

Yeni Tip Sülfonlanmış Poliimid Membranlı Yakıt Hücreleri ve Uygulamaları

Aslıhan Aycan TANRIVERDİ^{1*}, Ümit YILDIKO¹, İsmail ÇAKMAK¹

ÖZET: Yakıt hücreleri alanında kullanılan sülfonlanmış poliimidler ve uygulamaları hakkında birçok teoriksel ve deneysel çalışmalar bilim insanları tarafından yapılmıştır. Çeşitli yöntemlerle sülfonlanmış poliimidlerin farklı varyasyonları bulunmuş ve yakıt hücresi olarak kullanımında düşük maliyette yüksek performans sergilemesi amaçlanarak aşağıda anlatılan çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda yakıt hücresi uygulamaları için değişen kimyasal yapıya sahip yepyeni sülfonlanmış poliimidler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Çalışmalarda genellikle yakıt hücresinin; membranın imidizasyonu, termal kararlılığı, su alımı, iyon değişimi kapasitesi, proton iletkenliği, hidrolitik ve oksidatif kararlılıkları gibi performansını etkileyecek özellikler incelenmiştir. Aynı zamanda, düşük maliyette, yüksek proton iletkenliği ile sülfonlanmış poliimid membranın yakıt hücresi için bir polimer elektrolit membran olarak kullanılmak üzere uygun hale getirilmesi amaçlanmıştır. Derleme çalışmamızda bu yeni materyallerin yakıt hücresi kullanımları araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sülfonlanmış poliimid, yakıt hücreleri, proton değişim membranlar.

New Type Sulfonated Polyimide Membrane Fuel Cells and Applications

ABSTRACT: Many theoretical and experimental studies on sulfonated polyimides and their applications used in the field of fuel cells have been done by scientists. Different variations of sulfonated polyimides with various methods have been found and the studies described below have been carried out with the aim of providing high performance at low cost in use as fuel cells. In studies, brand new sulfonated polyimides with varying chemical structure for fuel cell applications have been synthesized and characterized. In studies, generally fuel cell; The properties that will affect the performance of the membrane such as imidization, thermal stability, water uptake, ion exchange capacity, proton conductivity, hydrolytic and oxidative stability have been investigated. It is also intended to make the sulphonated polyimide membrane at low cost with high proton conductivity suitable for use as a polymer electrolyte membrane for the fuel cell. In our review study, fuel cell uses of these new materials were investigated.

Key Words: Sulfonated polyimide, fuel cells, proton exchange membranes.

¹ Aslıhan Aycan TANRIVERDİ (Orcid ID: 0000-0001-5811-8253), Ümit YILDIKO (Orcid ID: 0000-0001-8627-9038) İsmail ÇAKMAK (Orcid ID: 0000-0002-3191-7570), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aslıhan Aycan TANRIVERDİ, e-mail: t.aslihanaycan@gmail.com

