

## PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN İMİDAZOL FONKSİYONEL SİLİKA / POLİ (GLİSİDİL METAKRİLAT) NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayse ASLAN<sup>1\*</sup>, Sedef KAPTAN USUL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Kocaeli, 41400, Türkiye

Geliş tarihi: 01.12.2020 Kabul tarihi: 11.01.2021

### ÖZET

Bu çalışmada poli (glisidil metakrilat) (PGMA) polimeri, fonksiyonel SiO<sub>2</sub> nano yapıları ile etkileştirilerek kompozit membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. PEMFC' de proton (H<sup>+</sup>) iyonlarının iletimini sağlayan nano yapıli kompozit membranların üretimi için imidazol (Im) ile SiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları modifiye edilmiştir. Modifiye edilen imidazol fonksiyonel SiO<sub>2</sub> (Im-SiO<sub>2</sub>) nano yapıları halka açılma reaksiyonu ile PGMA ile etkileştirilmiştir. Elde edilen yapıya fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) eklenerek proton iletkenliği yüksek nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Nanokompozit membranların karakterizasyonunda PGMA ve Im-SiO<sub>2</sub> etkileşimin belirlemek için FTIR analizi, termal özelliklerini incelemek için TGA ve DSC analizi, proton iletkenliklerini belirlemek için iletkenlik analizi yapılmıştır. Membranların morfolojisini belirlemek için SEM analizi yapılmıştır. PEMFC uygulamaları için geliştirilen nanokompozit membranların hazırlanmasında SiO<sub>2</sub> ve imidazol etkileşimi doğrulanmış ayrıca PGMA üzerindeki epoksi halkasının açıldığı gözlenmiştir. Nanokompozit membranların proton iletkenlik özelliklerinin yüksek sıcaklıkta (120°C) 0.04 Scm<sup>-1</sup> iletkenlik değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

*Anahtar Kelimeler: Membran, Poli (glisidil metakrilat), İmidazol silika, Fosforik asit*

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF IMIDAZOLE FUNCTIONAL SILICA INCORPORATED POLY (GLYCIDYL METHACRYLATE) AS NANOCOMPOSITE PEMFC MEMBRANE

### ABSTRACT

In this study, composite membranes were prepared and characterized by interacting poly (glycidyl methacrylate) (PGMA) with functional SiO<sub>2</sub> nanostructures. SiO<sub>2</sub> nanoparticles were modified with imidazole (Im) for the production of nano-structured composite membranes that transmit proton (H<sup>+</sup>) ions in PEMFC. The modified imidazole functional SiO<sub>2</sub> (Im-SiO<sub>2</sub>) nanostructures were interacted with PGMA by ring opening reaction. By adding phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) to the structure obtained, nanocomposite membranes with high proton conductivity were prepared. In the characterization of nanocomposite membranes, FTIR analysis to determine PGMA and Im-SiO<sub>2</sub> interaction, TGA and DSC analysis to examine their thermal properties, conductivity analysis to determine proton conductivity. SEM analysis was performed to determine the morphology of membrane. In the preparation of nanocomposite membranes developed for PEMFC applications, SiO<sub>2</sub> and imidazole interaction was confirmed, and it was observed that the epoxy ring on PGMA was opened. The proton conductivity properties of nanocomposite membranes were measured to have a conductivity value of 0.04 Scm<sup>-1</sup> at high temperature (120°C).

*Keywords: Membrane, poli (glycidyl methacrylate), imidazole silica, phosphoric acid*

\* e-posta: [ayseaslan@gtu.edu.tr](mailto:ayseaslan@gtu.edu.tr) ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8904-4074> (Sorumlu Yazar),

e-mail: [sedefkaptan@gmail.com](mailto:sedefkaptan@gmail.com) ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8178-9343>,

## 1. Giriş

Yeni nesil alternatif enerji kaynakları arasında hidrojen enerjisi uygulamalarından olan proton değişim membranları (PEM), teknolojisi yüksek güç yoğunluğuna sahip olması, çalışma sıcaklığının düşük (80°C civarında) olması, sessiz çalışması, düşük hacim ve düşük ağırlığa sahip oluşu gibi özelliklerinden dolayı önemli ölçüde dikkat çeken yenilikçi bir araştırma alanıdır [1, 2]. PEM tipi yakıt hücrelerinde (PEMFC) elektrolit olarak mikron düzeyinde kalınlığa sahip, polimer bir membran kullanılır. İyi proton iletkenliği bir membrandan beklenen en önemli özelliktir. Buna ek olarak cihaz çalışma koşulu altında membrandan beklenen diğer özellikler, anot-katot arası herhangi bir gazın geçişine izin vermemesi (metanol gibi), termal, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olması ile kullanım ömürlerinin uzun olmasıdır [3-5].

PEM, kritik dinamik çalışma koşulları nedeniyle PEMFC' nin en önemli bileşenlerinden biridir. Yüksek proton iletkenliği ve mekanik-kimyasal stabilite nedeniyle, nasyon proton değişim membranı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık membranlarına ihtiyaç duyulduğundan, araştırmacılar alternatif susuz proton iletkenleri geliştirmeye odaklanmıştır [6-8]. Bu bağlamda, kararlı ana matrislere sahip kompozit membranlar, yüksek sıcaklık uygulamaları için büyük ilgi görmektedir [6, 9-19].

Nanopartiküller fonksiyonel hale getirilerek işlevselliği artırılmış ve birçok alanda optimum özelliklere sahip malzemelerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Ana matrisin stabilizesini artırmak ve hedeflenen koşullarda optimum özelliklere sahip olmaları açısından nano yapıların yer aldığı polimer kompozitler her alanda artan bir ilgiye sahiptir [14, 20-25].

