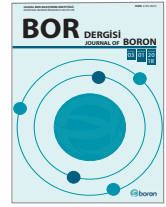




BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<http://dergipark.gov.tr/boron>



Boron fosfat katkılı PVDF/Nafyon membranların proton değişim membranlı yakıt hücresi performansının incelenmesi

Alpay Şahin*

Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0002-1091-4979

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 29 Eylül 2017
Revize gönderi 8 Aralık 2017
Kabul 12 Aralık 2017
Online 26 Mart 2018

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.340746

Anahtar kelimeler:

Boron fosfat,
Poliviniliden florür,
Proton değişim membranlı
yakıt hücresi,
Kompozit membran,
Proton iletkenlik,
Yakıt hücresi performansı

ÖZET

Bu çalışmada poliviniliden florür (PVDF) ve Nafyon bazlı kompozit membranlar çözelti döküm yöntemiyle sentezlenmiştir. Proton iletkenlik ve yakıt hücresi performansı gibi membran özelliklerini arttırmak amacıyla yapıya değişen oranlarda boron fosfat (%0, 2, 5, 10, 15 ve 25) katılmıştır. Sentezlenen membranlar su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi, proton iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilip tekli hücrede yakıt hücresi performans analizleri gerçekleştirilmiştir. %10 BPO₄ katkılı membrandan diğer membranlara göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu membran 80 °C'de %44,5 su tutma kapasitesine, %8,5 kalınlık değişimine, %0,15 yüzey alanı değişimine, 1,87 meq/g iyon değişim kapasitesine ve 0,0296 S/cm proton iletkenliğine sahiptir. Aynı membranın 80 °C çalışma sıcaklığı, %100 nemlilik ve 0,6 V hücre potansiyelinde akım yoğunluğu değeri 80 mA/cm², güç yoğunluğu ise 0,048 W/cm² olarak bulunmuştur. Bu özelliklerin yanı sıra %10 BPO₄ katkılı membran çok iyi oksidatif ve hidrolitik kararlılık göstermiştir. Buna karşın yaprak azot ve demir içerikleri arasında ise negatif ilişkiler tespit edilmiştir.

Investigation of fuel cell performance of proton change membranes of boron phosphate additive PVDF/Nafion membranes

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 September 2017
Revised form 8 December 2017
Accepted 12 December 2017
Online 26 March 2018

Research Article

DOI: 10.30728/boron.340746

Keywords:

Boron phosphate,
Polyvinylidene flourid,
Proton exchange membrane
fuel cell,
Composite membrane,
Proton conductivity,
Fuel cell performance

ABSTRACT

In this study, polyvinylidene fluoride (PVDF), Nafion based and boron phosphate doped composite membranes were synthesized by solution casting method. Boron phosphate was added in different ratios (0, 2, 5, 10, 15 and 25%) to the membrane for improve membrane properties such as proton conductivity and fuel cell performance. The synthesized membranes were characterized by water uptake capacity, swelling properties, ion exchange capacity, proton conductivity measurements, and single cell performance analyzes. As a result of characterization and performance experiments highest performance values are obtained for the membrane containing 10% boron phosphate. This membrane has 44.5% water uptake capacity, 8.5% change of thickness, 0.15% change of surface area, 1.87 meq/g ion exchange capacity and 0.0296 S/cm proton conductivity at 80 °C. The same membrane has 80 mA/cm² current density and 0.048 W/cm² power density at 80 °C cell temperature, 100% humidity and 0.6 V cell voltage. In addition to these properties, the 10% BPO₄ doped membrane showed very good oxidative and hydrolytic stability.

1. Giriş (Introduction)

Son yıllarda fosil yakıtların tükenmesi ve elektrik enerjisine olan talebin her geçen gün artmasından dolayı polimer elektrolit içeren Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücrelerine (PDMYH) olan ilgi artmaktadır. PDMYH'leri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine yüksek verimlilikte dönüşüm sağlamasından dolayı otomotiv sektöründe, taşıyabilir ve dura-

ğan cihazlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır [1-5].

Çoğunlukla polimerlerin modifiye edilmesi ile proton taşıyan membran (PDM) geliştirilmektedir [6-12]. Nafyon membran PDM olarak yaygın bir şekilde kullanılan bir membrandır ve bu membran inorganik destek malzemeleri, katkı malzemeleri ve diğer membranlar ile karışım yapılarak membran özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinde literatürde birçok çalışma

*Sorumlu yazar: asahin@gazi.edu.tr

yürütülmektedir [13-18]. Bu şekilde Nafyon'un yapıdaki miktarı azaltılıp üstün özelliklerinden faydalanarak üretilen PDM'in maliyetinin azaltılması hedeflenmektedir. Bu hedefe yönelik olarak PDM'in temel polimerini oluşturacak şekilde PVDF ve kopolimerleri üzerine birçok araştırma gerçekleştirilmiştir [19-24]. PVDF yüksek kimyasal kararlılığı, Nafyon önde olmak üzere diğer polimerler ile homojen karışabilme, yüksek mekanik dayanım, yüksek iyonik iletkenliği ve film oluşturma özelliklerinden dolayı PDM olarak kullanılabilir polimerler arasında ön plana çıkmaktadır. Ayrıca PVDF'nin C-F bağından dolayı termal ve mekanik dayanım özellikleri oldukça iyidir. Bütün bu özelliklere ek olarak hidrofobik olması, yarı kristal yapısı, düşük su tutma kapasitesi gibi PDMYH'leri uygulamaları için tercih edilebilir özelliklere sahiptir.

PVDF/Nafyon karışım membranları üzerine literatürde birkaç araştırma bulunmaktadır. PVDF'nin PDMYH'lerinde kullanımı üzerine araştırmalar olduğu gibi doğrudan metanol yakıt hücrelerinde, hidrojen-bromid yakıt hücrelerinde de kullanımının incelendiği çalışmalar literatürde gerçekleştirilmiştir [19, 21].

PDM'in fiziksel ve kimyasal özelliklerini artırmak amacıyla yapıya inorganik destek malzemeleri katılmaktadır. İnorganik destek malzemesi olarak SiO_2 ve TiO_2 katkılarının kullanıldığı ve membran özelliklerini artırışın gözlendiği birçok çalışma vardır [25-29]. Bu inorganik katkıların yanı sıra daha farklı inorganik katkılarında ZrP [30, 31], doğal zeolitler [32, 34], heteropoliasitler [35, 36], boron fosfat [37-41] vb membran bünyesine katıldığı ve bu katkıların PDM özelliklerini iyileştirdiği bulunmuştur.

