM mikrografikleri.	33
5.1. a) (2:1), b) (1:1) ve c) (1:2) molar oranlardaki ABPBI:PAMPS blend membranların yüzeylerinin SEM mikrografikleri.	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. ABPBI:PVFA blend membranlarının T_g değerleri.	14
2.2. ABPBI:PVFA (1:1) ve ABPBI:PVFA (1:2)'nin 20 °C'de bağıl neme göre iletkenlikleri.	19
2.3. ABPBI:PVFA (1:1) ve ABPBI:PVFA (1:2)'nin 60 °C'de bağıl neme göre iletkenlikleri.	19
5.1. ABPBI:PAMPS blend membranlarının T_g değerleri.	49

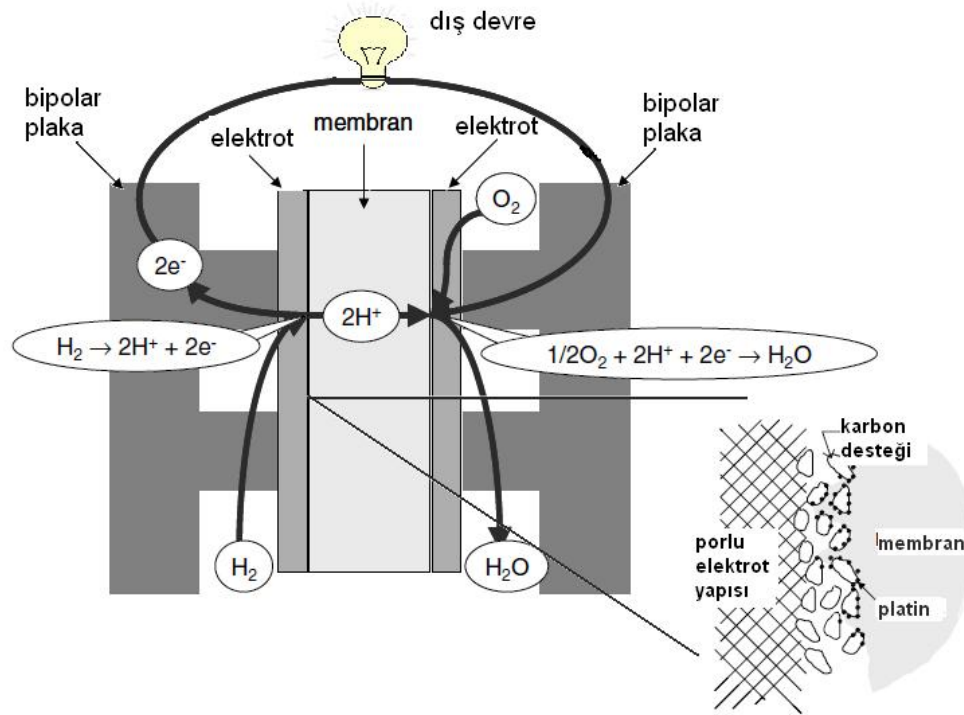
1. GİRİŞ

Kullanılan kaynaklarının giderek azalması sonucu bütün dünyanın enerji stratejilerinde değişimler yaşanmaya başlanmıştır. Gelecek 50 yıl içerisinde fosil yakıtlarda ciddi bir azalma beklenilmektedir. Şimdiki petrol rezervlerinin %64'ü Orta Doğuda yer almasına karşılık %14'ünden az bir kısmı bütün Avrupa, ABD ve önceki SSCB sınırlarının bulunduğu alanda bulunmaktadır [Peinemann and Pereira Nunes, 2008]. Bu da dikkatleri enerji bağımsızlığına yönelterek, enerji bağımsızlığının ülkelerin refahı açısından ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla geleceğe yönelik kaygıları en aza indirebilmek için biyo-yakıt ve hidrojen gibi yenilenebilen enerji kaynaklarına yönelik faaliyetlere yönelim olmuştur.

Hidrojen enerjisinin kullanılabilir hale getirildiği en önemli enerji çevirim birimlerinden birisi yakıt hücreleridir. Metanol ve etanol gibi yenilenebilir yakıtların yanı sıra hidrojenle de beslenebilen yakıt hücreleri, elektrokimyasal yöntemle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren sıfır emisyonlu enerji dönüştürücüleridir. Yakıt hücrelerinin çalışma özelliklerine göre birçok çeşitleri olmakla birlikte, en çok kullanılan PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell) türüdür ve bilimsel-teknolojik çevrelerde en önemli araştırma ve geliştirme çalışmaları PEMFC teknolojileri üzerinde yoğunlaşmıştır. Zamanla enerji ihtiyacının artmasıyla birlikte, elektrikli araçlar, cep telefonları ve saha güç jeneratörleri gibi birçok uygulamalarda kullanılabilir özelliğe sahip olan PEMFCler gelecek vadeden güç sistemlerinden biri haline gelmiştir [Kerres, 2001, Rikukawa and Sanui, 2000, Kreuer, 2001, Carrette et al, 2000, Kreuer 2002, Schuster et al, 2004, Wainright et al, 1995].

Yakıt hücrelerinde elektrot olarak karbon destekli platin ve elektrolit olarak PEM (polimer elektrolit membran) olan Nafion kullanılmaktadır. PEM tipi yakıt hücrelerin çalışma mekanizması şu şekildedir (Bkz. Şekil 1.1.): Anota gönderilen hidrojen katalizörle yükseltgenerek hidrojen iyonuna dönüşür. Oluşan elektronlar PEM üzerinden geçiş mümkün olmadığından dolayı dış devreyle katoda verilir. Oluşan hidrojen iyonları membran üzerinden geçerek katot tarafına ulaşır ve katot tarafına

verilen oksijen ile dış devreden gelen elektronlarla indirgenerek su oluşur. Böylelikle elektronlar dış devreden geçerek akım oluşur.



Şekil 1.1. PEM yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi [Barbir, 1997, Barbir, 2005].

PEMFC'nin önemli parçası olan polimer elektrolit membranlar, bu cihazlardaki yakıt (gaz) difüzyonunu engelleyen ve protonun anottan katoda geçişine izin veren ayırıcı malzemelerdir. PEMFCde kullanılan membranda bulunması gereken en önemli özellikler şunlardır: yüksek proton iletkenliği, elektronik yalıtkanlık, gaz geçişini engelleyicilik, kimyasal ve ısıl kararlılık, mekanik dayanıklılık, ara yüzey elektrotlarla uyumluluk, kontrollü su absorpsiyonu, ucuz ve uzun ömürlü olması. Günümüzde PEM yakıt hücrelerinde kullanılan polimer elektrolit membranlara en yaygın örnek namlendirilmiş perflorosülfonik asit polimeri veya ticari adıyla Nafion'dur. Yakıt hücrelerinde halen kullanılmakta olan perflorosülfonik asit bazlı membranların pahalı olması üretilen enerjinin maliyetini artırmaktadır. Ayrıca

özellikle 80 °C üzerindeki yüksek sıcaklıklarda nem kaybı nedeniyle iletkenlik özelliklerindeki değişim, hem kullanım kısıtlaması getirmekte hem üretilen enerjinin verimini düşürmekte hem de membran kuruması (starvation) nedeniyle membran ömrünü azaltmaktadır. Buna ek olarak perflorosülfonik asit membranların yakıt hücresi çalışma esnasında düşük sıcaklıkta katalitik elektrotların CO zehirlenmesine sebebiyet vermektedir. Bu nedenle düşük maliyetli, yüksek sıcaklıklarda yüksek iletkenlere sahip alternatif membranların geliştirilmesi, PEMFC teknolojilerinin yaygın kullanımını etkileyecek en önemli parametrelerdir.

Geçen on sene zarfında, düşük nemde yeterli proton iletkenliğini sahip proton iletken polimer elektrolitlerinin geliştirilmesine dayalı yapılan araştırmada artış kaydedilmiştir [Schuster and Meyer, 2003, Smitha et al, 2005, Chang and Lin, 2003, Shen et al, 2007]. Sülfonlanmış aromatik polimerler [Rikukawa and Sanui, 2000, Hickner et al, 2004], ışınlanma aşısı polimerleri [Lehtinen et al, 1999, Kallio et al, 2003], çapraz bağı [Mikhailenko et al, 2004, Kang et al, 2002, Kerres et al, 2004] ve blend 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 önde çıkan özelliklerinin bir araya getirilmesinin ve zayıf özelliklerinin azaltılmasının sağlandığı blend polimer metodu üzerinde odaklanmış durumdadır [Manea and Mulder, 2002, Mansur et al, 2004, Hassan and Peppas, 2000, Depre et al, 2000, Cho et al, 2004, Park et al, 2001]. Nemsiz koşullardaki proton iletkenleri için asit-baz kompleksleri içeren blend polimerler alternatif malzeme olarak göz önünde bulundurulmaktadır [Smitha et al, 2005, Bozkurt and Meyer, 2001, p.65, Bozkurt and Meyer, 2001, p.1987, Schechter and Savinell, 2002]. 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 kaldırılabılır.

Önceki bir çalışmada, Nafion ve polibenzimidazol polimer karışımlarının çözelti dökümüyle proton iletken blend (karışım) membranlar üretilmiştir [Wycisk et al, 2006] . İmidazol azotunun bazik karakteri, protonların sülfonik gruplardan hidrojen bağlarıyla kısmen veya tamamen transfer olmasına sebep olmuştur. Diğer taraftan, PBI'in sülfonik asit gruplarının bazılarıyla çapraz bağlanması sonucu proton iletkenliğinde düşüş olduğundan bahsedilmiştir. Artan PBI içeriğiyle blendlerin 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 bağıl nemin herhangi bir etkisi gözlenmemiştir [Hasiotis et al, 2001].

Pasupathi et al. SPEEK (sülfonlanmış poli(eter eter keton)) ve PBI esaslı asit-baz blend polimerlere dair çalışma yapmışlardır [Pasupathi et al, 2008]. Blend 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, Nafion 117'ye göre DMFC (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 kompozit membranlar üzerinde bir çalışma yapmıştır. Kompozit 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, 2008].

PBI ticari tek polibenzimidazol polimeri olmasına rağmen yüksek proton iletkenliğine sahip membranlar elde etmek için bu polimeri fosforik asitle ya da diğer

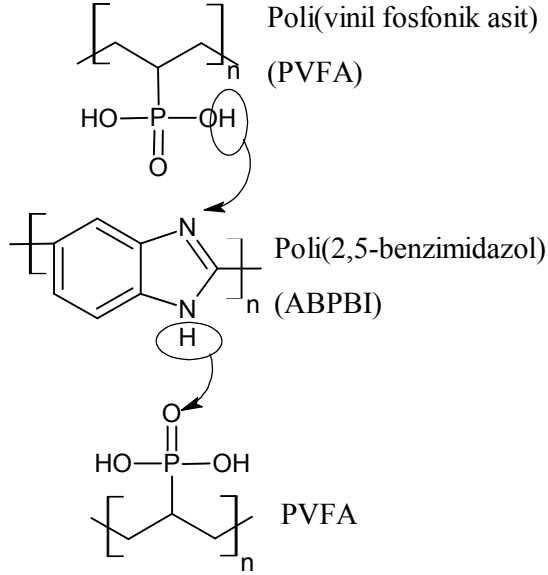
asit dopantlarla doyurulması gerekmektedir [Asensio and Gomez-Romero 2005]. Polibenzimidazol polimerlerinden birisi olan ABPBI, daha basit yapıya sahiptir ve sadece piyasada bulunabilen bir monomerin ön saflaştırması olmaksızın polimerleştirilmesiyle sentezlenebilmektedir [Wainright et al, 1995, Bouchet et al, 1997].

Bu çalışmada, nemsiz ortamda yüksek proton iletken membranların üretilmesine katkıda bulunabilecek ABPBI bazlı yeni blend polimer elektrolitlerin (host-guest systems) sentezi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonları incelenmiştir. ABPBI çözeltisinin PVFA, PSSA ve PAMPS çözeltileri ile tekrarlı monomer birimlerin mol oranlarına göre ayrı ayrı karıştırılarak çözelti olarak dökümü sonucu blend membran filmler elde edilmiştir. Ayrıca, ABPBI'nin farklı VFA konsantrasyonu içeren çözeltide bekletilerek şişirilmesi ve VFA'nın in situ polimerizasyonu yöntemiyle membran sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentezler, moleküler etkileşimler, yüzey morfolojileri, ısıl özellikler, su emilimleri ve proton iletkenlikleri incelenmiştir.

2. POLİ(2,5-BENZİMİDAZOL)-POLİ(VİNİL FOSFONİK ASİT) ESASLI PROTON İLETKEN BLEND MEMBRANLAR

2.1. Giriş

Sulu ortamdaki iletkenlik dikkate alındığında, fosfonik asitlerin su yerine geçerek iletkenlik görevini üstlenebildikleri göze çarpmaktadır [Sukumar et al, 2007]. Fosfonik asit içeren malzemeler amfoteriktir ve nemsiz ortamda da dahi proton transferi oluşturma kapasitesine sahiptirler ve bunun yanında, fosfonik asitle doplanmış PBI membranların PEMFCye uygulanması başarıyla gerçekleştirilmiştir [Wainright et al, 1995, Aharoni and Litt, 1974, Fontanella et al, 1998]. Fosfonik asit içeren polimerler arasında Poli(vinil fosfonik asit) yüksek proton alış-veriş kapasitesiyle bilinen bir polimerdir [Yamada and Honma, 2005]. Uygulanılabilirlik bakış açısıyla bakıldığında, PVFA'nın ABPBI ile karışımı sonucu ısıl, mekanik ve kimyasal yönden dayanıklı, ayrıca düşük nemde yüksek iletkenliğine sahip polimer elektrolit membranlar hazırlanılabilme imkanının olduğu görülmektedir. Membran içerisinde proton iletiminin gerçekleşmesi Şekil 2.1. de belirtildiği gibi protonlu benzimidazolden protonsuz olana (PVFA'nın fosfonik asit grubuna ya da fosfonik asit zincirleri boyunca) hidrojen iyonlarının atlaması sonucu meydana gelmektedir [Ma et al, 2004].



Şekil 2.1. Poli(2,5-benzimidazol) ile Poli(vinil fosfonik asit) polimerlerinin aralarındaki etkileşim ve kimyasal yapıları.

2.2. Gereç ve Yöntemler

2.2.1 Gereçler

Vinil fosfonik asit (> %95, Fluka), α,α' -azodiizobutiramidin dihidroklorür (AIBHC, >%98 Fluka), 3,4-diaminobenzoik asit (%97, Alfa Aesar), polifosforik asit (PPA, ~%85, Merck) ve trifloroasetik asit (TFA, Merck) bu çalışmada kullanılan kimyasallardır.

2.2.2 Yöntem

2.2.2.1 ABPBI ve PVFA Polimerlerinin Sentezleri

Poli(2,5-benzimidazol)'ün sentezi, literatürde rapor edildiği gibi 3,4-diaminobenzoik asitin polifosforik asitte kondensasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir [Asensio et al, 2002].

Poli(vinil fosfonik asit), önceden rapor edildiği şekilde AIBHC başlatıcısı kullanılarak vinil fosfonik asitin serbest radikal polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir [Bingol et al, 2006].

2.2.2.2 Membranların Hazırlanması

1,5 gr. ABPBI, 60ml TFA'nın içinde bir gece boyunca 70 °C'de karıştırılarak çözdürülmüştür. ABPBI/TFA karışımının içine homojen bir çözelti oluşuncaya kadar damlalar halinde su eklenmiştir ve daha sonra bir gece boyunca 80 °C'de karıştırılmıştır. ABPBI ve PVFA polimerlerinin tekrarlı monomer birimleri esas alınarak (2:1), (1:1), (1:2) ve (1:4) mol oranlarına göre (benzimidazol:vinil fosfonik asit) ABPBI/TFA çözeltisi PVFA/su çözeltisinden ABPBI:PVFA membranlarını elde etmek için karışımlar hazırlanılmıştır. Karışımlar petri kaplarına dökülmüş ve 70 °C'de normal atmosferik basınçta kurutulmuştur. Daha sonra, filmler 80 °C'de vakumda daha da fazla kurutulmuş ve eldivenli kabinde (glove box) muhafaza edilmiştir.

2.2.2.3 Karakterizasyonlar

ABPBI:PVFA membranlarının Fourier-Transform IR spektrumları, PerkinElmer FTIR spectrum BX ile 650–4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, ATR (azaltılmış toplam yansıma) modülü kullanılarak incelenmiştir. FT-IR ölçümlerinden önce numuneler vakumda 70 °C'de kurutulmuştur.

Polimer filmlerin morfolojileri Philips XL30S-FEG taramalı elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir. Numuneler elektron ışını altında yüklenmemeleri için Au tabakası ile kaplanmıştır.

Membranların ısıl dayanırlıkları termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak PerkinElmer STA 6000 ile belirlenmiştir. Numunelerin oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtılması ile analiz gerçekleştirilmiştir.

DSC ölçümleri PerkinElmer DSC 4000 kullanılarak azot altında 0 °C'den 200 °C'ye kadar 10 °C/dk hızda ısıtılarak yapılmıştır. Membranların camsı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma eğrileriyle saptanmıştır.

SE (Su emilimi) ölçümleri, tam nemlendirilmiş membran ile kurutulmuş membranlar arası ağırlık farkları ile belirlenmiştir. Kurutulmuş membranlar (W_{kuru}) tartılmış ve daha sonra ağırlığı sabitleninceye kadar ıslatılmıştır. Yüzeyde kalan suyun kağıtla silinmesinden hemen sonra, ıslatılmış veya nemle doyurulmuş membranların ağırlıkları ($W_{ıslak}$) ölçülmüştür. Su emilimi eşitlik (2.1)'e göre hesaplanmıştır.

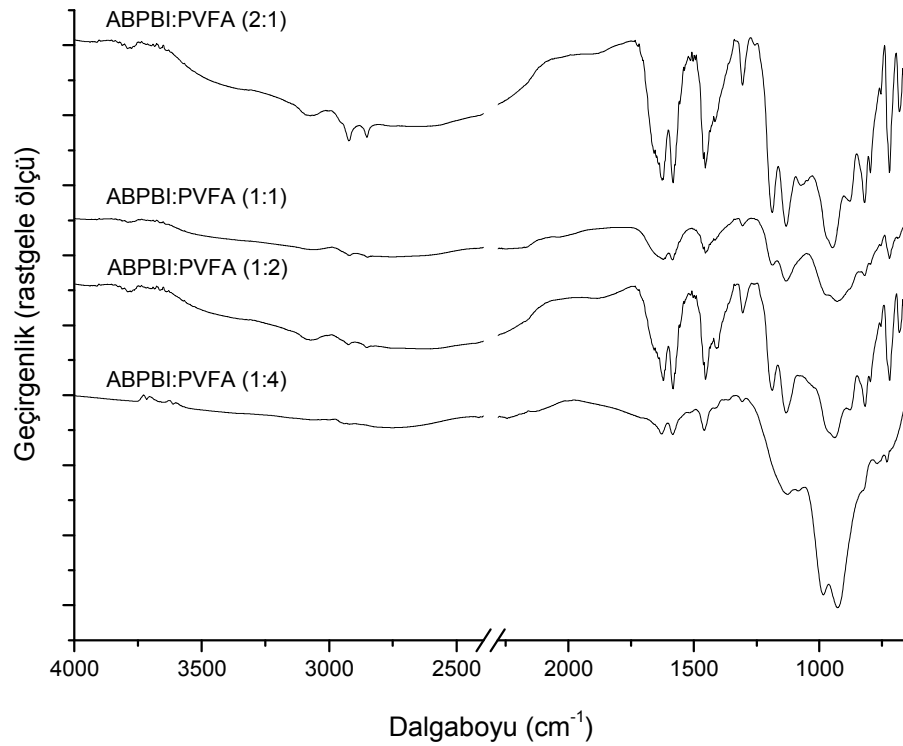
$$Su\ Emilimi\ (SE) = \frac{W_{ıslak} - W_{kuru}}{W_{kuru}} \times 100\% \quad (2.1)$$

Membranların proton iletkenlik ölçümleri, -100 ve 250 °C arası sıcaklıklarda ölçüm yapabilen Novocontrol empedans analizörü kullanılarak, Novocontrol cryosystemiyle kontrol edilen sıcaklıkta, 0.1 Hz ve 3 MHz frekans aralığında yapılmıştır. Membranlar iki bloke edici platin elektrodu arasına yerleştirilmiştir. Sıcaklık değişim dereceleri, nemsiz membranlar için 10 °C aralıklarla 20 °C'den 150 °C'ye kadar, nemlendirilmiş membranlar için 20 °C aralıklarla 20 °C'den 100 °C'ye kadardır.

2.3. Sonuçlar ve Tartışma

2.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri

ABPBI-PVFA blend membranlarının moleküler yapıları FT-IR spektroskopi ile karakterize edilmiştir ve FT-IR spektrumu Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.