Silika esaslı nanomalzemeler, oldukça hidrofilik yüzeyleri, inert özellikleri ve uyumlulukları nedeniyle birçok uygulama için öne çıkan nano yapılardır [24, 26]. Farklı silika nanoparçacıklarının, çeşitli silika ağı kullanılarak sentezlendiği çalışmalar bulunmaktadır. Ek olarak, fonksiyonel silika parçacıkları, yüksek termal ve kimyasal stabiliteyi nedeniyle potansiyel uygulamalara sahiptir. Polimerin, nanoparçacık yüzeyi ile reaksiyona giren aktif fonksiyonel gruplara sahip olduğu ve ayrıca farklı kimyasal modifikasyonlar için ilave fonksiyonel grupların bulunduğu, partiküllerin fonksiyonelleştirilmesi de çalışılan konular arasındadır [27-31]. Polimer nano kompozit membranlarda nano yapıların kullanımı; nano parçacıkların yüzey özellikleri, termal/kimyasal/mekaniksel kararlılıkları, dağılıbilirlik ve işlevsellik gibi özellikleri göz önünde bulundurularak gerçekleştirilir [28, 32-35].

Son zamanlarda, fosfat fonksiyonel ve bunların türevlerini içeren polimerler, PEMFC uygulamaları olarak umut verici sonuçları nedeniyle büyük ilgi görmüş olsa da metakrilat türevi polimerler, kompozit membranlarda orta şişme özelliği ve yüksek iyon değişim kapasitesi sergilemiştir [36].

Nano SiO<sub>2</sub> tanecikleri ve fonksiyonel gruplardaki özel yapılar daha fazla su tutar ve inorganik bileşenlerin işlevselliğini destekler. Böylece kompozit membranların proton iletkenliğinde nano yapıların katkısı artar. Tüm bu faktörler göz önüne alındığında yeni bir azol fonksiyonel polimer kompoziti olarak, imidazol fonksiyonel membranlar geliştirilmiştir. Farklı bir yaklaşım olarak, termal açıdan kararlı ve proton taşıma yoluna sahip fonksiyonel gruplar içeren nano yapılar proton kaynağı yapıları olarak değerlendirilebilir [28, 32, 37-39].

Fosforik asit dop edilen malzemeler yaygın olarak PEM yakıt hücresi sistemlerinde kullanılmaktadır. Susuz koşullar altında ve yüksek sıcaklıklarda azol üniteleri içeren polimer SiO<sub>2</sub> kompozit membranları, proton taşıyıcıları olarak azol üniteleri ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün kullanılmasıyla farklılık göstermektedir. Temel azot siteleri gibi güçlü asit grupları da iletkenlik açısından güçlü proton alıcısı olarak hareket ederler.

Bu çalışmada, imidazol molekülleri kullanılarak, halka açılma reaksiyonlarıyla epoksi fonksiyonel SiO<sub>2</sub> nano parçacıklarıyla etkileştirilerek yüzeye tutunması ve kimyasal modifikasyonun sağlanması amaçlanmıştır. SiO<sub>2</sub> nano yapıları yüzey özellikleri ve fonksiyonelleşmeye elverişli olması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir. Epoksilenen nano silika yüzeyleri halka açılma reaksiyonu ile imidazol gruplarıyla etkileştirilmiş ve yüzey fonksiyonel Im-SiO<sub>2</sub> nano yapıları elde edilmiştir. Serbest

radikal yöntemi ile sentezlenen PGMA polimeri Im-SiO<sub>2</sub> ile etkileştirilmiş ve epoksi açılma reaksiyonu ile polimer zincirinin uç kısımlarında nano parçacık-polimer etkileşimi gerçekleştirilmiştir. Membran içerisinde yer alan nano yapıların polimer gruplarıyla fonksiyonelleştirilmesi bu çalışmayı polimer-nano parçacık etkileşimi olması yönünden benzer nano kompozit membran çalışmalarından farklı kılmıştır. Daha sonra sentezlenen polimer-Im-SiO<sub>2</sub> yapısı H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile etkileştirilmiş ve nano kompozit membranlar elde edilmiştir. Elde edilen nano kompozit membranlara yapısal ve termal karakterizasyon testleri yapılarak iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. SiO<sub>2</sub> sentezi ve fonksiyonelleştirilmesi

İmidazol  $\geq$ %99,5 (Im), dimetil sülfoksit  $\geq$ %99,9 (DMSO) Sigma-Aldrich' ten alınarak kullanılmıştır. İmidazol gruplarının halka açılması reaksiyonuyla SiO<sub>2</sub> nano parçacıklarıyla etkileştirilip yüzeye tutunması ve fonksiyonel nano yapıların eldesi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler daha önce yaptığımız fonksiyonel nano parçacık sentezi yöntemi kullanılmıştır [40]. Kullanılan SiO<sub>2</sub> nano parçacık miktarı Im molekülünün ağırlıkça %10'u olacak şekilde sentezlenmiştir.

Epoksi fonksiyonel SiO<sub>2</sub> DMSO içerisinde ultrasonik banyoda dağıtılmış ve Im eklenerek azot atmosferinde, 72 saat 100°C' de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Etanol-su karışımı ile yıkılarak elde edilen Im-SiO<sub>2</sub> nanopartikülleri 80°C' de 72 saat süreyle vakumlu etüvde bekletilmiştir.

Nano parçacıklar fonksiyonelleştirilerek gelişmiş özellikler kazandırılması ve membran sentezine elverişli hale getirilmesi ile ilgili benzer çalışmalar daha önce yapılmıştır [41]. Ancak SiO<sub>2</sub> nano parçacıklarının Im ile etkileştirildikten sonra polimer ana zincirinin modifikasyonunun sağlanması ilk olarak bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir.

