

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

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN
YAKIT HÜCRELERİNDE (PEMFC)
KULLANIM AMAÇLI PROTON İLETKEN
TRİAZOL FONKSİYONLU
POLİVİNİL BENZİL Klorür KOMPOZİT
MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ

Özgün Şafak GÜNAYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

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

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN
YAKIT HÜCRELERİNDE (PEMFC)
KULLANIM AMAÇLI PROTON İLETKEN
TRİAZOL FONKSİYONLU
POLİ(VİNİLBENZİLKLORÜR) KOMPOZİT
MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ

Özgün Şafak GÜNAYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yard. Doç. Dr. Ünal Şen

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11 Temmuz 2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Özgün Şafak Günaydın'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yard. Doç. Dr. Ünal Şen

ÜYE

: Prof. Dr. Ali Ata

ÜYE

: Yard. Doç. Dr. Osman Öztürk

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİNDE (PEMFC) KULLANIM AMAÇLI PROTON İLETKEN TRIAZOL FONKSİYONLU POLİ(VİNİLBENZİLKORÜR) KOMPOZİT MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ

YAZAR ADI : ÖZGÜN ŞAFAK GÜNAYDIN

Polimer elektrolit membran yakıt pillerinde (PEMFC) kullanıldığında yüksek verim elde etmek için yüksek sıcaklığa dayanıklı proton iletken membran geliştirilmesi önemli hale gelmiştir.

Bu çalışmada öncelikle poli(vinilbenzilklorür) (PVBC) serbest radikal polimerizasyon ile üretilmiş daha sonra 1H-1,2,4-triazol ile fonksiyonlanmıştır. Triazol fonksiyonlu polimer (PVBCTri) fosforik asit (FA) ile tekrar eden birim monomer sayısına göre çeşitli molar oranlarında katkılanmıştır. İkinci aşamada PVBCTri ile poli(vinilfosfonik asit) (PVFA), poli(stiren sülfonik asit) (PSSA) ve poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) polimerlerinin farklı stokiyometrik oranlarda karıştırılmasıyla polimer elektrolit kompozit membranlar hazırlanmıştır.

Polimerler arası etkileşimler ve yapı tanımlaması için FT-IR (Fourier transform infrared spektroskopisi); ısısal özellikler için TGA (termogravimetrik analiz) ve DSC (kademeli taramalı kalorimetri) kullanılarak membranların karakterizasyonları yapılmıştır. Nemli ve nemsiz membranların proton iletkenlikleri, impedans spektroskopisi ile ölçülmüştür. Nemsiz ortamda en yüksek proton iletkenlik değeri PVBCTri-FA 3 membranı için 120 °C’de 0.005 S/cm olarak ölçüldü.

SUMMARY

TITLE : SYNTHESIS OF PROTON CONDUCTING TRIAZOLE FUNCTIONAL POLY(VINYLBENZYLCHLORIDE) COMPOSITE MEMBRANES FOR POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELLS (PEMFC)

AUTHOR : ÖZGÜN ŞAF AK GÜNAYDIN

High temperature tolerant proton conducting membranes have become crucial for high efficiency during their application in clean energy resources such as polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC).

In this study firstly we have synthesised poly(4-vinylbenzylchloride) (PVBC) with free radical polymerization and then functioned polymer with 1H-1,2,4-triazole. Triazole functioned polymer (PVBCTri) doped with phosphoric acid (FA) at several molar ratios with respect to monomer repeating units. In the second phase we have prepared polymer electrolyte composite membranes by mixing PVBCTri with poly(vinylphosphonic acid) (PVFA), poly(styrene sulfonic acid) and poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) (PAMPS) at several stoichiometric ratios with respect to monomer repeating units.

The characterization of the membranes were carried out by using FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) for inter-polymer interactions and structure identify; TGA (thermogravimetric analysis) and DSC (differential scanning calorimetry) for thermal properties. Proton conductivities of the humidified and anhydrous samples were measured using impedance spectroscopy. In anhydrous conditions highest proton conductivity measured 0.005 S/cm at 120 °C.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince verdiği bilgi, yaptığı yönlendirme ve her türlü yardımlarıyla tez çalışmamın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan danışman hocam sayın Yard. Doç. Dr. Ünal ŞEN'e, sayın hocam Prof. Dr. Ayhan BOZKURT'a ve sayın hocam Prof. Dr. Ali ATA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve becerilerini benimle paylaşan ve her türlü yardımlarından ötürü sayın Ar. Gör. Sevim ÜNÜGÜR ÇELİK'e, yapılan deneylerde yardımlarından ve tez süreci hakkında tecrübelerini paylaştığı için sayın Şehmuz ÖZDEN'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Labaratuvar ortamında katkılarından dolayı Hamide Aydın, Ayşe Aslan ve diğer çalışma arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Maddi ve manevi katkılarından dolayı başta annem Gülhan ve babam Yusuf olmak üzere dayım Mustafa Öztürk ve diğer yakınlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ	3
2.1 PEM Yakıt Hücresinin Bileşenleri	3
2.2 PEM Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi	4
2.3 Yüksek Sıcaklık Proton İletken Membran Yakıt Hücrelerinin Gerekliliği	5
3. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLARDA PROTON İLETİM MEKANİZMALARI	7
3.1 Vehicle Mekanizması	7
3.2 Grotthus Mekanizması	7
4. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR İÇİN ALTERNATİF POLİMERLER	9
4.1 Polimer Elektrolit Membranlarda İstenilen Özellikler	9
4.2 Flor Esaslı Polimer Elektrolit Membranlar	10
4.3 Hidrokarbon membranlar	11
4.4 Aromatik polimerler	11
4.5 Asit Baz Kompleksleri	11
5. YÜKSEK SICAKLIK MEMBRANLARI ÜZERİNE YAPILAN BAZI ÇALIŞMALAR	13
5.1 Floro Karbon Yapılar Üzerine Çalışmalar	13
5.1.1 NafyonxTri, NafyonxATri, NafyonxATet Kompozitleri	13
5.1.2 NafyonxPVTri	13
5.1.3 1-[(2-Perfloroalkil)-Etil]-1H-[1-3]Triazol-4,5-Dikarboksilik AsitxTA	14
5.1.4 F7TrixTA	14
5.2 Asit Katkılama Üzerine Yapılan Çalışmalar	15

5.2.1	PVImxH ₃ PO ₄	15
5.2.2	PVTrixH ₃ PO ₄	15
5.2.3	PGMAATetxH ₃ PO ₄	16
5.2.4	PGMAATrixH ₃ PO ₄ , PGMATrixH ₃ PO ₄	16
5.2.5	pPBIXH ₃ PO ₄ , oPBIXH ₃ PO ₄ , oPBI-ko-pPBIXH ₃ PO ₄	17
5.2.6	PVBCATETxTA	19
5.2.7	PVBCTrixTA, PVBCATrixTA	19
5.2.8	PVTrixTA	20
5.2.9	PVTrixPTSA	20
5.3	Fosfonik Asit Gruplu Yapılar Üzerine Çalışmalar	21
5.3.1	Kitosan İn Situ VFA	21
5.3.2	ABPBI İn Situ VFA	21
5.3.3	Poli(VFA-ko-4-Vim)	22
5.3.4	Poli(VFA-ko-VTri)	22
5.3.5	P(GMA)-graft-P(VPA)	23
5.3.6	Poli(EGMAP-ko-4-VIm)	23
5.3.7	PVFAxIm	24
5.3.8	PVFAxIm, PVFAxPy, PVFAxMeIm	24
5.3.9	PVFAxPVTri	25
5.3.10	PVFAxABPBI	25
5.3.11	PVFAxBnIm	26
5.3.12	PEGMAPxIm, PEGMAPxBnIm	26
5.3.13	PVFAxTri, PAMPSxTri	27
5.4	Sülfonik Asit Gruplu Yapılar Üzerine Çalışmalar	27
5.4.1	PAMPSxIm	27
5.4.2	Poli(AMPS-ko-VTri)	27
5.4.3	PAMPSxPVTri	28
5.4.4	PAMPSxABPBI	28
5.4.5	PSSAxPVTri	29
5.4.6	PSSAxImi3, PSSAxTri	29
5.4.7	PSSAxABPBI	29
5.4.8	SPPOxIm	30
5.5	Karboksilik Grup içeren Yapılar Üzerine Çalışmalar	31

5.5.1 Poli(akrilik asit-ko-4-vinilimidazol)	31
5.5.2 Adipik asitxBnIm	32
5.5.3 Alginik AsitxIm	32
5.5.4 PAAxIm	33
5.6 Diğer Molekül Yapıları Üzerine Yapılan Çalışmalar	33
5.6.1 bBImxTA	33
5.6.2 KitosanxMetandifosfonik Asit	34
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	35
6.1 Fosforik Asit Katkılı Triazol Fonksiyonlu Poli(vinilbenzilklorür) Proton İletken Kompozit Membranlar	35
6.1.1 Gereç ve Yöntemler	35
6.1.1.1 Gereçler	35
6.1.1.2 Yöntem	35
6.1.1.2.1 PVBCTri Polimer Sentezleri	35
6.1.1.2.2 Membranların Hazırlanması	36
6.1.2 Karakterizasyonlar	36
6.1.3 Sonuçlar ve Tartışma	37
6.1.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri	37
6.1.3.2 Isıl Analiz	38
6.1.3.3 Proton İletkenliği	40
6.2 Triazol Fonksiyonlu Poli(vinilbenzilklorür) ve Poli(stiren sülfonik asit) Esaslı Proton İletken Kompozit Membranlar	45
6.2.1 Gereç ve Yöntem	45
6.2.1.1 Gereçler	45
6.2.1.2 Yöntem	45
6.2.1.2.1 PVBCTri ve PSSA Polimerlerinin Sentezleri	45
6.2.1.2.2 Membranların Hazırlanması	46
6.2.2 Karakterizasyonlar	46
6.2.3 Sonuçlar ve Tartışma	46
6.2.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri	46
6.2.3.2 Isıl Analiz	47
6.2.3.3 Proton İletkenliği	49

6.3 Triazol Fonksiyonlu Poli(vinilbenzilklorür) ve Poli(vinil fosfonik asit) Esaslı Proton İletken Kompozit Membranlar	52
6.3.1 Gereç ve Yöntem	52
6.3.1.1 Gereçler	52
6.3.1.2 Yöntem	52
6.3.1.2.1 PVBCTri ve PVFA Polimerlerinin Sentezleri	52
6.3.1.2.2 Membranların Hazırlanması	52
6.3.1.2.3 Membran Filmin Nemlendirilmesi	53
6.3.2 Karakterizasyonlar	53
6.3.3 Sonuçlar ve Tartışma	53
6.3.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri	53
6.3.3.2 Isıl Analiz	54
6.3.3.3 Proton İletkenliği	56
6.4 Triazol Fonksiyonlu Poli(vinilbenzilklorür) ve Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) Esaslı Proton İletken Kompozit Membranlar	58
6.4.1 Gereç ve Yöntem	58
6.4.1.1 Gereçler	58
6.4.1.2 Yöntem	58
6.4.1.2.1 PVBCTri ve PAMPS Polimerlerinin Sentezleri	58
6.4.1.2.2 Membranların Hazırlanması	59
6.4.2 Karakterizasyonlar	59
6.4.3 Sonuçlar ve Tartışma	59
6.4.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri	59
6.4.3.2 Isıl Analiz	60
6.4.3.3 Proton İletkenliği	62
7. GENEL SONUÇ	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PEMFC	Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
PVBC	Poli(vinilbenzilklorür)
PVBCTri	Triazol fonksiyonlu poli(vinilbenzilklorür)
PVFA	Poli(vinil fosfonik asit)
PSSA	Poli(stiren sülfonik asit)
PAMPS	Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit)
FA	Fosforik asit
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopi
TGA	Termogravimetrik analiz
DSC	Kademeli taramalı kalorimetri
ATri	3-Amino-1,2,4-triazole
ATET	5-Aminotetrazol
Tri	1H-1,2,4-triazole
PEM	Polimer elektrolit membran
Im	İmidazol
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
PVTri	Poli(1-vinil-1,2,4-triazole)
F(CF ₂)mTA	1-[(2-Perfloroalkil)-etil]-1H-[1-3]triazol-4,5-dikarboksilik asit
F7Tri	5-(Perfloroheptil)-1H-1,2,3-triazole-4-karboksilik asit
PVIm	Poli(4-vinilimidazole)
PGMA	Poli(glisidil metakrilat)
PGMAATet	5-Aminotetrazol fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat)
PGMAATri	3-Amino-1,2,4-triazole fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat)
PGMATri	1H-1,2,4-triazole fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat)
pPBI	Poli(2,2-(p-fenilen)-5,5-bibenzimidazol)
oPBI	Poli(2,2-(4,4-oksibis(1,4-fenilen))-5,5-bibenzimidazole)
poPBI	Poli(2,2-(4,4-oksibis(1,4-fenilen))-5,5-bibenzimidazol)-ko-poli(2,2-(p-fenilen)-5,5-bibenzimidazol)
PBI	Polibenzimidazol
BN	Bağıl nem

PVBCATET	5-Aminotetrazol fonksiyonlu
TA	Triflorometansülfonikasit
PVBCATri	3-amino-1,2,4-triazole fonksiyonlu
PTSA	p-Toluensülfonik asit
ABPBI	Poli(2,5-Benzimidazol)
VFA	Vinil fosfonik asit
AIBHC	α,α' -Azodiizobutiramidin dihidroklorür
VTri	1-Vinil-1,2,4-triazol
PEGMAP	Poli(etilenglikol metakrilat fosfat)
4-VIm	4-Vinilimidazole
Py	Pirazol
MeIm	1-Metilimidazol
TFA	Trifloroasetik asit
BIm	Benzimidazol
AMPS	2-Akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit
gr	Gram
AIBN	Azobisisobütironitril
AA	Alternatif akım
DA	Doğru akım
σ_{aa}	Alternatif akım iletkenliği
σ_{da}	Doğru akım iletkenliği
ω	Açısal frekans
f	Frekans
σ'	İletkenliğin real kısmı
ϵ_0	Vakum dielektrik sabiti
ϵ''	Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı
ϵ^*	Kompleks dielektrik sabiti
S	Siemens
cm	Santimetre
μm	Mikron
Hz	Hertz
MHz	Mega hertz
dk	Dakika

sa

Saat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 PEM yakıt hücresi çalışma şeması (Wilkinson et al, 2010)	3
2.2 H ₂ /O ₂ PEM yakıt hücresinde su transfer modları (Wilkinson et al,2010)	5
2.3 Karbonmonoksitin platin üzerine adsorpsiyonu (S. Bose et al, 2011)	5
3.1 Sudaki protonik defektler (S. Bose et al, 2011)	8
3.2 İmidazol molekülünün dönme hareketi ile protonun zıplaması	8
4.1 Nafyon membran türevleri	10
5.1 Tri, ATri, ATet kimyasal yapıları	13
5.2 1-[(2-Perfloroalkil)-etil]-1H-[1-3]triazol-4,5-dikarboksilik asit	14
5.3 5-(Perfloroheptil)-1H-1,2,3-triazole-4-karboksilik asit	14
5.4 PVIm ve fosforik asit	15
5.5 PVTri polimer yapısı	16
5.6 5-Aminotetrazol fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat)'ın polimer yapısı	16
5.7 1H-1,2,4-triazol fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat)'ın polimer yapısı	17
5.8 3-Amino-1,2,4-triazole fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat)'ın polimer yapısı	17
5.9 Poli(2,2-(4,4-oksibis(1,4-fenilen))-5,5-bibenzimidazol)-ko-poli(2,2-(p-fenilen)-5,5-bibenzimidazol)'un polimer yapısı	17
5.10 Poli(vinilbenzilklorür-5-aminotetrazol)'un yapısı	19
5.11 PVBCTri ve PVBCATri polimer yapıları	20
5.12 p-Toluensülfonikasit kimyasal yapısı	21
5.13 Kitosan ve PVFA kimyasal yapıları	21
5.14 Poli(VFA-ko-4-VIm)	22
5.15 Poli(VFA-ko-Vtri) polimer yapısı	23
5.16 P(GMA)-graft-P(VPA) polimer yapısı	23
5.17 Poli(EGMAP-ko-4-VIm) polimer yapısı	24
5.18 Pirazol ve 1-metilimidazol kimyasal yapıları	25
5.19 Poli(2,5-Benzimidazol) polimer yapısı	26
5.20 PEGMAP polimer yapısı ve 2,5-benzimidazol molekül yapısı	26
5.21 PAMPS yapısı	27

5.22 Poli(VTri-ko-AMPS) yapısı	28
5.23 PSSA polimer yapısı	29
5.24 İmi3 molekül yapısı	29
5.25 Sülfonlanmış polifenilen oksit polimer yapısı	30
5.26 SPEEK polimer yapısı ve EDBI, BTBI molekül yapıları	31
5.27 Poli(akrilik asit-ko-4-vinilimidazol)	31
5.28 Adipik asit molekül yapısı	32
5.29 Alginik asit yapısı	33
5.30 1,3-bis(2-benzimidazol)-2-tiyopropan molekül yapısı	33
5.31 Kitosan polimerize yapısı ve metandifosfonik asit molekülü	34
6.1 PVBC ve sonrasında PVBCTri sentezi	36
6.2 PVBC, PVBCTri, PVBCTri-FA kompozit membranlarının FT-IR spektrumları	37
6.3 PVBCTri ve PVBCTri-FA kompozit polimer membranlarının 10 °C/dak ısıtma sonucu oluşan TG eğrileri	39
6.4 PVBCTri ve PVBCTri-FA kompozit membranlarının N ₂ ortamında 10°C/dk ısıtma hızında ısıtılarak elde edilmiş DSC eğrileri	40
6.5 PVBCTri-FA 0.5 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	41
6.6 PVBCTri-FA 1 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	42
6.7 PVBCTri-FA 2 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	42
6.8 PVBCTri-FA 3 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	43
6.9 PVBCTri-FA nemsiz kompozit membranlarının sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiği	44
6.10 PVBC, PVBCTri, PVBCTri-PSSA kompozit membranlarının FT-IR spektrumları	47
6.11 PVBCTri-PSSA kompozit polimer membranlarının 10 °C/dak ısıtma sonucu oluşan TG eğrileri	48
6.12 PVBCTri-PSSA kompozit membranlarının N ₂ ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılarak elde edilmiş DSC eğrileri	48

6.13 PVBCTri-PSSA 1 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	50
6.14 PVBCTri-PSSA 3 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	50
6.15 Propilen karbonat molekül yapısı	51
6.16 Elde edilen PVBCTri-PSSA-propilen karbonat kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	51
6.17 PVBC, PVBCTri, PVBCTri-PVFA kompozit membranlarının FT-IR spektrumları	54
6.18 PVBCTri-PVFA kompozit polimer membranlarının 10 °C/dak ısıtma sonucu oluşan TG eğrileri	54
6.19 PVBCTri-PVFA kompozit membranlarının N ₂ ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılarak elde edilmiş DSC eğrileri	55
6.20 PVBCTri-PVFA 2 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	56
6.21 PVBCTri-PVFA 3 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	57
6.22 Kütlece %30 nemlendirilmiş PVBCTri-PVFA 3 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	57
6.23 PVBC, PVBCTri, PVBCTri-PAMPS kompozit elektrolitlerinin FT-IR spektrumları	60
6.24 PVBCTri-PAMPS kompozit polimer elektrolitlerinin 10 °C/dak ısıtma sonucu oluşan TG eğrileri	61
6.25 PVBCTri-PAMPS kompozit elektrolitlerinin N ₂ ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılarak elde edilmiş DSC eğrileri	61
6.26 PVBCTri-PAMPS 2 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği	62

1. GİRİŞ

Günümüzde organik yakıt tüketiminin çevreye verdiği olumsuz etkiler ve bu kaynakların gelecekte tükenecek olması, insanlığı alternatif enerji kaynağı arayışına sürüklemiştir. İçinde bulunduğumuz yüzyıl ve gelecek yüzyıl içerisinde ülkeler arasındaki ilişkiler ve insan ırkının mutluluğu enerjiye bağlı olacaktır.

Hidrojen, bir enerji taşıyıcısı olarak fosil yakıtlara alternatif olabilecek bir potansiyele sahiptir. Hidrojen enerjisinin kullanılır hale getirildiği en önemli enerji çevirim birimlerinden birisi yakıt hücreleridir. Hidrojenle beslenebilen yakıt hücreleri, elektrokimyasal yöntemle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren, su dışında atık bırakmayan enerji dönüştürücüleridir.

Hidrojen üretimi, depolanması, enerjiye çevrimi veya yakıt hücresini oluşturan bileşenlerdeki maliyet ve verim gibi herhangi bir teknolojik ilerleme bu teknolojiyi bir adım daha öne çıkaracaktır.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin en önemli bileşeni polimer anot ile katot arasında yer alacak olan polimer elektrolit membrandır. Günümüzde en çok kullanılan membranlardan Nafyon'un yüksek üretim maliyeti, iyi proton iletimi için yüksek nem gereksinimi ve yüksek sıcaklıklarda membran içeriğindeki nemin buharlaşması, dolayısıyla ek nem buharı beslemesi gibi tasarımlara gerek duyması sebebiyle farklı alternatifler aranmaktadır.

Son yıllarda nemsiz ortamda proton iletkenlik sağlayabilecek membranlar üretilmeye başlanmıştır. Bu kapsamda benzimidazol, imidazol ve triazol gibi bazik yapılar polimer zincirine bağlanmış veya asidik polimerler ile kompozit yapılmıştır. Bu sistemlerde proton iletkenlik azol yapıları ve asit grupları arasında proton taşınımı ile gerçekleşmektedir.

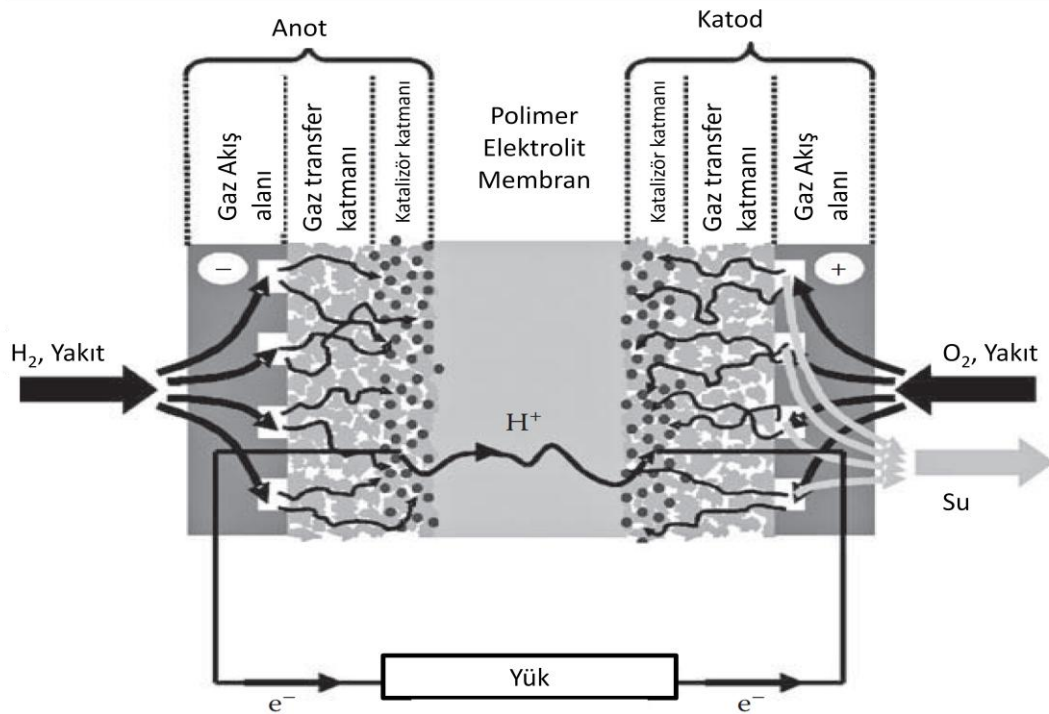
Daha önce Özden vd. tarafından poli(vinilbenzilklorür) yapısına farklı azol yapılar bağlanmış ve trifilik asit ile katkılandırılmıştır (Özden et al, 2010). Sonuçta elde edilen kompozit membranlar yüksek proton iletkenlik göstermiştir.

Bu çalışmada, triazol fonksiyonlu poli(vinilbenzilklorür) sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler fosforik asit ile farklı oranlarda katkılanarak ve kendi sentezlediğimiz PSSA, PVPA, PAMPS polimer yapılarıyla farklı oranlarda karıştırarak kompozit membranlar üretilmiştir. Üretilen membranların karakterizasyonları yapılp, ısıl özellikleri, termal kararlılıkları ve proton iletkenlikleri incelenmiştir.

2. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ

2.1 PEM Yakıt Hücresinin Bileşenleri

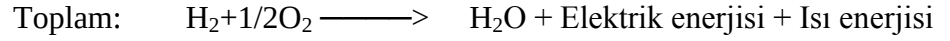
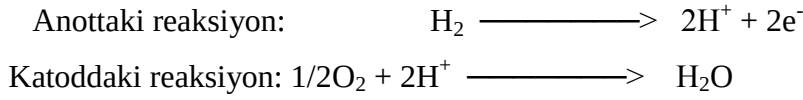
Polimer yakıt hücresinin polimer membrandan başka diğer bir önemli bileşeni karbon destekli platin katalizördür. Karbon destek malzemesinin kullanılmasının sebebi elektrotların gaz adsorbsiyonunu sağlayan aktif yüzey alanı miktarını arttırıp daha az katalizörle daha fazla gazın reaksiyona girmesini sağlamaktır. Platinin daha az kullanılması, daha az CO zehirlenmesi, daha verimli kullanılması için yapılan araştırmaların yanı sıra alternatif katalizörler de diğer bilim adamlarınca araştırılmaktadır. Bu karbon destekli platin yapılarının arasında membran yer almaktadır. Membran yapı elektronun ve mümkün mertebe yakıt geçişine izin vermemek üzere tasarlanır. Anoda hidrojen ulaşımı ve katoda oksijen ulaşımı için gaz diffüzyon katmanı olarak genelde porlu karbon destek yapısı kullanılmaktadır. Bu gaz diffüzyon tabakası aynı zamanda mekanik destek sağlar, ürün suyun uzaklaşması için kanalları oluşturarak yol sağlar ve elektronların geçişini sağlar. En son olarak ise elektronun geçişi için dış akım düzeneği vardır.



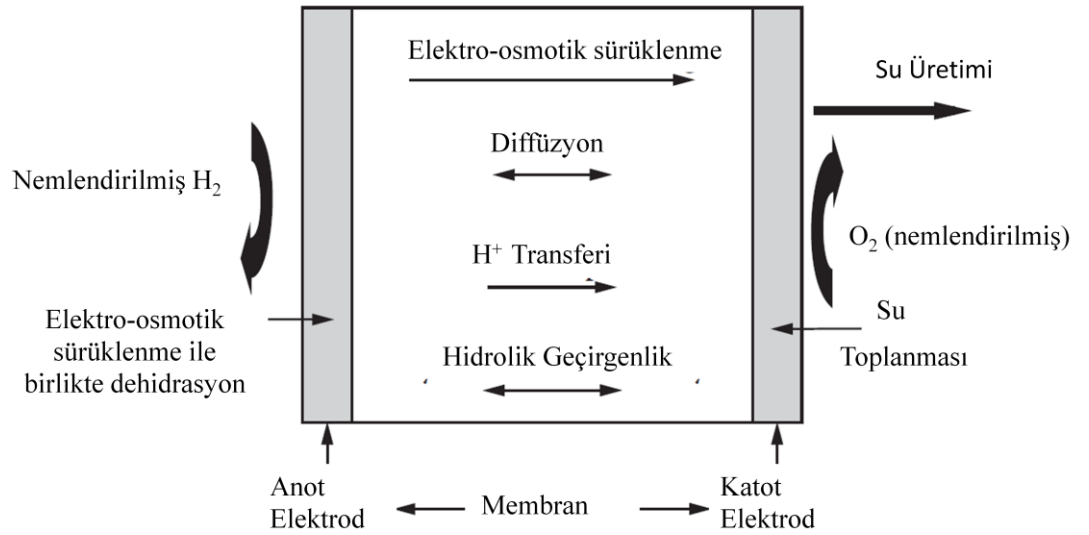
Şekil 2.1 PEM yakıt hücresi çalışma şeması (Wilkinson et al, 2010)

2.2 PEM Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Membran boyunca proton geçişlerini anlamak çalışmalar açısından çok önemlidir. Hidrojen anotta proton iletimi için katalitik olarak okside olurken membran genel olarak anot ve katot olmak üzere iki elektrodun arasındadır. Böylece üretilen protonlar anoddan katoda doğru göç ederken hidrojeni oluşturan diğer yapı olan elektronlar başka bir düzenden geçerek akımı oluşturur. Katoda su oluşturmak üzere oksijen ile protonlar reaksiyona girerler. Toplam reaksiyon Şekil 2.1'deki gibi hidrojen molekülünü, oksijen molekülü ile birleşmesiyle su, elektrik enerjisi ve ısı enerjisi elde edilir.



Nemli düzeneklerde ise katalitik olarak oksitlenmiş protonlar membran boyunca iletilirken su moleküllerini de birlikte çekerek sürükler. Ortalama sayıda proton başına taşınan su molekülü elektro osmotik sürüklenme verimliliğidir. Taşınan su katot/membran ara yüzeyinde toplanır. Bu elektrostatik sürüklenmeyle su katoddan kaldırılabilir veya membran boyunca hareket ederek anoddan kaybedilebilir veya proton iletiminde yer almak üzere kullanılabilir. Katoddan anoda suyun akışı geri diffüzyon olarak bilinir. Şekil 2.2'de elektro osmotik sürüklenme ve diffüzyon gösterilmektedir.

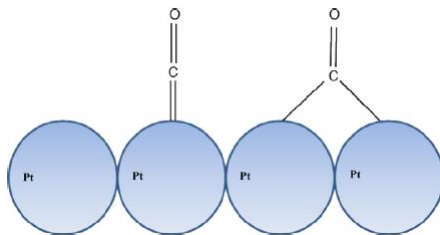


Şekil 2.2 H₂/O₂ PEM yakıt hücresinde su transfer modları (Wilkinson et al,2010)

2.3 Yüksek Sıcaklık Proton İletken Membran Yakıt Hücrelerinin Gerekliliği

Yakıt hücresi uygulamasında düşük sıcaklığın, proton iletken membranların etkinliğini düşüren bazı dezavantajları vardır. Bunun üstesinden yüksek sıcaklık membranların uygulanması ile gelinebilir. Yüksek sıcaklık proton iletkenlik membranlarının gerekliliği aşağıdakilerden dolayıdır (S. Bose et al, 2011).

a) Katalizörün CO zehirlenmesi: Düşük sıcaklıklarda Karbonmonoksit konsantrasyonu membranın performansını etkilemektedir. Eğer CO konsantrasyonu aşırı ise (100ppm civarları), platine şiddetli şekilde adsorblanacaktır ve platin elektrokatalisti zehirleyecektir.



Şekil 2.3 Karbonmonoksitin platin üzerine adsorpsiyonu (S. Bose et al, 2011)

Gerçektende CO adsorpsiyonu Pt üzerinde yüksek negatif entropi ile ilgilidir. Yani adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda daha verimli gerçekleşmektedir. Bu yüzden CO toleransı yükselen sıcaklık ile artacaktır ve yüksek sıcaklıklarda (140 °C'de) neredeyse ihmal edilebilir hale geleceklerdir.

b) Sıcaklık yönetimi idaresi: Düşük sıcaklıkta çalışması boyunca PEM yakıt hücrelerin ana dezavantajı sistemin soğumasıdır. 80 °C'de çalışan bir PEMYH %40-50 verimlilik gösterirken çok yüksek miktarda ısı üretebilir. (Sistemden uzaklaştırılması gereken, çalışma sıcaklığını sağlamak için. Isının fazlası buhar olarak düzenlenerek geri alınabilir. Buna karşılık direkt ısıtma veya buhar tekrar oluşturma veya basınçlı işlemlerde kullanılabilir. Bu yolda, toplam sistemin toplam verimliliği, yüksek sıcaklık çalışmaları işlemleri altında önemli ölçüde artırılabilir ve bu da ulaşım uygulamaları için gereklidir. Sıcaklıkta artış radyatörlerin ön tarafındaki alanı da azaltmaktadır. Bu da yine otomobil uygulamaları için önemlidir. Yine de yüksek derecede artık olarak ortaya çıkan ısı yakıt işlemleri basamağına uyarlanabilir.

c) Direkt hidrojen: 100-200 °C sıcaklık aralığında yüksek kapasite H₂ depolama tankından desorpsiyon için birincil gerekliliktir. Böyle bir yüksek kapasite H₂ depolama tankı düşük sıcaklık şartlarında göz önüne alınamaz.

d) Nemlendirme: düşük sıcaklık senaryolarında yüksek nemlendirme ortamının optimum noktaya ulaşımında nem buharı basıncı gereklidir. Yine de yüksek nemli atmosfer, yakıt sonucu oluşan safsızlıklara karşı direnç sağlamaz. Düşük nemlilikte çalışabilen membranlar nem buharı basıncına gerek duymazlar ve böylece yakıt safsızlıklarından oluşan zarara karşı dirençte etkili olabilirler. Yüksek sıcaklık uygulamaları yüksek nemliliğe gerek duymaz. Su sağlanmasından dolayı artan problemlerde etkin bir şekilde azaltılabilir.

e) Diffüzyon hızında artış: Ara katman diffüzyonu, yükselen sıcaklıkla artar. Buna ek olarak. Yüksek sıcaklıklarda su moleküllerinin buharlaşması yüzey alanının da açığa çıkmasında artışa yol açacaktır, böylece reaksiyona girecek olanlar reaksiyon katmanına diffüzyonuna izin verilebilecek.

f) Yüksek gelen maliyetin teknolojiyi yasaklaması: Yüksek sıcaklıkta işletilebilen yakıt hücreleri elektrokatalistin daha az yüklenerek oluşabilecek potansiyel tasarrufları sağlamak için güçlü bir ekonomik ivme kazandırabilir.

3. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLARDA PROTON İLETİM MEKANİZMALARI

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 diffüzyon mekanizması olan genelde suyun araç olarak kullanıldığı “vehicle mekanizması”dır.

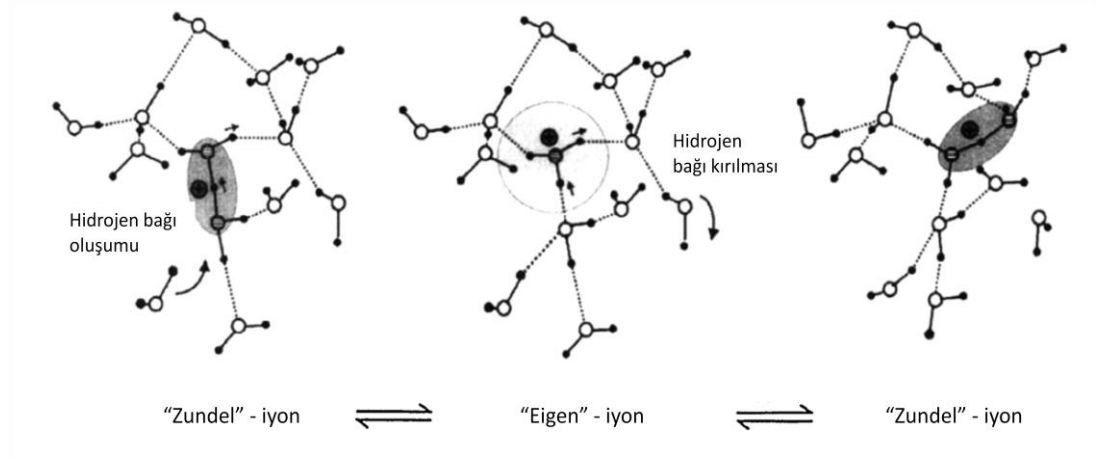
3.1 Vehicle Mekanizması

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 katodda reaksiyonu tamamlamak üzere gelen proton daha önceki küçük yapıyı sürüklediği için veya araç olarak kullandığı için bu şekilde protonun membran boyunca diffüzyonuna “vehicle mekanizması” denir.

3.2 Grotthus Mekanizması

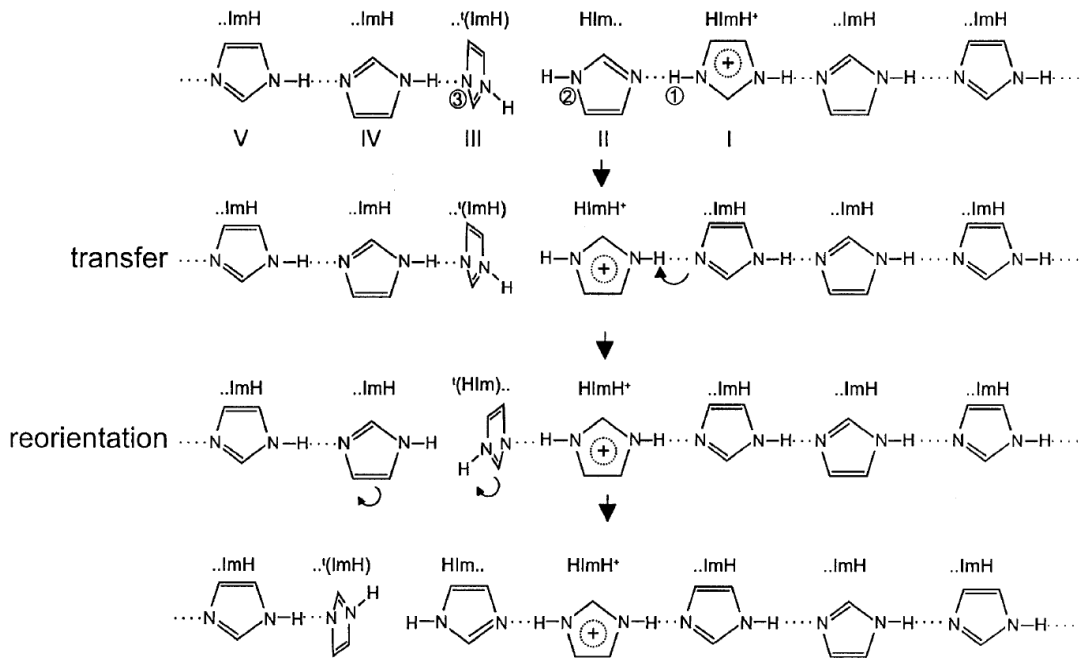
Proton fazlalığında protonlar polar gruplardaki genel olarak daha elektronegatif olan atomun ortaklaşılmamış iki elektronuna bağlanarak hidrojen bağı oluşturmaktadırlar. Böylece aynı atomun diğer bağları da gevşeyerek bağları uzar. Ve daha sonra bir sonraki yapıda bulunmakta olan ortaklaşılmamış iki 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 (S. Bose et al, 2011). 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 diffüzyonuna

grotthus mekanizması denir. Grotthuss mekanizmasında proton iletiminde protonlar zıplama hareketiyle ilerlediği gibi, moleküllerin dönme hareketleri yapması da ilerlemeye katkı sağlamaktadır (W. Münch, 2001).



Şekil 3.1 Sudaki protonik defektler (S. Bose et al, 2011)

Suda protonlar H_5O_2^+ (Zundel) iyonları ve H_3O_4^+ (Eigen) iyonları arasında hidrojen bağlarının kırılıp tekrar oluşması yolu ile grotthus mekanizması üzerinden iletilmektedirler. Şekil 3.1’de Zundel ve Eigen katyonları arasında protonların hareketi gösterilmektedir.



Şekil 3.2 İmidazol molekülünün dönme hareketi ile protonun zıplaması (W. Münch, 2001)

Şekil 3.2’de protonlar imidazol molekülleri arasında, heterosiklik moleküllerin dış tarafına yönelmiş elektron çiftlerini kullanarak hidrojenin yapısal diffüzyonu gösterilmektedir. Proton zıplaması protonlanmış imidazol katyonlarının moleküler yönelmesi yardımıyla ilerlediği gibi aromatik heterosiklik yapılarının halka içi π elektronlarının hareketleri yardımı ile de daha kararlı yapıya ulaşmak üzere ilerlemektedir.

4. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLAR İÇİN ALTERNATİF POLİMERLER

4.1 Polimer Elektrolit Membranlarda İstenilen Özellikler

Yakıt hücresi uygulamalarında yüksek verimliliğe ulaşmak için; polimer elektrolit membranın şu istenen özelliklere sahip olması lazımdır (S.J. Peighambardoust et al, 2010);

a) Yüksek akımı düşük direnç kaybıyla destekleyebilmesi için yüksek proton iletkenliğine sahip iletkenliğe sahip olması,

b) Sıfır elektronik iletkenliğe sahip olması yani elektronları geçirmemesi,

c) Yeterli mekanik kuvvete ve sağlamlığa, istikrarlılığa sahip olması,

d) İşletme şartları altında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olması,

e) Polimerin veya polimer karışımının nem kontrolüne uygun olması,

f) Kolombik verimliliği maksimize edebilmek ve ürün giderlerini istenen uygulamaya uygun hale getirebilmek için çok düşük yakıt ve oksijen geçişi olması lazımdır.

g) Proton iletkenlik PEM için olmazsa olmazdır ve birincil karakteristik özelliktir. Potansiyel yakıt hücresi kullanımı için membranların geliştirilmesi söz konusu olunca. Direnç kaybı membranın iyonik direnci ile doğru orantılıdır ve yüksek iletkenlik istenen performans için gerekliliktir. Özellikle yüksek akım yoğunluğu söz konusu olduğu zaman.

h) Yüksek proton iletkenlik yüksek miktarda nem ile sağlanır. Su sürüklenmesi ve su geçişinden kaçınmak için yollardan birisi de membran kalınlığını azaltmaktır. Böylece yakıt hücresi performansında artış sağlanabilir. Diğer avantajı ise daha az

ortamda H_3O^+ iyonlarıyla vehicle mekanizması yardımıyla ilerlemesini sağlarken, elektronları ve diğer anyonları geçirmemektedir.

4.3 Hidrokarbon membranlar

Daha az maliyetli, çoğu yerde bulunabilirler ve yapıları polar yapıların yan gruplar halinde veya zincir üzerinde yer almasına elverişlidir. Polar grup içerikli hidrokarbon içeren polimerler. Yüksek su tutumuna yüksek sıcaklık aralığına sahiptir ve absorbe olan su, polimer zincirinin polar gruplarına tutunarak hapsolmuştur. Çeşitli moleküler dizayn ile karbon polimerinin parçalanması bir yere kadar bastırılabilir. Geleneksel metotlarla karbon polimerler kolayca geri dönüşüme uğratılabilirler. Aromatik gruplar olmadan floro karbon esaslı membranlardan daha az mekanik ve kimyasal dayanıklılığa sahiptirler.

4.4 Aromatik polimerler

Yüksek sıcaklıklarda stabiliteyi arttırabilmek için aromatik hidrokarbonlar polimerin ana zincir üzerine direkt olarak yerleştirilebilir veya yan gruplar halinde dizayn edilerek yerleştirilebilirler. Poliaromatik gruplar yüksek sıcaklığa dayanıklı, katı polimerlerdir ve T_g değerleri büyüktür. Aromatik gruplar nukleofilik ve elektrofilik substitasyonla yan gruplar sağlayabilme olasılığını sağlamaktadır. Poliaromatikler çoğunlukla termal stabiliteleri için yakıt hücreleri uygulamasında istenir. Ve poliaromatikler asidik ortamda kararlı bir şekilde durabilmektedirler.

4.5 Asit Baz Kompleksleri

Asit-baz kompleksleri yüksek sıcaklıklarda dehidrasyon etkilerinden etkilenmeden yüksek iletkenlik gösterebilmektedirler.

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. Nafyon’a 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.

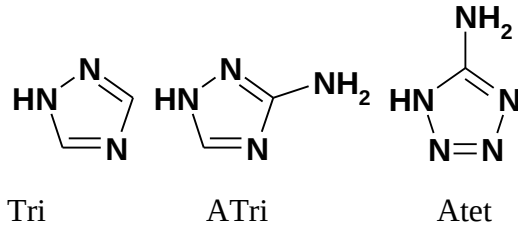
Doping miktarı arttıkça uzun veya kısa yan gruplar arası ve yine ana zincirler varsa bunların üzerindeki bazik gruplar arası boşluklar, asit molekülleri ile doldurularak proton zıplaması için daha elverişli ortam sağlanmış olacaktır. Böylece su moleküllerinin yerini alan asit birimleri, hem kendi protonlarını vererek oluşturdukları H_2PO_4^- gibi proton boşlukları üzerinden, hem de H_3O^+ ya benzer H_4PO_4^+ gibi yapı oluşturarak protonların zıplamasına olanak sağlayacaklardır. Katkılanan asit yapıları büyük moleküller olduğundan ve fazla miktarda hidrojen bağı yapma olasılıkları olduğundan, polimer yapıya rahat bir şekilde tutunurlar.

5. YÜKSEK SICAKLIK MEMBRANLARI ÜZERİNE YAPILAN BAZI ÇALIŞMALAR

5.1 Floro Karbon Yapılar Üzerine Çalışmalar

5.1.1 NafyonxTri, NafyonxATri, NafyonxATet Kompozitleri

Şen vd. Nafyon112, Nafyon115, LNafyon Polimerlerini kullanarak Tri, ATri ve Atet heterosiklik yapılarıyla Azol/–SO₃H mol oranına göre çeşitli kompozit membranlar oluşturdular (Şen et al, 2008). Nemsiz şartlarda yapılan proton iletkenlik çalışmalarında en yüksek proton iletkenliğine 180 °C’de Azol/–SO₃H oranı 3.2 olan ATri ve Nafyon115 ile oluşturulan kompozit membranıyla 1.13×10^{-3} S/cm ile ulaşılmıştır. İkinci en yüksek iletkenliğe ise 180 °C’de Azol/–SO₃H oranı 3.6 olan Tri ve Nafyon115 ile oluşturulan kompozit membranıyla 7.74×10^{-4} S/cm ile ulaşılmıştır.

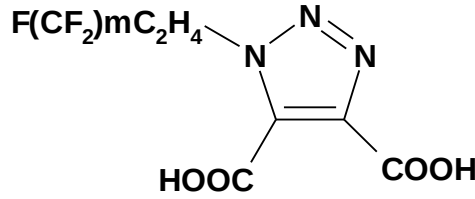


Şekil 5.1 Tri, ATri, ATet kimyasal yapıları

5.1.2 NafyonxPVTri

Şen vd. Nafyon ve poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) polimerleriyle kompozit membranlar oluşturmuşlardır (Şen et al, 2010). PVTri yaklaşık olarak 165 °C de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) göstermesine rağmen, Nafyon-PVTri karışım membranlarda 200 °C’ye kadar camsı geçiş sıcaklığı gözlenmemiştir. Karışım membranların metanol geçirgenliği ticari Nafyon112’den en az iki kat daha düşük çıkmıştır. Membranlar 300 °C üzerinde bozunmuşlardır. Nafyon1PVTri membranının 220 °C’de tamamen nemsiz ortamda iletkenliği 5.3×10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür. Daha önce yapılan Nafyon/PBI sistemlerine benzer olarak PVTri miktarı arttıkça iletkenlik düşmüştür (Wycisk et al, 2006).

5.1.3 1-[(2-Perfloroalkil)-Etil]-1H-[1-3]Triazol-4,5-Dikarboksilik AsitxTA

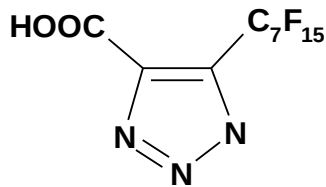


Şekil 5.2 1-[(2-Perfloroalkil)-etil]-1H-[1-3]triazol-4,5-dikarboksilik asit

Coşgun vd. 1-[(2-perfloroalkil)-etil]-1H-[1-3]triazol-4,5-dikarboksilik asit ($F(CF_2)_mTA$; C_4F_9TA , $m=4$; $C_6F_{13}TA$, $m=6$; $C_8F_{17}TA$, $m=8$) organik elektrolitlerini sentezlemişlerdir (Coşgun et al, 2010). TGA sonuçlarına göre numuneler termal kararlılıklarını 160 °C civarlarına kadar sürdürmüşlerdir ve $m=6$ ve $m=8$ için 150 °C’de 10^{-5} S/cm iletkenliğe ulaşılmıştır.

5.1.4 F7TrixTA

Coşgun vd. 5-(perfloroheptil)-1H-1,2,3-triazole-4-karboksilik asit molekülünü sentezlemişlerdir (Coşgun et al, 2010). F7Tri methanolde çözülmüş ve triflik asit (TA) F7Tri:TA, 1:1 ve 1:2 molar oranlarında olacak şekilde triazol birim ünitesi başına eklenmiştir. Nemsiz ortamda F7Tri yapısı 10^{-6} mertebesinde iletkenlik verirken F7Tri2TA ile 150 °C’de 10^{-2} S/cm iletkenlik vermiştir. Raporlarında saf 1H-1,2,3-triazolun proton iletkenliğinin oda sıcaklığında 1.3×10^{-4} S/cm olduğu ve 170 °C’ye kadar termal kararlılık gösterdiği belirtilmiştir.

