



FATİH ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Programı

YAKIT PİLLERİNDE KULLANIM AMAÇLI ASİT
FONKSİYONLU POLİMER/BOR NİTRÜR KOMPOZİT
MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet Şirin TUTGUN

Ocak 2015

Mehmet Şirin TUTGUN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2015

**YAKIT PİLLERİNDE KULLANIM AMAÇLI ASİT FONKSİYONLU
POLİMER/BOR NİTRÜR KOMPOZİT MEMBRANLARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Mehmet Şirin TUTGUN

Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fatih Üniversitesi

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2015
İstanbul, Türkiye

ONAYLAMA SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı 502212001 numaralı öğrencisi Mehmet Şirin TUTGUN tarafından hazırlanan bu tezin Yüksek Lisans Tezinde bulunması gereken yeterliliğe, kapsama ve niteliğe sahip olduğunu onaylıyorum.

Prof.Dr. Ayhan BOZKURT
Tez Danışmanı

Bu tezin şekil ve içerik açısından Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tez Yazım Kılavuzunda belirtilen kurallara uygun formatta yazıldığını onaylıyorum.

Prof.Dr.Abdulhadi BAYKAL
Anabilim Dalı Başkanı

Tez Sınavı Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Ayhan BOZKURT

Doç.Dr.Mehmet ŞENEL

Doç.Dr. Kurtuluş GÖLCÜK

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tez Yazım Kılavuzunda belirtilen kurallara uygun formatta yazıldığını onaylıyorum.

Prof.Dr. Nurullah ARSLAN
Müdür

Ocak 2015

YAKIT PİLLERİNDE KULLANIM AMAÇLI ASİT FONKSİYONLU POLİMER/BOR NİTRÜR KOMPOZİT MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet Şirin TUTGUN

Yüksek Lisans Tezi-Kimya Bölümü

Ocak 2015

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Ayhan BOZKURT

ÖZET

Son yıllarda polimer elektrolit membran yakıt hücrelerine (PEMYH) olan ilgi giderek artmaktadır.Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren alternatif enerji kaynaklarıdır.(PEMYH) yüksek teknoloji ve otomotiv endüstrisinde kullanılabilirliği son zamanlarda yapılan araştırmalar bu yönde ilerlemiştir.Yakıt hücresindeki katalitik elektrotlar arasına yerleştirilen polimer membranlar, anotta sağlanan hidrojen gazının oksitlenmesi sonucunda oluşan protonları katoda geçirirler.Katotta protonlar, bu elektroda sağlanan oksijen ile birleşerek su ve enerji üretirler.

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 araştırmaların nemsiz proton iletken membranlar üzerine yoğunlaşmasına yol açmıştır.

Son yıllarda, hegzagonal bor nitrür (hBN) termal iletkenlik, ısı dağıtma özelliği, kimyasal kararlılık elektrik ve elektronik bileşenlerin alanında dikkat çekmektedir. Bor nitrür yoğunluğunun düşük olması, yalıtkan katkı malzemeleri arasında ısı iletimi en yüksek malzeme olması, biyouyumlu olması gibi pek çok üstün özelliğinden dolayı biyomedikalden elektronik sektörüne kadar pek çok uygulamada polimer dolgusu olarak kullanılabilir. Literatürde hegzagonal bor nitrür ile yapılan çalışmalar daha çok hBN için termal kararlılık ve elektriksel iletkenlik üzerine yapıldığı için, literatürde özellikle nemsiz proton iletken membran çalışmalarına hiç değinilmemiştir. Bundan dolayı, bu tez çalışması özellikle nemsiz ortamda çalışabilen proton iletken membranların elde edilmesi bakımından literatüre iyi bir katkı olabilir.

Bu tez çalışmasında, yüksek saflıktaki hBN'nin yakıt pili uygulamalarında kullanımı olan poli(vinil fosfonik asit) (PVPA), poli(vinil alkol) (PVA) ve poli (2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) gibi polimerler ile farklı oranlarda karıştırılarak çeşitli kompozit membranlar hazırlandı. Elde edilen malzemelerin yüzey morfolojisi, termal, kimyasal, mekanik özellikleri incelendi. Membranlar yaklaşık 200 °C ve üzerinde ısıl kararlılık göstermişlerdir. DSC ve SEM sonuçlarına göre membranların homojen oldukları görülmüştür. Proton iletkenlik ve iyon iletkenlik özelliklerindeki değişim empedans analizör ile belirlenmiştir. Proton iletkenlik çalışmasında, PVPA-15hBN, PVA-SSA-15hBN ve PAMPS-NMPA-3hBN membranları için en yüksek proton iletkenlik değerleri 150 °C'de sırasıyla 0,0052 S/cm, 0.0284S/cm ve 0,00053 S/cm ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: Hegzagonal bor nitrür, poli(vinil fosfonik asit), poli(vinil alkol) ve poli (2-akrilamid-2 metil-1- propan sülfonik asit), proton iletkenlik.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BORON NITRIDE BASED ANHYDROUS PROTON CONDUCTIVE POLYMER MEMBRANES

Mehmet Şirin TUTGUN

M.S. Thesis – Chemistry

January 2015

Supervisor: Prof. Ayhan BOZKURT

ABSTRACT

Quite recently, polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) have attracted much attention as alternative energy sources for various applications such as transportation vehicles and portable electronic devices. Fuel cell is one of the alternative energy sources which converts chemical energy into electrical energy. (PEMFCs) have recently progressed due to the application of high-tech and automotive industries. Polymer membranes are placed between catalytic electrodes where protons resulting from the oxidation of hydrogen gas supplied at the anode to the cathode. These protons in the cathode combine with the oxygen produce water and energy.

The proton exchange membrane (PEM) is the best component in PEMFCs. Nowadays, the representative proton conducting polymer electrolyte membranes have been perfluorosulfonic acid (PFSA) polymers, such as Nafion from Du Pont, which have excellent electrochemical, mechanical and thermal properties and provide high proton conductivity in the fully hydrated state. However, their high cost is an obstacle to the development of high performance fuel cells. Furthermore, the performance of Nafion decreases dramatically at high temperature due to drying, which limits its use in

PEMFC applications. Therefore, there is an enormous need for polymer electrolyte membranes having low cost and showing high performance under anhydrous conditions at high temperatures.

Recently, hexagonal boron nitride (hBN) has attracted a great deal of attention from the scientific community as a result of its distinct physical and chemical properties which includes high thermal conductivity, high temperature stability, high corrosion resistance, good lubrication property, good resistance to oxidation and chemical inertness. It can be used in many applications which includes coatings and electrical insulation, optical storage, optoelectronic devices, medical treatment and lubricant. Membrane applications (especially anhydrous PEMs) of hBN have not been the subject of any study yet. Therefore, it may be a good contribution to PEM systems especially in the absence of humidity.

In the present study, several composite membranes were prepared by blending of hexagonal boron nitride (hBN) with poly(vinyl phosphonic acid) (PVPA), poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonic acid) (PAMPS), respectively, sonication is preferred to provide a better blending. The obtained membranes were characterized with Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR). Thermal properties of the materials were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermo gravimetric analysis (TGA) tests. TGA results illustrated that all composite membranes are thermally stable up to 200 °C. The surface topography of the membranes was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM). The crystallinity of the membranes was characterized by X-ray diffraction (XRD). At anhydrous conditions, the maximum proton conductivities were measured as 0.0052 S/cm, 0.0284 S/cm ve 0.00053 S/cm at 150 °C for PVPA-15hBN, PVA-SSA-15hBN and PAMPS-NMPA-15hBN, respectively, via impedance analyzer.

Keywords: Hexagonal boron nitride, poly(vinyl phosphonic acid), poly(vinyl alcohol), Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonic acid), proton conductivity

Tezimi,Değerli Aileme İthaf ediyorum.

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalıştığım konunun her aşamasında beni bilgilendiren ve yaptığım çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan değerli hocam Sayın Prof.Dr. Ayhan BOZKURT ve Laboratuvar çalışmalarında destekçim olan değerli hocam Doç. Dr. Sevim ÜNÜGÜR ÇELİK'e teşekkür ederim.

Gerek tez çalışmalarım sırasında gerekse hayatım boyunca her zaman yanımda olan değerli annem Hatice TUTGUN'a ve hayat arkadaşım olacak olan değerli eşim Derya ÇİÇEK'e teşekkür ederim.

Ömrüm boyunca en büyük destekçilerim olan ağabeylerim Faruk TUTGUN ve Ruhi TUTGUN'a, kardeşlerim Sait TUTGUN ve Musbahaddin TUTGUN'a ve değerli ablalarım Muazzez, Özlem ve Bedia'ya sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan çok değerli arkadaşım Mehmet KAYNAK, Murat ERCAN ve Zeynep Kübra EKİNCİ'ye, teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Deniz SİNİROĞLU ve Hamide AYDIN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Doç.Dr. Sevim ÜNÜGÜR ÇELİK yürütücülüğündeki TÜBİTAK 112M488 projesi desteğiyle, Fatih Üniversitesi'nde yapılan çalışmalar doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
İTHAF	vii
TEŞEKKÜR SAYFASI	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLO LİSTESİ	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SEMBOLLER LİSTESİ VE KISALTMALAR	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 İÇİNDEKİLER	4
2.1 Yakıt Pili Çeşitleri	4
2.2Hegzagonal Bor Nitrür	7
2.3Polimer Elektrolit Membranlar	11
2.3.1Perflorosülfonik asit polimer membranlar ve iletkenlik mekanizmaları	11
2.3.1.1 Perflorosülfonik asit polimer membranlar	11
2.3.1.2 İletkenlik mekanizmaları	13
2.3.1.2.1 Vehicle Mekanizması	13
2.3.1.2.2 Grothaus Mekanizması	13
2.3.2 Asit Fonksiyonel Polimerler Membranlar	14
2.3.3 Azolik yapılar içeren polimer membranlar	15
2.3.4 Nanokompozit yapılı polimer membranlar	16
BÖLÜM 3 MATERYAL VE METOT	18
3.1 Polivinil Fosfonik Asit (PVFA) / Hegzagonal Bor Nitrür (hBN) sentezi	18
3.1.1 Kimyasallar	18
3.1.2 Sentez	18
3.2Polivinil Alkol (PVA)/ Sülfö Süksinik Asit(SSA)/ Hegzagonal Bor Nitrür (hB) sentezi	20

3.2.1 Kimyasallar	20
3.1.2 Sentez.....	20
3.3Poli (2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS)/ Nitrolitri (metil- fosforik asit) (NMPA)/ Hegzagonal (hBN) sentezi.....	22
3.1.1 Kimyasallar	22
3.1.2 Sentez	22
BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	24
4.1Polivinil Fosfonik Asit (PVFA) / Hegzagonal Bor Nitür (hBN) Kompozitlere Ait Karakterizasyonlar.....	24
4.1.1FT-IR Spektroskopisi Analizi	24
4.1.2TGA (Termogravimetrik Analiz)	25
4.1.3DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)	26
4.1.4SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	27
4.1.5 XRD (X-Işınları Difraktometresi)	28
4.1.6 Proton İletkenlik Ölçümleri.....	29
4.2Polivinil Alkol (PVA)/ Sülfö Süksinik Asit(SSA)/ Hegzagonal Bor Nitür (hBN) Kompozitlere Ait Karakterizasyonlar.....	32
4.2.1FT-IR Spektroskopisi Analizi	32
4.2.2TGA (Termogravimetrik Analiz)	33
4.2.3DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)	34
4.2.4SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	35
4.2.5 XRD (X-Işınları Difraktometresi)	35
4.2.6 Proton İletkenlik Ölçümleri.....	36
4.3 Poli (2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS)/ Nitrolitri (metil- fosforik asit)(NMPA)/ Hegzagonal (hBN) Karakterizasyonlar	39
4.2.1FT-IR Spektroskopisi Analizi	39
4.2.2TGA (Termogravimetrik Analiz)	40
4.2.3DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)	41
4.2.4SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	42
4.2.5 XRD (X-Işınları Difraktometresi)	43
4.2.6 Proton İletkenlik Ölçümleri.....	44
BÖLÜM 5 SONUÇ	47
KAYNAKLAR	50

TABLO LİSTESİ

TABLO

3.1 PVPA-xhBN membranlardaki polimerin, PVPA ve hBN' nin gram miktarları ...	19
3.2PVA-SSA- xhBN membranlardaki, PVA, SSA ve hBN' nin gram miktarları	21
3.3 PAMPS-NMPA- xhBN membranlardaki, PAMPS, NMPA ve hBN' nin gram miktarları.....	23
4.1PVPA, PVPA-xhBN (x=%3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının yüksek proton iletkenlikleri.....	30
4.2PVA-SSA, PVA-SSA-xhBN (x=%3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının yüksek protoniletkenlikleri.....	37
4.3PVA-SSA, PVA-SSA-xhBN (x=%3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının yüksek protoniletkenlikleri.....	45

ŞEKİLLER LİSTESİ

ŞEKİL

1.1 Yakıt hücresi temel bileşenleri; anot, katot ve elektrolit.....	2
2.1 Yakıt hücresi türleri	5
2.2 Hegzagonal bor nitrür yapısı	8
2.3(a)Nafyonun yapısı(b)Nafyonun proton iletim mekanizması	13
3.1 (a) Polivinil fosfonik asit sentezi (b) Hegzagonal bor nitrür	19
3.2 Polivinil alkol/Sülfo süksinik asit sentezi	20
3.3 (a) PVA-SSA (b) hBN nanoparçacık, moleküler yapıları	21
3.4 (a) PVA-SSA (b) PVA-SSA-5 hBN	21
3.5 (a) Poli(2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) ve (b) Nitrilotri(metil-fosforik asit) NMPA (c) Hegzagonal bor nitrür (hBN).....	23
3.6 (a) Poli (2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) (b) PAMPS-NMPA- hBN	23
4.1 PVPA, hBN, PVPA-xhBN (x= %3, 5, 10, 15) membranların FT-IR spektrumları.....	25
4.2 PVPA, hBN ve PVPA-xhBN (X= %3, 5, 10, 15) numunelerinin TGA eğrileri.....	26
4.3 PVPA ve PVPA-xhBN (x= %3, 5, 10, 15) numunelerinin DSC eğrileri.....	27
4.4 PVPA-5hBN membranları SEM görüntüleri	28
4.5 hBN, PVPA ve PVPA -5hBN XRD görüntüsü.....	29
4.6 Değişik sıcaklıklarda log frekans (Hz) karşı PVPA-10hBN AC iletkenlik grafığı	31
4.7 PVPA ve PVPA-xhBN (x=% 3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının sıcaklığa bağlı DC iletkenlik grafığı.....	31
4.8 PVA, PVA-SAA, hBN, PVA-SSA-xhBN (x= %3, 5, 10, 15) membranların FT-IR spektrumlar	32

4.9 PVA-SSA, hBN ve PVA-SSA-xhBN (X= %3, 5, 10, 15) numunelerinin TGAeğrileri.....	33
4.10 PVA-SSA-xhBN (x= %3, 5,10, 15) numunelerinin DSC eğrileri	34
4.11 PVA-SSA-5hBN membranlarının SEM görüntüleri.....	35
4.12hBN ve PVA-SSA -5hBN XRD görüntüsü.....	36
4.13Değişik sıcaklıklarda log frekans (Hz) karşı PVA-SSA-3hBN AC iletkenlik grafiği.	38
4.14 PVA-SSA ve PVA-SSA-xhBN (x=% 3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının sıcaklığa bağlı DC iletkenlik grafiği	38
4.15PAMPS,PAMPS-NMPA, hBN, PAMPS-NMPA-xhBN (x= %3, 5, 10, 15) membranların FT-IR spektrumları	40
4.16PAMPS, PAMPS-NMPA ve PVPA-xhBN (X= %3, 5, 10, 15) numunelerinin TGAeğrileri.....	41
4.17PAMPS, PAMPS-NMPA, PAMPS-NMPA-xhBN (x= %3, 5, 10) numunelerinin DSC eğrileri.	42
4.18PAMPS VE PAMPS-NMPA-5hBN membranlarının SEM görüntüleri	43
4.19PAMPS, PAMPS-NMPA, hBN ve PAMPS-NMPA-5hBN XRD görüntüsü.....	44
4.20Değişik sıcaklıklarda log frekans (Hz) karşı PAMPS-NMPA-3hBN AC iletkenlik Grafiği.....	46
4.21PAMPS, PAMPS-NMPA ve PAMPS-NMPA-xhBN (x=% 3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının sıcaklığa bağlı DC iletkenlik grafiği.....	46

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SEMBOL/KISALTMA

AA	Alternatif akım
AIBN	α - α' Azodiisobutyramidine dihidroklorid
AMPS	2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit
cm	Santimetre
DA	Doğru Akım
dk	Dakika
DMF	Di metilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ϵ''	Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı
ϵ^*	Kompleks dielektrik sabiti
ϵ_0	Vakum dielektrik sabiti
EKPP	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
f	Frekans
FAYH	Fosfonik Asit Yakıt Hücresi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
Hz	Hertz
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
MHz	Mega Hertz
NMPA	Nitrolotri (metil-fosforik asit)
PAFC	Fosforik asit yakıt hücreleri
PAMPS	Poli(2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit)
PEM	Proton Değişim Membran
PEMYH	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PVA	Polivinil Alkol
PVFA	Polivinil Fosfonik Asit

S	Siemens
s'	İletkenliğin real kısmı
sa	Saat
saa	Alternatif akım iletkenliği
sda	Doğru akım iletkenliği
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
so	Sonsuz sıcaklıktaki iletkenlik
SSA	Sülfo süksinik Asit
T °C	Sıcaklık
TFA	Trifloroasetik asit
TGA	Termogravimetrik Yöntemler
VFA	Vinil Fosfonik Asit
W	Açısal frekans
XRD	(X-Işınları Difraktometresi): İnce Film-Toz-SAXS

BÖLÜM 1

GİRİŞ

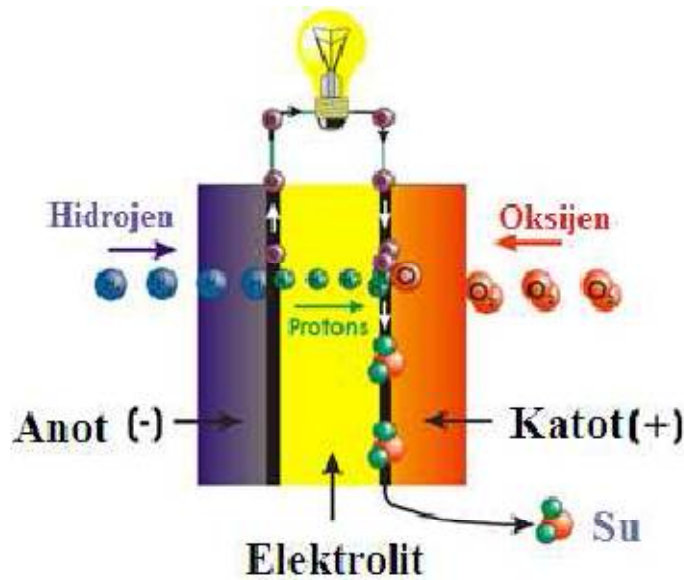
Günümüzde sanayileşme ve nüfus artışıyla birlikte enerji ihtiyacının artması fosil yakıtlara olan talebi günden güne arttırmaktadır. Organik yakıt tüketiminin çevreye verdiği olumsuz etkiler (hava kirliliği, iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi) ve bu kaynakların gelecekte tükenecek olması, bilim çevrelerinin alternatif enerji kaynağı arayışına sürüklemiştir. İçinde bulunduğumuz yüzyıl ve gelecek yüzyıl içerisinde ülkeler arasındaki ilişkiler ve insanların mutluluğu enerjiye bağlı olacaktır.

