

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAKIT HÜCRELERİ İÇİN SÜLFON VE TRİAZOL
FONKSİYONLANDIRILMIŞ POLİSTİREN MEMBRANLARIN
HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinem KOZAN

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Ağustos 2018

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAKIT HÜCRELERİ İÇİN SÜLFON VE TRIAZOL
FONKSİYONLANDIRILMIŞ POLİSTİREN MEMBRANLARIN
HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinem KOZAN

145101016

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doc. Dr. Hamit ERDEMİ

Ağustos 2018

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101016 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Sinem KOZAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YAKIT HÜCRELERİ İÇİN SÜLFON VE TRIAZOL FONKSİYONLANDIRILMIŞ POLİSTİREN MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Hamit ERDEMİ**

Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Hamit ERDEMİ**

Yalova Üniversitesi



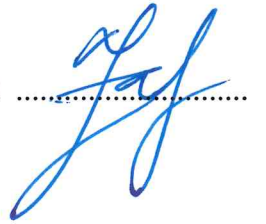
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Arif KAYA

Yalova Üniversitesi



Dr. Öğr. Üyesi Zafer Ömer ÖZDEMİR

Sağlık Bilimleri Üniversitesi



Teslim Tarihi: 26.07.2018

Savunma Tarihi: 15.08.2018



ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca hiçbir desteğini esirgemeyen başta ailem olmak üzere eşime, tez danışmanı Doç. Dr. Hamit Erdemi'ye, deneyler sırasında yardımlarını aldığım Arş. Gör. Dr. Mehmet Arslan'a teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos 2018

Sinem KOZAN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMER ELEKTROLİTLER.....	3
2.1 Polimer Elektrolit Sistemleri	5
2.1.1 Sulu sistemler.....	5
2.1.1.1 Flor yapılı membranlar.....	5
2.1.1.2 Sülfonlanmış sistemler	6
2.1.2 Susuz sistemler	10
2.1.2.1 İmidazol.....	11
2.1.2.2 Benzimidazol.....	11
2.1.2.3 Triazol	12
3. YAKIT HÜCRELERİ	15
3.1 Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi	16
3.1.1 Proton değişim membran (PEM Tipi) yakıt hücrelerinin çalışma prensibi	16
3.1.2 Yakıt hücrelerinde kullanılan polimerik membranlar.....	18
3.1.2.1 PEM	19
3.1.2.2 Aromatik membranlar	20
3.1.2.3 Kompozit membranlar	21
3.1.2.4 Karışım (Blend) membranlar	21
4. YAKIT HÜCRESİ SİSTEMİ ELEMANLARI VE MALZEMELER	23
4.1 Membran	23
4.2 Polimer Elektrolit Membranlarda Proton İletim Mekanizmaları	23
4.2.1 Vehicle mekanizması	24
4.2.2 Grotthuss mekanizması.....	25
5. DENEYSEL KISIM: SÜLFON VE TRIAZOL FONKSİYONLANDIRILMIŞ POLİSTİREN KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI.....	27
5.1 Kimyasallar	27
5.2 Vinil Benzil Klorürün Polimerleştirilmesi (Polivinilklorür reaksiyonu) ve Triazol fonksiyonlandırılması	28
5.3 Polistirenin Sülfonlama Reaksiyonu	31
5.4 Fonksiyonlandırılan Polimerlerin Blend Hale Getirilmesi ve Film Oluşumu..	32
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
6.1 FTIR	35
6.2 Termal Analiz (TGA)	38
6.3 Termal Analiz (DSC)	40
6.4 İletkenlik (dc)	41
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45

ÖZGEÇMİŞ..... 51



KISALTMALAR

PEMYP: Polimer elektrolit membranlı yakıt pili

PEM: Proton Değişim Membran

PEMFC: Proton Geçirgen (Polimer Elektrolit) Zarlı Yakıt Hücresi

SOFC: Katı Oksit Yakıt Hücresi

AFC: Alkaline (Bazik) Yakıt Hücresi

PAFC: Fosforik Asit Yakıt Hücresi

MCFC: Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi

PTFE: Politetrafloretillen

DMYP: Direkt Metanol Yakıt Pili

PSA: Perflorokarbon-sülfonik asit iyonomer

AIBN: Azobisisobütironitril

DMF: Dimetilformamid

TMSCS: Trimetilisilil klorosülfonat

TFA: Trifloroasetikasit

ACVA: 4,4'-Azo-bis (4-siyano-pentanoik asit)

PCMS: Polikloro metilstrien

DCE: Dikloroetan

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Bazı sülfonlanmış polimerler ve kimyasal yapıları	7
Çizelge 2.2: Çeşitli heterosikllerin pKa değerleri.....	13
Çizelge 3.1: Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri.....	17
Çizelge 3.2: Yakıt hücresi türlerinin avantaj ve dezavantajları	18
Çizelge 6.1: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranların 25°C'deki dc iletkenlikleri.....	41





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Perflorlanmış polimer elektrolit membranlarının kimyasal yapısı.....	6
Şekil 2.2: Perflorosülfonik asit polimeri Nafion'un iletkenlik gösterimi.....	8
Şekil 2.3: Sülfonlu aromatik esaslı bazı proton iletken polimerler	10
Şekil 2.4: Triazolün molekül yapısı.....	12
Şekil 3.1: Yakıt Hücresi gösterimi	15
Şekil 3.2: Polimer Elektrolit membran çeşitleri	20
Şekil 4.1: Polimer elektrolit membran mekanizması (sulu sistem)	24
Şekil 4.2: Vehicle mekanizması gösterimi	24
Şekil 4.3: Grothhus mekanizmasının gösterimi.....	25
Şekil 5.1: Monomerin triazol fonksiyonlandırma reaksiyonu	28
Şekil 5.2: Triazol ile fonksiyonlandırılmış monomerin polimerleştirilmesi.....	29
Şekil 5.3: Vinil benzil klorürün polimerleştirilmesi	29
Şekil 5.4: Polimerin triazol ile fonksiyonlandırılması	30
Şekil 5.5: Polistirenin sülfonlanma reaksiyonu	31
Şekil 6.1: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranlarının (a) 4000–500 cm ⁻¹ ve (b) 3800-2700 cm ⁻¹ bölgelerindeki FTIR spektrumları	36
Şekil 6.2: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranlarının (a) 1700-700 cm ⁻¹ ve (b) 1750-1300 cm ⁻¹ bölgelerindeki FTIR spektrumları.....	37
Şekil 6.3: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranlarının TGA eğrileri.....	39
Şekil 6.4: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranlarının DTG eğrileri.....	39
Şekil 6.6: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranların DSC eğrileri	40
Şekil 6.7: Tr-PS-sPS membranlarında önerilen proton iletme mekanizması	43



YAKIT HÜCRELERİ İÇİN SÜLFON VE TRIAZOL FONKSİYONLANDIRILMIŞ POLİSTİREN MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

ÖZET

Proton değişim membranı olarak bilinen yakıt pilleri (PEMFC) geleceğin temiz enerji teknolojisi açısından umut vaat etmektedir. Son çalışmalar gösteriyor ki, yakıt pillerinin uygulama alanlarından taşıtlar ve mobil elektronik aygıtlarda kullanımı son derece başarılı olmuştur. Susuz proton iletken polimer elektrolitler için imidazol, benzimidazol ya da triazol gibi heterosiklik yapılar ile suyun yerine geçen alternatif proton solventleri çalışılmıştır. Azot içeren aromatik heterosiklik yapıların proton iletme özellikleri ve sülfirik asitle dop edilerek veya sülfonlanmış polimer karışım sistemleriyle polimer elektrolitlerde kullanılabilirliği fark edilmiştir. Bu çalışmada, susuz proton iletken polimerler için triazol ve sülfonik asitle fonksiyonlandırılmış polistiren yeni bir yaklaşım olarak çalışılmıştır. Bir dizi sülfonlanmış polistiren (%20 ve 30 sülfonasyon derecelerinde), sülfonasyon ajanı olarak trimetilsilil klorosülfonat (TMSCS) kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Triazol fonksiyonlandırılmış polistiren türevi (Tr-PS) , 1H-1,2,4,-Triazol-3-tiol ile klorometil stirenin reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak fonksiyonlandırılmış polimerlerin karışımları ve bunların filmleri hazırlanarak hibrid polimer elektrolitler elde edilmiştir (Tr-PS - sPS). Membranlar NMR ve FT-IR ile yapısal olarak karakterize edilmiştir. Malzemelerin termal kararlılıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile ölçülmüştür. Polimer elektrolitlerin 25 °C'deki dc iletkenlikleri dört noktadan temas yöntemi ile ölçülmüş ve maksimum iletkenlik Tr-PS x sPS %30 x 2 için 1×10^{-4} S/cm olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: polimer elektrolit, proton iletkenliği, polistiren, triazol, sülfonasyon



PROTON CONDUCTIVITY BEHAVIOR OF SULFONE AND TRIAZOLE FUNCTIONALIZED POLYSTYRENE BLENDS

SUMMARY

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are recognized as a promising clean power technology in the future; its applications in vehicles and mobile electronic devices have been successfully achieved or demonstrated. For anhydrous proton conducting polymer electrolytes, the substitution of water by heterocycles such as imidazole, benzimidazole or triazole as alternative proton solvents has been studied. The proton-conducting properties of nitrogen-containing aromatic heterocycles has been realized and they are used as polymer electrolytes with either sulfuric acid doped or sulfonated polymers blend systems. In this study, polystyrene was functionalized with triazole and sulfonic acid groups as a new approach for anhydrous proton conducting polymers. A series of sulfonated polystyrene (20 and 30 % degree of sulfonation) were successfully synthesized by using trimethylsilyl chlorosulfonate (TMSCS) as sulfonating agent. Triazole functionalized polystyrene derivative (Tr-PS) was synthesized by the reaction of chloromethyl styrene with 1H-1,2,4-Triazole-3-thiol. Subsequently, the blends and films (Tr-PS -sPS) of two functionalized polymers were prepared. Membranes are structurally characterized by NMR and FT-IR. The thermal stability of the materials is measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The dc conductivities of the polymer electrolytes at 25 °C were measured by four contact methods and the maximum conductivity was found to be 1×10^{-4} S / cm for sample Tr-PS x sPS %30 x 2.

Keywords: polymer electrolyte, proton conductivity, polystyrene, triazole, sulfonation



1. GİRİŞ

İnsanlığın var olmasından itibaren günümüze kadar hızlı bir nüfus artışı meydana gelmiştir ve buna paralel olarak yaşam standartlarını arttırmak istemeleri enerji ihtiyaçlarında da hızlı bir artışa sebep olmuştur. Dolayısıyla kullanılan kaynakların giderek azalması sonucu bütün dünyanın enerji stratejilerinde değişimler başlamıştır. Gelecek 50 yıl içerisinde fosil yakıtlarda ciddi bir azalma beklenilmektedir. Bu sebeple geleceğe yönelik kaygıları en aza indirebilmek için biyo-yakıt ve hidrojen gibi yenilenebilen enerji kaynaklarına yönelik faaliyetlere yönelim olmuştur.

Hidrojen, bir enerji taşıyıcısı olarak fosil yakıtlara alternatif olabilecek bir potansiyele sahiptir. Hidrojen enerjisinin kullanılabilir hale getirildiği en önemli enerji çevirim birimlerinden birisi yakıt hücreleridir. Yakıt hücreleri, fosil kaynaklı içten yanmalı motorlara oranla daha verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu olmaları sebebiyle gelecekte gerek sabit gerekse taşınabilir enerji dönüşümünde yaygın olarak kullanımları amaçlanmaktadır. 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.

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin en önemli parçası polimer membranlardır. Günümüzde ticari olarak perflorosülfonik asit esaslı membranlar (Nafyon) kullanılmaktadır. Fakat bu tür membranların pahalı olması ve proton iletkenliğinin nem oranına bağlı olması gibi birçok dezavantajlarından dolayı araştırmaları nemsiz proton iletken membranlar üzerine yoğunlaşmıştır. Proton elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMYH) anot, katot ve elektrolit olarak geçirgen bir zardan meydana gelmektedirler. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu arada oluşan potansiyel fark sayesinde elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu potansiyel farktan elektrik üretilmesi sistemden elektron yani akım çekilmesiyle gerçekleşmektedir. 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. Bu çalışmada da blend sistemlere, susuz proton iletken polimerler için triazol ve sülfonik asitle fonksiyonlandırılmış polistiren yeni bir yaklaşım olarak çalışılmıştır.



2. POLİMER ELEKTROLİTLER

İyi performans, güvenlik ve güvenilirliğe sahip, yüksek enerji yoğunluklu pillerin geliştirilmesi yıllardır araştırmacıların aktif bir araştırma alanı olmuştur. Elektronik gelişmeler ile özellikle taşınabilir elektroniklere daha küçük, daha hafif hatta daha güçlü enerji kaynaklarına olan talep artmıştır [1].

Polimer zincirinde iyonik gruplar içeren ve elektrolit özellikleri taşıyan makromoleküllere polielektrolit denir. Bu gruplar polimeri yüklü yaparak sulu çözeltilerindeki ayrımı gerçekleştirirler. Hem elektrolitlere hem de polimerlere benzer özellik gösterirler. Tuzlar gibi elektriksel özellik açısından iletkenlerdir. Polimerlere benzer olarak çözeltileri genellikle viskozdur. Yüklü moleküler zincirler, yaygın olarak saf madde sisteminde mevcut olan, yapıyı belirlemede, stabilitede ve çeşitli moleküler grupların etkileşiminde ana bir rol oynar [2].

Polimer elektrolitler, elektrikle işleme ve elektrikli araçlar için ya da sabit uygulamalar için yakıt pillerinde, yüksek enerji yoğunluklu piller gibi geniş bir alanda birçok avantaja sahip elektrolitik malzemelerdir. Birçok polimer elektrolit malzeme daha fazla ya da daha az miktarda aşağıdaki özellikleri sergilemektedir;

- Pratik amaçlar için yeterli ölçüde bir iyonik iletkenlik
- Düşük elektronik iletkenlik
- İyi mekanik özellikler
- Kimyasal, elektrokimyasal ya da fotokimyasal stabilite
- İşleme kolaylığı [3].

1970'lerin başında kuruluşundan bu yana polimer elektrolit uygulamalar geniş bir yelpazede kabul edilmiştir. Bilimsel topluluğun büyük bir kısmının dikkatini çekenleri ise; ikincil bataryalar, yakıt hücreleri, sensörler, aktüatörler, süperkapasitörler, ultrakapasitörler, elektrokromik görüntüler, boyaya duyarlı güneş hücreleridir. Bu uygulamalardaki polimer elektrolitlerin genel olarak rolleri;

i) iki elektrotun ayrılması ii) İyi elektronik yalıtımı sağlamak iii) Gerekli iyonların hızlı ve seçici olarak transferini sağlamak. Bir yöntemdeki uygulamasının uygun olabilmesi için polimer elektrolitin üç temel koşulu aynı anda yerine getirebilmelidir: performans, dayanıklılık ve maliyet [4].

Performans: polimer elektrolitler, spesifik bir uygulama içerisindeki uyumluluğunu sağlamak için yeteri kadar yüksek performans göstermelidir. Genel olarak, ‘performans seviyesi’, malzemenin mümkün olduğunca yüksek olabilen iyonik iletkenliği terimi içerisinde tanımlanır. Polimer elektrolit ince bir film içerisine yüksek iletkenlik ile karakterize edilerek işlendiğinde koşullar hafifleyebilir. Genel olarak bir elektrolit, çıkış gücünün üst limitini belirleyen bir elektrokimyasal cihaz bileşenlerinden biri olduğu vurgulanmaktadır. Bu nedenle cihazdan sağlanabilen daha yüksek bir çıkış gücünden, daha yüksek bir elektrolit iletkenlik elde edilebilir. Diğer bir önemli koşul ise, süperkapasitörler gibi enerji depolayan cihazın temeli olan geniş bir elektrokimyasal stabilite penceresi olabilir. Sensör ve aktüatör durumunda polimer elektrolit, malzemedен geçmeyen ya da ölçülebilir bir sinyal elde etmek için sadece ilgili iyon geçişini sağlamalıdır [4].