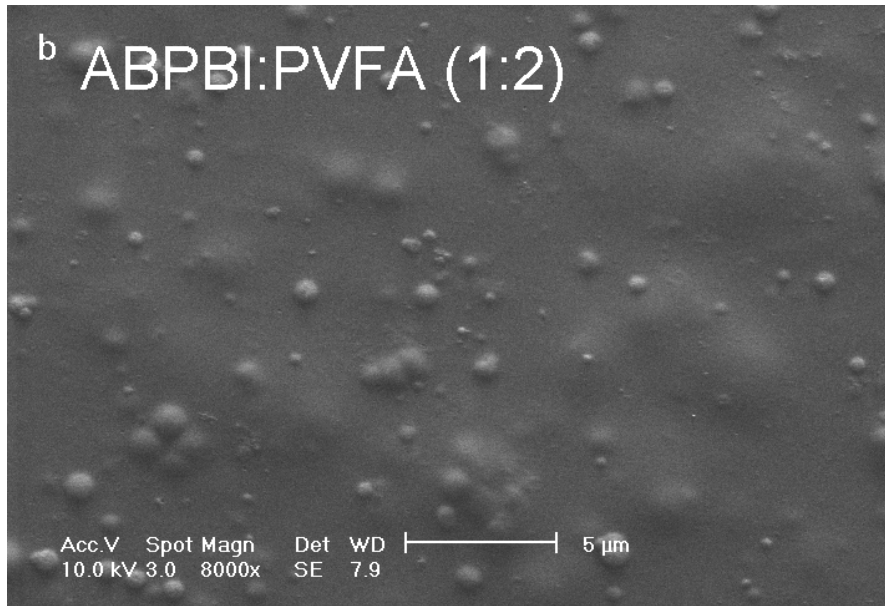
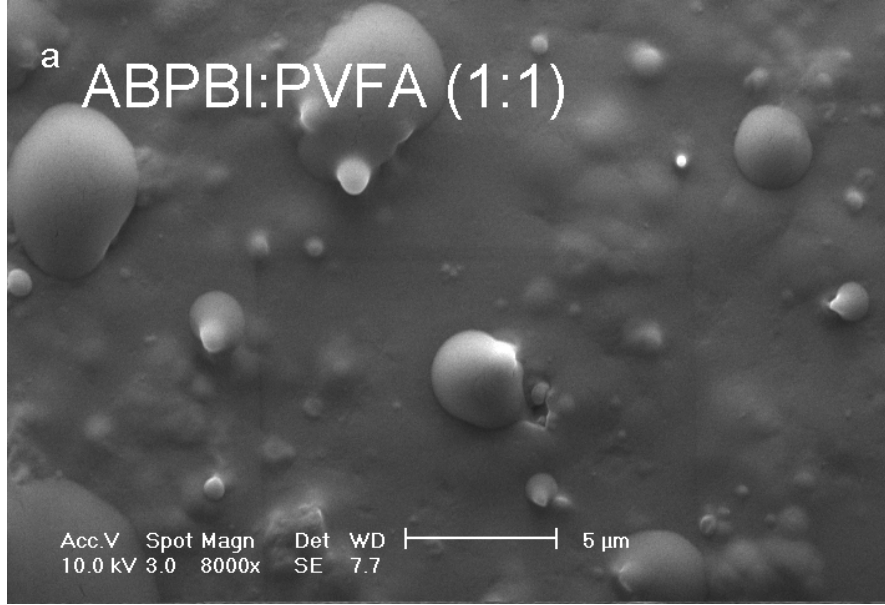


Şekil 2.2. ABPBI:PVFA blend membranlarının FT-IR spektrumu.

984–928 cm^{-1} 'deki bantlar (P-O)H'e işaret etmektedir. P=O birimleri 1188 cm^{-1} 'de şiddetli bir banda sebep olmuştur. Ayrıca, C=N ve C=C gerilmelerine bağlı olarak 1624, 1557 ve 1450 cm^{-1} 'de bantlar oluşmuştur [Asensio et al, 2004]. Blendlerdeki PVFA içeriğinin artmasıyla, benzimidazol halkalarının protonlanması sonucu bu tepe noktalarının şiddeti azalmıştır. 3364 cm^{-1} 'de saptanan bantlar, hidrojen bağlanmamış N-H gerilmesini göstermektedir. 3100 cm^{-1} yakınlarındaki tepe noktası ABPBI'nin protonlandığını gösteren N⁺-H gerilmesi sonucu meydana gelmiştir ve 3000–2500 cm^{-1} arasında bulunan çok geniş tepe, hidrojen bağı ağının oluşmasından dolayı oluşmuştur [Asensio et al, 2002]. Literatürde ve sonuçlarda, protonlanmış benzimidazolden protonlanmamış olana veya PVFA'nın fosfonik asit fonksiyon gruplarına protonların atlaması sonucu proton iletiminin meydana geldiği gösterilmiştir [Ma et al, 2004].

2.3.2 Morfoloji

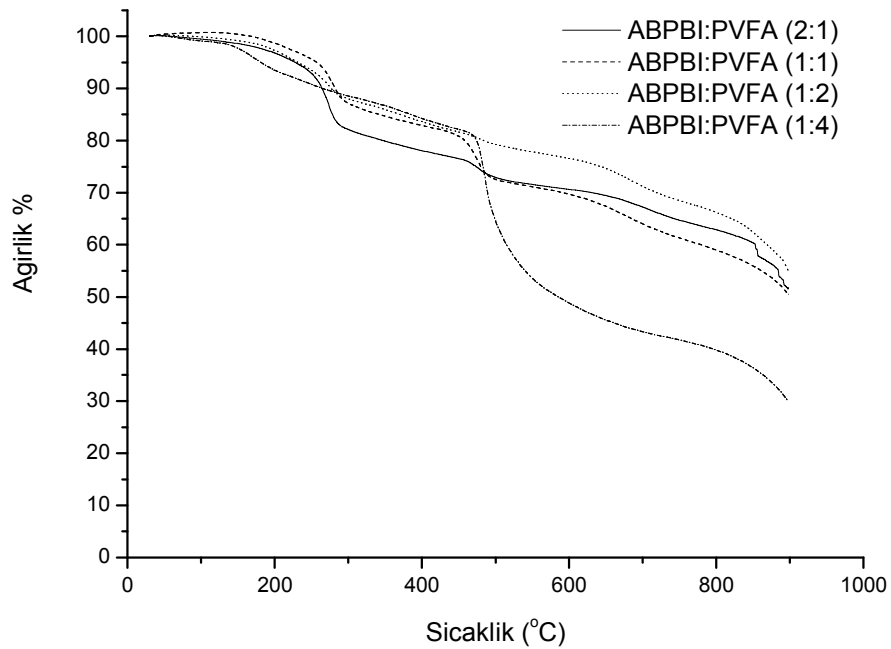
ABPBI:PVFA blend membranlarının mikro-topografya SEM ile yapılmıştır ve Fotoğraf 2.1.'de numunelerin SEM fotoğrafları gösterilmiştir.



Fotoğraf 2.1. a) (1:1) ve b) (1:2) molar oranlardaki ABPBI:PVFA blend membranlarının yüzeylerinin SEM mikrografikleri.

Proton alış-veriş reaksiyonları sonucu ABPBI ve PVFA arasında kompleksleşme meydana gelerek polimerler arası kuvvetli etkileşim olmuştur ve böylece faz ayrımı oluşmamış. Sonuç olarak homojen filmler elde edilmiştir. Fotoğraf 2.1., ABPBI ve PVFA arasında çok iyi bir uyumun sağlandığını göstermektedir.

2.3.3 Isıl Analiz

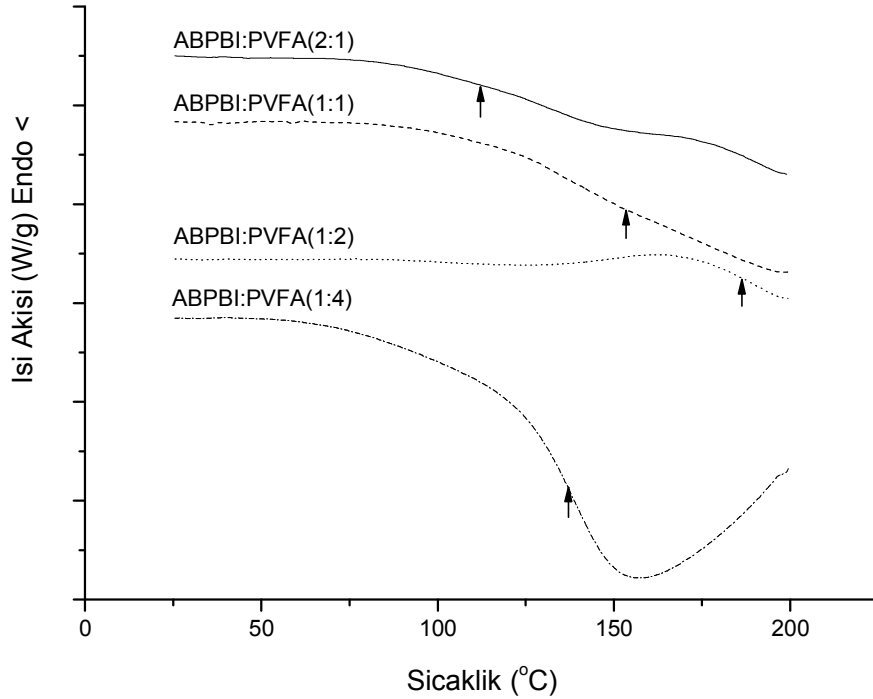


Şekil 2.3. ABPBI:PVFA blend membranlarının 10 °C/dk hızındaki TG termogramları.

PEMFC uygulamalarında, yüksek sıcaklıkta sabit proton iletkenliğini koruyabilen polimer elektrolit membranlar gerekmektedir. ABPBI:PVFA blend membranların ısıl özellik çalışmaları, TGA ve DSC ile yapılmıştır. Şekil 2.3.'de ABPBI:PVFA membranının TGA grafiği gösterilmektedir. 200 °C'ye kadar

numunelerde önemli bir ağırlık kaybı olmamıştır. Fosfonik asitin kondensasyon reaksiyonu sonucu, dehidrasyondan dolayı ABPBI:PVFA (1:4) membranında 140 °C'nin üzerinde ve diğer numunelerde 160 °C civarında ağırlık kaybı olmuştur. Ayrıca, 240 °C civarında blendlerde bozunmalar meydana gelmiştir. 450 °C civarında ABPBI'nin ana zincirinin bozunarak fenol ve benzen oluşmasıyla ağırlık düşüşü kaydedilmiştir.

ABPBI:PVFA membranının DSC termogramı Şekil 2.4.'de gösterilmektedir. Çizelge 2.1.'de gösterilen blendlerin T_g değerleri, ikinci ısıtma eğrilerinden saptanmıştır. Çizelge 2.1.'de görüldüğü gibi tüm numuneler için tek T_g 'nin olması membranların homojen olduğunu göstermektedir. Bütün numunelerin yüksek T_g değerlerine sahip olması, iyonik etkileşim sonucu polimer zincirlerinin segmental hareketliliğin kısıtlandığına işaret etmektedir.



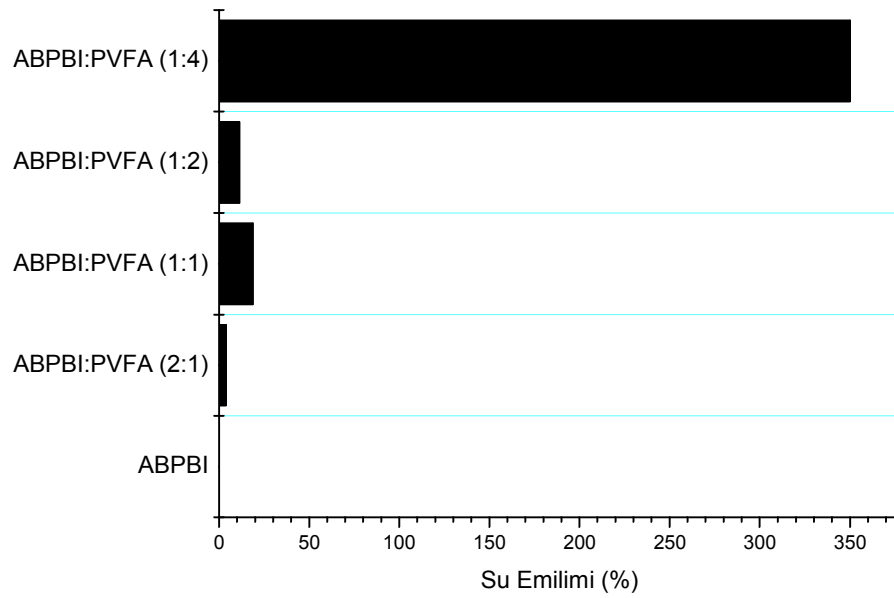
Şekil 2.4. ABPBI:PVFA blendlerinin azot ortamında 10 °C/dk hızdaki DSC grafiği.

Çizelge 2.1. ABPBI:PVFA blend membranlarının T_g değerleri.

Membran	T_g (°C)
ABPBI:PVFA (2:1)	112
ABPBI:PVFA (1:1)	153
ABPBI:PVFA (1:2)	186
ABPBI:PVFA (1:4)	137

2.3.4 Su Emilimi

Membranların su emilimleri proton iletkenliği, mekanik özellik ve dayanıklılığı etkileyen en önemli unsurlarda birisidir. ABPBI:PVFA ve ABPBI numunelerinin su emilimleri Şekil 2.5.'te gösterilmiştir. Membranların mekanik dayanıklılığı değişmemiştir, fakat ABPBI:PVFA (1:4) şişerek hidrojel hale gelmiştir. Su emilim karakteri, su ile PVFA'daki fosfonat grupları arasındaki etkileşimlere dayanmaktadır. ABPBI:PVFA (1:1) ve (1:2) membranlarının su emilimleri karşılaştırıldığında, bilinmeyen bir nedenden dolayı (1:2) kompozisyonunun şişme eğiliminde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Şişirilmiş membranların mekanik dayanıklılığında belirli bir derecede azalma olmasına rağmen, PVFA hemen hemen çözünmemiştir. Sonuçlar, ABPBI'ın PVFA ile karıştırılmasının kompleksleşmeye neden olarak konuk polimerin (PVFA) çözünerek kaybolmasını engellendiğini göstermiştir.



Şekil 2.5. ABPB:PVFA blend membranlarının su emilimleri.

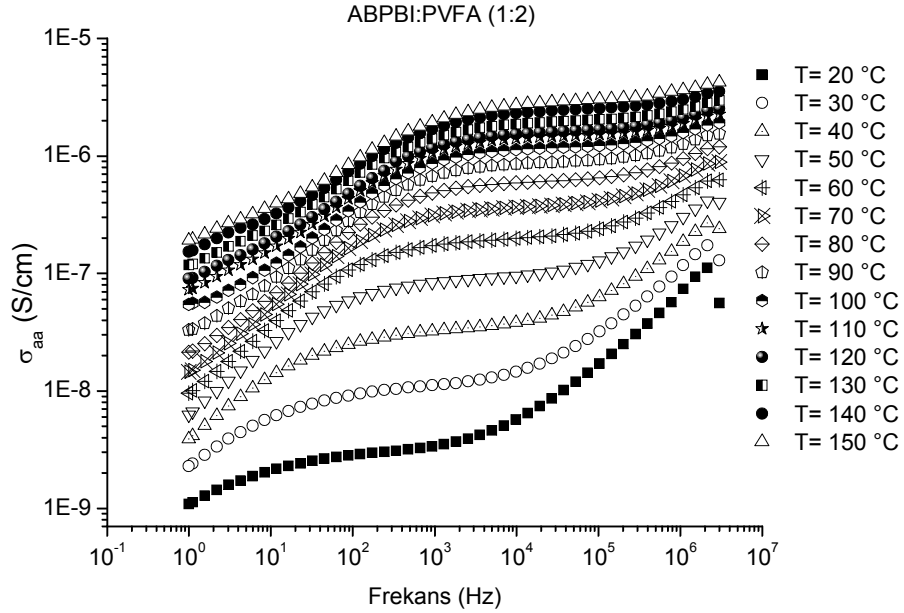
2.3.5 Proton İletkenliği

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 (2.2) kullanılarak ölçülmüştür:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{aa}(\omega) = \varepsilon''(\omega) \omega \varepsilon_0 \quad (2.2)$$

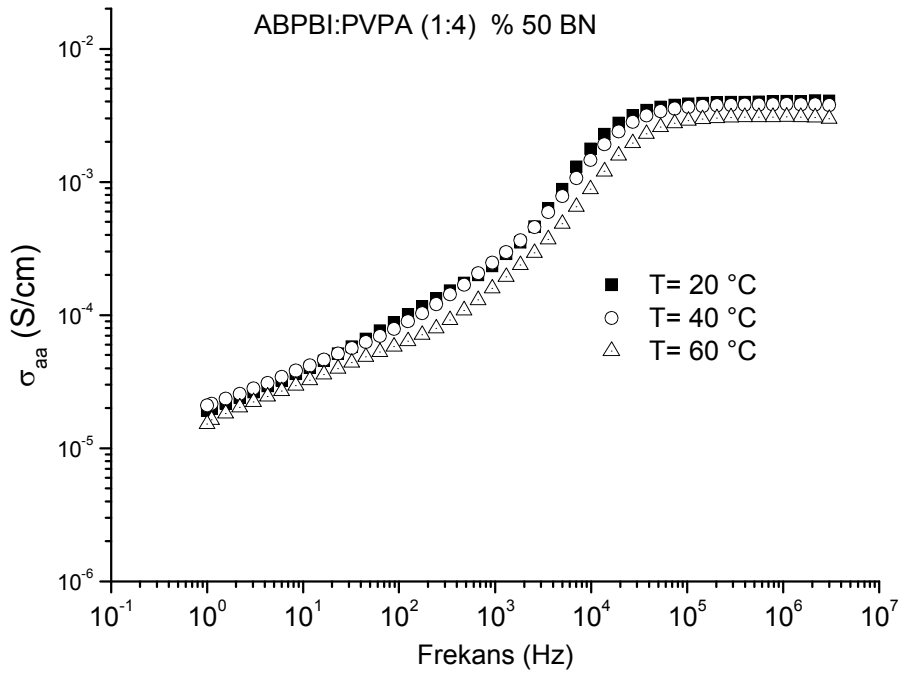
$\sigma'(\omega)$ iletkenliğin real kısmıdır, $\omega = 2\pi f$ açısal frekanstır (f: frekans), ε_0 vakum dielektrik sabiti ($\varepsilon_0 = 8.852 \times 10^{-14}$ F/cm), ve ε'' kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmıdır (ε^*). Ölçümlerden önce numuneler vakum altında 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

(1:2) molar oranlı nemsiz ABPBI:PVFA blendinin alternatif akım iletkenliğine karşı frekans eğrileri Şekil 2.6.'da gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 2.7.'de, %50 bağıl nemli (1:4) molar oranlı ABPBI:PVFA blendinin AA iletkenliğini gösterilmiştir.



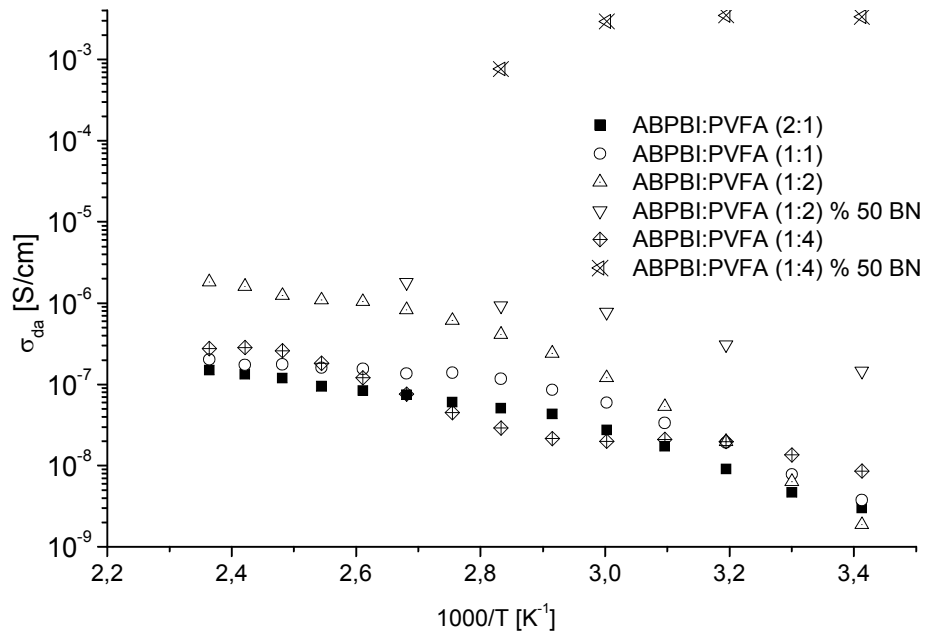
Şekil 2.6. ABPBI:PVFA (1:2) blend membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

İyon iletken polimerlerin tüm eğrileri tipik özellik olarak frekans bağımlı ve bağımsız alanlar içermektedir. Alçak frekanslarda, iletkenlikteki belirli seviyeye kadar olan artış elektrot polarizasyonundan kaynaklanmaktadır. Yüksek frekanslardaki iletkenlik artışı polimerdeki dağılmalardan dolayıdır. Ayrıca orta frekanslardaki 2–3 onlu gruplarda yatay hale gelme durumu gözlemlenmiştir. Numunelerin σ_{da} 'sı (doğru akım iletkenliği), plato bölgelerden yatay ayarlamayla çıkarılmıştır.