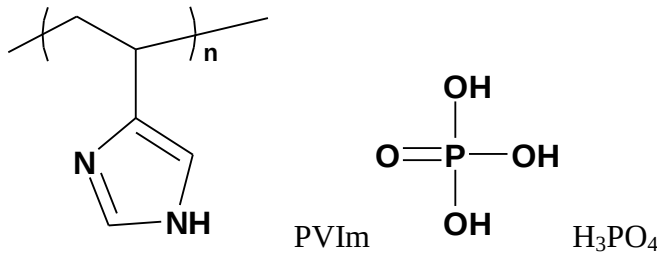


Şekil 5.3 5-(Perfloroheptil)-1H-1,2,3-triazole-4-karboksilik asit

5.2 Asit Katkılama Üzerine Yapılan Çalışmalar

5.2.1 PVImxH₃PO₄

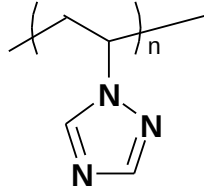
Bozkurt ve Meyer poli(4-vinylimidazole) elektrolitini sentezlemişlerdir ve fosforik asit ile PVImxFA kompozitlerini oluşturmuşlardır (Bozkurt ve Meyer, 2004). Termogravimetrik analizlerde malzemeler 150 °C'ye kadar kararlılık göstermişlerdir. DSC sonuçlarında T_g'nin x=1'de 77 °C iken, x=2'de -8 °C bulunmuştur. Ve malzemede yumuşama gözlenmiştir. Doğru akım iletkenliğiyle artmış ve 40 °C'de x=2'de iletkenlik 10⁻³ S/cm'e yaklaşmıştır.



Şekil 5.4 PVIm ve fosforik asit

5.2.2 PVTrixH₃PO₄

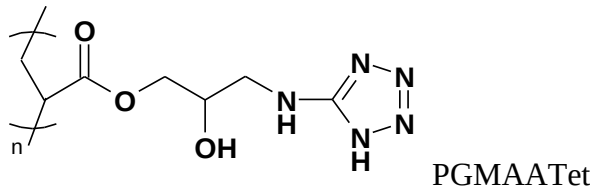
Çelik vd. fosforik asit katkılı poli(1-vinil-1,2,4-triazol) üzerinde çalışmışlardır (Çelik et al, 2008). TGA analizleri 250 °C ye kadar yapının dayanıklı olduğunu göstermiştir. DSC sonuçları dopantın homojenliğini ve yumuşatma etkisini göstermiştir. Nemsiz PVTri 1H₃PO₄ ve PVTri 2H₃PO₄ kompozit elektrolitleri için en yüksek iletkenlik değerleri 150 °C'de 5×10⁻³ ve 140 °C'de 4×10⁻³ olarak ölçülmüştür. PVTri 1H₃PO₄ kompozitinin yüksek sıcaklıklarda PVTri 2H₃PO₄ kompozitine göre daha yüksek iletkenlik değerine sahip olması beklenmeyen bir durum olduğunu ve ana matris üzerindeki triazol halkasında bulunan üç azotun düşük dopant oranlarında bloke olmaması defekt tip iletkenlik olacağını, fakat yüksek dopant oranlarında (x=2) fazla miktarda dopant bulunduğundan proton difüzyonu ağırlıklı olarak fosforik asit fazında gerçekleştiğini belirtmişlerdir.



Şekil 5.5 PVTri polimer yapısı

5.2.3 PGMAATetxH₃PO₄

Çelik ve Bozkurt 5-aminotetrazol fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat) polimer yapılarını sentezleyip, bu yapılara birim polimer ünitesi başına molar oranlarda H₃PO₄ ile 1:4 oranına kadar katkıladıkları bir seri oluşturdular (Çelik and Bozkurt, 2008). Bu çalışmada sentezlenen yapıların katkılandıktan sonra 200 °C ye kadar termal olarak dayanıklı olduğu ve 1:4 oranında fosforik asit ile katkılanarak elde edilen PGMAATet4H₃PO₄'ın 150 °C'de 1×10^{-2} S/cm iletkenliği verdiği gözlenmiştir. Yapılarında proton iletiminin fosfat iyonları olan H₄PO₄⁺, H₂PO₄⁻ üzerinden kontrol edildiği yapısal diffüzyon (Grotthuss mechanism) yardımı ile azol yapıları üzerinden sağlandığı belirtilmiştir.



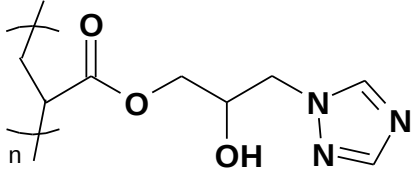
Şekil 5.6 5-Aminotetrazol fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat)'ın polimer yapısı

5.2.4 PGMAATriH₃PO₄, PGMATriH₃PO₄

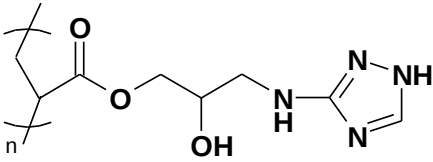
Çelik vd. poli(glisidil metakrilat) yapılarını 1H-1,2,4-Triazol (Tri) ve 3-amino-1,2,4-triazole (ATri) molekülleriyle fonksiyonlamışlardır (Çelik et al, 2008). Böylelikle heterosiklik yapıların hidrojen bağı ağı oluşturmaları ve proton iletimini zıplama dönme mekanizması ile yapısal difüzyonu sağlamayı tasarlamışlardır.

Bu çalışmada sentezlenen yapıların H₃PO₄ katkılandıktan sonra 200 °C'ye kadar termal olarak dayanıklı olduğu belirtilmiştir. PGMATri'nin H₃PO₄ ile 1:4

oranında katkılanmasıyla 9×10^{-3} S/cm ve PGMAATri'nin H_3PO_4 ile 1:2 oranında katkılanmasıyla 9×10^{-4} S/cm iletkenlik sağlanmıştır.

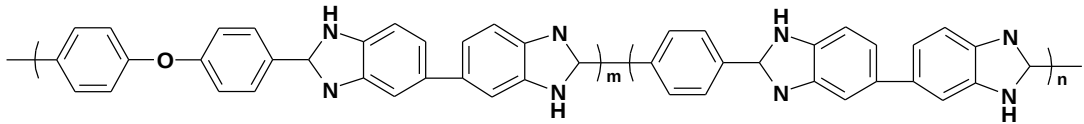


Şekil 5.7 1H-1,2,4-triazol fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat)'ın polimer yapısı



Şekil 5.8 3-Amino-1,2,4-triazole fonksiyonlu poli(glisidil metakrilat)'ın polimer yapısı

5.2.5 pPBIxH₃PO₄, oPBIxH₃PO₄, oPBI-ko-pPBIxH₃PO₄



Şekil 5.9 Poli(2,2-(4,4-oksibis(1,4-fenilen))-5,5-bibenzimidazol)-ko-poli(2,2-(p-fenilen)-5,5-bibenzimidazol)'un polimer yapısı

Kim vd. poli(2,2-(4,4-oksibis(1,4-fenilen))-5,5-bibenzimidazol)-ko-poli(2,2-(p-fenilen)-5,5-bibenzimidazol) yapısını çeşitli oranlarda kimyasallar kullanarak sentezlemişlerdir (Kim et al, 2008). Şekil 5.9'a göre oPBI poli(2,2-(4,4-oksibis(1,4-fenilen))-5,5-bibenzimidazole); $m/n = 100/0$ ve pPBI poli(2,2-(p-fenilen)-5,5-bibenzimidazole); $m/n = 0/100$ olarak belirlenmiştir. poPBI-X lerdeki X kopolimer yapısında yer alan aril eter bağları bulunduran monomer yüzde mol oranını göstermektedir; m/n oranları 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 ve 10/90 olacak şekilde kopolimerler sentezlenmiştir.

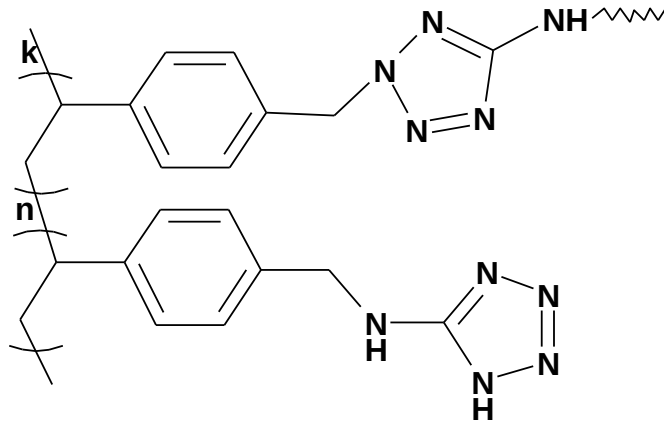
Sade halleriyle T_g 'leri 420°C ile 320°C arasında seyredirken asit ile katkıldığında pPBI ($T_g=190^\circ\text{C}$) dışında $165-170^\circ\text{C}$ arasında seyretmiştir. Katkı oranları ise 4.4-4.7 mol oranları arasında değişmiştir. Katkısız TGA sonuçları 600°C

(pPBI) ile 420 °C (oPBI) arasında belirlenmiştir. Üzerinde çalışılan malzemelerden oPBI 3.5 ağırlıkça % 40 katkılanabilirken pPBI ağırlıkça % 70 katkılanabilmiştir. Çalışmalarından ayrı olarak belirtmişlerdir ki polimer birim ünitesinde PBI'daki imino grupları gibi bazik gruplarının gruplarının artması ile asit katkılama seviyesinin de arttığını belirtmişlerdir.

Kendi çalışmalarındaki kopolimerde her iki birimde de eşit sayıda bazik yapılar bulunduğu için, kendi çalışmalarında böyle bir durum olmadığını, ancak bu duruma benzer olarak aril eter bağları sayısı arttıkça ağırlıkça asit katkılama seviyesinin düştüğünü, yani çalışmadaki kopolimerlerden daha fazla moleküler ağırlığa sahip olan polimer daha az katkılanabileceğini belirtmişlerdir. Bunun yanında asit çözünürlüğünün ve absorpsiyon katsayısının da etkili olabileceği belirtmişlerdir. pPBI için 180 °C'de doping seviyesinin birim mol monomer başına 2.7 molden 6.7 mol H_3PO_4 'a artmasıyla iletkenlik 2.57×10^{-3} S/cm'den 7.47×10^{-2} S/cm'e %0 BN'de yükselmişken %5 BN'de 5.52×10^{-3} S/cm'den 1.19×10^{-1} S/cm'e yükselmiştir. poPBI-50 ve poPBI-X 'in daha fazla ($X > 50$) aril eter bağları bulunduran kopolimerleri daha düşük iletkenlikler göstermişlerdir ve poPBI-10 ve poPBI-30 membranları % ağırlık olarak pPBI'ya göre daha az katkılanabildikleri halde farklar çok fazla olmamasına rağmen düşük kristalite, artan ara boşluk ile iletkenlik artmıştır. Genel olarak protonların iletiminde, polimerlerin amorf yapısının proton iletimine faydalı olduğunun düşünüldüğünü ve daha fazlası, esnek aril eter bağları asit katkılı membranların T_g 'sini azaltarak, proton iletimini arttırdığını belirtmişlerdir. Sentezlenen bu polimerlerde aside karşı aşırı kararlılık gözlenmiştir. Bunun yanında poPBI-30 7.5 mol H_3PO_4 ile katkılandığında 43 MPa'a kadar %40 BN'de 26 °C'de gerilme mukavemeti gösterirken 6.6 mol H_3PO_4 ile katkılandığında 0.098 S/cm %0 BN'de 180 °C'de proton iletkenliği göstermiştir. Yine H_3PO_4 tekrar eden ünitelerin sayısının molar oranıyla hesaplanmıştır.

5.2.6 PVBCATETxTA

Özden vd. yaptığı çalışmada Poli(vinilbenzilklorür) sentezlenerek Cl grubu 5-aminotetrazol ile yer değiştirilerek modifiye edilmiştir (Özden et al, 2010). Ve daha sonra polimer 1.25, 2.5, 3.75 oranlarında triflorometansülfonikası (TA) ile katkılanmıştır. Triflik asit ile katkılanan polimer elektrolitlerde en düşük bozunma sıcaklığı 200 °C’de görülmüş. Bu çalışmada en yüksek proton iletkenliği PVBCATET-TA 2.5 kompozit yapısında 150 °C’de 0.01 S/cm ölçülmüştür.

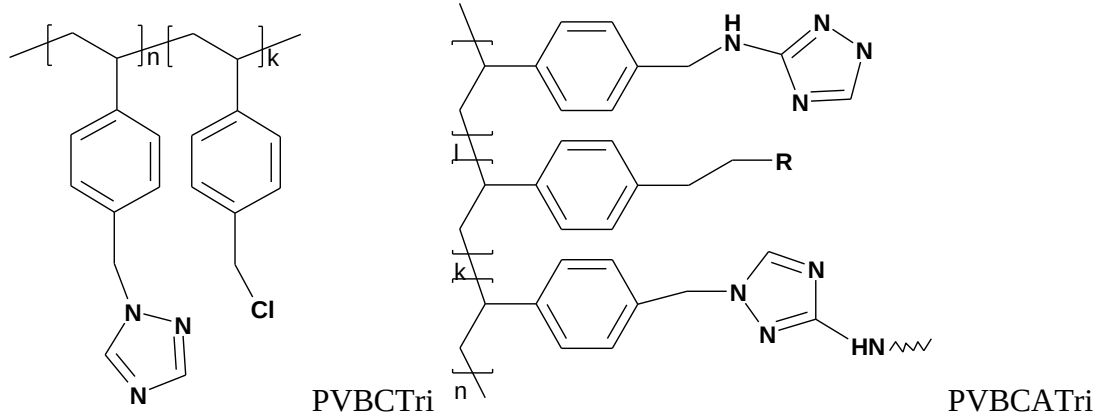


Şekil 5.10 Poli(vinilbenzilklorür-5-aminotetrazol)’un yapısı

5.2.7 PVBCTrixA, PVBCATrixA

Özden vd. poli(vinilbenzilklorür) polimerine 3-amino-1,2,4-triazole (ATri) ve 1H-1,2,4-triazole (Tri) grupları modifiye edilmiş ve her iki polimerde 0.5, 1, 2, 3 oranlarında triflik asit (TA) ile dop edilmiştir (Özden et al, 2010). PVBCATri ve PVBCTri yaklaşık olarak 200 °C ve 230 °C’ ye kadar termal kararlılık göstermişlerdir. PVBC homopolimerine ait T_g değeri 95 °C olarak ölçülmüştür. Fonksiyonel polimerler ve elektrolitlerinin 0-200 °C arasında T_g değerleri görülmemiştir. PVBCATri çapraz bağlanması polimerin segmentel hareketlerini engellediği için T_g görülmediği rapor edilmiştir. Bu çalışmada en yüksek iletkenlik PVBCATri3TA ve PVBCTri3TA elektrolitlerinde 140 °C ‘de yaklaşık olarak 0.086 S/cm and 0.040 S/cm değerleri ölçülmüştür. PVBCATri’de asit katkılanması ile 200-300 °C arasındaki termal stabilite 150 °C’ye kaymıştır. Normalde termal stabilitesi 150 °C olan PVBCTri’de ise PVBCTri2TA şeklinde katkılanmasıyla termal stabilite

300 °C, PVBCTri3TA 200 °C'ye yükselmiş. Sonuçları karşılaştırarak bu çalışmada da yer alan Çelik'in daha önceki üzerinde çalıştığı aminotriazole fonksiyonlu poliglisidilmetakrilat için protonlanmış triazol ünitelerinin polimer matrixte kümelenmesinin, sürekli olabilecek uzun mesafe proton iletimini azalttığını rapor etmişlerdir.



Şekil 5.11 PVBCTri ve PVBCATri polimer yapıları

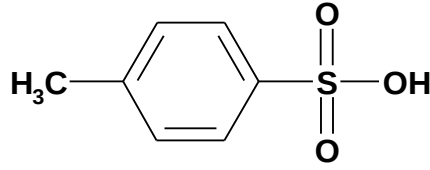
5.2.8 PVTri_xTA

Aslan vd. poli(1-vinil-1,2,4 -triazol) polimerini sentezleyip, triflik asit (CF₃COOH) ile x=0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.5 mol oranlarında su içerisinde homojen bir karışım haline getirilerek dop edilmiştir (Aslan et al, 2009). Bu çalışmada PVTri-1TA 2.2×10^{-4} S/cm iletkenlik gösterirken Nafyon'a benzer olarak PVTri-1.5TA 150 °C de yaklaşık 0.012 S/cm iletkenlik göstermiştir. TGA analizleri 1:0.75 oranına kadar katkılanan yapıların, 300 °C'ye kadar termal kararlılık gösterdiklerini, daha yüksek katkılamada 200 °C ye kadar termal kararlılık gösterdiklerini belirtmişlerdir

5.2.9 PVTri_xPTSA

Özden vd. PVTri'yi 1:0.5 mol oranından, 1:2 mol oranına kadar, polimerdeki birim monomer yapı başına mol oranlarında p-Toluensülfonik asit ile katkılamışlardır (Özden et al, 2010). Nemsiz PVTri-0,5PTSA 250 °C'ye kadar, PVTri-1,5PTSA 200 °C'ye kadar termal stabilite göstermiştir. Katkılama ile birlikte camsı geçiş sıcaklığı 130 °C'ye (PVTri-2PTSA'da) kadar artmıştır. PVTri-1PTSA

150 °C’de 8×10^{-4} S/cm maksimum proton iletkenlik verirken PVTri-2PTSA 110 °C’de 0.012 S/cm maksimum proton iletkenlik vermekte.

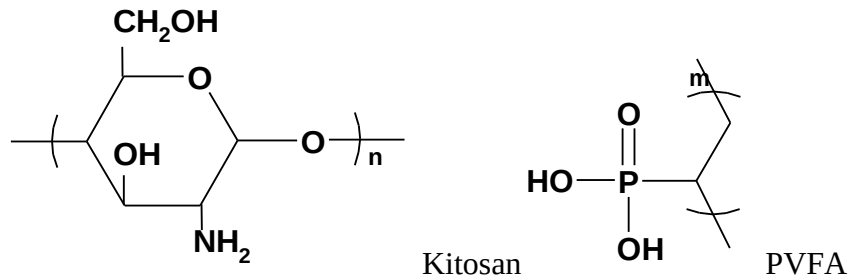


Şekil 5.12 p-Toluensülfonik asit kimyasal yapısı

5.3 Fosfonik Asit Gruplu Yapılar Üzerine Çalışmalar

5.3.1 Kitosan İn Situ VFA

Göktepe vd. kitosan varlığında α -glukozamin tekrar ünitelerine oranla vinil fosfonik asitle in situ polimerizasyonu yöntemiyle kompleks polimerik elektrolit hazırlamışlardır (Göktepe et al, 2008). TGA sonuçlarına göre kompleks yapılar 130 °C’ye kadar termal kararlılık göstermişlerdir. İyonik etkileşimlerden dolayı T_g gözlenmemiştir. Kitosan5PVFA in situ polimerize kompleks yapısı ile 120 °C’de 3×10^{-5} S/cm iletkenliğe ulaşılmıştır.



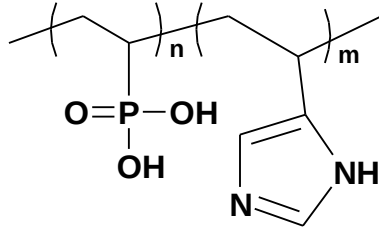
Şekil 5.13 Kitosan ve PVFA kimyasal yapıları

5.3.2 ABPBI İn Situ VFA

Acar vd. ABPBI’ın tekrarlı benzimidazol birimlerine karşı vinil fosfonik asitin mol miktarı esas alınarak (1:0.5), (1:1) ve (1:2) mol oranlarında ABPBI:VFA karışımları hazırlamışlardır (Acar et al, 2009). Elde edilen karışımlara DMF eklenilerek karışımlar 1 gün bekletilmiştir ve böylece ABPBI şişirilmiştir. VFA’nın ABPBI içerisinde in situ polimerizasyonu AIBHC başlatıcısı kullanılarak 60 °C’de, eldivenli kabin ortamında, 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. TGA sonucunda 200

°C'ye kadar numunelerde önemli bir ağırlık kaybı olmamıştır. Nemsiz ABPBI: in situ polimer membranlarından 140 °C'de 0.002 S/cm ile (1:2) molar oranlı numune ile çalışmadaki en yüksek proton iletkenliğe ulaşılmıştır.

5.3.3 Poli(VFA-ko-(4-Vim))



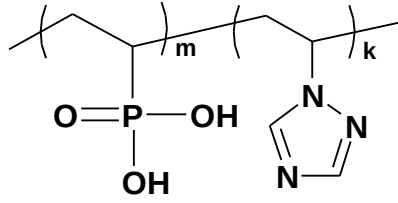
Şekil 5.14 Poli(VFA-ko-(4-Vim))

Bozkurt vd. VFA ve 4-Vim monomerlerini çeşitli oranlarda serbest radikal polimerizasyonla kopolimerleştirmişlerdir (Bozkurt et al, 2003). Kopolimerler 200 °C'ye kadar termal dayanıklılık göstermişlerdir. Proton iletkenlik sonuçları 10^{-6} ile 10^{-12} arasında seyretmiştir.

Zincirlerde hareketsiz duran imidazol miktarı azaldıkça iletkenliğin azalmakta olduğunu, bunun nedenin protonlama için gereken nitrojen yapılarının azalması olduğunu ve iyonik etkileşimlerin bölgesel hareketleri ve rahatlamaları kısıtlandığını, bölgesel rahatlamaların iletkenlikte önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir.

5.3.4 Poli(VFA-ko-VTri)

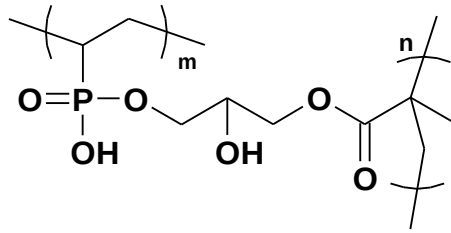
Çelik vd. seçilen vinil fosfonik asit ve 1-vinil-1,2,4-triazol monomerleriyle, 1:1, 1:2, 1:0.5 besleme oranlarıyla, serbest radikal kopolimerizasyonuyla poli(VFA-ko-Vtri) kopolimer elektroliti sağlamışlardır (Çelik et al, 2008). Nem yokluğunda poli(VPA-co-VTri), 33% triazol ($T_g=169$ °C) içeriğiyle 120 °C'de 10^{-3} S/cm proton iletkenliğine ulaşılmıştır.



Şekil 5.15 Poli(VFA-ko-Vtri) polimer yapısı

5.3.5 P(GMA)-graft-P(VPA)

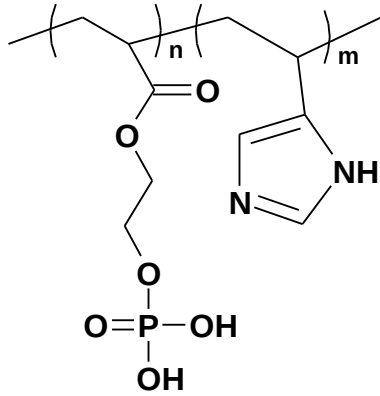
Aslan vd. PVFA’i PGMA üzerine etilen oksid gruplarının halka açılması ile aşilayarak P(GMA)-graft-P(VFA)_x kopolimerlerini elde etmişlerdir. Çeşitli stokiyometrik oranlarda (x=3, 5, 10, 20) elde edilen malzemeler 150 °C ye kadar termal kararlılık göstermişlerdir (Aslan et al, 2009). P(GMA)-graft-P(VFA)₁₀’nun nemsiz ortamda proton iletkenliği 150 °C de 5×10^{-5} S/cm bulunmuştur. P(GMA)-graft-P(VFA)₂₀’nin iletkenliği biraz daha düşük çıkmıştır. “P(GMA)-graft-P(VFA)₁₀ nın proton iletkenliği 50% nemlilikte 80 °C de 0.03 S/cm’e ulaştığı belirtilmiştir. P(GMA)-graft-P(VFA)₂₀’nin iletkenliği biraz daha düşük çıkmıştır. Malzeme yüksek sıcaklıkta ısıtılıp kurutulduğunda bile nemin proton iletkenlik mekanizmasında yer aldığı sonucuna varılmıştır. Yoğunlaşmanın proton transferini sağlayan fosfonik asit birimlerini azalttığı için iletkenliği sınırlamıştır.



Şekil 5.16 P(GMA)-graft-P(VPA) polimer yapısı

5.3.6 Poli(EGMAP-ko-(4-Vim))

Bozkurt ve Karadedeli etilenglikol metakrilat fosfat (EGMAP) ve 4-vinilimidazol (4-Vim) monomerlerini konvensiyonel serbest radikal polimerizasyonu ile çeşitli stokiyometrik oranlarda EGMAP:(4-Vim), 1:1, 1:4, 1:8) kopolimerleştirmişlerdir (Bozkurt and Karadedeli, 2007).