### 2.2. Poli (glisidil metakrilat) (PGMA) sentezi

Glisidil metakrilat (>%97) Sigma-Aldrich'ten, ortofosforik asit (>%99) ve toluen (>%99) Merck' ten alınarak kullanılmıştır. Poli (glisidil metakrilat), literatüre göre glisidil metakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile üretilmiştir [42]. Çözücü ve başlatıcı olarak sırasıyla toluen ve AIBN (%1 mol) kullanılmıştır. Reaksiyon azot atmosferinde 75°C' de 4 saat gerçekleştirilmiştir.

### 2.3. Membran hazırlama

Nano yapıları kompozit membranlar hazırlamak için, elde ettiğimiz Im-SiO<sub>2</sub>, serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen PGMA ile %5 (g/g) oranlarında DMSO ortamında 100°C' de 48 saat etkileştirilmiştir. Im-SiO<sub>2</sub> nano yapılarının %5 oranında kullanılmasının sebebi daha önce yaptığımız çalışmalarda elde ettiğimiz veriler ışığında optimum konsantrasyon olmasıdır. PGMA-Im-SiO<sub>2</sub> kompozit membranlarına molce oranları 1:0.5, 1:1, 1:2 olacak şekilde fosforik asit eklenmiştir. Hazırlanan kompozit membranların bileşimleri ile ilgili detaylı bilgi Çizelge 1' de yer almaktadır.

**Çizelge 1.** PGMA-ImSiO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kompozit membranlarının bileşimleri

	PGMA	Im-SiO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	(g)	(g)	(g)
PGMA-Im-SiO <sub>2</sub> -(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub>	1	0.05	0.7
PGMA-Im-SiO <sub>2</sub> -(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>1</sub>	1	0.05	1.4
PGMA-Im-SiO <sub>2</sub> -(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1	0.05	2.8

### 2.3. Karakterizasyon

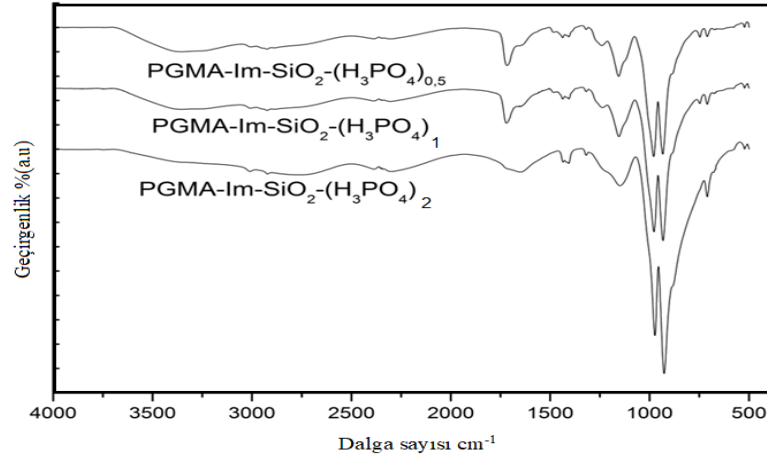
Nanokompozit membranların spektrum çizgileri elde etmek ve hangi bölgelerde pik verdikleri tespit etmek amacıyla FTIR spektrumu ölçümleri yapılmıştır. Bunun için numuneler vakum altında kurutulmuş ve IR spektrumu ATR Sistemi (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) Bruker Alpha ile kaydedilmiştir. Fonksiyonel  $\text{SiO}_2$  nano parçacıklar ve proton iletken nanokompozit membranlar için yüzey morfolojisi Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) tarafından incelenmiştir. Kompozit membranların termal analizleri, termogravimetrik analiz cihazında, 900°C' ye kadar azot atmosferi altında 10°C/dakika ısıtma hızı ile (TA Instruments SDT Q600 thermogravimetric analyzer) ile tespit edilmiştir. Membranlara ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) verileri, Perkin Elmer JADE DSC cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Ölçümler 10°C/dakika oranında, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler için proton iletkenlik çalışmaları için novo kontrol dielektrik empedansı analizörü kullanılmıştır. Numuneler Pt elektrotlar arasına yerleştirilmiş ve 0.1  $\text{Hz}^{-3}$  MHz iletkenlik frekans aralığında ölçülmüştür. Sıcaklık 10°C aralıklarla 20-100°C arasında geçerli olan novo kontrol bir soğutucu sistem ile kontrol altına alınmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. FTIR karakterizasyonu

Organik ve inorganik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılan FTIR spektrum cihazı ile nanokompozit membranların spektrum çizgileri elde edilmiş ve hangi bölgelerde pik verdikleri tespit edilmiştir. Şekil 1' deki kompozit membranlar için FTIR spektrumları incelendiğinde, ana matris içerisine nano parçacıkların başarılı bir şekilde yerleştiğini ve modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. 1132  $\text{cm}^{-1}$  ve 1045  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler Si-O-Si yapısının asimetrik titreşimine ait olmasına rağmen 795  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pik ise simetrik yapının varlığını işaret etmektedir. 3435  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda Si-OH yapısının titreşimine ait pik yer almaktadır. 1220 and 1083  $\text{cm}^{-1}$ 'de yer alan sinyaller Si-O titreşimini göstermektedir. 954  $\text{cm}^{-1}$  yayvan pikler ise Si-OH ve Si-O yapılarına aittir [30, 40, 43-45].