Dayanıklılık: Bir cihaz bileşeni olarak kullanılan bir polimer elektrolit, özel uygulamaya bağlı olarak nominal performansını yeteri kadar uzun bir zaman için koruyabilmelidir. Sonuç olarak başlıca gereksinim, cihaz çalışma koşullarına dayanabilen bir polimer elektrolittir. Bunlar özellikle çalışma sıcaklığı, kirleticilerin varlığı ve elektrokimyasal potansiyeldir. Kabul edilebilir bir dayanıklılık için polimer elektrolitler, elektrotlar gibi diğer cihaz bileşenleri ile uyumlu olmalıdır [4].

Maliyet: Bir polimer elektrolit bileşeninin cihaza monte edilmesinin maliyeti, yaygın kullanımına engel olacak kadar yüksek olmamalıdır. Yüksek maliyetin nedenleri ise, a) sınırlı miktarda olan stratejik malzemeler kullanma ihtiyacı (Li ve Pd gibi) b) tehlikeli ara madde içeren bir kompleks hazırlama prosedürü (en gelişmiş perfloranmış iyonomerler gibi) c) bir karmaşık cihazı elde etme prosedüründe, malzemenin potansiyelinden tam olarak yararlanmak için inert atmosfer altında yapılmasına ihtiyaç vardır (pil ve süperkapasitörler durumunda olduğu gibi) [4]

2.1 Polimer Elektrolit Sistemleri

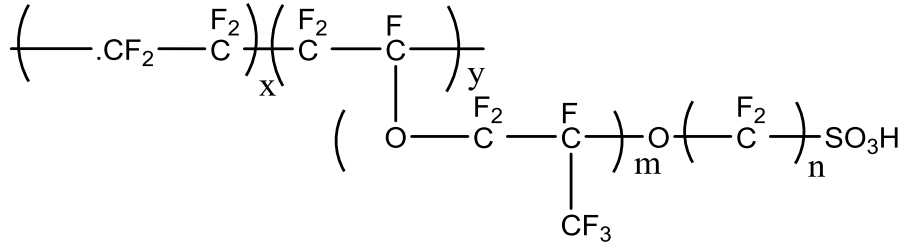
2.1.1 Sulu sistemler

Genel olarak, proton iletim polimerleri, polimer zincirine bağı negatif grupları içeren polimer elektrolitlere bağlıdır. Bu polimer elektrolitler nem absorplanmadıkça oldukça rijit ve zayıf proton iletimi eğilimi göstermektedir. Sulu polimer elektrolitin proton iletkenliği su içeriği ile önemli ölçüde artar ve 10^{-2} - 10^{-1} S cm⁻¹ değerlerine ulaşır [5].

2.1.1.1 Flor yapıli membranlar

Flor esasli polimer elektrolit membranların en önemli özelliği yüksek mekanik ve ısısız kararlılığa sahip olmalarıdır. Bu tür membranların proton iletkenliği nem içeriğine bağıdır. Yüksek sıcaklıklarda (>80 °C) nem azaldığından dolayı proton iletkenliğinde asırı bir dúsús gözlemlenir. Flor esasli polimer elektrolit membranların ticarileşmesi önündeki en büyük engel yüksek maliyetidir [6].

Perfloranmış polimerler bir hidrofobik tetrafloroetilen zincirinden ve eter bağı florokarbonların sülfolu yan zincirlerinden oluşur. Flor içeren kopolimerler çok iyi termal ve oksidatif stabilite gösterirler. İyi bilinen kimyasal ve termal stabiliteler, güçlü baz, güçlü oksitleyici ve indirgeyici ajanları da olmak üzere çeşitli koşullar altında kapsamlı olarak anlatılmıştır. Güçlü karbon-flor bağı, yakıt hücresi ortamında bulunan oksitadif koşullara oldukça stabil olduğu için perfloranmış kopolimerlerin proton değişim membran yakıt hücreleri uygulamasında güvenilirliği artmıştır. Nafion®™, Flemion, Aciplex ve Dow membran iyi bilinen perfloranmış iyonomer membranlarıdır. Bu membranlar arasında Du Pont tarafından üretilen Nafion®™ ticari açıdan en başarılısıdır. Nafion™ ve ilgili kompozit sistemleri, endüstriyel önem ve kullanılabilirlik sebebiyle araştırmalara yönelik literatürün en geniş kısmını oluştururlar. Florlama, daha düşük şişme sebebiyle daha iyi su denetimi sağlarken, perflorosülfonikasit grupları ise proton iletkenliği sağlar. Birçok benzer çalışmalar tarafından kanıtlanmıştır ki, perfloranmış iyonomer membranlar yakıt hücresi ortamında suyla bağılantılı olarak mükemmel proton iletkenliğe ve yüksek dayanıklılığa sahiptir [7].



Nafion 117	m>1, n=2, x=5-13,5, y=1000
Flemion	m=0, n=1-5
Aciplex	m=0, n=2-5, x=1.5-14
Dow membrane	m=0, n=2, x=3.6-10

Şekil 2.1: Perflorlanmış polimer elektrolit membranlarının kimyasal yapısı

2.1.1.2 Sülfonlanmış sistemler

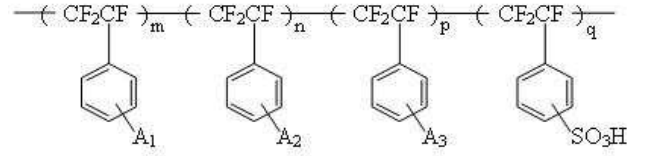
Nafion'un yüksek maliyeti nedeniyle, daha ucuz alternatif sülfonatlı polimerler elde etmek için büyük uğraş verilmiştir. Çalışmaların bazıları Çizelge 1'de listelenmiştir;

Çizelge 2.1: Bazı sülfonlanmış polimerler ve kimyasal yapıları

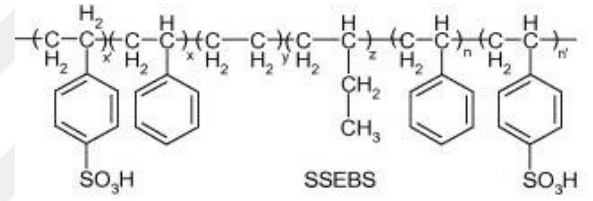
Sülfonlanmış Polimer

Kimyasal Yapı

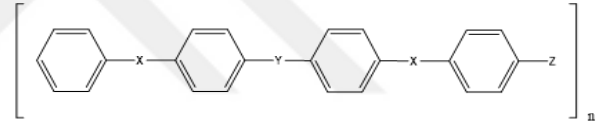
Bam



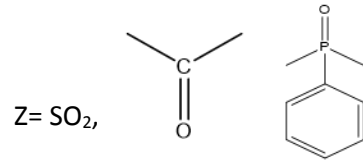
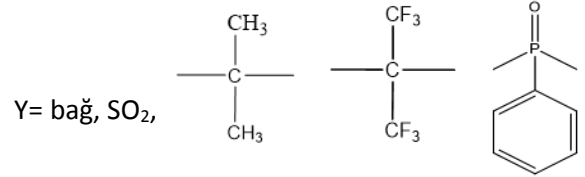
Sülfonlanmış Stiren Etilen-Bütilen Stiren (SEBS)



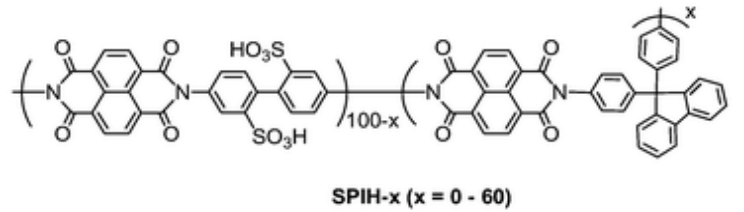
Sülfonlanmış Polirilen Eter



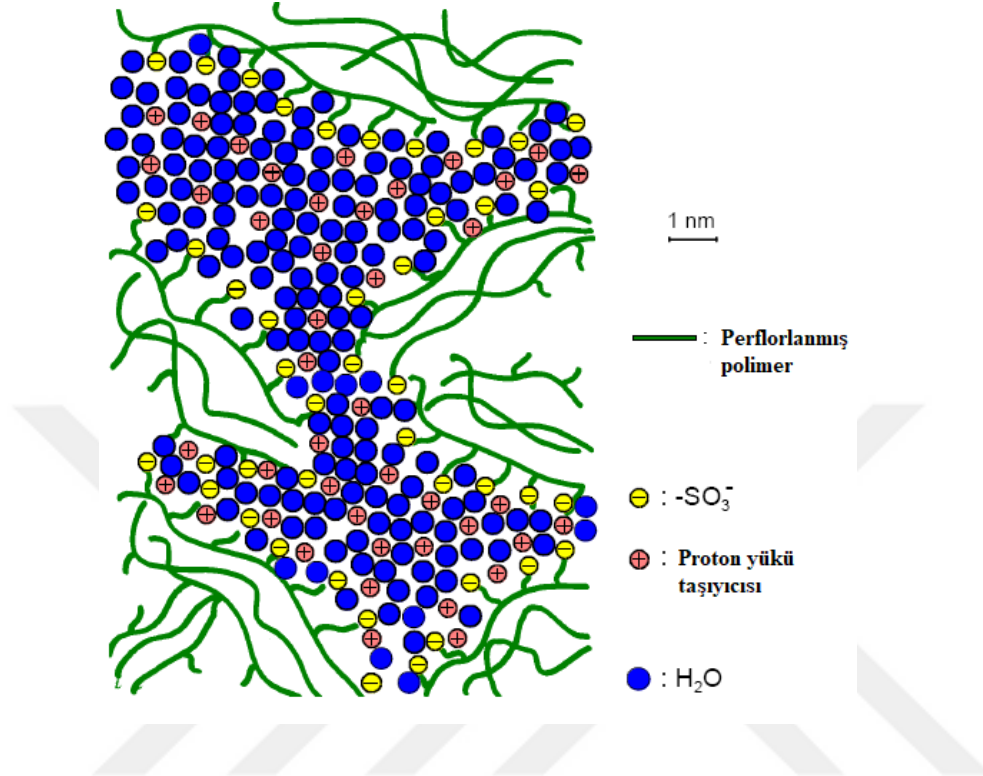
X= O, S



Sülfonlanmış Poliimid



*Bunlar sülfonasyon öncesi poly(arileneter)lerin kimyasal yapılarıdır. Mevcut polimerin sülfonasyondan sonra, kısmen sülfonlanmış poli(arileneter)ler elde edilebilir.

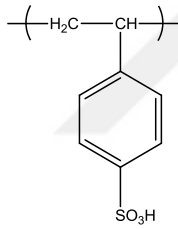


Şekil 2.2: Perflorosülfonik asit polimeri Nafion'un iletkenlik gösterimi

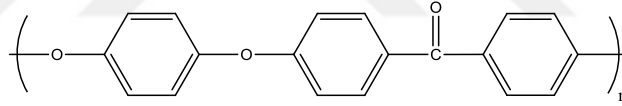
Perflorosülfonik asit membranlarının taşıma özellikleri su içeriğinden büyük ölçüde etkilenir. Nafion polimer zincirinin aşırı hidrofobikliğiyle sülfonik asit fonksiyonunun yüksek hidrofilitesi birleştirildiğinde malzeme su ile temas ettiğinde hidrofilik / hidrofobik bir nano ayrışmaya (Şekil 2) yol açar. Hidrofilik bölgeler kendiliğinden su alır ve nano kanallar şişer. Bu nanokanallar sülfonik asit fonksiyonel gruplarının agregasyonu ile oluşurlar ve su, protonların taşınmasından sorumludurlar. Nanokanallarda, yük taşıyıcıları, asidik fonksiyonel grupların su varlığında ayrılmasıyla oluşturulur ve proton iletimi, hidrofilik kanallardan gerçekleşir. Diğer taraftan, hidrofobik alanlar polimere morfolojik stabilite sağlar ve suda çözünmesini engeller. Nafion®'un iletkenliği, %100 su ile şiştiğinde oda sıcaklığında 0.1 S / cm civarındadır. Kuru halde, membran yalıtkan gibi davranır ancak hidratlandığında bir iletken davranış gösterir. Proton iletkenliği 55-70°C sıcaklık aralığında maksimum seviyeye ulaşır. Bu sıcaklık aralığı dışında iletkenlik azalır. Bunun nedeni küme

bölgeleri arasındaki mesafenin değişmesiyle özellikle 100 °C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda dehidre olması olabilir.

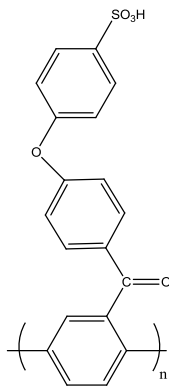
Sülfonlanmış membranların iletkenliği, sülfonik asit gruplarından ayrılan protonların bileşik oluşturmaları suyun varlığına bağlıdır. Sonuç olarak çalışma sıcaklığı, atmosfer basıncında tipik olarak 60-90 °C, suyun kaynama sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkla sınırlıdır. Bu ciddi bir eksiklik çünkü polimer membran elektrolitin kullanımı çeşitli sebepler doğrultusunda 100 °C üzerinde bir sıcaklıkta istenilir. İlk olarak reaksiyon kinetiği geliştirilmiştir ve katalitik aktivite her elektrot için daha yüksek sıcaklığa yükseltilmiştir. İkinci olarak burada karbonmonooksit (CO) gibi yakıt kirliliklerinden kaynaklı katalizör zehri azaltılmıştır. Bu zehirlenmenin etkisi, yüksek sıcaklığa bağlı ve CO adsorpsiyonunun yükselen sıcaklıkla daha az belirgin olduğu gözlemlenmiştir [8]. Proton iletken polimerler çoğunlukla hidrofilik ve hidrofobik kısımlar içeren kopolimerler olarak sentezlenirler. Bu polimerlerin sülfonlanması, konsantre sülfürik asit, fuming sülfürik asit, kloro sülfonik asit ve sülfür triksit ile olabilmektedir [6].