Yakıt hücreleri, 19. Yüzyılın ortalarında yeni bir fikir olarak ortaya çıkan kimyevi reaksiyondan, elektrik üretme şeklidir. Kuru veya oto akümülatörü gibi sıvı pillerden farklı olarak, girdisi ve çıktısı olan açık sistem şeklinde çalışır. Yıllar içinde yapılan çalışmalar, birçok farklı yakıt hücresi tipi geliştirilmesini netice vermiştir. Teknolojinin gelişmesine paralel ortaya çıkan çevre problemlerine bir çözüm olarak, yakıt hücreleri, son yılların en popüler araştırma konularındandır. Zira çevre kirlenmesine sebep olacak hiçbir unsur barındırmadığından, temiz (alternatif) enerji teknolojileri sınıfında değerlendirilmektedir. Bu bakımdan günümüzde beklentilerin yüksek olduğu bir araştırma alanıdır. Yakıt pili sistemlerinde bugün ulaşılan verim nispeti %70 civarındadır.

Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt hücrelerinin en büyük avantajı enerji dönüşümünün teorik verimi içten yanmalı motorlar ve buharlı elektrik santraller gibi ısıyla elektrik üreten sistemlerden yaklaşık iki kat daha fazladır [1]. Yakıt hücrelerinin bir başka önemli avantajı çevreci olmalarıdır. Yakıt hücrelerindeki elektrik üretim süreci herhangi bir hareketli parça içermediğinden sistem ses çıkarmadan ve makina titreşimleri olmadan çalışır.

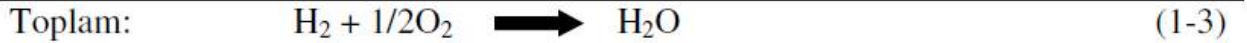
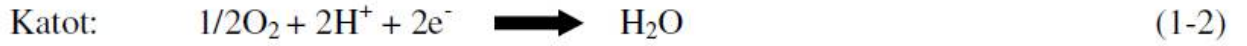
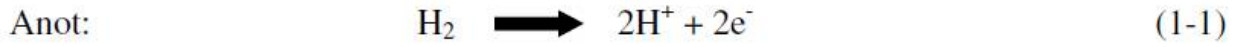
Yakıt hücrelerinde yakıt olarak Hidrojen kullanılırsa CO₂ gibi havayı kirleten sera gazı emisyonları oluşmaz. Zararlı maddeler içermemesinden dolayı bu tip teknolojilere olan ilgi günümüzde giderek artmaktadır[2-3]. Yakıt hücreleri pillerden farklı olarak periyodik olarak tekrar şarj edilmelerine gerek yoktur.Sisteme yakıt ve oksijen sağlandığı sürece kesintisiz olarak elektrik üretilmeye devam edilir.Yakıt hücrelerinde reaktant olarak yaygın olarak hidrojen ve oksijen kullanılmaktadır.Elektrolit, anot ve katot bileşenlerinden oluşan yakıt hücresi elektrokimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla doğru akım üretir.Şekil 1.1' de gösterildiği gibi yakıt anotta yükseltgenir ve oksidant (oksijen) katotta indirgenir.

Yakıt hücreleri pillerden farklı olarak periyodik olarak tekrar şarj edilmelerine gerek yoktur.Sisteme yakıt ve oksijen sağlandığı sürece kesintisiz olarak elektrik üretilmeye devam edilir.Yakıt hücrelerinde reaktant olarak yaygın olarak hidrojen ve oksijen kullanılmaktadır.Elektrolit, anot ve katot bileşenlerinden oluşan yakıt hücresi elektrokimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla doğru akım üretir.Şekil 1.1' de gösterildiği gibi yakıt anotta yükseltgenir ve oksidant (oksijen) katotta indirgenir.



Şekil 1.1 Yakıt hücresi temel bileşenleri; anot, katot ve elektrolit [40].

Temel yakıt hücresi reaksiyonları şunlardır:



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

Yakıt hücreleri ile piller arasındaki fark, yakıt hücrelerinin yan ürün olarak ısı ve su üretmeleridir. Yakıt hücresi sistemlerinde bu yan ürünlerin iyi yönetilmesi gerekmektedir. Atık ısı, yakıt hücresini çalışma sıcaklığında tutmak için sürekli ısı kaynağı olarak kullanılabilir. Ayrıca yerleşik uygulamalarda atık ısı termik santrallerde elektrik enerjisine dönüştürülebilir.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin (PEMYH) önemli bir parçası polimer elektrolit membranlardır. Günümüzde ticari olarak perflorosülfonik asit esaslı membranlar (nafyon) kullanılmaktadır. Bu membranların pahalı olması ve iletkenliklerinin nem oranına bağlı olması bu membranlar için dezavantajdır. Bundan dolayı araştırmaların nemsiz proton iletken membranlar üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bugün ticari olarak geliştirilen sistemlerde 100 MW gibi oldukça yüksek güçlere ulaşılmıştır. Bu tip sistemlerde hidrojen, kolay elde edilmesi ve bol bulunmasından dolayı, kritik bir reaksiyon malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak yakıt pillerinde kullanılmak üzere depolanması, kullanımda pratik bir metot değildir. Depolama yerine, hidrojenin bor bir yapı ile yaptığı bileşikler kaynak olarak kullanılmaktadır. Bu konu için de ileri teknoloji gerektirmektedir.

Bu çalışmada belirli oranlarda hegzagonal bor nitrür (hBN) proton iletken membranlara (PVFA, PVA, PAMPS) eklenerek polimer elektrolit membranlar sentezlenmiştir.

Ayrıca sentezlenen membranlara doplama amacıyla sülfosüksinik asit ve nitrilotri (metil-fosforik asit) (NMPA) kullanılmıştır. Üretilen polimer elektrolit membranların karakterizasyon yapıları, termal kararlılıkları, çözücü geçirgenliği, kimyasal kararlılıkları ve proton iletkenlikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

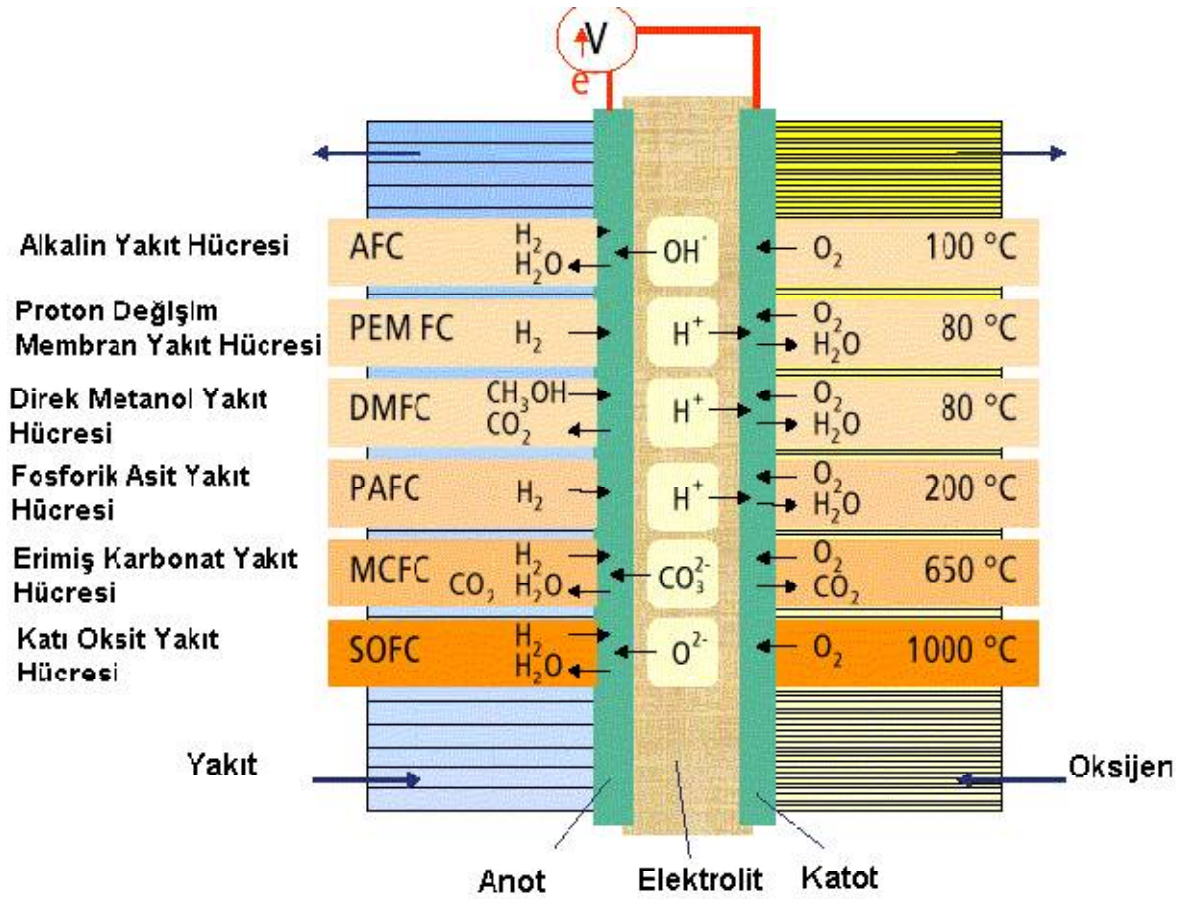
TEORİ

2.1 YAKIT PİLİ ÇEŞİTLERİ

Yakıt hücreleri kullandıkları elektrolite ve hidrojen kaynağına göre çeşitlilik gösterir. Pozitif (katot) ve negatif (anot) elektrotlardan oluşan yakıt pillerinde anot ucundan sisteme verilen hidrojen katalizörler yardımıyla proton ve elektronlara ayrılır. Meydana gelen pozitif yüklü protonlar katot ucuna doğru hareketlenir.

Yakıt hücreleri kullanılan yakıt ve oksidan (yükseltgeyici) tipine, yakıtın yakıt hücresinin içinde veya dışında tabi olduğu reaksiyona, kullanılan elektrolit tipine ve çalışma sıcaklığına göre çeşitlere ayrılmaktadır. Yakıt hücrelerinin en genel sınıflandırılması yakıt hücresinde kullanılan elektrolite göre yapılmaktadır. Kullanılan elektrolite göre yakıt pilleri şu şekilde sınıflandırılmaktadır;

- Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)
- Alkali yakıt hücresi (AYH)
- Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
- Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)
- Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)
- Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH)



Şekil 2.1 Yakıt hücresi türleri [40].

Alkalın yakıt hücrelerinde (AYH) kullanılan elektrolit potasyum hidroksittir ve 60 ile 220 °C çalışma sıcaklığı arasındadır. Elektrolit matris içerisine elektrokatalizörler(Ni, Ag, metaloksitler ve soy metaller) eklenir. Alkalın yakıt hücrelerinde karbon dioksit içermeyen saf hidrojen ve saf oksijen kullanılmak zorundadır. Bu nedenden dolayı alkalın yakıt hücreleri sadece uzaygemilerinde kullanılmıştır.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde (PEMYH) elektrolit olarak proton iletken polimer kullanılır. En yaygın kullanılan membranlar perflorosülfonik asit esaslı polimerlerdir. Bu yakıt hücresinde tek sıvı sudur bu nedenle korozyon sorunları en azdır. Zardaki suyun kontrolü yakıt hücresinin verimi açısından çok önemlidir; bir yan ürün olan suyun üretiminin buharlaşmasından daha hızlı olması zarın devamlı olarak

ıslak kalabilmesini sağlamak açısından önemlidir.Çalışma sıcaklığı tipik olarak 60 ile 80 °C arasındadır.Karbon destekli platin (Pt/C) en çok kullanılan katalizörlerdir.PEM yakıt hücrelerinin anot tarafına nispeten saf hidrojen (<100 ppm CO) verilmesi gerekmektedir.Bu nedenle, hidrokarbon ve alkol gibi yakıtların kullanılması durumunda harici yakıt ilsem ünitesinin sisteme monte edilmesi gerekmektedir.Tüm PEM yakıt hücreleri aynı temel şekilde çalışırlar; metanol veya metal hidritten alınan hidrojen, platin temelli bir katalizör vasıtasıyla elektron ve protonlarına ayrılacağı yakıt hücresine gönderilir. Protonlar, proton değişim zarından geçerken elektronlar gerekli olan elektriği üretmekte kullanılır.Zarın diğer tarafında ise elektronlar elektrik devresinden ayrılır ve protonlarla ve ilave olarak oksijenle birleşerek reaksiyonun tek yan ürünü olarak saf su haline gelir. Bu çevrim tek bir yakıt hücresinde sadece 0,7 volt civarında elektrik üretebilir. Bu nedenle yeterli elektriği üretebilmek için yakıt hücreleri yığınlar halinde birleştirilerek kullanılırlar.PEM yakıt hücreleri yüksek güç yoğunluğuna sahip olması ve sistemin hızlı devreye geçmesi gibi avantajlarından dolayı otomotiv ve taşınabilir güç uygulamaları için önemli bir adaydır.

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

Eriyik karbonat yakıt hücrelerinde (EKYH) K_2AlO_2 matrisi içersine hapsedilmiş alkali metal (Li, Na, K) karbonatlar elektrolit olarak kullanılır.EKYH'nın çalışma sıcaklığı karbonatların iletken eriyik tuz oluşturduğu 600 ile 700 °C arasındadır. Yüksek sıcaklıkta çalıştığı için bu tip yakıt hücrelerinde soy metal katalizörlerin kullanımına ihtiyaç yoktur. Bu yakıt hücreleri şu aşamada geliştirilme ve ticarileşme öncesindedir.

2.2 HEGZAGONAL BOR NİTRÜR

Son yıllarda yeni kullanım alanları keşfedilen ve büyük öneme sahip olan bor madeni hakkında birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri ve Rusya dışındaki en büyük bor cevheri yataklarına sahip olan ülkemizde de birçok araştırmacı borlu malzemeler üzerine birçok araştırmalar yapmıştır. Bor bileşikleri ilgili araştırmalar arttıkça, farklı borlu bileşiklerinin çeşitli özellikleri keşfedilmektedir. Örnek olarak bor nitrür, kübik kristal yapılıdır. Elmaştan sonra en sert malzemelerden biri olarak kabul görülmüştür. Hegzagonal yapılı bor nitrür (hBN) ise yüksek sıcaklık uygulamalarında yağlayıcı olarak kullanılmaktadır [4].

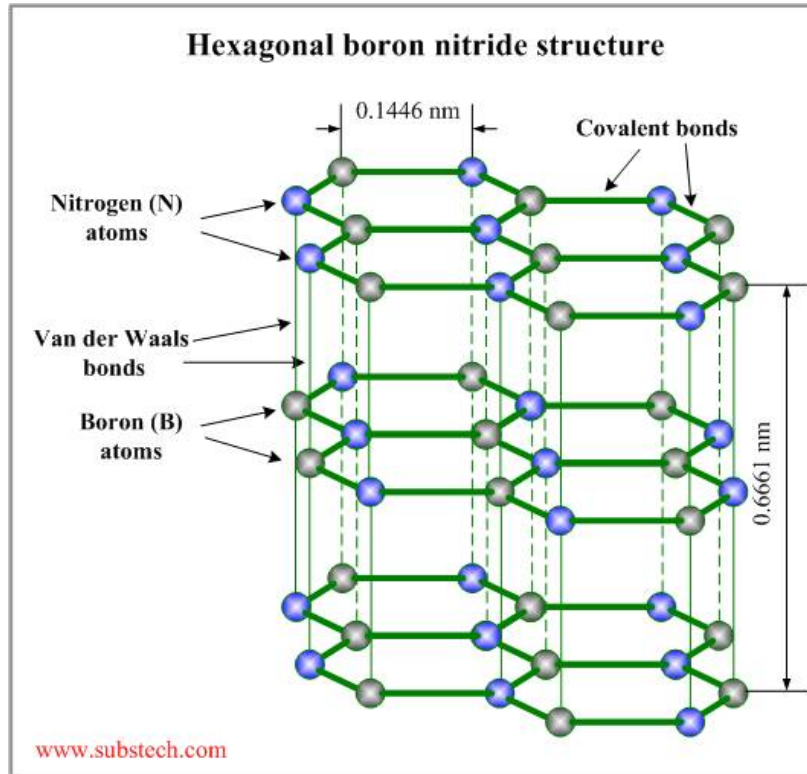
Hegzagonal bor nitrür ile ilgili yayınlar araştırıldığında, çoğunlukla araştırmacıların hBN'nin yağlayıcı özelliği üzerinde çalışmışlardır. Ancak hegzagonal bor nitrürün tek iyi özelliği yağlayıcılık özelliği değildir; yüksek ısıl şok direnci, ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık düşük ısılatılabilirliği, zehirsiz ve temiz bir malzeme olması hegzagonal bor nitrürün kullanım alanını artırmıştır. Bu özellikleri sayesinde dolayı metalürjik yüksek sıcaklık uygulamalarında, elektrik-elektronik endüstrisinde, seramik kompozit malzemelerin yapımında ve kimya endüstrisinde toz, şekillendirilmiş kütleler, sprey ve macun biçimlerinde kullanılmaktadır. Yeni kullanım alanları bulmaya yönelik bir potansiyele de sahiptir [4].

Bor nitrürün üç farklı kristal formu mevcuttur; hegzagonal formu h-BN, kübik formu c- BN, üçüncü ticari bor nitrür tipi ise kimyasal buhar indirgenmesi ile üretilen pirolitik bor nitrür'dür. Bunlar çok farklı fiziksel özelliklere sahiptirler ve çok farklı uygulamalarda kullanılırlar. Hegzagonal bor nitrür (hBN) kristal yapısı, yumuşaklık, tabakalı olması ve kayganlık özellikleri nedeniyle grafit benzediğinden beyaz grafit olarak adlandırılır [5].

Bor ve nitrojen, her biri periyodik tabloda karbonun iki yanında bulunduğu için, bu elementlerin bileşiği karbon ile izoelektroniktir. Bor ve nitrür birleşmesinde karbon-karbon oluşumundaki sayıda elektron bulunur. Ayrıca, bor ve nitrojenin atom yarıçaplarının toplamı, iki karbon atomunun büyüklüğü ile eş düzeydedir. Kovalent bağı oluşturacak nitrojenin eksi valanslı bir elementin, bu durumda bor atomunun, oktet boşluğunu doldurabilecek paylaşılmamış bir çift elektronu bulunmaktadır. Bu nedenle, bor-nitrojen bağı içeren malzemeler ile karbon-karbon bağı içerenlerin davranış ve

özelliklerinde benzerlikler görülmüştür, çünkü bu iki bağ birbirine yakın büyüklüktedir. Gerçekten de birçok bor-nitrojen bileşiğinin organik versiyonlarına benzerliği son derece dikkat çekici olmuştur [5].