GİRİŞ

Yakıt hücresi (FC) teknolojisi, enerji krizi ve çevre kirliliğinin küresel sorunlarına uygun bir çözümdür (Liaqat ve ark., 2018; Voss ve Huff, 1997; Heinzl ve ark., 1998). Membran teknolojisi ise ek kimyasalların yardımı olmadan ve çok düşük enerji kullanımıyla çalıştığı için son yıllarda muhteşem bir ayırma teknolojisi haline gelmiştir (You ve ark., 2019; Ladewig ve Al-Shaeli, 2017). Kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştüren polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMFC) ve doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC), yüksek verimlilik, çevre dostu olma ve sessiz çalışma gibi cazip avantajlara sahiptir (Song ve ark., 2014; Hickner, ve ark., 2004; Steele ve Heinzl, 2001; Rikukawa ve Sanui, 2000; Higashihara ve ark., 2009). Farklı yakıt hücreleri türleri arasında proton değişim membranı yakıt hücreleri (PEMFC) taşınabilir cihazlar, yakıt hücresi araçları, sabit ve portatif güç uygulamaları için en umut verici ve temiz enerji kaynağıdır (Liaqat ve ark., 2018; Song ve ark., 2014; Xiao ve ark., 2005; Li ve ark., 2003; Hogarth ve ark., 2005). PEMFC'lerin önemli bir bileşeni olarak proton değişim membranları (PEM), PEMFC sistemlerinde bir anot ve katot arasında bir proton iletkeni ve yakıt ayırıcısı olarak işlev görür (Hickner, ve ark., 2004; Lin ve ark., 2012; Heinzl ve Barragán, 1999). Yani, PEM'ler anottaki kimyasal reaksiyonları kimyasal ve elektronik olarak katottan ayırma potansiyeline sahip olmalıdır. Bunun yanında protonun serbest dolaşımının kolaylaştırılması, yakıt hücresi membranının ana özelliğidir (Liaqat ve ark., 2018). Polimer elektrolit yakıt hücrelerindeki (PEFC) anahtar bileşen PEM, PEFC'lerin performansını ve dayanıklılığını arttırmak için PEM'lerin daha yüksek proton iletkenliği, daha yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılık ve daha düşük gaz geçirgenliği gibi daha iyi özelliklere sahip olması gerekir (Ito ve ark., 2018; Rozière ve Jones, 2003; Hickner ve Pivovar, 2005; Zhang ve Shen, 2012). 2015 yılı itibariyle büyük otomobil şirketleri tarafından yakıt hücresi elektrikli araçların ticarileştirilmesiyle ilgili son duyuru, dayanıklı ve uygun maliyetli yakıt hücresi malzemelerinin araştırılmasını ve geliştirilmesini teşvik etmiştir. En son teknoloji PEM'ler, asılı perflorosülfonik asit gruplarına sahip bir perfloro karbon polimer ana zincirden oluşan perflorosülfonik asit (PFSA) polimerleridir (Miyatake ve ark., 2012; Fujimura ve ark., 1982; Grady, 1999). PFSA'lar yüksek proton iletkenliklerinin yanı sıra kimyasal ve termal stabiliteleri nedeniyle PEFC'ler için en yaygın elektrolit olarak kullanılır (Kabasawa ve ark., 2009; Aoki ve ark., 2005; Aoki ve ark., 2006). Bununla birlikte yüksek üretim maliyeti ve çevresel uyumsuzluk bu tür perfloranmış malzemeler için sorun olmaya devam etmektedir. Sentetik karmaşıklık ve zorluk nedeniyle tedarikçiler Du Pont (Nafion), Asahi Kasei (Aciplex), Asahi Glass (Flemion) ve Solvay Solexis (Aquivion) ile sınırlıdır (Hickner, ve ark., 2004; Miyatake ve ark., 2012; Miyatake ve Watanabe, 2005). Günümüzde Nafion, Aciplex ve Flemion yakıt hücrelerinde pratik olarak kullanılan tipik perfloro polimer membranlardır (Akbarian-Feizi ve ark., 2010; Miyatake ve ark., 2003). Her ne kadar Nafion gibi perflorlu sülfonik asit (PFSA) alifatik polimerler, mükemmel proton iletkenliği ve dayanıklılığı nedeniyle PEM'ler için yaygın kullanılsa da, PFSA membranları düşük termal stabiliteleri ve yüksek gaz geçirgenliklerinin yanı sıra çevresel uyumsuzluk ve yüksek üretim maliyeti gibi kritik sorunlara (Ito ve ark., 2018; Saito ve ark., 2010; Yamazaki ve ark., 2012; Kins ve ark., 2014; Sheng ve ark., 2014) ve 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda dehidrasyona eşlik eden çeşitli dezavantajlara sahiptir (Liaqat ve ark., 2018). Bu nedenle florlanmamış alternatif proton iletken membranlar arzulanmıştır (Ito ve ark., 2018; Miyake ve ark., 2015; Lee ve ark., 2015). Yüksek sıcaklıkta çalışabilen düşük maliyetli ve kararlı membranın geliştirilmesi bu nedenle bir önceliktir. Alifatik polimer zincirleri yakıt hücrelerinde karşılaşılan yüksek derecede oksidatif ortamda kararlı olmadığından alternatif membranların çoğu aromatik polimerlerdir. Aromatik polimerler içsel olarak proton iletkenler değildir, iletken olmalarını

sağlamak için ya katkılı ya da fonksiyonel hale getirilmelidir. Sülfonik asidin aşılınmasıyla fonksiyonelleştirme artık genel olarak tercih edilmektedir (Liaqat ve ark., 2018; Zhang ve Shen, 2012).

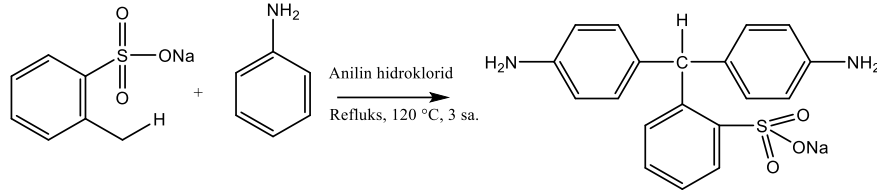
Yakıt Hücresi Uygulamaları için Alternatif Malzemeler