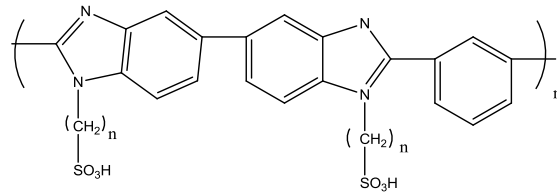
Polistiren sülfonik asit



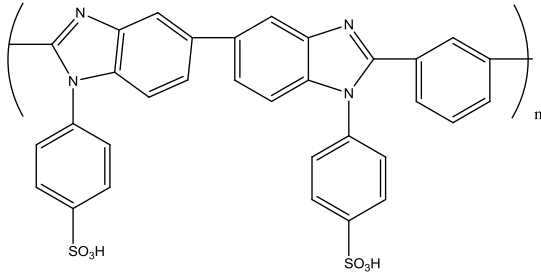
Sülfonlanmış PEEK



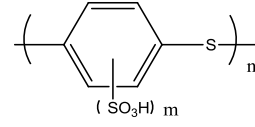
Sülfonlanmış PPBP



PBI-AS



Sülfoarillenmiş PBI



Sülfonlanmış polifenilen sülfid

Şekil 2.3: Sülfonlu aromatik esaslı bazı proton iletken polimerler

2.1.2 Susuz sistemler

Proton değişim membran yakıt hücreleri, özellikle taşınabilir güç üretim sistemlerinde değişik teknolojik alanlarda uygulanabilir olmaları dolayısıyla önem kazanmıştır. Genel olarak polimer bazlı proton iletim malzemeleri, yüksek proton iletkenliği sergilediği sıcaklık aralığına göre kategorize edilir. Malzemelerin birinci sınıfı, su içeriğine bağlı iletkenlikleri sebebiyle 25-100 °C sıcaklık aralığında değerlendirilir [5]. Son zamanlarda daha yüksek sıcaklıkta çalışma koşulu (100-200 °C) amacıyla susuz proton iletim polimer elektrolitlerin sentezi, çeşitli elektrokimyasal cihazlardaki uygulamaları için polimer araştırmalarının odak noktası olmuştur. Bu bağlamda daha yüksek sıcaklığa toleranslı polimer elektrolit membranları H₃PO₄ ya da H₂SO₄ gibi güçlü asitlerle amid, imin, eter gibi temel birimleri polimere katılarak elde edilir. Polimer blendlerin bu tipleri önceden susuz durumda yüksek proton iletkenliğine sahip olarak gösterilmiş olmalarına rağmen asidik birimlerin öz yoğunlaşması yüksek çalışma sıcaklıklarında problem yaratabilir. Bir başka yaklaşım ise susuz yüksek iletkenlikleri, iyi termal stabilite ve diğer uygun fiziksel özelliklere sahip olması nedeniyle (örneğin, iyonik sıvılar gibi) susuz sistemlerin, membranların solvasyonu için düşük uçucu solventlerin kullanılması son zamanlarda büyük dikkat çekmiştir [9]. İmidazol ya da benzimidazol gibi heterosiklik yapılar bu açıdan umut verici oldukları açıklanmıştır [10].

Benzimidazol ve basit türevleri yüksek erime noktaları ve termal stabilite gösteren düzlemsel, bi- ve heterosiklik bileşiklerdir. Azot içeren heterosikliklere benzer, imidazol ve priazol gibi, benzimidazol amfoterik bir doğaya sahiptir ve hem bazik hem

asidik özellikler gösterebilmektedir. Bunun dışında benzimidazoller tipik olarak, hidrojen bağı içermeyen bileşiklerden beklenenden daha yüksek erime noktaları ile sonuçlanan moleküller arası hidrojen bağları oluştururlar. Yüksek bir stabilite, amfoterik özellikleri ve hidrojen bağları oluşturma yeteneği, yakıt hücre membran uygulamalarında kullanımları için benzimidazol içeren polimerleri, cazip hale getirmiştir. Örneğin, benzimidazol ve fosforik asit bazlı yakıt hücresi membranları son günlerde kapsamlı olarak çalışılmakta ve geliştirilmektedir. Buna ek olarak Kreuer ve çalışma arkadaşları, priazol, imidazol ve benzimidazol gibi doğası gereği proton ileten gruplar tüm polimerik malzemelerde heterosiklikler olarak önerilmektedir. O zamandan beri, kovalent olarak bağlı heterosiklikler ile farklı oligomerik ve polimerik sistemlerin bir kısmı, temel olarak susuz koşullar altında proton ileticiler olarak değerlendirilmiştir [11].

2.1.2.1 İmidazol

İmidazol (Im), heterosiklikler arasında en basit ve yaygın olarak kullanılanlarından biridir. 257°C kaynama noktasına sahiptir ve standart koşullarda katıdır. Erime noktasında (90°C) proton iletkenliği yaklaşık 10^{-3} S / cm'dir. İmidazol için pKa yaklaşık 14.9, imidazolyum için pKa ise yaklaşık 7'dir. İmidazol bazlı sistemlerde proton iletimi için önerilen mekanizma Grotthuss mekanizmasıdır. Bu, hidrojenle bağlanmış zincirlerde imidazol kısımlarının agregasyonu sonucu oluşur. Proton iletimi için arabulucu olarak azot atomları üzerindeki kuantum kimyasal hesaplamaları kullanarak yapılan araştırmalar, azot ile düşük proton transfer bariyerleri arasında hidrojen bağlanma olasılığını göstermiştir [12].

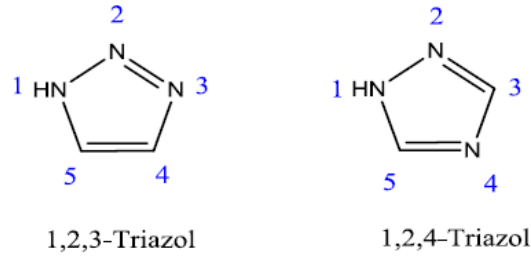
2.1.2.2 Benzimidazol

Benzimidazol, 170 °C erime noktasına sahip benzen ve imidazol füzyonu içeren bir heterosiklik bileşiktir. İmidazole benzer şekilde, benzimidazol içindeki komşu protonlanmış ve protonlanmamış azotlar, proton transfer reaksiyonlarında verici ve alıcı olarak rol oynarlar. Benzimidazol ve benzimidazolyum için rapor edilen pKa sırasıyla 12.9 ve 5.3'tür. Bu değerler imidazolünkilerden biraz daha az olsa da, benzimidazol, Grotthuss mekanizması yoluyla proton transferini kolaylaştırmak için asidik polimerlerde bir katkı maddesi olarak kullanılabilir. Ek olarak, imidazolün

aksine, benzimidazol yakıt hücresi uygulamalarında elektrokimyasal stabilite problemine sahip değildir [12].

2.1.2.3 Triazol

Triazoller umut verici sonuçlar veren bir başka heterosiklik protojenik çözücü sınıfıdır. Üç tane azot atomu içeren halkalı bileşiklerdir. İki şekilde bulunabilirler 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol.



Şekil 2.4: Triazolün molekül yapısı

Polimer karışımlar veya blendler modern endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polimer malzeme biliminde en hızlı büyüyen kısmını oluştururlar. Heterosiklik yapıları kullanma fikri ilk olarak Kreuer ve arkadaşları proton iletimi için protojenik çözücüler olarak azot içeren heterosiklik yapıları önerdiler [13]. Çoğu heterosiklik grubun yüksek kaynama noktalarına sahip olmaları, yüksek sıcaklığa dayanıklı proton iletken membranların geliştirilmesi için büyük bir öneme sahiptir. Ek olarak, suyun aksine, operasyon sırasında uçuculuklarını daha da azaltmak için polimer yapısına dahil edilebilirler [14].

Yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olan perfluorosülfonik asit membranları, sadece hidratlandıkları zaman yüksek proton iletkenliği sağlarlar. Bunun nedeni, protonların su şişmiş fazı boyunca hareketliliğidir. Suyun çığ noktasına kadar yapılabilir [15]. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda, bu hidratlı sistemlerin iletkenliği, nem kaybına bağlı olarak değişir. Bu nedenle hidrasyon ve dehidratasyona karşı kararlı olacak ve protonları sulu olmayan faz üzerinde yürütecek olan susuz proton iletken membranları geliştirilmiştir. Şimdiye kadar, yüksek sıcaklıklarda (100-200°C) yeterli proton iletkenliği ile su içermeyen polimer elektrolit sistemleri için

çeşitli alternatif yaklaşımlar ortaya çıkarılmıştır. Bir yaklaşım da tirazol ve imidazol gibi heterosiklik proton solventleriyle asidik polimerlerin dop edilmesidir [12].

1H-1,2,4-triazol, yapı difüzyon mekanizması yolu ile protonların iletilebileceği halkada 3 adet azot içeren heterosiklik bir yapıdır. Güçlü hidrojen bağları sayesinde 1H-1,2,4-triazol, yüksek erime noktasına (120°C) ve kaynama noktasına (256°C) sahiptir. 1H-1,2,3-triazol ise oda sıcaklığında, sırasıyla erime ve kaynama noktaları 23 ve 203 °C olan bir sıvıdır.

Bu heterosikliklerde, bazik azot kısımları, sülfonik asit ve fosfonik asit grubu gibi kuvvetli asit gruplarına göre güçlü proton alıcıları olarak hareket ederler [13]. İzometrik moleküller, genişletilmiş yerel hareketler için avantajlıdır ve protonlu ve protonlu olmayan azot fonksiyonları, proton transfer reaksiyonlarında donör ve alıcılar olarak hareket edebilirken, halkanın kendisi polar değildir ve güçlü solvent etkilerinden kaçınmaktadır.

Sıvı halde bulunan saf heterosiklikler, yüksek proton hareketliliği için avantajlı olan, küçük çözücü etkilerini gösteren yüksek öz-ayırışma derecesine bağlı olarak, saf sudan daha yüksek iletkenlik göstermektedir.

Çeşitli heterosikliklerin pKa değerleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2: Çeşitli heterosikliklerin pKa değerleri

Heterosiklik Yapı	Erime Noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	pKa
İmidazol	90	257	7,2
Benzimidazol	170	-	12,9
Metilimidazol	60	198	7,4
1H 1,2,3 Triazol	23	203	1,17
1H 1,2,4 Triazol	120	265	2,39
1H Tetrazol	157	220	4,98

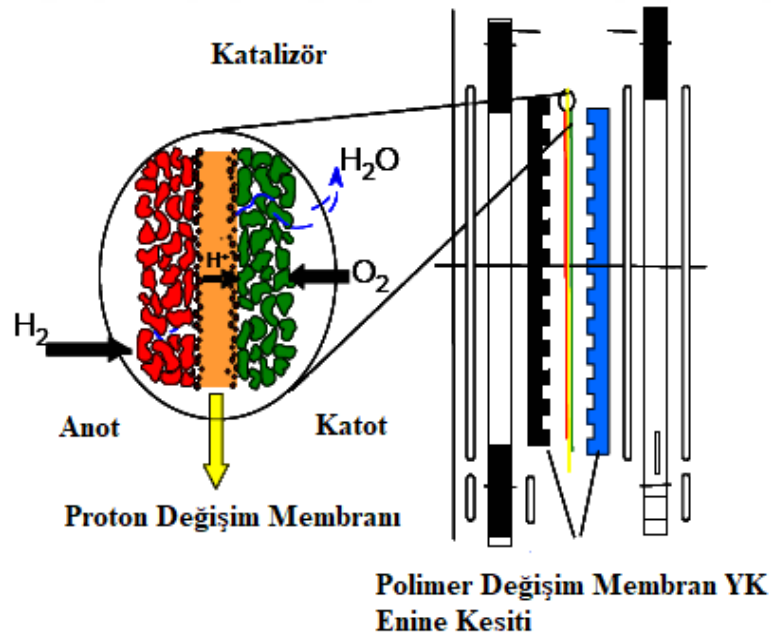
Saf 1H-1,2,3-triazolün iyonik iletkenliği yaklaşık 1.3×10^{-4} S / cm'dir (oda sıcaklığında). Saf 1H-1,2,4-triazolün proton iletkenliğini, 1.5×10^{-4} S / cm (115 ° C'de) ve yaklaşık 1.2×10^{-3} S / cm (erime noktasında) olduğu belirtilmiştir [16]. Bu, 1H-1,2,4-triazolün kendi kendine ayrışmasının, yüksek oranda hareketli proton yük

taşıyıcıları ürettiği düşük pKa ile ilişkili olabilir. Zhou, triazol bazlı sistemler için proton iletiminin, büyük ölçüde, triazol için çeşitli proton taşıyan izomerlerin varlığından dolayı, imidazole'den farklı olmasını önermiştir. Bu nedenle, üçlü azot, asidik dop polimerleri içine katılabilir ve kuru haldeki malzemelerin susuz iletkenliğini artırabilir. Polielektrolit/Tri sistemlerindeki raporlara dayanarak, heterosiklik gruplar bir hidrojen bağlama ağı oluşturur ve imidazol ile karşılaştırıldığında çok daha iyi olan uzun menzilli proton taşımacılığını sağlar. 1, 2, 3-triazolde farklı proton transfer reaksiyonları için reaksiyon yolları üzerindeki hesaplama yöntemleri kullanılarak yapılan bir araştırmanın sonuçları, Tri molekülleri arası moleküler proton transfer reaksiyonlarını destekleyen kümeler oluşturduğunu ortaya koymuştur. 2H-1,2,3-triazolün gaz fazında daha kararlı olmasına rağmen, 1H-1,2,3-triazol daha büyük dipol momentine nedeniyle çözültide daha kararlı hale gelir[12]. Bu nedenle, Tri'nin bir asidik polielektrolit ile karıştırılması, yapısal difüzyon yoluyla uzun menzilli proton taşınması olasılığına bağlı olarak yüksek sıcaklıkta dirençli bağımsız filmlerin geliştirilmesi için faydalı olabilir.

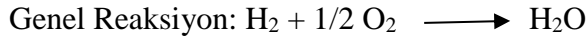
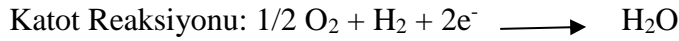
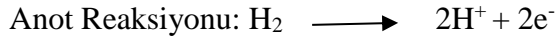


3. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine sıfır emisyonla çeviren sistemlerdir. Bir elektrolit tabakası ve iki tane elektrottan (anot ve katot) meydana gelmektedirler. Elektrotlar normal olarak elektrolit ve gazlar arasında iyi temas sağlamak için düz ve gözenekli yapılıdır. Elektrolit kalınlığı çok fazla ohm seviyesinde kayıplar olmaması ve iyon geçişine izin verilmesi amacıyla ince yapılıdır. Elektrik enerjisi anot ve katotta gerçekleşen kimyasal tepkime sonucu oluşan potansiyel farkından meydana gelmektedir. Bu sistemin verimli olabilmesi için hücrenin anoduna ve katotuna temas eden plakaların elektrik iletkenlikleri yüksek olmalıdır. Yakıt olarak genellikle hidrojen, alkol veya hidrokarbon kullanılmaktadır. Yakıt anot kısmına beslenir. Katot kısmına ise oksijen ya da yüksek oranda oksijen içeren hava beslenir. Birçok farklı yakıt hücresi çeşidi vardır. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması kullanılan elektrot ve elektrolitlerdeki reaksiyonlar arasındaki farklılara göre yapılmaktadır [20].



Şekil 3.1: Yakıt Hücresi gösterimi



3.1 Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi

Polimer elektrolit membranlı yakıt pilinde (PEMYP), elektrolit olarak proton ileten polimerik zar kullanılır. Amaca göre çalışma koşulları değişiklik gösterse de PEMYH'nin çalışma sıcaklık aralığı genellikle 85-105oC'dır. Bu tip yakıt hücrelerinin üretimleri basit olup, korozyon problemleri yoktur. Zarın her iki tarafında, reaksiyonu hızlandırmak için katalizör kullanılır. PEMYH'nin çalışma prensibi, kullanılan malzemeler, kullanım alanları, iletim mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi bir sonraki bölümde verilecektir.

3.1.1 Proton değişim membran (PEM Tipi) yakıt hücrelerinin çalışma prensibi

PEM yakıt pilinin ana bileşenleri, polimerik membran, katalizör, gaz difüzyon tabakaları ve bipolar plakalardır. Polimerik membran, sırasıyla anot ve katot taraflarındaki hidrojen yükseltgeme ve oksijen indirgeme reaksiyonlarının katalizör tabakasıyla takip edildiği hücrenin merkezidir. Anot ve katot kısımlarında ise bipolar plaka, gaz difüzyon tabakası ve katalizör tabakası bulunmaktadır. Bir hücre içindeki bu üç yapı birlikte, membran elektrot düzeneği olarak adlandırılır. Çalışma sırasında, hidrojen gazı bipolar plakalardaki gaz kanallarından geçer ve gaz difüzyon tabakasına ulaşır. Gaz difüzyon tabakasının gözenekli yapısı anottaki katalizör tabakasına ulaşması için hidrojen geçişine izin verir ve katalizör aktif kısmında hidrojen yükseltgeme reaksiyonu gerçekleşir [21]. PEMYH içerisinde, bu birincil reaksiyon sonucu hidrojen gazı anot tabakasına girer ve iyonize edilir. Protonlar ise membran içerisinden geçerek dış devre üzerinden katoda yönelirler. Bu arada hava da katot tarafından giriş yapar [22]. Elektronlar dış devre üzerinden anottan katoda geçer ve elektrik yükü oluşur. Oksijen molekülü parçalanır ve iyonlar, su yapmak için dış devreyi tamamlayan elektronlar ve membrandan geçen protonlarla reaksiyona girer[15].