B-N ve C-C bağları izoelektronik olmasına karşın, tıpatıp aynı değildir. C-C bağı aynı elementin elektronlarını paylaşırken, B-N farklı elektronegativitedeki atomlara bağlıdır, bu nedenle B-N bağına temsil eden elektron bulutu simetrik değildir. Hegzagonal yapı, altıgenlerin içindeki B-N atomları arasında ve Van der Waals türü zayıf bağlarla tabakalar arasında mevcut olan güçlü kovalent bağlardan (sp^2) oluşmaktadır [4-6].



Şekil 2.2 Hegzagonal bor nitrür yapısı.

- h(BN) yapısal yönden grafitte, görünüm olarak alüminaya benzeyen, beyaz renkte, zehirsiz, geçirimsiz ve kaygan bir malzemedir.
- Seramik malzemeler içinde en düşük yoğunluklu olanıdır. ($2,27 \text{ g/cm}^3$)

- Çok yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. (inert atmosferde 3000 °C'ye kadar, hava ortamında 1400 °C'ye kadar).
- Isıl şok direnci oldukça yüksektir. 0-2000 °C arasındaki ısı şoklarına karşı dayanıklıdır.
- Birçok ergimiş metal veya cüruflar ve ergimiş camlar tarafından ısılatılma özelliği düşüktür.
- Mükemmel elektrik yalıtım özelliğine ve ısıl direncine sahiptir. [7-9].

Hegzagonal bor nitrür (h-BN) elektriksel yalıtkanlar arasında termal iletimi en yüksek olan malzemedir [10]. Bunun yanında polimer dolgusu olarak kullanıldığında çoğu dolgu maddelerine göre aşındırıcılığı düşüktür. Bunun sebebi h-BN doğal bir kaydırıcı ajandır. Hegzagonal bor nitrürün renginin beyaz olması kullanıldığı polimerlerde renklendirme kolaylığı sağladığı için karbona göre daha kullanılabilir. Tüm bu avantajları sayesinde otomotiv endüstrisi, LED ve sensor uygulamaları gibi çok farklı alanlarda polimer katkı maddesi olarak kullanılma oranı her geçen gün artmaktadır [11-12].

Literatürde h-BN'nin mekanik özellikler ile ilgili çalışma çok azdır. hBN parçacıklarının polimer kompozitler içerisindeki mekanik özelliklerini raporlayan bir çalışma Özkoç ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [13]. Yüzey modifikasyonuna yer verilmeyen bu çalışmada bazı numunelerde aglomerasyon problemleri gözlemlenmiştir. Bu çalışmalarda rapor edildiği gibi ağırlıkça %50 oranında hBN kullanılan numunelerde ısı iletimi 15 kata kadar artmıştır. Mekanik özelliklere bakıldığında ise artan hBN oranı ile çekme gerilmesi ve gerinim değerleri düşmüştür. Oysa çekme modülüsü ve sertliği artmıştır. hBN kullanılan malzemelerde dielektrik değeri de %20 oranında artmıştır [13].

Bor nitrür; yağlayıcılığı, yüksek termal iletkenliği ve yalıtkanlığı nedeniyle çok fazla endüstriyel uygulamaya sahip olmasına rağmen farklı alanlarda kullanılan polimere hangi özellikleri kattığına dair literatürde çok az çalışma yer almaktadır. Bu nedenle BN'nin artı özelliklerinin yeni polimerler ile birleştirilerek literatürün genişlemesine ve yeni endüstriyel uygulamaların oluşmasına gerek duyulmaktadır.

Proton iletken membranların elektriksel olarak yalıtkan olması gerektiğinden BN uygun bir katkı maddesidir. Ayrıca yüksek proton iletkenliğine sahip olan ama yakıt pili uygulamalarında yüksek basınca dayanmadığı için ticarileşemeyen çok sayıda polimer

matrislerde vardır.BN'nin bu sistemlerde mekanik özellikleri iyileştirmesi beklenilmiştir.BN eklendiği polimerin nem çekme özelliğini azaltabilir ve bu neme bağlı proton iletimi sağlayan sistemler için bir dezavantaj olarak görülebilir. Fakat proton iletimi nemden bağımsız olan sistemler için hBN çok iyi bir katkı olabilir[14]. Borun yanma etkisini engellemesi yakıt pili uygulamaları için bir avantajdır ve ayrıca bor nitrür üzerindeki azot atomlarının proton iletiminde pozitif katkı yapması beklenmektedir. Aromatik polimerlerde yüksek Tg değerleri polimerin zincir hareketlerini kısıtlayarak proton iletimini azaltmaktadır. Yağlayıcı etkisi olan hBN'nin bu polimer sistemlerinde Tg'yi düşürerek ortam hareketliliğini moleküler düzeyde artırması düşünülmektedir.

Literatür özetlerinde belirtildiği gibi hBN'nin %3-10'luk kullanımlarda %250'ye varan oranlarda termal iletimi arttırdığı gözlemlenmiştir.hBN kullanılarak ısı iletimi daha da yükselen membranların kullanıldığı pillerde ısı dengesi kurmak kolaylaşacaktır. Ayrıca hBN'nin aşınma direncini 15 katına kadar arttırdığı gözlemlenmiştir. Özellikle yakıt pillerinde daimi bir akışa, madde geçişine ve aşınmaya maruz kalan membranların kullanım ömürleri artacaktır.Polimer-hBN kompozitlerinin bazı polimerlerle termal çalışmaları yapılmış ancak mekanik çalışmaları ender olarak yapılmıştır.Yapılan çalışmalarda da mekanik özellikleri, özellikle aşınma direncini yüksek şekilde arttırdığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada yakıt pilinde kullanılan proton iletken polimer matrislere hBN katılacak ve mevcut iletkenlik özelliklerine etkisinin yanında mekanik özellikleri de incelenecektir.Bu tezimde daha önce nemsiz ortamda yüksek proton iletkenliğe sahip olan farklı polimer matrislere hBN katılacaktır. Bu matrisler Polivinil fosforik asit, Polivinil alkol ve poli(2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit)asidik polimerler kullanılacaktır. BN'nin bu tip polimerlere etkisi daha önce hiç incelenmediğinden kimyasal etkileşimler, karışabilirlik ve morfolojik özellikler, termal özellikler, iletkenlik ve mekanik özellikler araştırılacaktır. Herhangi bir aglomerasyon sorunu olduğunda yüzey modifikasyonu yapılması hedeflenmektedir.

2.3 PROTON İLETKEN POLİMER MEMBRANLAR

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücrelerinde polimer membranın görevi protonu anot tarafından katot tarafına taşımaktır. Proton iletken membranları diğer membranlardan ayıran karakteristik özellik polimer yapılarının içinde proton iletkenliğini sağlayan iyonik grupların bulunmasıdır. Polimer elektrolit membranları yakıt hücrelerinde proton taşınması için gereken fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Polimer elektrolit membranların proton taşınmasını yapabilmesi için gereken özellikleri şunlardır:

- a) Yüksek proton iletkenliği
- b) Düşük elektron iletkenliği
- c) Düşük yakıt geçirgenliği
- d) Kimyasal kararlılık
- e) Yüksek mekanik kararlılık
- f) Isısal kararlılık
- g) Düşük su geçirgenliği
- h) Düşük maliyet

İstenilen bu özellikleri bir arada bulunduran membranlar sentezlemek henüz mümkün olmamıştır ama araştırmalar devam etmektedir. Bu nedenle polimer elektrolit membranlar genellikle polimer zincirinin yapısına ve proton verici molekülün cinsine göre şimdilik sınıflandırılmaktadır.

2.3.1 Perflorosülfonik asit polimer membranlar ve iletkenlik mekanizmaları

2.3.1.1 Perflorosülfonik asit polimer membranlar

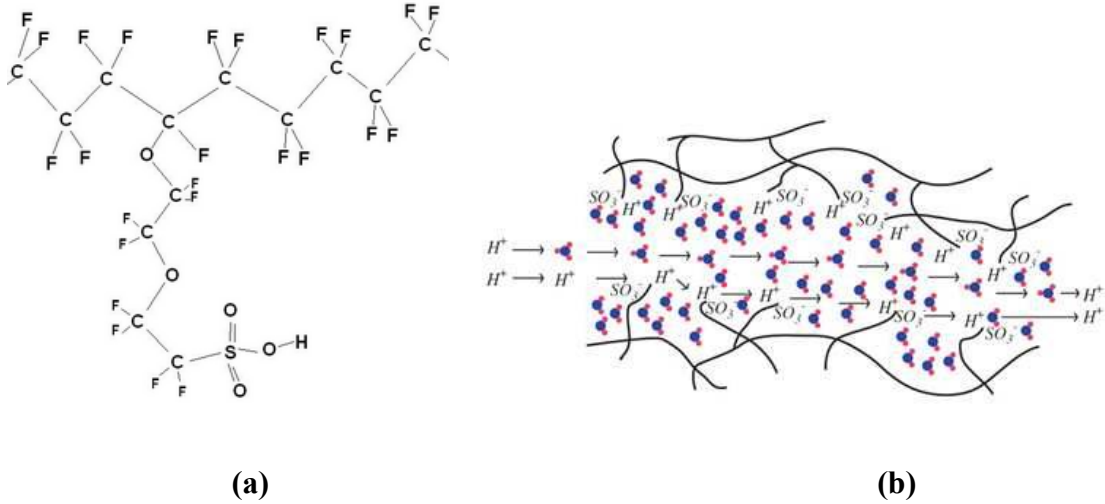
Proton geçirgen membran (PEM) yakıt hücresinin en önemli parçasıdır. PEM yakıt hücrelerinin anot bölümünden sağlanan hidrojen gazının oksitlenmesinden elde edilen protonları anottan katoda taşıyarak ve katotta oksijen ile birleştirerek, elektrokimyasal

reaksiyonu su ve enerji üreterek tamamlanmasını sağlarlar. Günümüze kadar iletkenliği nem içeriğine bağlı olan perflorosülfonik asit bazlı membranlar bu amaçla kullanılmışlardır. Ancak uzun süreli kullanımlarda, yakıt hücresi ortamında katalitik elektrotlarının CO zehirlenmesini önlemek ve verimi artırmak amacıyla, yüksek sıcaklık gerekmektedir ve bu sıcaklıklarda da nem kaybı nedeniyle iletkenliğin sabit olamaması, yakıt hücrelerinin veriminin düşmesine neden olmaktadır. Bunun yanında perflorosülfonik asit membranlarının (NAFYON) pahalı oluşu ve çevre ile uyumlu olamaması nedeniyle alternatif membranların geliştirilmesi, proton geçirgen membran yakıt hücrelerin geleceğini belirleyecek en önemli parametre olmuştur.

Perflorosülfonik asit bazlı membranların önemli özelliği yüksek mekanik ve ısıl kararlılığa sahip olmalarıdır. Bu membranların proton iletkenliği nem içeriğine bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda (>80 °C) içerdiği nem azaldığından dolayı proton iletkenliğinde aşırı bir düşüş gözlemlenmiştir. Perflorosülfonik asit bazlı polimer elektrolit membranların ticarileşmemesinin en büyük engeli yüksek maliyetidir.

Bu yapıya sahip en yaygın ticari ürün DuPont tarafından geliştirilen Nafion'dur (Şekil 2.3). Sülfonik asit grupları polimere hidrofilik özellik kazandırır ve bu yapı yüksek miktarda su emilimine olanak sağlar (bazı durumlarda %50'ye kadar). Membranlar suyla şişirilerek -SO₃H grupları hareketsiz -SO₃⁻ ve hareketli H⁺ iyonlarına ayrışır. H⁺ iyonları suyla birleşerek H₃O⁺ şeklinde membran boyunca hareket eder (Vehicle mekanizması) (Norby 2001). H⁺ iyonlarının ve dolayısıyla membranın proton iletkenliği su miktarına doğrudan bağlıdır. Sonuç olarak en uygun nemlendirme oranı yakıt hücresi çalışmasında önemli bir iştir.

Nemlendirme gereksinimi ve seçilen polimer malzemesinin yüksek sıcaklıklarda kararsız olması nedeniyle, yakıt hücresi çalışma sıcaklığı sınırlanmaktadır (80 °C). PFSA membranların proton iletkenliği su miktarı ve sıcaklıkla artar. Nafion'un 80 °C'de tamamen nemli ortamda (%100) iletkenliği 0,1 S/cm civarındadır [15].



Şekil 2.3 (a)Nafyonun yapısı (b)Nafyonun proton iletim mekanizması

2.3.1.2 İletkenlik Mekanizmaları

Moleküler seviyede proton iletkenliği, nemli polimerik matrisler için genel olarak iki prensip mekanizma ile açıklanır. Birincisi “proton hopping” (proton zıplaması) veya “Grotthus” mekanizması olarak bilinen mekanizma, ikincisi difüzyon mekanizması olan genelde suyun araç olarak kullanıldığı “Vehicle” mekanizmasıdır.

2.3.1.2.1 Vehicle Mekanizması

Bu mekanizmada su molekülü gibi küçük moleküllerle hidrojen bağı kuran protonlar, H_3O^+ gibi yine küçük olan molekülleri oluşturarak, bu molekülleri araç olarak kullanırlar. Yakıt hücresinde katotta reaksiyonu tamamlamak üzere gelen proton daha önceki küçük yapıyı sürüklediği için veya araç olarak kullandığı için bu şekilde protonun membran boyunca difüzyonuna “Vehicle mekanizması” denir.

2.3.1.2.2 Grotthus Mekanizması

Proton fazlalığında protonlar polar gruplardaki genel olarak daha elektronegatif olan atomun ortaklaşmamış iki elektronuna bağlanarak hidrojen bağı oluşturmaktadırlar. Böylece aynı atomun diğer bağları da gevşeyerek bağları uzar. Ve daha sonra bir sonraki yapıda bulunmakta olan ortaklaşmamış iki elektronla normal kovalent bağlardan daha zayıf olan ve daha uzun olan hidrojen bağı oluşturur. Protonu veren moleküldeki veya bazik gruptaki bağlar eski dipol momentini sağlamak üzere

tekrar kısalarak güçlenirler. Dolayısıyla proton fazlalığının nedeniyle olan proton geçişleri birçok çeşit bağ uzunluğunda bağların kombinasyonu, kırılma ve tekrar oluşma ile moleküller arası kaynaşmayı azaltır. Bu hidrojen bağı ağı boyunca protonların difüzyonuna Grotthus mekanizması denir. Grotthus mekanizmasında proton iletiminde protonlar zıplama hareketiyle ilerlediği gibi, moleküllerin dönme hareketleri yapması da ilerlemeye katkı sağlamaktadır [16]. Suda protonlar $H_3O_2^+$ (Zundel) iyonları ve $H_9O_4^+$ (Eigen) iyonları arasında hidrojen bağlarının kırılıp tekrar oluşması yolu ile Grotthus mekanizması üzerinden iletilmektedirler.

2.3.2 Asit Fonksiyonel Polimerler Membranlar

Nafyon ve nafyona benzer özellikler gösteren membranlar proton iletkenliği nem oranına bağlı olan proton iletken polimer elektrolitlerin, yüksek sıcaklıklarda nem oranını düşmesinden dolayı proton iletkenliği düşmektedir. Buna bağlı olarak membranın ömrünün azalması, düşük sıcaklıklarda katalitik elektrotların CO zehirlenmesi gibi dezavantajları vardır. Yüksek sıcaklıklarda, nemsiz, yüksek proton iletkenlik gösteren asit-baz kompleks yapıları polimer elektrolit membranlar araştırılmaya başlanılmıştır. Bu tür membranlara örnek olarak içerisinde fosforik asit veya sülfürik asit içeren polibenzimidazol verilebilir.

Bu komplekslerde hidrojen bağı yoluyla oluşan kuvvetli asit/polimer etkileşimi, sistemin homojen olmasına ve Bronsted asit-baz çiftinin üzerinden proton iletimin oluşmasına yol açar [17].

Bir diğer örnek sülfonlanmış poli(eter keton)'un imidazol, pirazol gibi amphoterik bileşikler ile karışımları gibi sülfonlanmış polimer karışımlarından oluşan kompozit membranlardır. İmidazol ve pirazol hem asit hem de baz gibi davranabildiğinden asidik gruptan bazik gruba proton transferi olmaktadır. Oluşan imidazolyum veya pirazolyum katyonu tekrar proton verebilir ve membranda su miktarına bağlı olmayan proton iletimi olmaktadır.

Asit ve baz yapıları arasındaki etkileşim, iyonik etkileşime ve hidrojen bağı köprüleri gibi özellikler sağlamaktadırlar. Böylece membranlara düşük su alımı, azalan yakıt geçişi, yüksek proton iletkenliği, iyi termal kararlılık ve yüksek mekanik esneklik ve sağlamlık sağlanır. Bu elde edilen iyonik etkileşimler ve hidrojen bağları membran

özelliklerini fazla azaltmadan membranın katkılanarak şişmesinde kontrol sağlarlar. Nafyona göre asit baz kompleks membranlarda iletkenlik nem üzerine değil polimerdeki birim monomer başına katkılanan asitin veya kopolimer oluşturulurken reaksiyona sokulan birim monomer veya blend oluşturulurken ki asidik polimerin mol oranına bağlıdır. Bununla birlikte iletkenlik sıcaklığa da bağlıdır.

Homopolimer poli(vinil fosforik asit) (PVFA), vinil fosforik asit monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenerek üretilen membranların proton iletkenliğinin yüksek olması, ısıl ve kimyasal kararlılığa sahip olmalarından dolayı, yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde uygulanabileceğini göstermektedir.

2.3.3 Azolik yapılar içeren polimer membranlar

Yapılmış olan araştırmalar sonucu polibenzimidazol, PBI-H₃PO₄ bazlı polimer elektrolit sistemleri ile ilgili bilgiler bulunmuştur ve bunlar diğer polimer asit sistemlerine göre sıcaklığa karşı daha kararlıdır [18]. Fosforik asit ile dop edilen PBI bazlı polimer elektrolit membranlar farklı yakıt hücrelerinde uygun aday olarak görüldü de, membranın H₂/O₂ yakıt hücrelerinde kullanım esnasında fosforik asit kaybı (dopant exclusion), sorunlar oluşturabilmektedir. Bu nedenle PBI bazlı sistemlerdeki ileri optimizasyon çalışmaları halen devam etmektedir. Yapılan bir çalışmada poli(1-vinil-1,2,4-triazol) polimerinin fosforik asit ile dop edilmiştir [19]. Fosforik asit dop edilmiş polimer elektrolit sistemler için iki farklı proton iletkenlik mekanizması söz konusudur. Fosfat iyonları H₄PO₄⁺ ve H₂PO₄⁻ proton iletkenliği yapısal difüzyonla sağlarlar (Grotthus Mekanizması). İkinci mekanizma ise "Vehicle" olarak belirtilebilir. Fakat fosforik asit içerikli çalışmalarda yapısal difüzyon daha etkin olarak gözlenmektedir. Bu çalışmada proton difüzyonu HPO₄²⁻ ve H₂PO₄⁻ anyonları arasında gerçekleşmektedir. Bu sistemde proton geçişi imidazol sistemlerindeki protonlanmış heterosiklik yapıdan protonlanmamış heterosiklik yapıya geçişi gibi bir N-H den serbest azota geçiş şeklinde olmaktadır. Ayrıca, protonun bir N-H den bir fosfat iyonuna geçişi de iletkenliğe pozitif katkı sağlamaktadır.