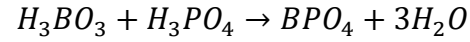
Son yıllarda BPO_4 yüksek proton ileten malzemeler arasında oldukça yüksek ilgi görmektedir [42,43]. BPO_4 yapısında P^{+5} ve B^{+3} tetrahedral şekilde oksijen ile bağlıdır [44]. Bu yapısı sayesinde yapısında PO_4 ve BO_4 üç yönlü ağ yapısına sahip cristobalit ile aynı şekilde davranabilmektedir. BPO_4 su içerisinde çözünmeyen yapıya sahip olsa da düşük sıcaklıklarda proton iletim mekanizması keskin bir şekilde neme bağlıdır. Tetrahedral yapısından dolayı proton taşınımına ekstra katkı sağlamaktadır [45]. Özellikle yüksek sıcaklıklarda dahi iyonik iletkenliğinin yüksek olduğu çalışmalarda raporlanmıştır [44]. Polimerlerle birlikte katkı maddesi olarak BPO_4 'ün kullanıldığı birçok çalışma olmasına rağmen PVDF/Nafyon içerisine katılması ile ilgili herhangi bir çalışma literatürde yer almamaktadır. Bundan dolayı bu çalışmada belirli oranda PVDF/Nafyon karışım polimerinin içerisine belirli oranlarda BPO_4 katılarak PDMYH'lerinde kullanılmak üzere yeni membran arayışı içerisine girilmiştir. Sentezlenen membranları su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasiteleri, proton iletkenlik değerleri belirlenmiş ve tekli yakıt hücresi performans analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

PVDF-co-HFP pelletleri Sigma Aldrich (USA), Tetrahydrofuran Merck, Borik Asit (H_3BO_3) Eskişehir Kırka'dan, Fosforik Asit (H_3PO_4) ve İsopropil alkol Merck, %10 Pt içerikli Vulcan XC72 ve Nafyon 117 çözeltisi Ion Power firmasından temin edilmiştir. Deneyler sırasında deiyonize su kullanılmıştır.

2.1. BPO_4 ve membran sentezi (Synthesis of BPO_4 and membrane)

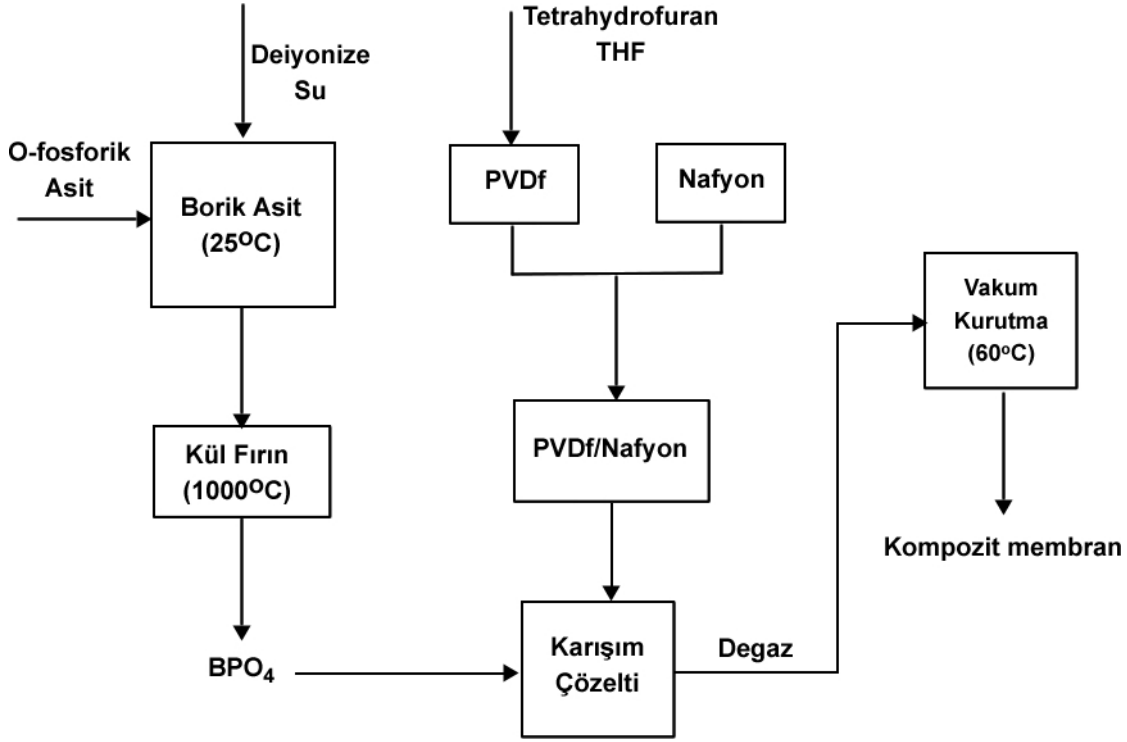
Kompozit membran sentezi öncesinde boron fosfat katkı maddesinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez basamakları Şekil 1'de verilmiştir. 6,18 g borik asit ön tartımı alınmış porselen krozede tartılmıştır. 1 ml deiyonize su ile nemlendirilmiştir. Bunun sebebi ortofosforik asit katılmasına bağlı olarak kuvvetli tepkime sonrası sıçramalardan meydana gelebilecek kayıpların engellenmesidir. Borik asit üzerine 9,80 ml fosforik asit yavaş yavaş eklenmiş homojen bir jel karışımı elde edilene kadar karıştırılmıştır. Yaklaşık 1 saat oda koşullarında tutulduktan sonra karışım kül fırında 1000 °C kadar ısıtılmıştır. Isıtma sonrasında kroze desikatöre alınıp soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Deiyonize su ile yıkama işlemleri gerçekleştirilip bu işlemler suyun pH değeri nötr olana kadar devam edilmiştir. Aşağıda borik asit ve fosforik asit arasındaki reaksiyon verilmiştir.



Poly (Vinylidene fluoride-hexa fluoro propylene) (PVDF-co-HFP) Tetrahydrofuran içerisinde manyetik karıştırma altında oda sıcaklığında çözülmüştür. Boron fosfat bu karışıma farklı oranlarda (%2, %5, %10) olacak şekilde karıştırılıp 12 saat 50 °C'de karıştırma işlemine devam edilmiştir. Kabarcıkların kaybolması için inert ortam odacığ içerisinde degaz işlemi gerçekleştirilmiştir. Nafyon çözeltisi ile PVDF 1:1 oranda karıştırıldıktan sonra viskoz çözelti döküm yöntemi ile petri kaplarına alınmıştır. Membranlar vakum etüvde 60 °C'de 12 saat kurutulup petri kaplarından çıkartılarak desikatör içerisinde karakterizasyon testleri öncesinde muhafaza edilmiştir.