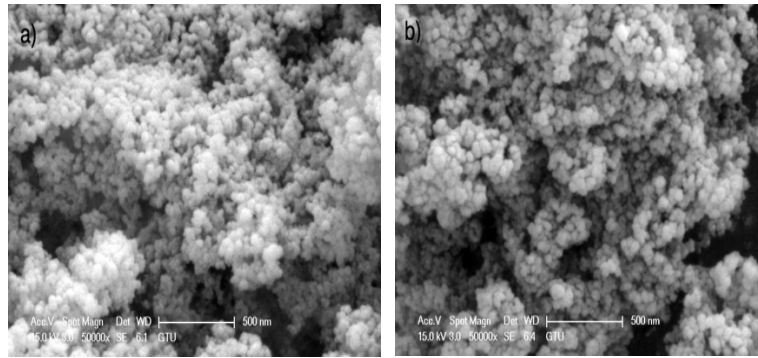
PGMA' nın FTIR spektrumları, epoksi grubunun gerilme titreşiminden kaynaklanan 900  $\text{cm}^{-1}$ ' deki absorpsiyon piki, imidazol  $\text{SiO}_2$  işlevselleşmesi ile ortadan kalkmıştır. Protonlama sebebiyle karbonil grubu 1720  $\text{cm}^{-1}$  de kuvvetli bir pik vermektedir. 1140  $\text{cm}^{-1}$  ve 1260  $\text{cm}^{-1}$  de kuvvetli pikler ise ester grubunun C-O gerginliğinden kaynaklanmaktadır [46, 47]. İmidazol grubunda sırasıyla hetero aromatik halkanın ve -N-H'nin tipik titreşimlerine karşılık gelen 3200 ve 1640  $\text{cm}^{-1}$ 'de iki karakteristik pik göstermektedir [48, 49]. 4000-1800  $\text{cm}^{-1}$  arasında kalan yüksek enerji bölgeleri OH, NH ve  $\text{CH}_2$  gruplarının titreşimlerinden dolayıdır. 3328 ve 3174  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pikler ise imidazol grubundaki NH yapılarından kaynaklanmaktadır. 2700 ve 2300  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki yayvan bandlar ise N-H yapısı üzerindeki moleküller arası hidrojen bağı oluşumunu göstermektedir. 1800  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler ise H-C-H, C-O, H-N-H, C-N iskelet yapısını göstermektedir. 1630  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikler  $\text{NH}_2$  varlığını, 1604 ve 1571  $\text{cm}^{-1}$  pikler ise N-H ve C-O titreşimine aittir [40]. FTIR spektrumları incelendiğinde bu sonuçlar, ana matris içerisine nano parçacıkların başarılı bir şekilde yerleştiğini ve modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Kompozit membranların  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile dop edilmesinden sonra, 500  $\text{cm}^{-1}$  ve 1000  $\text{cm}^{-1}$  yakınında,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün  $\text{PO}_2$  bükülme titreşimi ve P-O simetrik gerginliğinden kaynaklanan iki tepe görülmektedir. Bu sonuçlar polimer ve fosforik asit arasındaki etkileşimin hem karbonil hem de imidazol birimlerinden meydana geldiğini göstermiştir.



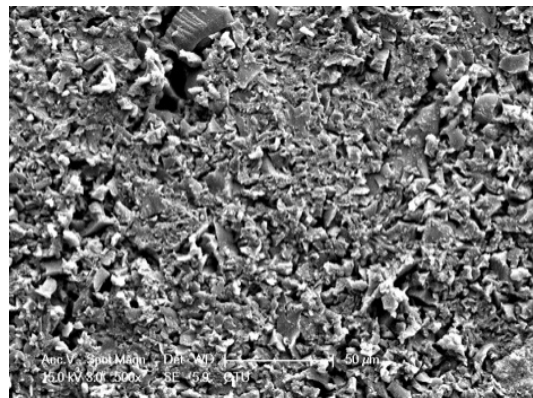
**Şekil 1.** PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>0,5</sub>, PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>1</sub>, PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> membranlarının FTIR sonuçları

### 3.2. Morfoloji

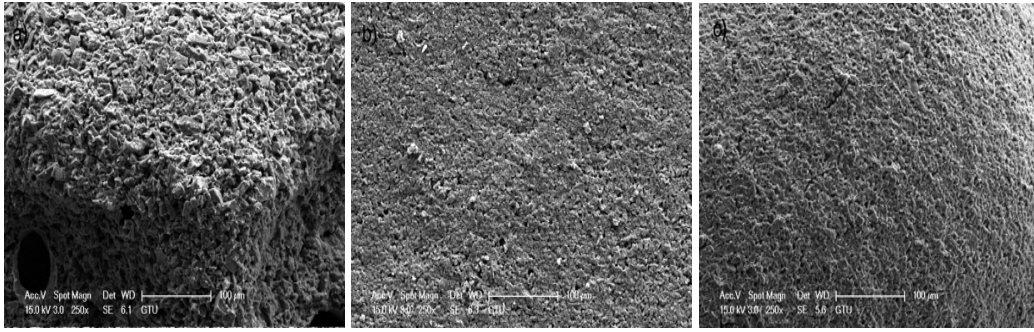
Şekil 2’ de yer alan epoksi SiO<sub>2</sub> ve epoksi SiO<sub>2</sub>-Im nano parçacıklarının SEM görüntüsü incelendiğinde, Im ile modifiye edilmiş epoksi SiO<sub>2</sub> nano parçacıklarındaki boyut artışı modifikasyonu doğrulamaktadır. Şekil 3’ te PGMA polimeri ile Im-SiO<sub>2</sub> fonksiyonel nanoparçacığından oluşan kompoziti membranın SEM görüntüsü yer almaktadır.