Polimer-heterosiklik hibrit yapılarda, triazol'un hem ısıl hem de elektrokimyasal olarak daha kararlı olmaları nedeniyle çalışmalar bu yönde ilerlemiştir. Nemsiz PSSA-Triazol sistemlerinin iletkenliği 90-150 °C Aralığında 10-2 S/cm olarak ölçülmüştür. Nemsiz ortamda proton iletkenlik sağlayabilen membranlara diğer bir yaklaşım ise;

dışarıdan herhangi bir dopant eklemeyen, malzemelerin içsel (intrinsic) proton iletkenliğinin sağlanmasıdır. Bu amaçla proton verebilen (proton donor) ve alabilen (proton acceptor) monomerler kopolimerleştirilerek ana zincir üzerine immobilize edilmektedir.

Ayrıca bu membranlar Nafion'dan daha ucuzdur. Nafion membranlar, direkt metanol geçirgenlikleri için uygun değildir. Sebabi Nafion'un metanol geçirgenliği yüksek olmasıdır. Bu membranların 100 °C'nin üstündeki iyi performansları sayesinde direkt metanol yakıt hücreleri için uygundur.

2.3.4 Nanokompozit yapı polimer membranlar

Nafion ve bazı polimer iletken membranlara, SiO₂ ve TiO₂ gibi higroskopik oksitler eklenerek elde edilen membranlardır. Watanabe araştırma grubu su tutabilen ve düşük nemde iyi yakıt hücresi performansı gösterebilen Nafion/SiO₂ (veya TiO₂) kompozit membranları üretmişlerdir. Ancak 100 °C üzeri performans testleri ilk çalışmalarında gerçekleştirmediler [20].

Nanokompozit yapı olarak hazırlanan membranları daha sonra nemli ortamda ve yüksek sıcaklıklarda da test edildi. Kompozit membranların daha göre daha iyi su kapasitesine ve aynı seviyede proton iletkenliğine sahip olduğu görüldü [21]. Nafion/TiO₂ kompozit membran kullanılarak 110 °C ve tamamen nemli ortamda yapılan bir çalışmada PEMYH'nin normal çalışma sıcaklığındaki performansından daha iyi sonuç elde edildi [22].

İnorganik oksit nanokompozitleri so-jel prosesi ile hazırlanmış ve inorganik bileşik iyonomer (polimer membran) içerisinde tamamen dağıtılmıştır [23]. Bu yöntemde ilk olarak iyonomer membran, su/alkol karışımından şişirilir. Sonra başlatıcı içeren alkol çözeltisi eklenir. Bu ekleme sürecince başlatıcı hidroliz olarak, iyonomer membranın iyon kümelerindeki sülfonik asit gruplarını katalizler. Örnek olarak;

İyonomer: Nafyon, başlatıcı: tetraetoksisilan, inorganik ağ yapısı: SiO₂/OH

İyonomer: Nafyon, başlatıcı: Zr(OBu)₄, inorganik ağ yapısı: ZrO₂/OH [24].

Bu kompozit membranlarda karşılaşılan problem, so-jel prosesinin membran üzerinde meydana gelmesi ve kompozit membrandaki inorganik içeriğin membran üzerinde geniş bir aralıkta yayılmasıdır. Son yıllarda, Nanokompozit yapıları polimer membranlar üzerine yapılan çalışmalar daha üstün özelliklere sahip yeni malzemeler hazırlamak ve daha kısa sürede, yüksek verimle nanokompozitleri elde etmek üzere iki temele ayrılabilir [25].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

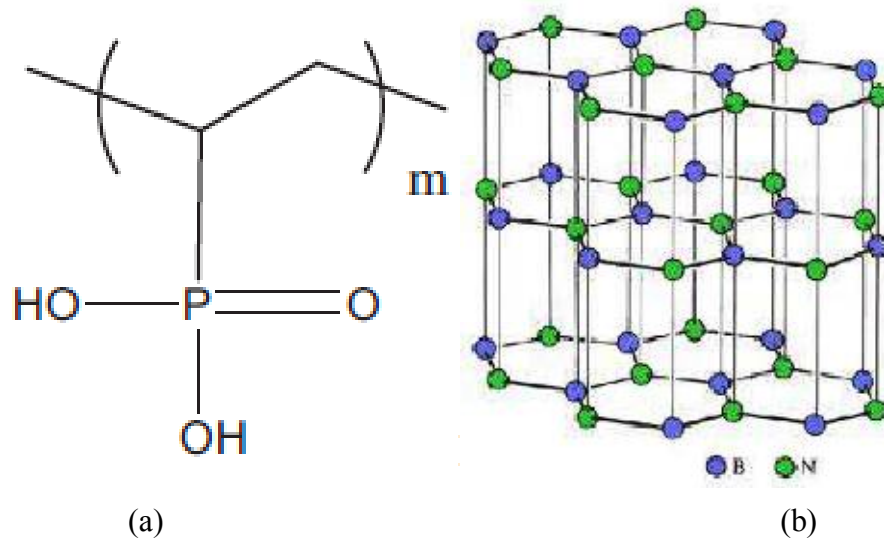
3.1 POLİVİNİL FOSFONİK ASİT (PVFA) / HEGZAGONAL BOR NİTRÜR (hBN) SENTEZİ

3.1.1 Kimyasallar

Vinil fosfonik asit (>97%, Aldrich), α - α' Azodiisobutyramidine dihidroklorid (>98%, Merck), Hegzagonal bor nitür (hBN) bu çalışmada kullanılan kimyasallardır.

3.1.2 Sentez

Polivinil fosfonik asit polimeri, vinil fosfonik asit monomerinin içerisinde AIBN başlatıcısının %1 mol oranında ekleyerek serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle üretildi. Reaksiyon azot gazı altında 60°C'de 1 gün boyunca karıştırılarak gerçekleştirildi. Proton iletken bir kompozit membran olan polivinil fosfonik asit belirli bir miktar suda çözülür ve içine hegzagonal bor nitür eklenmesiyle oluşturuldu. PVFA-XhBN kütlece ağırlık oranı ise (X= % 3, 5, 10, 15)'dir. Karışım 50 °C'de önce sonikasyon ile sonra da 8 saat daha manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım teflonpetri kabına alınarak membran oluşması için içindeki çözücü yavaş yavaş uzaklaştırıldı. Tamamen çözücü uzaklaştırıldıktan sonra membran 75°C' de 200 mm/Hg vakum altında vakumlandı ve homojen membranlar elde edildi.



Şekil 3.1 (a) Polivinil fosfonik asit sentezi (b) Hegzagonal bor nitrür.

Tablo.1 PVPA-xhBN membranlardaki polimerin, PVPA ve hBN' nin gram miktarları.

NUMUNE	m PVPA(gr)	m hBN(gr)
PVPA-3hBN	0.50	0.015
PVPA-5hBN	0.50	0.025
PVPA -10hBN	0.50	0.050
PVPA -15hBN	0.50	0.075

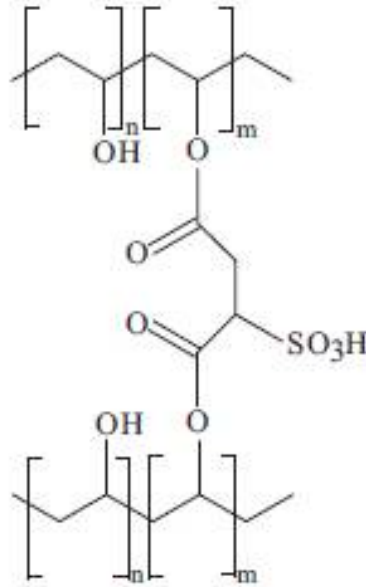
3.2 POLİ VİNİL ALKOL (PVA)/SÜLFO SÜKSİNİK ASİT(SSA)/HEGZAGONAL BOR NİTRÜR (hBN) SENTEZİ

3.3.1 Kimyasallar

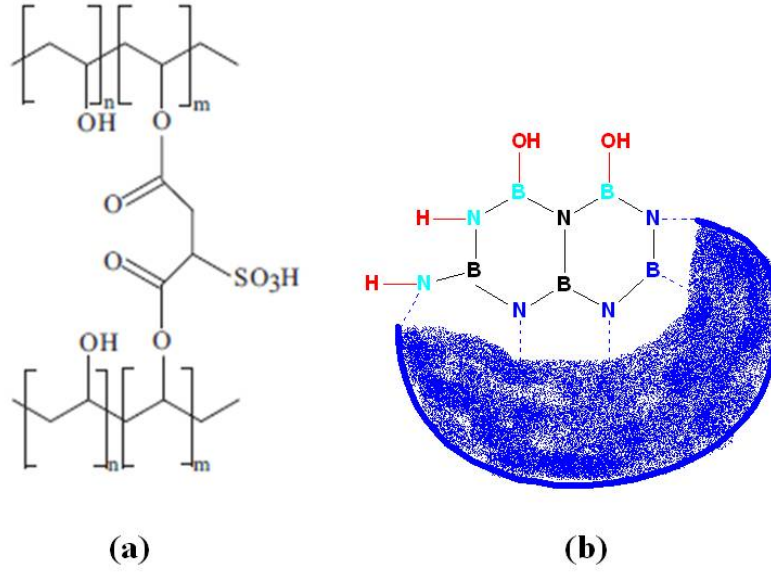
Poli (vinil alkol) (PVA) (Mw: 72,000, Merck), Sülfö süksinik asit (SSA) (%70'lik sulu çözeltisi) (Merck), DMSO (Merck),Hegzagonal bor nitrür (hBN) bu çalışmada kullanılan kimyasallardır.

3.3.2 Sentez

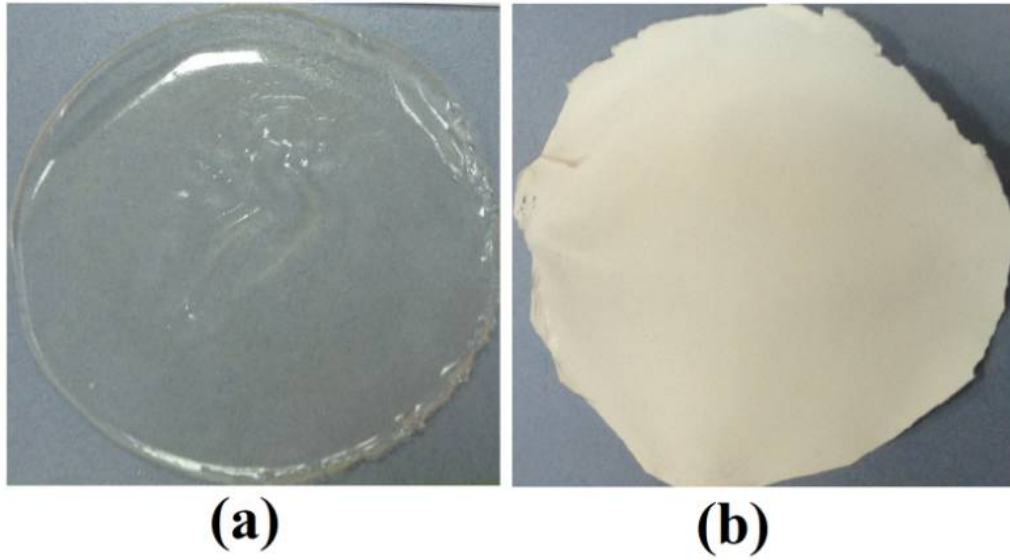
Poli (vinil alkol) (PVA) hazır alınıp kullanıldı. PVA DMSO içinde iyice çözdürüldükten sonra üzerine 0,4 mol oranında Sülfö süksinik asit (SSA) eklenir ve 80 °C'de karıştırıcıda 24 saat bekletildi. Hazırlanmış olan çözeltiye kütlece (% 3,5,10,15) oranından hegzagonal bor nitrür eklenir ve 2 saat karıştırıcıda bekletilir. Homojen olan çözelti teflon tavalara dökülür ve çeker ocakta 2 gün kurutulmaya bırakılır. Daha sonra tamamen çözücüsü uzaklaştırılmış olan membranları 45°C' de 200 mm/Hg vakum altında vakumlandı ve homojen membranlar elde edildi.



Şekil 3.2 Polivinil alkol/ Sülfö süksinik asit sentezi.



Şekil 3.3 (a) PVA-SSA (b) hBN nanoparçacık, moleküler yapıları.



Şekil 3.4 (a) PVA-SSA (b) PVA-SSA-5hBN

Tablo.2 PVA-SSA-xhBN membranlardaki, PVA, SSA ve hBN' nin gram miktarları.

NUMUNE	M _{PVA} (gr)	M _{SSA} (gr)	M _{PVA-SSA} (gr)	m _{hBN} (gr)
PVA-SSA	2	3.56	5.56	0
PVA-SSA -3hBN	2	3.56	5.56	0.075
PVA-SSA -5hBN	2	3.56	5.56	0.125
PVA-SSA -10hBN	2	3.56	5.56	0.25
PVA-SSA -15hBN	2	3.56	5.56	0.375

3.3 POLİ(2-AKRİLAMİD-2-METİL-1-PROPAN SÜLFONİK ASİT)(PAMPS)/ NİTROLİTRİ (NMPA)/ HEGZAGONAL (hBN)SENTEZİ

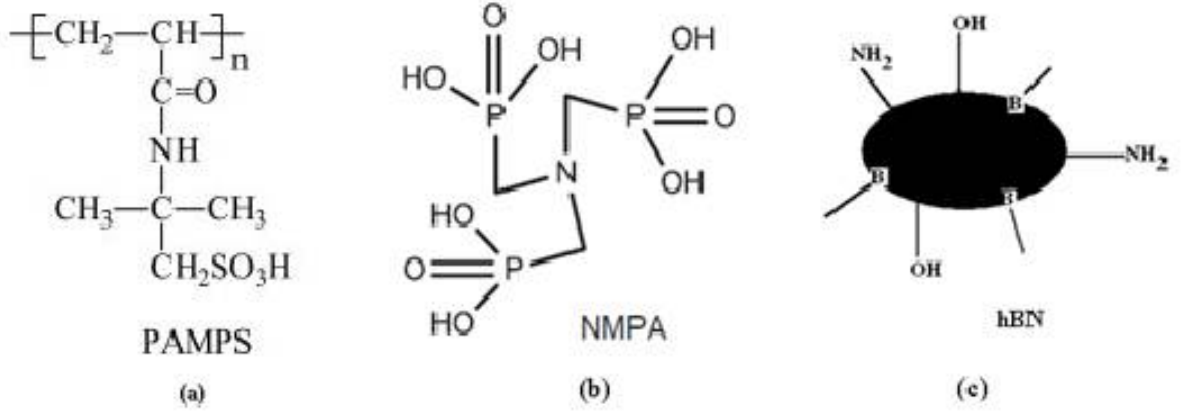
3.3.1 Kimyasallar

2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) (Aldrich), Dioksan (Merck), Potasyum peroksodisülfat (Aldrich), Hegzagonal bor nitür (hBN) bu çalışmada kullanılan kimyasallardır.

3.3.2 Sentez

2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) monomerinden 5 gram alınır ve önceden hazırlanmış 20 ml dioksan-saf su (2:1 oranında) karışımında çözülür. Sonra elde edilen çözeltiye başlatıcı olarak potasyum peroksodisülfat (%1 oranında) eklenir ve 70 °C'de azot gazı altında 36 saat karıştırılır. Sentezlenen PAMPS polimeri saflaştırma ve kurutma işlemleri için öncelikle çözeltimizi 20 ml etanole dökeriz ve kristallendirilmiş oluruz. Daha sonra oluşan jelimsi çözelti kısmı etanolden ayrılır ve çözelti 50 °C'de vakum altında 1 gün bekletilir. Kuruyan jelimsi çözelti kaparmış katı bir malzemeye dönüştü. Elde edilen PAMPS polimerinden 1 gram alınır ve 10 ml suda çözülür. Üzerine molce (1:1) oranında nitroltri(metil-fosforik asit) NMPA eklenir. Oluşan karışım 50 °C'de 10 dakika karıştırılır. Son olarak çözeltiye kütlece (% 3,5,10,15) oranından hegzagonal bor nitür eklenir ve 2 saat karıştırıcıda bekletilir. Daha sonra 1 saat sonikasyonda karıştırılır. Homojen olan çözelti teflon tavalara dökülür ve çeker ocakta 2 gün kurutulmaya bırakılır.

Daha sonra tamamen çözücüsü uzaklaştırılmış olan membranları 45°C’ de 200 mm/Hg vakum altında vakumlandı ve homojen membranlar elde edildi.



Şekil 3.5 (a) Poli (2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) ve (b) Nitritri (metil-fosforik asit) NMPA (c) Hegzagonal bor nitrür (hBN)



Şekil 3.6 (a) Poli (2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) (b) PAMPS-NMPA-hBN

Tablo.3 PAMPS-NMPA-xhBN membranlardaki, PAMPS, NMPA ve hBN' nin gram miktarları.

NUMUNE	$M_{\text{PAMPS}}(\text{gr})$	$M_{\text{NMPA}}(\text{gr})$	$M_{\text{PAMPS-NMPA}}(\text{gr})$	$M_{\text{hBN}}(\text{gr})$
PAMPS-NMPA	1	1.435	2.435	0
PAMPS-NMPA -3hBN	1	1.435	2.435	0.073
PAMPS-NMPA -5hBN	1	1.435	2.435	0.121
PAMPS-NMPA -10hBN	1	1.435	2.435	0.243
PAMPS-NMPA -15hBN	1	1.435	2.435	0.365

BÖLÜM 4

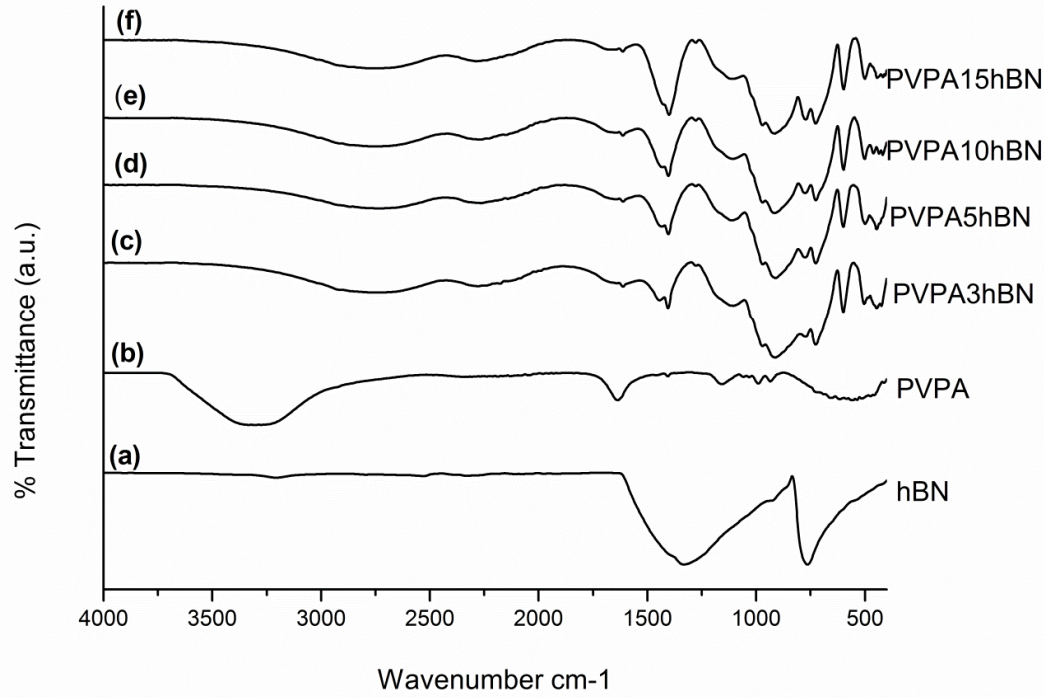
SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1 POLİVİNİL FOSFONİK ASİT (PVFA)/ HEGZAGONAL BOR NİTRÜR (hBN) KOMPOZİT MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

4.1.1 FT-IR ANALİZİ

1150 ve 950 cm^{-1} PVFA'nın P-OH grubunun kuvvetli asimetric gerilim titreşim pikleri görülmektedir. 1146 cm^{-1} de tepe noktasının, P = O gerilmesine karşılık gelmektedir. Ayrıca, fosfonik asit birimleri 1700-1590 cm^{-1} de orta yoğunlukta ve 2850-2750 cm^{-1} ile geniş bantları görülmektedir.

hBN sırasıyla B-N gerilme 1341 cm^{-1} ve 770 cm^{-1} bükülmenin görüldüğü iki önemli gruba sahiptir. 1335 cm^{-1} ve 760 cm^{-1} geçirgenlik bandı dolayında iki kuvvetli karakteristik pik tespit edilmiştir. 1335 cm^{-1} dolayındaki pik sp^2 bağlarından ve 760 cm^{-1} dolayındaki pik ise B-N-B bağlarındaki titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlarla literatürde tespit edilen 1380 cm^{-1} ve 814 cm^{-1} , deki dalga aralığına oldukça yakın değerler tespit edildiğinden sonuçlara uyum sağlanmıştır. Kompozit membran olarak 1370 cm^{-1} ve 770 cm^{-1} hBN oranı etrafında tepe yoğunluğu beklendiği gibi artar [26-29].