Şekil 2.7. ABPBI:PVFA (1:4) blend membranının %50 bağıl nemde bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

Nemsiz ABPBI:PVFA blendlerinin sıcaklığa bağlı proton iletkenliği Şekil 2.8.'de gösterilmiştir. ABPBI:PVFA sisteminin proton iletkenliği bağıl nemin yanı sıra, kompozisyon ve sıcaklığa dayanmaktadır. Nemsiz ABPBI:PVFA blend membranlardan (1:2) molar oranlı numune 150 °C'de 1.82×10^{-6} S/cm ile yüksek iletkenliğe sahiptir. Diğer taraftan numunenin iletkenliği nemlendirme ile artmıştır. Bağıl nemin iletkenlik üzerindeki etki çalışmaları (1:4) ve (1:2) blend kompozisyonları üzerinde %50 BN'de yapılmıştır. En yüksek iletkenliğe, 80 °C'de 3.5×10^{-3} S/cm ile (1:4) kompozisyonuyla erişilmiştir. Absorbe olan nemin kaybı nedeniyle, 100 °C sıcaklığın üzerinde iletkenlik giderek düşmüştür.



Şekil 2.8. ABPBI:PVFA blend membranlarının sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiği.

Literatürde rapor edildiği gibi, proton iletken polimer elektrolitler, protonik defektlerin oluşmasını kolaylaştırmakta ve son derece hareketli proton verici ve alıcı fonksiyonlar sağlamaktadır. ABPBI'nin heterosiklik grubundaki protonlu ve protosuz azot ve PVFA'daki fosfonat grubu, proton transfer reaksiyonlarında proton vericisi ve alıcısı olarak rol oynamıştır [Ma et al, 2004]. Böylelikle ABPBI'nin benzimidazol grupları ve PVFA'nın fosfonat grupları proton yükü taşıyıcısı görevini görmüştür. FT-IR spektrumu, polimer blend kompozisyonlarıyla ve iletkenlik verilerinden de anlaşıldığı gibi, Grotthuss mekanizması (yapısal difüzyon) proton difüzyonun tümünde bir yol teşkil etmiştir (Bkz. Şekil 2.1.).

Literatürde homopolimer, PVFA ve kopolimerlerin yapı ve bölgesel proton hareketliliği hakkındaki bilgiler Magic angle spinning altında katı-hal NMR'ı ile yapılan çalışmalarla bahsedilmiştir [Lee et al, 2007, Celik et al, 2008]. Bu çalışmalarda PVFA'daki proton göçü hidrojen bağı ağları üzerinden asidik protonlar

aracılığı ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Buradan ABPI:PVFA için benzer mekanizma öne sürülebilmektedir (Bkz. Şekil 2.1.).

Nemsiz polimer elektrotlar arasında optimum kompozisyon ABPBI:PVFA (1:2)'dir. Proton iletkenliğinde blend numunelerdeki PVFA miktarı etkin rol oynamıştır. Nemsiz (1:4) numunesinin iletkenliğindeki düşüşüne PVFA'nın eşik kompozisyonu ile açıklık getirilebilir. Nemlendirildikten sonra ABPBI:PVFA (1:4)'ün iletkenliği 20 °C'de 4×10^{-3} S/cm'ye çıkmıştır (%50 BN).

Bağıl nemin proton iletkenliğindeki etkisi Çizelge 2.2. ve Çizelge 2.3.'te gösterilmiştir. Membranların proton iletkenlikleri artan bağıl nemle artmıştır. Bu durum, artan su içeriğiyle birlikte proton iletkenliğinin de artması ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 2.2. ABPBI:PVFA (1:1) ve ABPBI:PVFA (1:2)'nin 20 °C'de bağıl neme göre iletkenlikleri.

Numune	%25 BN	%50 BN	%75 BN
ABPBI:PVFA (1:1)	1.86×10^{-5}	1.16×10^{-4}	1.31×10^{-4}
ABPBI:PVFA (1:2)	1.41×10^{-4}	-	1.51×10^{-4}

Çizelge 2.3 ABPBI:PVFA (1:1) ve ABPBI:PVFA (1:2)'nin 60 oC'de bağıl neme göre iletkenlikleri.

Numune	%25 BN	%50 BN	%75 BN
ABPBI:PVFA (1:1)	2.55×10^{-7}	4.95×10^{-7}	2.42×10^{-4}
ABPBI:PVFA (1:2)	1.26×10^{-4}	-	1.43×10^{-4}

3. POLİ(2,5-BENZİMİDAZOL)-POLİ(VİNİL FOSFONİK ASİT) İN SİTU POLİMER ESASLI PROTON İLETKEN MEMBRANLAR

3.1. Giriş

Fosfonik asitlerin su yerine geçerek iletkenlik görevini üstlenebilmektedir [Sukumar et al, 2007]. Fosfonik asit içeren malzemelerin amfoterik olması ve nemsiz koşullarda dahi proton transferi oluşturma kapasitesine sahip olmalarıyla birlikte, fosfonik asitle doplanmış PBI membranların PEMFCye uygulanması başarıyla gerçekleştirilmiştir [Wainright et al, 1995, Aharoni and Litt, 1974, Fontanella et al, 1998]. Poli(vinil fosfonik asit), fosfonik asit içeren polimerler arasında yüksek proton alış-veriş kapasitesiyle bilinen bir polimerdir [Sevil and Bozkurt, 2004, Yamada and Honma, 2005]. Uygulanılabilirlik bakış açısıyla bakıldığında, VFA'nın ABPBI içerisinde in situ polimerizasyonu sonucu ısıl, mekanik ve kimyasal yönden dayanıklı, ayrıca düşük nemde yüksek iletkenliğine sahip polimer elektrolit membranlar hazırlanılabilme imkanının olduğu görülmektedir. Membran içerisinde proton iletiminin gerçekleşmesi Şekil 2.1.'de belirtildiği gibi protonlu benzimidazolden protonsuz olana (PVFA'nın fosfonik asit grubuna ya da fosfonik asit zincirleri boyunca) hidrojen iyonlarının atlaması sonucu meydana gelmektedir [Ma et al, 2004].

3.2. Gereç ve Yöntem

3.2.1 Gereçler

Vinilfosfonik asit (> %95, Fluka), α,α' -azodiizobutiramidin dihidroklorür (>%98 Fluka), 3,4-diaminobenzoik asit (%97, Alfa Aesar), polifosforik asit (~%85, Merck) trifloroasetik asit (Merck) ve Dimetilformamid (DMF, Merck) bu çalışmada kullanılan kimyasallardır.

3.2.2 Yöntem

3.2.2.1 ABPBI-VFA İ n Situ Polimer Sentezleri ve Membranların Hazırlanması

Poli(2,5-benzimidazol), literatürde rapor edildiği gibi 3,4-diaminobenzoik asitin polifosforik asitte kondensasyonu ile sentezlenmiştir [Asensio et al, 2002]. Membranların hazırlanması, ABPBI'nin farklı VFA konsantrasyonu içeren çözeltide bekletilerek şişirilmesi ve eldivenli kabinde monomerin in situ polimerizasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. ABPBI'nin tekrarlı benzimidazol birimlerine karşı VFA'nın mol miktarı esas alınarak (2:1), (1:1) ve (1:2) mol oranlarında ABPBI:VFA karışımları hazırlanmıştır. Elde edilen karışımlara DMF eklenilerek karışımlar 1 gün bekletilmiştir ve böylece ABPBI şişirilmiştir. VFA'nın ABPBI içerisinde in situ polimerizasyonu AIBHC başlatıcısı kullanılarak 60 °C'de, eldivenli kabin ortamında, 1 sa süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün 80 °C'de vakumda daha da fazla kurutulmuş ve daha sonra pelet haline getirilerek eldivenli kabinde muhafaza edilmiştir.

3.2.2.2 Karakterizasyonlar

ABPBI:PVFA in situ polimer membranlarının Fourier-Transform IR spektrumları, PerkinElmer FTIR spectrum BX ile 650–4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, ATR modülü kullanılarak incelenmiştir. FT-IR ölçümlerinden önce numuneler vakumda 70 °C'de kurutulmuştur.

Membranların ısıl dayanırlıkları termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak PerkinElmer STA 6000 ile belirlenmiştir. Numunelerin oda sıcaklığından 900 °C'a kadar 10 °C/dk ısıtılması ile analiz gerçekleştirilmiştir.

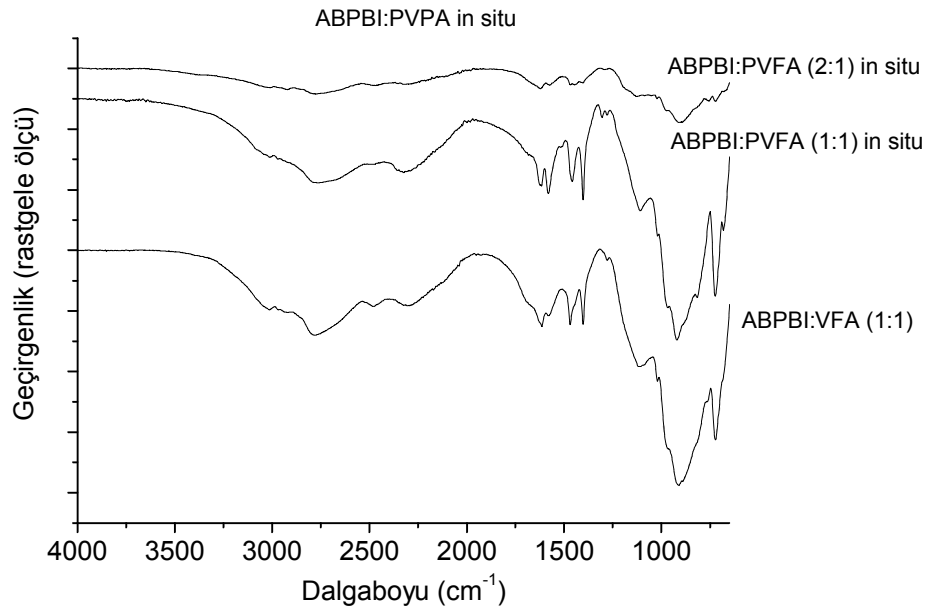
DSC ölçümleri, PerkinElmer DSC 4000 kullanılarak azot altında 0 °C'den 200 °C'ye kadar 10 °C/dk hızda ısıtılarak yapılmıştır. Membranların camsı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma eğrileriyle saptanmıştır.

Membranların proton iletkenlik ölçümleri, -100 ve 250 °C arası sıcaklıklarda ölçüm yapabilen Novocontrol empedans analizörü kullanılarak, Novocontrol cryosystemiyle kontrol edilen sıcaklıkta, 0.1 Hz ve 3 MHz frekans aralığında yapılmıştır. Numuneler pelet haline getirilerek iki bloke edici platin elektrodu arasına yerleştirilmiştir. Sıcaklık değişim dereceleri, nemsiz membranlar için 10 °C aralıklarla 20 °C'den 140 °C'ye kadardır.

3.3. Sonuçlar ve Tartışma

3.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri

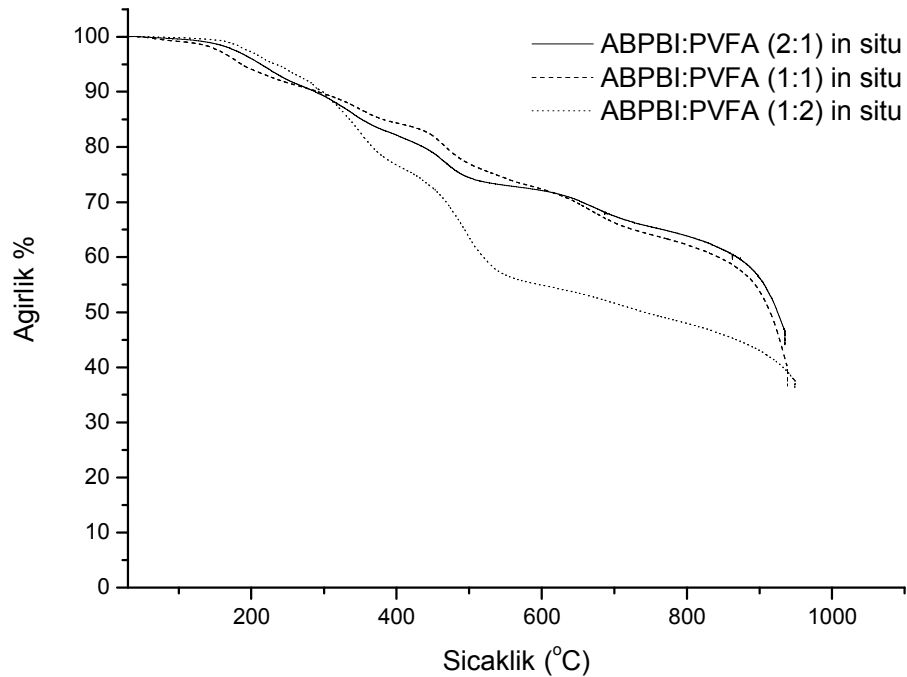
ABPBI-PVFA in situ polimer membranlarının moleküler yapıları FT-IR spektroskopi ile karakterize edilmiştir ve FT-IR spektrumu Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. ABPBI: PVFA in situ polimer membranlarının FT-IR spektrumu.

PVFA spektrumu, (P-O)H ve P=O gerilimlerinden dolayı ~ 1000 ve 1117 cm^{-1} civarında geniş bantlar göstermiştir [Gunday et al, 2006]. C=N ve C=C gerilmelerine bağlı olarak 1621 , 1571 ve 1451 cm^{-1} 'de oluşmuştur [Asensio et al, 2004]. 3100 cm^{-1} yakınlarındaki tepe noktası ABPBI'nin protonlandığını gösteren $\text{N}^+\text{-H}$ gerilmesi sonucu meydana gelmiştir ve $3000\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ arasında bulunan çok geniş tepe, hidrojen bağı ağlarının oluşmasından dolayı meydana gelmiştir [Asensio et al, 2002]. Literatürde ve sonuçlarda, protonlanmış benzimidazolden protonlanmamış olana veya PVFA'nın fosfonik asit fonksiyon gruplarına protonların atlaması sonucu proton iletiminin meydana geldiği gösterilmiştir [Ma et al, 2004].

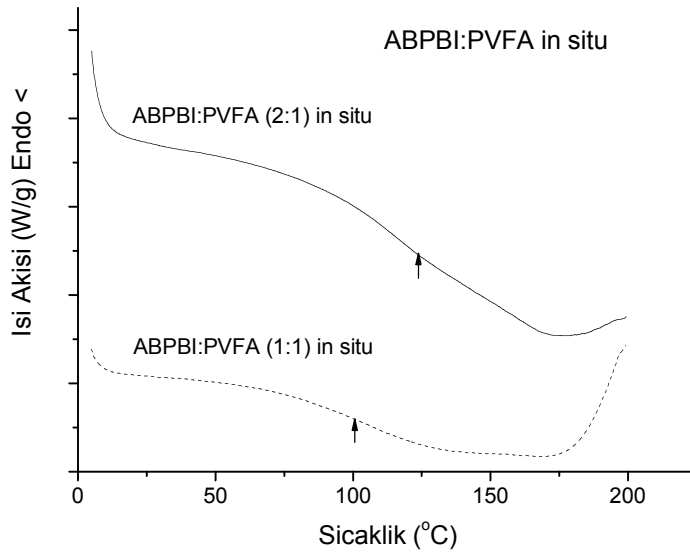
3.3.2 Isıl Analiz



Şekil 3.2. ABPBI: PVFA in situ polimer membranlarının $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızdaki TG termogramları.

ABPBI-PVFA in situ polimer membranların ısı özellik çalışmaları, TGA ve DSC ile yapılmıştır. Şekil 3.2.'de ABPBI-PVFA in situ polimer membranların TGA grafiği gösterilmektedir. 200 °C'ye kadar numunelerde önemli bir ağırlık kaybı olmamıştır. Fosfonik asitin kondensasyon reaksiyonu sonucu, dehidrasyondan dolayı ABPBI:PVFA (1:1) in situ membranında 150 °C'nin üzerinde ve diğer numunelerde 190 °C civarında ağırlık kaybı olmuştur. Ayrıca, 240 °C civarında membranlarda bozunmalar meydana gelmiştir. 450 °C civarında ABPBI'nin ana zincirinin bozunarak fenol ve benzen oluşmasıyla ağırlık düşüşü kaydedilmiştir.

ABPBI-PVFA in situ polimer membranın DSC termogramı Şekil 3.3.'de gösterilmektedir. T_g değerleri ikinci ısıtma eğrilerinden saptanmıştır. ABPBI:PVFA (2:1) in situ'nun T_g 'si 123 °C ve ABPBI:PVFA (1:1) in situ'nun T_g 'si 100 °C olarak ölçülmüştür. Tek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmalarıyla, numunelerin homojen oldukları anlaşılmıştır. Bütün numunelerin yüksek T_g değerlerine sahip olması, iyonik etkileşim sonucu polimer zincirlerinin segmental hareketliliğinin kısıtlandığına işaret etmektedir.

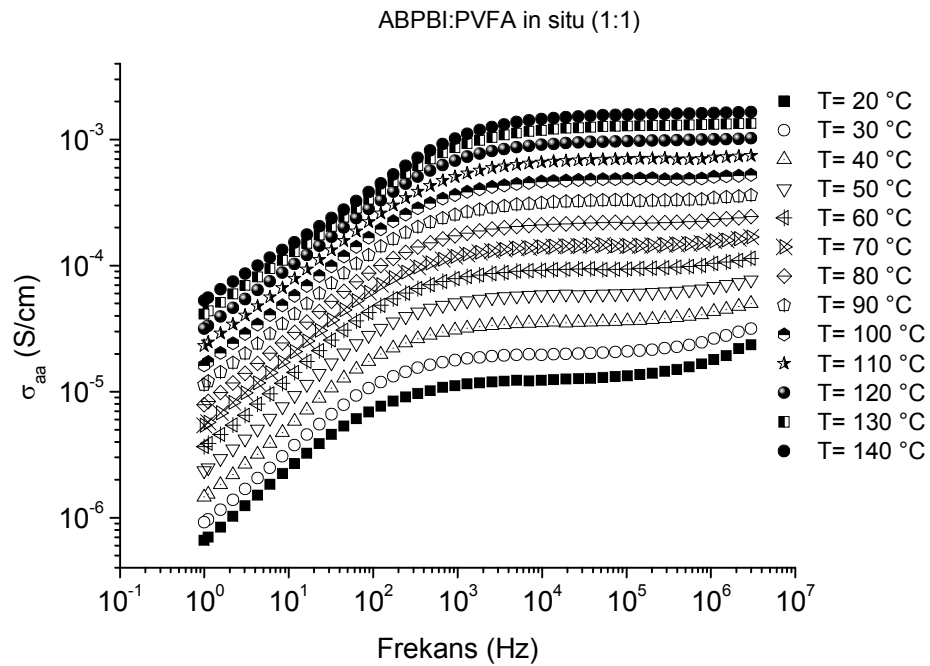


Şekil 3.3. ABPBI:PVFA in situ polimer membranlarının azot ortamında 10 °C/dk hızındaki DSC grafiği.

3.3.3 Proton İletkenliği

Numunelerin frekansa bağlı proton iletkenliği, alternatif akım empedans metoduyla 0.1 Hz ve 3 MHz aralığında, değişen sıcaklıklarda ve kuru azot akışında ölçülmüştür. AA iletkenlikleri eşitlik (2.2) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerden önce numuneler vakum altında 70 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

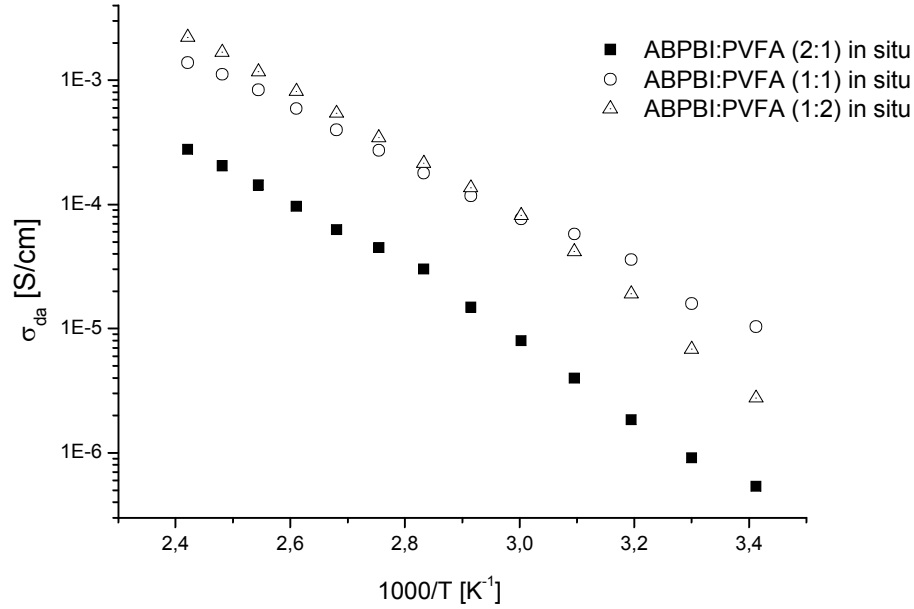
(1:1) molar oranlı nemsiz ABPBI:PVFA in situ polimer membranın σ_{aa} 'ya karşı frekans eğrileri Şekil 3.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. ABPBI: PVFA in situ polimer membranlarının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

Nemsiz ABPBI:PVFA in situ polimer membranlarının sıcaklığa bağımlı proton iletkenliği Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. ABPBI:PVFA sisteminin proton iletkenliği

kompozisyonun yanı sıra sıcaklığa da dayanmaktadır. Nemsiz ABPBI:PVFA in situ polimer membranlarından 140 °C'deki 0.002 S/cm ile (1:2) molar oranlı numune yüksek iletkenliğe sahiptir.



Şekil 3.5. ABPBI: PVFA in situ polimer membranlarının sıcaklığa bağlı DA iletkenliği grafiği.