**Şekil 2. a)** Epoksi silika ve **b)** Im-SiO<sub>2</sub> nano parçacıkları SEM görüntüsü



**Şekil 3.** PGMA-Im-SiO<sub>2</sub> SEM görüntüsü

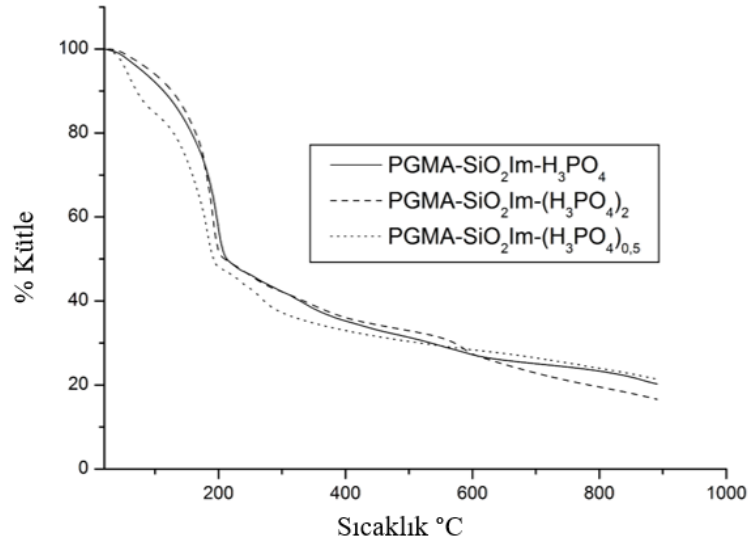


**Şekil 4 a)** PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub> membran, **b)** PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) membran, **c)** PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> membranın SEM görüntüleri

Fosforik asit dop edilmiş kompozit membranların morfolojisini belirlemek için alınan SEM görüntüleri Şekil 4' te incelendiğinde membranlarda herhangi bir faz ayrımının oluşmadığı görülmektedir. Ayrıca membran yapısının pürüzsüz olması, nano yapıların topaklanmaya neden olmadığını membran içinde homojen dağıldığını göstermiştir. Bu sonuç DSC analizi ile desteklenmiştir.

### 3.3. Termal analiz

Kompozit membranların termal kararlılıkları oda sıcaklığından 900°C' ye kadar termogravimetrik ölçümle değerlendirilmiştir. Fosforik asit yüklü kompozit membranlarda oda sıcaklığından maksimum 210°C' ye kadar termal olarak kararlı olduğu Şekil 5' te görülmüş olup bu sıcaklığa kadar meydana gelen azalmanın sebebi ise nem kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklığın üzerindeki kademeli olarak ayrışma, fosforik asidin kendi kendine yoğunlaşmasının yanı sıra polimerin ayrışması nedeniyle suyun serbest kalmasına bağlanabilir.

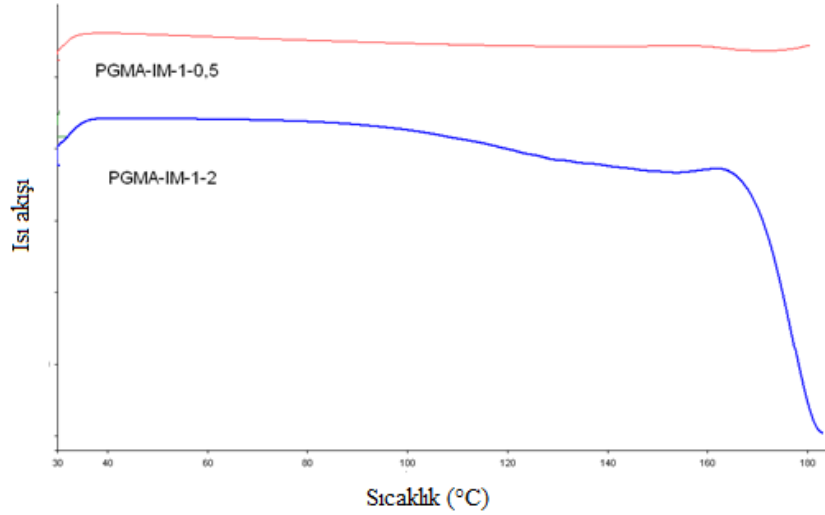


**Şekil 5.** PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>, PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>1</sub>, PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> membranlarının TGA sonuçları

### 3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)

Malzemeler homojen olduğu ve faz ayrımı olmadığından tek bir Tg değeri oluşmuştur. PGMA polimerinin sahip olduğu Tg değeri 74°C' dir. Serbest hacim teorisine göre nanokompozit yapılarda Tg değeri polimer içerisinde nano yapı eklendiğinde polimerin hareketlerini engellediğinden dolayı saf polimerle karşılaştırıldığında daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

nanokompozit membranlarında Tg değeri artan  $H_3PO_4$  miktarı ile daha düşük sıcaklıklara indiği Şekil 6 ve Çizelge 2’ de görülmektedir. Bunun sebebi olarak fosforik asit yapının sahip olduğu yumuşatma etkisi olduğu söylenebilir.



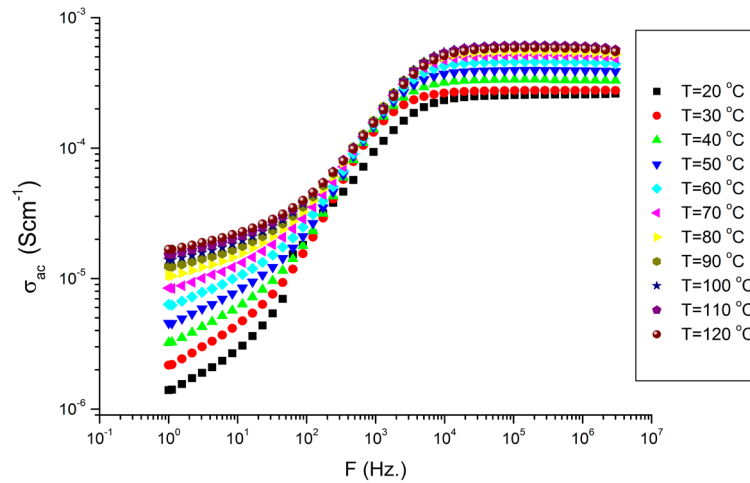
Şekil 6. PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub> ve PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> membranlarının DSC grafiği

Çizelge 2. Nanokompozit membranların Tg değerleri

Numune adı	Tg (°C)
Im-PGMA-(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub>	164
Im-PGMA-(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	147
Im-PGMA-(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	120