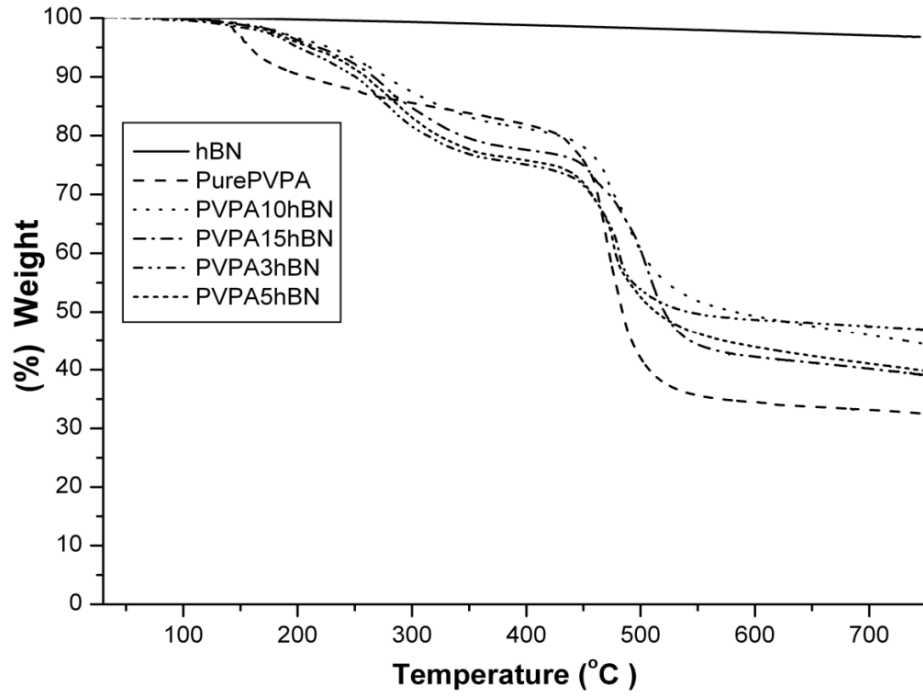


Şekil.4.1 PVFA, hBN, PVFA-xhBN (x= %3, 5, 10, 15) membranların FT-IR spektrumları.

4.1.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

PEMFC uygulamalarında, yüksek sıcaklıkta sabit proton iletkenliğini koruyabilen polimer elektrolit membranlar gerekmektedir. PVFA-hBN membranların ısıl özellik çalışmaları, TGA ve DSC ile yapılmıştır. Şekil'de PVFA-hBN membranının TGA grafiği gösterilmektedir.

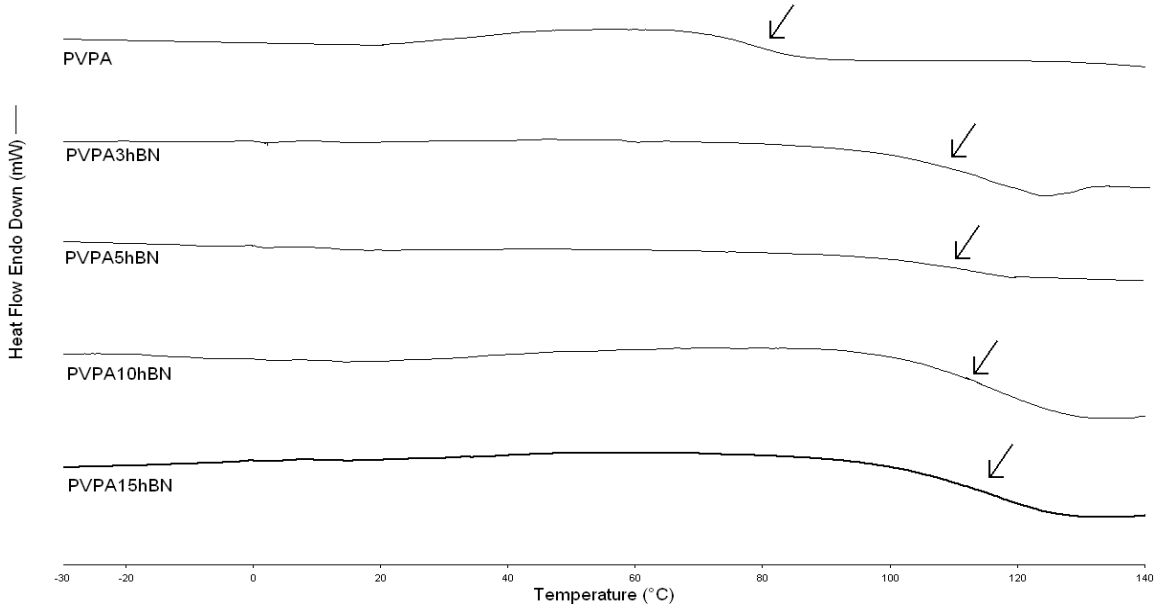
PVFA normal koşullarda termal kararlılığı vardır. PVFA 150 °C kadar kararlıdır [30]. PVFA-hBN 200°C'ye kadar numunelerde önemli bir ağırlık kaybı olmamıştır. PVFA-hBN kompozitler en az 200°C sıcaklığa kadar kararlı olduğu söylenebilir ve beklendiği gibi ayrışma sıcaklığı hBN içeriği ile artırmıştır. Sonra 250 °C'de blendlerde bozunmalar meydana gelmiştir. Polimer ana zincirin termal ayrışma sıcaklığı ise 450 °C nin üzerinde ve dikkate değer bir kilo kaybı olmuştur.



Şekil 4.2 PVFA, hBN ve PVFA-xhBN (X= %3, 5, 10, 15) numunelerinin TGA eğrileri.

4.1.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

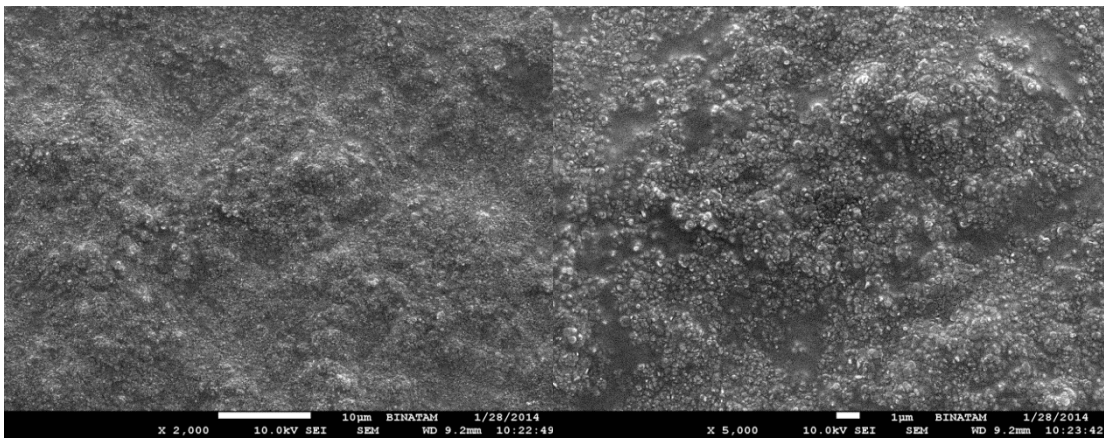
PVFA-xhBN polimer membranın ısıl özellikleri DSC ile belirlendi. PVFA -23 °C etrafında cam bir geçiş sergiliyor [31]. PVFA-XhBN (X = % 3, 5, 10, 15) karışımlarının camsı geçiş sıcaklığı (T_g) sırasıyla 111, 115, 117 ve 118 °C sıcaklıkları görülmüştür. Tek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmalarıyla, numunelerin homojen oldukları anlaşılmıştır. Bütün numunelerin yüksek T_g değerlerine sahip olması, iyonik etkileşim sonucu polimer zincirlerinin segmental hareketliliğinin kısıtlandığına işaret etmektedir. Membran karışımlarındaki hBN oranlarının artmasıyla T_g değerleride artmaktadır.



Şekil 4.3 PVFA ve PVFA-xhBN ($x = \%3, 5, 10, 15$) numunelerinin DSC eğrileri.

4.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

PVFA-xhBN karışım membranların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Fosfonik asit ile hBN grupları arasındaki kuvvetli etkileşimlerden dolayı faz ayrımı gözlenmemektedir. Böylece homojen ve saydam filmler elde edilmiştir.



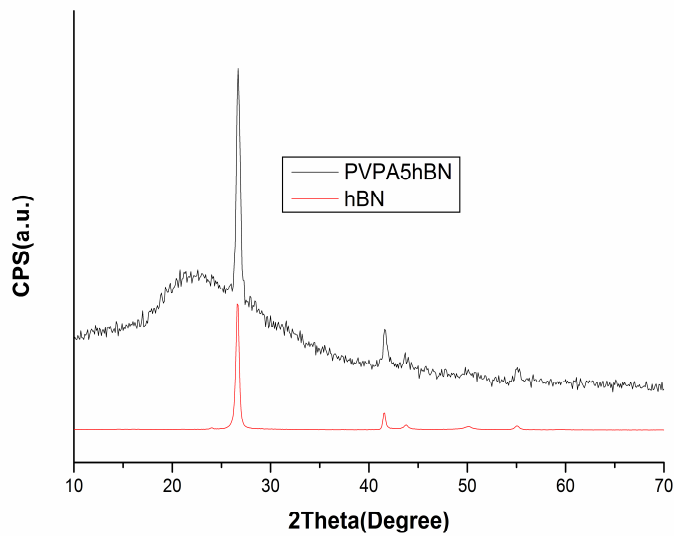
Şekil 4.4 PVFA-5hBN membranları SEM görüntüleri.

4.1.5 XRD (X-Işınları Difraktometresi)

hBN, PVFA-5hBN elektron mikroskobu ile tarama yapılarak bu görüntüler elde edildi. Görüntülerde görüldüğü gibi membranlar homojendir ve hBN muntazam şekilde karışımın içinde dağılmış ve tek bir faz oluşmuştur. Mikrometre ve nanometre seviyelerinde kümelenme veya faz ayrılması bulunmamaktadır.

Kompozit çalışmalarda XRD analizinde genellikle farklı kristal özelliği ile ikili malzemenin karıştırıldıktan sonra herhangi bir faz değişimi veya kristallik farkı varlığını araştırmak için gerçekleştirilir.

Bu çalışmada, saf polimer ve kompozit polimerlerin X-ışını kırınım deseni kristal yapısını destekleyen karakteristik özellikleri göstermiştir. Şekil saf hBN, PVFA-5hBN XRD sonucunu gösterir. Bu çalışmada saf polimerlerde PVFA amorf polimerler olduğundan pik görülmez. hBN için (002) düzleminde 27° , (100) düzlemi boyunca 42° , (101) düzleminde 43° ve (004) düzleminde 53° olmak üzere dört karakteristik nokta vardır. X-ray sonuçlarına göre herhangi bir faz değişimi veya kristallik farkı gözlenmemektedir. Kompozitin X-ışını kırınım desenindeki tepe hBN kristalin yapısına bağlıdır. Artan ağırlık oranına göre bileşikte hBN karakteristiği artar.



Şekil 4.5 hBN, PVFA ve PVFA -5hBN XRD görüntüsü.

4.1.6 Proton İletkenlik Ölçümleri

Numunelerin frekansa bağlı proton iletkenlikleri, AA (alternatif akım) empedans metoduyla 0.1 Hz ve 3 MHz aralığında, değişen sıcaklıklarda ve kuru azot akışında ölçülmüştür. AA iletkenlikleri ($\sigma_{aa}(\omega)$) eşitlik (4.3.6) kullanılarak ölçülmüştür:

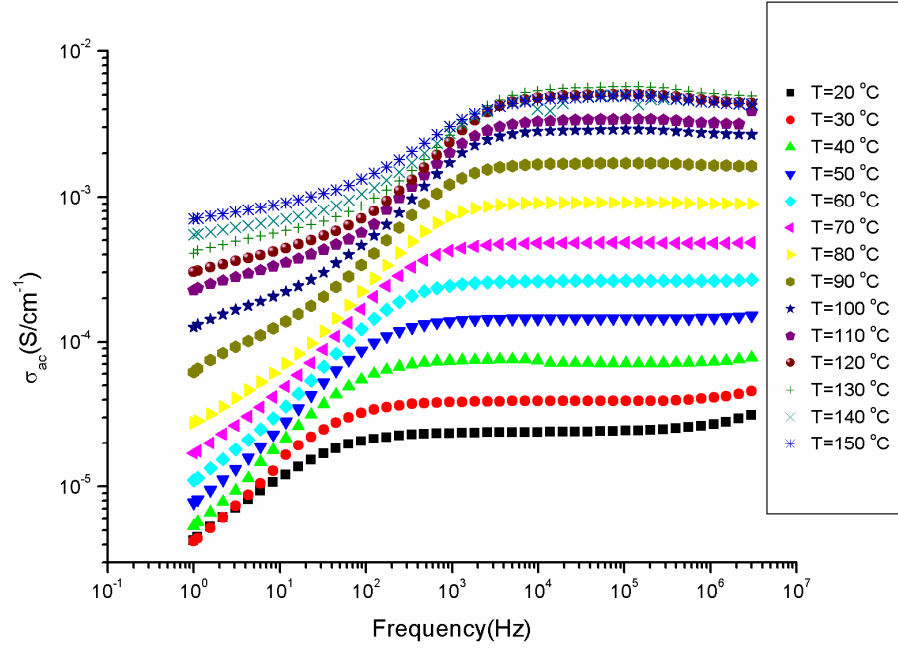
$$\sigma'(\omega) = \sigma_{aa}(\omega) = \epsilon''(\omega) \omega \epsilon_0 \quad (4.3.6)$$

$\sigma'(\omega)$ iletkenliğin real kısmıdır, $\omega = 2\pi f$ açısal frekanstır (f: frekans), ϵ_0 vakum dielektrik sabiti ($\epsilon_0 = 8.852 \times 10^{-14}$ F/cm) ve ϵ'' kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmıdır (ω^*). Ölçümlerden önce numuneler vakum altında 60 °C' de kurutulmuştur.

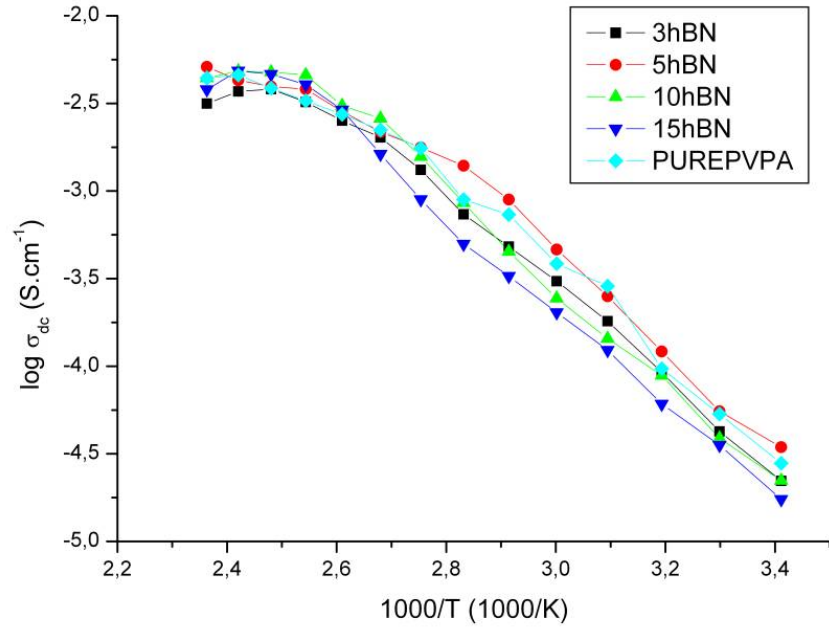
Literatürde rapor edildiği gibi, proton iletken polimer elektrolitler, protonik defektlerin oluşmasını kolaylaştırmakta ve son derece hareketli proton verici ve alıcı fonksiyonları sağlamaktadır. PVFA'nın alisiklik grubundaki protonlu ve protosuz fosfonik asit grubu, proton transfer reaksiyonlarında proton vericisi ve alıcısı olarak rol oynamıştır. Böylelikle PVFA'nın fosfonik asit grubu 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. Nemsiz polimer elektrotlar arasında optimum kompozisyon PVFA-15hBN'dir. Numunelerdeki hBN miktarı proton iletkenliğinde genel olarak etkin rol oynamıştır. Eklenen nano malzemelerden dolayı iletkenlikteki büyük düşüşler görülmemiştir.

Tablo 4.1 PVFA, PVFA-xhBN (x=%3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının yüksek proton iletkenlikleri.

NUMUNE	SICAKLIK (°C)	İLETKENLİK(S/cm)
PVFA	150	0.0190
PVFA-3hBN	150	0.0042
PVFA-5hBN	150	0.0047
PVFA-10hBN	150	0.0049
PVFA-15hBN	150	0.0052



Şekil.4.6 Değişik sıcaklıklarda log frekans (Hz) karşı PVFA-10hBN AC iletkenlik grafiği.