Şekil 5.17 Poli(EGMAP-ko-4-VIm) polimer yapısı

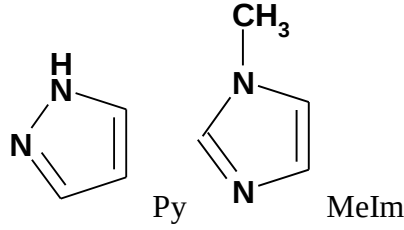
Malzemelerin 200 °C ve 240 °C aralığında erimeye ve parçalanmaya başladığı gözlenmiştir. Nemsiz PEGMAP homopolimerinin maksimum proton iletkenliği 160 °C’de 10^{-4} S/cm ve poli(EGMAP-ko-(4-VIm))’un, 1(EGMAP):8(4-VIm) oranında kopolimerleştirilen türevinin nemsiz proton iletkenliği 150 °C’de yaklaşık 10^{-6} S/cm çıkmıştır. 4-VIm’un düşük oranda olan kopolimerin düşük iletkenlik göstermesinin nedenini heterosiklik yapıların tamamen protone olması ve protonların geçebileceği serbest azotların bulunmamasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir. FTIR çalışması sonucu çapraz bağlanmayı gösteren P-O-P bağları gözlenmiştir.

5.3.7 PVFAxIm

Sevil ve Bozkurt poli(vinilfosfonikasit) polimerini sentezleyip imidazol ile çeşitli molar oranlarda (PVFAxIm) kompozit elektrolitler oluşturmuşlardır (Sevil and Bozkurt, 2004). Im katkı oranı ile iletkenlik yükselmiştir. PVFA-2Im oranı ile 130 °C’de 5×10^{-3} S/cm iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Üretilen elektrolitlerin 180 °C ye kadar dayanıklı oldukları gözlenmiştir.

5.3.8 PVFAxIm, PVFAxPy, PVFAxMeIm

Yamada ve Honma polivinil fosfonik asit ile heterohalkalı imidazole (Im) , pirazol (Py) ve 1-metilimidazol (MeIm) kimyasallarını birim monomer yapısı başına molar oranlarda karıştırmışlardır ve sonuç olarak 150 °C’de 10^{-3} S/cm iletkenlik elde etmişlerdir (Yamada and Honma, 2005).



Şekil 5.18 Pirazol ve 1-metilimidazol kimyasal yapıları

Hetero halkaların % mol oranı, VFA birim monomerleri ile heterohalkalarına toplam bölümü ile bulunmuştur. Yapılan çalışmada saf PVFA'nın iletkenliği 3×10^{-6} S/cm olarak bulunmuştur. Susuz ortamda maksimum iletkenlikler 150 °C de PVFA-93 %mol Py 8×10^{-4} iken, PVFA-91 %mol MeIm kompoziti 1×10^{-3} S/cm olarak bulunmuş. 89 mol% Im'un ise iletkenliği yine 150 °C'de 7×10^{-3} olarak bulunmuştur. İmidazolun %89 mol oranlı kompozit malzemesini 170 °C'ye kadar termal kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. İmidazol artışı ile termal kararlılık azalmıştır.

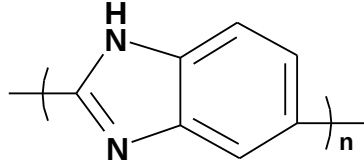
5.3.9 PVFAxPVTri

Aslan vd. poli(1-vinil-1,2,4 triazol) ve poli(vinilfosfonik asit) polimerleri ile kompozit membranlar oluşturmuşlardır (Aslan et al, 2009). Polimer elektrolitlerinin 250 °C'ye kadar dayanıklı olduğu belirtilmiştir. PVTri:PVFA 1:0.5, 1, 2, 4 karışım oranlarından PVTri2PVFA 180 °C'de $1,22 \times 10^{-6}$ S/cm sonucuyla en yüksek iletkenlik sonucunu vermiştir ($T_g=140$ °C). Yine aynı malzeme %50 bağıl nemde 100 °C'de 0,022 S/cm sonucunu vermiştir. PVTri4PVFA ise 0.008 S/cm iletkenlik göstermiştir.

5.3.10 PVFAxABPBI

Acar vd. Poli(2,5-Benzimidazol) ve Poli(Vinil Fosfonik Asit) polimerlerinin tekrarlı monomer birimleri esas alınarak (1:0.5), (1:1), (1:2) ve (1:4) mol oranlarına göre (benzimidazol:vinil fosfonik asit) ABPBI/TFA çözeltisi PVFA/su çözeltisinden ABPBI:PVFA membranlarını elde etmek üzere karışımlar hazırlamışlardır (Acar et al, 2009). 240 °C civarında kompozitlerde bozunmalar meydana gelmiştir. Bu çalışmada tüm numuneler için tek T_g 'nin olması membranların homojen olduğunu gösterdiği belirtilmiştir. Bütün numunelerin yüksek T_g değerlerine sahip olması,

iyonik etkileşim sonucu polimer zincirlerinin segmental hareketliliğin kısıtlandığına işaret etmekte olduğu belirtilmiştir. Nemsiz ABPBI:PVFA kompozit membranlardan (1:2) molar oranlı numune 150 °C’de 1.82×10^{-6} S/cm iletkenliğe ulaşılmıştır. Bağlı nemin iletkenlik üzerindeki etki çalışmaları (1:2) ve (1:4) kompozit kompozisyonları üzerinde %50 BN’de yapılmıştır. En yüksek iletkenliğe, 80 °C’de 3.5×10^{-3} S/cm ile (1:4) kompozisyonuyla erişilmiştir. Absorbe olan nemin kaybı nedeniyle, 100 °C sıcaklığın üzerinde iletkenlik giderek düşmüştür.

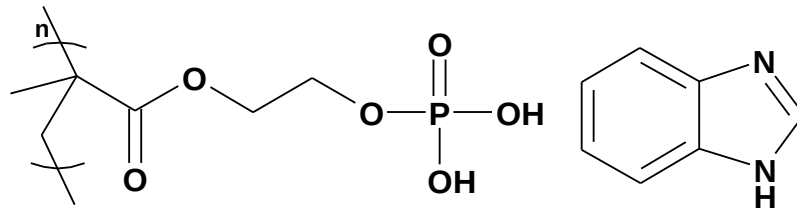


Şekil 5.19 Poli(2,5-Benzimidazol) polimer yapısı

5.3.11 PVFAx BnIm

Sevil ve Bozkurt PVFA’ya benzimidazol yapısını birim polimer ünitesi başına molar oranlarda 1:0.5 oranından, 1:2 oranına kadar katkılamışlardır (Sevil and Bozkurt, 2004). Ve elde edilen kompozit elektrolitlerden PVFA-2BnIm’de 150 °C’de 10^{-3} S/cm maksimum iletkenlik göstermiştir. Kompozit elektrolitlerde 200 °C civarlarına kadar da termal kararlılık gözlenmiştir.

5.3.12 PEGMAPx Im , PEGMAPx BnIm



Şekil 5.20 PEGMAP polimer yapısı ve 2,5-benzimidazol molekül yapısı

Kufacı vd. poli(etilenglikol metakrilat fosfat) polimer yapısıyla tekrar eden birim ünite başına molar oranlarda imidazol ve benzimidazol molekül yapıları ile Poly(PEGMAP-Im 0.75), Poly(PEGMAP-Im 1) ve Poly(PEGMAP-BnIm 1)

kompozit elektrolit yapılarını hazırlamışlardır (Kufacı et al, 2006). Sırasıyla iletkenlikler nemsiz şartlarda 160 °C’de 5.2×10^{-5} , 2×10^{-4} ve 3.8×10^{-5} S/cm bulunmuştur. Polimer elektrolitlerin termal kararlılığı ise 200 °C’ye kadar sabit olduğu gözlenmiştir.

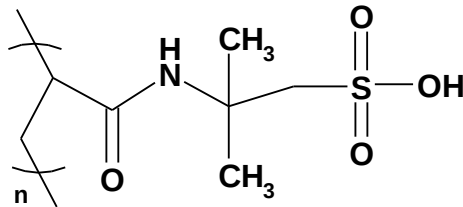
5.3.13 PVFAxTri, PAMPSxTri

Günday vd. molar oranlarda PAMPS ve PVPA sentezleyip, polimerleri ve 1,2,4-triazole çözeltileri hazırlayıp, çöktürmüşlerdir (Günday et al,2006). PVPATri ve PAMPSTri kompozit polimer elektrolitlerinde sırasıyla 150 °C ve 200 °C ye kadar termal kararlılık gözlenmiştir. İletkenlikler PAMPS1Tri için 140 °C’de 6.3×10^{-4} S/cm ve PAMPS2Tri için 140 °C’de 9.3×10^{-4} S/cm bulunurken, PVFA1Tri için 120 °C’de 1.7×10^{-3} S/cm ve PVFA1.5Tri için 120 °C’de 2.3×10^{-4} S/cm bulunmuştur.

5.4 Sülfonik Asit Gruplu Yapılar Üzerine Çalışmalar

5.4.1 PAMPSxIm

Erdemi vd. PAMPS elektrolitini sentezlemişlerdir ve imidazol ile PAMPSxIm kompozit elektrolitlerini oluşturmuşlardır (Erdemi et al, 2004). TGA sonuçlarına göre kompozit yapının 180 °C civarlarına kadar dayanıklı olduğu gözlenmiştir. T_g sonuçları ise $x=0.5$ için 87 °C’den $x=2$ için -25 °C’ye düşmüştür. Doğru akım iletkenliğile yükselmiştir ve $x=2$ için 100 °C’de 1.45×10^{-3} S/cm’e ulaşılmıştır.

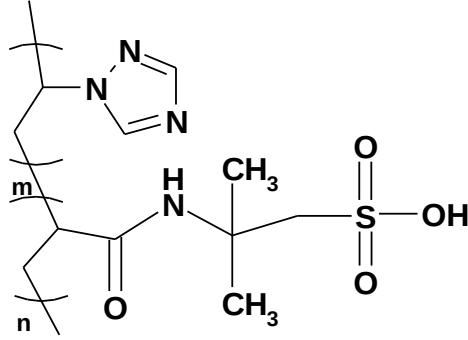


Şekil 5.21 PAMPS yapısı

5.4.2 poli(AMPS-ko-VTri)

Çelik ve Bozkurt 1-vinil-1,2,4-Triazol ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit yapılarını P(VTri-ko-AMPS) kopolimerleri halinde, VTri:AMPS

oranı birim monomer yapılarının mol oranlarına göre 1:1, 1:2, 1:0.5 oranlarında kopolimerleştirmişlerdir (Çelik and Bozkurt, 2010). En yüksek iletkenlik 130 °C’de poli(VTri-ko-AMPS) 1:2 numunesi için 2×10^{-3} S/cm olarak ölçülmüştür ($T_g=169$ °C). TGA’da polimerlerde 250 °C’ye kadar çok az bir kütle kaybı yaşanmıştır.



Şekil 5.22 Poli(VTri-ko-AMPS) yapısı

5.4.3 PAMPSxPVTri

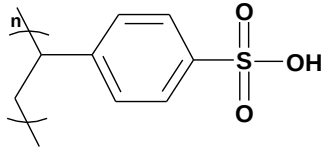
Aslan ve Bozkurt poli(1-vinil-1,2,4 triazol) ve Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) polimerlerini sentezlemişler ve kompozit elektrolitler elde etmişlerdir (Aslan and Bozkurt, 2010). PVTri_xPAMPS polimer elektrolitlerinin 250 °C’ye kadar dayanıklı olduğu belirtilmiştir. İletkenlik en fazla 1:4 mol oranında 150 °C’de $1,2 \times 10^{-6}$ S/cm çıkarken ($T_g=134$ °C). Bağıl nem 50% de 100 °C’de iletkenlik aynı oranda 0,0576 bulunmuştur.

5.4.4 PAMPSxABPBI

Şen vd. poli(2,5-benzimidazol) ve poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) polimerlerini kompozit membranlar haline getirmişlerdir (Şen et al, 2011). TGA ölçümünde 180 °C’ye kadar hafif, 190 °C de polimer bozunmaya başlamıştır. ABPBI:PAMPS (1:4) membranı, 180 °C’de 10^{-4} S/cm iletkenliğe ulaşmıştır. %25 bağıl nemde ABPBI:PAMPS (1:2) 5×10^{-4} S/cm, %50 BN’de 0.1 S/cm iletkenlik göstermiştir.

5.4.5 PSSAxPVTri

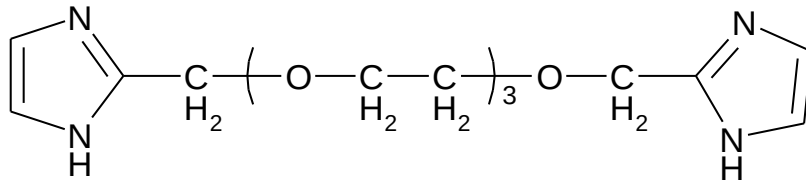
Aslan vd. poli(1-Vinil-1,2,4 triazol) ve poli(stiren sülfonik asit) polimerlerini polimer kompozit elektrolitler haline getirmişlerdir (Aslan et al, 2009). PVTri-PSSA polimer blendlerinin 250 °C'ye kadar dayanıklılığı olduğunu bu sıcaklıktan sonra bozunmaya başladığını belirtilmiştir. Nemsiz PVTri-2PSSA'da maksimum iletkenlik 120 °C'de $3,3 \times 10^{-2}$ olarak bulunmuştur ($T_g=145$ °C). Nemsiz PVTri-4PSSA'de maksimum iletkenlik 150 °C'de $1,5 \times 10^{-2}$ olarak bulunmuştur ($T_g=134$ °C).



Şekil 5.23 PSSA polimer yapısı

5.4.6 PSSAxİmi3, PSSAxTri

Göktepe vd.nin yaptıkları çalışmada elektrolit membranlar PSSA polimeri çözeltisi ile 1H-1,2,4-triazol (Tri) ve 1.12-diimidazol-2-il-2,5,8,11-tetraoksadodesan (imi3) çözeltileri birim monomer başına molar oranlarda karıştırılıp çöktürülmeleriyle elde edilmişler (Göktepe et al, 2007). Elde edilen elektrolitlerde 200 °C ye kadar termal kararlılıkları gözlenmiştir. PSSA1.5Tri elektrolitinde iletkenlik 100 °C'de $1,5 \times 10^{-3}$ S/cm gözlenirken 140 °C'de 5×10^{-3} S/cm iletkenlik gözlenmiştir. Daha önce rapor edilen PSSA-BnIm kompozitlerinde 150 °C'de 5×10^{-4} S/cm iletkenlik gözlenmiştir (A. Bozkurt, 2005). PSSA0.5İmi3 kompozitinde ise 30 °C'de 5×10^{-4} S/cm iletkenlik gözlenmiştir.



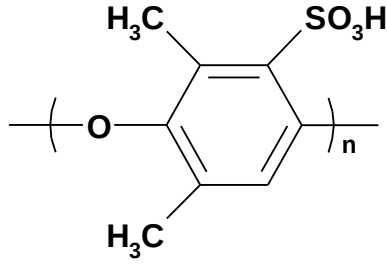
Şekil 5.24 İmi3 molekül yapısı

5.4.7 PSSAxABPBI

Acar vd. poli(2,5-benzimidazol) ve poli(stiren sülfonik asit) polimerlerini oluşturup bunları kompozit membran haline getirmişlerdir (Acar et al, 2010). TGA

sonucu 160 °C üzerinde ABPBI:PSSA (1:2) ve (1:4) membranları bozunmaya başlamış (1:2) kompozitinin T_g si 153 °C olarak belirlenmiştir. (1:4) molar oranlı numunenin sıcaklıkla birlikte dar aralıkta değişerek yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliği 1×10^{-3} S/cm'e ulaşmıştır. (1:2) kompozisyonu nemsiz halde iken numunenin en yüksek iletkenliği 160 °C'de 1.4×10^{-6} S/cm iken %50 BN'de 0.02 S/cm iletkenliğine ulaşılmış.

5.4.8 SPPOxIm

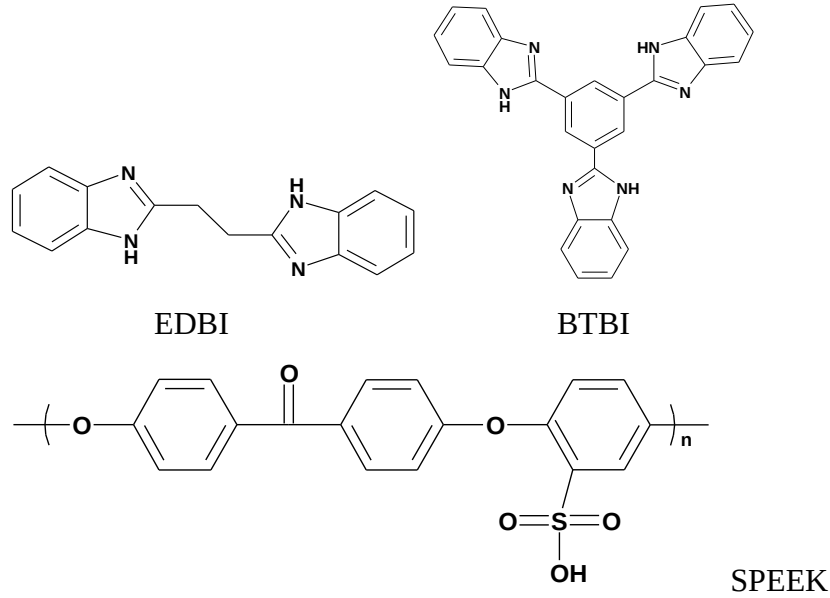


Şekil 5.25 Sülfonlanmış polifenilen oksit polimer yapısı

Yifeng vd. sülfonlanmış polifenilen oksit yapısına imidazol yapısını birim monomer yapısı başına molar oranlarda karıştırmışlardır (Yifeng et al, 2006). SPPO–2Im 15% BN de 150 °C'de 7×10^{-4} S/cm civarlarında iletkenlik bulunurken, nemin %33 e artmasıyla 150 °C de 4×10^{-3} S/cm civarlarına yükselmiştir.

5.4.9 SPEEKxBI, SPEEKxEDBI, SPEEKxBTBI

Totsatitpaisan vd. Benziimidazol grupları içeren BnIm, EDBI (1,2-etilendi-2-benzimidazol), BTBI (1,3,5-benzentri-2-benzimidazol) yapılarını sentezlemişlerdir (Totsatitpaisan et al, 2009). Elde edilen yapılarda bulunan BnIm grubu başına SPEEK teki SO_3H grubu oranları hesaplanarak kompozit yapılar oluşturulmuştur. Susuz ortamda 120 °C'de BnIm: SO_3H oranı 0.681 iken SPEEK-BnIm 7.15×10^{-4} S/cm iletkenlik göstermiştir. BnIm: SO_3H 0.681 oranındaki SPEEK-EDBI yapısı 7.7×10^{-4} S/cm iletkenlik gösterirken BnIm: SO_3H 0.681 oranındaki SPEEK-BTBI en yüksek iletkenlik göstererek 8.1×10^{-4} S/cm iletkenlik göstermiştir.

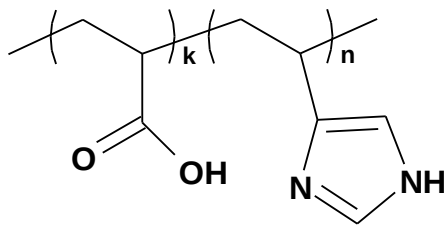


Şekil 5.26 SPEEK polimer yapısı ve EDBI, BTBI molekül yapıları

Membranlardan BnIm kompoziti 250 °C'ye kadar termal kararlılık gözlenirken, BTBI bulunduran kompozit membranda 486 °C'ye kadar termal kararlılık gözlenmiştir. SPEEK'in iletkenliği ise 6×10^{-4} S/cm olarak belirtilmiştir ve kompozit malzemeye katılan yapının, fonksiyonel grup sayısının önemine dikkat çekmişlerdir.

5.5 Karboksilik Grup içeren Yapılar Üzerine Çalışmalar

5.5.1 Poli(akrilik asit-ko-4-vinilimidazol)



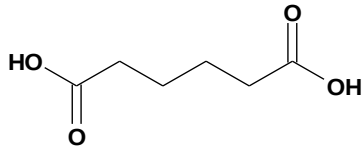
Şekil 5.27 Poli(akrilik asit-ko-4-vinilimidazol)

Jithunsa vd. akrilik asit ile 4-vinilimidazolu 1AA:4(4-VIm) , 1AA:1(4-VIm) , 4AA:1(4-VIm) ve 19AA:1(4-VIm) oranlarında akrilik asit ve imidazolun etkilerini

karşılaştırmak üzere kopolimerleştirilmiş (Jithunsa et al, 2010). Daha sonra elde edilen polimerler sülfonlanmış poli(eter eter keton) ile %50 ağırlık oranı olacak şekilde karıştırılmıştır. İletkenliklerde nemsiz ortamda 4AA:1(4-VIm) oranında kopolimer bulunduran membran 120 °C de $2,2 \times 10^{-2}$ S/cm iletkenlik göstererek en yüksek iletkenliği göstermiştir. 4-VIm oranının 1:4 oranına artması ile 1.7×10^{-2} S/cm iletkenlik elde edilmiştir. 19AA:1(4-VIm) oranında kopolimer bulunduran membranda ise iletkenlik 5×10^{-3} S/cm'e düşmüştür. Akrilik asitin artışı ile su absorblanmasında artış gözlenmiştir. Membranların termal kararlılıkları 19AA:1(4-VIm) kopolimerinin 150 °C'ye kadar gözlenirken, diğerlerinin 250 °C civarlarında gözlenmiştir. Bozunmanın ilk etkisini akrilik asit gruplarına bağlamışlardır.

5.5.2 Adipik asitxBnIm

Karadedeli vd. adipik asit ve benzimidazol yapılarını molar oranlarda karıştırarak elektrolit kompozitler elde etmiştir (Karadedeli et al, 2005). Benzimidazole miktarı ile iletkenlik artmış. Elde edilen BnIm:Adipik asit kompozitlerinden 1:0.5 oranında nemsiz şartlarda 130 °C'de 4×10^{-3} S/cm iletkenlik gözlenirken, 1:1 ve 1:0.5 ise birbirine benzer değerlerde daha düşük iletkenlik gözlenmiştir. Ve raporlarında yapıda $-\text{CO}_2\text{H}$ asidik fonksiyonel gruba dayanan proton iletken malzemelerin hidrolize karşı az duyarlılığı ve daha yüksek pK_a değerlerine sahip olduğundan dolayı düşük iletkenlik elde edildiği belirtilmiştir.

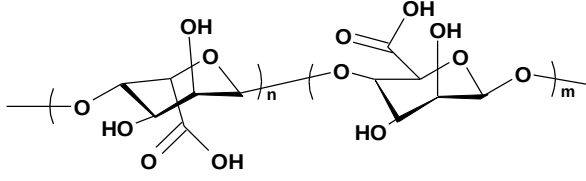


Şekil 5.28 Adipik asit molekül yapısı

5.5.3 Alginik AsitxIm

Yamada ve Honma alginik asit polimerize yapısını kullanarak imidazol ile kompozit membran oluşturmuşlardır (Yamada and Honma, 2004). Kompozitlerdeki imidazol miktarı artışı ile termal stabilite 150-200 °C arasında değişmiş maksimum iletkenliğe sahip olan alginik asit-2Im 185 °C civarlarında termal karalılığa sahip

olduğu tespit edilmiş. Alginik asit-2Im kompozit malzemesi nemsiz koşullarda 130 °C’de 2×10^{-3} S/cm proton iletkenliği göstermiştir.



Şekil 5.29 Alginik asit yapısı

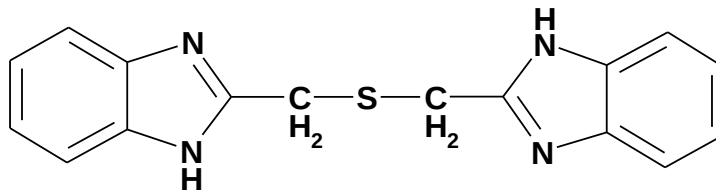
5.5.4 PAAxIm

Bozkurt vd. Poliakrilik asit ve imidazol yapılarıyla PAA0.5Im ve PAA1Im homojen filmleri oluşturmuşlardır (Bozkurt et al, 2003). TGA analizleri sonucunda 160 °C’ye kadar kompozit malzemelerin kararlılık gösterdiği gözlenmiştir ve T_g leri PAA0.5Im için 57°C ve PAA1Im için 35°C bulunmuştur. Doğru akım iletkenliği imidazol oranı ve sıcaklık ile artmıştır. PAA1Im için iletkenlik 120 °C’de 10^{-3} S/cm’e ulaşmıştır.