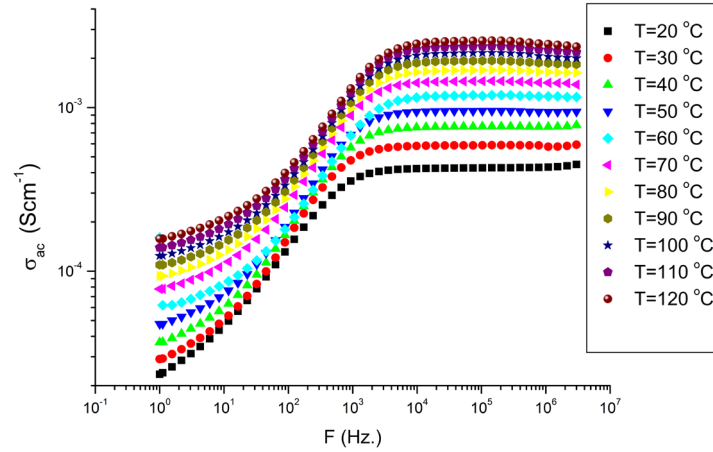
### 3.5. İletkenlik ölçüm

Polimerlerin AC iletkenlikleri,  $\sigma_{ac}(\omega)$ , empedans ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Nemsiz PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub> ve PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kompozit membranlarına ait proton iletkenlikleri 20-120°C Şekil 7 ve 8 ‘de gösterilmiştir. Tüm örneklerde düşük frekans bölgesinde elektrot polarizasyonun mevcut olduğu görülmüştür. Sıcaklık ve frekans artışı ile iletkenlik artışı net olarak görülmektedir.

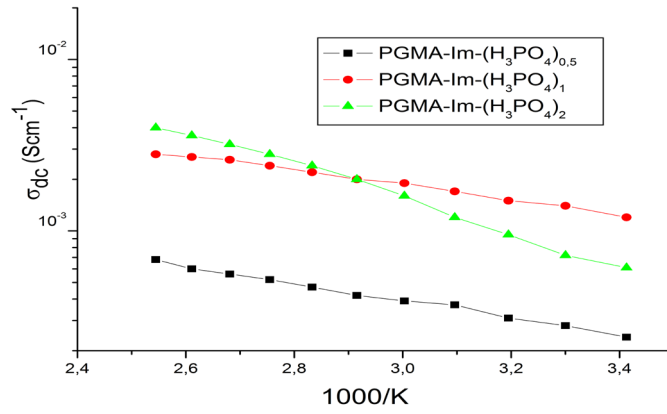


Şekil 7. PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub> membran için iletkenlik grafiği





Şekil 8. PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> membran için iletkenlik grafiği



Şekil 9. PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> membranların DC iletkenlik grafiği

DC iletkenlik grafiği Şekil 9' de incelendiğinde eklenen fosforik asit miktarının proton iletkenlik üzerinde pozitif katkısının olduğu açıkça görülmektedir. En yüksek proton iletkenlik değeri PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> membranı için 120°C 'de 0,04 (Scm<sup>-1</sup>) olarak ölçülmüştür. Nanokompozit proton iletken membran yapılarında proton iletkenlik, nano parçacık eklendiğinde nano parçacıkların proton geçişini engellemesinden dolayı azalır. Fakat nano yapılar proton iletkenliğe katkı sağlayacak yapılarla fonksiyonel hale getirildiğinde proton iletkenliği artırır. Fosforik asit sistemleri ortama proton sağlarken imidazol grupları proton geçişine katkı sağlamaktadır [40].

Genel olarak, fosforik asit katkılı polimer sistemlerinde proton iletkenliğine katkıda bulunan iki farklı taşıma mekanizması vardır. Birincisi; yapısal difüzyon (Grotthuss mekanizması) iletkenliğin esas olarak fosfat iyonları yoluyla proton taşınması ile kontrol edildiği yani (HPO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup> ve (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> iyonları üzerinden gerçekleşen taşıma mekanizmasıdır. İkincisi ise araç mekanizması (vehicle mekanizması) bir NH bölgesinden serbest bir azota atlayan protonun, protonik boşluklar boyunca bir bölgeden diğerine geçerek proton transferinin meydana geldiği mekanizmadır. İmidazol yapısından kaynaklı olarak PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> sistemleri içinde bu mekanizmanın iletkenliğine katkıda bulunabileceği görülmektedir [41, 50]. Ayrıca, protonlanmış ve protonlanmamış heterosiklik birimler arasında proton taşınması gerçekleşmektedir. Bu mekanizmaya ek olarak bir NH bölgesinden fosfat iyonlarına sıçrayan proton da iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. Fosforik asit katkılı PGMA-Im-SiO<sub>2</sub>-(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> sistemlerinde, doping oranı, proton taşınmasının büyük bölümünün H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve imidazol birimleri üzerinde gerçekleştiği düşünüldüğünde iletkenliğe katkısının büyük olduğu söylenebilir [51, 52].