2.2. Su tutma kapasitesi ve şişme özelliği (Water uptake capacity and swelling property)

Membran örnekleri vakum altında 100 °C sıcaklıkta 1 gün kurutulup 2 cm x 2 cm boyutlarında kesilmiş ve kuru tartımları alınmıştır. Kuru tartım alındıktan sonra membranlar Sheen marka kalınlık ölçer yardımıyla da kalınlıkları, kumpas yardımıyla da boyutları belirlenmiştir. Daha sonra membranlar deiyonize su içerisinde 25 °C ve 80 °C sıcaklıklarda 48 saat bekletilmiştir. Membranlar sudan çıkarılıp yüzeyindeki nem kağıt havlu ile hızlı bir şekilde alınıp ıslak tartımları, kalınlık ölçer ile kalınlık değerleri ve kumpas yardımı ile de boyutları belirlenmiştir. Su tutma kapasitesi Eşitlik 1, kalınlık değişimi de Eşitlik 2, yüzey alanı değişiminde Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 1. Kompozit membran sentez basamakları (Synthesis steps of composite membrane).

$$\text{Su Tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{m_{\text{Islak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{Islak}}} \quad (1)$$

$$\text{Kalınlık Değişimi (\%)} = \frac{t_{\text{Islak}} - t_{\text{kuru}}}{t_{\text{Islak}}} \quad (2)$$

$$\text{Yüzey Alanı Değişimi (\%)} = \frac{A_{\text{Islak}} - A_{\text{kuru}}}{A_{\text{Islak}}} \quad (3)$$

Bu eşitliklere göre m_{Islak} , t_{Islak} ve A_{Islak} sırasıyla membranların suda bekletildikten sonraki ağırlığı (g), kalınlığı (μm) ve yüzey alanı (cm^2), m_{kuru} , t_{kuru} ve A_{kuru} ise membranların suda bekletilmeden önceki ağırlığı (g), kalınlığı (μm) ve yüzey alanıdır (cm^2).

2.3. İyon Değişim Kapasitesi (Ion exchange capacity)

Membranların iyon değişim kapasitesi (IEC) standart asit baz titrasyon metoduna göre yapılmıştır. Membran örneği su tutma kapasitesi ölçümlerinde olduğu gibi kurutulup kuru tartımları alınmış daha sonra 20 ml 1 M NaCl içerisinde 3 saat karıştırılmıştır. Bu süre zarfında Na^+ iyonları ile H^+ iyonları yer değiştirmiştir. NaCl çözeltisine geçen H^+ iyonlarının miktarı Schoot Marka bilgisayar programlı titrator yardımıyla NaOH çözeltisi kullanılarak titrasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. İyon değişim kapasitesi değerleri Eşitlik 4 yardımıyla belirlenmiştir.

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{VM}{m_{\text{kuru}}} \quad (4)$$

Burada V titrasyon sırasında harcanan NaOH miktarı

(ml), M kullanılan titrantın molaritesi (mol/Lt) ve m_{kuru} da membranların 1 M NaCl içerisinde konulmadan önce alınmış kuru tartımlarıdır (g).

2.4. Oksidatif ve hidrolitik kararlılık (Oxidative and hydrolytic stability)

Oksidatif kararlılık testi küçük miktarda membran parçalarının Fenton ajanı içerisindeki kütle değişimi belirlenerek gerçekleştirilmiştir. 30 ppm FeSO_4 çözeltisi ve %39 H_2O_2 içeren fenton ajanı hazırlanıp oda koşullarında membranlar bu çözelti içerisinde bekletilmiştir. Zamana bağlı olarak membranların kütledeki değişim kaydedilip oksidatif kararlılık analizleri gerçekleştirilmiştir. Hidrolitik kararlılık testleri membranların su içerisinde parçalandığı zamana göre belirlenmiştir.

2.5. Empedans analizleri (Impedance analysis)

Membranlarda aranılan en önemli özellik proton iletkenliktir. Sentezlenen membranların proton iletkenlikleri 4 proflu teknikle belirlenmiştir. Solartron 1260 ile 1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümleri 1 MHz ile 100 Hz aralığında, 20-80 °C arasında ve %100 nemlilikte gerçekleştirilip ölçümler sonucunda Cole-Cole diyagramından membranların direnci bulunmuştur. Membran direnci kullanılarak membranın proton iletkenliği Eşitlik 5 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (5)$$

Burada L elektrotlar arası mesafe (cm), R membran

direnci (Ω), A elektrot alanı (cm^2) ve σ proton iletkenlik değeridir (S/cm).

2.6. Yakıt hücresi performans testleri (Fuel cell performance test)

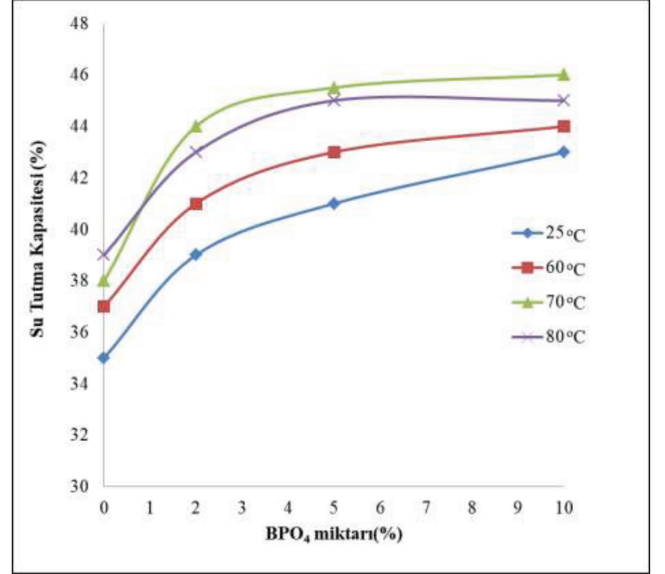
Yakıt hücresi performans testlerine geçilmeden membran elektrot düzenekleri (MED) oluşturulmuştur. Yapısında %10 Pt bulunan Vulcan XC-72, Nafyon ve isopropil alkolden oluşan çözelti karışımı 1 saat %60 açıklıkta Bandelin marka ultrasonik homojenizer yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Katalizör çözeltisi teflon emdirilmiş karbon kağıt üzerine sürme yöntemiyle yüklenmiş ve Anot ve Katot tarafı Pt yüklemesi $0,4 \text{ mg/cm}^2$ olana kadar bu işleme devam edilmiştir. Daha sonra 50 kg/cm^2 basınçta $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dakika sıcak presleme işlemi gerçekleştirilerek MED hazırlanmıştır. Yakıt hücresi performans testleri $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$, 25 cm^2 aktif alana sahip tekli hücre içerisinde $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, H_2 akış hızı 200 mL/dk ve O_2 akış hızı ise 100 mL/dk olacak şekilde Fideris marka test istasyonunda gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