Alternatif malzeme olarak düşük maliyetli ve yüksek performanslı polimerler aramak bu alandaki temel amaçtır. Bu amaçla çok sayıda sülfonlanmış hidrokarbon polimeri araştırılmış ve bunlar arasında sülfonlanmış poliarilenetersülfon (SPAES) ve sülfonlanmış poliimidler (SPI) özellikle PEMFC uygulaması için en umut verici membran malzemeleri olarak tanımlanmıştır (Akbarian-Feizi ve ark., 2010; Bi ve ark., 2010; Shao ve ark., 2009; Shao ve ark., 2009). SPAES monomer mevcudiyeti, iyi mekanik mukavemet, yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir, fakat yüksek sülfonasyon derecesinde yüksek SPAES derecesi daha fazla PEFC veya DMFC uygulamasını sınırlayan dezavantajı da vardır (Bi ve ark., 2010; Shao ve ark., 2009; Kim ve ark., 2004; Yin ve ark., 2006). SPI'ların ise poliimid (Hidrasyon koşulu sırasında elektrolit ile doldurulmuş olsa bile şişmez, inerttir, metanole geçirgen değildir, elektronik aletler için sıkça kullanılmaktadır, ısıya dayanıklıdır (-269 ile +400 °C) (Nguyen ve ark., 2009.) ile benzerliğinden dolayı yüksek mekanik, termal ve kimyasal mukavemete sahiptir (Liaqat ve ark., 2018; Liaw ve ark., 2012). Ayrıca, SPI'lar düşük yakıt geçişi ve iyi film oluşturma yetenekleri ile bilinmektedir (Chen ve ark., 2009; Yin ve ark., 2006). Bu nedenle Nafion'a olası alternatif membranlar olarak önerilen çok sayıda polimer ailesi arasında SPI'ların PEM olarak kullanımı için potansiyel bir aday olduğu düşünülmektedir. Sülfonik asit grubunun bulunması SPI'ları hidrofilik hale getirir. Tüm bu özellikler SPI'leri Nafion'un yerine koymaktadır. SPI esaslı membranların ana dezavantajlarından biri, yakıt hücresi çalışma koşulları altında hidroliz eğilimleri olup 130 °C'de 200 saatlik testen sonra makro moleküllerin ortalama uzunluğunda dört kat azalmaya neden olmalarıdır. Bu da membranın mekanik özelliklerini bozar (Liaqat ve ark., 2018). SPI'ların diğer dezavantajları, hidrokarbon membranlar perflorosülfonik iyonomer (PFSI) bağlayıcı arasındaki farklı yüzeyler tipik olarak düşük uyumluluğa neden olarak membran elektrot düzeneği (MEA) kararsız ara yüzeyler oluşturmaları, yakıt hücresi çalışma koşulları altında zayıf dayanıklılıkta olması (Lin ve ark., 2012; Lee ve ark., 2009) ve proton iletkenliğinin neme, hidrolitik ve oksidatif bozunma duyarlılığına önemli ölçüde bağımlı olmasıdır (SPI'lar genellikle PFSA'lara kıyasla çok daha higroskopik olduğundan ve daha fazla su emdiğinden mekanik dayanıklılık, sık nem değişikliklerinin söz konusu olduğu pratik yakıt hücresi çalışma koşullarında bir sorun olabilir.) (Miyatake ve ark., 2012; Huang ve ark., 2006). Oldukça aşındırıcı, tahriş edici çözücüler endüstriyel SPI üretimini sınırlar. Bu nedenle, SPI'leri hazırlamak için düşük zehirliliğe sahip tahriş edici olmayan bir çözücü bulmak daha iyidir (Zhang ve ark., 2020). Sülfonlanmış poliimid ince filmlerde yüksek proton iletkenliğinin kökenini açıklamak için, düzlemsel ve bükülmüş ana zincire sahip dört sülfonlanmış poliimid araştırılmıştır (Nagao ve ark., 2019). Bu dezavantajları iyileştirmek, SPI'ların yüzey modifikasyonu, substratın bileşimini bozmadan materyallerin yüzey özelliklerini düzenlemenin etkili bir yolu ile (Asadullah ve ark., 2020) performansı yükseltmek ve maliyeti düşürmek amacıyla bilim adamları birçok çalışmalar yapmışlardır. Çalışmaların her biri SPI yakıt hücrelerinin değişik uygulamalarda kullanılabilmesini teorik ve deneysel olarak desteklemiştir. Bu çalışmalardan bazıları incelenip bu makalede sunulmuştur.