Çizelge 3.1: Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri

Yakıt Hücresi Türü	Zar	Mobil iyon	Çalışma Sıcaklığı	Çalışma Aralığı	Yakıt	Verim
PEMFC	PTFE (katı)	H ⁺	20-100°C	<1W-200 kW	H ₂	35-50%
SOFC	Seramikler	O ⁻²	500-1000°C	1W-250 kW	H ₂ , CO, CH ₄	45-60%
AFC	Bazik Solüsyonlar	OH ⁻	50-100°C	200W-10 kW	H ₂	35-50%
PAFC	Fosforik Asit	H ⁺	190-220°C	10kW-1MW	H ₂	35-50%
MCFC	Eriyik Alkali Karbonatlar	CO ₃	600-650°C	200kW-10MW	H ₂ , CO	45-60%

Çizelge 3.2: Yakıt hücresi türlerinin avantaj ve dezavantajları

Yakıt hücresi türü	Avantajları	Dezavantajları	Uygulama Alanları
PEMFC	Düşük sıcaklık Yüksek enerji yoğunluğu, hafif Hızlı ilk çalışma Katı Elektrolit	Çok saf H ₂ Pahalı katalizör	Portatif Sistemler, Jeneratör, Askeri Sistemler
SOFC	Yüksek verim Yakıt çeşitliliği Ucuz katalizör Hızlı ilk çalışma Katı Elektrolit	Yüksek sıcaklık , Korozyon, Hücre üretimi zor ve pahalı	Elektrik Santralleri, Orta Ölçekli İşletmeler için Isı ve elektrik, Portatif Sistemler
AFC	Katottaki aktivasyon kaybı düşük Sıvı elektrolit, yüksek temas	Çok saf H ₂ , Pahalı Katalizör	Uzay Araçları
PAFC	Saflığı düşük hidrojen kullanılabilir Sıvı elektrolit, yüksek temas	Pahalı katalizör, Düşük enerji yoğunluğu	Elektrik Santralleri, Orta ölçekli işletmeler için ısı ve elektrik
MCFC	Yüksek verim Yakıt çeşitliliği Ucuz katalizör Sıvı elektrolit, yüksek temas	Yüksek sıcaklık, korozyon	Elektrik Santralleri

3.1.2 Yakıt hücrelerinde kullanılan polimerik membranlar

Membran, en az iki faz arasında bulunan herhangi bir maddeyi taşımakla yükümlü seçimli bariyerdir. Membranlar geçirimli olmalıdırlar. Herhangi bir katkı malzemesi istenmez. Her membranın üst ve alt çalışma koşulları vardır.

Bir membrana etki eden kuvvetler;

- Basınç
- Derişim
- Elektriksel Alan
- Kısmi Basınç

3.1.2.1 PEM

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, diğer adıyla proton değiştirici membran yakıt hücreleri (PEMYH); alışma koşulları, uygulanabilirliği, yüksek verimi gibi özellikleri nedeniyle en çok üzerinde durulan yakıt hücresi çeşididir. Proton değişim membran yakıt hücresinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimer membrandır.

Proton değişim membranlarıyla düşük sıcaklıklarda yüksek verim elde edilmektedir. Sessiz alışmalar ve hareketli piston gibi parçalar bulunmamaktadır. Atığı sudur.

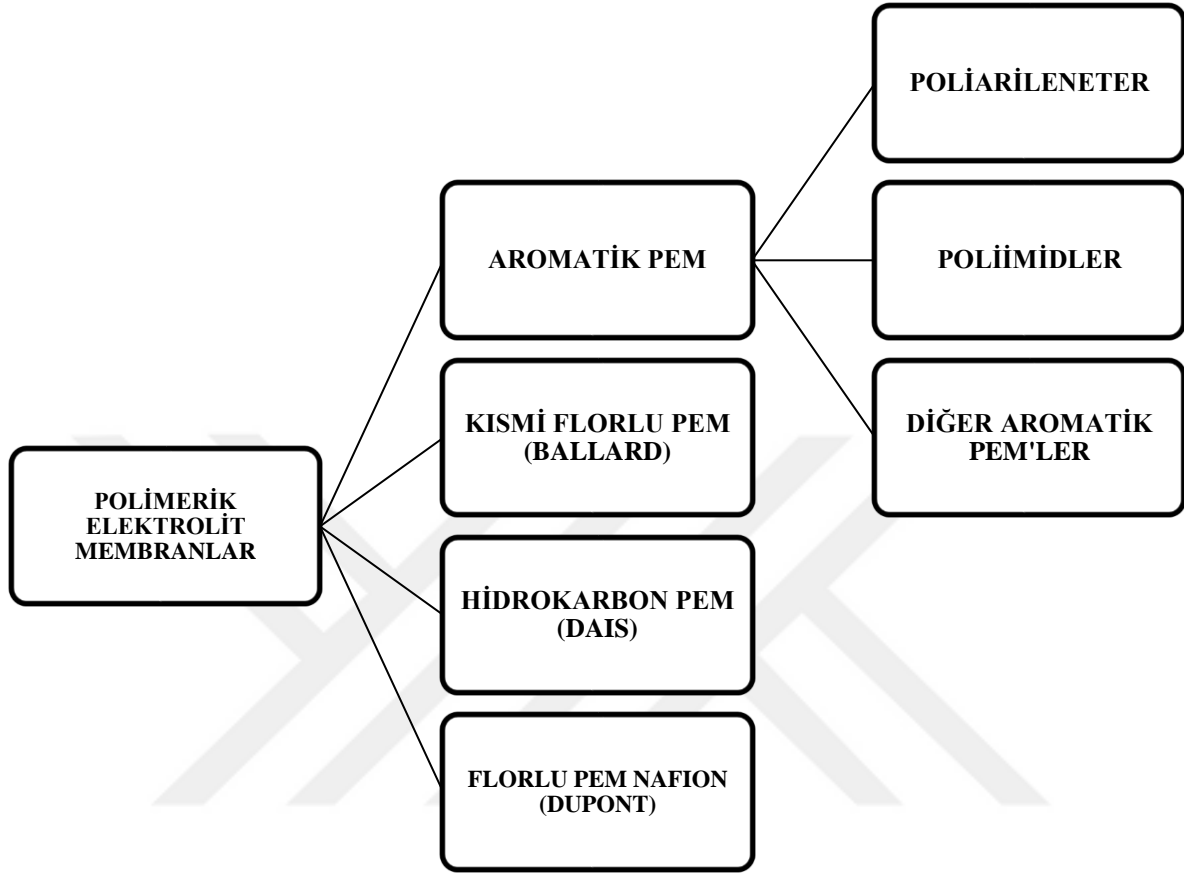
Kullanılan membran ne kadar fonksiyonlandırılırsa o kadar farklı amaçlar için kullanılabilir. PEM'ler daha çok askeri uygulamalar ve uzay istasyonlarında kullanılır. Günlük hayatta ise otomotiv sektöründe kullanılmaktadır.

Bu sistemde elektrotları ayıran bir membrandır. Elektrotların bir yüzeyi katalizörle kaplıdır. Sistemde yakıt hidrojen gazıdır ve platin esaslı katalizör kullanılmaktadır. Proton iletim membranı, hidrojen gazını, serbest elektron ve protonlarına ayırır.

Proton elektrolit olan membrandan geçerek katoda gider ve O₂ ile elektron ve protonlar birleşerek H₂O oluştururlar. Hidrojen, elektronunu platin ile asidik membran üzerindeki aktif sitelerin ki genelde sülfon (-SO₃H⁺) gruplarıdır, temas ettiği yerlerde verir. Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar kurarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine taşınmasını sağlar. Başka bir deyişle, membran üzerindeki aktif siteler sadece hidrojenden elektronun koparılması, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun anottan katoda taşınmasından sorumludur.

İyon değiştiren membranlarda istenen en önemli özellik, membran bünyesindeki sabit zıt yüklü iyonları geçirmesi, benzer yüklü iyonları geirmemesidir. Bu, ancak membranın sahip olması istenen yüksek iyon değişim kapasitesi ve düşük direnç özellikleri ile sağlanır. Polimer elektrolit olarak kullanılan membranlar ile ayırma proseslerinde kullanılan membranlar arasında büyük farklılık vardır. Ayırma proseslerinde ortamdaki gazlar geçirilirken yakıt hücresinde kullanılan

membranlarda gazların geçişi istenmez. Yakıt hücresinde kullanılan membranların gazları iyonlarına ayırıp o şekilde iletmesi istenir. Böylece elektrik enerjisi elde edilir.



Şekil 3.2: Polimer Elektrolit membran çeşitleri

Nafion® 1960'ların sonunda Du Pont'ta Dr. Walter Grot tarafından Teflon®'un modifiye edilmesiyle geliştirildi. İyonik özelliklere sahip geliştirilen ilk sentetik polimer olan Nafion® "iyonomer" adı verilen yeni bir polimer sınıfının gelişmesine öncülük etmiştir. Nafion® politetrafloretillen (PTFE) ana zinciri ve ucunda sülfonat grupları bulunan perflorovinil eter yan zincirlerinden oluşur. Hidrojenli PEM yakıt pillerinde proton iletkenliğinin yüksek olması için minimum kalınlıkta üretilen Nafion® 112 (51 µm) kullanılırken, DMYP'nde metanol geçirgenliğini düşürmek için daha kalın membran olan Nafion® 117(183 µm) tercih edilir.

3.1.2.2 Aromatik membranlar

Kimyasal yönden sentez kolaylığı, işleme kolaylığı, kimyasal bileşenlerindeki çeşitlilik ve yakıt pili işletim koşullarındaki dayanıklılığı tamamen aromatik yapıda

olan yüksek performanslı polimerlerin, yakıt pili polimer elektrolit membran olarak kullanılabilen aday malzemeler arasında ilk sıralarda yer almasındaki başlıca nedenler arasında gösterilebilir. Bu polimerlerin tercih edilmesinin başlıca sebebi oksidatif ve hidrolitik kararlılıklarının çok yüksek ve maliyetinin düşük olmasıdır. Her ne kadar bu polimerler proton iletkenliğine sahip değilse de; modifiye edilerek kolayca proton iletkenliği kazandırabilmektedir. Bu amaca yönelik çalışmalarda; modifikasyon kolaylığı ve yüksek proton iletkenliğine sahip olması nedeniyle tercih edilen proton iletken grup çoğunlukla sülfonat grubudur ($-SO_3H$). Farklı sülfonlama yöntemleri vardır:

1. Sülfonat grubu içeren monomerin polimerizasyonu
2. Aşılama yöntemi
3. Polimer iskeletin doğrudan sülfonlanması

Yüksek performanslı polimerlerin sülfonlanması proton iletkenlik özelliklerini önemli ölçüde artırır.

Tamamıyla aromatik polimerler, kullanılabilirliklerinden proses edilebilirliklerinden, kimyasal kompozisyonlarının yaygın çeşidi olmasından ve yakıt pili ortamında beklenen kararlılıklarından dolayı yüksek performanstaki PEM için umut verici olabilirler. Bu tür kopolimerlerin, ağır çalışma koşullar altında bile iyi bilinen hidrolitik ve oksidatif kararlılıkları ve birçok farklı kimyasal yapıları kısmı florlanmış materyallerden dolayı PEM de kullanılması için bir hayli dikkat çekicidir.

3.1.2.3 Kompozit membranlar

Bu membranların amacı, kompozit yapılacak polimerlerin üstün özelliklerinin bir araya getirilmesidir. Genellikle yapılarında asidik grup içerirler. Isıl kararlılıkları yüksektir. Asit içerisindeki kararlılığı yüksektir. Maliyeti düşüktür. Kullanım ömürleri uzun ve proton iletkenlikleri yüksektir.

3.1.2.4 Karışım (Blend) membranlar

Son zamanlarda; pek çok araştırmacı, sülfonlanmış polimerlerin proton iletkenliğini ve membran özelliklerini geliştirmesi için araştırmalar yapmaktadır. Yapılan araştırmalarda sülfonlanmış polimerlerin katkıda bulunduğu karışım membranların

fiziksel ve kimyasal özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir. Bu amaçla pek çok karışım membran türleri hazırlanmıştır.

Polimerik malzemelerin özelliklerini modifiye etmek için fiziksel polimer karışımları uzun süredir basit bir yöntem olmuştur. Ancak, bilindiği üzere pek çok polimer iyi karışım oluşturamamaktadır. Polimer-polimer etkileşimi veya adhezyonu olmayan çoğu polimer sistemlerinde mikro ve/veya makro faz ayrımı olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte fiziksel karıştırma ile bazı özellikler değiştirilebilir.

Polimer elektrolit membranları (PEM) alanında, genel olarak polimer karışımların, mekanik dayanımları, su absorplama davranışı, metanol geçirgenliği ve proton iletkenliği gibi özelliklerini geliştirmek veya değiştirmek için incelenmiştir. Blend (Karışım), ağırlıkça en az %2 oranında iki makromolekülün (polimer veya kopolimer) eritilerek veya ortak çözücü içinde karıştırılması ile elde edilmektedir. Blendlerin en önemli üstünlüğü ticari bir polimerin özelliklerinin daha ucuza kolaylıkla değiştirilebilmesine olanak sağlamasıdır. Karışımın serbest enerjisinin işaretine bağlı olarak polimer – polimer karışımları uyumlu (miscible) veya uyumsuz (immiscible) olabilir. Uyumluluk (Miscibility) iki polimerin kimyasal yapısı ile doğrudan ilgilidir ve polimerler arasındaki değişik etkileşimlere bağlı olarak moleküler seviyede homojen bir yapının olması anlamına gelmektedir.

Polimer karışımlar veya blendler modern endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polimer malzeme biliminde en hızlı büyüyen kısmını oluştururlar. Heterosiklik yapıları kullanma fikri ilk olarak Kreuer ve arkadaşları proton iletimi için protojenik çözücüler olarak azot içeren heterosiklik yapıları önerdiler [14]. Çoğu heterosiklik grubun yüksek kaynama noktalarına sahip olmaları, yüksek sıcaklığa dayanıklı proton iletken membranların geliştirilmesi için büyük bir öneme sahiptir. Ek olarak, suyun aksine, operasyon sırasında uçuculuklarını daha da azaltmak için polimer yapısına dahil edilebilirler [15].