Literatürde rapor edildiği gibi, proton iletken polimer elektrolitler, protonik defektlerin oluşmasını kolaylaştırmakta ve son derece hareketli proton verici ve alıcı fonksiyonları sağlamaktadır. ABPBI'nin heterosiklik grubundaki protonlu ve protosuz azot ve PVFA'daki fosfonat grubu, proton transfer reaksiyonlarında proton vericisi ve alıcısı olarak rol oynamıştır [Ma et al, 2004]. Böylelikle ABPBI'nin benzimidazol grupları ve PVFA'nın fosfonat grupları proton yükü taşıyıcısı görevini görmüştür. FT-IR spektrumu, polimer blend kompozisyonlarıyla ve iletkenlik verilerinden de anlaşıldığı gibi, Grotthuss mekanizması (yapısal difüzyon) proton difüzyonunun tümünde bir yol teşkil etmiştir.

Literatürde homopolimer, PVFA ve kopolimerlerin yapı ve bölgesel proton hareketliliği hakkındaki bilgiler Magic angle spinning altında katı-hal NMR'ı ile yapılan çalışmalarla bahsedilmiştir [Lee et al, 2007, Celik et al, 2008]. Bu çalışmalarda PVFA'daki proton göçü hidrojen bağı ağları üzerinden asidik protonlar aracılığı ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Buradan ABPI:PVFA için benzer mekanizma öne sürülebilmektedir (Bkz. Şekil 2.1.).

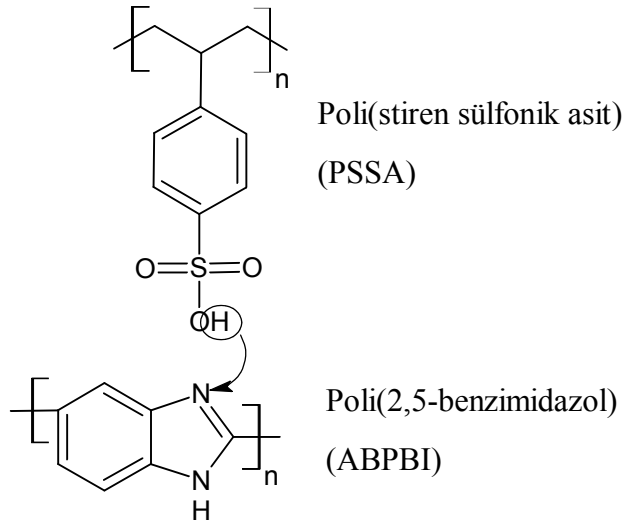
Nemsiz polimer elektrotlar arasında optimum kompozisyon ABPBI:PVFA (1:1)'dir. Numunelerdeki PVFA miktarı proton iletkenliğinde genel olarak etkin rol oynamıştır ve VFA oranının fazla olduğu yerlerde iletkenliğin yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

4. POLİ(2,5-BENZİMİDAZOL)-POLİ(STİREN SÜLFONİK ASİT) ESASLI PROTON İLETKEN BLEND MEMBRANLAR

4.1. Giriş

Piyasada bulunabilen polistirenin sülfonlanmasıyla sentezlenen poli(stiren sülfonik asit), polielektrolit kimyasının temel malzemelerinden birisidir [Rikukawa and Sanui, 2000]. Sülfonik asit içeren polielektrolitler, sülfonik asit gruplarının yüksek ayrışma sabiti sebebiyle su ve polar organik çözücülerde yüksek iletkenliğe sahiptirler [Hasa et al, 1975]. Sulu PSSA iyonomeri, yakıt hücrelerinde polimer elektrolit olarak kullanılmakta ve yüksek proton iletkenliği göstermektedir [Sun et al, 2001.].

Uygulanılabilirliğine bakıldığında, PSSA'nın ABPBI ile karışımı sonucu ısıl, mekanik ve kimyasal yönden dayanıklı düşük nemde yüksek iletkenliğe sahip polimer elektrolit membranlar hazırlanabilme imkanı olduğu görülmektedir. Membran içerisinde proton iletiminin gerçekleşmesi Şekil 4.1.'de belirtildiği gibi protonlu benzimidazolden protonsuz olana (PSSA'nın sülfonik asit grubuna ya da sülfonik asit zincirleri boyunca) protonların atlaması sonucu meydana gelmektedir [Ma et al, 2004].



Şekil 4.1. Poli(2,5-benzimidazol) ile Poli(stiren sülfonik asit) polimerlerinin aralarındaki etkileşim ve kimyasal yapıları.

4.2. Gereç ve Yöntem

4.2.1 Gereçler

Polistiren ($M_n = 140\ 000\ \text{g mol}^{-1}$, Aldrich), difosfor pentaoksit (reagent kalitede, Merck), sikloheksan (reagent kalitede, Merck), 3,4-diaminobenzoik asit (%97, Alfa Aesar), sülfürik asit (%98, Merck), polifosforik asit (~%85, Merck) ve trifloroasetik asit (Merck) bu çalışmada kullanılan kimyasallardır.

4.2.2 Yöntem

4.2.2.1 ABPBI ve PSSA Polimerlerinin Sentezleri

Poli(2,5-benzimidazol)'ün sentezi, literatürde rapor edildiği gibi 3,4-diaminobenzoik asitin polifosforik asitte kondensasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir [Asensio et al, 2002].

Poli(stiren sülfonik asit), literatürde tarif edilen prosedüre göre sentezlenmiştir [Vink, 1981]. (Sülfürik asit)/(fosfor pentaoksit) çözeltisinin içine polistiren ilave edilmiştir. Çözelti 30 dakika karıştırıldıktan sonra 40 °C'de 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra, PSSA açık sarı yapışkan kitle halinde tamamen çöktürülünceye kadar çözeltiye parçalanmış buz ilave edilmiştir. Takiben çökelti toplanmıştır ve suya karşı diyaliz edilmiştir.

4.2.2.2 Membranların Hazırlanması

1,5 gr. ABPBI, 60ml TFA'nın içinde bir gece boyunca 70 °C'de karıştırılarak çözdürülmüştür. ABPBI/TFA karışımının içine homojen bir çözelti oluşuncaya kadar damlalar halinde su eklenmiştir ve daha sonra bir gece boyunca 80 °C'de karıştırılmıştır. ABPBI ve PSSA polimerlerinin tekrarlı monomer birimleri esas alınarak (2:1), (1:1), (1:2) ve (1:4) mol oranlarına göre (benzimidazol:stiren sülfonik asit) ABPBI/TFA çözeltisi PSSA/su çözeltisinden ABPBI:PSSA membranlarını elde etmek için karışım hazırlanmıştır. Karışımlar petri kaplarına dökülmüş ve 70 °C'de normal atmosferik basınçta kurutulmuştur. Daha sonra, filmler 80 °C'de vakumda daha da fazla kurutulmuş ve eldivenli kabinde muhafaza edilmiştir.

4.2.2.3 Karakterizasyonlar

ABPBI:PSSA membranlarının Fourier-Transform IR spektrumları, PerkinElmer FTIR spectrum BX ile 650–4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında, ATR modülü kullanılarak incelenmiştir. FT-IR ölçümlerinden önce numuneler vakumda 70 °C'de kurutulmuştur.

Polimer filmlerin morfolojileri Philips XL30S-FEG taramalı elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir. Numuneler elektron ışını altında yüklenmemeleri için Au tabakası ile kaplanmıştır.

Membranların ısıl dayanırlıkları termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak PerkinElmer STA 6000 ile belirlenmiştir. Numunelerin oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtılması ile analiz gerçekleştirilmiştir.

DSC ölçümleri PerkinElmer DSC 4000 kullanılarak azot altında 0 °C'den 250 °C'ye kadar 10 °C/dk oranında ısıtılarak yapılmıştır. Membranların camı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma eğrileriyle saptanmıştır.

Su emilimi ölçümleri, tam nemlendirilmiş membran ile kurutulmuş membranlar arası ağırlık farkları ile belirlenmiştir. Kurutulmuş membranlar tartılmış ve daha sonra ağırlığı sabitleninceye kadar ıslatılmıştır. Yüzeyde kalan suyun kağıtla silinmesinden hemen sonra, ıslatılmış veya nemle doyurulmuş membranların ağırlıkları ölçülmüştür. Su emilimi eşitlik (2.1)'e göre hesaplanmıştır.

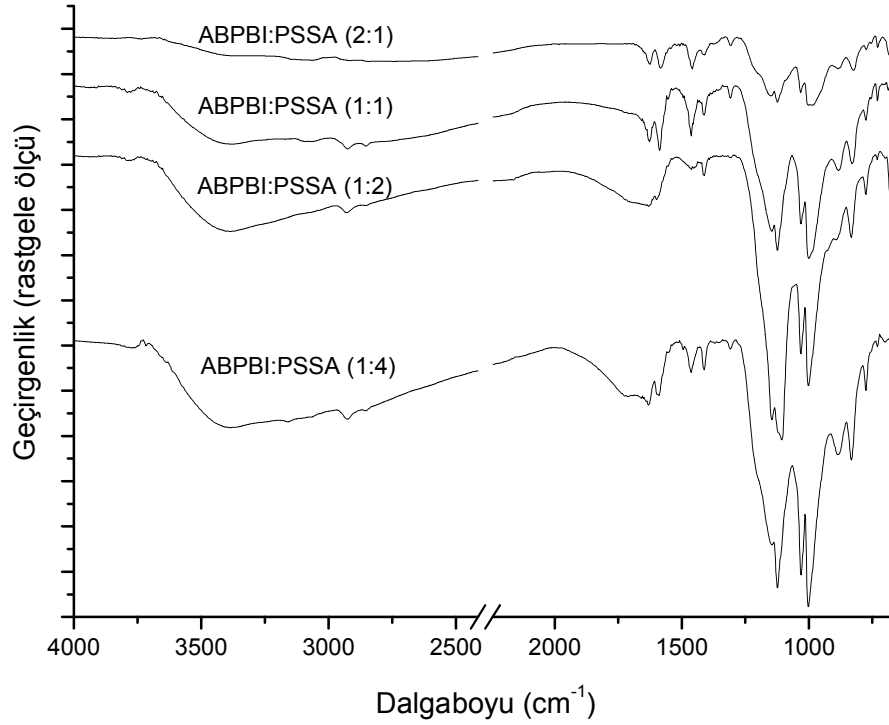
Membranların proton iletkenlik ölçümleri, -100 ve 250 °C arası sıcaklıklarda ölçüm yapabilen Novocontrol empedans analizörü kullanılarak, Novocontrol cryosystemiyle kontrol edilen sıcaklıkta, 0.1 Hz ve 3 MHz frekans aralığında yapılmıştır. Membranlar iki bloke edici platin elektrodu arasına yerleştirilmiştir. Sıcaklık değişme dereceleri, nemsiz membranlar için 10 °C aralıklarla 20 °C'den 180 °C'ye kadar, nemlendirilmiş membranlar için 20 °C aralıklarla 20 °C'den 100 °C'ye kadardır.

4.3. Sonuçlar ve Tartışma

4.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri

ABPBI-PSSA blend membranlarının moleküler yapıları FT-IR spektroskopi ile karakterize edilmiştir ve FT-IR spektrumu Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. $-\text{SO}_3^-$ grubundaki asimetrik $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ gerilimli titreşimine bağlı olarak 1200 cm^{-1} yakınlarında geniş absorpsiyon bandı oluşmuştur [Bozkurt, 2005]. Sülfonik gruba bağlı fenil halkasının titreşimi 1005 cm^{-1} 'de tepe noktalarına neden olmuştur [Ismail et al, 2005]. Sülfonik asitten proton ayrılması bu tepenin genişlemesine sebep olmuş, bunun yanı sıra 1125 cm^{-1} 'deki fenil halkasına bağlı sülfonik anyonunu gösteren tepenin örtülmesine neden olmuştur [Bozkurt, 2005]. $\text{C}=\text{N}$ ve $\text{C}=\text{C}$ gerilmelerine bağlı olarak 1628 , 1580 ve 1460 cm^{-1} 'de bantlar oluşmuştur [Asensio et al, 2004]. 3375 cm^{-1} 'de saptanan bantlar, hidrojen bağlanmamış N-H gerilmesini göstermektedir. 3100 cm^{-1} yakınlarındaki tepe noktası ABPBI'ın protonlandığını

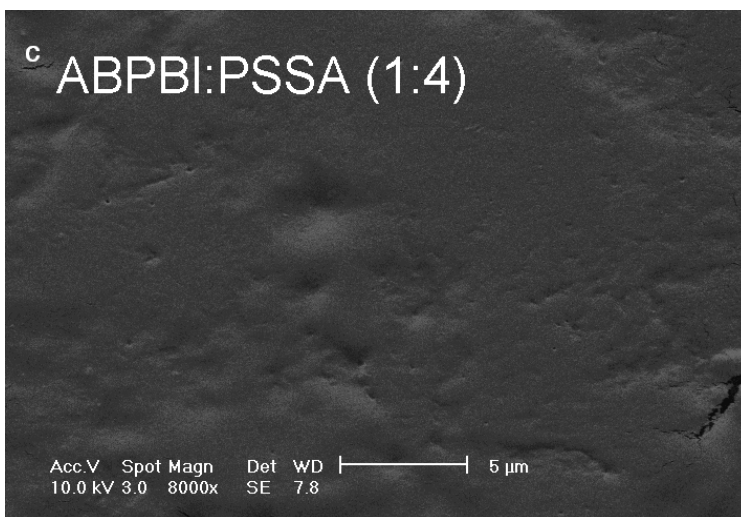
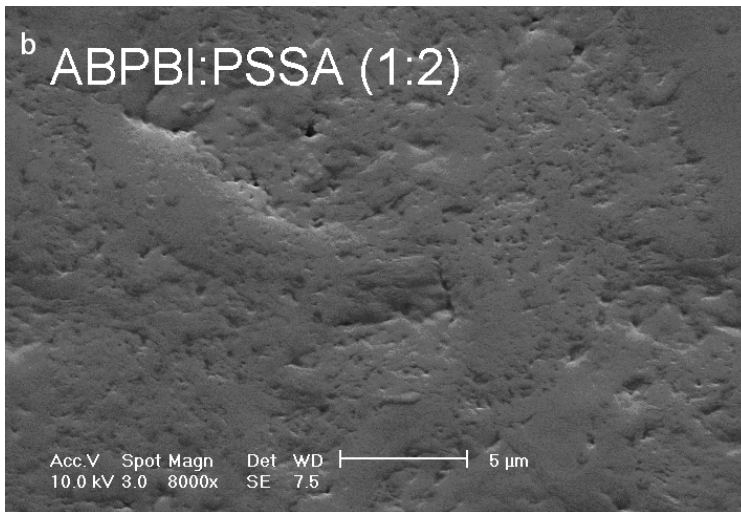
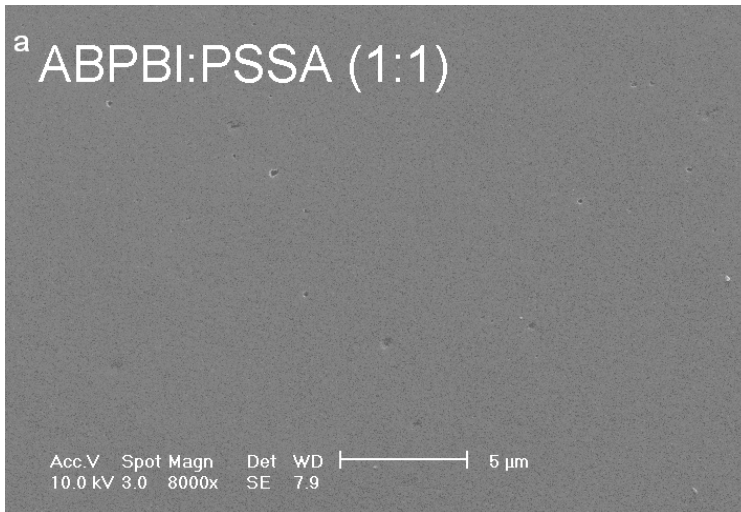
gösteren N⁺-H gerilmesi sonucu meydana gelmiştir ve 3000–2500 cm⁻¹ arasında bulunan çok geniş tepe, hidrojen bağı ağlarının oluşmasından dolayı ortaya çıkmıştır [Asensio et al, 2002].



Şekil 4.2. ABPBI:PSSA blend membranlarının FT-IR spektrumu.

4.3.2 Morfoloji

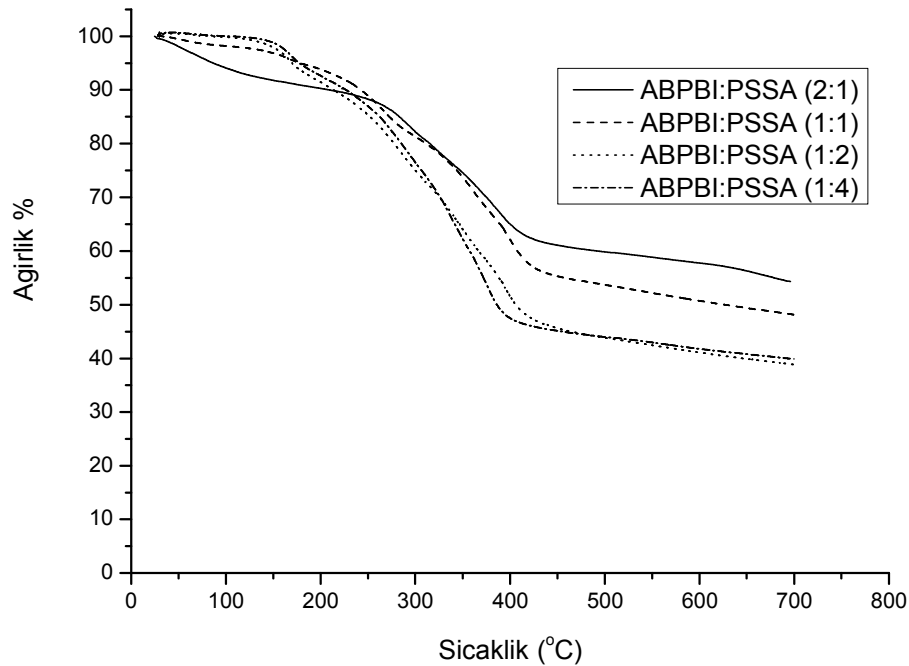
ABPBI:PSSA blend membranlarının mikro-topografya çalışmaları SEM ile yapılmıştır ve Fotoğraf 4.1.'de numunelerin SEM fotoğrafları gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.1. a) (1:1), b) (1:2) ve c) (1:4) molar oranlardaki ABPBI:PSSA blend membranların yüzeylerinin SEM mikrografikleri.

PSSA'nın sülfonik asit grubu ve ABPBI'nin imidazol birimleri arasındaki kuvvetli asit-baz etkileşiminden dolayı ani ABPBI-PSSA çökmesi meydana gelmiştir. Ancak, çözücünün uçurulması esnasında faz ayrımı görülmemiştir. Oluşan kuru membranlarda ABPBI-PSSA kompleks mikro-kümelere oluşması ihtimali beklenirken SEM'lerde böyle bir durum gözlemlenmemiştir. Kuvvetli iyonik etkileşimler vasıtasıyla, geniş ölçüde faz ayrımı oluşumu önlenmiş ve homojen filmler üretilmiştir. Fotoğraf 4.1., ABPBI ve PSSA arasında çok iyi bir uyumun sağlandığını göstermektedir.

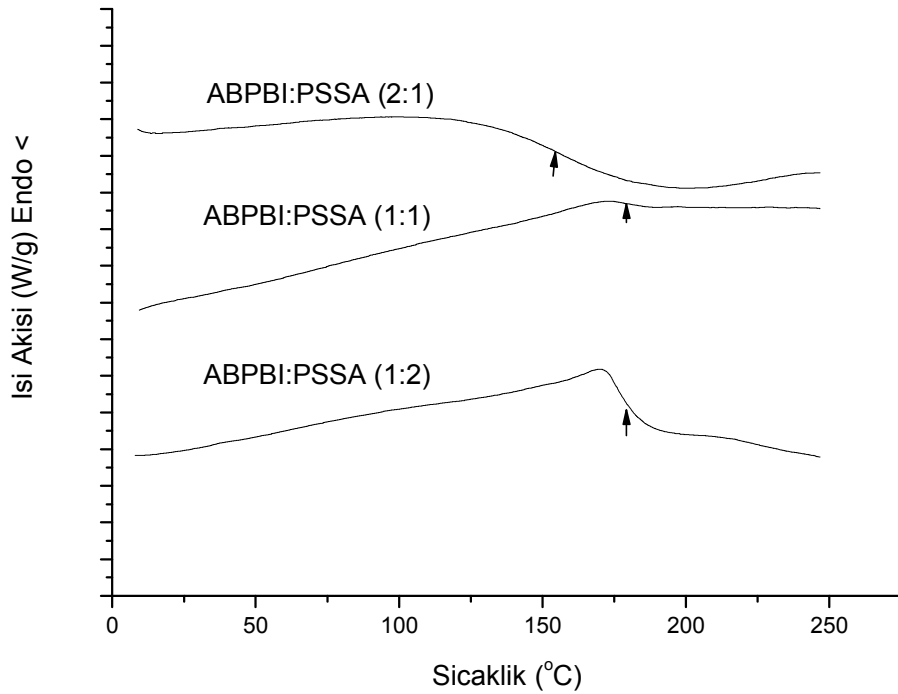
4.3.3 Isıl Analiz



Şekil 4.3. ABPBI:PSSA blend membranlarının 10 °C/dk ısıtma hızındaki TG termogramı.