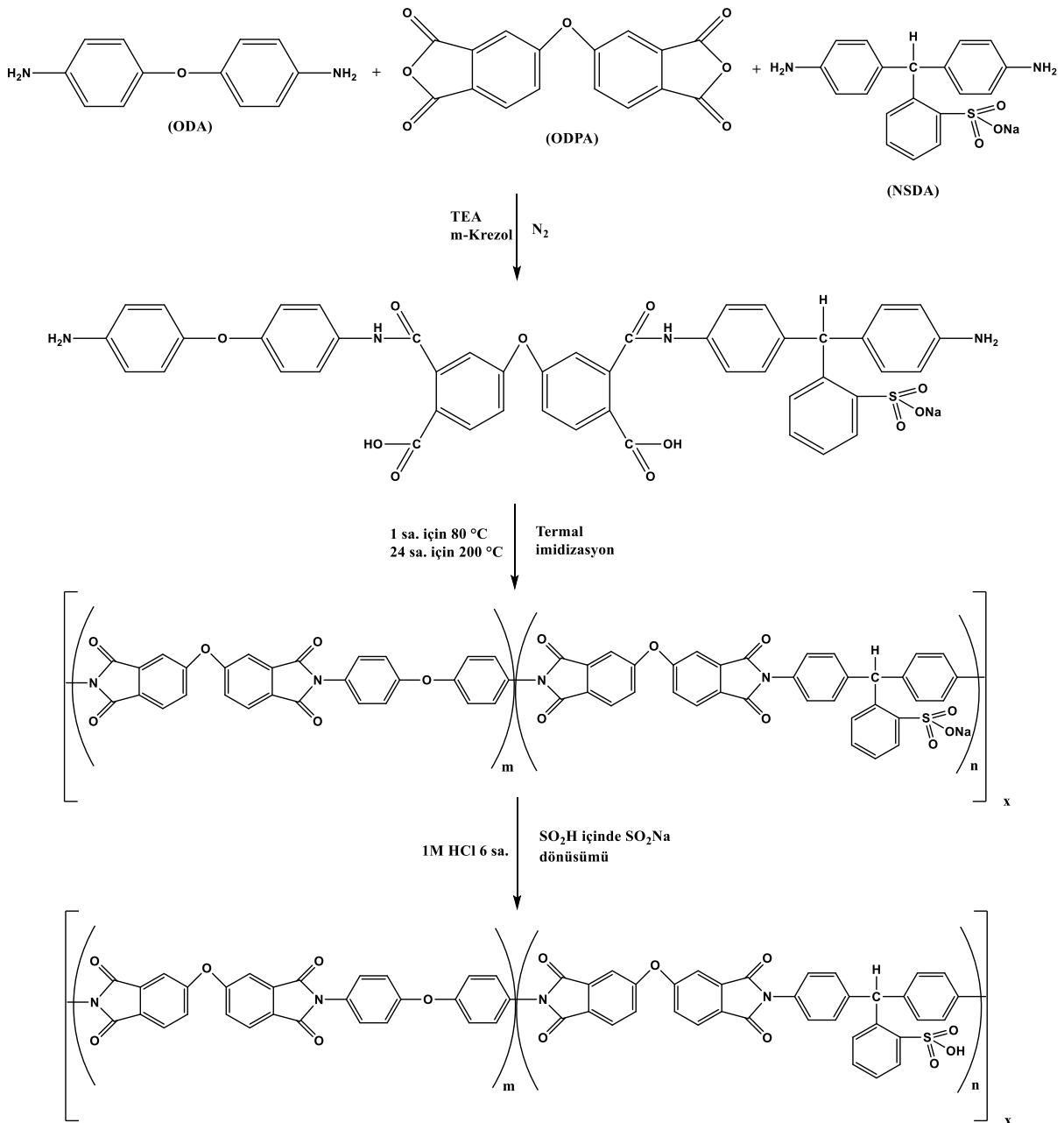
Değişen kimyasal yapıya sahip yeni sülfonlanmış poliimid

Liaqat ve ark.,2018 yakıt hücresi uygulamaları için değişen kimyasal yapıya sahip yeni sülfonlanmış poliimidin sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştirdiler. Çalışmada, Yeni bir sülfonlanmış diamine (NSDA) olan sodyum 2-(2,3-bis (4-aminofenil) propil) benzen sülfonat (APBS) sentezlendi ve ¹³C NMR ile karakterize edildi (şekil 1 (B)). NSDA ile birlikte 4,4'-oksidianilin (ODA) ve 4,4'-oksidifthalik anhidrit (OPDA), yeni sülfonlanmış poliimid (NSPI) ince filmin, iki aşamalı klasik

yöntemle ((1) öncü sülfonlanmış poli (amik asit) (SPAA) sentezi; (2) SPAA filminin termal imidizasyonu.) rastgele kopolimerizasyon işlemi yoluyla, sentezi için kullanıldı. Asılı sülfonik asit grubuna sahip yeni sülfonlanmış poliimid (NSPI), bu yeni NSDA'nın kullanılmasıyla üretildi (şema 1,2) (Liaqat ve ark., 2018).

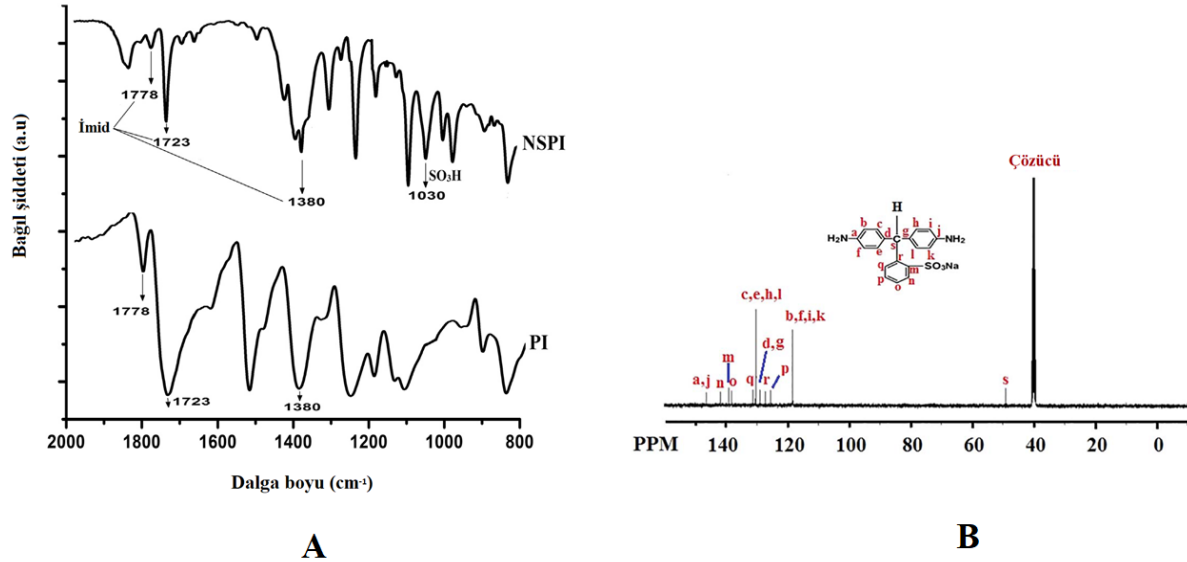


Şema 1 NSDA'nın sentezi.