5.6 Diğer Molekül Yapıları Üzerine Yapılan Çalışmalar

5.6.1 bBImxTA

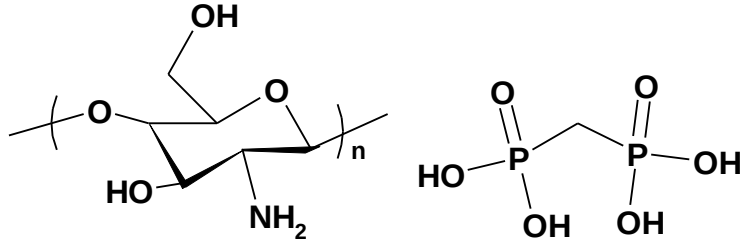
Günday vd. 1,3-bis(2-benzimidazol)-2-tiyopropan organik elektrolitlerini triflorometansülfonik asit ile çeşitli molar oranlarda katkılayarak hazırlamışlardır (Gündat et al, 2007). Örnekler bBIIm:TA oranı 1:0.6 ve 1:0.9 olacak şekilde katkılanmışlardır.



Şekil 5.30 1,3-bis(2-benzimidazol)-2-tiyopropan molekül yapısı

Organik elektrolitler yaklaşık 210 °C sıcaklığına kadar termal kararlılık göstermişler. bBlm0.6TA ile nemsiz şartlarda 140 °C’de 3×10^{-5} S/cm ile maksimum proton iletkenliğine ulaşmışlardır.

5.6.2 KitosanxMetandifosfonik Asit



Şekil 5.31 Kitosan polimerize yapısı ve metandifosfonik asit molekülü

Yamada ve Honma kitosan ile ağırlıkça %200 metandifosfonik asit kompozit malzeme oluşturmuşlardır ve nemsiz koşullarda 150 °C’de 5×10^{-3} S/cm sonucuyla yüksek proton iletkenliğine ulaşmışlardır (Yamada and Honma, 2005).

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Fosforik Asit Katkılı Triazol Fonksiyonlu Poli(vinilbenzilklorür) Proton İletken Kompozit Membranlar

6.1.1 Gereç ve Yöntemler

6.1.1.1 Gereçler

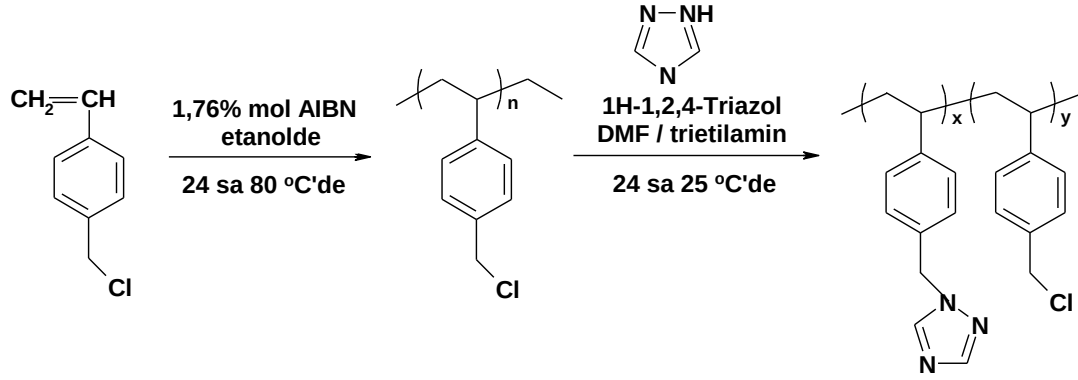
4-Vinilbenzilklorür (>90%), 1H-1,2,4-triazol (>97%), fosforik asit, toluen N,N-dimetilformamid, trimetilamin, etanol ve metanol belirtildiği gibi kullanıldı. Azobisisobütironitril (AIBN) kullanılmak üzere THF içinde tekrar kristallenildi.

6.1.1.2 Yöntem

6.1.1.2.1 PVBCTri Polimer Sentezleri

5 gr 4-vinilbenzilklorür 40 ml etanol içerisine konuldu. Daha sonra molce %1 oranında (0.005 gr) AIBN reaksiyon başlatıcısı eklenildi. Reaksiyon karışımının serbest radikal polimerizasyonu 80 °C'de N₂ ortamında 24 saatte gerçekleştirildi. Reaksiyon bittikten sonra polimer etil alkolde çöktürölüp vakum ortamında 5 gün kurutuldu.

PVBC ve Tri'nin reaksiyonu Şekil 6.1'de gösterildiği gibi literatüre göre gerçekleştirildi (Baussard et al, 2003). 2 gr PVBC 15 ml DMF'de çözüldü. 1,87 gr Tri 10ml DMF'de çözüldü çözünen PVBC üzerine önce 2ml Et₃N, daha sonra çözünen Tri (1H-1,2,4-Triazol) eklendi. Reaksiyon karışımı nitrojen ortamında, 25 °C'de 24 saat boyunca karıştırılarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Sonuçta oluşan polimer su ile 18 saat kadar diyaliz edilerek reaksiyona girmeyen kimyasallar ve Tri uzaklaştırıldı. Ve vakum altında petri kaplarına konularak kurutuldu.



Şekil 6.1 PVBC ve sonrasında PVBCTri sentezi

6.1.1.2.2 Membranların Hazırlanması

PVBCTri polimerinin tekrarlı monomer birimleri esas alınarak (PVBCTri:FA) (1:0.5), (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranlarına göre fosforik asit ve PVBCTri miktarları hesaplanmıştır. PVBCTri/su ve fosforik asit/su çözeltileri hazırlanarak PVBCTri çözeltilerine fosforik asit çözeltileri karıştırıldı. 4 saat karışmaya bırakılan katkılanmış çözeltiler ayrı petri kaplarına döküldü. 65 °C vakum altında 18 saat bekletilerek kurutuldu. Nemi alınmak üzere 70 °C'lik vakumlu fırında karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere bekletildi.

6.1.2 Karakterizasyonlar

Üretilen PVBC homopolimeri Özden vd.'nin daha önce belirttikleri yöntemle üretildiği için, homopolimerin 1H-1,2,4-Triazol ile %50 oranında fonksiyonelleştirildiği varsayıldı (Özden et al, 2010).

PVBC, PVBCTri ve PVBCTri-FA x (x=0.5, x=1, x=2, x=3), membranlarının Fourier-Transform IR spektrumları, Bruker Alpha 4000-400 cm⁻¹ dalgaboyu aralığında, ATR modülü kullanılarak incelenmiştir.

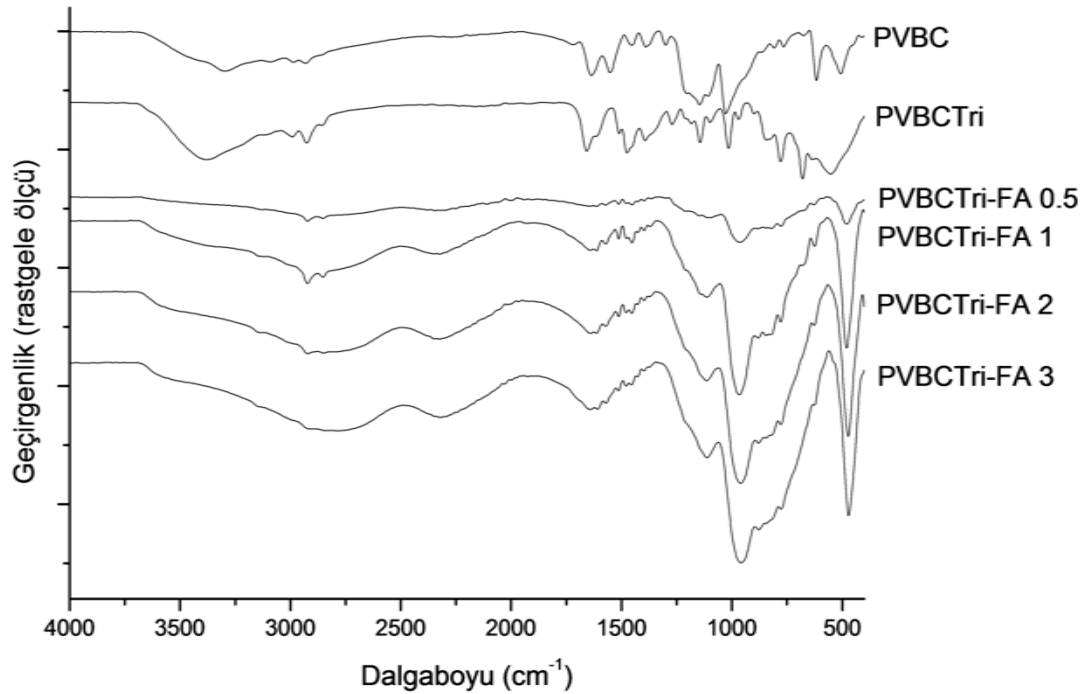
Membranların ısıl kararlılıkları termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak Perkin Elmer STA 6000 ile belirlenmiştir. Numunelerin oda sıcaklığından 750 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtılması ile analiz gerçekleştirilmiştir.

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

Membranların proton iletkenlik ölçümleri, -100 ve 250 °C arası sıcaklıklarda ölçüm yapabilen Novocontrol empedans spektroskopisi kullanılarak, Novocontrol sıvı azot ile kontrol edilen sıcaklıkta, 0.1 Hz ve 3 MHz frekans aralığında yapılmıştır. İnce film halindeki numuneler iki bloke edici platin elektrodu arasına yerleştirilmiştir. İletkenlikler genel olarak 10 °C aralıklarla ölçülmüştür.

6.1.3 Sonuçlar ve Tartışma

6.1.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri



Şekil 6.2 PVBC, PVBCTri, PVBCTri-FA kompozit membranlarının FT-IR spektrumları

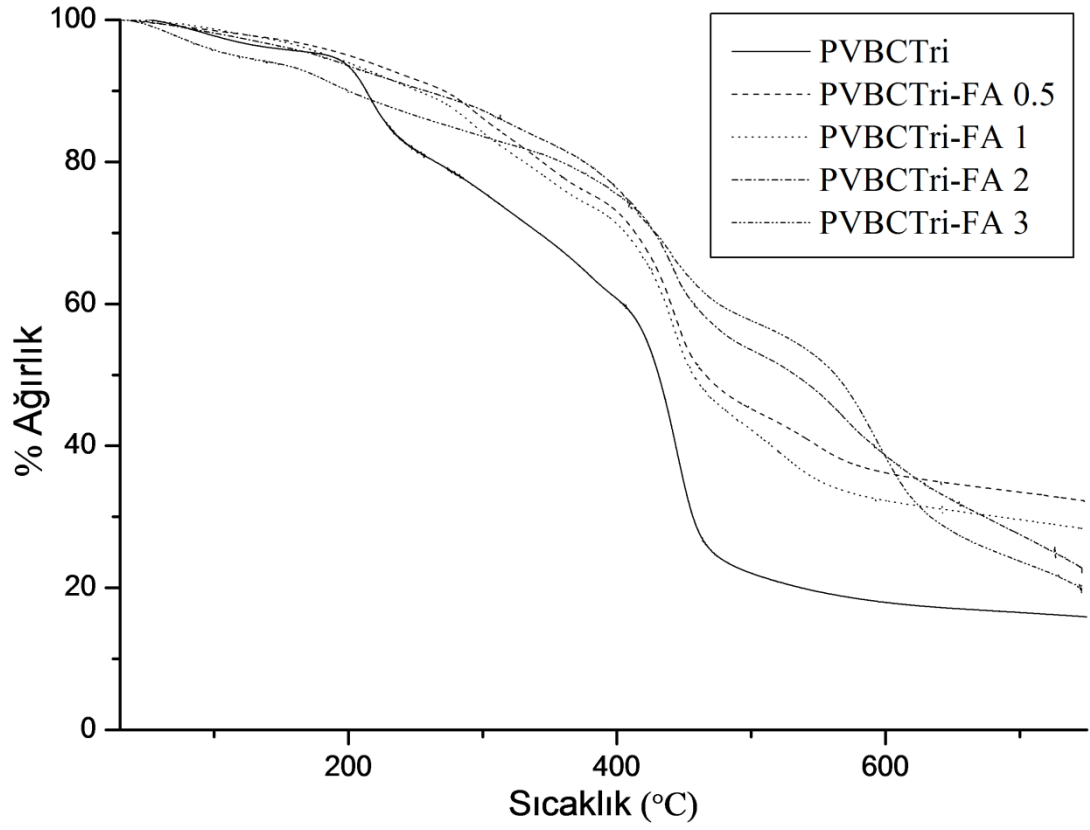
Triazol fonksiyonel grupları 1443-1670 cm^{-1} aralığında C=N, C-N halka titreşimlerini gösteren orta ve güçlü pikler göstermiştir. Poli(vinilbenzilklorür) (PVBC) ye ait benzen halkası 1274 ve 1670 cm^{-1} de absorpsiyon göstermekte, ve

alifatik C-H gerilmeleri $1380-1470\text{ cm}^{-1}$ ve $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ alanlarında görülmektedir (Özden et al, 2010, Çelik et al, 2008). Fosforik asitin IR spektrumu $1040-910\text{ cm}^{-1}$ de P-OH grubunun asimetrik gerilme titreşimlerine ve 1150 cm^{-1} 'de P=O gerilimine ait güçlü bandlar göstermektedir. P-O⁻ oluşumuna ait 910 cm^{-1} deki pikin şiddeti 1:1 oranı ile belirgin hale gelmiştir. Buna ek olarak fosforik asit birimleri $1700-1590\text{ cm}^{-1}$ ve $2850-2750\text{ cm}^{-1}$ de orta şiddette geniş bandlar oluşturmaktadır. 1650 cm^{-1} deki bandın şiddetindeki büyük değişim triazol halkasındaki serbest nitrojenlerin protonlanmasını göstermektedir.

FT-IR sonuçları protonlanmanın protonların fosforik asit birimlerinden, triazol iyonu oluşturmak üzere heterosiklik halkalara transferini göstermektedir. $2500-3500\text{ cm}^{-1}$ arası geniş band proton iletkenliği için kullanılan hidrojen bağı ağını belirtmektedir. PVBCTri-FA 1 numunesiyle belirgin hale gelen 3100 cm^{-1} civarlarında pik oluşumu triazol halkasında N⁺-H bağı oluşumuyla protonlanmasını göstermektedir.

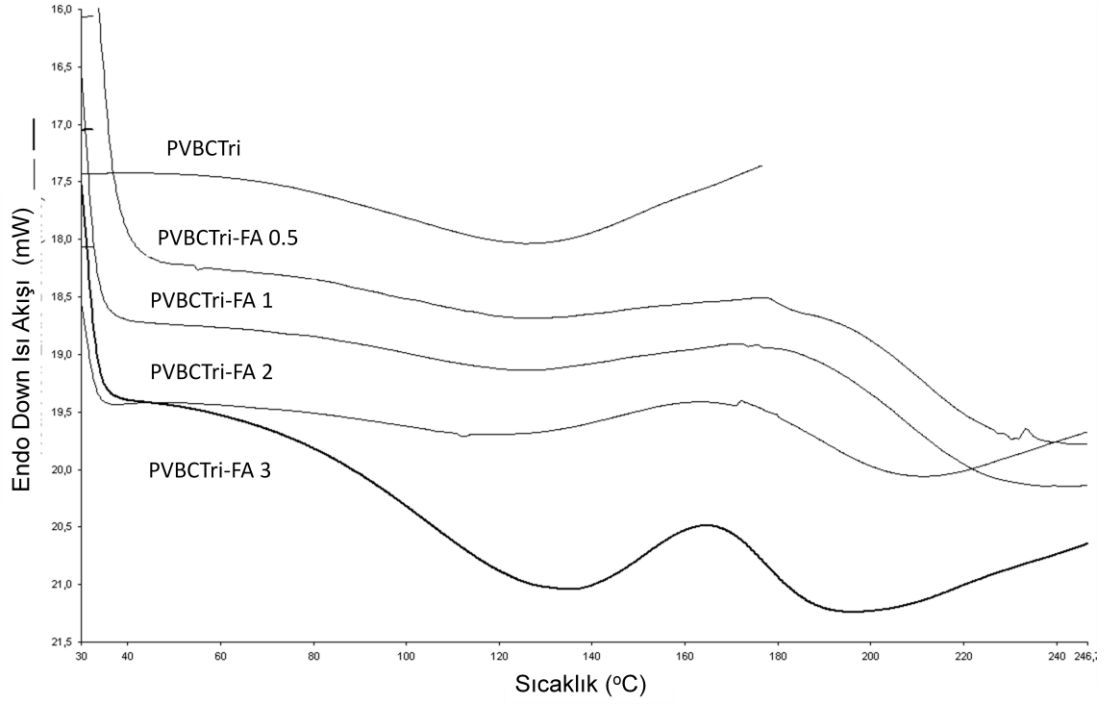
6.1.3.2 Isıl Analiz

Şekil 6.3 triazol fonksiyonel numunelerin TGA eğrilerini göstermektedir. Kompozit oluşturmadan 200 °C civarlarına kadar termal kararlılık gösteren PVBCTri fosforik asit ile katkılandıktan sonra 280 °C civarlarına kadar termal kararlılık artmıştır. 1:2 oranına kadar katkılanan numuneler 280 °C 'ye kadar ağırlıklarının %10'ununu kaybetmişlerdir. Bunun büyük kısmını fosforik asit birimlerinin, birleşerek yoğunlaşması ve sonuçta su oluşturarak, kompozit yapının kütle kaybına uğratmasına bağlıyabiliriz. Yine 1:3 bu kaybı 20 °C geriden takip ederek, aynı nedenden ötürü daha fazla kayıp vermektedir. Fosforik asit katkılı membran yapılar 400 °C 'ye kadar ağırlıkça %20'sini kaybetmişler ve bundan sonra yan gruplar ve ana zincirde olabilecek bozunmalar başlamıştır.



Şekil 6.3 PVBCTri ve PVBCTri-FA kompozit polimer membranlarının 10 °C/dak ısıtma sonucu oluşan TG eğrileri

PVBCTri polimerinin T_g değeri 95 °C'dir (Özden et al, 2010). Şekil 6.4 PVBCTri-FA x (x=0.5, 1, 2, 3) numunelerinin DSC sonuçlarına aittir. 30-250 °C aralığında PVBCTri-FA x (x=0.5, 1, 2, 3) polimer numunelerine ait T_g değerleri belirgin görülmemektedir. Membranların belirli bir T_g değerinin olmaması asit grupları ile azol grupların arasındaki iyonik etkileşimin polimerin segmentel hareketlerini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.4 PVBCTri ve PVBCTri-FA kompozit membranlarının N_2 ortamında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ısıtılarak elde edilmiş DSC eğrileri.

6.1.3.3 Proton İletkenliği

PVBCTri-fosforik asit kompozit filmler platin elektrodlar arasına sandviç olacak şekilde yerleştirildi ve ölçümler $20\text{--}150^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve $1\text{ Hz--}3\text{ MHz}$ frekans aralığında nemsiz şartlarda iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi.

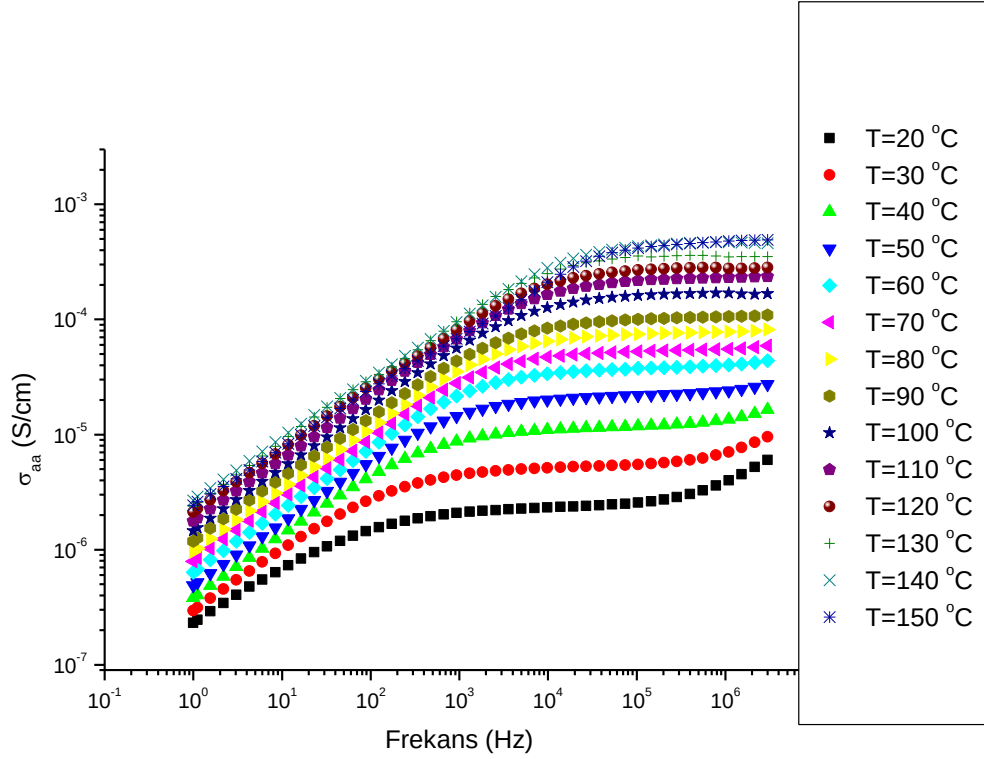
Polimer kompozitlerin frekansa bağlı AA iletkenlikleri, $\sigma_{aa}(\omega)$ eşitlik (1) kullanılarak ölçüldü;

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{aa}(\omega) = \varepsilon''(\omega) \omega \varepsilon_0 \quad (1)$$

Eşitlikte $\sigma'(\omega)$ iletkenliğin real kısmını göstermekte, $\omega = 2\pi f$ açısal frekansı göstermekte, ε_0 vakum dielektrik sabitini göstermekte ($\varepsilon_0 = 8.852 \times 10^{-14}\text{ F/cm}$), ve ε'' kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmıdır (ε^*).

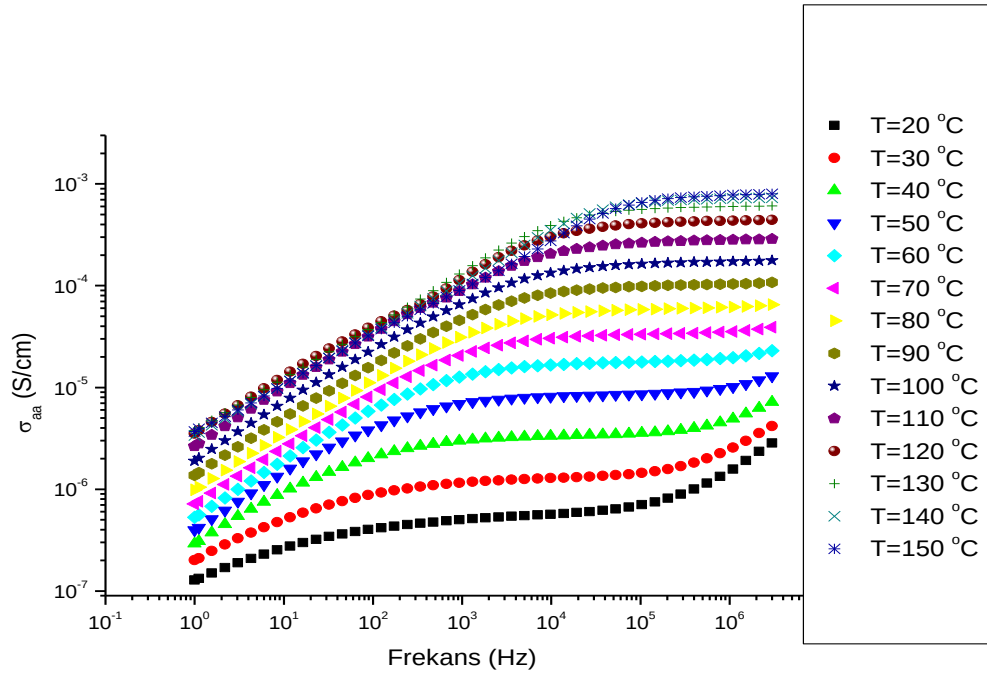
Şekil 6.5, 6.6, 6.7 ve 6.8’de sırasıyla PVBCTri-FA x (x=0.5, 1, 2, 3) nemsiz membranlarının alternatif akım (AA) iletkenliğine karşı frekans eğrilerini göstermektedir. İyon iletken polimerlerin tüm eğrileri tipik özellik olarak frekans

bağımlı ve bağımsız alanlar içermektedir. Alçak frekanslarda, iletkenlikteki belirli seviyeye kadar olan artış elektrot polarizasyonundan kaynaklanmaktadır. Yüksek frekanslardaki iletkenlik artışı polimerdeki dağılmalardan dolayıdır.