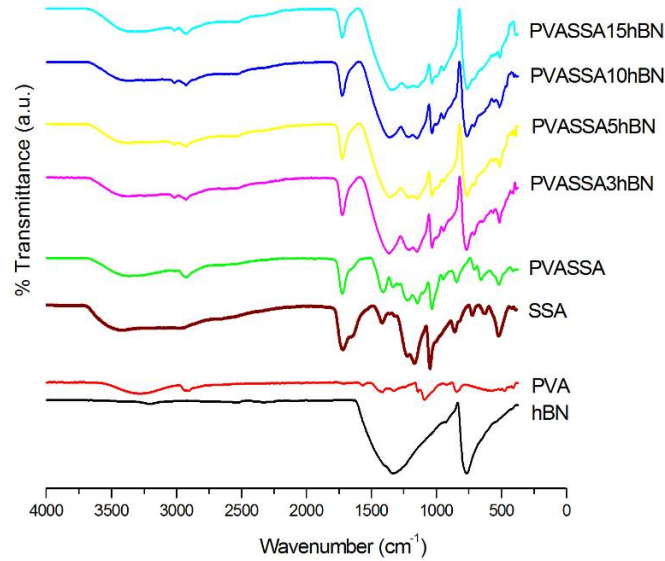
Şekil 4.7 PVFA ve PVFA-xhBN (x=% 3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının sıcaklığa bağlı DC iletkenlik grafiği.

4.2 POLİ VİNİL ALKOL (PVA)/SÜLFO SÜKSİNİL ASİT(SSA)/HEGZAGONAL BOR NİTRÜR (hBN) KOMPOZİT MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

4.2.1 FT-IR Spektroskopi Analizi

1735 cm^{-1} de PVA-SSA'nın ester bağı (-CO-O-) bulunmaktadır [32]. 1240 cm^{-1} de tepe noktasında ester grubunun C=O bükülme piki görülmektedir ve 920 cm^{-1} de SSA'nın dış düzlemdeki karboksilik grubundaki -OH'ın hareket piki görülmüştür. Bu spektral değişiklikler PVA'nın hidroksil grupları ile SSA'nın karboksilik grupları arasında çapraz bağlama reaksiyonunun olduğunu kanıtlar.

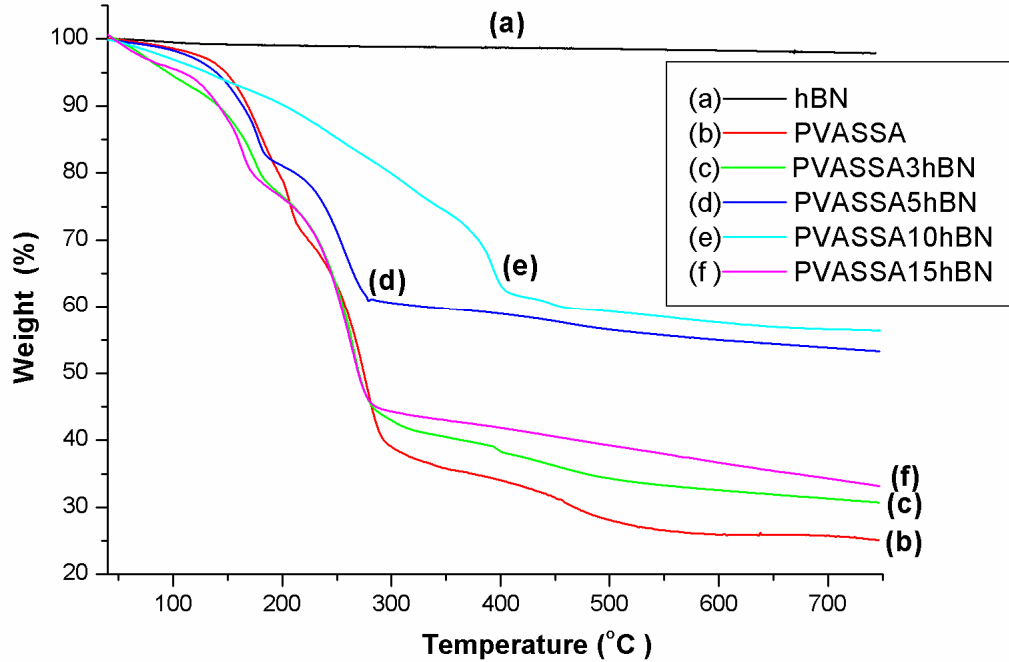
hBN sırasıyla B-N gerilme 1341 cm^{-1} ve 770 cm^{-1} bükülmenin görüldüğü iki önemli gruba sahiptir. 1335 cm^{-1} ve 760 cm^{-1} geçirgenlik bandı dolayında iki kuvvetli karakteristik pik tespit edilmiştir. 1335 cm^{-1} dolayındaki pik sp^2 bağlarından ve 760 cm^{-1} dolayındaki pik ise B-N-B bağlarındaki titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlarla literatürde tespit edilen 1380 cm^{-1} ve 814 cm^{-1} deki dalga aralığına oldukça yakın değerler tespit edildiğinden sonuçlara uyum sağlanmıştır. Kompozit membran olarak 1370 cm^{-1} ve 770 cm^{-1} hBN oranı etrafında tepe yoğunluğu beklendiği gibi artar [26-29].



Şekil 4.8 PVA, PVA-SAA, hBN, PVA-SSA-xhBN (x= %3, 5, 10, 15) membranların FT-IR spektrumları.

4.2.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Değişen hBN içeriğine göre PVA-SSA-hBN membranların termal bozunma davranışları izah edildi. 150-290 ° C ve 290-460 ° C'de iki farklı ağırlık kayıpları görülmektedir. 460 ° C' de polimer ana zincirinde meydana gelen bozulma görülmektedir. Birinci ve ikinci aşamada geçici kilo kaybı bütün filmin son ayrışımından önce çapraz bağlanma ve omurganın bölme sırasında oluşan asetal bağların kopmasından kaynaklanmaktadır. Saf PVA-SSA membranlarının ilk ağırlık kayıpları (250–400°C) Sülfü süksinik asit grubundan kaynaklanmaktadır. İkinci ağırlık kaybı noktasında (yaklaşık 290 °C) ise çapraz bağların bozunmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca PVA' ya çapraz bağlanmış olan SSA, PVA-SSA membran termal stabilitesi geliştirilmiş ve aynı zamanda bu çalışma, bu zarların mekanik mukavemet ve fonksiyonel özelliklerinin 200° C' ye kadar kararlı olduğu ortaya koymuştur [33].

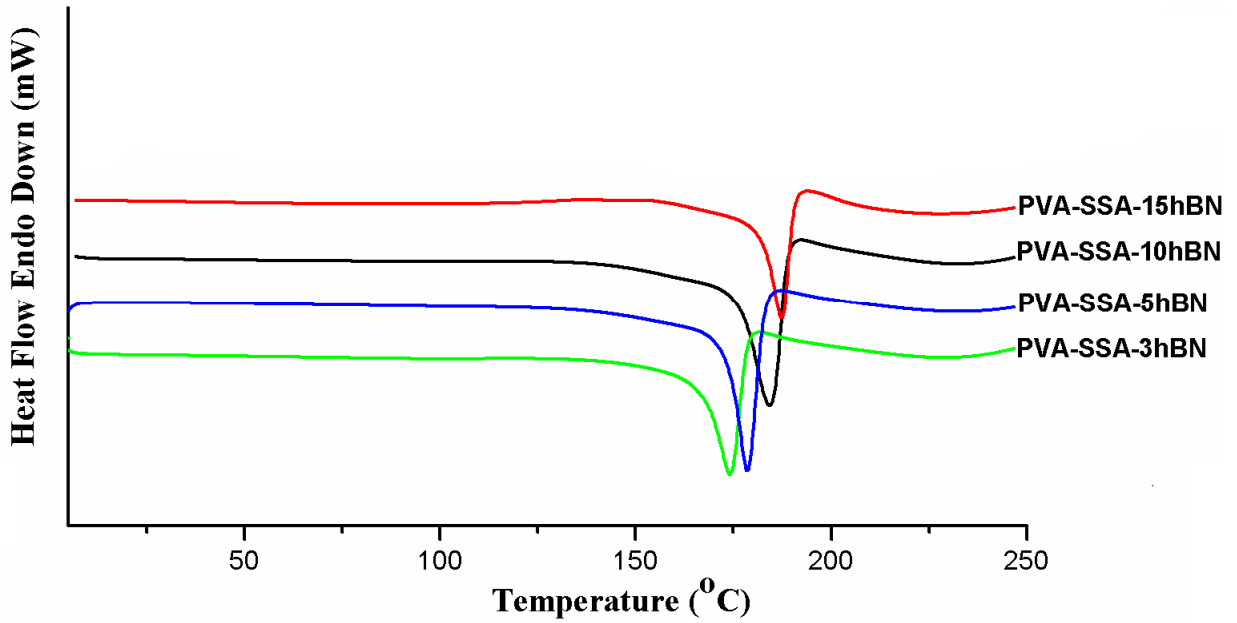


Şekil 4.9 PVA-SSA, hBN ve PVA-SSA-xhBN (X= %3, 5, 10, 15) numunelerinin TGA eğrileri.

4.2.3 Diferansiyel Taramalı Kalorime (DSC)

PVA-SSA-xhBN ($x = \% 3, 5, 10, 15$) polimer membranın ısıl özellikleri DSC ile belirlendi. DSC ölçümleri, bir ısıtma-soğutma-ısıtma çevrimi ile yürütülen, H-C-H prosedürü olarak adlandırılır.

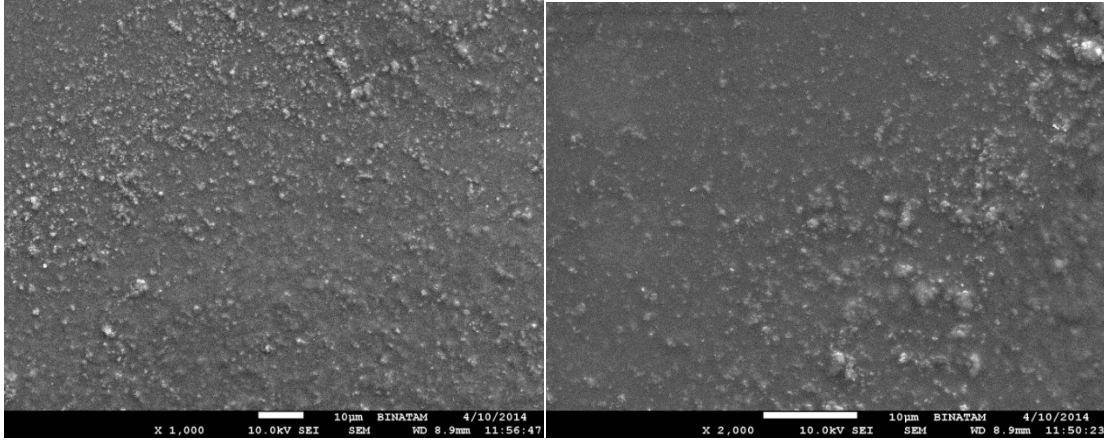
PVA-SSA' nın camı geçiş sıcaklığı (T_g) literatürde yaklaşık olarak $85\text{ }^\circ\text{C}$ ' de görülmektedir [34]. DSC sonuçlarında görüldüğü gibi hBN eklenmesinin sonucu kompozitlerde T_g görülmemektedir. Çünkü PVA ile SSA arasında oluşan (ve FT-IR ile ispatlanan) çapraz bağlanmalardan dolayı T_g görülmemiştir. Çapraz bağlama reaksiyonu esas olarak PVA hidroksil grubu ile SSA karboksilik asit grupları arasında ve yeni kovalent bağlar oluşturularak meydana gelir.



Şekil 4.10 PVA-SSA-xhBN ($x = \%3, 5, 10, 15$) numunelerinin DSC eğrileri.

4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

PVA-SSA-xhBN karışım membranların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Sülfonik asit ile hBN grupları arasındaki kuvvetli etkileşimlerden dolayı faz ayrımı gözlenmemektedir. Böylece homojen ve saydam filmler elde edilmiştir.



Şekil 4.11 PVA-SSA-5hBN membranlarının SEM görüntüleri.

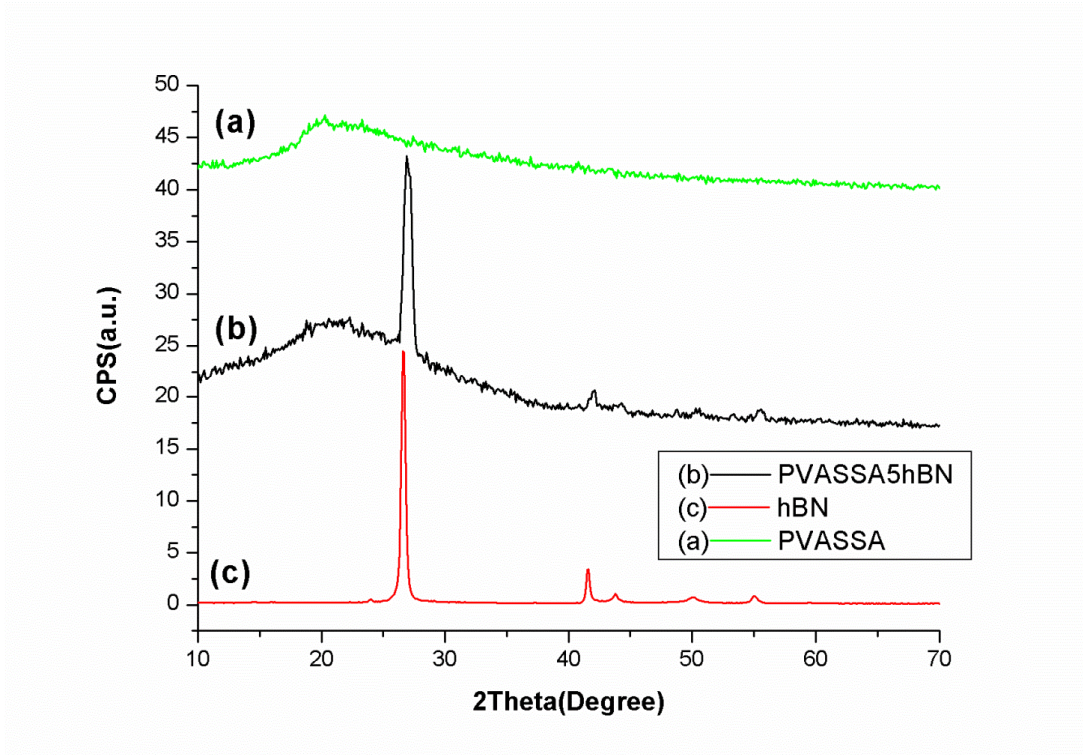
4.2.5 XRD (X-Işınları Difraktometresi)

hBN, PVA-SSA-5hBN elektron mikroskobu ile tarama yapılarak bu görüntüler elde edildi. Görüntülerde görüldüğü gibi membranlar homojendir ve hBN muntazam şekilde PVA-SSA karışımının içinde dağılmış ve tek bir faz oluşmuştur. Mikrometre ve nanometre seviyelerinde kümelenme veya faz ayrılması bulunmamaktadır.

Kompozit çalışmalarda XRD analizinde genellikle farklı kristal özelliği ile ikili malzemenin karıştırıldıktan sonra herhangi bir faz değişimi veya kristallik farkı varlığını araştırmak için gerçekleştirilir.

Bu çalışmada, saf polimer ve kompozit polimerlerin X-ışını kırınım deseni kristal yapısını destekleyen karakteristik özellikleri göstermiştir. Şekil saf hBN, PVA-SSA-5hBN XRD sonucunu gösterir. Bu çalışmada saf polimerlerde PVA-SSA amorf polimerler olduğundan pik görülmez. hBN için (002) düzleminde 27° , (100) düzlemi

boyunca 42° , (101) düzleminde 43° ve (004) düzleminde 53° olmak üzere dört karakteristik nokta vardır. X-ray sonuçlarına göre herhangi bir faz değişimi veya kristallilik farkı gözlenmemektedir. Kompozitin X-ışını kırınım desenindeki tepe hBN kristalin yapısına bağlıdır. Artan ağırlık oranına göre bileşikte hBN karakteristiği artar.



Şekil 4.12 hBN ve PVA-SSA -5hBN XRD görüntüsü.

4.2.6 Proton İletkenlik Ölçümleri

Numunelerin frekansa bağlı proton iletkenlikleri, AA (alternatif akım) empedans metoduyla 0.1 Hz ve 3 MHz aralığında, değişen sıcaklıklarda ve kuru azot akışında ölçülmüştür. AA iletkenlikleri ($\sigma_{aa}(\omega)$) eşitlik (4.3.6) kullanılarak ölçülmüştür:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{aa}(\omega) = \epsilon''(\omega) \omega \epsilon_0 \quad (4.3.6)$$

$\sigma'(w)$ iletkenliğin real kısmıdır, $w = 2\pi f$ açısal frekanstır (f: frekans), ϵ_0 vakum dielektrik sabiti ($\epsilon_0 = 8.852 \times 10^{-14}$ F/cm) ve ϵ' kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmıdır (w^*). Ölçümlerden önce numuneler vakum altında 60°C ' de kurutulmuştur.

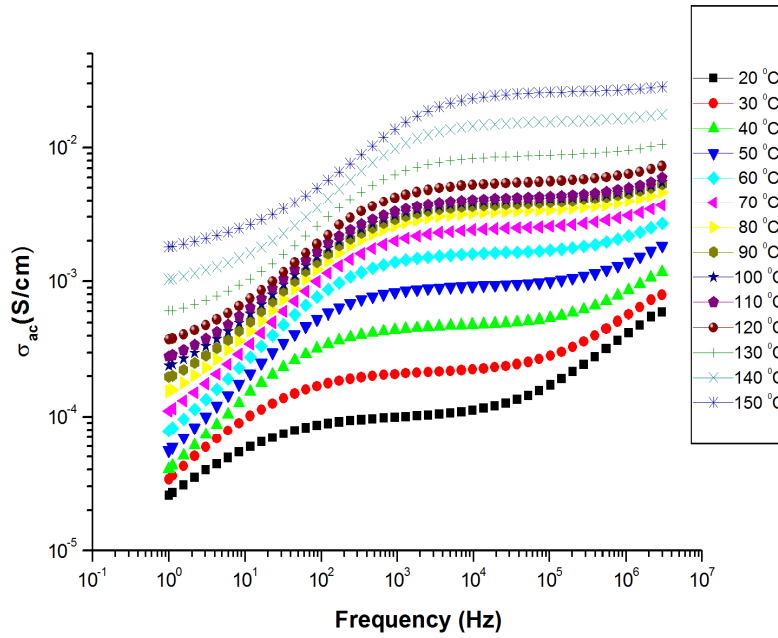
Sulu sistemlerde, 100°C iletkenliğin düşmesinin nedeni polimerlerdeki nem kaybından dolayıdır. Bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda iletkenliği artırmak için polimer membranlar sentezlendi[35]. Sistemimizde proton iletkenliği, asit ve hBN protonları ile gerçekleştirilmiştir. Normal olarak, azol katkılı polimer elektrolit içindeki proton iletkenliğine katkıda bulunan iki farklı taşıma mekanizması vardır.

İlk yapısal difüzyon mekanizması (Grotthuss mekanizması) $-\text{SO}_3$ grubu ile hBN yapıları arasında proton iletimi ile iletkenlik sağlanmaktadır. İkinci taşıma mekanizması ise nötr veya yüklü malzemeler üzerinden proton iletkenliği gerçekleşmiştir.