Şema 2. Polimerizasyon sürecinin şematik gösterimi (Liaqat ve ark., 2018).

Yeni NSPI membranının imidizasyonu FTIR spektroskopisi ile doğrulandı (şekil 1 (A)). Termal kararlılık, su alımı, iyon değişim kapasitesi, hidrolitik ve oksidatif kararlılıklar da incelendi. 110 °C'de bile nispeten yüksek proton iletkenliği, bu SPI membranını yakıt hücresi için bir polimer elektrolit membran olarak kullanılmak üzere uygun hale getirildi. NSPI'ler, NSDA/ODA (10/90), mükemmel film oluşturma kabiliyeti nedeniyle, tek hücreli DMFC performansını, 28.7 mW cm⁻² güç yoğunluğunu ve 275 mA cm⁻² akım yoğunluğunu incelemek için kullanıldı (tablo 1, tablo 2, şekil 2) (Liaqat ve ark., 2018).



Şekil 1. (A) NSPI'nin poliimide (PI) karşı FTIR analizi (B) ECH grubuna bağlı NSDA'nın 13C NMR'si (Liaqat ve ark., 2018)

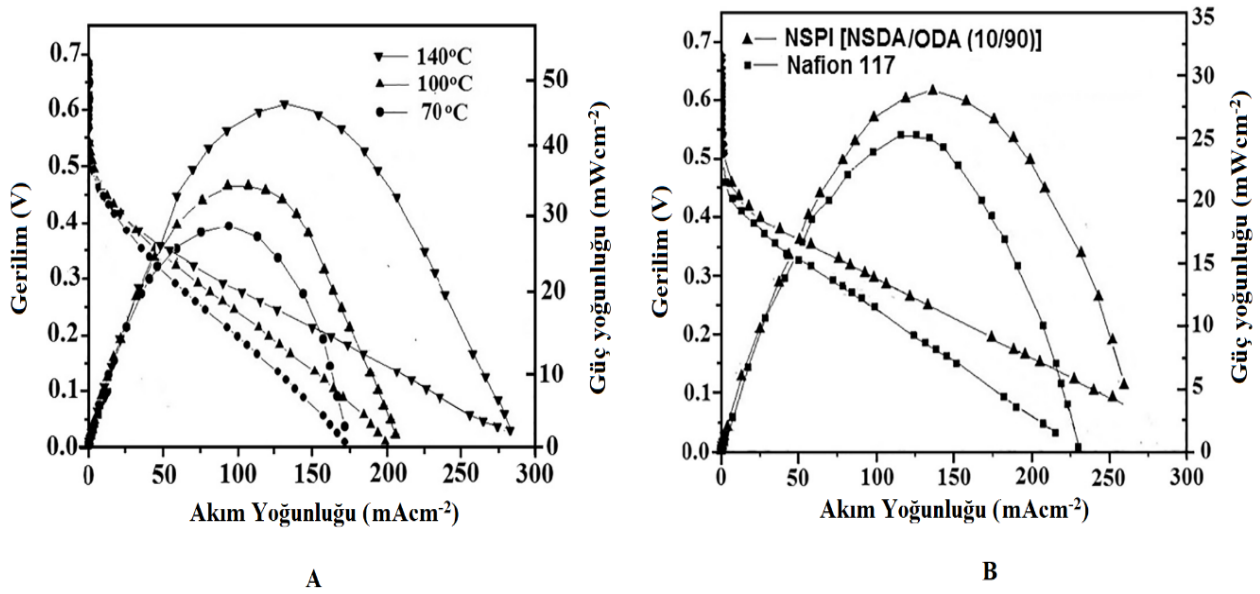
Çizelge 1. Yeni sülfonlanmış diaminin değişen içerikleri olan yeni sülfonlanmış poliimidlerin su alımı (WU), iyon değiştirme kapasitesi (IEC), şişme oranı, iyonik bölge başına düşen su moleküllü sayısı (λ) ve NSPI'nin film oluşturma kabiliyeti (FFA), oksidatif ve hidrolitik stabilitesi (Liaqat ve ark., 2018).

Özellikler	Membran		
	NSDA/ODA(10/90)	NSDA/ODA(30/70)	NSDA/ODA (50/50)
WU _a (%)	31.06	35.02	38.21
IEC _b (meq/g)	1.08	1.20	1.25
Şişme oranı _c λ (%)	3.57	3.60	3.62
FFA	11.50	16.10	24.12
Oksidatif kararlılık _d τ_1 (h)	25	28	32
Oksidatif kararlılık _d τ_2 (h)	36	41	50
Hidrolitik kararlılık _e (kayıp %) Weight IEC	1.081.25	0.901.10	0.780.92

_a 24 saat boyunca 35 °C'de damıtılmış suda. _b Ölçülen değer. _c 65 °C'de ölçüldü. _d Fent'n reaktifinde (% 30 H₂O₂ içinde 30 ppm FeSO₄). _e Membranların çözülmeye başladığı genişletilmiş zaman. _f Membranların çözünme süresi. _g 140 °C'de 192 saat muamele edildi (Liaqat ve ark., 2018).