4. YAKIT HÜCRESİ SİSTEMİ ELEMANLARI VE MALZEMELER

4.1 Membran

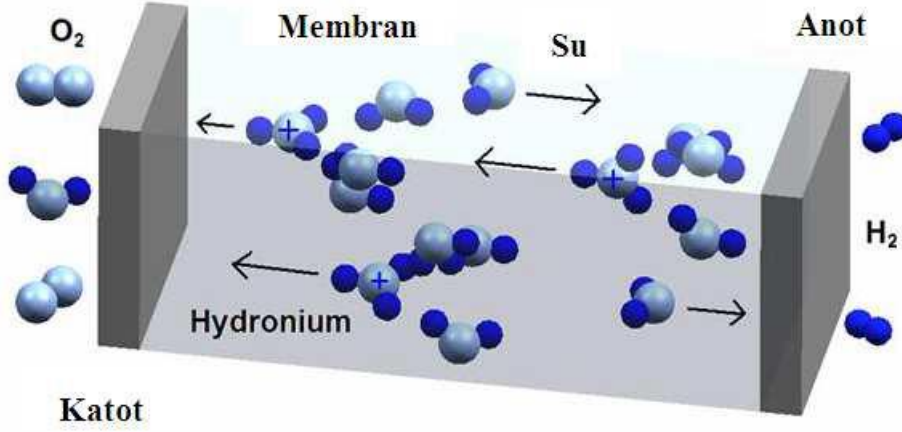
PEM yakıt hücrelerindeki membranın ana işlevi anottan katoda protonları taşımaktır; Membran polimerler, protonların taşınmasının kolaylaştırılmasını sağlayan sülfonik gruplara sahiptir. Diğer işlevi ise, içerdiği aktif katalizör, yüksek sıcaklık ya da sıcaklık değişimi, güçlü oksidasyon ve reaktif radikallere bağlı sert koşullara dayanıklılık gösterir ve iki gazın karışmasını engelleyerek yakıtı tutar ve oksidantı ayırır. Böylelikle ideal bir polimerik membrandan beklenen özellikler; mükemmel proton iletkenliği, kimyasal ve termal kararlılık, dayanıklılık, esneklik, düşük gaz geçirgenliği, düşük su sürüklenme, düşük maliyet ve iyi kullanılabilirlik [23].

Tipik olarak PEM yakıt hücrelerindeki membranlar perflorokarbon-sülfonik asit iyonomerlerinden (PSA) yapılıdır. Bu, temel olarak çeşitli perfloro-sülfonat monomerleri ve tetrafloroetilenin kopolimeridir. En iyi bilinen membran malzemesi, perflorosülfonilflorit etil-propil-vinil eter kullanılan ve Dupont tarafından yapılan Nafion'dur. SO_3H grubu iyonik olarak bağlanır ve yan zincirin ucu, H^+ iyonuyla bir SO_3^- iyonudur. Bu yüzden böyle bir yapı iyonomer olarak adlandırılır. İyonik doğası gereği, yan zincirlerinin uçları membranın genel yapısı içinde küme eğilimindedir. Teflona benzer bir ana zincir yüksek derecede hidrofobik olmasına rağmen yan zincirin ucundaki sülfonik asit yüksek derecede hidrofildir. Hidrofilik bölgeler sülfonlanmış yan zincirlerin kümeleri etrafında oluşturulur. Bu nedenle malzemenin bu türü suyun oldukça büyük bir kısmını absorbe eder (Bazı durumlarda ağırlığının %50'sine kadar). İyi ıslanmış bölgeler içindeki H^+ iyonlarının hareketi, bu malzemelerin proton iletimini gerçekleştirir.

4.2 Polimer Elektrolit Membranlarda Proton İletim Mekanizmaları

Proton iletimi, proton değişim membran yakıt hücreleri için önemlidir. Direnç kaybı membranın iyonik direnci ile orantılıdır ve yüksek iletkenlik özellikle yüksek akım yoğunluğunda performans gerektirdiği için önemlidir. Moleküler seviyede, sulu

polimerik matrisindeki proton transferi başlıca iki mekanizmaya dayanarak tanımlanır: “proton atlaması” ya da “Grotthus mekanizması” ve “difüzyon mekanizması” ya da “vehicle mekanizması”dır [15]



Şekil 4.1: Polimer elektrolit membran mekanizması (sulu sistem).

4.2.1 Vehicle mekanizması

Vehicle mekanizmasıyla proton, H_3O^+ gibi bir “araç” ile birlikte difüzyonlanır. Gözlenen iletkenlik ile ilgili oran, vehicle difüzyon oranıdır (Γ_D). Bu mekanizma temel olarak oynak bağlı küçük moleküllerle, bileşiklerinde gözlenir. Özellikle Nafion[®], HCl ve $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ gibi asidik hidratlarda gözlenir [24].



Şekil 4.2: Vehicle mekanizması gösterimi

Proton, taşıyıcı molekül ile birleşerek membran boyunca hareket eder. Örneğin, H_2O molekülü ile birleşen proton, H_3O^+ şeklinde membran boyunca hareket eder. Vehicle mekanizmasının oluşumunun ana fonksiyonu membrana doğru sulu proton transferine izin veren proton değişim membranındaki polimerik zincirlerin serbest hacminin varlığıdır [15]. Bu tip proton iletim mekanizmasında proton iletim hızı membranın

nem miktarına ve sıcaklığına bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda ($T > 800\text{C}$) membrandaki nem miktarı düşeceğinden proton iletiminde düşüş gözlemlenir [6].

4.2.2 Grotthuss mekanizması

Bilinen proton iletim mekanizmasından diğeri olan Grotthuss proton iletim mekanizması ilk olarak 1806 yılında C.J.D. Von Grotthuss tarafından ortaya atılmıştır.

Su içindeki proton hareketliliği anormal derecede yüksektir. Oda sıcaklığında iyonik iletkenlik limiti sodyum katyonunun (Na^+) yaklaşık 7 katıdır ya da potasyum iyonunun (K^+) yaklaşık 5 katıdır. Başka bir deyişle, su molekülleri arasındaki (prototropik hareketlilik, Grotthuss mekanizması) bir dizi proton transfer reaksiyonlarına (proton atlama) dayanmaktadır. Bu model analiz edilirken bilinen deneysel gerçeklerle çeliştiği açık hale gelecektir. Literatür verileri geniş bir çeşitlilikle dikkate alınır, beklenmedik mekanizmalar elenir ve Grotthuss mekanizmasının benzer mikroskobik resmi ortaya çıkar. Bernal ve Fowler serbestçe dönen en yakın komşusunun, su molekülüne H_3O^+ parçasından bir proton atlama resmetmişlerdir. Bu “tamamıyla düzensiz” sınır, tutarsız bir geçiş mekanizması için bir örnek sunar [25]. Proton, proton yer değiştirmesi ve moleküler oryantasyon vasıtasıyla difüzyonlanır. Bu durumda ilgili oranlar, proton transfer oranı Γ_{trans} ve moleküler olarak yeniden yönlendirilmesi oranı Γ_{reo} olarak tanımlanırlar. Öncekiler birçok proton iletimi için sınırlayıcı bir adımdır. Grotthuss proton iletkenlik mekanizmasının temeli, su, imidazol gibi proton verebilen (proton donor) ve alabilen (proton acceptor) moleküller arasında oluşan hidrojen bağlarının kırılıp yeniden oluşmasına dayanmaktadır. Grotthuss mekanizmasında proton iletkenliğinin diğeri proton iletim mekanizmalarına göre hızlı olması, proton iletimi gerçekleşirken moleküllerin dönme hareketleri yapmasına bağlanmaktadır.



Şekil 4.3: Grotthuss mekanizmasının gösterimi



5. DENEYSEL KISIM: SÜLFON VE TRİAZOL FONKSİYONLANDIRILMIŞ POLİSTİREN KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI

5.1 Kimyasallar

4-vinil benzil klorür monomeri: Acros Organics firması tarafından temin edilmiştir. Alüminyum oksit ile stabilizatörü monomerden ayırdıktan sonra kullanıldı. Molekül ağırlığı 152,62 g/mol'dür.

Azobisisobütironitril (AIBN): Common Organic Chemistry firması tarafından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 164.21 g/mol'dür.

Dimetilformamid (DMF): Merc firması tarafından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 73,09 g/mol'dür.

Dietil eter: Merc firması tarafından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Yoğunluğu 0,714 g/cm³ 'tür.

1,2,4 Triazol-3-thiol: Alfa Aesar firması tarafından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 101,13 g/mol'dür.

Polistiren: E.styrenics firması tarafından temin edilmiştir.

Trimetilisilil klorosülfonat (TMSCS): Sigma Aldrich firması tarafından temin edilmiştir. Diklorometan ile karıştırılarak reaksiyon ortamında kullanıldı. Yoğunluğu 1,225 g/cm³, molekül ağırlığı 188 g/mol'dür.

Dikloroetan: Merc firması tarafından kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 98,96 g/mol'dür.

Trifloroasetikasit (TFA): Sigma Aldrich firması tarafından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır.

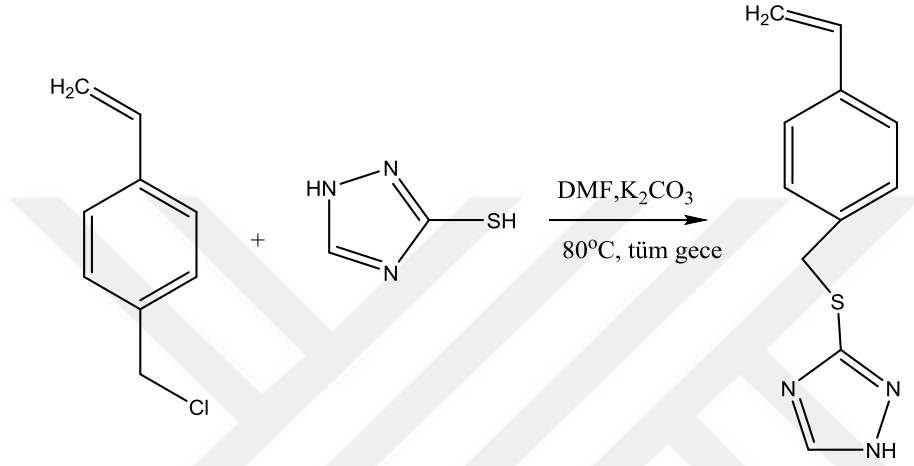
Hekzan: Teknik hekzan kullanılmıştır.

Metanol: Teknik metanol kullanılmıştır.

5.2 Vinil Benzil Klorürün Polimerleştirilmesi (Polivinilklorür reaksiyonu) ve Triazol fonksiyonlandırılması

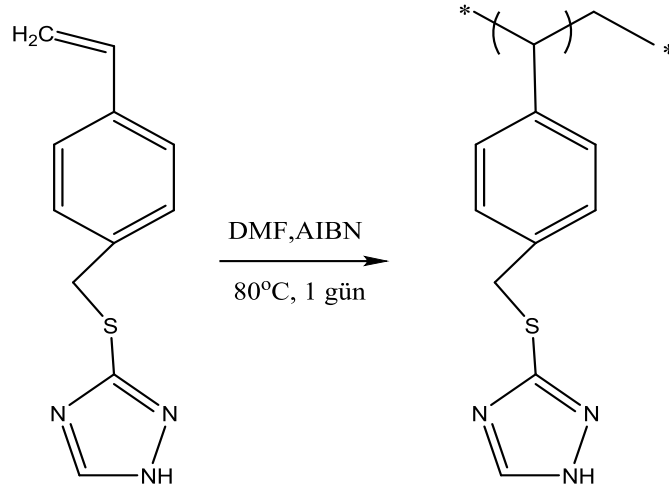
Yöntem 1

İlk önce 4-vinil benzil klorür monomerine, H,1,2,4 triazol-3-tiol eklenir sonra dimetilformamid çözeltisi içerisinde potasyum karbonat ekleyerek triazol fonksiyonlandırma reaksiyonu gerçekleştirildi. Triazol fonksiyonlandırılmış monomer polimerleştirildi.



Şekil 5.1: Monomerin triazol fonksiyonlandırma reaksiyonu.

MA(triazol tiol)= 121 gr/mol, 1,72 gr alınır, 14,2 mmol triazol olur. 1 mole 1 mol alınacağından, 4-vinil benzil klorürden 2 mL ekleneceği bulunur. Daha sonra 15 mL DMF eklenir ve ısıtıcı karıştırıcıya konur. Sıcaklık 80⁰C de sabitlenir. Yüksek hızda tüm gece karıştırılır. Tüm gece karışan çözelti evaporasyona alınır, DMF i uçurulur. DMF'i uçurulan çözeltiliye bu sefer ekstraksiyon yapılır. İşlem birkaç kez tekrarlanır ve iki fazdan da (etil asetat-su) birer damla alınarak TLC'de safsızlığına bakılır. Elde edilen monomer polimerleştirilir.



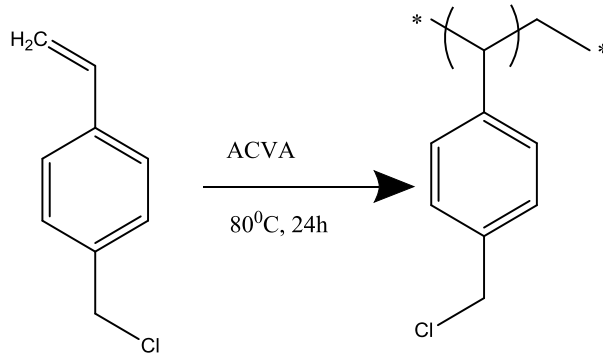
Şekil 5.2: Triazol ile fonksiyonlandırılmış monomerin polimerleştirilmesi

1 gr triazol monomer (4,6 mmol) alınırsa, 3 mL DMF içerisinde 1:10 oranında başlatıcı eklenerek (0,046mmol) radikal katılma polimerizasyonu gerçekleştirilir. MAIBN=164,21 gr/mol olduğuna göre 7,5 mg AIBN eklenerek reaksiyon başlatılır.80⁰C de 1 gün boyunca reaksiyon gerçekleştirilir.

*Yapılan çalışma sonucunda verim %20 çıkmıştır. Verimi arttırmak için yöntem 2 uygulanmıştır.

Yöntem 2

4-vinil benzil klorür monomeri, 4,4'-Azo-bis (4-siyanopentanoik asit) (ACVA) başlatıcısı ile serbest radikal polimerizasyonu 80⁰C 'de DMF içerisinde azot ortamında tüm gece reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen PCMS (poliklorometilstiren), metanolde çöktürüldü ve daha sonrasında triazol ile fonksiyonlandırıldı.



Şekil 5.3: Vinil benzil klorürün polimerleştirilmesi.

$M_A = 152,62 \text{ gr/mol}$

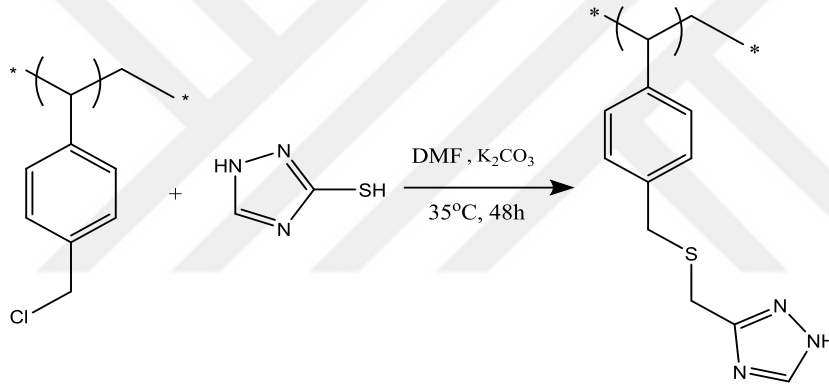
$M_{ACVA} = 280,28 \text{ gr/mol}$

$d = 1,083 \text{ g/mL}$

$V = 6 \text{ mL}$

6 mL 4-vinil benzil klorür alındı. Öz ağırlıktan hesaplanırsa, $m=6,498 \text{ gr}$ bulunur. Molü hesaplandığında, $6,498/152,62= 0,0425 \text{ mol}$ yani $42,5 \text{ mmol}$ bulunur. ACVA 1/200 eq. alındı ve böylelikle $0,21 \text{ mmol}$ ACVA $58,85 \text{ mg}$ yaklaşık 60 mg alınarak 80°C 'de tüm gece polimer reaksiyonu gerçekleştirildi.

Triazol fonksiyonlandırma, 1,5 gr poliklorometilstiren 1:1 oranında (1 mol PCMS ve 1 mol triazol) triazol alınarak 20 mL DMF içerisinde K_2CO_3 ile fonksiyonlandırma reaksiyonu gerçekleştirildi. Sonrasında suda çöktürülerek polimer elde edildi.