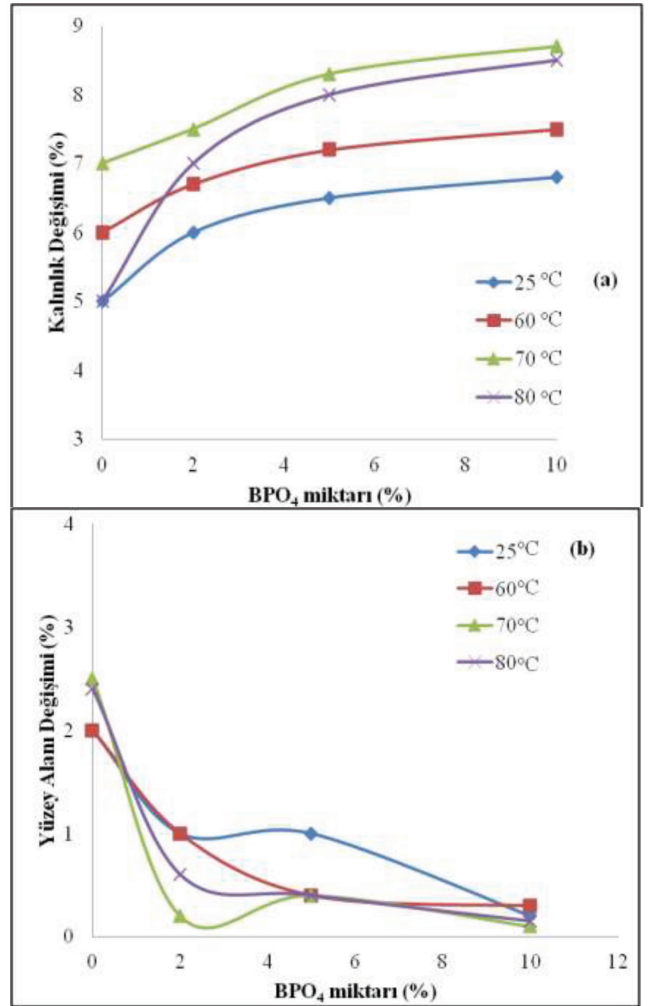
Boron fosfat katkılı membranların su tutma kapasitesi değerleri Şekil 2'de görülmektedir. Buna göre boron fosfat miktarı arttıkça su tutma kapasitesi artmıştır. Boron fosfat higroskopik inorganik bir katı proton iletken olarak bilinmektedir. Bu inorganik katının bünyesinde tuttuğu su sayesinde proton iletkenliği artırması beklenmektedir. Bilindiği üzere membranlarda proton iletimi farklı mekanizmalara bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar arasında Grotthuss mekanizması membranın su tutma kapasitesine bağlıdır. Bu mekanizmaya göre bünyedeki su aktif gruplar üzerinden O-H-O bağları boyunca hidronyum iyonuna dönüşerek H_3O^+ taşınım gerçekleşmektedir [37]. Liang ve ark. yaptıkları çalışmada boron fosfat katkı miktarının artmasıyla kompozit membranın su tutma kapasitesinin arttığını, aynı şekilde sıcaklıkla bu artışın devam ettiğini raporlamışlardır [37]. Bizim çalışmamızda da hem boron fosfat miktarının artmasıyla hem de sıcaklığın artmasıyla membranların su tutma kapasitesi değerlerinde artış görülmüştür. Nafyon 117 membran ile yapılan su tutma kapasitesi analizi sonucunda oda koşullarında su tutma kapasitesi değeri %37,8 olarak bulunmuştur. Yapıya PVDf eklenmesi florlu yapısından kaynaklı olarak hidrolitik kararlılık bir miktar artarak bu değeri %35'e düşürmüştür. Yu ve ark. yaptıkları çalışmada membran bünyesindeki PVDf miktarının %0'dan %10'a yükseltilmesi ile su tutma kapasitesinin bizim çalışmamızda da olduğu gibi %66'dan %47'ye kadar düştüğünü bulmuşlardır [46].

Şekil 3a'da sentezlenen membranların katkı miktarı değiştiğinde kalınlık değişimi, Şekil 3b'de ise yine katkı miktarı ile yüzey alanı değişimi sonuçları görülmektedir.

Şekil 3a incelendiğinde sentezlenen membranların kalınlıkları katkı miktarı arttıkça her sıcaklık için artış göstermiştir. Bu durum su tutma kapasitesinin



Şekil 2. Boron fosfat katkı miktarı ve sıcaklık ile su tutma kapasitesinin değişimi (Change of water uptake capacity with temperature and amount of boron phosphate).

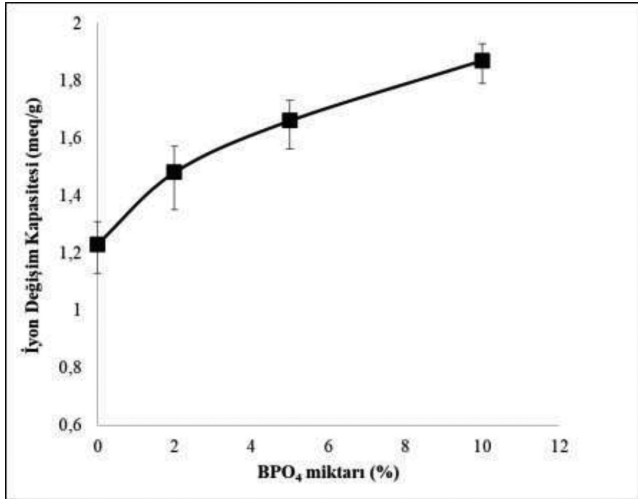


Şekil 3. Boron fosfat katkı miktarı ile kalınlık değişimi (a) ve yüzey alanı değişimi (b) (Change of thickness (a) and surface area (b) with amount of boron phosphate).

artmasından kaynaklanmaktadır. Membranlar daha

fazla su tutukça membran kalınlığı da artmıştır. Sıcaklıkla bu artış devam etmiştir. Sıcaklık ile de membranların kalınlığındaki artışın sebebi yine su tutma kapasitesinin artmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey alanındaki değişim ise BPO_4 miktarı arttıkça azalma göstermiştir. Membranlardaki şişme kalınlık boyunca daha fazla olmuş yüzey alanı boyunca şişme özelliği çok fazla görülmemiştir. Bütün değerler %3'ün altında kalmıştır. Liang ve ark. yaptıkları çalışmada BPO_4 katkı miktarı arttıkça su tutma kapasitesinin artmasına bağlı olarak membran kalınlığında da artış olmuştur. Aynı şekilde sıcaklığın 25 °C'den 80 °C'ye artması su tutma kapasitesi 3 kat artış göstermiş bunun bir sonucu olarakta membranların şişme özelliği artmıştır [37]. Bu çalışmada da BPO_4 miktarı ve sıcaklık arttıkça membran kalınlığında literatürde yer alan çalışmalarda olduğu gibi artış görülmüştür.

İyon değişim kapasitesi proton değişim mekanizmasından aktif rol oynayacak olan BPO_4 'ün yapıdaki varlığına göre değişim göstermektedir. BPO_4 miktarına bağlı olarak iyon değişim kapasitesinin değişimi Şekil 4'de verilmiştir.