Çizelge 2. [NSDA / ODA (10/90)] (NSPI)'nin mekanik özellikleri (Liaqat ve ark., 2018).

Özellikler	NSPI				
İslatma süresi (h)	0	100	200	300	400
Young Modülü (GPa)	2.5	2.49	2.48	2.45	2.44
Maksimum stres (MPa)	160	155	154	152	151
Kopma anındaki uzama (%)	20	19	17	16	16



Şekil 2. (A) 70 °C, 100 °C ve 140 °C'de [NSDA / ODA (10/90)] filmin Performans Eğrisi. (B) [NSDA / ODA (10/90)] ve Nafion® 117 membranlarının 70 °C'de Performansının Karşılaştırılması (Liaqat ve ark., 2018).

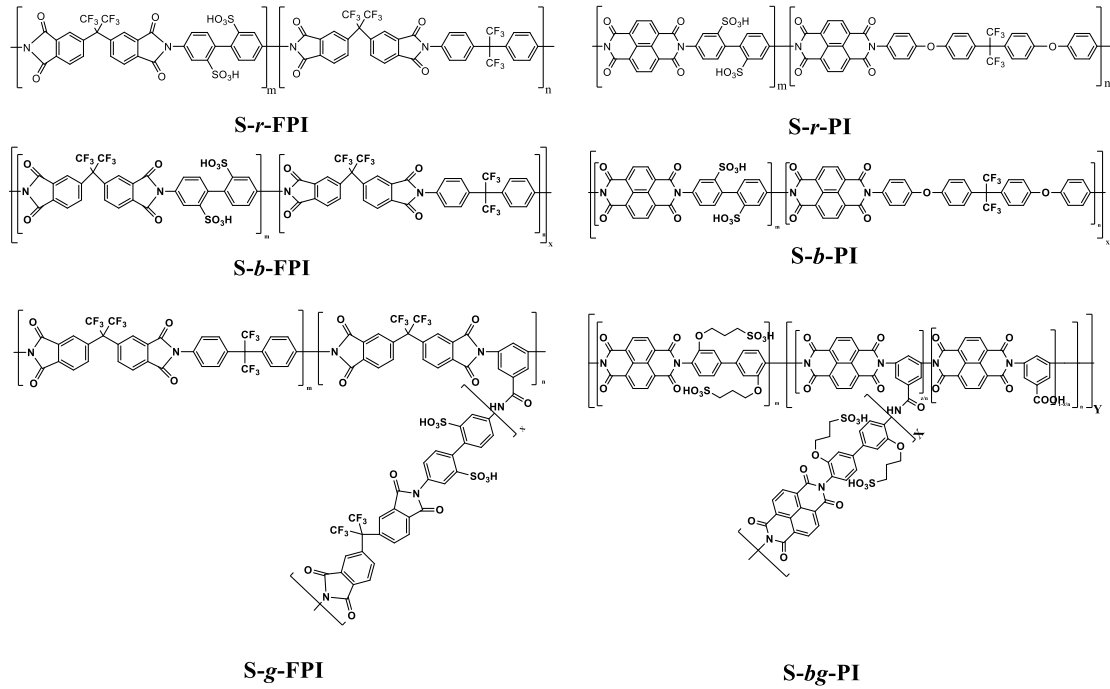
Sülfonlanmış poliimid nanofiber çerçeve

Ito ve ark., 2018 sülfonlanmış poliimid nanofiber çerçeve: İç proton iletkenliğinin değerlendirilmesi ve yakıt hücreleri için kompozit membranlara uygulanması üzerine çalıştılar. Bu çalışmada, bir dizi proton iletken nanofiber, blok, graft ve blok/graft yapıları gibi farklı polimer yapıları taşıyan çeşitli sülfonlanmış poliimidler elektrospining yöntemiyle üretildi (şekil 3, şekil 4). Uygun çözücü içinde düşük çözünürlük gösteren S-b-PI ve S-bg-PI dışında, dört tip SPI, kompozit membranlar için nanofiber çerçeve olarak uygulanabilen nano-lifli mat ile birlikte tek-oksalize edilmiş nanofiber elde edildi (şema 3). Tek eksenli olarak hizalanmış nanofiberlerin intrinsik proton iletkenlikleri, polimer yapılarının nanofiberlerin proton iletkenliği üzerindeki etkisini tartışmak için değerlendirildi. Bu çalışmanın sonucuna göre, S-r-PI nanofiber, yüksek proton iletkenliği ve düşük gaz geçirgenliği gösteren S-bg-PI ile kombinlenerek nanofiber çerçeve kompozit membran üretmek için seçildi. Nanofiber çerçeve kompozit membran, gelişmiş proton iletkenliğinin yanı sıra geliştirilmiş gaz bariyeri özelliği ve membran stabilitesi gösterdi. Nanofiber çerçeve kompozit membran, gelecekteki yakıt hücresi uygulaması için yüksek proton iletkenliği, gaz bariyeri özelliği ve membran stabilitesini elde etmek için yüksek bir potansiyele sahiptir (tablo 3, tablo 4, şekil 5) (Ito ve ark., 2018).