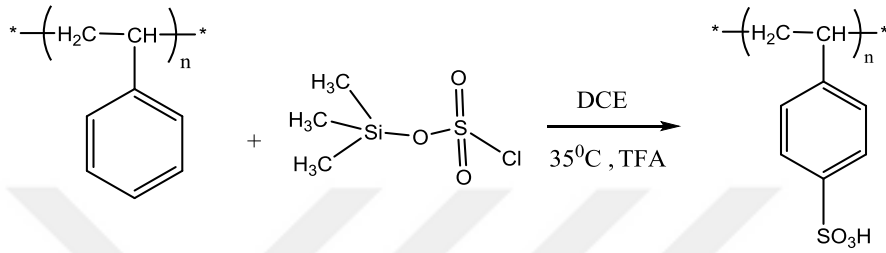
Şekil 5.4: Polimerin triazol ile fonksiyonlandırılması.

PCMS, $M_A = 152,62 \text{ gr/mol}$

1,5 gr PCMS alınırsa $1,5/152,62= 0,0098 \text{ mol} \sim 10 \text{ mmol}$ bulunur. 1:1 oranında triazol alınacağından, $0,01 \text{ mol} * 101,13 \text{ gr/mol} = 1,01 \text{ gr}$ triazol gereklidir. K_2CO_3 , $0,01 \text{ mol}$ alındığında, $M_A = 138,21 \text{ gr/mol}$ olduğuna göre $1,38 \text{ gr}$ da potasyum karbonat gereklidir. Reaksiyon azot ortamında 35°C 'de 2 gün fonksiyonlandırma reaksiyonu gerçekleştirildi.

5.3 Polistirenin Sülfonlama Reaksiyonu

1,5 gr PS %20 ve %30 oranlarında olacak şekilde TMSCS (trimetilisilil klorosülfonat) eklenerek 20 ml DCE (dikloroetan) içerisinde, azot ortamında 35 °C 'de 2 gün sülfonlama reaksiyonu gerçekleştirildi. (TMSCS reaksiyon ortamına verilirken 5ml DCE ile seyreltili.) İlk önce polistiren DCE'da çözdürüldü daha sonra TMSCS eklendi. Sülfonlama sonucunda, TFA (trifloroasetikasıit) ile hidroliz edildi. Daha sonra hekzan içerisinde çöktürüldü.



Şekil 5.5: Polistirenin sülfonlanma reaksiyonu.

1,5 gr PS / 104,15 gr/mol = 0,0144 mol (tekrarlanan birim)

%20 oranında sülfolama;

0,0144 * 0,2 = 0,00288 mol

M_{TMSCS} = 188,72 gr/mol

0,00288 * 188,72 = **0,543 gr TMSCS**

TFA (trifloroasetikasıit) 0,00288 mol

d_{TFA} = 1,49 g/mL M_{TFA} = 114,02 gr/mol

0,00288 * 114,02 g/mol = 0,328 gr

0,328 / 1,49 = 0,22 mL TFA eklendi. (Hidroliz için.) 20 dk 35°C'de karıştırıldı.

Hekzanda çöktürüldü. Süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.

%30 oranında sülfolama;

0,0144 * 0,3 = 0,00432 mol

M_{TMSCS} = 188,72 gr/mol

0,00432 * 188,72 = **0,815 gr TMSCS**

TFA (trifloroasetikasıit) 0,00432 mol

$$d_{\text{TFA}} = 1,49 \text{ g/mL} \quad M_{\text{TFA}} = 114,02 \text{ gr/mol}$$

$$0,00432 * 114,02 \text{ g/mol} = 0,492 \text{ gr}$$

0,492 / 1,49 = 0,33 mL TFA eklendi. (Hidroлиз için.) 20 dk 35°C'de karıştırıldı. Hekzanda çöktürüldü. Süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.

5.4 Fonksiyonlandırılan Polimerlerin Blend Hale Getirilmesi ve Film Oluşumu

Sonuç olarak, her iki fonksiyonlandırılmış polimer yani sülfonlanmış polistiren ile triazol fonksiyonlandırılmış poliklorometilstiren polimeri ortak bir çözücü olan 3 ml DMF içerisinde 1:1 ve 1:2 olacak şekilde yani her iki polimeri ilk aşamada 1'er mol, ikinci aşamada da 1 mol triazol fonksiyonlandırılmış polimer, 2 mol de sülfonlanmış PS alınarak çözüldü ve kalıplara koyularak kurutuldu. Oluşan filmlere TSC, FTIR analizleri yapıldı.

%20'lik için 1:1 film oluşturma;

230 gr/mol triazol fonksiyonlandırılmış polimerin molekül ağırlığı. 100 mg alınırsa, 100/230= 0,434 mol.

Sülfonlanmış polimerin molekül ağırlığı, 184 gr/mol.

Sülfonlanmamış polimerin molekül ağırlığı, 104 gr/mol.

Sülfon grubu molekül ağırlığı, 81 gr/mol.

104*0,434= 45,21 mg. } 52,24 mg blend, 3 mL DMF içerisinde çözdürüldü.

81*0,434*0,2= 7,03 mg } Kalıba döküldü.

%20'lik için 1:2 film oluşturma;

230 gr/mol triazol fonksiyonlandırılmış polimerin molekül ağırlığı. 100 mg alınırsa, 100/230= 0,434 mol.

1:2 oranında olacağı için 0,434*2= 0,848 mmol

Sülfonlanmış polimerin molekül ağırlığı, 184 gr/mol.

Sülfonlanmamış polimerin molekül ağırlığı, 104 gr/mol.

Sülfon grubu molekül ağırlığı, 81 gr/mol.

$104 \cdot 0,868 = 90,27$ mg. } 104,33 mg blend, 3 mL DMF içerisinde çözdürüldü.
 $81 \cdot 0,868 \cdot 0,2 = 14,06$ mg } Kalıba döküldü.

%30'lik için 1:1 film oluşturma;

230 gr/mol triazol fonksiyonlandırılmış polimerin molekül ağırlığı. 100 mg alınırsa,
 $100/230 = 0,434$ mol.

Sülfolanmış polimerin molekül ağırlığı, 184 gr/mol.

Sülfonlanmamış polimerin molekül ağırlığı, 104 gr/mol.

Sülfon grubu molekül ağırlığı, 81 gr/mol.

$104 \cdot 0,434 = 45,21$ mg. } 55,75 mg blend, 3 mL DMF içerisinde çözdürüldü.
 $81 \cdot 0,434 \cdot 0,3 = 10,54$ mg } Kalıba döküldü.

%30'lik için 1:2 film oluşturma;

230 gr/mol triazol fonksiyonlandırılmış polimerin molekül ağırlığı. 100 mg alınırsa,
 $100/230 = 0,434$ mol.

1:2 oranında olacağı için $0,434 \cdot 2 = 0,868$ mmol

Sülfolanmış polimerin molekül ağırlığı, 184 gr/mol.

Sülfonlanmamış polimerin molekül ağırlığı, 104 gr/mol.

Sülfon grubu molekül ağırlığı, 81 gr/mol.

$104 \cdot 0,868 = 90,27$ mg. } 111,36 mg blend, 3 mL DMF içerisinde çözdürüldü.
 $81 \cdot 0,868 \cdot 0,3 = 21,09$ mg } Kalıba döküldü.



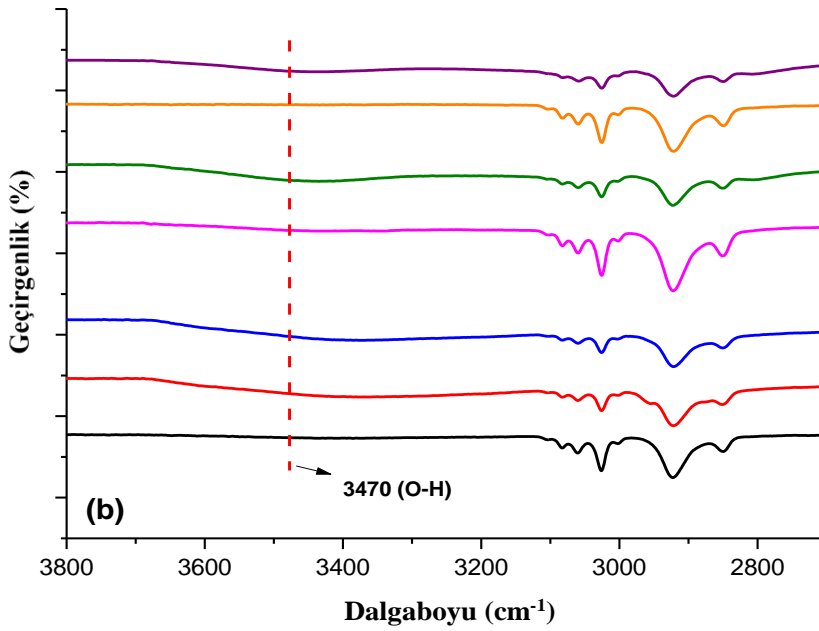
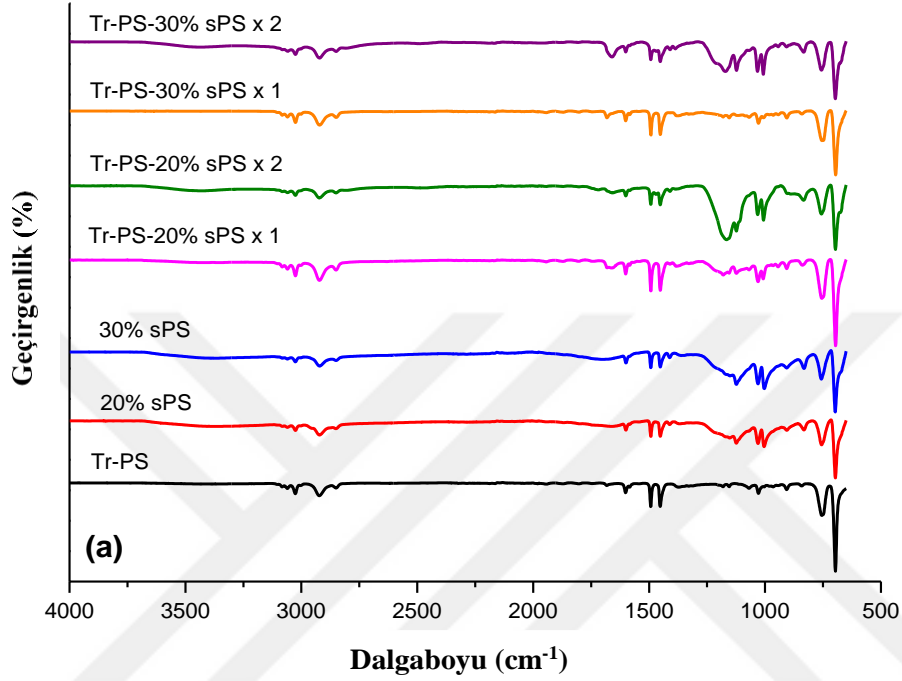
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, triazol fonksiyonlandırılmış polistiren (Tr-PS) ve sülfonlanmış polistirenden (sPS) oluşan hibrid polimer elektrolitler (Tr-PS / sPS) farklı oranlarda sPS kullanılmasıyla elde edilmiştir. Polimer elektrolitler, (Tr-PS / sPS), fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile karakterize edilmiştir. Membranların proton-iletken özellikleri araştırılmış ve sonuçlar daha önce rapor edilen sistemlerle tartışılmış ve karşılaştırılmıştır.

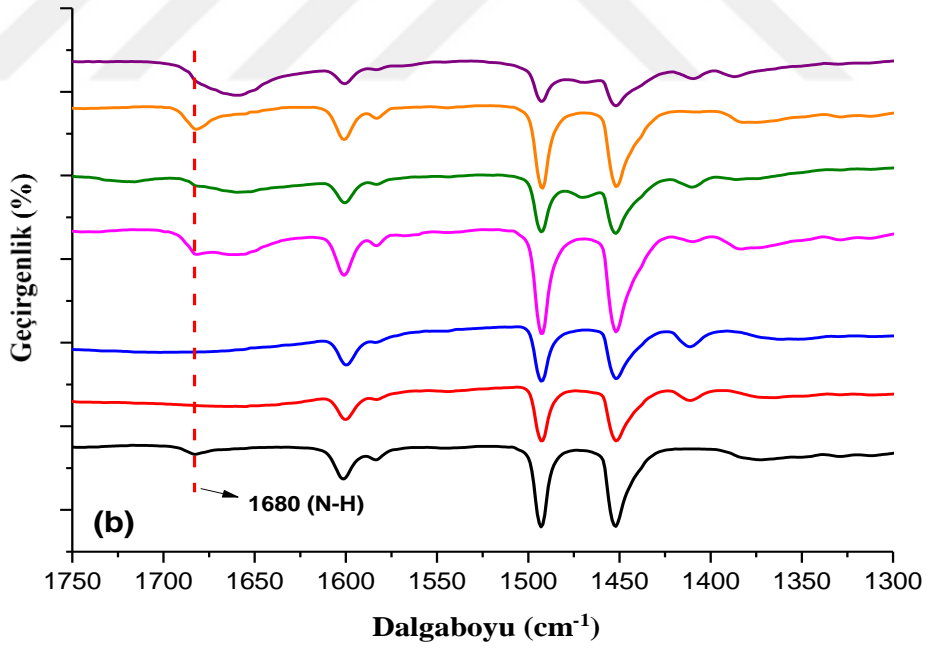
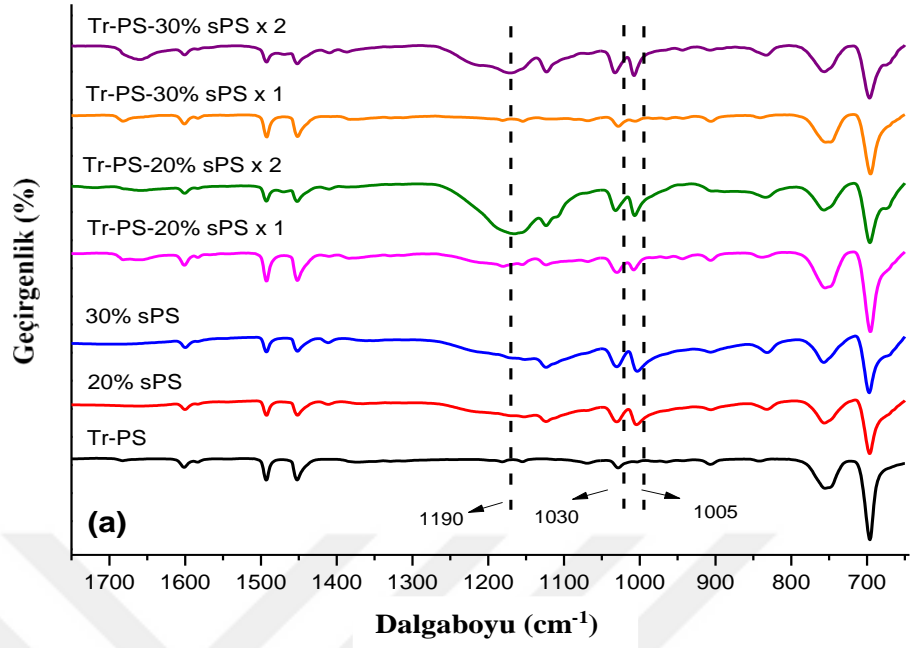
6.1 FTIR

FTIR spektrum ölçümlerinden önce, örnekler birkaç saat vakum altında kurutuldu. IR spektrasi 4000-400 cm^{-1} arasında 4 cm^{-1} çözünürlükle ATR sistemine sahip cihaz ile kaydedildi. Şekil 6.1a ve 1b, triazol fonksiyonlandırılmış polistiren (Tr-PS), sülfonlanmış polistiren (sPS) ve hibrid polimer elektrolitlerin (Tr-PS x sPS) iki farklı frekans aralığında FTIR spektrumlarını göstermektedir. Triazol fonksiyonlandırılmış polistirende, triazol halkasından gelen N=N absorpsiyonuna ait pik 1570-1550 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. 1640-1560 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon pikleri ise C = N bağından kaynaklanmaktadır. Sülfonlanmış polistirenin spektrumunda 1200 cm^{-1} civarındaki geniş absorpsiyon bandı, $-\text{SO}_3^-$ gruplarının asimetrik O=S=O gerilme titreşimine bağlanır [26]. 1005 cm^{-1} 'de görülen pik sülfonik grupla süstitüe edilmiş fenil halkasının titreşiminden kaynaklanmaktadır [27]. Sülfonik asidin deprotonasyonu, bu zirvenin genişlemesine ve aynı zamanda, 1125 cm^{-1} 'de fenil halkasına bağlı sülfonik anyon piki ile örtüşmesine neden olur [26]. Triazol halkalarının "serbest" nitrojenlerinin protonlanması, (N—H bağının oluşması), 1500–1680 cm^{-1} bölgesindeki piklerin yoğunluktaki değişim ile gözlemlenebilir. Şekil 6.2a ve 2b'de gösterilmektedir. Triazol fonksiyonlandırılmış polistirenin (Tr-PS), sülfonlanmış polistiren (sPS) ile karışımdan sonra 3100 cm^{-1} civarında yeni bir pik oluşumu triazol halkalarının protonasyonunu gösterir. Bu pikin 2600 ve 3400 cm^{-1}

bant aralığında genişlemesi hidrojen bağı ağı oluşumunu kanıtlar. Ayrıca, (Tr-PS x sPS) membranların 3470 cm^{-1} 'de ki pik sülfondan gelen -OH gruplarının germe titreşimlerinden kaynaklanır ve bu N-H piki ile örtüşerek 3700 cm^{-1} 'e kadar genişleme gösterir.