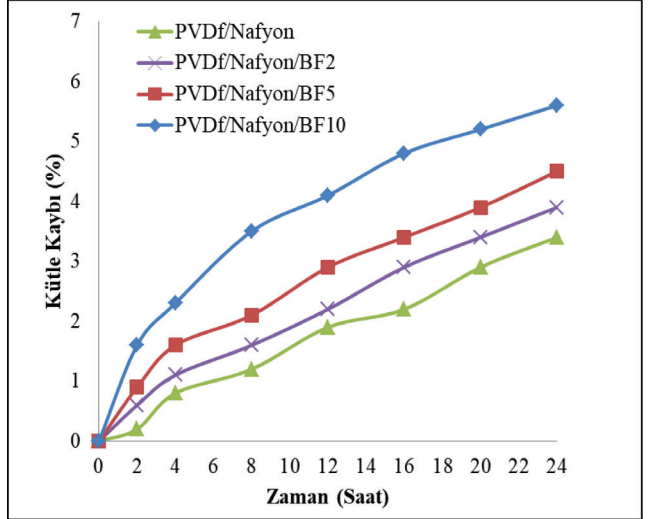


Şekil 4. BPO_4 miktarı ile iyon değişim kapasitesinin değişimi (Change of ion exchange capacity with amount of BPO_4).

İyon değişim kapasitesi sonuçları incelendiğinde BPO_4 miktarı arttıkça iyon değişim kapasitesi artmıştır. BPO_4 miktarı arttıkça membranların su tutma kapasitelerinin artması proton taşınım mekanizması açısından ekstra yollar sağlamış ve dolaylı olarak iyon değişim kapasitesinde yükselmeler görülmüştür. Membranların iyon değişim kapasitesilerinin inorganik katkı maddeleri katıldıkça arttığı birçok yayında raporlanmıştır [12,37,39].

Membranların oksidatif ve hidrolitik kararlılığı yakıt hücreleri uygulamalarında raf ömrü hakkında bilgi edinilebilmesi açısından önemlidir. Şekil 5'te membranların fenton ajanı içerisindeki davranışları ve belirli süreler geçtikten sonra membran kütleindeki değişim görülmektedir.

24 saatlik ölçümler sonucunda membranların kütle kaybının %6'yı geçmemesi literatürde yer alan bilgiler

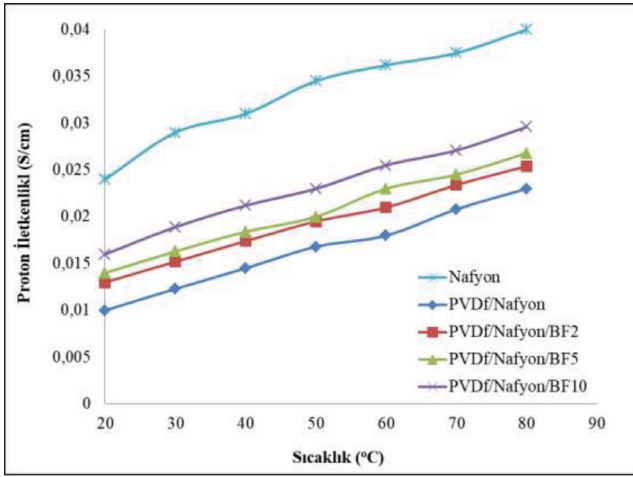


Şekil 5. Membran kütle kaybının zamanla değişimi (change of membrane mass loss with time).

ışığında membranların oksidatif kararlılığının yüksek olduğunu göstermektedir. Yapıdaki boron fosfat miktarı arttıkça kütle kaybının arttığı görülmektedir. Bu durum katkısız membran yapısının daha kararlı bir yapı sergilediğini göstermiştir. Sharma ve ark. yaptıkları çalışmada sentezledikleri PVDF bazlı membranları farklı sıcaklıklarda fenton ajanı içerisinde bırakmış ve PVDF'nin kararlı zincir yapısından ve bağ kuvvetlerinden kaynaklı oksidatif kararlılığının olduğunu raporlamışlardır [47]. Bizim çalışmamızda da PVDF ve Nafyon'un polimerik zincir yapısına ve bağ kuvvetlerine dayalı olarak oksidatif kararlılığı boron fosfat katkılı membranlara göre daha iyi çıkmıştır. Pandey ve ark. Silika fosfotungustik asit (Si-PWA) bağlanmış PVDF bazlı membranların kimyasal kararlılığını fenton ajanı içerisinde 2., 5. ve 24. saatlerdeki kütle kaybını belirleyerek gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri membranın kütle kaybının maksimum %5,1 olduğunu ve bu membranın kimyasal kararlılığının yüksek olduğunu belirtmişlerdir [48]. Farklı bir çalışmada Polibenzimidazol (PBI) ve PVDF karışımlarından elde edilen membranların oksidatif kararlılık analizleri sonucunda yapıdaki PVDF miktarının artmasının oksidatif kararlılığı çok yüksek oranda artırdığı raporlanmıştır [49]. Wen ve ark. yaptıkları çalışmada sülfolanmış polieter sülfon membranlara farklı oranlarda boron fosfat ilave etmiş ve gerçekleştirdikleri oksidatif kararlılık analizleri sonucunda bizim çalışmamızda olduğu gibi boron fosfat katılmasının oksidatif kararlılığını azalttığını bulmuşlardır [50]. Yapıdaki boron fosfat partikülleri yüzeye yakın olduğu için bu azalmanın bir sebebi öncelikli olarak fenton ajanına geçmesinden kaynaklı olabilir. Literatür araştırmalarının ışığında sentezlenen bütün membranların oksidatif kararlılığının yüksek olduğu söylenebilir. Hidrolitik kararlılık için membranların su içerisinde parçalandığı süre belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda sentezlenen bütün membranların 1440 saat boyunca gözle görülür bir yapısal bozunma göstermediği sonucuna varılmıştır. Liang ve ark. gerçekleştirdikleri çalışmada boron fosfat katkılı sülfolanmış

poli (phtalazinone eter nitril keton) membranların 2160 saat boyunca su içerisinde kararlı bir yapı sergilediğini raporlamışlardır [37]. Her iki kararlılık testi sonucunda sentezlenen membranların yakıt hücresi çalışma koşullarında yüksek kararlılığa sahip olacağı sonucuna varılmıştır.

Sentezlenen membranların empedans analizleri sonucunda hesaplanan proton iletkenlik değerlerinin katkı miktarı ve sıcaklıkla değişimi Şekil 6'da verilmektedir. Sıcaklık arttıkça bütün sentezlenen membranlarda literatürde de yer alan birçok çalışmada olduğu gibi iyonik mobilitenin artmasından dolayı proton iletkenlik değerlerinde artış görülmektedir. Aynı şekilde su tutma kapasitesi testi sonuçlarından da beklenildiği üzere sıcaklık arttıkça membranların su tutma kapasitesi artmış ve proton taşınım mekanizması açısından ekstra yollar açarak proton iletkenlik değerleri artış göstermiştir.