ABPBI:PSSA blend membranların ısı özellik çalışmaları, TGA ve DSC ile yapılmıştır. Şekil 4.3.'de ABPBI:PSSA membranının TGA grafiği gösterilmektedir.

Poli(4-stiren sülfonat)'ın bozunması üzerine TGA ile önceden çalışma yapılmıştır. 100'den 280 °C'ye kadar olan hafif ağırlık değişimi absorbe olmuş sudan kaynaklanmıştır. 300 den 400 °C'ye kadar olan aralıkta polimerin bozunmasından dolayı ikinci kayıp gözlemlenmiştir [Jiang et al, 1999]. Bütün ABPBI:PSSA blend membranlarında benzer tarzda bozunmalar gözlemlenmiştir. 150 °C'ye kadar olan ağırlık değişimi, bu malzemelerin nem çekici özelliğinden kaynaklanmıştır. Daha sonra 160 °C üzerinde ABPBI:PSSA(1:2) ve (1:4) membranları bozunmaya başlamıştır. Diğer taraftan ABPBI:PSSA (2:1) blendi, 250 °C'de bozunmaya başlamıştır ve daha iyi ısıl dayanıklılığa sahip olduğu anlaşılmıştır. Artan ABPBI miktarı ile membranların dayanıklılığı Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi artmaktadır.

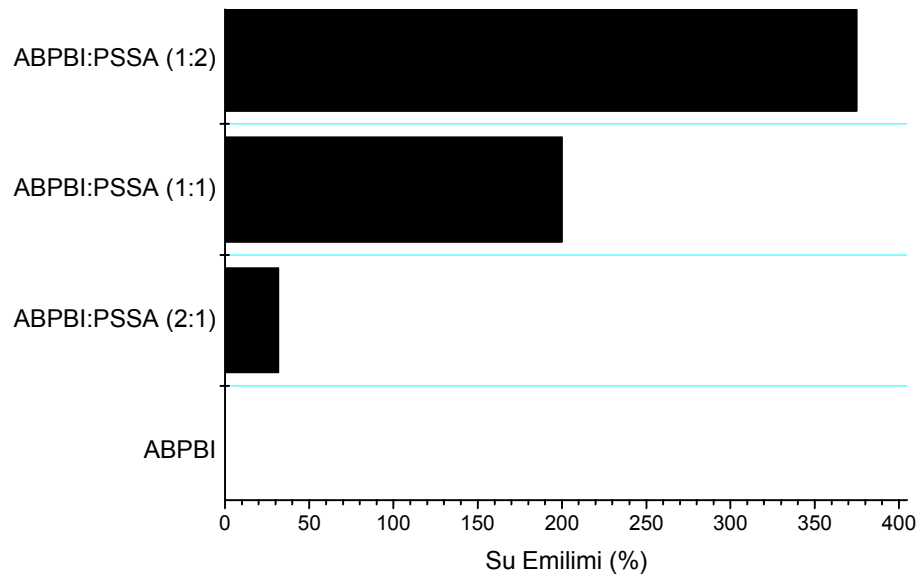


Şekil 4.4. ABPBI:PSSA blendlerinin azot ortamında 10 °C/dk hızdaki DSC grafiği.

Şekil 4.4.'deki DSC termogramı, 25 °C'den 200 °C'ye kadar olan ısıtma-soğutma döngüsü ile elde edilmiştir ve T_g değerleri ikinci ısıtma eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. İşlenmemiş PS'nin T_g 'si yaklaşık 108 °C'dir. Blendlerin camsı geçiş

sıcaklıkları ABPBI ile karıştırıldıktan sonra artmıştır. ABPBI:PSSA (2:1), (1:1) ve (1:2) blendlerinin T_g 'leri sırasıyla 153 °C, 178 °C ve 180 °C olarak saptanmıştır. Camsı geçiş sıcaklıklarındaki artış iyonik kompleksleşme sonucu PSSA polimerinin segmental hareketlerindeki kısıtlanmaya bağlı olarak meydana gelmiştir [Bozkurt, 2005].

4.3.4 Su Emilimi



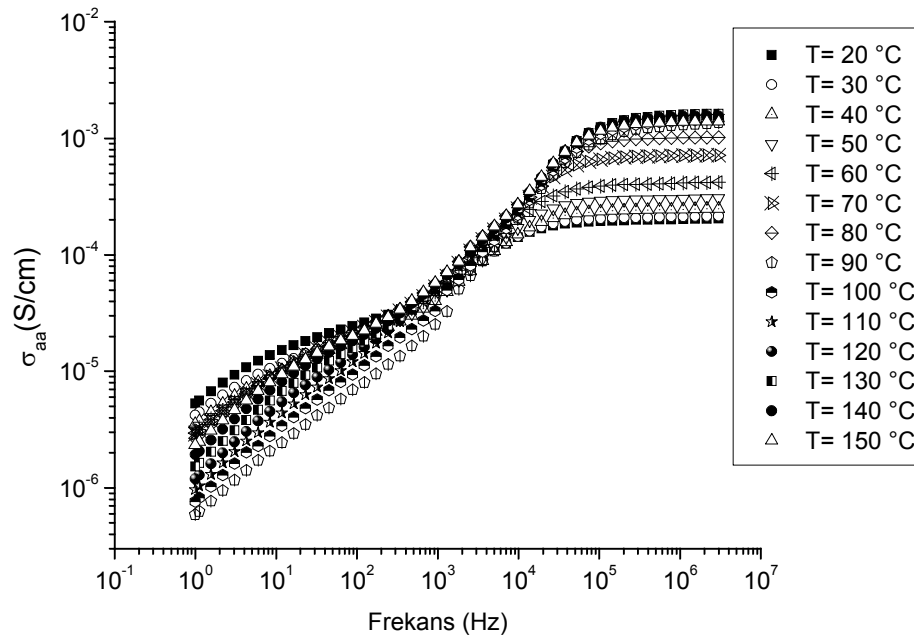
Şekil 4.5. ABPBI:PSSA blend membranlarının su emilimleri.

ABPBI:PSSA ve ABPBI numunelerinin su emilimleri Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Görüldüğü gibi blend içindeki PSSA'nın şişmesinden dolayı artan PSSA miktarıyla birlikte su emilimi artmıştır. (1:2) kompozisyonlu numune en yüksek su emilimine (%375) sahiptir. Şişirilmiş membranların mekanik dayanıklılığında belirli bir derecede azalma olmasına rağmen, PSSA çözünmesi

hemen hemen olmamıştır. Sonuçlar, ABPBI'nın PSSA ile karıştırılması kompleksleşmeye neden olarak konuk polimerin (PSSA) çözünerek kaybolmasını engellenmesinde rol oynadığını göstermiştir.

4.3.5 Proton İletkenliği

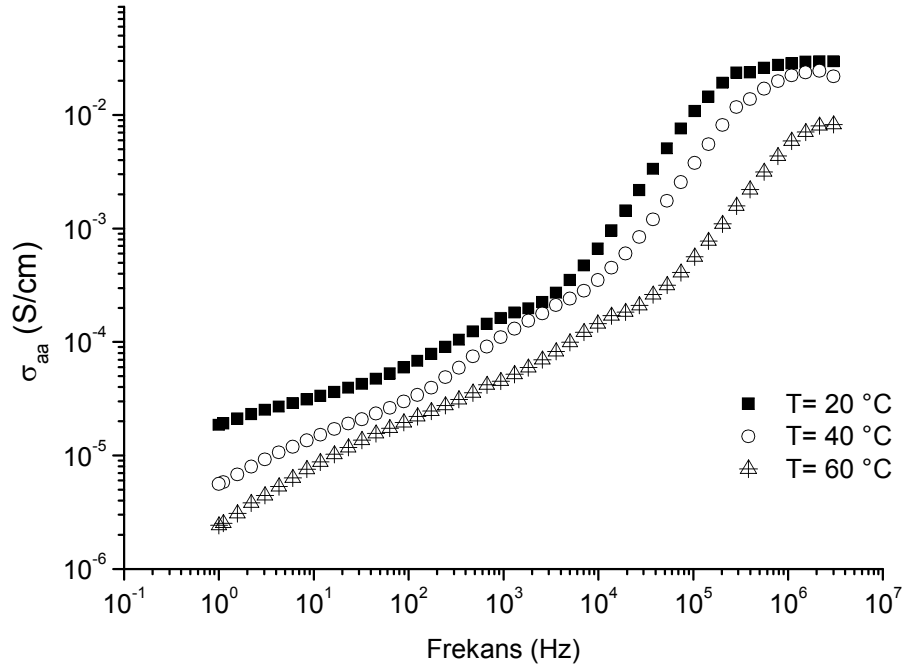
Numunelerin frekansa bağlı proton iletkenlikleri, alternatif akım empedans metoduyla 0.1 Hz ve 3 MHz aralığında, değişen sıcaklıklarda ve kuru azot akışında ölçülmüştür. AA iletkenlikleri eşitlik (2.2) kullanılarak ölçülmüştür.



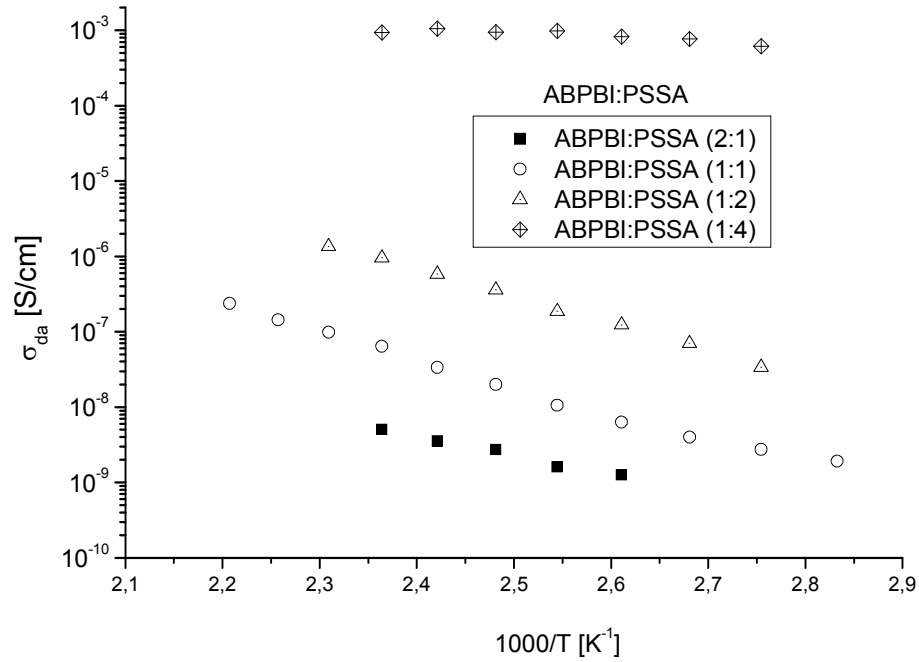
Şekil 4.6. ABPBI:PSSA (1:4) blend membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

(1:4) molar oranlı nemsiz ABPBI:PSSA blendinin alternatif akım iletkenliğine karşı frekans eğrileri Şekil 4.6.'de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 4.7.'de, %50 bağıl nemli (1:2) molar oranlı ABPBI:PSSA blendinin AA iletkenliğini gösterilmiştir.

Nemsiz ABPBI:PSSA blendlerinin sıcaklığa bağlı proton iletkenlikleri Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. ABPBI:PSSA sisteminin proton iletkenliği bağıl nemin yanı sıra, kompozisyon ve sıcaklığa dayanmaktadır. Artan sıcaklıkla birlikte numunelerin proton iletkenliğinde artış olmuştur. (1:4) molar oranlı numunenin yüksek sıcaklıklardaki proton iletkenliği 1.0×10^{-3} S/cm'dir. Bağıl nemin iletkenlikteki etki çalışmaları (1:2) kompozisyonlu blend üzerinde %50 BN'de yapılmıştır.



Şekil 4.7. ABPBI:PSSA (1:2) blend membranının %50 bağıl nemde bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.



Şekil 4.8. ABPBI:PSSA blend membranlarının DA iletkenliğine karşı 1000/T sıcaklık grafiği.

Nemsiz halde iken numunenin en yüksek iletkenliği 160 °C’de 1.4×10^{-6} S/cm olarak saptanmıştır. Diğer taraftan artan nemle beraber numunenin proton iletkenliği artmıştır. %50 bağıl nemde, 0.02 S/cm ile en yüksek proton iletkenliğine ulaşılmıştır. Nemli numunelerde, absorbe olan nemin kaybindan dolayı 100 °C’nin üzerinde iletkenlik giderek azalmıştır. Nemsiz polimer elektrolitler için en optimum kompozisyon (1:4) molar oranlı membrandır. Blend numunelerdeki PSSA miktarı proton iletkenliğinde etken rol oynamaktadır. ABPBI:PSSA polimer elektrolit membranlarda proton iletkenlikleri artan PSSA içeriğiyle birlikte artmıştır.

Proton iletimi, protonlu konuk moleküllerden protosuz komşu konakçı moleküle proton geçişi ile gerçekleşmektedir [Hickman et al, 1999, Goward et al, 2002, Munch et al, 2001]. Sülfonik asit gibi asidik moleküller proton verici ve proton alıcı görevlerini görmektedir [Dippel et al, 1993]. ABPBI’ın heterosiklik grubundaki protonlu ve protosuz azot ve PSSA’daki sülfonat grubu proton transfer

reaksiyonlarında proton vericisi ve alıcısı olarak rol oynamaktadır. Böylelikle ABPBI'nın benzimidazol grupları ve PSSA'nın sülfonat grupları proton yükü taşıyıcısı görevini görmüştür. FT-IR spektrumu, polimer blend kompozisyonlarıyla ve iletkenlik verilerinden de anlaşıldığı gibi, Grotthuss mekanizması (yapısal difüzyon) proton difüzyonunun tümünde bir yol teşkil etmiştir (Bkz. Şekil 4.1.).

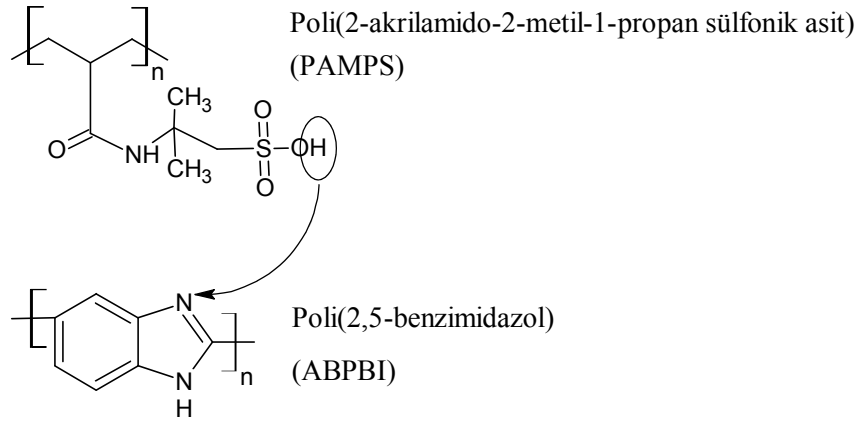
5. POLİ(2,5-BENZİMİDAZOL)-POLİ(2- AKRİLAMİDO-2-METİL-1-PROPAN SÜLFONİK ASİT) ESASLI PROTON İLETKEN BLEND MEMBRANLAR

5.1. Giriş

Sülfonik asit içeren polielektrolitler, sülfonik asit gruplarının yüksek ayrışma sabiti dolayısıyla su ve polar organik çözücülerde yüksek iletkenliğe sahiptirler [Hasa et al, 1975]. Bu proton iletken polimerler arasında bazı AMPS (2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) esaslı polielektrolitler dikkate değer kimyasal dayanıklılık, yüksek proton iletkenliği ve DMFC’de gelecek vadeden uygulamalar sergilemiştir [Walker Jr, 2002, Qiao et al, 2005, Karlsson et al, 2002]. Bununla birlikte, Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) yüksek proton iletken polimerlerden birisi olarak bilinmektedir [Walker Jr et al, 2002, Ho et al, 1994, Randin, 1982, Calvert et al, 1986, Bernard et al, 1998, Wieczorek et al, 2002, Bozkurt et al, 2003, Erdemi et al, 2004].

Uygulamaya yönelik çalışmalar dikkate alındığında, PAMPS’ın ABPBI ile karışımı sonucu ısısız, mekanik ve kimyasal yönden dayanıklı düşük nemde yüksek iletkenliğe sahip polimer elektrolit membranlar hazırlanabilme olanağı görülmektedir.

Membran içerisinde proton iletiminin gerçekleşmesi Şekil 5.1.’de belirtildiği gibi protonlu benzimidazolden protonsuz olana (PAMPS’ın sülfonik asit grubuna ya da sülfonik asit zincirleri boyunca) protonların atlaması sonucu meydana gelmektedir [Ma et al, 2004].



Şekil 5.1. Poli(2,5-benzimidazol) ile Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) polimerlerinin aralarındaki etkileşim ve kimyasal yapıları.

5.2. Gereç ve Yöntem

5.2.1 Gereçler

3,4-diaminobenzoik asit (%97, Alfa Aesar), polifosforik asit (~%85, Merck) ve trifloroasetik asit (Merck) bu çalışmada kullanılan kimyasallardır.

5.2.2 Yöntem

5.2.2.1 ABPBI ve PAMPS Polimerlerinin Sentezleri

Poli(2,5-benzimidazol)'ün sentezi, literatürde rapor edildiği gibi 3,4-diaminobenzoik asitin polifosforik asitte kondensasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir [Asensio et al, 2002].

PAMPS, literatürde tarif edilen prosedüre göre 2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asitin serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [Gunday et al, 2006].

5.2.2.2 Membranların Hazırlanması

1,5 gr. ABPBI, 60ml TFA'nın içinde bir gece boyunca 70 °C'de karıştırılarak çözdürülmüştür. ABPBI/TFA karışımının içine homojen bir çözelti oluşuncaya kadar damlalar halinde su eklenmiştir ve daha sonra bir gece boyunca 80 °C'de karıştırılmıştır. ABPBI ve PAMPS polimerlerinin tekrarlı monomer birimleri esas alınarak (2:1), (1:1), (1:2) ve (1:4) mol oranlarına göre (benzimidazol: 2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit) ABPBI/TFA çözeltisi PAMPS/su çözeltisinden ABPBI:PAMPS membranlarını elde etmek için karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar petri kaplarına dökülmüş ve 70 °C'de normal atmosferik basınçta kurutulmuştur. Daha sonra, filmler 80 °C'de vakumda daha da fazla kurutulmuş ve eldivenli kabinde muhafaza edilmiştir.

5.2.2.3 Karakterizasyonlar

ABPBI:PAMPS membranlarının Fourier-Transform IR spektrumları, PerkinElmer FTIR spectrum BX ile 650–4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, ATR modülü kullanılarak incelenmiştir. FT-IR ölçümlerinden önce numuneler vakumda 70 °C'de kurutulmuştur.

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

Membranların ısıl dayanırlıkları termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak PerkinElmer STA 6000 ile belirlenmiştir. Numunelerin oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtılması ile analiz gerçekleştirilmiştir.

DSC ölçümleri PerkinElmer DSC 4000 kullanılarak azot altında 0 °C'den 150 °C'ye kadar 10 °C/dk oranında ısıtılarak yapılmıştır. Membranların camsı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma eğrileriyle saptanmıştır.

Su emilimi ölçümleri, tam nemlendirilmiş membran ile kurutulmuş membranlar arası ağırlık farkları ile belirlenmiştir. Kurutulmuş membranlar tartılmış ve daha

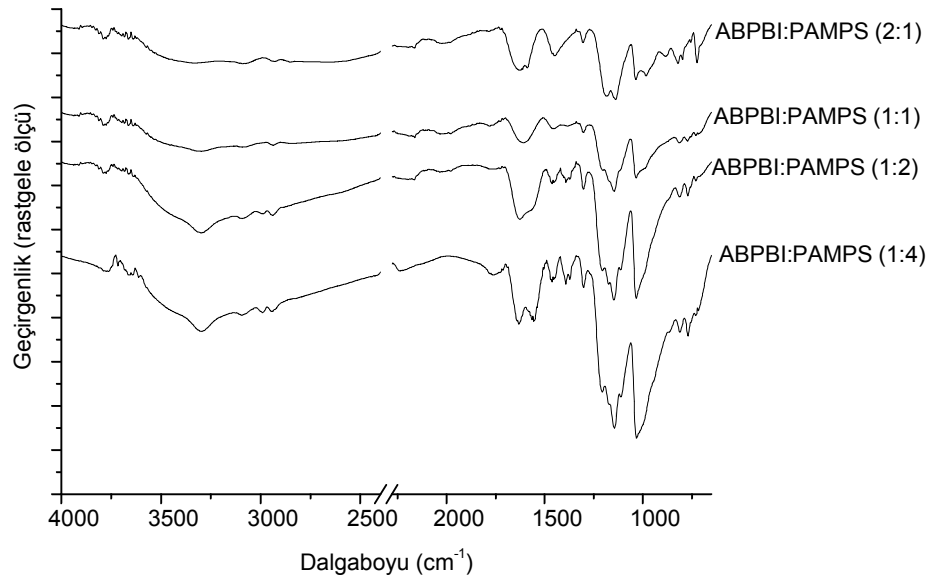
sonra ağırlığı sabitleninceye kadar ıslatılmıştır. Yüzeyde kalan suyun kağıtla silinmesinden hemen sonra, ıslatılmış veya nemle doyurulmuş membranların ağırlıkları ölçülmüştür. Su emilimi eşitlik (2.1)'e göre hesaplanmıştır.