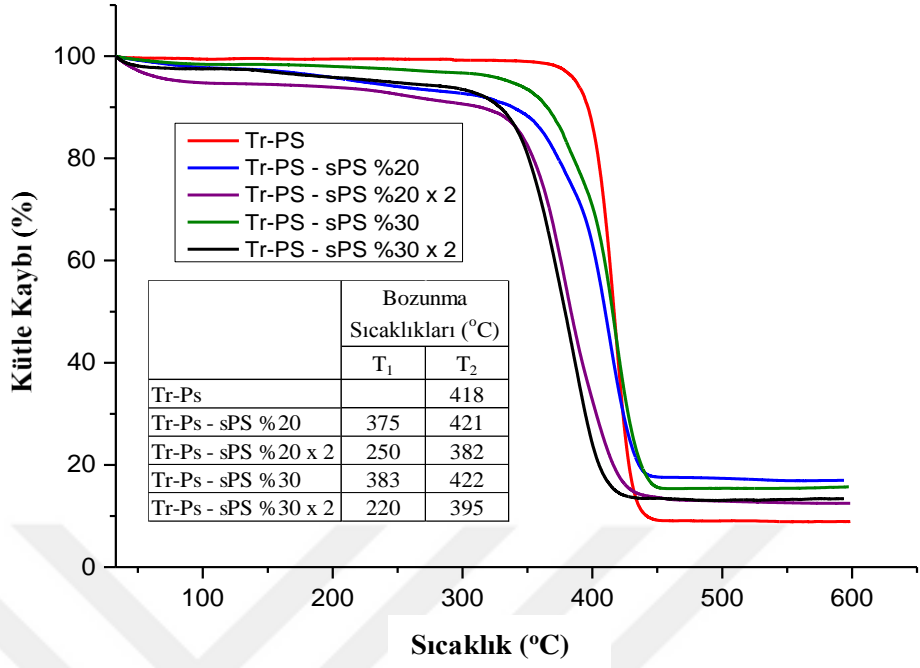
Şekil 6.1: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranlarının (a) $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ve (b) $3800\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki FTIR spektrumları



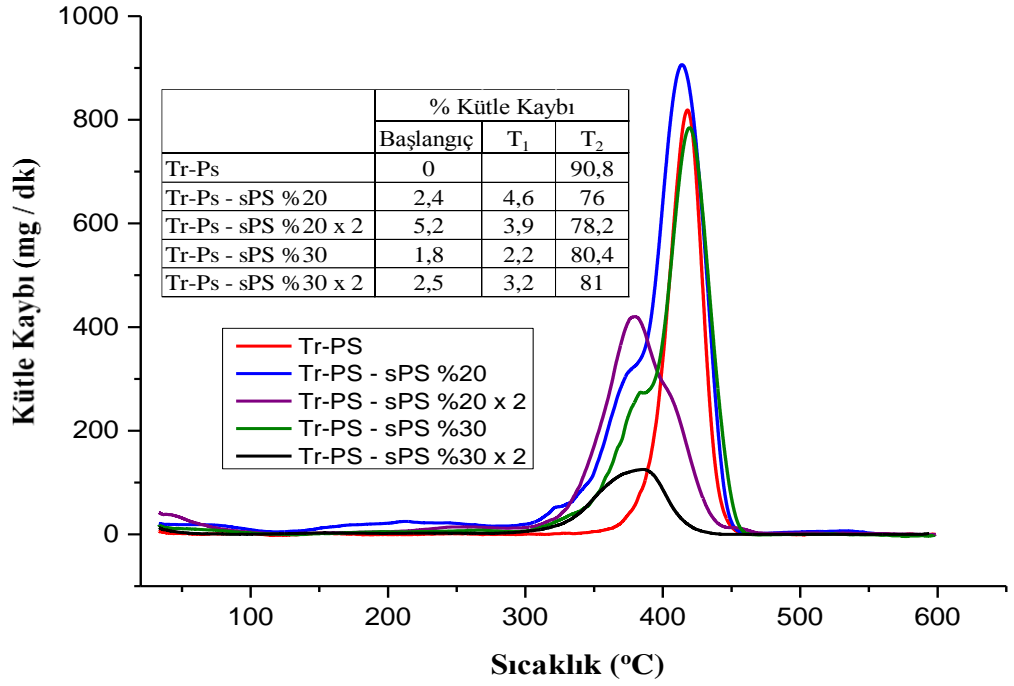
Şekil 6.2: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranlarının (a) 1700-700 cm^{-1} ve (b) 1750-1300 cm^{-1} bölgelerindeki FTIR spektrumları

6.2 Termal Analiz (TGA)

Membran malzemelerin termal stabilitesi, yüksek sıcaklıklarda membranların performansını arttırmak için oldukça istenen bir özelliktir. Triazol fonksiyonlandırılmış polistiren (Tr-PS) ve sülfonlanmış polistiren (sPS) ile elde edilen hibrid polimer elektrolitlerin (Tr-PS x sPS) termal stabilitesi, termogravimetric analizi (TGA) ile incelenmiş ve Şekil 6.3a ve b'de gösterilmiştir. Saf poly(viniltriazol)un (PVTri) 350 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu bildirilmiştir [28]. Saf triazol fonksiyonlandırılmış polistiren (Tr-PS) tek sıcaklıkta kütle kaybı gösterirken hibrid membranlarda iki farklı kütle kaybı görülmüştür. Tr-PS x sPS hibrid membranları, 25-150 °C aralığında ağırlıklarının yaklaşık %4'ünü kaybeder. Bu kütle kaybı, sülfon grupları tarafından absorbe edilen nemin veya yine sülfon gruplarının dehidrolize olmasından yan ürün olarak oluşan suyun kaybına bağlanabilir. Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te görüldüğü gibi, hibrid membranlar sülfonik asit grubundaki kayıplara bağlı olarak yaklaşık 220-380 °C'de kütle kaybı gösterdi. Bu sıcaklık aralığındaki kütle kayıpları, sülfon gruplarından OH, SO₃, SO₂ ve SO₃H birimlerinin ayrışmasından kaynaklanır [29]. 350 °C'nin üzerindeki kayda değer kütle kaybı, triazol gruplarının ve polimer ana zincirinin termal bozunmasından kaynaklanmaktadır. Triazol gruplarının çeşitli polimer tiplerine dahil edilmesi, bu polimerlerin termal özelliklerini arttırdığı daha önceki çalışmalarda da görülmüştür [30]. Sonuç olarak karışım, saf triazol fonksiyonlandırılmış polistirene (Tr-PS) kıyasla termal stabilitede bir düşüş sergilemiştir.



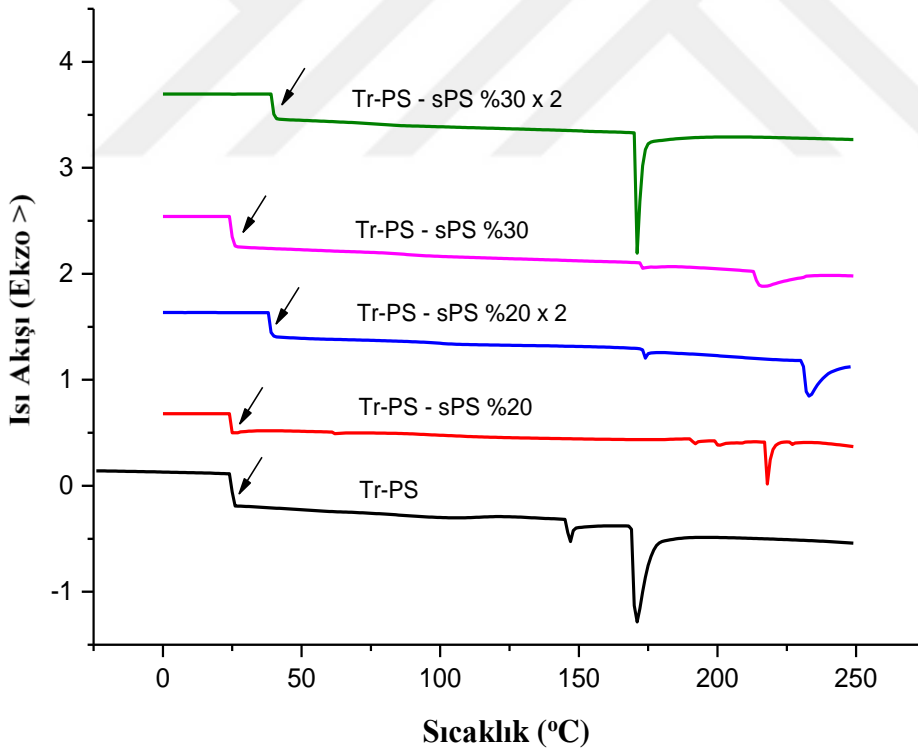
Şekil 6.3: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranlarının TGA eğrileri



Şekil 6.4: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranlarının DTG eğrileri

6.3 Termal Analiz (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak elde edilen hibrid polimer elektrolitlerin camısı geçiş (T_g) ve erime sıcaklıkları 10°C/dak ısıtma hızıyla ölçüldü. Ölçüm sonucu elde edilen eğriler Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Saf homopolimerin (Tr-PS) T_g'si 25 °C ölçülmüştür. Daha önce yapılan çalışmalarda saf polistirenin T_g'si 100 °C olarak bulunmuş ve sülfonlanma derecesi ile birlikte T_g sıcaklığında artma gözlenmiştir [31]. Tüm hibrid polimer membranlar, 25-40 °C arasında değişen tek bir camısı geçişi göstermiştir. Membranların camısı geçiş sıcaklığının matristeki sPS içeriğinin artmasıyla arttığı açıkça görülmüştür. T_g sıcaklıklarındaki bu artış, çapraz hidrojen bağı oluşmasına ve bunun sonucu Tr-PS polimerinin segmental hareketlerinin iyonik çapraz bağlama yoluyla kısıtlanmasına bağlanabilir [26]. Membranların homojenliği, tek camısı geçiş ve erime sıcaklığının varlığı ile kanıtlanmıştır.



Şekil 6.6: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranların DSC eğrileri

6.4 İletkenlik (dc)

Hibrid polimer membranların direkt akım (dc) iletkenlik değerleri oda sıcaklığında (25 °C) dört noktadan temas yöntemi ölçülmüştür. Elde edilen değerler Çizelge 6.1'de gösterilmiştir.

Perflorosülfonik asit membranlarında, sülfonik asit grupları varlığı ve hidrasyon, iletkenliği korumak için kritik faktörlerdir. Daha önce iletkenliğin su içeriği ile lineer olarak arttığı ve %100 bağıl nemde maksimum 8.7×10^{-2} S / cm iletkenlik elde edildiği bildirilmiştir [32].

Nafion azol birimleri ile katıldığı zaman, proton iletkenliği susuz halde $\sim 10^{-3}$ S/cm'ye ulaştı [33]. Susuz sistemlerde proton transferi iki farklı mekanizma ile sağlanır. Birincisi, iletkenliğin esas olarak iyonize asidik gruplar, yani SO_3^- ve azol halkası yoluyla proton taşınması ile kontrol edildiği yapısal yayılmadır (Grotthuss mekanizması). İkincisi, protonların malzemeden nötr veya yüklü bir "araç" üzerinden geçtiği araç mekanizmasıdır [34]. Sülfonik asit, oda sıcaklığında $\sim 10^{-5}$ S/cm iletkenliğe sahip güçlü bir asittir.

Sülfonik asidin farklı azol türevlerine proton transferi daha önce bildirilmiştir [35] ve bu çalışma azol moleküllerinin pKa'larının azol sistemlerinin proton iletkenliği üzerindeki etkisini göstermiştir. Ancak daha sonraki çalışmalar, azol immobilize sistemlerin proton iletkenliğinin, çoğunlukla pKa değerlerinden ziyade asit oranına ve segmental hareketlere bağlı olduğunu göstermiştir [36].