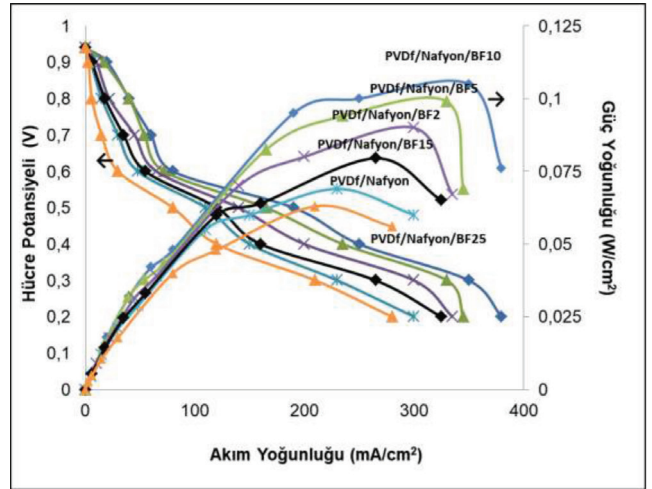


Şekil 6. Proton iletkenlik değerlerinin sıcaklık ve katkı miktarı ile değişimi (Change of proton conductivity with temperature and amount of additive).

Genel olarak sonuçlar incelendiğinde sentezlenen membranların proton iletkenlikleri 0,01 ile 0,025 S/cm arasında değişmektedir. PVDF bazlı membranlar ile yürütülen bazı çalışmalardan elde edilen proton iletkenlikleri de 0,007-0,0316 S/cm aralığında değiştiği görülmüştür [19,20]. Literatürde gerçekleştirilen bazı Nafyon 117 membranla aynı koşullarda gerçekleştirilen testlerin sonucuna göre literatürdeki araştırmalarda olduğu gibi sıcaklık arttıkça Nafyon 117 membranın proton iletkenliği artmıştır [51-53]. Park ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri çalışmada farklı oranlarda Nafyon ve PVDF karışımlarından membranlar sentezlenmiştir. Proton iletkenlik ölçümleri sonucunda yapıdaki PVDF miktarının artmasıyla PVDF'nin iletkenlik özelliğinden dolayı proton iletkenliğinin azaldığını raporlamışlardır. Bizim çalışmamızda da literatürle paralel olarak yapıya PVDF'nin katılması Nafyon miktarının azalması ve PVDF'nin proton iletkenliğinin ticari olarak kullanılan Nafyon membrana göre daha düşük olmasından dolayı Şekil 6'da görüldüğü üzere membranların proton iletkenliğinin azalmasına sebep olmuştur

[21]. BPO₄ katkı miktarı arttıkça proton iletkenlik değerleri de artmıştır. Bu sonuç su tutma kapasitesi ve iyon değişim kapasitesi sonuçları ile paralellik göstermiştir. Liang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sentezledikleri membranlara %30'a kadar BPO₄ eklemişler ve katkısız membranların iletkenlik değeri $1,1 \times 10^{-2}$ S/cm iken yapıya BPO₄ katılması ile bu değer $5,5 \times 10^{-2}$ S/cm'ye kadar arttığını raporlamışlardır [37]. Bizim çalışmamızda da katkısız membranın yakıt hücresi çalışması sıcaklığında (80°C) proton iletkenlik değeri 0,023 S/cm iken yapıya %10 BPO₄ katılması ile bu değer 0,0296 S/cm'ye yükselmiştir. Membran yüzeyinde bulunan BPO₄ hidroksil grupları ile B-OH ve P-OH gibi farklı şekillerde bağlanabilmektedir. OH gruplarının hem B hem de P ile bağ yapabilmeye özelliğinden dolayı BPO₄, proton iletici olarak adlandırılmaktadır [37].

Şekil 7'de sentezlenen membranların yakıt hücresi performans testleri sonucunda elde edilen hücre potansiyeli-akım yoğunluğu değişimi ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi verilmektedir.



Şekil 7. Hücre potansiyeli ve güç yoğunluğunun akım yoğunluğu ile değişimi (Change of current density with cell potential and power density).

Man Yu ve ark. yaptıkları çalışmada PVDF ve Nafyon membranların yakıt hücresi performanslarını 70 °C ve %10 nemlilikte incelemiş ve PVDF oranı arttıkça performansın düştüğünü raporlamışlardır [46]. Düşük akım yoğunluklarındaki ilk bölge incelendiğinde membranların aktivasyon polarizasyonlarından farklılıklar görülmektedir. Aktivasyon polarizasyonları bilindiği üzere oluşturulan membran elektrot düzeneğindeki katalizör yüklemesinden kaynaklanmaktadır. Bu farklılığın temel sebebi sürme tekniği ile yapılan katalizör yüklemelerinden hem homojen dağılımın hem de istenilen katalizör yüklemesinin kontrolünün zor olmasından kaynaklanmaktadır. Membran elektrot düzeneğindeki membran kısmından kaynaklanan ohmik kayıplar incelendiğinden 2 basamaklı gerçekleştirildiği görülmektedir. Bu durum büyük bir teklî yakıt hücresi ile çalışıldığından membran kalınlığının her noktada aynı olmama ve homojen membran dağılımının olmama ihtimalinden dolayı bazı sonuçlarda 2 basamaklı

gerçekleştiği düşünülmektedir. Membran bünyesindeki BPO₄ miktarı arttıkça membranların yakıt hücresi performansının yükseldiği görülmektedir. En yüksek değerler proton iletkenlik verilerinde de olduğu gibi %10 BPO₄ içeren membranlardan elde edilmiştir. Bu katkı oranından daha yüksek katkı miktarlarına çıkıldığında ise (%15 ve %25) membranların yakıt hücresi performansında ciddi düşüşler gözlenmiştir. Bunun sebebi membran belirli bir katkı oranından sonra yapılan katkının daha çok destek malzemesi gibi davranması ve sadece kendi özelliklerini göstermesi ile açıklanabilir. Zincirdeki diğer grupların Nafyon ve PVDF'nin etkisinden daha çok sadece BPO₄ gruplarının etkisi ön plana çıkmış ve membranların yakıt hücresi performansı kayda değer oranda düşmüştür. Yapıya %10 oranında BPO₄ katılması 0,6 V hücre potansiyeli baz alındığında katkısız membrana göre yakıt hücresi performansında yaklaşık %67 artış göstermiştir. Bu membranın yakıt hücresi çalışma koşullarında (%10 nemlilik ve 80 °C) 0,6 V hücre potansiyelinde akım yoğunluğu değeri 80 mA/cm² ve güç yoğunluğu 0,048 W/cm² dir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Alternatif membran arayışları üzerine birçok araştırma gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada PVDF/Nafyon karışım polimerine BPO₄ eklenerek kompozit membranlar sentezlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda membran bünyesine BPO₄ katılması membran özelliklerini geliştirdiği görülmüştür. Yakıt hücreleri kullanım açısından en iyi değerlere %10 BPO₄ katkılı membrandan elde edilmiştir. Bu membran 80 °C'de %44,5 su tutma kapasitesine, %8,5 kalınlık değişimine, %0,15 yüzey alanı değişimine, 1.87 meq/g iyon değişim kapasitesine ve 0,0296 S/cm proton iletkenliğine sahiptir. Yüksek oksidatif ve hidrolitik kararlılığı olan membranın 80°C çalışma sıcaklığı, %100 nemlilik ve 0,6 V hücre potansiyelinde akım yoğunluğu değeri 80 mA/cm², güç yoğunluğu ise 0,048 W/cm² olarak bulunmuştur.