Membranların proton iletkenlik ölçümleri, -100 ve 250 °C arası sıcaklıklarda ölçüm yapabilen Novocontrol empedans analizörü kullanılarak, Novocontrol cryosystemiyle kontrol edilen sıcaklıkta, 0.1 Hz ve 3 MHz frekans aralığında yapılmıştır. Membranlar iki bloke edici platin elektrodu arasına yerleştirilmiştir. Sıcaklık değişme dereceleri, nemsiz membranlar için 10 °C aralıklarla 20 °C'den 150 °C'ye kadar, nemlendirilmiş membranlar için 20 °C aralıklarla 20 °C'den 100 °C'ye kadardır.

5.3. Sonuçlar ve Tartışma

5.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri

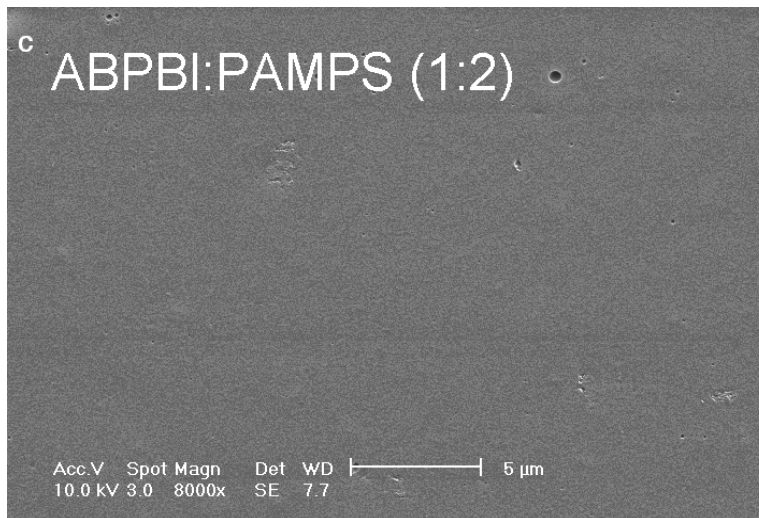
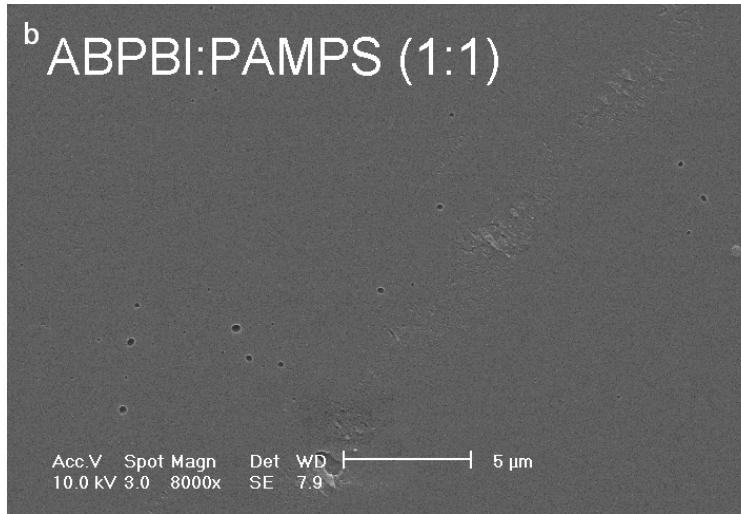
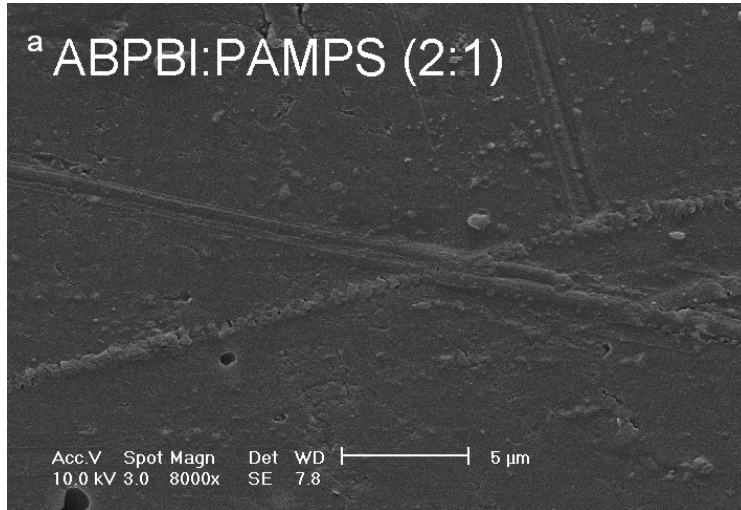
ABPBI-PAMPS blend membranlarının moleküler yapıları FT-IR spektroskopi ile karakterize edilmiştir ve FT-IR spektrumu Şekil 5.2.'de gösterilmiştir. 1033 cm^{-1} 'deki şiddetli absorpsiyon bandı, asimetrik O=S=O gerilimli titreşimiyle alakalandırılmıştır ve $-\text{SO}_3^-$ grubundaki simetrik O=S=O gerilimli titreşimine bağlı olarak 1212 cm^{-1} 'de geniş absorpsiyon bandı oluşmuştur [Erdemi et al, 2004, Shin et al, 2004]. C=N ve C=C gerilmelerine bağlı olarak 1628, 1560 ve 1458 cm^{-1} 'de bantlar oluşmuştur [Asensio et al, 2004]. 3375 cm^{-1} 'de saptanan bantlar, hidrojen bağlanmamış N-H gerilmesini göstermektedir. 3100 cm^{-1} yakınlarındaki tepe noktası, ABPBI'in protonlandığını gösteren $\text{N}^+\text{-H}$ gerilmesi sonucu meydana gelmiştir ve 3000–2500 cm^{-1} arasında bulunan çok geniş tepe, hidrojen bağı ağlarının oluşmasından dolayı oluşmuştur [Asensio et al, 2002]. Deneysel sonuçlarla birlikte literatürdeki sonuçlar, proton iletiminin protonlanmış benzimidazolden protonlanmamış olana ve PAMPS'ın sülfonik asit fonksiyon gruplarına olan proton transferiyle gerçekleşebileceğini öne sürmektedir [Ma et al, 2004].



Şekil 5.2. ABPBI:PAMPS blend membranlarının FT-IR spektrumu.

5.3.2 Morfoloji

ABPBI:PAMPS blend membranlarının mikro-topografya çalışmaları SEM ile yapılmıştır ve Fotoğraf 5.1.'de numunelerin SEM fotoğrafları gösterilmiştir.

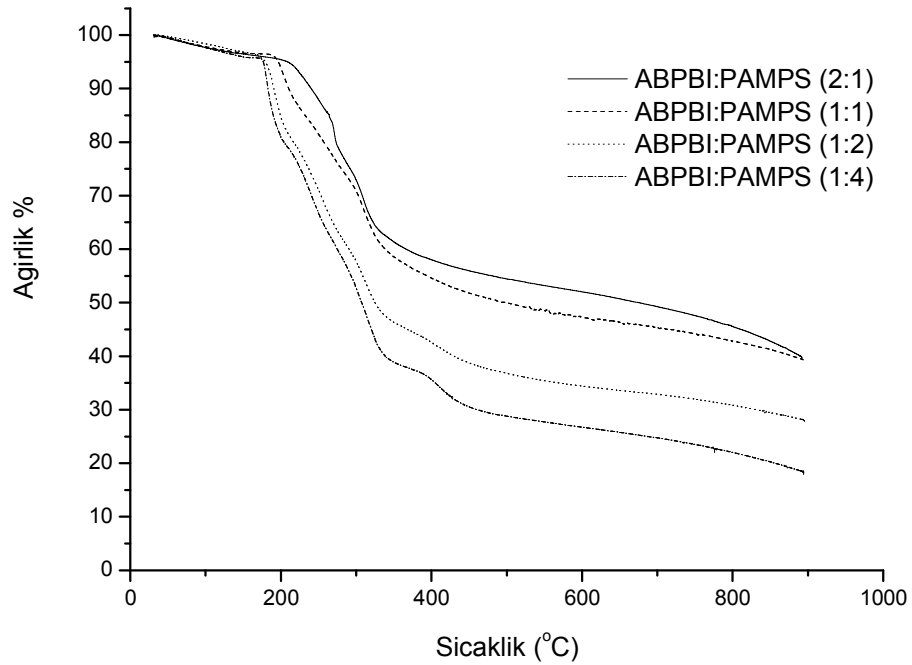


Fotoğraf 5.1. a) (2:1), b) (1:1) ve c) (1:2) molar oranlardaki ABPBI:PAMPS blend membranların yüzeylerinin SEM mikrografikleri.

PAMPS'in sülfonik asit grubu ve ABPBI'nin imidazol birimleri arasındaki kuvvetli asit-baz etkileşiminden dolayı ani ABPBI-PAMPS çökeltisi oluşmuştur. Ancak, çözücünün uçurulmasından sonra faz ayrımı gözlemlenmemiştir. ABPBI ve PAMPS arası kuvvetli etkileşim sonucu faz ayrımını önlemiş ve homojen filmler elde edilmiştir. Fotoğraf 5.1., ABPBI ve PAMPS arası çok iyi bir uyumluluğun varlığı gösterilmektedir.

5.3.3 Isıl Analiz

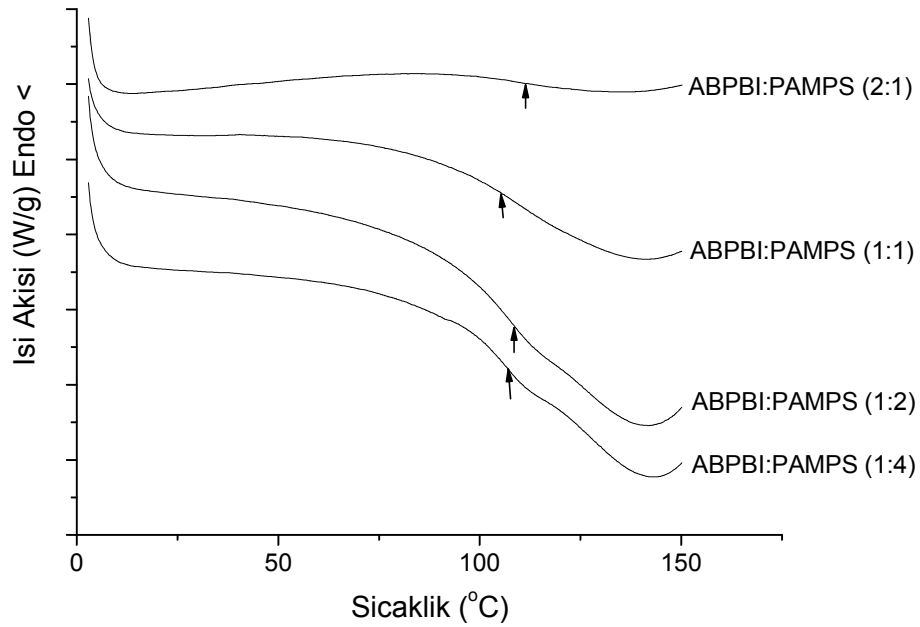
ABPBI:PAMPS blend membranların ısı özellik çalışmaları TGA ve DSC ile yapılmıştır.



Şekil 5.3. ABPBI:PAMS blend membranlarının 10 °C/dk ısıtma hızındaki TG termogramı.

Şekil 5.3.'de ABPBI:PAMPS membranının TGA grafiği gösterilmektedir. Tüm ABPBI:PAMPS blend membranlarında 180 °C'ye kadar hafif bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. 190–210 °C'den başlayan ikinci ağırlık kaybı PAMPS polimerinin bozunmasına bağlanmıştır [Erdemi et al, 2004].

Şekil 5.4.'te gösterilen DSC termogramı, 0 °C'den 150 °C'ye ısıtma-soğutma döngüsüyle elde edilmiş ve Çizelge 5.1.'deki T_g değerleri ikinci ısıtma eğrilerinden saptanmıştır. Artan PAMPS miktarı ile numunelerin T_g 'lerinde biraz değişim olmuştur. Çizelge 5.1.'de görüldüğü gibi tüm numuneler için tek T_g 'nin olması membranların homojen olduğuna işaret etmektedir.

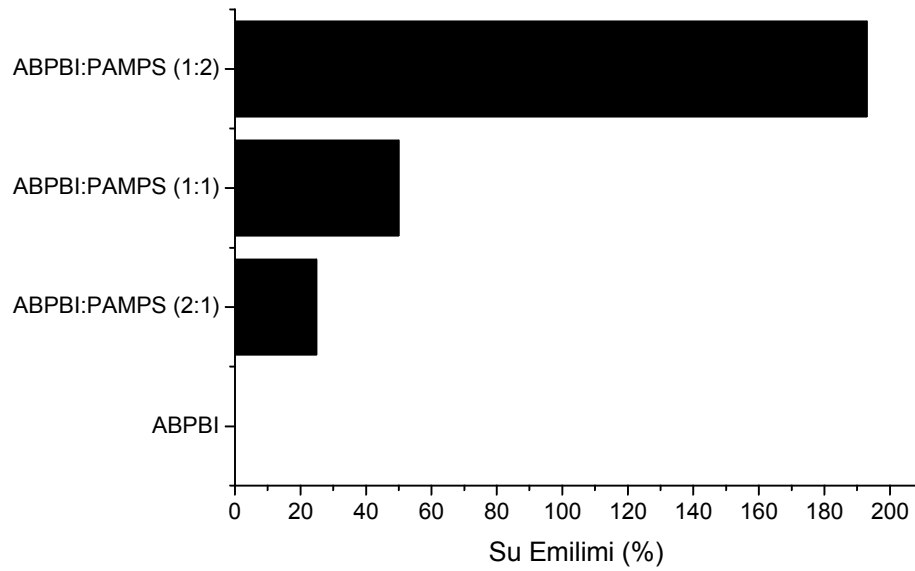


Şekil 5.4. ABPBI:PAMPS blendlerinin 10°C/dk ısıtma hızında, azot ortamında kaydedilmiş DSC eğrilerinin karşılaştırılması. İkinci ısıtma eğrileri değerlendirilmesiyile T_g 'ler belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. ABPBI:PAMPS blend membranlarının T_g değerleri.

Membran	T_g (°C)
ABPBI:PAMPS (2:1)	111
ABPBI:PAMPS (1:1)	105
ABPBI:PAMPS (1:2)	108
ABPBI:PAMPS (1:4)	107

5.3.4 Su Emilimi



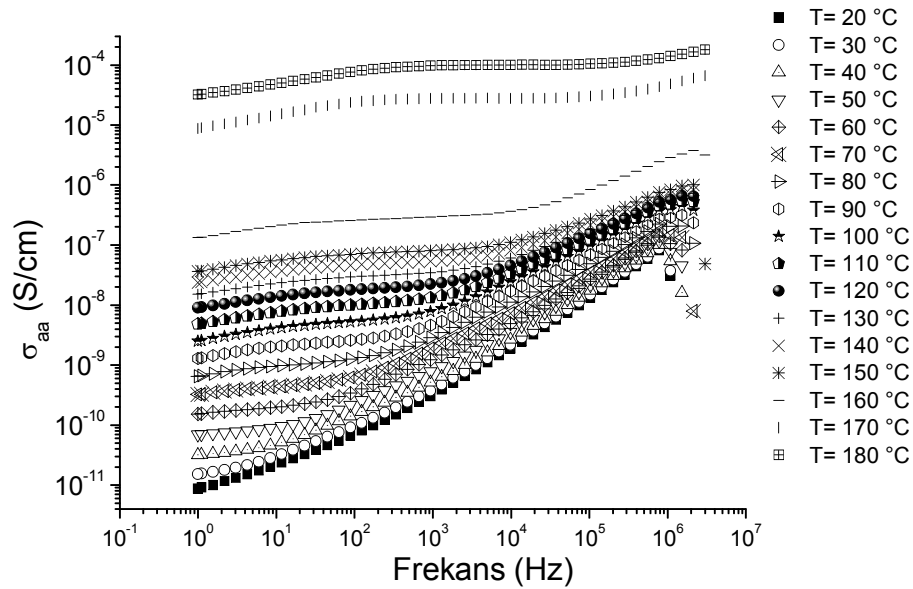
Şekil 5.5. ABPBI:PAMPS blend membranlarının su emilimleri.

ABPBI:PAMPS ve ABPBI numunelerinin su emilimleri Şekil 5.5.'te gösterilmiştir. Görüldüğü gibi blend içindeki PAMPS'ın şişmesinden dolayı artan PAMPS miktarıyla birlikte su emilimi artmıştır. (1:2) kompozisyonlu numune en yüksek su emilimine (%193) sahiptir. Şişirilmiş membranların mekanik

dayanıklılığında belirli bir derecede azalma olmasına rağmen, PAMPS çözünmesi hemen hemen olmamıştır. Sonuçlar, ABPBI'nın PAMPS ile karıştırılması kompleksleşmeye neden olarak konuk polimerin (PAMPS) çözünerek kaybolmasının engellenmesinde rol oynadığını göstermiştir.

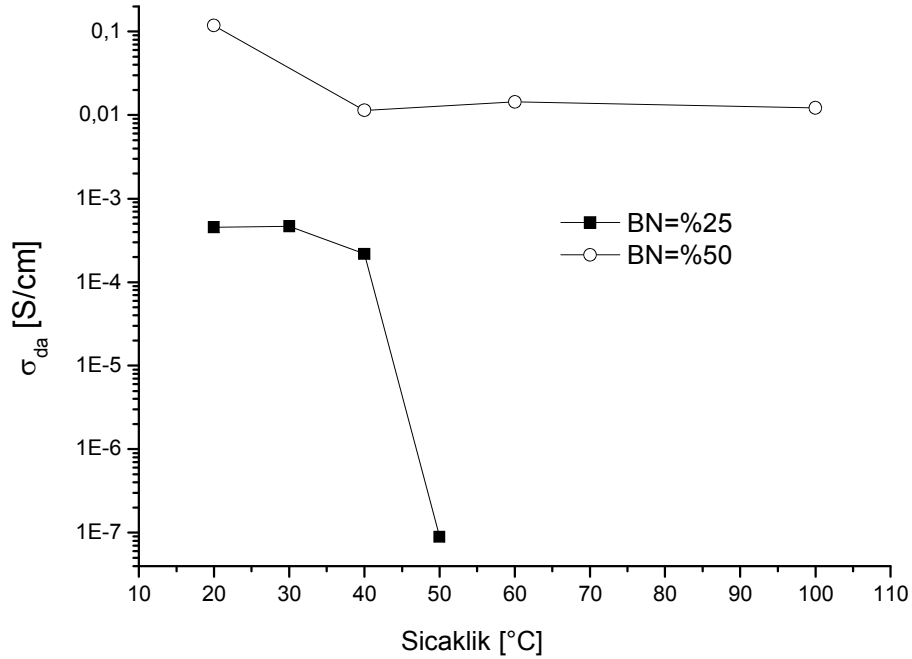
5.3.5 Proton İletkenliği

Numunelerin frekansa bağlı proton iletkenliği, alternatif akım empedans metoduyla 0.1 Hz ve 3 MHz aralığında, değişen sıcaklıklarda ve kuru azot akıntısında ölçülmüştür. AA iletkenlikleri eşitlik (2.2) kullanılarak ölçülmüştür. ABPBI:PAMPS numuneleri 70 °C'de vakumda 24 sa kurutulmuştur.



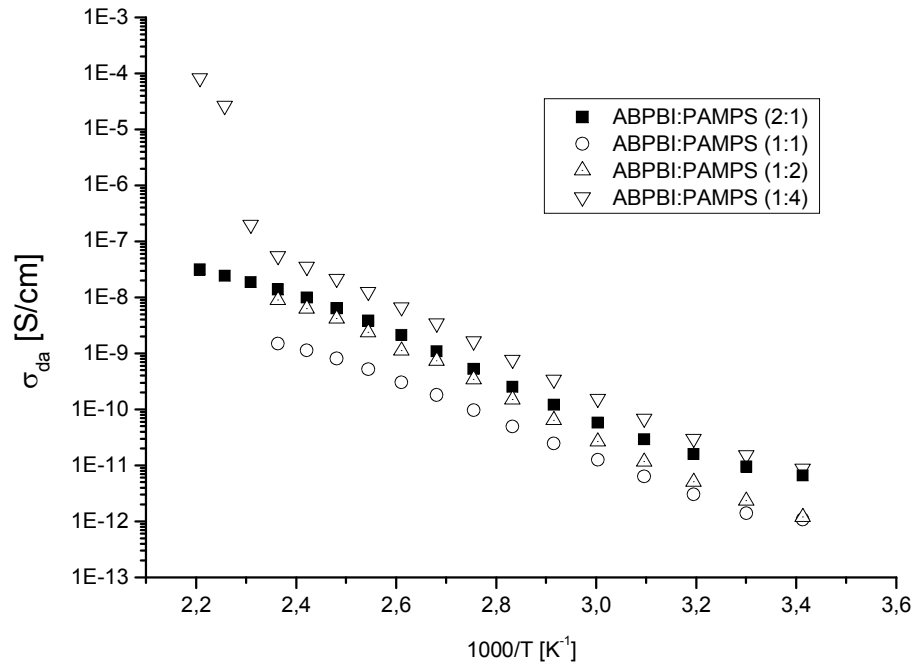
Şekil 5.6. ABPBI:PAMPS (1:4) blend membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

(1:4) molar oranlı nemsiz ABPBI:PAMPS blendinin alternatif akım iletkenliğine karşı frekans eğrileri Şekil 5.6.'da gösterilmiştir. Bununla birlikte Şekil 5.7.'de, %25 ve %50 bağıl nemli (1:2) molar oranlı ABPBI:PAMPS blendinin DA iletkenliği gösterilmiştir.