#### 4. Sonuçlar

Mevcut çalışmada, nano SiO<sub>2</sub> yapıları imidazol molekülleri ile fonksiyonel yapılara dönüştürülmüştür. GMA monomerinin serbest radikal polimerizasyonu ile üretilen poli (glisidil metakrilat), Im-SiO<sub>2</sub> ile kimyasal olarak modifiye edilmiştir. PGMA zincirinin uç kısmında bulunan epoksi halkaları açılarak imidazol yapısına bağlanmış ve böylece çift yönlü bir etkileşim gerçekleşmiştir. İmidazol fonksiyonel polimerlerinin yapıları FTIR ile kanıtlanmıştır. TG analizi, numunelerin termal olarak en az 210°C' ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir. DSC sonuçları, malzemelerin homojenliğini ve ayrıca katkı maddesinin plastikleştirici etkisini göstermiştir. Nanokompozit membranların proton iletkenliği, dopant konsantrasyonu ve sıcaklık ile artmıştır. Membranların iletkenlik izotermeleri, daha yüksek asit kompozisyonlarında iletkenliğin arttığını ve fosforik asit yapısının proton iletkenlik mekanizmasına doğrudan katkı sağladığını göstermiştir. Kompozit membranların yapısında hem imidazol yapısının olması hem asit yapının bulunması membranın yüksek sıcaklıklarda ve nemsiz olarak kullanılabilmesine olanak sağlamıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Çelik SÜ, Akbey Ü, Graf R, Bozkurt A, Spiess HW. Anhydrous proton-conducting properties of triazole–phosphonic acid copolymers: a combined study with MAS NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2008; 10: 6058-6066.
- [2] Aslan A, Bozkurt A. An investigation of proton conductivity of nanocomposite membranes based on sulfated nano-titania and polymer. *Solid State Ionics* 2013; 239: 21-27.
- [3] Gohil JM, Karamanev DG. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol polyelectrolyte-based membrane-anode assembly for hybrid Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub> redox flow microbial fuel cell. *Chemical Engineering Journal* 2015; 259: 25-33.
- [4] Chen J, Li D, Koshikawa H, Asano M, Maekawa Y. Crosslinking and grafting of polyetheretherketone film by radiation techniques for application in fuel cells. *Journal of Membrane Science* 2010; 362: 488-494.
- [5] Wong CY, Wong WY, Loh KS, Daud WRW, Lim KL, Khalid M, Walvekar R. Development of poly (vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application: a review. *Polymer Reviews* 2020; 60: 171-202.
- [6] Rosli RE, Sulong AB, Daud WRW, Zulkifley MA, Husaini T, Rosli MI, Haque MA. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017; 42: 9293-9314.
- [7] Sen U, Çelik SÜ, Ata A, Bozkurt A. Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion/Azole composites. *International journal of hydrogen energy* 2008; 33: 2808-2815.
- [8] Wang Y, Diaz DFR, Chen KS, Wang Z, Adroher XC. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review. *Materials Today* 2020; 32: 178-203.
- [9] Aslan A, Bozkurt A. Nanocomposite polymer electrolyte membranes based on poly (vinylphosphonic acid)/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Research* 2012; 27: 3090.
- [10] Beydaghi H, Javanbakht M, Kowsari E. Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol)/sulfonated graphene oxide nanocomposite membranes for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014; 53: 16621-16632.
- [11] Danwanichakul P, Sirikhajornnam P. An investigation of chitosan-grafted-poly (vinyl alcohol) as an electrolyte membrane. *Journal of Chemistry* 2013; 2013.
- [12] Guo M, Fang J, Xu H, Li W, Lu X, Lan C, Li K. Synthesis and characterization of novel anion exchange membranes based on imidazolium-type ionic liquid for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science* 2010; 362: 97-104.
- [13] Kim D, Jung J, Park SI, Seo J. Preparation and characterization of LDPE/PVA blend films filled with glycerin-plasticized polyvinyl alcohol. *Journal of Applied Polymer Science* 2015; 132: 22.

- [14] Kim DS, Park HB, Rhim JW, Lee YM. Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* 2004; 240: 37-48.
- [15] Koohmareh GA, Hajian M, Fallahi H. Graft Copolymerization of Styrene from poly (vinyl alcohol) via RAFT Process. *International Journal of Polymer Science* 2011; 2011.
- [16] Kreuer KD. Proton conductivity: materials and applications. *Chemistry of materials* 1996; 8: 610-641.
- [17] Li P, Wu W, Liu J, Shi B, Du Y, Li Y, Wang J. Investigating the nanostructures and proton transfer properties of Nafion-GO hybrid membranes. *Journal of Membrane Science* 2018; 555: 327-336.
- [18] Liu S, Wang L, Zhang B, Liu B, Wang J, Song Y. Novel sulfonated polyimide/polyvinyl alcohol blend membranes for vanadium redox flow battery applications. *Journal of Materials Chemistry* 2015; 3: 2072-2081.
- [19] Yan F, Yu S, Zhang X, Qiu L, Chu F, You J, Lu J. Enhanced proton conduction in polymer electrolyte membranes as synthesized by polymerization of protic ionic liquid-based microemulsions. *Chemistry of Materials* 2019; 21: 1480-1484.
- [20] Lin CH, Yang MC, Wei HJ. Amino-silica modified Nafion membrane for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* 2015; 282: 562-571.
- [21] Lin HL, Wang SH. Nafion/poly (vinyl alcohol) nano-fiber composite and Nafion/poly (vinyl alcohol) blend membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of membrane science* 2014; 452: 253-262.
- [22] Mokhtar M, Majlan EH, Ahmad A, Tasirin SM, Daud WRW. Effect of ZnO filler on PVA-alkaline solid polymer electrolyte for aluminum-air battery applications. *Journal of The Electrochemical Society* 2018; 165: A2483.
- [23] Palani PB, Kannan R, Rajashabala S, Rajendran S, Velraj G. Studies on PVA based nanocomposite Proton Exchange Membrane for Direct methanol fuel cell (DMFC) applications. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2015; 73: 12128.
- [24] Pu H, Pan H, Qin Y, Wan D, Yuan J. Phosphonic acid-functionalized hollow silica spheres by nitroxide mediated polymerization. *Materials Letters* 2010; 64: 1510-1512.
- [25] Wang H, Holmberg BA, Huang L, Wang Z, Mitra A, Norbeck JM, Yan Y. Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes. *Journal of Materials Chemistry* 2002; 12: 834-837.
- [26] Zhu Y, Shi J, Chen H, Shen W, Dong X. A facile method to synthesize novel hollow mesoporous silica spheres and advanced storage property. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005; 84: 218-222.
- [27] Lee KH, Chu JY, Kim AR, Yoo DJ. Effect of functionalized SiO<sub>2</sub> toward proton conductivity of composite membranes for PEMFC application. *International Journal of Energy Research* 2019; 43: 5333-5345.
- [28] Amiin IS, Li W, Wang G, Tu Z, Tang H, Pan M, Zhang H. Toward anhydrous proton conductivity based on imidazole functionalized mesoporous silica/nafion composite membranes. *Electrochimica Acta* 2015; 160: 185-194.
- [29] Jalani NH, Dunn K, Datta R. Synthesis and characterization of Nafion®-MO<sub>2</sub> (M= Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. *Electrochimica Acta* 2005; 51: 553-560.
- [30] Jang SY, Han SH. Sulfonated polySEPS/hydrophilic-SiO<sub>2</sub> composite membranes for polymer electrolyte membranes (PEMs). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015; 23: 285-289.
- [31] Jankiewicz BJ, Jamiola D, Choma J, Jaroniec M. Silica-metal core-shell nanostructures. *Advances in colloid and interface science* 2012; 170: 28-47.
- [32] Binsu VV, Nagarale RK, Shahi VK. Phosphonic acid functionalized aminopropyl triethoxysilane-PVA composite material: organic-inorganic hybrid proton-exchange membranes in aqueous media. *Journal of Materials Chemistry* 2005; 15: 4823-4831.
- [33] Kalappa P, Lee JH. Proton conducting membranes based on sulfonated poly (ether ether ketone)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for a direct methanol fuel cell. *Polymer international* 2007; 56: 371-375.