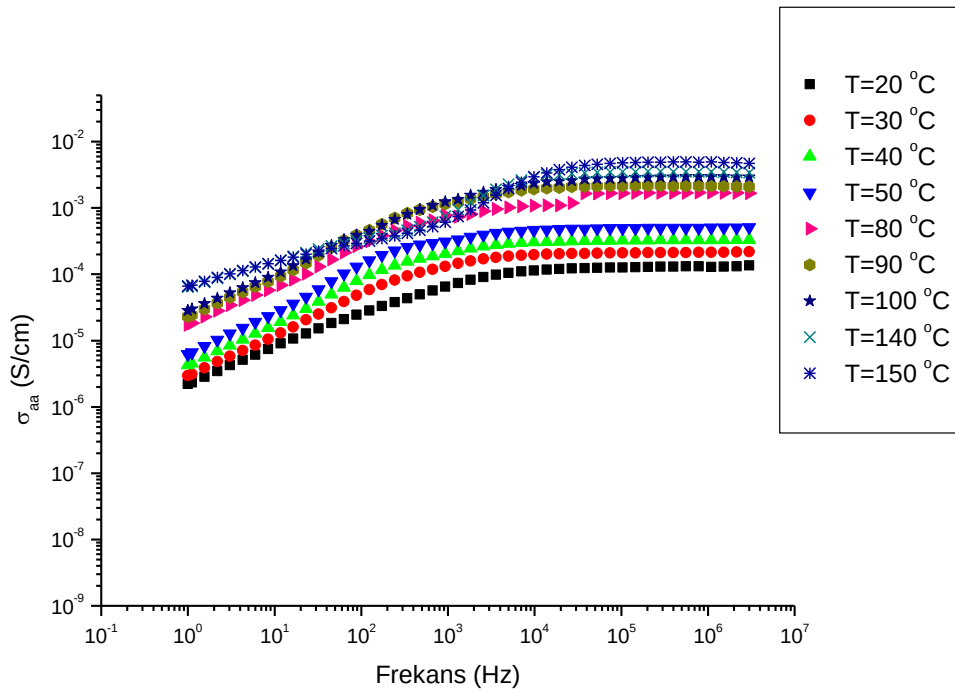


Şekil 6.5 PVBCTri-FA 0.5 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

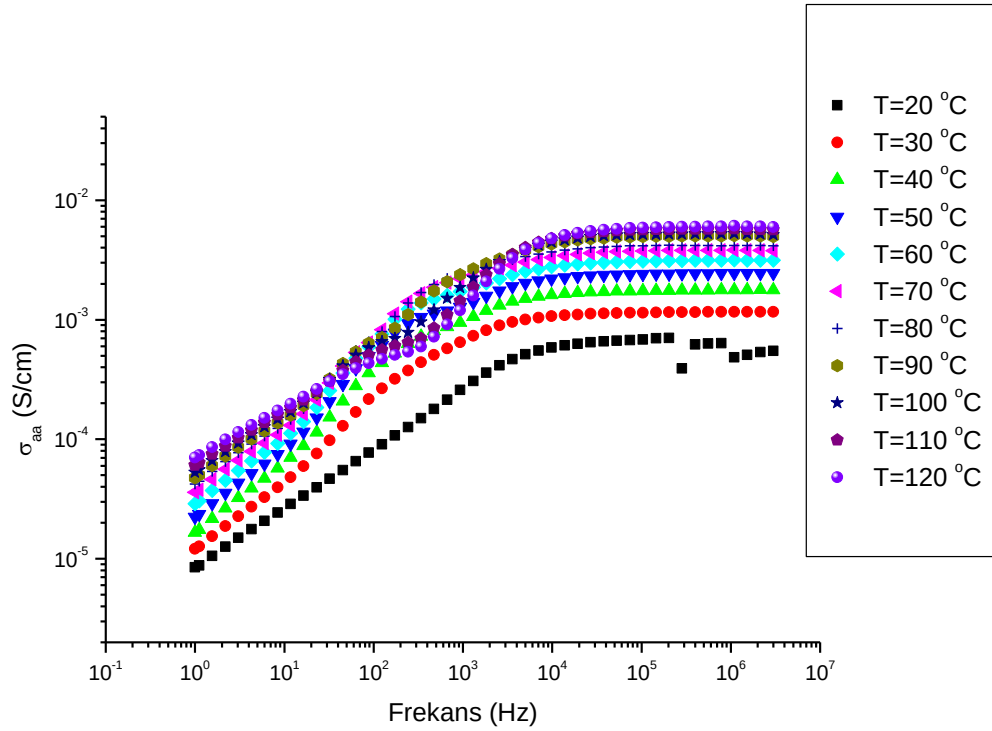
Alternatif akım eğrilerinde görüldüğü gibi polimer membranların proton iletkenliği katkılanan asit miktarı ve sıcaklık ile artmıştır. Bu çalışmadaki sistemde proton iletimi, PVBCTri polimerinin heterosiklik grubundaki protonlu ve protosuz azot yapıları ile fosfat iyonları olan H_4PO_4^+ ve H_2PO_4^- iyonlarının yardımıyla Grotthuss mekanizması üzerinden yürümektedir .



Şekil 6.6 PVBCTri-FA 1 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.



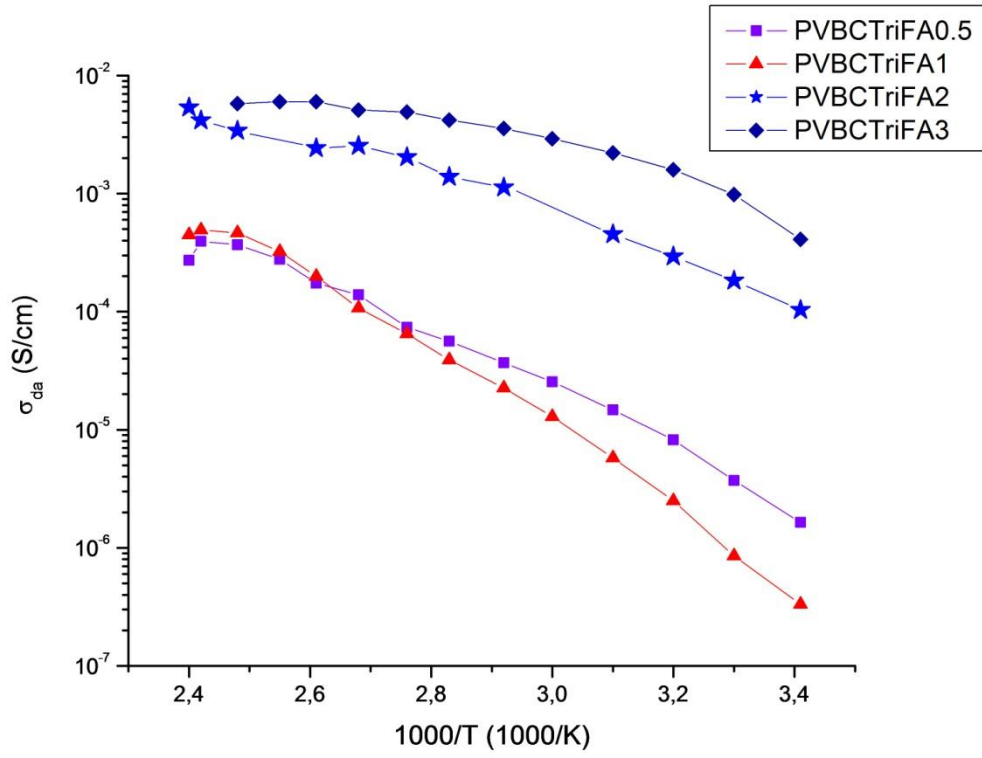
Şekil 6.7 PVBCTri-FA 2 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.



Şekil 6.8 PVBCTri-FA 3 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

150 °C de nemsiz şartlarda PVBCTri-FA 2 polimer kompoziti 4×10^{-3} S/cm iletkenlik göstermiştir. PVBCTri-FA 3 polimer kompoziti 120 °C’de 6×10^{-3} S/cm iletkenlik göstermiştir. Bu sonuçlar diğer susuz sistemlerle karşılaştırıldığında oldukça yüksektir .

Numunelerin DA iletkenliği (σ_{da}) değerleri, $\log \sigma_{aa}$ karşı $\log F$ grafiğindeki, frekanstan bağımsız plato bölgelerinden yatay ayarlama ile bulunmuştur. Bulunan bu değerlerin, kelvin cinsinden karşılık gelen sıcaklıklarla 1000’i bölmemizle Şekil 6.9’daki grafik elde edilmiştir.



Şekil 6.9 PVBCTri-FA nemsiz kompozit membranlarının sıcaklığa bağlı DA (doğru akım) iletkenlik grafiği.

PVBCTri:FA (1:x; 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3) numunelerinin DA iletkenlikleri Şekil 6.9'da karşılaştırılmıştır. İletkenlik izotermi DA iletkenliğinin önemli bir derecede sıcaklığa ve katkı oranı x'e bağlı olduğunu göstermektedir.

6.2 Triazol Fonksiyonlu Poli(vinilbenzilklorür) ve Poli(stiren sülfonik asit) Esaslı Proton İletken Kompozit Membranlar

6.2.1 Gereç ve Yöntem

6.2.1.1 Gereçler

Polistiren ($M_n=140,000$ g/mol), difosfor pentaoksit (reagent kalitede), sikloheksan (reagent kalitede) ve sülfürik asit (%98), 4-vinilbenzilklorür (>90%), 1H-1,2,4-triazol (>97%), toluen, N,N-dimetilformamid, trimetilamin, etanol ve metanol bu çalışmada kullanılan kimyasallardır. Azobisisobütironitril (AIBN) kullanılmak üzere THF içinde tekrar kristallenildi.

6.2.1.2 Yöntem

6.2.1.2.1 PVBCTri ve PSSA Polimerlerinin Sentezleri

Poli(stiren sülfonik asit), literatürde tarif edilen prosedüre göre sentezlenmiştir (Vink, 1981). 150 ml H_2SO_4 500 ml'lik flask kabına konmuştur. Sıcaklık 40 °C'de tutulmak üzere 10 gr P_2O_5 karıştırılarak yavaşça eklenmiştir. Yine sıcaklık 40 °C civarlarında tutularak 4,5 gr polistiren 75 ml sikloheksanın içinde çözündürülmüştür. (Sülfürik asit)/(fosfor pentaoksit) çözeltisinin içine polistiren çözeltisi kontrollü şekilde ilave edilmiştir. Çözelti 40 °C'de 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 40 °C'de 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra, PSSA açık sarımsı yapışkan kitle halinde tamamen çöktürülünceye kadar çözeltiye parçalanmış buz flask içine yavaş yavaş ilave edilmiştir. Takiben çökelti toplanmıştır ve suya karşı 2 gün diyaliz edilmiştir. Jel malzeme önce normal fırında 60 °C'de, daha sonra vakumda 60 °C'de 2 gün kurutuldu ve eldivenli kabinde saklandı. PVBCTri daha önce belirtildiği şekilde sentezlendi ve saflaştırıldı (bkz. başlık 6.1.1.2.1).

6.2.1.2.2 Membranların Hazırlanması

PVBCTri ve PSSA polimerlerinin tekrarlı monomer birimleri esas alınarak (PVBCTri:PSSA) (1:0.5), (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranlarına göre PSSA ve PVBCTri miktarları hesaplanmıştır. PVBCTri/su ve PSSA/su çözeltileri hazırlanarak PVBCTri çözeltilerine PSSA çözeltileri karıştırıldı. 5 saat karışmaya bırakılan çözeltiler ayrı petri kaplarına döküldü. 60 °C vakum altında 18 saat bekletilerek kurutuldu. Nemi alınmak üzere 70 °C lik vakumlu fırında karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere bekletildi.

6.2.2 Karakterizasyonlar

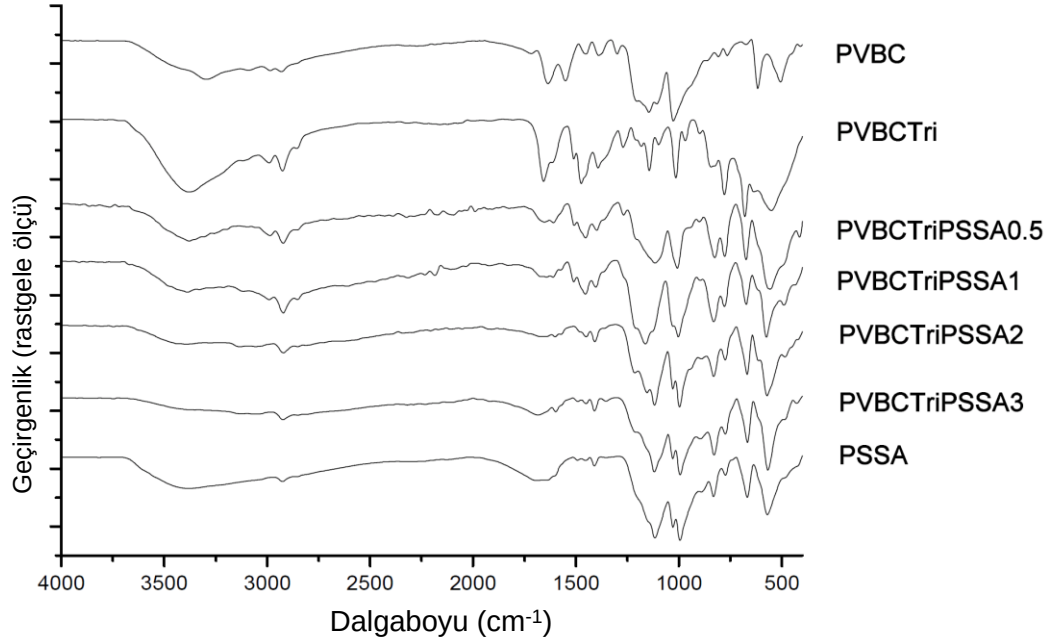
Karakterizasyon çalışmaları daha önce belirtilen şartlarda yapıldı.

6.2.3 Sonuçlar ve Tartışma

6.2.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri

PVBCTri-PSSA kompozit membranlarının moleküler yapıları FT-IR spektroskopi ile karakterize edilmiştir ve FT-IR spektrumu Şekil 6.10'da gösterilmiştir. $-\text{SO}_3^-$ grubundaki asimetrik $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ gerilimli titreşimine bağlı olarak 1250 cm^{-1} yakınlarında geniş absorpsiyon bandı oluşmuştur (Bozkurt, 2005). Sülfonik gruba bağlı fenil halkasının titreşimi 1005 cm^{-1} 'de tepe noktalarına neden olmuştur (Acar et al, 2010). Sülfonik asitten proton ayrılması bu tepenin genişlemesine sebep olmuş, bunun yanı sıra 1125 cm^{-1} 'deki fenil halkasına bağlı sülfonik anyonunu gösteren tepenin örtülmesine neden olmuştur.

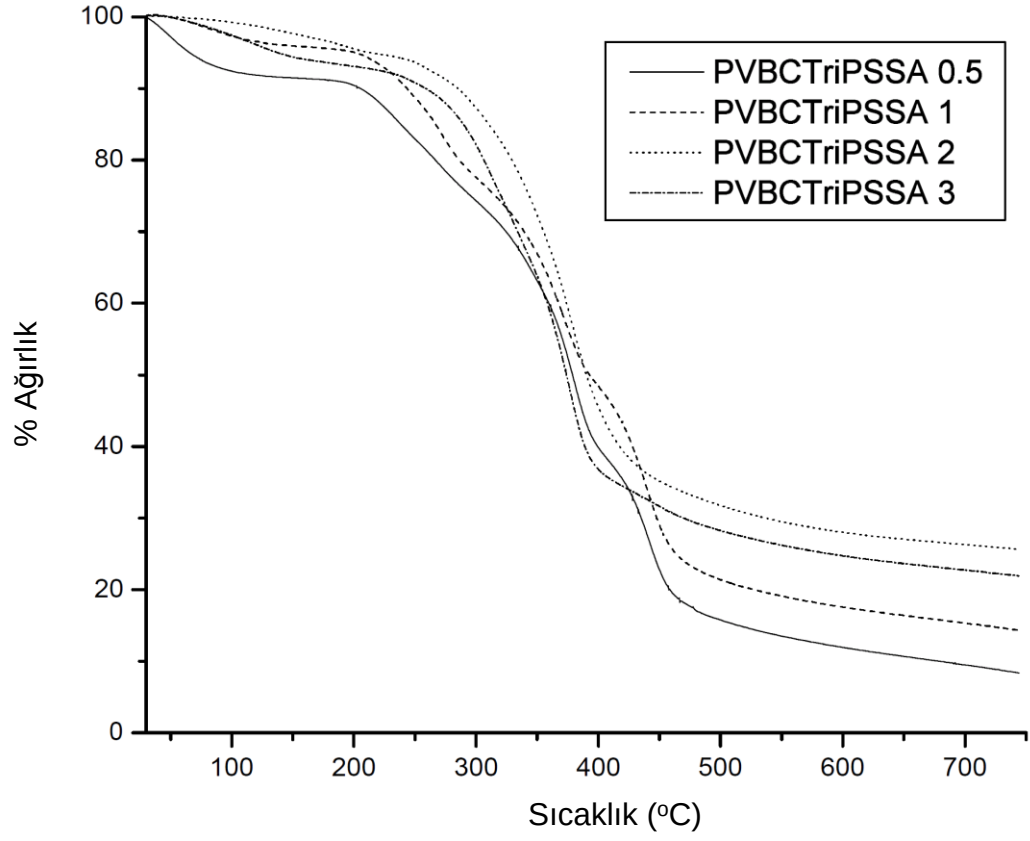
Triazol halkasına ait $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$ gerilim titreşim pikleri $1440-1470\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmektedir. PVBC polimerinin benzen halkasına ait gerilim titreşim pikleri 1274 ve 1670 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir. Ayrıca alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilim titreşim pikleri $1380-1470\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir (Özden et al, 2010). 1650 cm^{-1} civarlarındaki pikler sülfonik asit miktarının artması ile PSSA'nın FT-IR karakterine yaklaşılmaktadır. PVBCTri-PSSA 1 numunesiyle belirgin hale gelen 3100 cm^{-1} civarlarında pik oluşumu triazol halkasında N^+-H bağ oluşumuyla protonlanmasını göstermektedir.



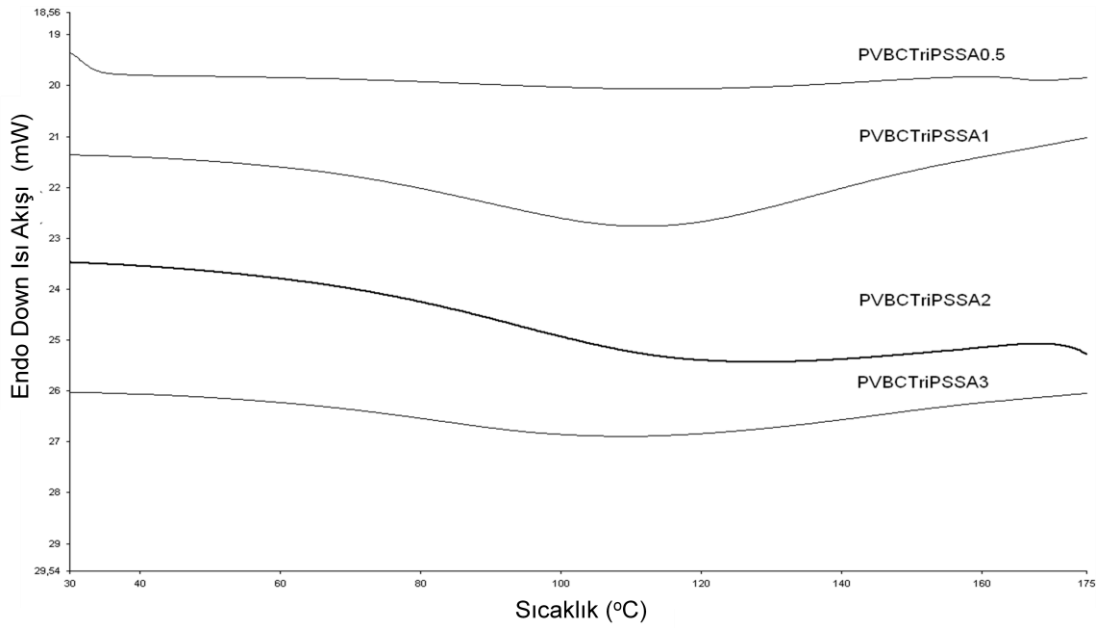
Şekil 6.10 PVBC, PVBCTri, PVBCTri-PSSA kompozit membranlarının FT-IR spektrumları

6.2.3.2 Isıl Analiz

Şekil 6.11’de PVBCTri:PSSA membranının TGA grafiği gösterilmektedir. PSSA kompozit PVBCTri polimer elektrolit membranların en düşük termal kararlılıkları 215 °C (PVBCTri-PSSA 0.5) ve en yüksek termal kararlılık 260 °C (PVBCTri-PSSA 2) ’dir. Polimerler 230 °C civarlarına kadar yapıdaki su kaybından kaynaklanan kütle kaybına uğramaktadır. Bu polimer elektrolitlerin 400 °C’ye kadar ağırlığının yaklaşık %60’ı bozunmaya uğramıştır. Bu kayıp karışım polimerlerinin benzen, triazol, sülfonik gruplarının ve polimer ana zincirinin bozunmasına bağlanabilir. PVBCTri-PSSA 2 polimer karışımına kadar termal kararlılık artmıştır ve PVBCTri-PSSA 3 kompozitinde hemen hemen aynıdır. Karışımlardaki Azol fonksiyonlu gruplar ile sülfonik asit grupları arasında meydana gelen iyonik etkileşimden dolayı ve hidrojen bağlarından (N-H..O, O-H..N) dolayı termal kararlılık artmaktadır. Ve PVBCTri-PSSA 2 de oluşan bu iyonik etkileşimler optimumdur. Çünkü 1:3 te termal kararlığın 10 °C kadar geriden takip ettiği gözlenmektedir.



Şekil 6.11 PVBCTri-PSSA kompozit polimer membranlarının 10 °C/dak ısıtma sonucu oluşan TG eğrileri

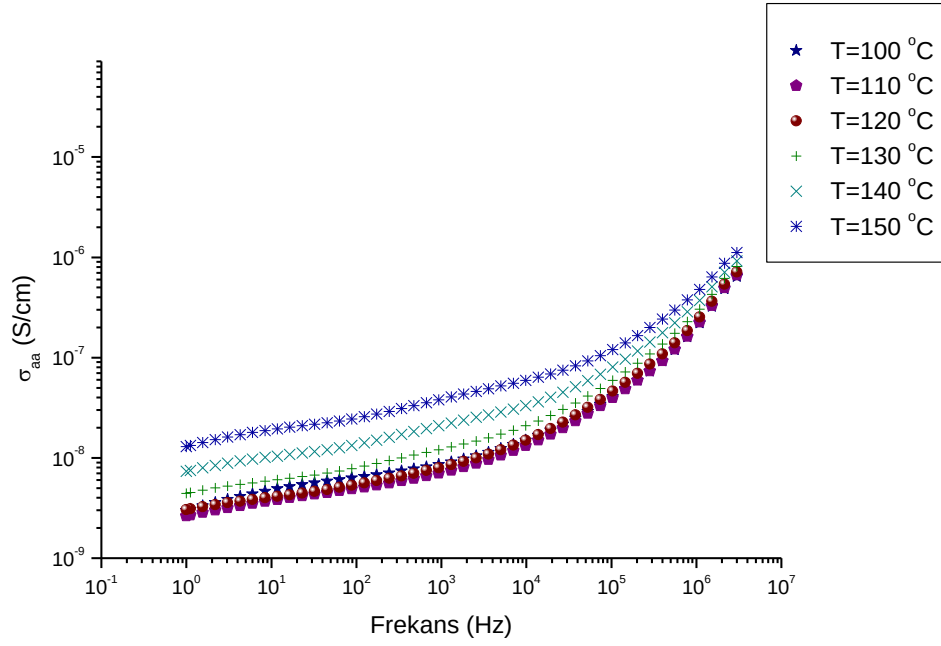


Şekil 6.12 PVBCTri-PSSA kompozit membranlarının N₂ ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılarak elde edilmiş DSC eğrileri.