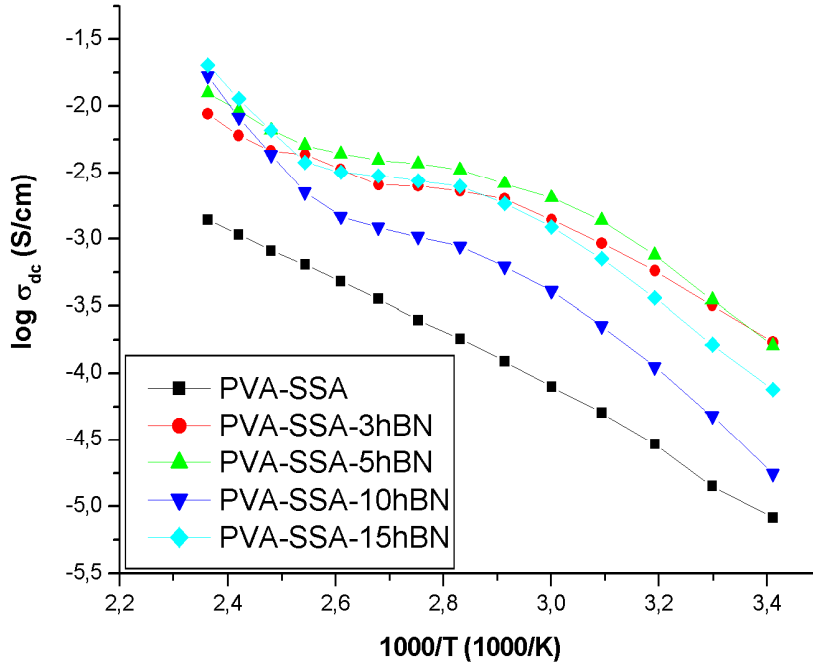
Literatürde rapor edildiği gibi, proton iletken polimer elektrolitler, protonik defektlerin oluşmasını kolaylaştırmakta ve son derece hareketli proton verici ve alıcı fonksiyonları sağlamaktadır. PVA-SSA'nın alisiklik grubundaki protonlu ve protosuz sülfonik asit grubu, proton transfer reaksiyonlarında proton vericisi ve alıcısı olarak rol oynamıştır. Böylelikle PVA-SSA'nın sülfonik asit grubu 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. Nemsiz polimer elektrotlar arasında optimum kompozisyon PVA-SSA-hBN($x = 3, 5, 10, 15$)'dir. Numunelerdeki hBN miktarı proton iletkenliğinde genel olarak etkin rol oynamıştır ve hBN oranının göre iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.2 PVA-SSA, PVA-SSA-xhBN (x=%3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının yüksek proton iletkenlikleri.

NUMUNE	SICAKLIK (°C)	İLETKENLİK(S/cm)
PVA-SSA	150	0.0017
PVA-SSA-3hBN	150	0.0153
PVA-SSA-5hBN	150	0.0131
PVA-SSA-10hBN	150	0.0192
PVA-SSA-15hBN	150	0.0284



Şekil 4.13 Değişik sıcaklıklarda log frekans (Hz) karşı PVA-SSA-3hBN AC iletkenlik grafiği.



Şekil 4.14 PVA-SSA ve PVA-SSA-xhBN (x=% 3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının sıcaklığa bağlı DC iletkenlik grafiği.

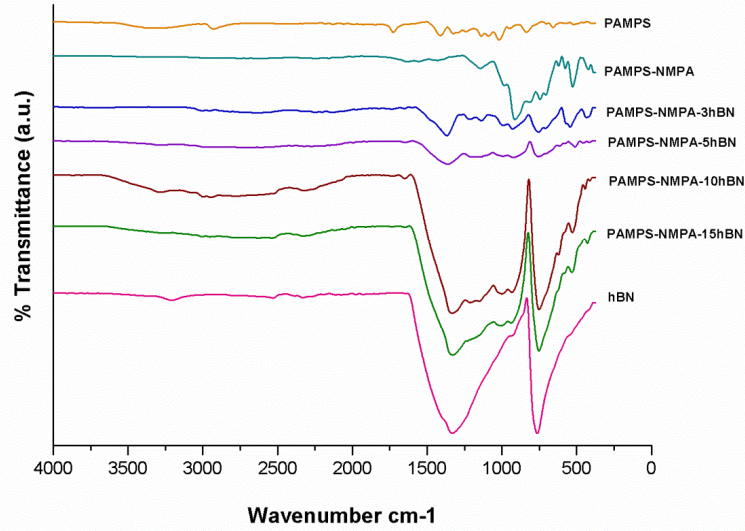
4.3 POLİ (2-AKRİLAMİDO-2-METİL-1-PROPAN SÜLFONİK ASİT) (PAMPS)/ NİTRİLOTRİ (METİL FOSFONİK ASİT) (NMPA)/ HEGZAGONAL BOR NİTRÜR (hBN) KOMPOZİT MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

4.3.1 FT-IR Spektroskopisi Analizi

3600 ve 3000 cm^{-1} yakınlarındaki tepe noktası PAMPS'in protonlandığını gösteren N-H ve O-H gerilmesi sonucu meydana gelmiştir. 1635 cm^{-1} tepe noktasında C=O gerilim titreşimi (amid I), N-H bağının bükmeyle ait titreşimi 1552 cm^{-1} de (amid II) görülmüştür. 1447 cm^{-1} ve 1032/1208 cm^{-1} C-N bağına ait gerilim titreşim pikleri (amid III) ve asimetrik/simetrik $-\text{SO}_2$ grubunun gerilim pikleridir [36-38].

hBN sırasıyla B-N gerilme 1341 cm^{-1} ve 770 cm^{-1} bükülmenin görüldüğü iki önemli gruba sahiptir. 1335 cm^{-1} ve 760 cm^{-1} geçirgenlik bandı dolayında iki kuvvetli karakteristik pik tespit edilmiştir. 1335 cm^{-1} dolayındaki pik sp^2 bağlarından ve 760 cm^{-1} dolayındaki pik ise B-N-B bağlarındaki titreşimlerden kaynaklanmaktadır.

Bu sonuçlarla literatürde tespit edilen 1380 cm^{-1} ve 814 cm^{-1} 'deki dalga aralığına oldukça yakın değerler tespit edildiğinden sonuçlara uyum sağlanmıştır. Kompozit membran olarak 1370 cm^{-1} ve 770 cm^{-1} hBN oranı etrafında tepe yoğunluğu beklendiği gibi artar [26-29].

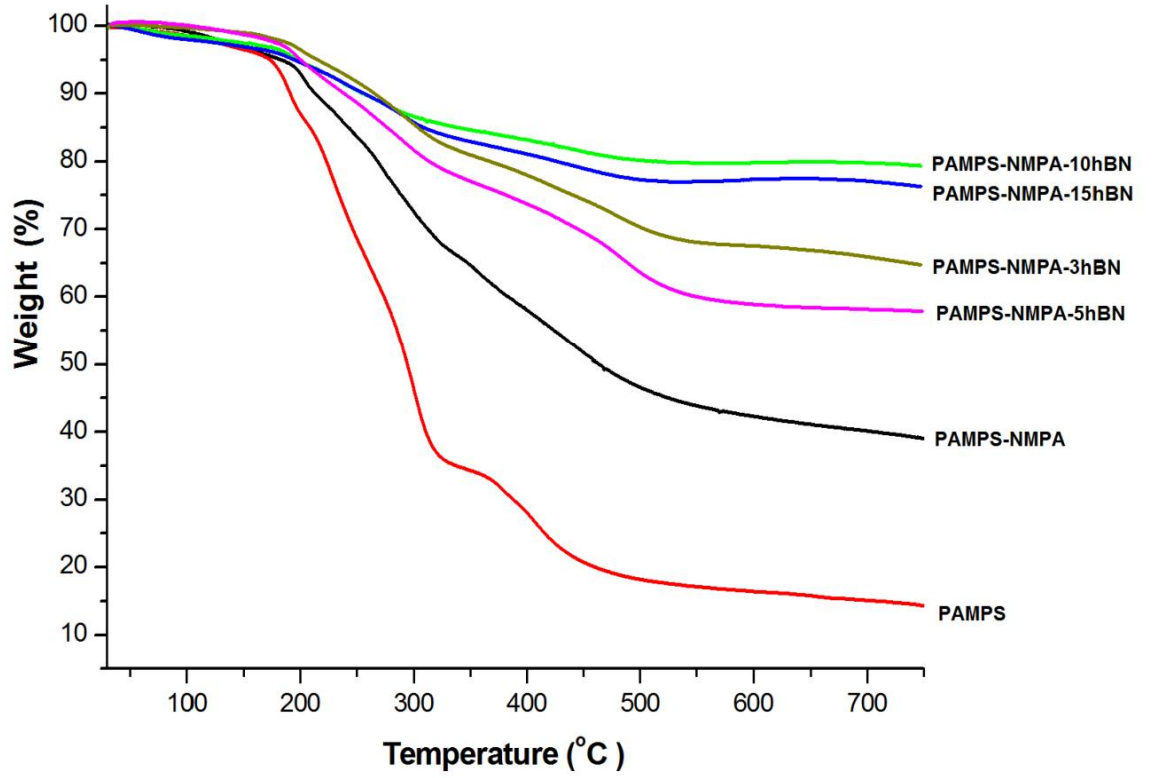


Şekil.4.15 PAMPS,PAMPS-NMPA, hBN, PAMPS-NMPA-xhBN (x= %3, 5, 10, 15) membranların FT-IR spektrumları.

4.3.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

PAMPS'in normal koşullarda termal kararlılığı vardır. PAMPS $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ kadar kararlıdır. Eklenen hBN katkısı sayesinde membran termal stabilitesi geliştirilmiş ve aynı zamanda bu çalışma, bu zarların mekanik mukavemet ve fonksiyonel özelliklerinin $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlı olduğu ortaya koymuştur.

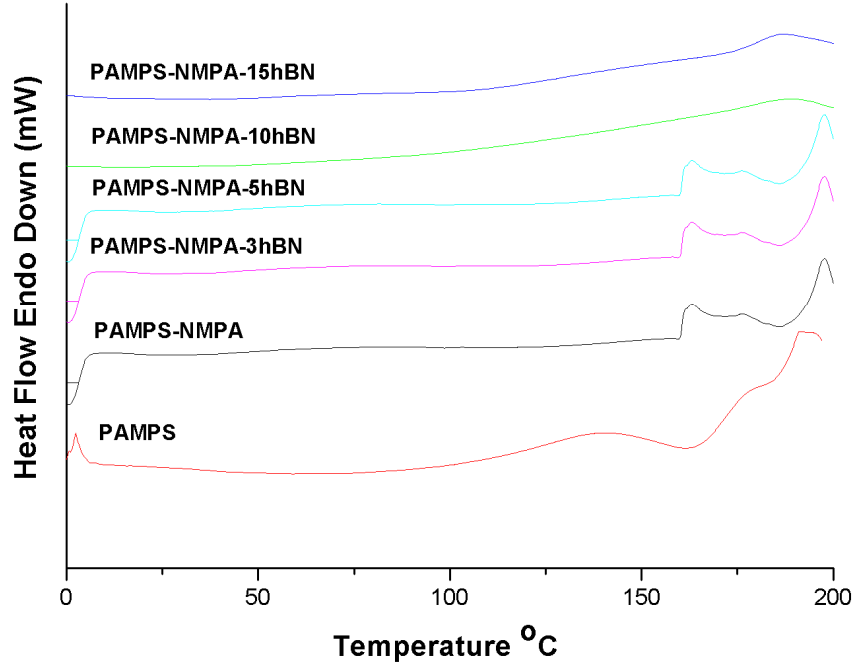
Değişen hBN içeriğine göre PAMPS-NMPA-hBN membranların termal bozunma davranışları izah edildi.



Şekil.4.16 PAMPS, PAMPS-NMPA ve PVPA-xhBN (X= %3, 5, 10, 15) numunelerinin TGA eğrileri.

4.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorime (DSC)

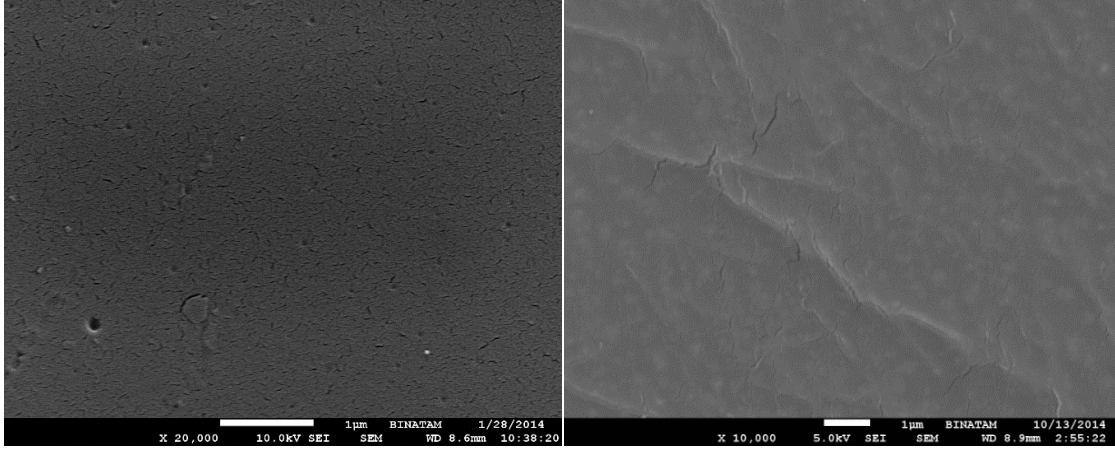
PAMPS'ın kendisine ait T_g değeri $108\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir[39]. Doplama için eklenen NMPA'lı numunede herhangi bir T_g görülmemiştir. Hazırlanmış olan diğer hBN'li numunelerde de herhangi bir T_g görülmemiştir. Yapılan DSC ölçümlerinden sonra PAMPS membranının dışında diğer membranların hiçbirinde T_g adına hiçbir şekil görülmedi. Bunun nedeni PAMPS ile yapılan çapraz bağlanmalar sonucu polimer segmentlerin hareketlerinin kısıtlanmasıdır.



Şekil.4.17 PAMPS, PAMPS-NMPA, PAMPS-NMPA-xhBN (x= %3, 5, 10, 15) numunelerinin DSC eğrileri.

4.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

PAMPS-NMPA-xhBN karışım membranların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Sülfonik asit ile hBN grupları arasındaki kuvvetli etkileşimlerden dolayı faz ayrımı gözlenmemektedir. Böylece homojen ve saydam filmler elde edilmiştir.

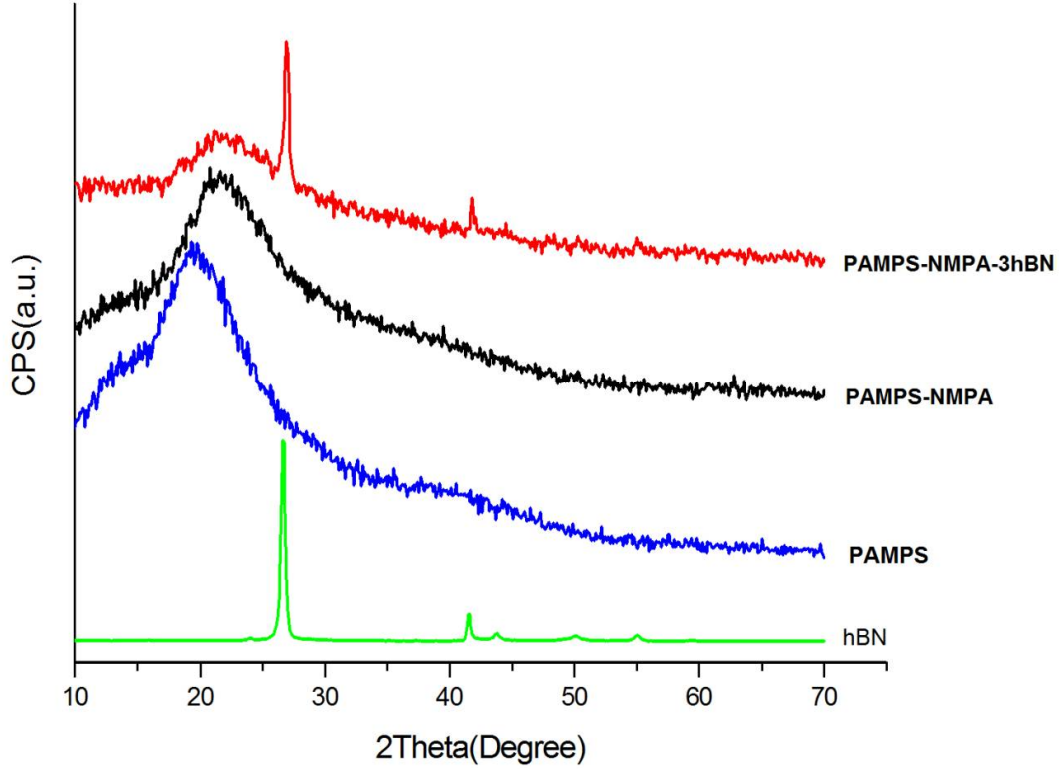


Şekil.4.18 PAMPS VE PAMPS-NMPA-5hBN membranlarının SEM görüntüleri.

4.3.5 XRD (X-Işınları Difraktometresi)

hBN, PAMPS-NMPA-5hBN elektron mikroskobu ile tarama yapılarak bu görüntüler elde edildi. Görüntülerde görüldüğü gibi membranlar homojendir ve hBN muntazam şekilde PAMPS-NMPA karışımının içinde dağılmış ve tek bir faz oluşmuştur. Mikrometre ve nanometre seviyelerinde kümelenme veya faz ayrılması bulunmamaktadır. Kompozit çalışmalarda XRD analizinde genellikle farklı kristal özelliği ile ikili malzemenin karıştırıldıktan sonra herhangi bir faz değişimi veya kristallik farkı varlığını araştırmak için gerçekleştirilir.

Bu çalışmada, saf polimer ve kompozit polimerlerin X-ışını kırınım deseni kristal yapısını destekleyen karakteristik özellikleri göstermiştir. Şekil saf hBN, PAMPS-NMPA-5hBN XRD sonucunu gösterir. Bu çalışmada saf polimerlerde PAMPS ve PAMPS-NMPA amorf polimerler olduğundan pik görülmez. hBN için (002) düzleminde 27° , (100) düzlemi boyunca 42° , (101) düzleminde 43° ve (004) düzleminde 53° olmak üzere dört karakteristik nokta vardır. X-ray sonuçlarına göre herhangi bir faz değişimi veya kristallik farkı gözlenmemektedir. Kompozitin X-ışını kırınım desenindeki tepe hBN kristalin yapısına bağlıdır. Artan ağırlık oranına göre bileşikte hBN karakteristiği artar.



Şekil.4.19 PAMPS, PAMPS-NMPA, hBN ve PAMPS-NMPA-5hBN XRD görüntüsü.

4.3.6 Proton İletkenlik Ölçümleri

Numunelerin frekansa bağlı proton iletkenlikleri, AA (alternatif akım) empedans metoduyla 0.1 Hz ve 3 MHz aralığında, değişen sıcaklıklarda ve kuru azot akışında ölçülmüştür. AA iletkenlikleri ($\sigma_{aa}(\omega)$) eşitlik (4.3.6) kullanılarak ölçülmüştür:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{aa}(\omega) = \epsilon''(\omega) \omega \epsilon_0 \quad (4.3.6)$$

$\sigma'(\omega)$ iletkenliğin real kısmıdır, $\omega = 2\pi f$ açısal frekanstır (f: frekans), ϵ_0 vakum dielektrik sabiti ($\epsilon_0 = 8.852 \times 10^{-14}$ F/cm) ve ϵ'' kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmıdır (ω^*). Ölçümlerden önce numuneler vakum altında 60 °C' de kurutulmuştur.