Şekil 5.7. %25 ve %50 nemlendirilmiş ABPBI:PAMPS (1:2) blend membranının DA iletkenliğe karşı 1000/T sıcaklık grafiği.

Bağıl nem seviyelerinin Nafion 117'nin proton iletkenliği üzerindeki etkileri önceki çalışmalarda anlatılmıştır [Takimoto et al, 2009, Casciola et al, 2006]. Tam nemlendirilmiş Nafion 117 membranının proton iletkenliği oda sıcaklığında 0.11 S/cm'yi geçmektedir [Zawodzinski et al, 1993, Slade et al, 2002, Onishi et al, 2007]. 40 °C'de %50 bağıl nemdeki iletkenliği yaklaşık 0.03 S/cm'dir [Takimoto et al, 2009].



Şekil 5.8. ABPBI:PAMPS blend membranlarının DA iletkenliğe karşı 1000/T sıcaklık grafiği.

Nemsiz ABPBI:PAMPS blendlerinin sıcaklığa bağlı proton iletkenlikleri Şekil 5.8.'de verilmiştir. ABPBI:PAMPS sisteminin iletkenliği kompozisyon, sıcaklıkla ve bağıl neme bağlıdır. Artan sıcaklıkla birlikte proton iletkenliği genel olarak yükselmektedir. ABPBI:PAMPS (1:4) membranı, 180 °C'de 10^{-4} S/cm değeri ile nemsiz haldeki en iyi iletkenliğe sahip membrandır. Bozunmadan önce, membran malzemelerde gerçekleşen morfolojik değişikliklerden dolayı, 170 ve 180 °C'de iletkenlikte ani yükseliş gözlemlenmiştir. (1:2) molar oranlı numunenin 150 °C'deki iletkenliği çok düşüktür. Bağıl nemin, (1:2) blendinin proton iletkenliği üzerindeki etkisini görmek için bu malzeme %25 ve %50 bağıl nemle nemlendirilmiştir. Nemlendirilmiş ABPBI:PAMPS (1:2) numunesinin sıcaklığa bağlılığı proton iletkenliği Şekil 5.7.'de gösterilmiştir. BN'deki artış ile proton iletkenliğindeki yükseliş açık bir şekilde görülmüştür. Membrandaki artan su miktarı ile protonun hareketliliğinin artması bu durumu açıklamaktadır. %25 BN'de ABPBI:PAMPS (1:2) numunesinin iletkenliği 5×10^{-4} S/cm'e kadar yükselmiştir. Ayrıca, %50 BN'de,

oda sıcaklığında 0.1 S/cm ile en yüksek iletkenliğe ulaşılmıştır. Bu değer 20 °C’de %50 BN’deki Nafion 117’nin proton iletkenliğine çok yakındır [Takimoto et al, 2009]. Absorbe olan nemin 100 °C yakınlarında kaybolmasından dolayı, nemlendirilmiş numunelerin proton iletkenlikleri kademeli olarak düşmüştür.

Proton iletimi, protonlu konuk moleküllerden protonsuz komşu konakçı moleküle proton geçişi ile gerçekleşmektedir [Hickman et al, 1999, Goward et al, 2002, Munch et al, 2001]. Literatürde rapor edildiği gibi, proton iletken polimer elektrolitler protonik defektlerin oluşmasını kolaylaştırmakta ve son derece hareketli proton verici-alıcı fonksiyonları sağlamaktadır. Sülfonik asit gibi asidik moleküller proton verici ve proton alıcı görevlerini görmektedir [Dippel et al, 1993]. ABPBI’nin heterosiklik grubundaki protonlu ve protonsuz azot ve PAMPS’daki sülfonat grubu proton transfer reaksiyonlarında proton vericisi ve alıcısı olarak rol oynamaktadır. Böylelikle ABPBI’nin benzimidazol grupları ve PAMPS’ın sülfonat grupları proton yükü taşıyıcısı görevini görmüştür. FT-IR spektrumu, polimer blend kompozisyonlarıyla ve iletkenlik verilerinden de anlaşıldığı gibi, Grotthuss mekanizması (yapısal difüzyon) proton difüzyonun tümünde bir yol teşkil etmiştir (Bkz. Şekil 5.1.). Nemsiz ve nemlendirilmiş polimer elektrolitler için en optimum kompozisyon (1:2) molar oranlı membrandır. Blend numunelerdeki PAMPS miktarı proton iletkenliğinde etkin rol oynamıştır.

6. GENEL SONUÇ

ABPBI-PVFA, ABPBI-PSSA ve ABPBI-PAMPS blend membranları çözelti döküm yöntemiyle, ABPBI-PVFA in situ polimer membranları eldivenli kabinde in situ polimerizasyon yöntemi ile başarıyla sentezlenmiştir. ABPBI ile PVFA, PSSA ve PAMPS arasındaki proton alış-veriş reaksiyonları FT-IR spektrumu ile doğrulanmıştır. SEM resimleri ve DSC sonuçlarından, oluşan polimer blendlerinin homojen olduğunu anlaşılmıştır. Termogravimetrik analizler ile membranların ısıl özellikleri belirlenmiştir. ABPBI-PVFA blend membranları 200 °C üzerinde bozunmaya başlamıştır. ABPBI-PVFA in situ polimer membranların bozunma sıcaklıkları 240 °C civarındadır. ABPBI-PSSA'nın bozunma sıcaklığının başlangıcı yaklaşık 160 °C ile 255 °C arasındadır. ABPBI-PAMPS'ın bozunma sıcaklığının başlangıç aralığı yaklaşık 190 °C–210 °C'dir. Artan PVFA, PSSA ve PAMPS içerikleriyle birlikte su emilimi ve proton iletkenliği artmıştır. Nemsiz membranlarının proton iletkenlikleri, ABPBI:PVFA (1:2) için 150 °C'de 1.82×10^{-6} S/cm, ABPBI:PVFA in situ polimer membranı için 140 °C'de 0.002 S/cm, ABPBI:PSSA (1:4) için yüksek sıcaklıklarda 10^{-3} S/cm ve ABPBI:PAMPS (1:2) için 150 °C'de düşük seviyede olduğu bulunmuştur. Membranların proton iletkenlikleri artan bağıl nemle birlikte yükselmiştir. Nemlendirildikten sonra ABPBI:PVFA (1:4) membranının proton iletkenliği (BN= %50) 20 °C'de 4×10^{-3} S/cm'ye ve ABPBI:PSSA (1:2) membranının proton iletkenliği (BN= %50) oda sıcaklığında 0.02 S/cm'ye çıkmıştır. ABPBI:PAMPS (1:2) numunesinin proton iletkenliği, nemlendirmeye birlikte birden yükselerek (BN= %50) 0.1 S/cm'ye ulaşmıştır. Bu değerle birlikte 20 °C'deki Nafion 117'nin iletkenliğine çok yakın bir iletkenlik kaydedilmiştir. Su emilim deneyleri, ABPBI'nin PVFA, PSSA ve PAMPS ile kompleks oluşturarak, aşırı sudaki şişmeyle oluşan dopant kaybını engellediğini göstermiştir. Yapılan bütün bu çalışmalarla, ABPBI-PVFA, ABPBI-PSSA ve ABPBI-PAMPS blend membranları ile ABPBI-PVFA in situ polimer membranlarından, PEM esaslı yakıt hücrelerinde kullanılacak homojen, termomekanik dayanıklılığı olan ve düşük nemde yeterli proton iletkenliği gösteren ince filmler üretilebileceği sonucuna varılmıştır. Üretilen membranların yakıt hücrelerine uygulanması ve dayanıklılık testleri, ileride yapılacak çalışmalar arasında yer almaktadır.

KAYNAKLAR

1. K. V. Peinemann and S. Pereira Nunes, Membranes for Energy Conversion, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008) p. XI.
2. J.A. Kerres, J Membr Sci 185 (2001) 3.
3. M. Rikukawa, K. Sanui, Prog Polym Sci 25 (2000) 1463.
4. K.D. Kreuer, J Membr Sci 185 (2001) 29.
5. L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Chemphyschem 1 (2000) 162.
6. K.D. Kreuer, Chemphyschem 3 (2002) 771.
7. M.F.H. Schuster, W.H. Meyer, M. Schuster, K.D. Kreuer, Chem Mater 16 (2004) 329.
8. J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, M. Litt, J Electrochem Soc 142 (1995) L121.
9. F. Barbir, Future Car Challenge Workshop, Dearborn, (1997).
10. F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Academic Press, New York, (2005).
11. M.F.H. Schuster, W.H. Meyer, Annu Rev Mater Res 33 (2003) 233.
12. B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, J Membr Sci 259 (2005) 10.
13. H.Y. Chang, C.W. Lin, J Membr Sci 218 (2003) 295.
14. Y. Shen, J. Xi, X. Qiu, W. Zhu, Electrochim Acta 52 (2007) 6956.

15. M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, *Chem Rev* 104 (2004) 4587.
16. T. Lehtinen, G. Sundholm, F. Sundholm, *J Appl Electrochem* 29 (1999) 677.
17. T. Kallio, C. Slevin, G. Sundholm, P. Holmlund, K. Kontturi, *Electrochem Commun* 5 (2003) 561.
18. S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, *J Membr Sci* 233 (2004) 93.
19. M.S. Kang, Y.J. Choi, S.H. Moon, *J Membr Sci* 207 (2002) 157.
20. J. Kerres, C.M. Tang, C. Graf, *Ind Eng Chem Res* 43 (2004) 4571.
21. C. Manea, M. Mulder, *J Membr Sci* 206 (2002) 443.
22. H.S. Mansur, R.L. Ore'fice, A.A.P. Mansur, *Polymer* 45 (2004) 7193.
23. C.M. Hassan, N.A. Peppas, *Adv Polym Sci* 153 (2000) 37.
24. L. Depre, M. Ingram, C. Poinsignon, M. Popall, *Electrochim Acta* 45 (2000) 1377.
25. K.Y. Cho, H.Y. Jung, S.S. Shin, N.S. Choi, S.J. Sung, J.K. Park, J.H. Choi, *Electrochim Acta* 50 (2004) 586.
26. J.S. Park, J.W. Park, E. Ruckenstein, *Polymer* 42 (2001) 4271.
27. A. Bozkurt, W.H. Meyer, *Solid State Ionics* 138 (2001) 65.
28. A. Bozkurt, W.H. Meyer, *J Poly Sci B: Poly Phys* 39 (2001) 1987.
29. A. Schechter, R.F. Savinell, *Solid State Ionics* 147 (2002) 181.

30. R. Wycisk, J. Chisholm, J. Lee, J. Lin, P.N. Pintauro, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 9.
31. C. Hasiotis, L. Qingfeng, V. Deimede, J.K. Kallitsis, C.G. Kontoyannis, N.J. Bjerrum, *J Electrochem Soc* 148 (2001) A513.
32. S. Pasupathi, S. Ji, B.J. Bladergroen, V. Linkov, *Int. J Hydrogen Energy* 33 (2008) 3132.
33. H. Zhang, X. Li, C. Zhaoa, T. Fua, Y. Shi, H. Na, *J Membr Sci* 308 (2008) 66.
34. J.A. Asensio, P. Gomez-Romero, *Fuel Cells* 5 (2005) 336.
35. R. Bouchet, E. Siebert, G. Vitter, *J Electrochem Soc* 144 (1997) L95.
36. P.R. Sukumar, W. Wu, D. Markova, Ö. Ünsal, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol Chem Phys* 208 (2007) 2258.
37. S.M. Aharoni, M.H. Litt, *J Polym Sci A: Polym Chem* 12 (1974) 639.
38. J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.S. Wainright, R.F. Savinell, M. Litt, *Electrochim Acta* 43 (1998) 1289.
39. M. Yamada, I. Honma, *Polymer* 46 (2005) 2986.
40. Y.L. Ma, J.S. Wainright, M.H. Litt, R.F. Savinell, *J Electrochem Soc* 151 (2004) A8.
41. J.A. Asensio, S. Borros, P. Gomez-Romero, *J Polym Sci A: Polym Chem* 40 (2002) 3703.
42. B. Bingol, W.H. Meyer, M. Wagner, G. Wegner, *Macromol Rapid Commun* 27 (2006) 1719.

43. J.A. Asensio, S. Borros, P.G. Romero, *J Electrochem Soc* 151 (2004) A304.
44. Y.J. Lee, B. Bingol, T. Murakhtina, D. Sebastiani, W.H. Meyer, G. Wegner, H.W. Spiess, *J Phys Chem B* 111 (2007) 9711.
45. S.U. Celik, U. Akbey, R. Graf, A. Bozkurt, H.W. Spiess, *Phys Chem Chemical Phys* 10 (2008) 6058.
46. F. Sevil, A. Bozkurt, *J Phys and Chem of Solids* 65 (2004) 1659.
47. S.T. Gunday, A. Bozkurt, W.H. Meyer, G. Wegner, *J of Poly Sci B: Poly Phys* 44 (2006) 3315.
48. J. Hasa, M. Ilavsky, K. Dusek, *J Polym Sci Polym Phys Ed* 13 (1975) 253.
49. J. Sun, L.R. Jordan, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Electrochim Acta* 46 (2001) 1703.
50. H. Vink, *Macromol Chem Phys* 182 (1981) 279.
51. A. Bozkurt, *Turk J Chem* 29 (2005) 117.
52. A.F. Ismail, N. Zubir, M.M. Nasef, K.M. Dahlan, A.R. Hassan, *J Membrane Sci* 254 (2005) 189.
53. D.D. Jiang, O. Yao, M.A. McKinney, C.A. Wilkie, *Polym Degrad Stab* 63 (1999) 423.
54. B.S. Hickman, M. Mascal, J.J. Titman, I.G. Wood, *J Am Chem Soc* 121 (1999) 11486.
55. G.R. Goward, M.F.H. Schuster, D. Sebastiani, I. Schnell, H.W. Spiess, *J Phys Chem B* 106 (2002) 9322.

56. W. Munch, K.D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, G. Seifert, *Solid State Ionics* 145 (2001) 437.
57. Th. Dippel, K.D. Kreuer, J.C. Lassegues, D. Rodriguez, *Solid State Ionics* 61 (1993) 41.
58. C.W. Walker Jr, *J Power Sources* 110 (2002) 144.
59. J.L. Qiao, H.Y. Takeo, O. Tatsuhiro, *J Mater Chem* 15 (2005) 4414.
60. L.E. Karlsson, B. Wesslén, P. Jannasch, *Electrochim Acta* 47 (2002) 3269.
61. K.C. Ho, T.G. Rukavina, C.B. Greenberg, *J Electrochem Soc* 141 (1994) 2061.
62. J.P. Randin, *J Electrochem Soc* 129 (1982) 1215.
63. J.M. Calvert, T.J. Manuccia, R.J. Nowak, *J Electrochem Soc* 133 (1986) 951.
64. M.C. Bernard, A.H.L. Goff, W. Zeng, *Electrochim Acta* 44 (1998) 781.
65. W. Wiczorek, Z. Florjanczyk, G. Zukowska, R. Borkowska, P. Kuzma, E. Zygadlo-Monikowska, K. Kuzwa, *Solid State Ionics* 45 (2002) 154.
66. A. Bozkurt, O. Ekinci, W.H. Meyer, *J Appl Polym Sci* 90 (2003) 3347.
67. H. Erdemi, A. Bozkurt, W.H. Meyer, *Synth Met* 143 (2004) 133.
68. C.K. Shin, G. Maier, G.G. Scherer, *J Membr Sci* 245 (2004) 163.
69. N. Takimoto, L. Wu, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa, *Polymer* 50 (2009) 534.
70. M. Casciola, G. Alberti, M. Sganappa, R. Narducci, *J Power Sources* 162 (2006) 141.

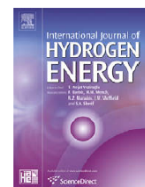
71. T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, *J Electrochem Soc* 140 (1993) 1981.
72. S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh, *J Electrochem Soc* 149 (2002) 1556.
73. L. M. Onishi, J.M. Prausnitz, J. Newman, *J Phys Chem B* 111 (2007) 10166.

ÖZGEÇMİŞ

Oktay ACAR, 1983 yılında Aksaray'ın Ortaköy ilçesinde doğdu. 1998'de ortaokulu Aksaray Hazım Kulak Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra ortaöğrenimine Aksaray Anadolu Öğretmen Lisesi'nde başladı ve 2001 yılında mezun oldu. 2002 yılında Boğaziçi Üniversitesi'nde yüksek öğrenimine başladı. 2007'de Boğaziçi Üniversitesi Kimya Bölümünden lisans derecesiyle mezun oldu. 2008 senesinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Fatih Üniversitesi Kimya Bölümünden Doç. Dr. Ayhan BOZKURT'un yürüttüğü "Polimer Elektrolit Yakıt Hücrelerinde Kullanım Amaçlı Yüksek Sıcaklıklara Dayanıklı Proton Geçirgen Membranların Sentezi" konulu TÜBİTAK-108T103 projesinde proje asistanı olarak çalıştı. Halen bu görevinde devam etmektedir.

EKLER

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

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

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

Oktay 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).

(PBI) by solution casting [15]. In fact, basic character of the imidazole nitrogen caused partially or completely transfers of the proton from the sulfonic group through hydrogen bonding network. On the other hand, decrease in proton conductivity is reported as a consequence in involvement of some fraction of the sulfonic acid groups in PBI cross-linking. Through increasing PBI content, the proton conductivity as well as methanol permeability of the blends decreased [15].

In another approach, Hasiotis et al. produced proton conducting polymer electrolytes based on the sulfonated polysulfones (SPSF) and polybenzimidazole (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 [16].

Pasupathi et al. have work on acid–base polymer blend based on sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and polybenzimidazole (PBI) [17]. They compared thermal stability, water uptake, and conductivity of the membrane to that of Nafion. The conductivity of Nafion was found to be better than SPEEK/PBI membrane; nevertheless, the thickness of SPEEK/PBI membranes can be reduced considerably. SPEEK/PBI membrane with a thickness of 55 μm showed a noteworthy upgrading in the DMFC performance as relative to Nafion 117. The water uptake of the membrane increases with temperature [17].

Moreover, the study of highly sulfonated poly(aryl ether ether ketone) (SPAEEK) and polybenzimidazole (PBI) acid–base composite membranes was done by Zhang et al. The proton conductivity of the composite membranes was dependent on the content of PBI. The thermal stabilities and mechanical properties of the SPAEEK membranes were increased with increasing content of PBI. Water uptake of the membrane decreases with increasing PBI content. The proton conductivity decreased with increasing PBI content whereas increased with increasing temperature [18].

PBI is the merely polybenzimidazole polymer, being commercially available, whereas impregnation of phosphoric acid or other acid dopants are necessary in order to obtain high proton conductive membrane [19]. Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI), one of the benzimidazole polymers, has the simplest structure and can be polymerized from a just only one commercial monomer without previous purification [7,20].

In this study, the production of novel blends based on ABPBI and PVPA polymeric blends are discussed. The blends were prepared by solution casting from ABPBI solutions and PVPA at several molar ratios. In this manner, the effect of imidazole and VPA contents on the conductivity of final product was investigated. As indicated in Fig. 1, the conductivity realized by the jump of protons from a protonated imidazole to a non-protonated one, to a phosphoric acid group of PVPA or along a chain of phosphonic acid groups [21]. The synthesis, molecular interactions, surface morphology, thermal properties, water uptake and proton conductivity results were discussed and compared with previously reported systems.

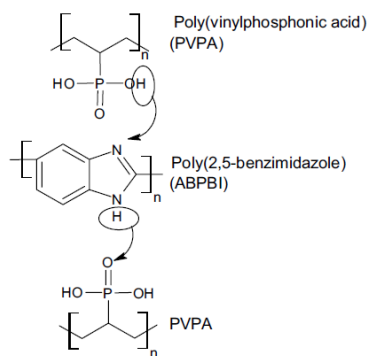


Fig. 1 – Chemical structures of Poly(vinylphosphonic acid) and Poly(2,5-benzimidazole).

2. Experimental

2.1. Materials

Vinylphosphonic acid (>95%, Fluka), α,α' -azodiisobutyramidin dihydrochlorid (AIBHC, >%98 Fluka), 3,4-diaminobenzoic acid (97% Alfa Aesar), polyphosphoric acid (~85%, Merck) and trifluoroacetic acid (TFA, Merck) are the chemicals that were used throughout this work.

2.2. Synthesis of PVPA and ABPBI

Poly(vinyl phosphonic acid), PVPA, was prepared by free radical polymerization of vinylphosphonic acid using AIBHC as initiator, as reported earlier [22].

Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI), was synthesized by condensation of 3,4-diaminobenzoic acid (DABA) in polyphosphoric acid (PPA) as reported in the literature [23].

2.3. Preparation of the membranes

1.5 g of ABPBI was dissolved in 60 ml of TFA by heating and stirring at 70 °C overnight. Water was added dropwise into ABPBI/TFA mixture until uniform solution was obtained. The solution was heated and stirred at 80 °C overnight. ABPBI/TFA and PVPA/water solutions were mixed in order to get ABPBI–PVPA membranes in (2:1), (1:1), (1:2) and (1:4) ABPBI–PVPA mol ratios with respect to monomer repeating units, i.e., molar ratio of benzimidazole to vinylphosphonic acid. Solutions were cast on the petri dishes and dried at 70 °C under normal atmospheric pressure. Then the films were further dried under vacuum at 80 °C, then they stored in the glove box.