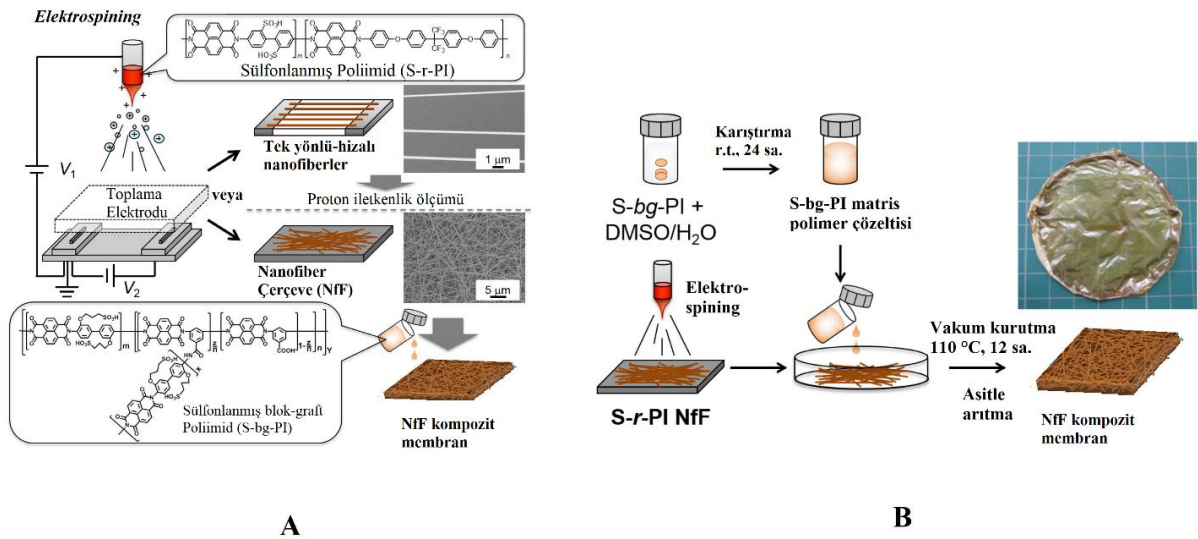
Çizelge 3. Bir dizi SPI'nin moleküler ağırlıkları ve iyon değişim kapasiteleri (IEC) (Ito ve ark., 2018).

Özellikler	S-r-FPI	S-b-FPI	S-g-FPI	S-r-PI	S-b-PI	S-bg-PI
Mw _a	1.7×10 ⁵	4.1×10 ⁵	1.5×10 ⁵	1.7×10 ⁵	4.1×10 ⁵	-c
Mw/Mn _a	2.2	2.0	3.0	2.0	2.0	-c
Teorik IEC (meq g ⁻¹)	1.96	1.96	-d	1.49	1.49	-d
Deneysel IEC (meq g ⁻¹) _b	2.01	1.85	1.87	1.45	1.32	2.01

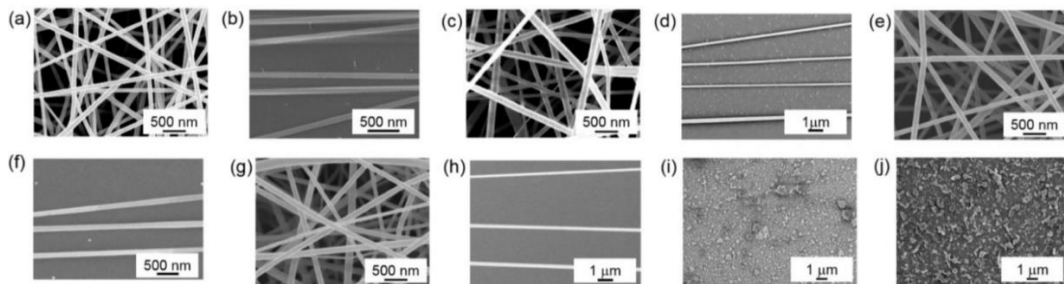
^a Elüent olarak 0.01M lityum bromür içeren DMF kullanılarak ve standart polistirenlerle karşılaştırıldığında tutma süreleriyle GPC ölçümü ile belirlendi. ^b Titrasyon yöntemi ile ölçülmüştür. ^c Eluent içindeki düşük çözünürlüğü nedeniyle mevcut değildir. ^d Teorik IEC, aşılama oranına bağlı olduğu için tahmin edilemez (Ito ve ark., 2018).