Kaynaklar (References)

[1] Parnian M. J., Rowshanzamir S., Gashoul F., Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications, *Energy*, 125, 614-628, 2017.

[2] Pandey R. P., Shukla G., Manohar M., Shahi V. K., Graphene oxide based nanohybrid proton exchange membranes for fuel cell applications: An overview, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 240, 15-30, 2017.

[3] Diaz M., Ortiz A., Pringle J. M., Wang X., Vijayaraghavan R., MacFarlane D. R., Forsyth M., Ortiz I., Protic plastic crystal/PVDF composite membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells under non-humidified conditions, *Electrochim. Acta*, 247, 970-976, 2017.

[4] Kim D. J., Lee B. N., Nam S. Y., Characterization of highly sulfonated PEEK based membrane for the fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 23768-23775, 2017.

[5] Martos A. M., Biasizzo M., Trotta F., Río C., Várez A., Levenfelda B., Synthesis and characterization of sulfonated PEEK-WC-PES copolymers for fuel cell proton exchange membrane application, *Eur. Polym. J.*, 93, 390-402, 2017.

[6] Liu F., Wang S., Li J., Tian X., Wang X., Chen H., Wang Z., Polybenzimidazole/ionic-liquid-functional silica composite membranes with improved proton conductivity for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 541, 492-499, 2017.

[7] Park S. G., Chae K. J., Lee M., A sulfonated poly(ethylene ether sulfone)/polyimide nanofiber composite proton exchange membrane for microbial electrolysis cell application under the coexistence of diverse competitive cations and protons, *J. Membr. Sci.*, 540, 165-173, 2017.

[8] Haque M. A., Sulong A. B., Loh K. S., Majlan E. H., Husaini T., Rosli R. E., Acid doped polybenzimidazoles based membrane electrode assembly for high temperature proton exchange membrane fuel cell: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 9156-9179, 2017.

[9] Yue Z., Cai Y. B., Xu S., Phosphoric acid-doped cross-linked sulfonated poly (imide-benzimidazole) for proton exchange membrane fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, 501, 220-227, 2016.

[10] Liu H., Gong C., Wang J., Liu X., Liu H., Cheng F., Wang G., Zheng G., Qin C., Wen S., Chitosan/silica coated carbon nanotubes composite proton exchange membranes for fuel cell applications, *Carbohydr. Polym.*, 136, 1379-1385, 2016.

[11] Kim D. J., Choi D. H., Park C. H., Nam S. Y., Characterization of the sulfonated PEEK/sulfonated nanoparticles composite membrane for the fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 5793-5802, 2016.

[12] Şahin A., Ar İ., Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly(vinyl alcohol) based composite membranes, *J. Power Sources*, 288, 426-433, 2015.

[13] Wang H., Li X., Zhuang X., Cheng B., Wang W., Kang W., Shi L., Li H., Modification of Nafion membrane with biofunctional SiO₂ nanofiber for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 340, 201-209, 2017.

[14] Prapainainar P., Dua Z., Kongkachuichaya P., Holmes S. M., Prapainainar C., Mordenite/Nafion and analcime/Nafion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance, *Appl. Surf. Sci.*, 421, 24-41, 2017.

[15] Wu X. W., Wu N., Shi C. Q., Zheng Z. Y., Qi H. B., Wang Y. F., Proton conductive montmorillonite-Nafion composite membranes for direct ethanol fuel cells, *Appl. Surf. Sci.*, 388, 239-244, 2016.

[16] Wang H., Li X., Zhuang X., Cheng B., Wang W., Kang W., Shi L., Li H., Modification of Nafion membrane with biofunctional SiO₂ nanofiber for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 340, 201-209, 2017.

[17] Chien H. C., Tsai L. D., Lai C. M., Lin J. N., Zhu C. Y., Chang F. C., Characteristics of high-water-uptake activated carbon/Nafion hybrid membranes for proton

- exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 226, 87-93, 2013.
- [18] Cai W., Fan K., Li J., Ma L., Xu G., Xu S., Ma L., Cheng H., A bi-functional polymeric nano-sieve Nafion composite membrane: Improved performance for direct methanol fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 17102-17111, 2016.
- [19] Kumar P., Jagwani S. K., Kundu P. P., A study on the heat behaviour of PEM, prepared by incorporation of crosslinked sulfonated polystyrene in the blend of PVdF-co-HFP/Nafion, for its high temperature application in DMFC, *Mater. Today Commun.*, 2, e1-e8, 2015.
- [20] Ahmadian-Alam L., Kheirmand M., Mahdavi H., Preparation, characterization and properties of PVDF-g-PAMPS/PMMAco-PAMPS/silica nanoparticle as a new proton exchange nanocomposite membrane, *Chem. Eng. J.*, 284, 1035-1048, 2016.
- [21] Park J. W., Wycisk R., Pintauro P. N., Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 490, 103-112, 2015.
- [22] Das S., Kumar P., Dutta K., Kundu P. P., Partial sulfonation of PVdF-co-HFP: A preliminary study and characterization for application in direct methanol fuel cell, *Appl. Energy*, 113, 169-177, 2014.
- [23] Abdrashitov E. F., Bokun V. C., Kritskaya D. A., Sanginov E. A., Ponomarev A. N., Dobrovolsky Y. A., Synthesis and properties of the PVDF-based proton exchange membranes with incorporated cross-linked sulphonated polystyrene for fuel cells, *Solid State Ionics*, 251, 9-12, 2013.
- [24] Farooqui U. A., Ahmad A. L., Hamid N. A., Effect of polyaniline (PANI) on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (PVDF-co-HFP) polymer electrolyte membrane prepared by breath figure method, *Polym. Test.*, 60, 124-131, 2017.
- [25] Devrim Y., Devrim H., Eroglu I., Polybenzimidazole/SiO₂ hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 10044-10052, 2016.
- [26] Talib S. F. A., Azmi W. H., Zakaria I., Mohamed WAN W., Mamat A. M. I., Ismail H., Daud W. R. W., Thermophysical Properties of Silicon Dioxide (SiO₂) in Ethylene Glycol/Water Mixture for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cooling Application, *Energy Procedia*, 79, 366-371, 2015.
- [27] Yang H. N., Lee D. C., Park S. H., Kim W. J., Preparation of Nafion/various Pt-containing SiO₂ composite membranes sulfonated via different sources of sulfonic group and their application in self-humidifying PEMFC, *J. Membr. Sci.*, 443, 210-218, 2013.
- [28] Hua T. J., Fei G. P., Yuan Z. Z., Hui L. W., Giang S. Z., Preparation and performance evaluation of a Nafion-TiO₂ composite membrane for PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 5686-5690, 2008.
- [29] Chen S. Y., Han C. C., Tsai C. H., Huang J., Yang Y. W., Effect of morphological properties of ionic liquid-templated mesoporous anatase TiO₂ on performance of PEMFC with Nafion/TiO₂ composite membrane at elevated temperature and low relative humidity, *J. Power Sources*, 171, 363-372, 2007.
- [30] Ozden A., Ercelik M., Ozdemir Y., Devrim Y., Colpan O., Enhancement of direct methanol fuel cell performance through the inclusion of zirconium phosphate, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 21501-21517, 2017.
- [31] Al-Othmana A., Tremblaya A. Y., Pell W., Letaief S., Burchell T. J., Peppley B. A., Ternan M., Zirconium phosphate as the proton conducting material in direct hydrocarbon polymer electrolyte membrane fuel cells operating above the boiling point of water, *J. Power Sources*, 195, 2520-2525, 2010.
- [32] Sasikala S., Gopi K. H., Bhat S. D., Sulfosuccinic acid-sulfonated polyether ether ketone/organo functionalized microporous zeolite-13X membrane electrolyte for direct methanol fuel cells, *Microporous Mesoporous Mater.*, 236, 38-47, 2016.
- [33] Lin L., Zhang C., Liu C., Dong M., Zhang L., Deng P., Sun H., Huang H., Liu H., Zhang Y., Y type zeolites/PI membranes for sulfur-free hydrogen source and for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 4704-4709 2014.
- [34] Yu D. M., Yoon Y. J., Kim T. H., Lee J. Y., Hong Y. T., Sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated zeolite composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Solid State Ionics*, 233, 55-61, 2013.
- [35] Amirinejada M., Madaeni S. S., Rafiee E., Amirinejad S., Cesium hydrogen salt of heteropolyacids/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 377, 89-98, 2011.
- [36] Cui Z., Xing W., Liu C., Liao J., Zhang H., Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*, 188, 24-29, 2009.
- [37] Liang Y. F., Zhu X. L., Jian X. G., Synthesis and properties of sulfonated poly(phthalazinone ether nitrile ketone)/boron phosphate composite membranes for PEMFC, *Solid State Ionics*, 179, 1940-1945, 2008.
- [38] Mamlouk M., Scott K., A boron phosphate-phosphoric acid composite membrane for medium temperature proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 286, 290-298, 2015.
- [39] Wen S., Gong C., Tsen W. C., Shu Y. C., Tsai F. C., Sulfonated poly(ether sulfone) (SPES)/boron phosphate (BPO₄) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 8982-8991, 2009.
- [40] Di S., Yan D., Han S., Yue B., Feng Q., Xie L., Chen J., Zhang D., Sun C., Enhancing the high-temperature proton conductivity of phosphoric acid doped poly(2,5-benzimidazole) by preblending boron phosphate nanoparticles to the raw materials, *J. Power Sources*, 211, 161-168, 2012.
- [41] Huang X., Deng Y., Xu C., Hu Y., Yang L., Luo P., Lu Y., Cheng J., Graphite oxide-incorporated CeP₂O₇/BPO₄ solid composite electrolyte for high-temperature proton exchange membrane fuel cells, *Fuel*, 179, 299-304, 2016.
- [42] Mikhailenko S. D., Zaidi S. M. J., Kaliaguine S., Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes, *Catal. Today*, 67, 225-236, 2001.
- [43] Krishnan P., Park J. S., Kim C. S., Preparation of pro-

- tonconducting sulfonated poly(ether ether ketone)/boron phosphate composite membranes by an in situ sol-gel process, *J. Membr. Sci.*, 279, 220-229, 2006.
- [44] Mikhailenko S. D., Zaidi S. M. J., Kaliaguine S., Electrical conductivity of boron orthophosphate in presence of water, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94, 1613-1618, 1998.
- [45] Mulla I.S., Chaudhary V.A., Vijayamohanan K., Humidity sensing properties of boron phosphate, *Sens Actuator*, 69, 72-76, 1998.
- [46] Lee J. Y., Yoom S., Hong Y. T., Thin bonding layer using sulfonated poly(arylene ether sulfone)/PVdF blends for hydrocarbon-based membrane electrode assemblies, *Electrochimica Acta*, 173, 268-275, 2015.
- [47] Sharma P. P., Gahlot S., Kulshrestha V., One Pot Synthesis of PVDF based copolymer proton conducting membrane by free radical polymerization for Electro-Chemical energy applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 520, 239-245, 2017.
- [48] Pandey J., Mir F. Q., Shukla A., Performance of PVDF supported silica immobilized phosphotungstic acid membrane (Si-PWA/PVDF) in direct methanol fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 17306-17313, 2014.
- [49] Hazarika M., Jana T., Novel proton exchange membrane for fuel cell developed from blends of polybenzimidazole with fluorinated polymer, *Eur. Polym. J.*, 49, 1564-1576, 2013.
- [50] Wen S., Gong C., Tsen W. C., Shu Y. C., Tsai F. C., Sulfonated poly(ether sulfone) (SPES)/boron phosphate (BPO₃) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 8982-8991, 2009.
- [51] Zhang B., Cao Y., Jiang S., Li Z., He G., Wu H., Enhanced proton conductivity of Nafion nanohybrid membrane incorporated with phosphonic acid functionalized graphene oxide at elevated temperature and low humidity, *J. Membr. Sci.*, 518, 243-253, 2016.
- [52] Yin Y., Li Z., Yang X., Cao L., Wang C., Zhang B., Wu H., Jiang Z., Enhanced proton conductivity of Nafion composite membrane by incorporating phosphoric acid-loaded covalent organic framework, *J. Power Sources*, 332, 265-273, 2016.
- [53] Prapainainar P., Du Z., Kongkachuichay P., Holmes S. M., Prapainainar C., Mordenite/Nafion and analcime/Nafion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance, *Appl. Surf. Sci.*, 421, 24-41, 2017.