2.4. Characterizations

Fourier-Transform IR spectra of dry ABPBI–PVPA membranes were investigated over a wavelength range from 650 cm^{-1} to

4000 cm^{-1} by the attenuated total reflection (ATR) module by using Perkin Elmer FT-IR spectrum BX. Prior to FT-IR measurements, the samples were dried under vacuum at 80 °C.

The morphology of polymer films was studied by using a scanning electron microscope (SEM) with Philips XL30S-FEG. The samples were coated with Au layer in order to reduce the charging of samples under the electron beam.

Thermal stabilities of the polymer films were determined by using thermogravimetric analysis (TGA) with Mettler-Toledo TG-50. The analysis was carried out by heating the samples from room temperature to 700 °C at the rate of 10 °C/min.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were done by using Mettler-Toledo DSC 30 under nitrogen atmosphere heating from room temperature to 200 °C at a rate of 10 °C/min.

Water uptake (WU) measurement was determined by the weight difference between the fully hydrated membranes and dried membranes. The weight of dried membranes (W_{dry}) were weighed and then wetted until the weight remained constant. Then, the surface water of membranes was wiped out with paper. The weight of the wet membranes (W_{wet}) were measured quickly. The water uptake was calculated according to the formula (1):

$$\text{Water uptake (WU)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

The measurements of proton conductivity of membranes were performed by using Novocontrol impedance analyzer over a frequency range of 0.1 Hz to 3 MHz with Novocontrol cryo-system controlled temperature, applicable between 100 and 250 °C. Membranes were placed between two platinum blocking electrodes. The variation of temperature was from 20 °C to 150 °C with 10 °C intervals for anhydrous membranes and from 20 °C to 100 °C with 20 °C intervals for humidified membranes.

3. Results and discussion

3.1. FT-IR spectroscopy

The molecular structures of the ABPBI–PVPA blend membranes were characterized by FT-IR spectroscopy. FT-IR spectra of ABPBI–PVPA based polymer blends are shown on Fig. 2. The bands within 984–928 cm^{-1} correspond to (P–O)H and the strong band at 1188 cm^{-1} belongs to P=O unit [25]. The aromatic ring has several bands at 1624, 1557 and 1450 cm^{-1} can be attributed to the C=N and C=C stretching [24]. By increasing PVPA content in the blend, the intensity of these peaks decreased which may be due to protonation of benzimidazole rings. The bands detected at 3364 cm^{-1} are assigned to non-hydrogen bonded N–H stretching. The peak near 3100 cm^{-1} is the result of N⁺–H stretching that indicates the protonation of the ABPBI and the band broadening between 3000 and 2500 cm^{-1} is due to hydrogen bonding network formation [23]. From the literature as well as our results demonstrated that the proton conduction occurs by jumping of protons from a protonated benzimidazole to a non-protonated one, to phosphonic acid functional groups of PVPA [21].

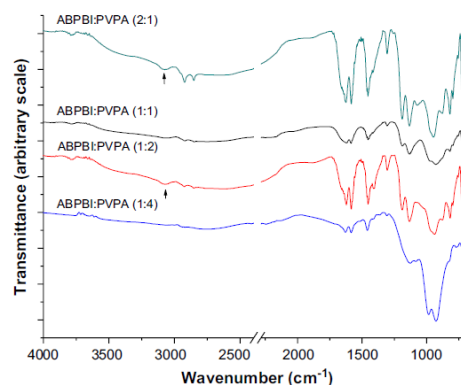


Fig. 2 – FT-IR spectra of ABPBI:PVPA blend membranes.

3.2. Morphology

The micro-topography of ABPBI/PVPA blend membranes was studied by scanning electron microscopy (SEM) as shown in Fig. 3. Since there are proton exchange reactions between ABPBI and PVPA which result in strong inter-polymer

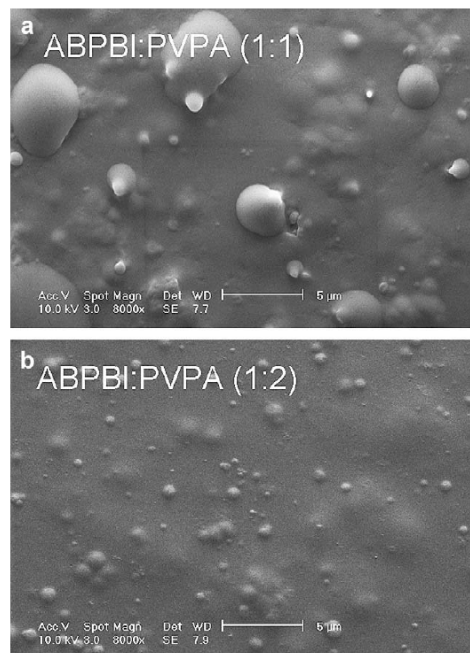


Fig. 3 – SEM micrographs of the surface of ABPBI:PVPA blend membranes of a) (1:1) and b) (1:2) molar ratios.

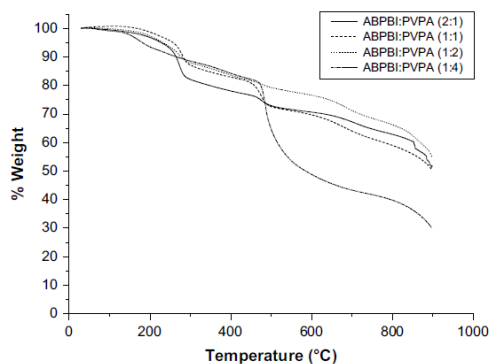


Fig. 4 – TG thermograms of ABPBI:PVPA blend membranes at a heating rate of 10 °C/min.

interaction via complexation. Thus there is no phase separation occurred and homogeneous films were obtained. Fig. 3 indicates a very good compatibility between ABPBI and PVPA.

3.3. Thermal analysis

Polymer electrolyte membranes that maintain stable proton conductivity at elevated temperatures are required for PEMFC applications. Thermal properties of ABPBI/PVPA blend membranes were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). In Fig. 4, TGA of the membranes is depicted. There is no significant weight loss up to at least 200 °C. Decrease in the weight above 140 °C for ABPBI:PVPA (1:4) membrane and at around 160 °C for the other samples may be caused by condensation reaction of phosphonic group with the dehydration. In addition, at about 240 °C, decomposition of blends occurs. Weight loss above about 450 °C indicates the decomposing of the ABPBI main chain leading to formation of phenols and benzene.

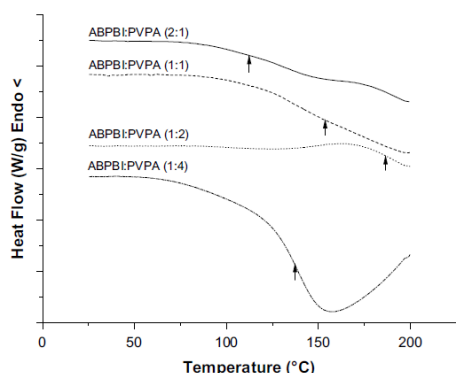


Fig. 5 – DSC traces of ABPBI:PVPA blends recorded in an inert atmosphere at a heating rate of 10 °C/min.

Table 1 – Tg values of ABPBI:PVPA blend membranes.

Membrane	T _g (°C)
ABPBI:PVPA (2:1)	112
ABPBI:PVPA (1:1)	153
ABPBI:PVPA (1:2)	186
ABPBI:PVPA (1:4)	137

The DSC thermogram of the membranes is presented in Fig. 5. T_g values, shown in Table 1, of the blends were evaluated from the second heating curves. As it is seen on Table 1, the existence of single T_g for all the samples indicates that the membranes are homogeneous. All the samples have higher T_g's which can be attributed to restriction of the segmental mobility of the polymer chains by formation of ionic interactions.

3.4. Water uptake

The water uptake of the membranes is one of the factors that affect the proton conductivity, mechanical property and stability. Water uptake of the ABPBI:PVPA and ABPBI samples are indicated in Fig. 6. As can be seen, increasing PVPA content involves a general increase in the water uptake of membranes except for ABPBI:PVPA (1:2). Mechanical strengths of the membranes do not change but ABPBI:PVPA (1:4) becomes hydrogel upon swelling. The water uptake character might be attributed to the interactions between water and the phosphonate groups in PVPA. However, in terms of comparing the water uptake of ABPBI:PVPA (1:1) and (1:2) membranes, a slight decrease in swelling behavior for (1:2) composition was observed in which the reason is not yet understood. Although the mechanical strength of the swelled membrane decreased to a certain extent, almost no PVPA dissolves in the solution. The result demonstrated that the blending of ABPBI with PVPA resulted in complexation inhibiting the loss of guest polymer (PVPA) into solution.

3.5. Proton conductivity

Frequency dependent proton conductivity of the samples was measured by AC impedance method over a range of

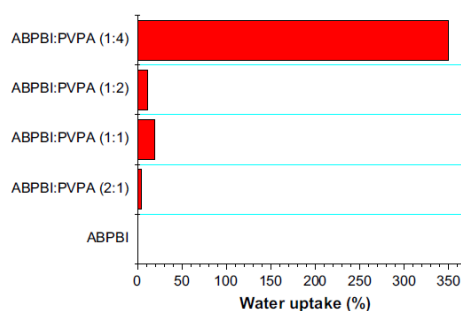


Fig. 6 – Water uptake of the blend membranes.

0.1 Hz–3 MHz at various temperatures under dry nitrogen flow. AC conductivities ($\sigma_{ac}(\omega)$) were measured using Eq. (2);

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{ac}(\omega) = \varepsilon''(\omega)\omega\varepsilon_0 \quad (2)$$

where $\sigma'(\omega)$ is the real part of conductivity, $\omega = 2\pi f$ is the angular frequency, ε_0 is the vacuum permittivity ($\varepsilon_0 = 8.852 \times 10^{-14}$ F/cm), and ε'' is the imaginary part of complex dielectric permittivity (ε'').

Before the measurements, the samples were dried under vacuum at 80 °C for 24 h. Alternating current (AC) conductivity, σ_{ac} versus frequency curves are shown in Fig. 7a for anhydrous ABPBI:PVPA blend (1:2) molar ratio. Additionally, Fig. 7b indicates AC conductivity for the 50% relatively humidified ABPBI:PVPA blend with (1:4) molar ratio.

As being the characteristic for ion conducting polymers, the curves of all the samples involve the frequency dependent and independent areas. At lower frequencies, an increase in conductivity up to certain level (i.e., 1–100 Hz at 50 °C) is due to electrode polarization. An increase in conductivity at higher frequencies (i.e., 10^4 – 10^6 Hz at 50 °C) is due to dispersions in polymers. Moreover, leveling off over 2–3 decades was observed at intermediate frequencies (i.e., 700 Hz– 10^4 Hz at 50 °C). By linear fitting, the direct current (DC) conductivity, σ_{dc} of the samples was derived from those plateau regions.

The temperature dependence of proton conductivities for anhydrous ABPBI:PVPA blends is shown in Fig. 8. As a matter

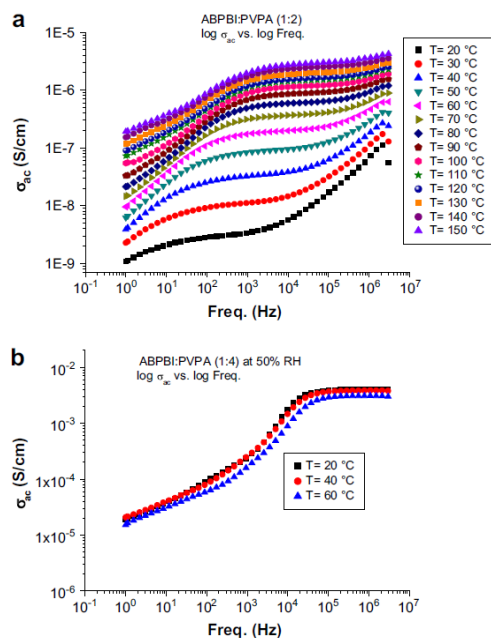


Fig. 7 – a) AC conductivity versus frequency of ABPBI:PVPA (1:2) blend membrane at several temperatures. b) AC conductivity versus frequency of 50% relatively humidified ABPBI:PVPA (1:4) blend membrane at several temperatures.

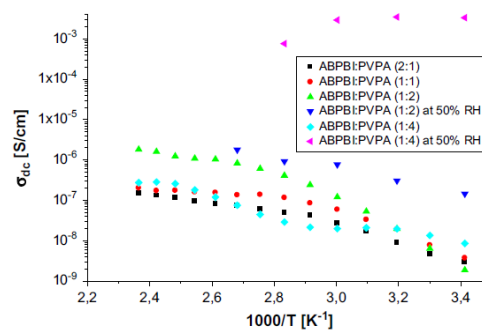


Fig. 8 – The DC conductivity versus reciprocal temperature for the ABPBI:PVPA blend membranes.

of fact, the conductivity of the ABPBI:PVPA system depends on the composition, temperature as well as the relative humidity (RH). The proton conductivity of the samples mainly increases with increasing temperature. In case of investigating anhydrous ABPBI:PVPA blend membranes, the sample with (1:2) molar ratio has the highest conductivity as 1.82×10^{-6} S/cm at 150 °C. On the other hand, the proton conductivity of the sample rises with humidification. The effect of relative humidity on conductivity was studied on (1:4) and (1:2) blend compositions with 50% RH. The highest conductivity was achieved with (1:4) composition as 3.5×10^{-3} S/cm at 80 °C. Above the temperature of 100 °C, the conductivity gradually decreases due to loss of absorbed humidity.

As reported in the literature, proton conducting polymer electrolytes facilitate the formation of protonic defects and provide strongly labile proton donor and acceptor functions. Protonated and non-protonated nitrogen in heterocyclic group of ABPBI and phosphate group of PVPA may act as donors and acceptors in proton transfer reactions [21]. Therefore, benzimidazole groups of ABPBI and phosphate groups of PVPA act as proton charge carriers. It can be deduced by the FT-IR spectra, polymer blend composition as well as conductivity data that Grotthuss mechanisms (structural diffusion) cause a pathway for the total proton diffusion.

Previous studies reported the structure and the local proton mobility of the homopolymer, PVPA as well as copolymers by solid-state NMR under fast magic angle spinning [26,27]. They concluded that the proton migration of PVPA is mediated by acidic protons through hydrogen bonding network. Hence, similar mechanism can be suggested for ABPBI-PVPA systems (Fig. 1). For the blends, the optimum composition as an anhydrous polymer electrolyte can be ABPBI-PVPA (1:2). The amount of PVPA in the blend samples played an effective role on the proton conductivity. Actually, the decrease in conductivity for the anhydrous sample with (1:4) may be explained by the threshold composition of PVPA. After humidification it increased to 4×10^{-3} S/cm for ABPBI:PVPA (1:4) at 20 °C (RH = 50%).

The effect of relative humidity on the proton conductivity is shown Table 2a and Table 2b. The proton conductivity of the

Table 2a – Conductivities of ABPBI:PVPA (1:1) and ABPBI:PVPA (1:2) as a function of relative humidity at 20 °C.

Samples	25% RH	50% RH	75% RH
ABPBI:PVPA (1:1)	1.86×10^{-5}	1.16×10^{-4}	1.31×10^{-4}
ABPBI:PVPA (1:2)	1.41×10^{-4}	–	1.51×10^{-4}

Table 2b – Conductivities of ABPBI:PVPA (1:1) and ABPBI:PVPA (1:2) as a function of relative humidity at 60 °C.

Samples	25% RH	50% RH	75% RH
ABPBI:PVPA (1:1)	2.55×10^{-7}	4.95×10^{-7}	2.42×10^{-4}
ABPBI:PVPA (1:2)	1.26×10^{-4}	–	1.43×10^{-4}

membranes increases with increasing relative humidity. This might be explained by increasing mobility of proton with increasing water content in the membrane.

4. Conclusions

Polymer electrolyte membranes (PEM) were successfully produced from blends of Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and Poly(vinylphosphonic acid) (PVPA) by means of solution casting. The proton exchange reactions between ABPBI and PVPA were confirmed by FT-IR spectra. Scanning electron microscope pictures indicated the formation of homogeneous polymer blends. Decomposition of the membranes starting above 200 °C was shown by thermogravimetric analysis. Water uptake as well as the proton conductivity of the samples increased with increasing PVPA content. For the anhydrous membranes, ABPBI:PVPA blend with (1:2) molar ratio demonstrated the proton conductivity of 1.82×10^{-6} S/cm at 150 °C. The proton conductivity of the membranes increases with increasing percent relative humidity. After humidification of the sample ABPBI:PVPA (1:4), (RH = 50%) proton conductivity increased to 4×10^{-3} S/cm at 20 °C. The water uptake experiment suggested the complexation between ABPBI and PVPA that inhibited dopant exclusion upon swelling in excess water.

Acknowledgements

This work was supported by TUBITAK under contract 108T103.

REFERENCES

- [1] Kerres JA. Development of ionomer membranes for fuel cells. *J Membrane Sci* 2001;185:3–27.
- [2] Rikukawa M, Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Prog Polym Sci* 2000;25(10):1463–502.
- [3] Kreuer KD. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J Membrane Sci* 2001;185(1):29–39.
- [4] Carrette L, Friedrich KA, Stimming U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. *ChemPhysChem* 2000;1(4):162–93.
- [5] Kreuer KD. On solids with liquid like properties and the challenge to develop new proton-conducting separator materials for intermediate-temperature fuel cells. *ChemPhysChem* 2002;3(9):771–5.
- [6] Schuster MFH, Meyer WH, Schuster M, Kreuer KD. Toward a new type of anhydrous organic proton conductor based on immobilized imidazole. *Chem Mater* 2004;16(2):329–37.
- [7] Wainright JS, Wang JT, Weng D, Savinell RF, Litt M. Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte. *J Electrochem Soc* 1995;142:L121.
- [8] Schuster MFH, Meyer WH. Anhydrous proton-conducting polymers. *Annu Rev Mater Res* 2003;33:233–61.
- [9] Smitha B, Sridhar S, Khan AA. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. *J Membrane Sci* 2005;259:10–26.
- [10] Yamada M, Honma I. Anhydrous proton conducting polymer electrolytes based on Poly(vinylphosphonic acid)-heterocycle composite material. *Polymer* 2005;46:2986–92.
- [11] Shen Y, Xi J, Qiu X, Zhu W. 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* 2007;52:6956–61.
- [12] Bozkurt A, Meyer WH. Proton conducting blends of poly(4-vinylimidazole) with phosphoric acid. *Solid State Ionics* 2001;138:259–65.
- [13] Bozkurt A, Meyer WH. Proton-conducting poly(vinylpyrrolidone)-phosphoric acid blends. *J of Poly Sci B: Poly Phys* 2001;39:1987–94.
- [14] Schechter A, Savinell RF. Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells. *Solid State Ionics* 2002;147:181–7.
- [15] Wycisk R, Chisholm J, Lee J, Lin J, Pintauro PN. Direct methanol fuel cell membranes from Nafion-polybenzimidazole blends. *J Power Sourc* 2006;163:9–17.
- [16] Hasiotis C, Qingfeng L, Deimede V, Kallitsis JK, Kontoyannis CG, Bjerrum NJ. Development and characterization of acid-doped polybenzimidazole/sulfonated polysulfone blend polymer electrolytes for fuel cells. *J Electrochem Soc* 2001;148(5):A513–9.
- [17] Pasupathi S, Ji S, Bladergroen BJ, Linkov V. High DMFC performance output using modified acid-base polymer blend. *Int. J Hydrogen Energy* 2008;33:3132.
- [18] Zhang H, Li X, Zhaoa C, Fua T, Shi Y, Na H. Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: morphology characteristics and performance. *J Membrane Sci* 2008;308:66–74.
- [19] Asensio JA, Gomez-Romero P. Recent developments on proton conducting poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Fuel Cells* 2005;5(3):336–43.
- [20] Bouchet R, Siebert E, Vitter G. Acid-doped polybenzimidazole as the membrane of electrochemical hydrogen sensors. *J Electrochem Soc* 1997;144(5):L95–7.
- [21] Ma YL, Wainright JS, Litt MH, Savinell RF. Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc* 2004;151(1):A8–16.
- [22] Bingol B, Meyer WH, Wagner M, Wegner G. Synthesis, microstructure, and acidity of Poly(vinylphosphonic acid). *Macromol Rapid Commun* 2006;27:1719–24.
- [23] Asensio JA, Borros S, Gomez-Romero P. Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated

- benzimidazoles. *J Polym Sci A: Polym Chem* 2002; 40:3703–10.
- [24] Asensio JA, Borros S, Gomez-Romero P. Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid-impregnated poly(2,5-benzimidazole) membranes. *J Electrochem Soc* 2004;151(2): A304–10.
- [25] Kufaci M, Bozkurt A, Tulu M. Poly(ethylene glycol methacrylate phosphate) and heterocycle based proton conducting composite materials. *Solid State Ionics* 2006;177:1003–7.
- [26] Lee YJ, Bingol B, Murakhtina T, Sebastiani D, Meyer WH, Wegner G, et al. High-resolution solid-state NMR studies of Poly(vinyl phosphonic acid) proton-conducting polymer: molecular structure and proton dynamics. *J Phys Chem B* 2007;111:9711–21.
- [27] Celik SU, Akbey U, Graf R, Bozkurt A, Spiess HW. Anhydrous proton-conducting properties of triazole–phosphonic acid copolymers: a combined study with MAS NMR. *Phys Chem Chem Phys* 2008;10:6058–66.