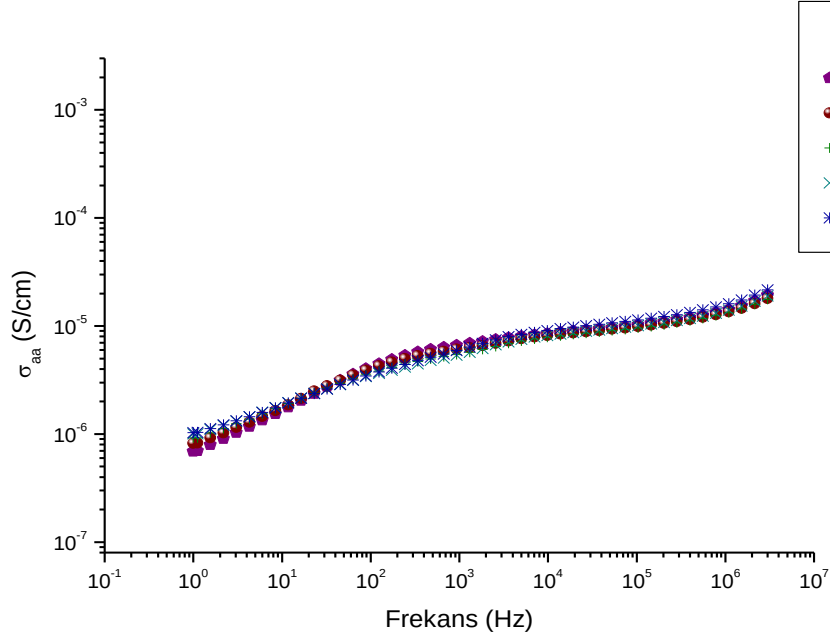
DSC termogramı, 30 °C'den 175 °C'ye kadar olan ısıtma-soğutma döngüsü ile elde edilmiştir ve T_g değerleri ikinci ısıtma eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 6.12 PVBCTri:PSSA ($x=0.5, 1, 2, 3$) numunelerinin DSC sonuçlarına aittir. 30-175 °C aralığında PVBCTri:PSSA ($x=0.5, 1, 2, 3$) polimer numunelerine ait T_g değerleri belirgin görülmemektedir. Membranların belirli bir T_g değerinin olmaması asit grupları ile azol grupların arasındaki iyonik etkileşimden dolayı kısmi hareketlerin önlenmesinden kaynaklanmaktadır.

6.2.3.3 Proton İletkenliği

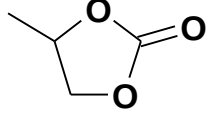
Grafiklerde görülmek üzere 150 °C'de PVBCTri:PSSA 1:1 oranında iletkenlik 10^{-8} S/cm mertebesinde gözlenmiştir. Diğer bir kompozit membranımız olan PVBCTri:PSSA 1:3 membranında ise maksimum iletkenlik olan 150 °C'de 7×10^{-6} S/cm iletkenlik göstermiştir. PVBCTri:PSSA kompozit yapılarımızda yüksek iyonik etkileşimlerden dolayı anlık serbest bazik bölgeler azaldığı gibi, segmentel hareketler azalmıştır. Dolayısıyla iletkenlik azalmıştır. DSC analizi sonucu bu görüşü desteklemektedir.



Şekil 6.13 PVBCTri-PSSA 1 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

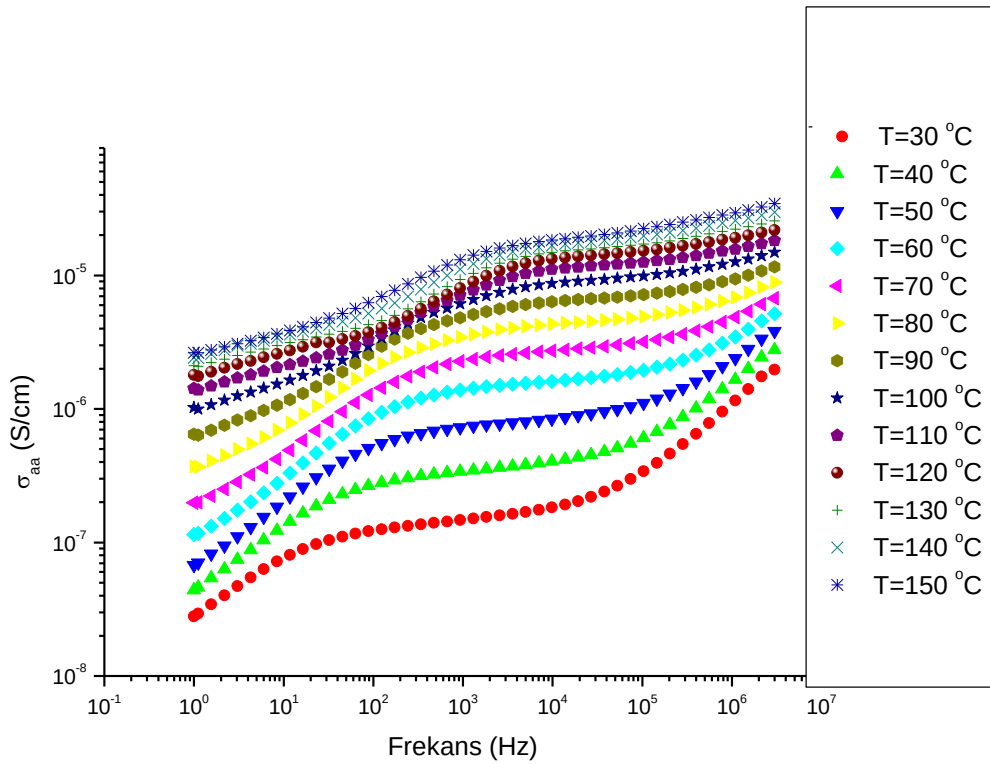


Şekil 6.14 PVBCTri-PSSA 3 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.



Şekil 6.15 Propilen karbonat molekül yapısı

İletkenlik sonuçları düşük gelmesi üzerine PVBCTri-PSSA 3 membranımızı suda çözüp polimerimizin daha yoğun olmasını sağlayacak, plastifayer madde olan propilen karbonat'tan ağırlıkça %10 kattık. Böylece iyonik etkileşimli yapıya katılanan, serbest, küçük, yüksek polariteli, aprotik ,heterosiklik yapı polimerin T_g 'sini düşürüp, kristaliteyi azaltıp, daha amorf hale getirerek oluşan zincir hareketliliğine katkı sağlayabilecekti. Şekil 6.16'daki grafikte görüldüğü üzere iletkenlik az bir miktar artıp maksimum 150 °C'de $1,7 \times 10^{-5}$ S/cm'e ulaşmıştır.



Şekil 6.16 Elde edilen PVBCTri-PSSA-propilen karbonat kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

6.3 Triazol Fonksiyonlu Poli(vinilbenzilklorür) ve Poli(vinil fosfonik asit) Esaslı Proton İletken Kompozit Membranlar

6.3.1 Gereç ve Yöntem

6.3.1.1 Gereçler

Vinil fosfonik asit (> %95), α,α' -azodiizobutiramidin dihidroklorür (AIBHC), saf su 4-Vinilbenzilklorür (>90%), 1H-1,2,4-triazol (>97%), toluen, N,N-dimetilformamid, trimetilamin, etanol ve metanol bu çalışmada kullanılan kimyasallardır. Azobisisobütironitril (AIBN) kullanılmak üzere THF içinde tekrar kristallenildi.

6.3.1.2 Yöntem

6.3.1.2.1 PVBCTri ve PVFA Polimerlerinin Sentezleri

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

Polivinil fosfonik asit eldesi için 2 gr vinil fosfonik asit alındı üzerine 1 gr saf su eklendi üzerine % 0,1 oranında α,α' -başlatıcısı eklendi. Reaksiyon 80 °C'de 4 saat boyunca N₂ gazı ortamında yapıldı. Elde edilen ürün suda çözülüp diyaliz edildi. PVBCTri daha önce belirtildiği şekilde sentezlendi ve saflaştırıldı (bkz. başlık 6.1.1.2.1).

6.3.1.2.2 Membranların Hazırlanması

PVBCTri polimerinin tekrarlı monomer birimleri esas alınarak (PVBCTri:PVFA) (1:0.5), (1:1), (1:2) ve (1:3) mol oranlarına göre fosfonik asit ve PVBCTri miktarları hesaplanmıştır. PVBCTri/su ve PVFA/su çözeltileri hazırlanarak PVBCTri çözeltilerine PVFA çözeltileri karıştırıldı. 4 saat karışmaya bırakılan çözeltiler ayrı petri kaplarına döküldü. 70 °C'de normal atmosferik basınçta

bekletilerek kurutuldu. Nemi alınmak üzere 80 °C'lik vakumlu fırında karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere bekletildi.

6.3.1.2.3 Membran Filmin Nemlendirilmesi

PVBCTri-PVFA 3 kompozit membran filminden nemli iletkenlik ölçümlerinde kullanılmak üzere bloke edici platin elektrodlar boyutunda kesildi ve ağırlığı ölçüldü. Daha sonrasında saf su yavaş yavaş, damla damla film üzerine damlatıldı ve en fazla emebileceği miktarda su damlatıldıktan sonra tartıldı. % Kütle hesabı yapıldı. Nemli film iletkenlik ölçümü yapılmak üzere iki bloke edici platin elektrodu arasına yerleştirildi.

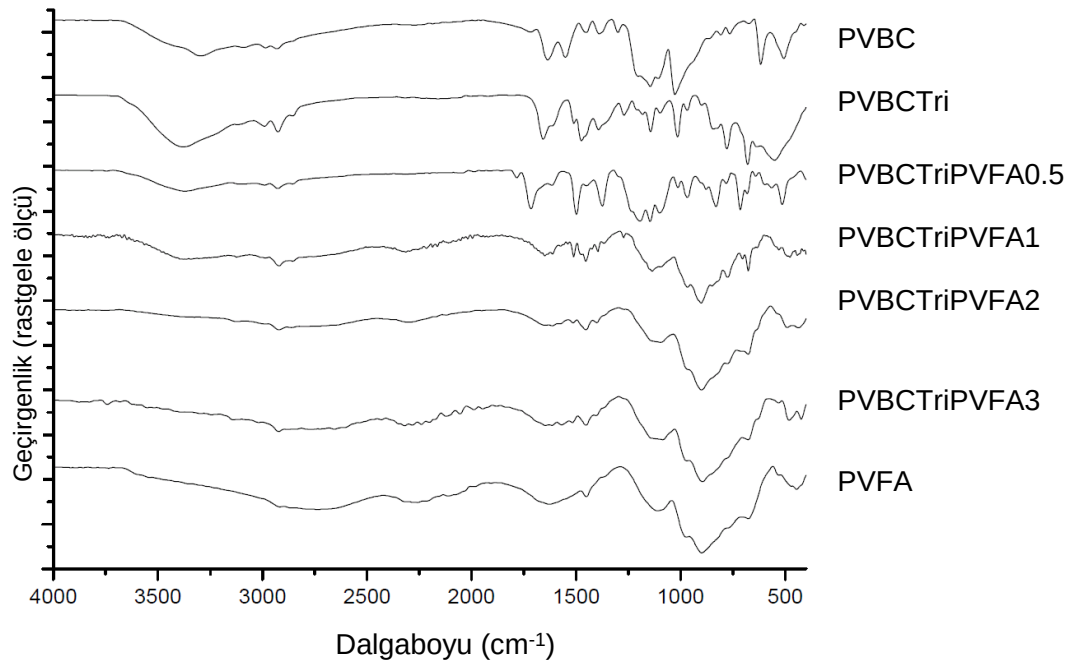
6.3.2 Karakterizasyonlar

Karakterizasyon çalışmaları daha önce PVBCTri-FA çalışmasında belirtildiği şartlarda yapıldı.

6.3.3 Sonuçlar ve Tartışma

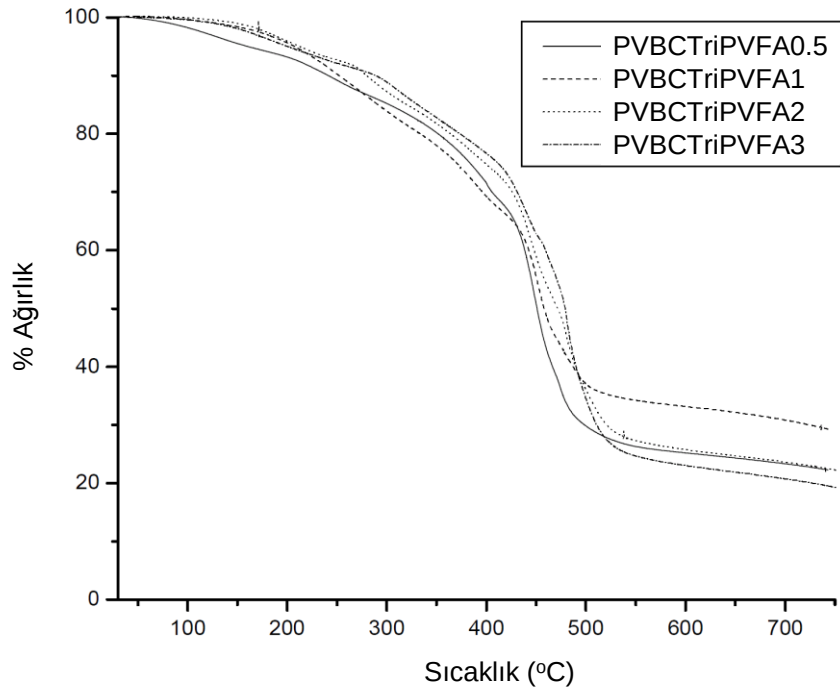
6.3.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri

Şekil 5.13.1'de PVBCTri-PVFA x polimer elektrolitine ait FT-IR spektrumu verilmiştir. PVBCTri'de bulunan triazol halkasına ait (C-N, C=N) pikleri 1430-1650 cm^{-1} de görülmektedir. N-N titreşimine ait pik ise 1270 cm^{-1} 'de görülmüştür. 1650 cm^{-1} de gittikçe belirginleşen geniş pik fosfonik asit grubuna aittir. P-OH gruplarına ait asimetrik titreşimler 1040-910 cm^{-1} 'de ve 1150 cm^{-1} 'de P=O titreşimine ait pikler görülmektedir (Acar et al, 2009, Yamada and Honma, 2005). Artan PVFA oranlarında P-O bağı gerilimine ait 930 cm^{-1} 'de bulunan titreşimler daha keskin hale gelmektedir. Ayrıca 3500 cm^{-1} -2500 cm^{-1} arasında proton iletiminde yer alan hidrojen bağı oluşumu görülmektedir.



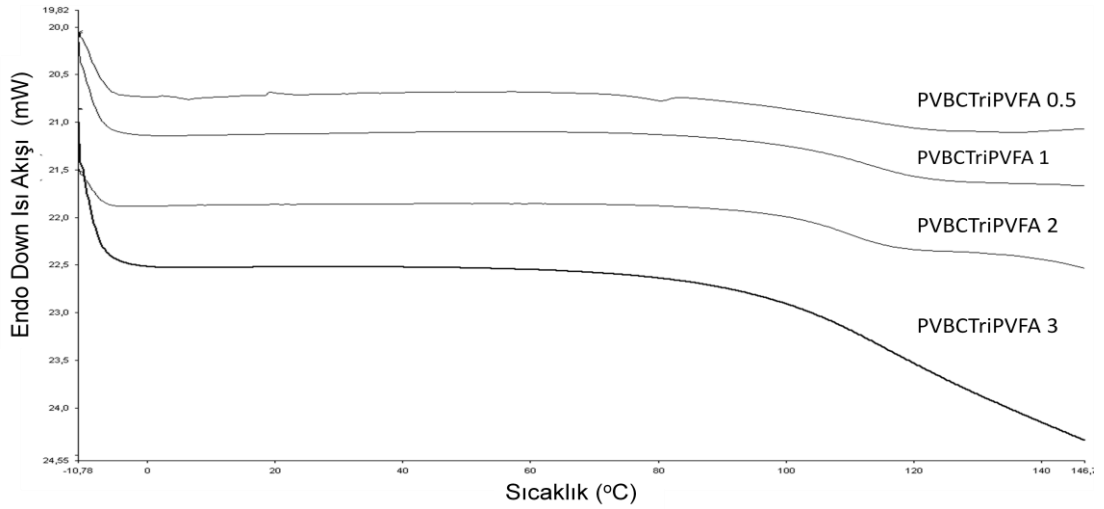
Şekil 6.17 PVBC, PVBCTri, PVBCTri-PVFA kompozit membranlarının FT-IR spektrumları

6.3.3.2 Isıl Analiz



Şekil 6.18 PVBCTri-PVFA kompozit polimer membranlarının 10 °C/dak ısıtma sonucu oluşan TG eğrileri

Şekil 6.18’de PVBCTri-PVFA kompozit membranlarının TGA grafiği gösterilmektedir. Yine PSSA çalışmasında olduğu gibi 1:2 membranı en iyi, 1:0.5 karışımı en düşük ısıl kararlılık göstermiştir. 200 °C’ye kadar numunelerde önemli bir ağırlık kaybı olmamıştır. Bu 200 °C’ye kadar polimer karışımının kütlesindeki düşüşün polimer yapısındaki yoğunlaşmadan dolayı su kaybından gerçekleştiği düşünülebilir. 1:0.5 membranını göz ardı edersek, 1:3 membranı öncelikli olmak üzere 240 °C civarında kompozitlerde gittikçe artacak olan bozunmalar başlamıştır. 300 ve 400 °C arası yan grup bozunmaları ve 425 °C civarında polimerlerin yan grupları ve ana zincirinde bozunmalar gözlenmektedir. Diyebilirizki polimer kompozitlerimizin 225 °C ye kadar termal kararlılığı vardır.

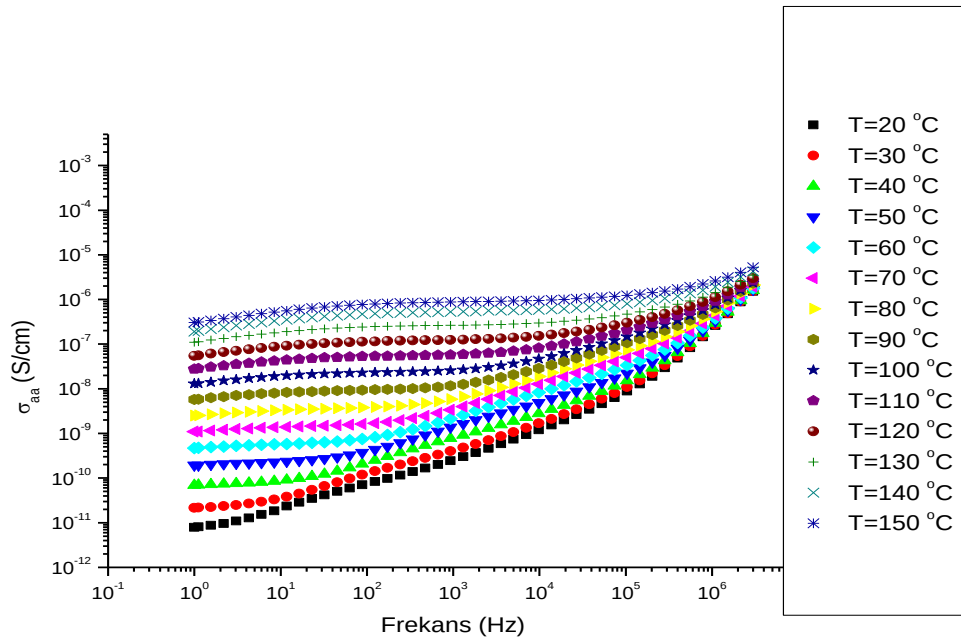


Şekil 6.19 PVBCTri-PVFA kompozit membranlarının N₂ ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılarak elde edilmiş DSC eğrileri.

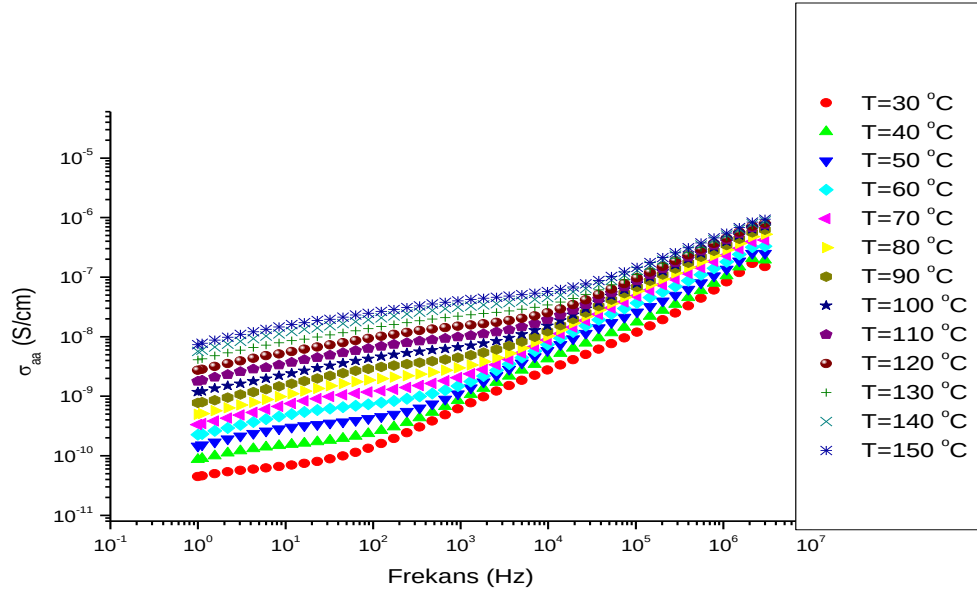
Şekil 6.19’da PVBCTri-PVFA kompozit membranlarının DSC eğrileri görülmektedir. PVBCTri-PVFA 0.5 ve PVBCTri-PVFA 3’e ait DSC eğrilerinde belirgin T_g’lere rastlanmamaktadır. PVBCTri-PVFA 1 ve PVBCTri-PVFA 2 DSC eğrilerinde ise T_g değerleri sırasıyla 117 °C ve 112 °C’dir.

6.3.3.3 Proton İletkenliği

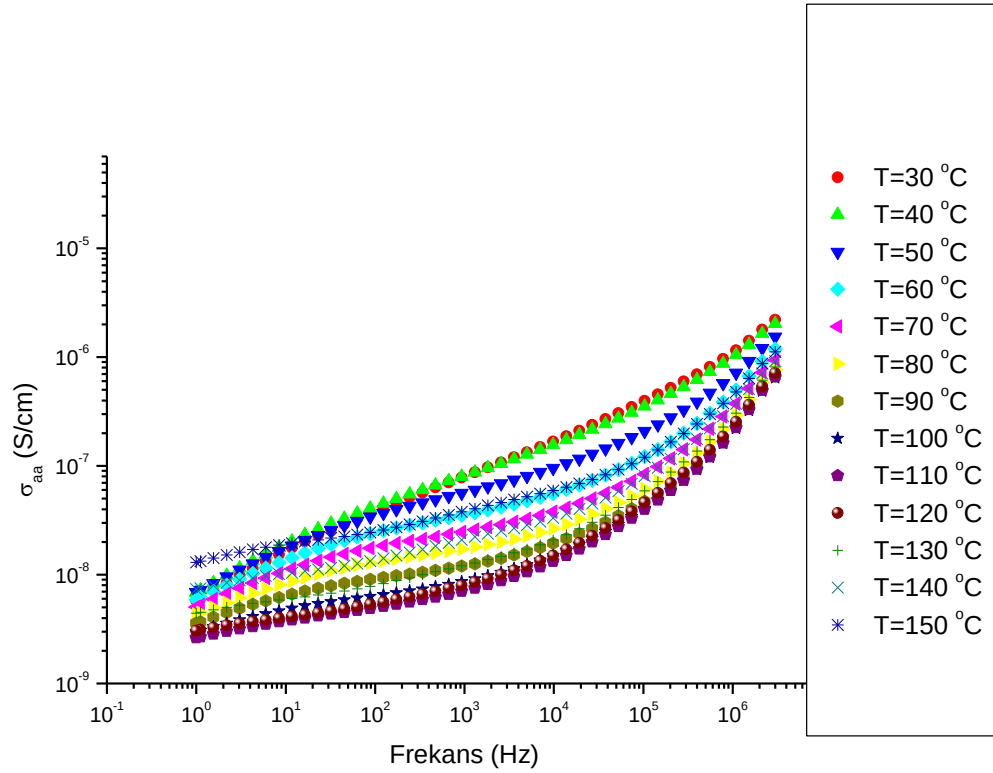
Yapılan çalışmada Şekil 6.20 ve 6.21 de görüldüğü gibi yapılan deneyde iletkenlik sıcaklıkla birlikte artmıştır. Nemsiz ortamda maksimum iletkenlik PVBCTri-PVFA 2 kompozit membranında olmak üzere 150 °C’de 10^{-6} S/cm iletkenlik gözlenmiştir. PVBCTri:PVFA 1:3 kompozit membranında bu iletkenlik 10^{-8} S/cm iletkenliğe düşmüş ve bu membranı kütlece %30 nemlendirdiğimizde 30 °C’de 10^{-7} mertebesine yükselmiştir. Daha önceki PVBCTri:PSSA kompozit membran çalışmasında olduğu gibi bu çalışmada da fosfonik grupları ile azol grupları arasındaki iyonik etkileşimden dolayı düşük iletkenlik gözlenmiştir.