Sulu sistemlerde, 100 °C iletkenliğin düşmesinin nedeni polimerlerdeki nem kaybından dolayıdır. Bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda iletkenliği artırmak için polimer membranlar sentezlendi[35]. Sistemimizde Proton iletkenliği, asit ve hBN

protonları ile gerçekleştirilmiştir. Normal olarak, azol katkılı polimer elektrolit içindeki proton iletkenliğine katkıda bulunan iki farklı taşıma mekanizması vardır.

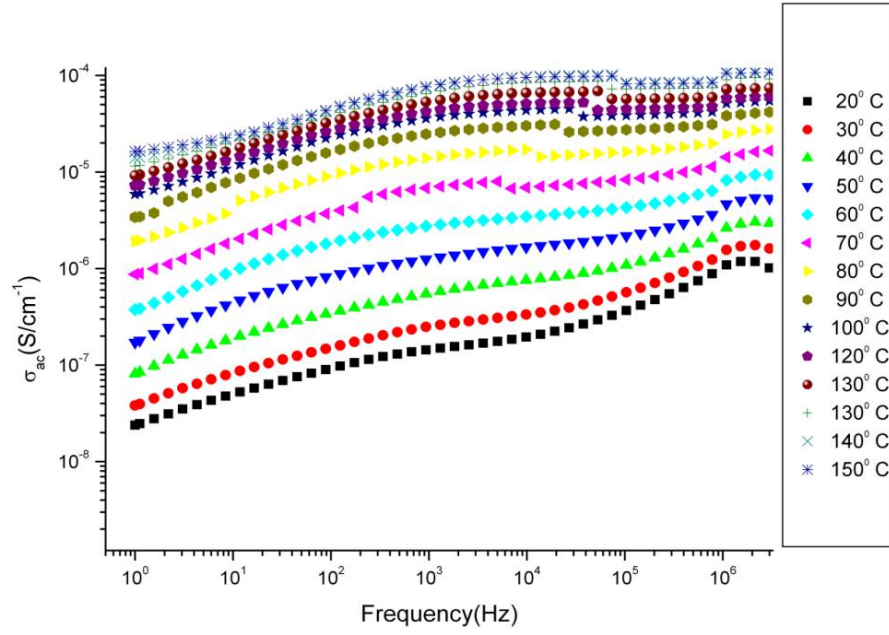
İlk yapısal difüzyon mekanizması (Grotthuss mekanizması) $-SO_3$ grubu ile hBN yapıları arasında proton iletimi ile iletkenlik sağlanmaktadır. İkinci taşıma mekanizması ise nötr veya yüklü malzemeler üzerinden proton iletkenliği gerçekleşmiştir.

Literatürde rapor edildiği gibi, proton iletken polimer elektrolitler, protonik defektlerin oluşmasını kolaylaştırmakta ve son derece hareketli proton verici ve alıcı fonksiyonları sağlamaktadır. PAMPS-NMPA'nın alisiklik grubundaki protonlu ve protonsuz sülfonik asit grubu, proton transfer reaksiyonlarında proton vericisi ve alıcısı olarak rol oynamıştır. Böylelikle PAMPS-NMPA'nın sülfonik asit grubu 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. Nemsiz polimer elektrotlar arasında optimum kompozisyon PAMPS-NMPA-hBN ($x=3,5,10,15$)'dir.

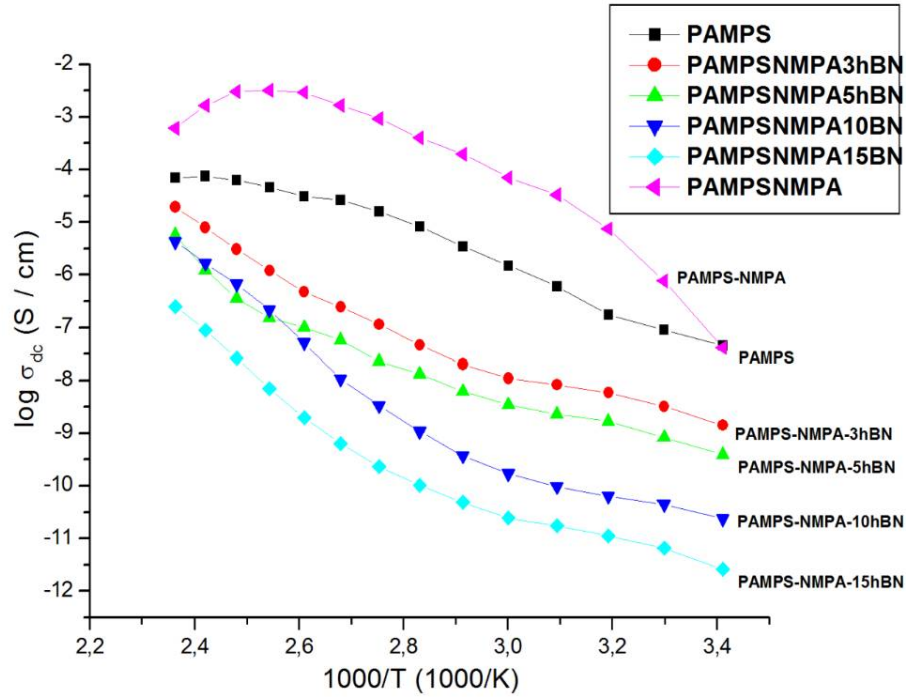
Numunelerdeki hBN oranının göre iletkenliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu nedeni olarak polimerimizinyaptığı çapraz bağlanmalar sonucu polimer blend hareketleri azalmıştır. Bunun sonucu olarak proton transferi azalmıştır.

Tablo 4.3 PVA-SSA, PVA-SSA-xhBN ($x=3, 5, 10, 15$) nemsiz membranlarının yüksek proton iletkenlikleri.

NUMUNE	SICAKLIK ($^{\circ}C$)	İLETKENLİK (S/cm)
PAMPS-NMPA	150	0.00874
PAMPS-NMPA -3hBN	150	0.00053
PAMPS-NMPA -5hBN	150	0.00025
PAMPS-NMPA -10hBN	150	0.00014
PAMPS-NMPA -15hBN	150	0.000074



Şekil.4.20 Değişik sıcaklıklarda log frekans (Hz) karşı PAMPS-NMPA-3hBN AC iletkenlik grafiği.



Şekil 4.21 PAMPS, PAMPS-NMPA ve PAMPS-NMPA-xhBN (x=% 3, 5, 10, 15) nemsiz membranlarının sıcaklığa bağlı DC iletkenlik grafiği.

BÖLÜM 5

SONUÇ

Polimer elektron membranlar (PEM) için polimer membranlar çok önemlidir. Bu tez çalışmasında 3 farklı kompozit polimer membran hazırlandı ve karakterizasyonları yapıldı. Birinci membranımız PVFA polimeri serbest radikal yöntemiyle sentezlendi ve belli oranlarda hBN ilavesi ile kompozit membran hazırlandı. İkinci membranımız PVA satın alınıp üzerine belli oranlarda SSA ve hBN eklenmesiyle sentezlendi. Son membranımız olan PAMPS, monomerlerinden kopolimer yöntemiyle sentezlendi. Belli oranlarda NMPA ve hBN eklenmesiyle sentezlendi. Karakterizasyon işlemleri Fourier kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile proton alış verişi doğrulanmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) ile sentezlenen membranların ısıl özellikleri incelendi. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile membranların homojen olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca membranların kristalleşme ve morfolojisi X-ışını difraksiyonu (XRD) ile karakterize edilmiştir. Membranların proton iletkenliği empedans analizör cihazı ile incelenmiştir.

İlk olarak PVFA-xhBN ($x = \% 3, 5, 10, 15$) oranlarında membranlar sentezlendi. FT-IR sonuçlarından fosfonik asit gruplarından gelen protonlar ile protonlanmış olmalarıyla hidrojen bağ ağı olduğu söyleyebilmekteyiz. PVFA-hBN kompozitler 200°C sıcaklığa kadar kararlı olduğu görüldü ve beklendiği gibi ayrışma sıcaklığı hBN içeriği ile artmıştır. PVFA-hBN karışımlarının camsı geçiş sıcaklığı (T_g) sırasıyla $111, 115, 117$ ve 118°C sıcaklıkları görülmüştür. XRD çalışmasında saf polimerler olan PVFA amorf polimerler olduğundan pik görülmez. hBN için (002) düzleminde 27° , (100) düzlemi boyunca 42° , (101) düzleminde 43° ve (004) düzleminde 53° olmak üzere dört karakteristik nokta vardır.

Bu membranların proton iletkenliği proton transferi hBN'nin etkin rol oynamıştır. En yüksek proton iletkenliği nemsiz ortamlarda PVFA-15hBN 150 °C' de 0,0052 S/cm' dir. İkinci çalışmamda PVA-SSA-xhBN (x= % 3, 5, 10, 15) oranlarında membranlar sentezlendi. FT-IR spektrumlarından yola çıkarak PVA ile SSA arasında çapraz bağlanmayı ve PVA-SSA ile hBN arasındaki proton alış verişi doğrulanmıştır. Değişen hBN içeriğine göre PVA-SSA-hBN membranların termal bozunma davranışları izah edildi. 150-290 ° C ve 290-460 °C'de iki farklı ağırlık kayıpları görülmektedir. PVA-SSA-hBN camsı geçiş sıcaklığı (Tg) görülmemiştir. Çünkü PVA ile SSA arasında çapraz bağlanma olduğundan dolayı görülmemiştir. XRD çalışmasında saf polimerler olan PVA-SSA amorf polimer olduğundan pik görülmez. hBN için (002) düzleminde 27°, (100) düzlemi boyunca 42°, (101) düzleminde 43° ve (004) düzleminde 53° olmak üzere dört karakteristik nokta vardır. Bu membranların en yüksek proton iletkenliği PVA-SSA-15 hBN 150 °C'de 0.0284S/cm' dir. İçerdiği hBN miktarı arttıkça iletkenlikte arttığı görüldü. Çünkü yağlayıcı özelliği olan hBN polimer blendler arasındaki hareketleri artırdığından dolayı iletkenlik artmıştır.

Son çalışmamızda PAMPS-NMPA-xhBN (x= % 3, 5, 10, 15) oranlarında membranlar sentezlendi. FT-IR spektrumlarından yola çıkarak PAMPS-NMPA ile hBN arasındaki proton alış verişi doğrulanmıştır. PAMPS' in termal kararlılığı yaklaşık olarak 180 °C' dir. Eklenen hBN miktarı arttıkça termal kararlılığı artmıştır. PAMPS-NMPA-xhBN termal kararlılığı yaklaşık olarak 250 °C' dir. Yapılan DSC ölçümlerinde PAMPS hariç diğer membranlarda Tg görülmemiştir. Sülfonik asit ile hBN grupları arasındaki kuvvetli etkileşimlerden dolayı faz ayrımı gözlenmemektedir. Böylece SEM'den elde edilen görüntülerde dağılımı görülmemiştir ve saydam filmler elde edilmiştir. Bu membranların en yüksek proton iletkenliği PAMPS-NMPA-3hBN 150 °C' de 5.3×10^{-5} S/cm' dir. İçerdiği hBN miktarı arttıkça iletkenlikte azalmalar görüldü. Çünkü dolgu maddesi olan hBN polimer blendler arasındaki hareketleri azalttığından dolayı iletkenlik düşmüştür.

Bu tez çalışmasında 3 farklı polimer membranlara hBN' nin eklenmesi sonucu membranların termal kararlılığını artırdığını, literatürde açıklandığı gibi hBN' nin membranlar içerisinde homojen dağılmasında bir problem görülmediğini ve proton iletkenliğine olan katkısı incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Song, C.S., *Catal Today*, “Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century”, 77, pp. 17-49, 2002.
- [2] Stimming U., Jones D., and Bele P., *Fuel Cells*, “First impact factor for Fuel Cells - From Fundamentals to Systems”, 8(3-4), pp 161-161, 2008.
- [3] Stimming U., and Franke B., *Fuel Cells*, “The first five years of Fuel Cells – From Fundamentals to Systems”, 5(4), pp 427-428, 2005.
- [4] Pekin Ş., “*Hekzagonal Bor Nitrür Sentezinde Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Aşamalar ve Turbostatik-Hekzagonal Yapı Geçişi*”, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
- [5] C.C. Koch., *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications*, 2006, books.google.com
- [6] Greick R., Perry C. H., *Physical Review*, “Normal Modes in Hekzagonal Boron Nitride”, 146(2), pp 543-546, 1996.
- [7] Eti Holding Planlama ve Bilgi İşlem Dairesi Başkanlığı Ankara, *Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü* <http://www.kutso.org.tr/wp-content/uploads/2014/11/Bor-Nitrür%3%BCr-%C3%96n-Fizibilite-Et%C3%BCd%C3%BC.pdf>, 2003.
- [8] Geçkinli E., “İleri Teknoloji Malzemeleri”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi*, 1454, pp 126-127, 1992.

- [9] Hagiwara H., Tanji H., Tamaki S., *Ceramic Data Book, Gordon and Beach Science Publisher*, “Inorganic Synthetics Containing Boron (BN, B₄C, LaB₆) and Their Application”, pp 201- 213,1986.
- [10] Rumyantsev SL, Levinshtein ME, Jackson AD, Mohammad SN, Harris GL, Spencer MG, et al. *New York: John Wiley & Sons*, In: Levinshtein ME, Rumyantsev SL, Shur MS, editors., “Properties of advanced semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe”. pp 67–92,2001.
- [11] L.C. Sim, S.L. Ramanan, H. Ismail, *Thermochim. Acta*, 430, pp 155–165, 2008.
- [12] G.R. Nasr, M.M. Badawy, *Polym. Degrad. Stab.*, 47, pp 391–395, 1995
- [13] Kemaloglu S., Ozkoc G., Aytac A., *Thermochimica Acta*, “Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites”, 499, pp 40–47,2010.
- [14] Celik S. Ü., Bozkurt, A., Hosseini S.S., *Prog. Polym. Sci.*, “Alternatives toward proton conductive anhydrous membranes for fuel cells: Heterocyclic protogenic solvents comprising polymer electrolytes”, 37, 1265 – 1291.2012.
- [15] Smitha B., Sridhar S. and Khan A.A., *J. Membrane Sci.* “Solid polymer electrolytemembranes for fuel cell applications”, 259(1-2), pp 10-26,2005.
- [16] Munch W., Kreuer K.D., Silvestri W., Maier J., Seifert G., *Solid State Ionics*, 145, pp 437–443, 2001.
- [17] Schuster M.E. and Meyer W.H., *Annu Rev Mater Res*, “Anhydrous proton-conducting polymers”, 33, pp 233-261, 2003.
- [18] He R.H., Li Q.F., Bach A., Jensen J.O. and Bjerrum N.J.J. *Membrane Sci.*, “Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazolemembranes for fuel cells”, 277(1-2), pp 38-45,2006.
- [19] Celik S.U., Akbey U., Graf R., Bozkurt A. and Spiess H.W., *Phys Chem Chem Phys*, “Anhydrous proton-conducting properties of triazole-phosphonic acid copolymers a combined study with MAS NMR”, 10(39), pp 6058-6066, 2008

- [20] Watanabe M., Uchida H., Seki Y., Emori M. and Stonehart P., *J. Electrochem Soc.*, “Selfhumidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells”, 143(12), pp 3847-3852, 1996.
- [21] Miyake N., Wainright J.S. and Savinell R.F., *J. Electrochem Soc.*, “Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications - I. Proton conductivity and water content”, 148(8), pp A898-A904, 2001.
- [22] Sacca A., Carbone A., Passalacqua E., D'Epifanio A., Licoccia S., Traversa E., Sala E., Traini F. and Ornelas R., *J. Power Sources*, “Nafion-TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs)”, 152(1), pp 16-21, 2005.
- [23] Mauritz K.A., *Mater. Sci. Eng.*, “Organic-inorganic hybrid materials: perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides”, C 6, pp 121-133, 1998.
- [24] Mauritz K.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, “Microstructural evolution of a silicon oxide phase in a perfluorosulfonic acid ionomer by an in situ sol-gel reaction”, pp 181-190, 1995.
- [25] Köytepe S., Aksüt D., Seçkin T., Alici B., *21. Ulusal Kimya Kongresi*, “Poliimidkil nanokompozitlerinin mikrodalga tekniği ile elde edilmesi”, 23-27 Ağustos, Malatya, 2007.
- [26] Töre İ., “*Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentez Ve Sinterleme Davranışları*”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı Eskişehir, pp. 27-96, 2006.
- [27] Shetty R., Wilcox R.W., *Journal of Crystal Growth*, “Boron nitride coating on fused silica ampoules for semiconductor crystal growth”, 153, pp 97-102, 1995.
- [28] Mendelovici E., Frost R. L., Kloprogge J.T., *Journal of Colloid Interface Science*, “Modification of chrysotile surface by organosilanes: An IR-Phoacoustic spectroscopy study”, 238(2), pp 273-278, 2001.

- [29] Li J., Bernard S., Salles V., Gervais C., Miele P., *Chem. Mater.*, “Preparation of Polyborazylene- Derived Bulk Boron Nitride with Tunable Properties by Warm-Pressing and Pressureless Pyrolysis”, pp. 22, 2010.
- [30] F Sevil, A Bozkurt, *J. Phys. Chem. Solids*, 65, pp 1659,2004.
- [31] A. Mahrenia, A. Mohamad, A.A.H. Kadhuma, W.R.W. Dauda, S.E. Iyuke , *J. M. Science*,327, pp 32, 2009.
- [32] J. W. Rhim, M. Y. Sohn, H. J. Joo and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*,50, pp 679 1993.
- [33]SafakB.M., Unugur C.S., A. Bozkurt, B. İsmail,*Journal of Membrane Science*, “The synthesis and characterization of anhydrous proton conducting membranes based on sulfonated poly(vinyl alcohol) and imidazole”,375, pp 157–164.2011.
- [34] A. Oktay, S. Unal, B. Ayhan, A. Ali,*Int. J. Hydrogen Energy*,”Proton conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)–poly(vinylphosphonic acid) blends for fuel cells”, 34, pp 2724–2730,2009.
- [35] M.Rikukawa, K.Sanui, *Prog. Polym. Sci.*,”Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers”, 25, pp 1463–1502,2000.
- [36]Bozkurt A, Ekinci O, Meyer WH.,*J.Appl.Polym.Sci.*,”Synthesis and characterization of proton-conducting copolymers on the basis of vinylpyrrolidone and acrylamido sulfonic acid”, 90, pp 3347–3353,2003 and “Synthesis and characterization by spectroscopy and viscometry”,87,pp. 192–198,2003.
- [37]Rosa F, Bordado J, Casquilho M., *J.Appl Polym Sci.*,”Hydrosoluble copolymers of acrylamide-(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)”, 87, pp 192–198, 2003.
- [38] Travas-Sejdic J., Easteal A., *J.Appl.Polym.Sci.*, “Study of free-radical copolymerization of acrylamide with 2-acrylamido-2-methyl-1- propane sulphonic acid”, 75, pp 619–628,2000.

[39] Günday S.T., Bozkurt A., Meyer W.H., Wegner G., *J. Polym. Sci.*, “Effects of different acid functional groups on proton conductivity of polymer-1,2,4-triazole blends”, 44, pp 3315,2006.

[40] www.substech.com