- [34] Kamoun EA, Youssef ME, Abu-Saied MA, Fahmy A, Khalil HF, Abdelhai F. Ion conducting nanocomposite membranes based on PVA-HA-HAP for fuel cell application: II. Effect of modifier agent of PVA on membrane properties. *Int. J. Electrochem. Sci* 2015; 10: 6627-6644.
- [35] Kang S, Hong SI, Choe CR, Park M, Rim S, Kim J. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. *Polymer* 2001; 42: 879-887.
- [36] Martwiset S, Woudenberg RC, Granados-Focil S, Yavuzcetin O, Tuominen MT, Coughlin EB. Intrinsically conducting polymers and copolymers containing triazole moieties. *Solid State Ionics* 2007; 178: 1398-1403.
- [37] Kausar A. Fabrication and characteristics of poly (benzimidazole/fluoro/ether/siloxane/amide)/sulfonated polystyrene/silica nanoparticle-based proton exchange membranes doped with phosphoric acid. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 2015; 64: 184-191.
- [38] Ke CC, Li XJ, Shen Q, Qu SG, Shao ZG, Yi BL. Investigation on sulfuric acid sulfonation of in-situ sol-gel derived Nafion/SiO<sub>2</sub> composite membrane. *International journal of hydrogen energy* 2011; 36: 3606-3613.
- [39] Mishra AK, Kuila T, Kim DY, Kim NH, Lee JH. Protic ionic liquid-functionalized mesoporous silica-based hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry* 2012; 22: 24366-24372.
- [40] Aslan A, Gümüşdereli E, Soydan AM. Producing of imidazol functional SiO<sub>2</sub> nanoparticles/Nafion nanocomposite membranes for PEMFC applications. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 2019; 34: 351-363.
- [41] Amiin IS, Li W, Wang G, Tu Z, Tang H, Pan M, Zhang H. Toward anhydrous proton conductivity based on imidazole functionalized mesoporous silica/nafion composite membranes. *Electrochimica Acta* 2015; 160: 185-194.
- [42] Çelik SÜ, Aslan A, Bozkurt A. Phosphoric acid-doped poly (1-vinyl-1, 2, 4-triazole) as water-free proton conducting polymer electrolytes. *Solid State Ionics* 2008; 179: 683-688.
- [43] Aslan A, Elanthikkal S, Bozkurt A. Chitosan/hollow silica sphere nanocomposites for wound healing application. *Journal of Materials Research* 2019; 34: 231-239.
- [44] Kim JH, Kim SK, Nam K, Kim DW. Composite proton conducting membranes based on Nafion and sulfonated SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of membrane science* 2012; 415: 696-701.
- [45] Aslan A, Gölcük K, Bozkurt A. Nanocomposite polymer electrolytes membranes based on Poly (vinylphosphonic acid)/SiO<sub>2</sub>. *Journal of Polymer Research* 2012; 19: 22.
- [46] Aslan A, Çelik SÜ, Bozkurt A. Proton-conducting properties of the membranes based on poly (vinyl phosphonic acid) grafted poly (glycidyl methacrylate). *Solid State Ionics* 2009; 180: 1240-1245.
- [47] Aslan A, Bozkurt A. Bioinspired blend membranes based on adenine and guanine functional poly (glycidyl methacrylate). *Langmuir* 2010; 26: 13655-13661.
- [48] Çelik SÜ, Bozkurt A. Preparation and proton conductivity of acid-doped 5-aminotetrazole functional poly (glycidyl methacrylate). *European polymer journal* 2008; 44: 213-218.
- [49] Çelik SÜ, Bozkurt A, Hosseini SS. Alternatives toward proton conductive anhydrous membranes for fuel cells: Heterocyclic protogenic solvents comprising polymer electrolytes. *Progress in Polymer Science* 2012; 37: 1265-1291.
- [50] Hori Y, Chikai T, Ida T, Mizuno M. Local structure and hydrogen bond characteristics of imidazole molecules for proton conduction in acid and base proton-conducting composite materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018; 20: 10311-10318.
- [51] Chakraborty C, Rana U, Pandey RK, Moriyama S, Higuchi M. One-dimensional anhydrous proton conducting channel formation at high temperature in a pt (ii)-based metallo-supramolecular polymer and imidazole system. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017; 9: 13406-13414.
- [52] Zięba S, Dubis AT, Gzella AK, Ławniczak P, Pogorzelec-Glaser K, Łapiński A. Toward a new type of proton conductor based on imidazole and aromatic acids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2019; 21: 17152-17162.