Şekil 6.20 PVBCTri-PVFA 2 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.



Şekil 6.21 PVBCTri-PVFA 3 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.



Şekil 6.22 Kütlece %30 nemlendirilmiş PVBCTri-PVFA 3 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

6.4 Triazol Fonksiyonlu Poli(vinilbenzilklorür) ve Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) Esaslı Proton İletken Kompozit Membranlar

6.4.1 Gereç ve Yöntem

6.4.1.1 Gereçler

2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit, 1,4-dioksan, deionize su, potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$), 4-Vinilbenzilklorür (>90%), 1H-1,2,4-triazol (>97%), toluen, N,N-dimetilformamid, trimetilamin, etanol ve metanol bu çalışmada kullanılan kimyasallardır. Azobisisobütironitril (AIBN) kullanılmak üzere THF içinde tekrar kristallenildi.

6.4.1.2 Yöntem

6.4.1.2.1 PVBCTri ve PAMPS Polimerlerinin Sentezleri

Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit), literatürde tarif edilen prosedure göre sentezlenmiştir (Günday et al, 2006). PAMPS, 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit monomerinin serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimerizasyonu sonucunda üretilmiştir. 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit, 1,4-dioksan:deionize su (2:1) içerisinde çözüldü. Başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanıldı. Polimerizasyon 70 °C’de, 36 saatte, azot ortamında gerçekleştirildi. Elde edilen polimer etanolde çöktürüldü ve ardından önce atmosfer şartlarında, sonra vakumlu fırın olmak üzere 60 °C vakumda kurutuldu. PVBCTri daha önce belirtildiği şekilde sentezlendi ve saflaştırıldı (bkz. başlık 6.1.1.2.1).

6.4.1.2.2 Membranların Hazırlanması

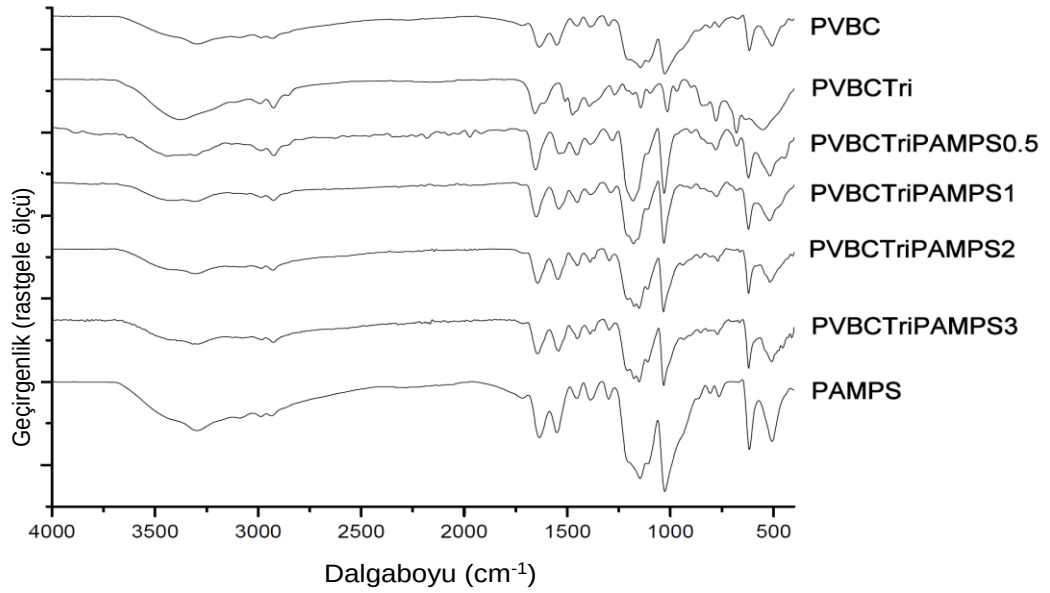
6.4.2 Karakterizasyonlar

Karakterizasyon çalışmaları daha önce PVBCTri-FA çalışmasında belirtildiği şartlarda yapıldı. Diğer çalışmalardakinden farklı olarak elde edilen kompozit polimer film şeklinde çöktürülemedi. Bu yüzden toz haline öğütülüp, iletkenlik ölçümlerinde kullanılmak üzere palet haline getirildiler.

6.4.3 Sonuçlar ve Tartışma

6.4.3.1 FT-IR Spektroskopi Analizleri

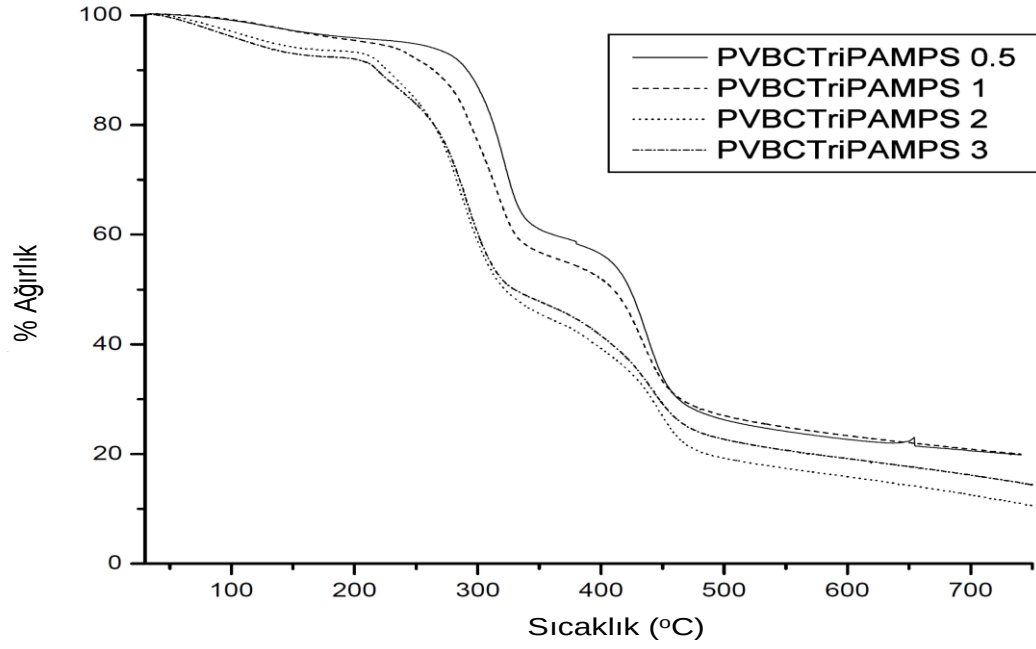
Şekil 6.23’de PVBCTri:PAMPS 1:x polimer elektrolitine ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Triazol halkasına ait C=N, C-N gerilim titreşim pikleri $1440-1470\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmektedir. PVBC polimerinin benzen halkasına ait gerilim titreşim pikleri 1274 ve 1670 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir. Ayrıca alifatik C-H gerilim titreşim pikleri $1380-1470\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. 1033 cm^{-1} ’deki keskin absorpsiyon piki, asimetrik O=S=O gerilimli titreşimiyle ilgilidir ve SO_3^{-1} grubundaki simetrik O=S=O titreşimine bağlı olarak 1210 cm^{-1} geniş absorpsiyon bandı oluşmuştur (Günday et al, 2006, Şen et al, 2011). 3300 cm^{-1} civarlarında saptanan bantlar, amit grubundaki N-H gerilmesini göstermektedir.



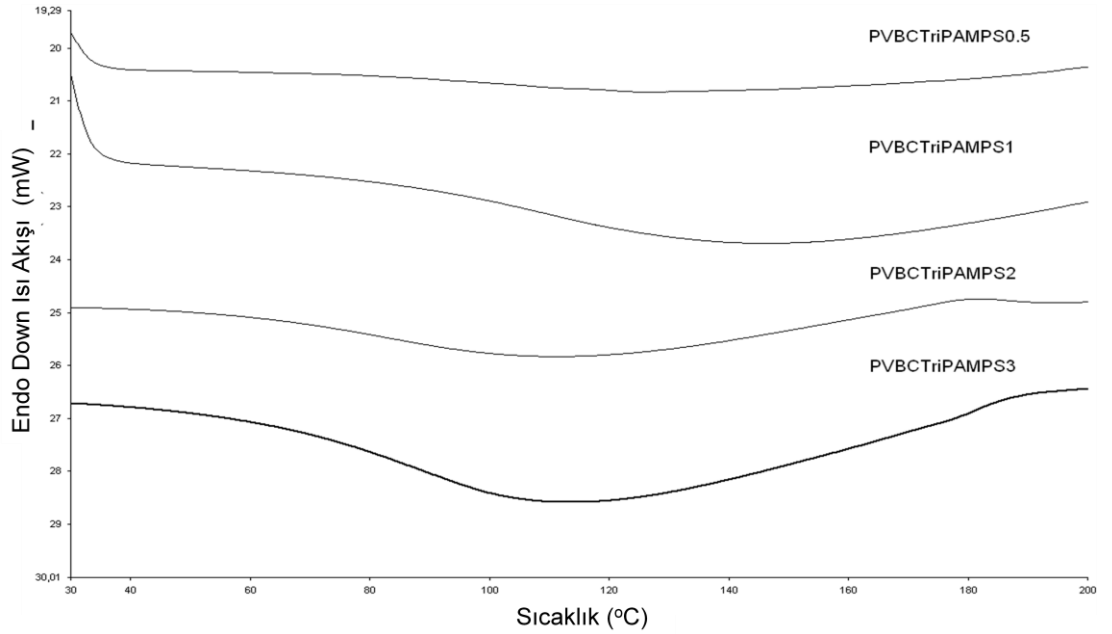
Şekil 6.23 PVBC, PVBCTri, PVBCTri-PAMPS kompozit elektrolitlerinin FT-IR spektrumları

6.4.3.2 Isıl Analiz

Şekil 6.24'te PVBCTri:PAMPS membranının TGA grafiği gösterilmektedir. Tüm PVBCTri:PAMPS kompozit membranlarında 220 °C'ye kadar yapıda su kaybından dolayı hafif bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. PAMPS miktarının artmasıyla azalan ve 320 °C'den (1:0.5) 250 °C (1:3) civarına düşen ikinci ağırlık kaybı yaşanmıştır. Triazol yapılarının ve PAMPS yapılarının bozunmasına bağlanabilir. Kompozit polimerde PAMPS miktarının artması ile termal dayanıklılık azalmıştır. Fakat 1:0.5 kompozisyonu ile PVBCTri'nin dayanıklılığının 320 °C'ye kadar arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.24 PVBCTri-PAMPS kompozit polimer elektrolitlerinin 10 °C/dak ısıtma sonucu oluşan TG eğrileri

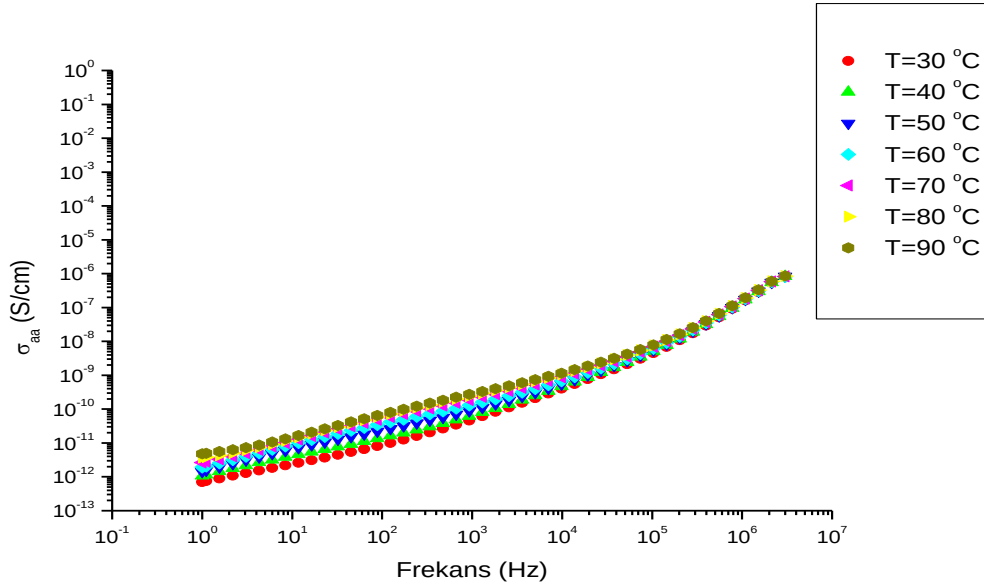


Şekil 6.25 PVBCTri-PAMPS kompozit elektrolitlerinin N₂ ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılarak elde edilmiş DSC eğrileri.

Şekil 6.25 PVBCTri-PAMPS x ($x=0.5, 1, 2, 3$) numunelerinin DSC sonuçlarına aittir. DSC termogramı, 30 °C'den 175 °C'ye kadar olan ısıtma-soğutma döngüsü ile elde edilmiştir ve T_g değerleri ikinci ısıtma eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. 30-175 °C aralığında PVBCTri-PAMPS x polimer numunelerine ait belirli T_g değerleri görülmemektedir. Membranların belirli bir T_g değerinin olmaması asit grupları ile azol grupların arasındaki iyonik etkileşimden dolayı bölgesel hareketlerin kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır.

6.4.3.3 Proton İletkenliği

Yapılan iletkenlik çalışmasında kullanılan PVBCTri2PAMPS kompozit polimer yapının iletkenlik ölçümü Şekil 6.24'de gösterilmiştir. Diğer kompozit yapılarımızın aksine bu kompozit malzememiz pelet olarak hazırlanmıştır. Yapılan iletkenlik çalışması sonucu PVBCTri-2PAMPS iletkenlik 10^{-9} mertebesinde idi. DSC çalışmasının sonunda belirtildiği gibi oluşan iyonik etkileşimler sonucu segmentel hareketler kısıtlandığı ve proton geçişi için gereken yapılar azaldığı için iletkenlik değeri düşük çıkmıştır.



Şekil 6.26 PVBCTri-PAMPS 2 kompozit membranının bazı sıcaklıklarda AA iletkenliğine karşı frekans grafiği.

7. GENEL SONUÇ

Serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak, 4-vinilbenzilklorür monomerinden poli(vinilbenzilklorür) PVBC homopolimeri sentezlendi. Sentezlenen homopolimer 1H-1,2,4-triazole (Tri) grubu ile fonksiyonelleştirildi. Üretilen homopolimer daha önce belirtilen yöntemle üretildiği için homopolimerin %50 oranlarının fonksiyonelleştirildiği varsayıldı (Özden et al, 2010). Fonksiyonel polimer birim monomer mol oranları esas alınarak PVBCTri-PVFA, PVBCTri-PSSA ,PVBCTri-PAMPS ve fosforik asit katkılı PVBCTri kompozit membranları çözelti döküm yöntemiyle hazırlandı. PVBCTri ile fosforik asit, PSSA ve PVFA arasındaki proton alış-verişinin Grotthuss mekanizması üzerinden yürüdüğü FT-IR spektrumu ile doğrulanmıştır. Termogravimetrik analizler ile membranların ısıl özellikleri incelenmiştir.

TGA sonuçlarına göre Fosforik asit katkılı PVBCTri kompozit membranları 1:2 oranına kadar 260 °C civarlarına kadar ağırlığının %5 ini kaybetmişlerdir. 1:3 oranında membran yumuşama özelliği gösterip 210 °C ye kadar ağırlıklarının %10 unu kaybetmişlerdir. T_g değerleri diğer membranlarda da aynı olmak üzere 30°C ile 250°C arasında belirgin bir şekilde gözlenmedi. Membranların belirgin T_g değerlerinin olmaması iyonik etkileşimlere bağlandı. Fosforik asit ile katkılanan membranlarda nemsiz şartlarda 150 °C’de PVBCTri-FA 2 membranında 4.8×10^{-3} S/cm iletkenlik sonucuna ulaşılırken, PVBCTri-FA 3 120 °C de 6×10^{-3} S/cm iletkenliğe ulaşıldı. İletkenlik katkılama miktarı ve sıcaklıkla artmıştır.

Diğer polimer-polimer kompozit membranlarından PVBCTri-PSSA da ise yine en kararlı olan membran 1:2 oranındaki PVBCTri-PSSA 2 iken 1:3 oranındaki PSSA 250 °C ye kadar sadece %5 ini kaybetmiştir. PVBCTri-PSSA 3 membranında iletkenlik 150 °C’de 10^{-5} S/cm’e ulaşmıştır. Yine bu membranı suda çözüp, propilen karbonat plastifayeri, PVBCTri-PSSA 3’ün toplam kütleye göre %10 oranında katılmıştır. Sıcaklıkla birlikte iletkenlik artarak 150 °C’de 1.8×10^{-5} S/cm iletkenliğe ulaşmıştır.

PVBCTri-PVFA kompozit membranları 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarında 200 °C'ye kadar termal kararlılık göstermişlerdir ve 250 °C'ye kadar kütlece %10'unu kaybetmişlerdir. PVBCTri-PVFA 2 membranı 150 °C'de 10^{-6} S/cm maksimum iletkenlik göstermiştir ve PVBCTri-PVFA 3 membranı ise 150 °C'de 5×10^{-8} S/cm maksimum olarak iletkenlik göstermiştir. Yine aynı membran kütlece %30 nemlendirilse bile iyonik etkileşimin fazlalığından dolayı 30 °C'de 10^{-7} S/cm iletkenlik göstermiştir.

PVBCTri-PAMPS kompozit polimeri ise PAMPS mol oranı arttıkça termal kararlılığı azalarak, PVBCTri-PAMPS 2 240 °C'ye kadar termal kararlılık göstermiştir. 90 °C'de 2×10^{-10} S/cm gibi çok düşük bir iletkenlik göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Ş. Özden, S. Ü. Çelik, A. Bozkurt, *Electrochimica Acta*, 55, 8498-8503, 2010
2. Ş. Özden, S. Ü. Çelik, A. Bozkurt, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 4974-4980, 2010
3. D. P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, X. Li, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells Materials and Performance*, CRC Press Taylor and Francis Group, 345, 2010
4. S. Bose, T. Kuila, T. X.H. Nguyen, N. H. Kim, K.-T. Lau, J. H. Lee, *Progress in polymer Science*, 36, 813-843, 2011
5. W. Münch, K.-D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, G. Seifert, *Solid State Ionics*, 145, 437-443, 2001
6. S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *International Journal of Hydrogen energy*, 35, 9349-9384, 2010
7. K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, *Nat. Mater.*, 7, 75-83, 2008
8. Ü. Şen, S. Ü. Çelik, A. Ata, A. Bozkurt, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2808-2815, 2008
9. Ü. Şen, A. Bozkurt, A. Ata, *Journal of Power Sources*, 195, 7720-7726, 2010
10. Wycisk R, Chisholm J, Lee J, Lin J, Pintauro PN., *J Power Sources*, 163, 9-17, 2006
11. S. Coşgun , S. Ü. Çelik, A. Baykal, A. Bozkurt, *Current Applied Physics*, 10, 133-137, 2010
12. S. Coşgun, S. Ü. Çelik, Ş. Özden, S. Tüysüz, A. Bozkurt, C. Gerardin-Charbonnier, *Journal of Fluorine Chemistry*, 131, 776-779, 2010
13. A. Bozkurt, W.H. Meyer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1659-1662, 2004
14. S. Ü. Çelik, A. Aslan, A. Bozkurt, *Solid State Ionics*, 179, 687-688, 2008
15. S. Ü. Çelik, A. Bozkurt, *European Polymer Journal*, 44, 213-218, 2008
16. S. Ü. Çelik, Ü. Akbey, A. Bozkurt, R. Graf, H. W. Spiess *Macromol. Chem. Phys.*, 209, 593-603, 2008
17. T.-H. Kim, S.-K. Kim, T.-W. Lim, J.-C. Lee, *Journal of Membrane Science*, 323, 362-370, 2008

18. A. Aslan, S. Ü. Çelik, Ü. Şen, R. Haser, A. Bozkurt, *Electrochimica Acta*, 54, 2957-2961, 2009
19. Ş. Özden, S. Ü. Çelik, A. Bozkurt, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48, 1016-1021, 2010
20. F. Göktepe, S. Ü. Çelik, A. Bozkurt, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 3637-3642, 2008
21. O. Acar, Ü. Şen, A. Bozkurt, A. Ata, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2724-2730, 2009
22. A. Bozkurt, W.H. Meyer, J. Gutmann, G. Wegner, *Solid State Ionics*, 164, 169-176, 2003
23. S. Ü. Çelik, Ü. Akbey, R. Graf, A. Bozkurt, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 6058-6066, 2008
24. A. Aslan, S. Ü. Çelik, A. Bozkurt, *Solid State Ionics*, 180, 1240-1245, 2009
25. A. Bozkurt, B. Karadedeli, *Reactive and Functional Polymers*, 67, 348-354, 2007
26. F. Sevil, A. Bozkurt, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1659-1662, 2004
27. M. Yamada, I. Honma, *Polymer*, 46, 2986-2992, 2005
28. A. Aslan, A. Bozkurt *Journal of Power Sources*, 191, 442-447, 2009
29. O. Acar, Ü. Şen, A. Bozkurt, A. Ata, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2724-2730, 2009
30. F. Sevil, A. Bozkurt, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1659-1662, 2004
31. M. Kufacı, A. Bozkurt, M. Tülü, *Solid State Ionics*, 177, 1003-1007, 2006
32. Ş. T. Günday, A. Bozkurt, W. H. Meyer, G. Wegner, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, 3315-3322, 2006
33. H. Erdemi, A. Bozkurt, *European Polymer Journal*, 40, 1925-1929, 2004
34. Sevim Ünügür Çelik, Ayhan Bozkurt, *Solid State Ionics*, 181, 525-530, 2010
35. A. Aslan, A. Bozkurt, *Polymer Bulletin*, 66, 1099-1110, 2010
36. Ü. Şen, O. Acar, A. Bozkurt, A. Ata, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 1193-1198, 2011
37. A. Aslan, Ü. Şen, A. Bozkurt, *Journal of The Electrochemical Society*, 156, 1112-1116, 2009

38. F. Göktepe, A. Bozkurt, Ş. T. Günday, Society of Chemical Industry Polym Int, 959-8103, 2007
39. A. Bozkurt, Turk J Chem 29, 117-123, 2005.
40. O. Acar, Ü. Şen, A. Bozkurt, A. Ata, Journal Material Science, 45, 993-998, 2010
41. L. Yifeng, Y. Qinchun, Y. Jun, M. Liangliang, W. Yihua, European Polymer Journal, 42, 2199-2203, 2006
42. P. Totsatitpaisan, S. P. Nunes, K. Tashiro, S. Chirachanchai, Solid State Ionics, 180, 738-745, 2009
43. M. Jithunsa, K. Tashiro, S. P. Nunes, S. Chirachanchai, International Journal of Hydrogen Energy, xxx, 1-8, 2010
44. A. Karadedeli, A. Bozkurt, A. Baykal, Physica B, 364, 279-284, 2005
45. M. Yamada, I. Honma, Polymer, 45, 8349-8354, 2004
46. A. Bozkurt, W.H. Meyer, G. Wegner, Journal of Power Sources, 123, 126-131, 2003
47. S.T. Günday, A. Bozkurt, N.M. Aghatabay, A.H. Baykal, Materials Chemistry and Physics, 105, 240-244, 2007
48. M. Yamada, I. Honma, Electrochimica Acta, 50, 2837-2841, 2005
49. J. F. Baussard, H. J. Jiwan, A. Laschewsky, Langmuir, 13, 7963-7969, 2003
50. Vink H, Macromol Chem Phys, 182, 279, 1981
51. B. Bingöl, W.H. Meyer, M. Wagner, G. Wegner, Macromolar Rapid Communications, 27, 1719-1724, 2006

ÖZGEÇMİŞ

Özgün Şafak Günaydın İstanbul’da doğdu. İlköğretimi Leman Kaya İlköğretim Okulu’nda tamamladı. Hazırlık, ortaokul ve lise’yi, ilkokul sonunda kazandığı Maltepe Anadolu Lisesi’nde İngilizce destekli okudu. 2004 senesinde Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı ve İngilizce kimya lisans programında okudu. 2009 senesinde başvurduğu Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü’nde, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başladı.