Çizelge 6.1: (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membranların 25°C'deki dc iletkenlikleri

Membran	dc iletkenlik (S/cm)
Tr-PS	1×10^{-7}
Tr-PS – sPS %20	1×10^{-6}
Tr-PS – sPS %20 x 2	1×10^{-5}
Tr-PS – sPS %30	5×10^{-6}
Tr-PS – sPS %30 x 2	1×10^{-4}

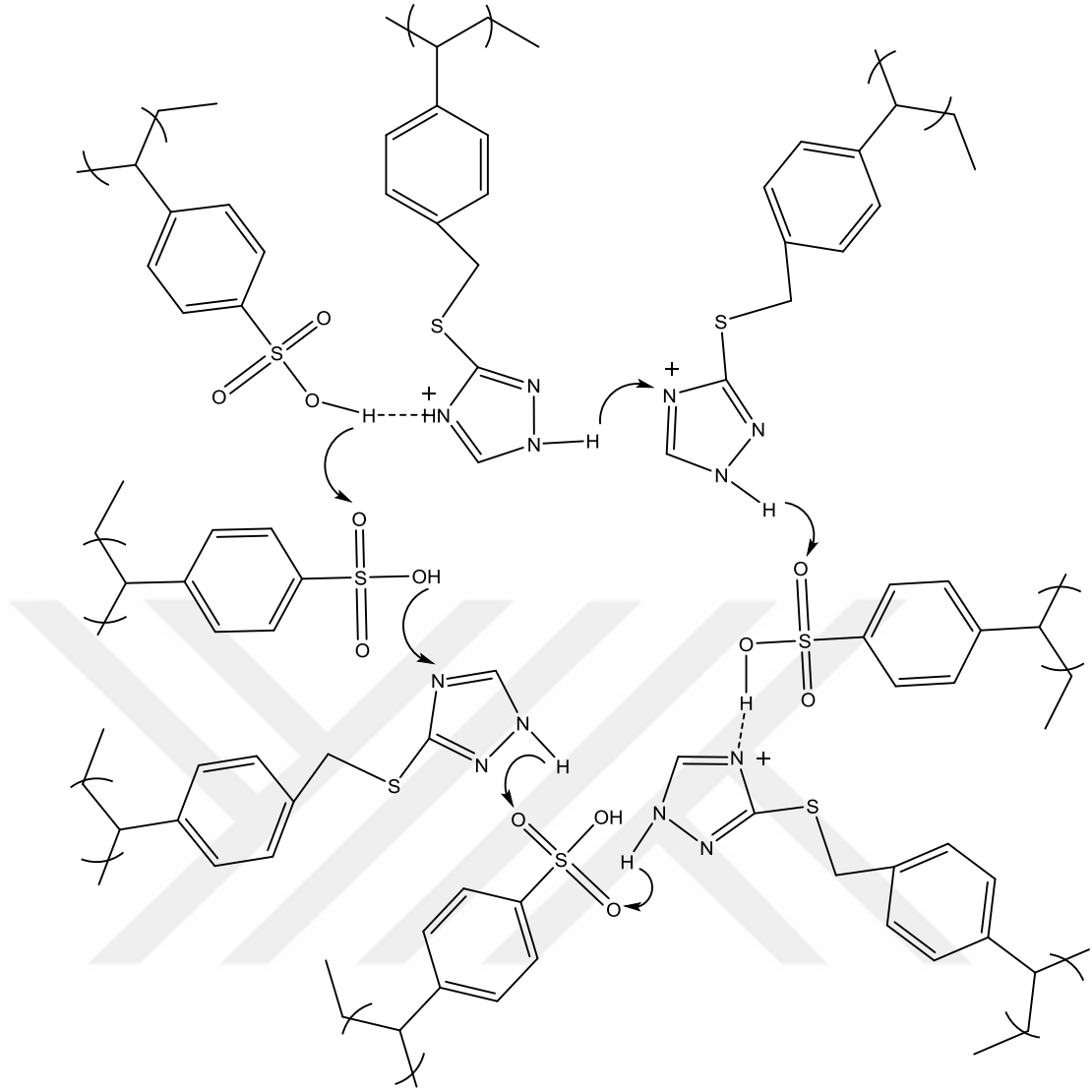
Mevcut sistemde, SO_3^- anyonlarının varlığı, proton difüzyonunun esas olarak Grotthuss mekanizması tarafından gerçekleştiğini göstermektedir.

İmidazol sistemlerinde olduğu gibi protonun bir N-H bölgesinden serbest bir azota atlaması, triazol fonksiyonel sistemlerinde de iletkenliğe önemli katkıda bulunduğu görülmektedir. Uzun menzilli proton transferinin meydana geldiği, yani protonlu ve proton olmayan heterosiklik birimlerin arasındaki protonların protonik defektler üzerinden taşınması gerçekleşir [14]. Ayrıca, bir N-H bölgesinden sülfat iyonlarına atlayan proton da iletkenliğe katkıda bulunabilir.

Önceki çalışmalarda, imidazol [37], benzimidazol [38] ve triazol [36, 16] polimer matrislerde immobilize edilmiştir. Bu çalışmalarda, triazol içeren malzemelerin imidazol bazlı membranlara kıyasla daha iyi proton iletkenliğine (5×10^{-3}) sahip olduğu bildirilmiştir. Ek olarak esnek zincirlerin varlığı da proton iletimini etkiler [39].

Ayrıca, esnek zincirlerin varlığı, azollerin bu yan zincirlere bağlandığı ve segmental hareketlerin proton iletimine yüksek katkısı olduğu görülmüştür. Elde ettiğimiz (Tr-PS x sPS) hibrid polimer membran sisteminde olası proton transfer mekanizması Şekil 6.7'de gösterilmiştir.

Bu çalışmada, triazol bileşikleri polistiren ana zincirine sabitlenmiş ve elde edilen polimer sülfonlanmış polistiren ile karıştırılmıştır. Matris, hem esnek bir yan gruba bağlanan bir azol birimini hem de azol ile etkileşime giren asit birimlerini içerir. Proton iletkenliği sağlamak için serbest azotla hidrojen bağı oluşturabilen asidik proton miktarının artmasından dolayı sPS mol oranı arttıkça iletkenlikte artmıştır. Önceki yapılan çalışmalarla kıyaslanabilir seviyede dc iletkenlik değerleri elde edilmiştir [40,41,42,43]. Bu sistemde, susuz elektrolitlerin için $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de maksimum dc iletkenliği Tr-PS x sPS %30 x 2 için $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ olarak ölçülmüştür. Benzer çalışmalarda olduğu gibi sıcaklık artışıyla iletkenliklerin artacağı öngörülebilir.



Şekil 6.7: Tr-PS-sPS membranlarında önerilen proton iletme mekanizması



7 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Mevcut çalışmada Tr-PS tiyol katılma reaksiyonu sentezlendi ve sPS, polistirenin doğrudan sülfonasyonu ile üretilmiştir.

Tr-PS-sPS membranlarının elde edilmesi için çeşitli konsantrasyonlarda Tr-PS ve sPS'nin kompleksleştirilmesiyle saydam ince filmler üretilmiştir.

FTIR spektroskopisi, Tr-PS ve sPS arasında iyonik çapraz bağlantılar oluşturan proton değişim reaksiyonlarını doğrulamıştır. Sülfonik asidin deprotonasyonu ve triazol halkalarının "serbest" nitrojenlerinin protonlanmasından dolayı 1200–1510 cm^{-1} bölgesindeki piklerin yoğunluğunun değiştiği buna bağlı olarak genişlediği görülmüştür.

TG analizi, numunelerin termal olarak en az 250°C'ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir. DSC ölçümleri malzemelerin homojenliğini göstermiştir ve membranların camsı geçiş sıcaklığının sPS oranıyla birlikte arttığı görülmüştür. Bu artışın çapraz hidrojen bağı oluşmasından dolayı sistemdeki segmental hareketlerin iyonik çapraz bağlama yoluyla kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır.

Hibrid membranların direkt akım (dc) iletkenlik değerleri 25 °C'de dört noktadan temas yöntemi ölçülmüştür. Mevcut hibrid sistemde proton difüzyonunu esas olarak Grotthus mekanizması ile gerçekleşmektedir. Sistemdeki sPS oranı arttıkça iletkenliğin arttığı ve maksimum dc iletkenliğin Tr-PS x sPS %30 x 2 için 1×10^{-4} S/cm olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] **Erdemi H**, 2008: Anhydrous Proton Conducting Polymer Electrolytes Based on Polymeric Ionic Liquids (Doctoral dissertation), Doktora Tezi, Johannes-Gutenberg-Univ., Mainz, Germany.
- [2] **Zorlu Ü**, 2008: Polielektrolitlerin Sulu Çözeltideki Reaksiyonları (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [3] **Sequeira C. and Santos D**, 2010: Polymer Electrolytes Fundamentals and Applications, Wood Publishing, UK.
- [4] **Lavina S., Giffin Guinevere A., Negro E**, 2011: Electrochimica Acta, Polymer Electrolytes: Present, Past and Future, Elsevier, 57, 4-13.
- [5] **Çelik Ünügür S**, 2008: Synthesis And Proton Conductivity Studies Of Azole-Modified Poly(Glycidyl Methacrylate (Yüksek Lisans Tezi), Fatih Üniversitesi, İstanbul.
- [6] **Özden Ş**, 2010: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücrelerinde Kullanım Amaçlı Polistiren Bazlı Nemsiz Proton iletken Membranların Sentez Ve Karakterizasyonları (Yüksek Lisans Tezi), Fatih Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [7] **Sankır M**, 2005: Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems Based On Aromatic Hydrocarbon And Partially Fluorinated Disulfonated Poly(Arylene Ether) Copolymers (Doctoral dissertation), Virginia Polytechnic Institute and State University.
- [8] **Jiang F**, 2009: Proton-Conducting Copolymers, Blends and Composites with Phosphonic Acid as Protogenic Group (Doctoral dissertation), Johannes Gutenberg Universität Mainz.
- [9] **Yang J., Jensen J. O.**, 2012: Phosphoric acid doped imidazolium polysulfone membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, Journal of Power Sources 205, 114– 121, Elsevier.
- [10] **Sevil F., Bozkurt A**, 2004: Proton conducting polymer electrolytes on the basis of poly(vinylphosphonic acid) and imidazole, Journal of Physics and Chemistry of Solids 65, 1659–1662, Elsevier.
- [11] **Persson J. C, Josefsson K**, 2006: Polysulfones Tethered With Benzimidazole, Polymer 47, 991–998, Elsevier.
- [12] **Çelik Ünügür, Bozkurt,A., Hosseini S.**, 2012. Alternatives toward proton conductive anhydrous membranes for fuel cells: Heterocyclic protogenic solvents comprising polymer electrolytes, Progress in Polymer Science 37, 1265-1291.

- [13] **Jannasch P**, 2003. Recent development in high temperature proton conducting polymer electrolyte membranes, *Curr Opin Colloid Interf Sci*, 8,96-102.
- [14] **Kreuer K.D., Fuchs A, Ise M, Spaeth M, Maier J.**, 1998. Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids. *Electrochim Acta*, pp. 43:1281–8,
- [15] **Ahmad S**, 2014: Synthesis And Characterization Of 1-Vinyl-1,2,4- Triazole Functional Proton Exchange Membranes (Pems) Based On Interpenetrating Polymer Networks (Ipns) For Use In Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (Pemfcs), (Yüksek Lisans Tezi), Fatih Üniversitesi.
- [16] **Li S.W., Zhou Z., Zhang Y.L., Liu M.L., Li W.**, 2005. 1H-1,2,4-Triazole: An Effective Solvent for Proton-Conducting Electrolytes, *Chem Mater* 17:5884-6.
- [17] **Hoogers G.**, 2003: Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press LLC, U.S.A.
- [18] **Öztürk S.**, 2009: PEM Yakıt Hücreleri İçin Bipolar Tabaka Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [19] **Büchi F. N., Inaba M., Schmidt T.**, 2009: Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, Springer, New York.
- [20] **Emanuelsson S., Persson J.**, 2007: Design Of Fuel Cell System, Chalmers University Of Technology, Göteborg, Sweden.
- [21] **Saygılı Y.**, 2013: Modeling And Control Of A Pem Fuel Cell System, (Yüksek Lisans Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği.
- [22] **Kaplan R.**, 2008: İmal Edilen ve Ticari PEM Tipi Yakıt Hücrelerinin Performanslarının Kıyaslanması (Yüksek Lisans Tezi), Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [23] **Zhang J.**, 2008: PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications, Springer, Canada.
- [24] **Jian W.U.**, 2005: Defect Chemistry and Proton Conductivity in Ba-based Perovskites (Doctoral dissertation), California Institute of Technology, Pasadena, California.
- [25] **Efendioğlu Deniz**, 2013: PEM Yakıt Hücresi Performansının Deney Tasarımı Kullanılarak Optimizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [26] **Bozkurt A.**, 2005. Anhydrous Proton Conductive Polystyrene Sulfonic Acid Membranes, *Turk. J. Chem.*, 29, 117.
- [27] **Ismail A. F., Zubir N., Nasef M. M., Dahlan K. M., and A Hassan. R.**, 2005. Physico-chemical study of sulfonated polystyrene pore-filled electrolyte membranes by electrons induced grafting, *J. Membr. Sci.*, 254, 189.

- [28] **Çelik, S.U., Aslan, A, and Bozkurt, A**, 2008: Phosphoric acid-doped poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) as water-free proton conducting polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 179, 683.
- [29] **Tsai, C.E., Lin, C.W., Rick J., and Hwang, B.J.**, 2011: Poly(styrene sulfonic acid)/poly(vinyl alcohol) copolymers with semi-interpenetrating networks as highly sulfonated proton-conducting membranes, *J. Power Sources*, 196, 5470.
- [30] **Fink, J.K.**, 2008: *High Performance Polymers*, William Andrew, Inc., New York, Chapter 9
- [31] **Richard A. Wallace**, 1971. Glass Transition in Partially Sulfonated Polystyrene, *Journal Of Polymer Science: Part A-2 Vol. 9*, 1325-1332.
- [32] **Gardner CL, Anantaraman AV**. 1998. Studies on ion-exchange membranes II. Measurement of the anisotropic conductance of Nafion®, *J Electroanal Chem.* 449:209-14.
- [33] **Sen U, Celik S.U., Ata A, Bozkur A.**, 2008. Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion/Azole composites *Int J Hydrogen Energy* 33:2808-15.
- [34] **Dippel T, Kreuer K.D., Lassegues J.C., Rodriguez D.**, 1993. Proton conductivity in fused phosphoric acid; A ¹H/³¹P PFG-NMR and QNS study, *Solid State Ionics* 61: 41-46.
- [35] **Subbaraman R., Ghassemi H., Zawodzinski Jr T.**, 2009. Triazole and triazole derivatives as proton transport facilitators in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Solid State Ionics* 180: 1143-50.
- [36] **Granados-Focil S., Woudenberg R.C., Yavuzcetin O., Tuominen M.T., Coughlin E.B.** 2007. Intrinsically conducting polymers and copolymers containing triazole moieties, *Macromolecules* 40:8708.
- [37] **S-Lee Y, Scharfenberger G., Meyer W.H., Wegner G.**, 2006. A new water-free proton conducting membrane for high-temperature application, *J. Power Sources* 163: 27-33.
- [38] **Herz H.G., Kreuer K.D., Maier J, Scharfenberger G., Schuster MFH, Meyer W.H.**, 2003. New fully polymeric proton solvents with high proton mobility, *Electrochim Acta* 48:2165.
- [39] **Li S.W., Zhou Z., Zhang Y.L., liu M.L., Li W.**, 2005. 1H-1,2,4-Triazole: An Effective Solvent for Proton-Conducting Electrolytes, *Chem Mater* 17:5884-6.
- [40] **Sanghi S, Tuominen M, Coughlin E.B.**, 2010. Hybrid inorganic–organic proton exchange membranes containing 1H-1,2,3-triazole moieties, *Solid State Ionics* 181:1183-8.
- [41] **Aslan A., Şen Ü., and Bozkurt A.**, 2009. Preparation, Properties, and Characterization of Polymer Electrolyte Membranes Based on Poly(1-vinyl-1,2,4 triazole) and Poly(styrene sulfonic acid) *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (10) B1112-B1116.

- [42] **Ünügür Çelik S, Bozkurt A.**, 2011. Novel triazole functional sol–gel derived inorganic–organic hybrid networks as anhydrous proton conducting membranes, *Polymer* 52: 4670-4675.
- [43] **M. L. Ponce, M. Boaventura, D.Gomes, A.Mendes, L.M.Madeira, ve S. P.Nunes**, 2008: Proton Conducting Membranes Based on Benzimidazole Sulfonic Acid Doped Sulfonated Poly (Oxadiazole–Triazole) Copolymer for Low Humidity Operation, *Fuel Cells* No. 3–4, 209–216.
- [44] **Sevinç S., Çelik Ünügür S. and Bozkurt A.**, 2015: An investigation of proton conductivity of binary matrices sulfonated polysulfone/polyvinyltriazole after doping with inorganic acids, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 38, No. 2, April 2015, pp. 573–578.



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Sinem KOZAN

Doğum Tarihi ve Yeri: 21-01-1991/YALOVA

Adres: Mimar Sinan Cad. Toker Apt. No:24/5 Merkez/ YALOVA

Tel: 0537 493 48 91

E-mail: sinemsenturk91@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Hamit E., Arslan M. Kozan S., 2018: Sülfon ve Triazol Fonksiyonlandırılmış Polistiren Karışımların Proton İletkenlik Davranışları, *International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences (EurasianBioChem'18 Congress)*, Ankara, Türkiye.