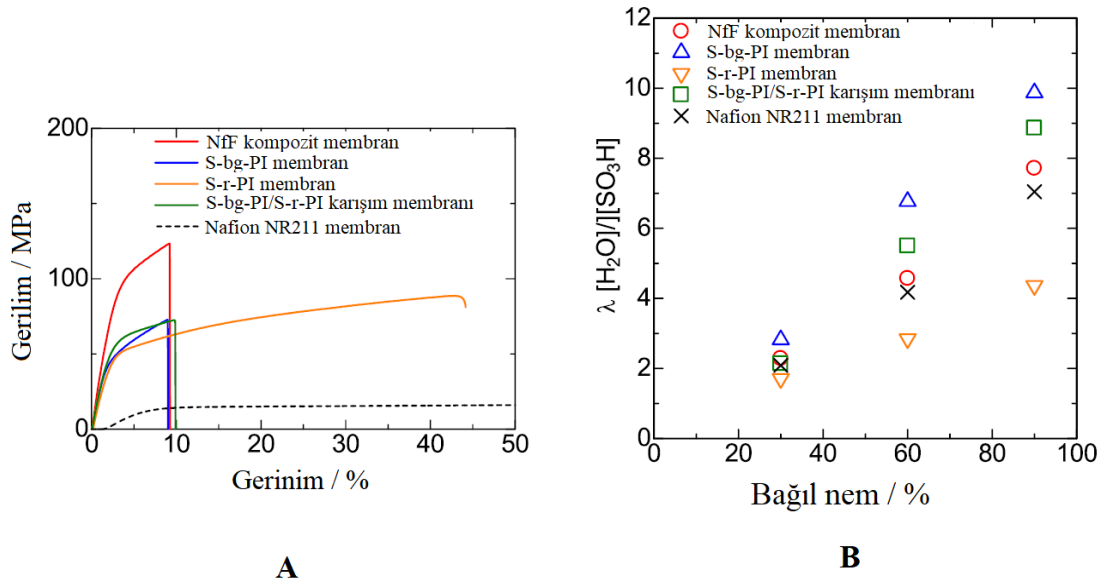
Şema 3. Bir dizi SPI'nin kimyasal yapıları (Ito ve ark., 2018).



Şekil 3. (A) Sülfonlanmış poliimid (SPI) bazlı Nanofiber Çerçeve'nin (NfF) şematik gösterimi: İç proton iletkenliğinin değerlendirilmesi ve yakıt hücreleri için kompozit membranlara uygulanması. (B) Elektrosun SPI nanofiber içeren SPI kompozit membranların hazırlanması prosedürü (Ito ve ark., 2018).



Şekil 4. (A, b) Sr-FPI, (c, d) Sb-FPI, (e, f) Sg-FPI, (g, h) Sr-PI, (i) Sb-PI ve (j) Optimize edilmiş koşullar altında electrospinning ile elde edilen S-bg-PI (Ito ve ark., 2018).



Şekil 5. (A) Polimer elektrolit membranlarının mekanik dayanımı. (B) Nanofiber kompozit membran ve diğer polimer elektrolit membranların bağıl nemin bir fonksiyonu olarak su alımı (λ) (Ito ve ark., 2018).

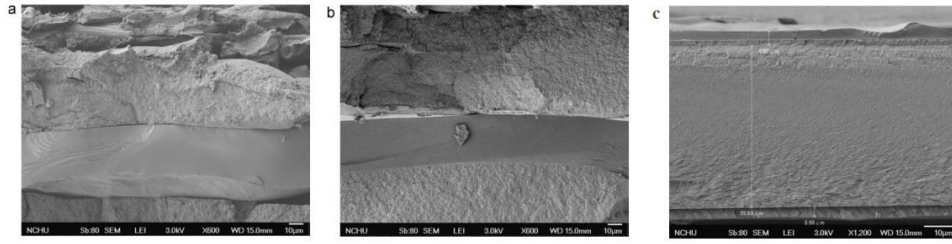
Çizelge 4. Polimer elektrolit membranlarının bileşimleri, oksijen geçirgenlik katsayısı (PO_2), yayılma katsayısı (DO_2) ve çözünürlük katsayısı (SO_2), su alımı ve boyutsal değişimi, hidroliz ve oksidatif stabilite (Ito ve ark., 2018).

Özellikler	NfF kompozit membran	Karışım membranı	S-bg-PI membran	S-r-PI membran
Karışım oranı S-bg-PI:S-r-PI	80: 20	80: 20	100: 0	0: 100
Kalınlık (μm)	12	29	37	32
IEC ^a (meq g ⁻¹)	1.80	1.80	2.01	1.45
PO_2 ^b	0.024	0.090	0.065	0.99
DO_2 ^c	0.023	0.046	0.096	0.29
SO_2 ^d	1,0	1,9	0,69	3,6
Su alımı ^e (wt %)	73.9	85.0	98.4	16.2
Boyutsal Değişim (%) ΔT^f	41	61	84	10
Boyutsal Değişim (%) ΔL^g	4	6	4	2
Oksidatif stabilite (h) T_1^k	6	5.5	4	19
Oksidatif stabilite (h) T_2^l	7	6.5	4.5	23
Oksidatif stabilite (h) T_3^m	7.5	7	5	24
Hidroliz stabilitesi (h) T_4^n	> 3000	> 3000	> 3000	> 3000

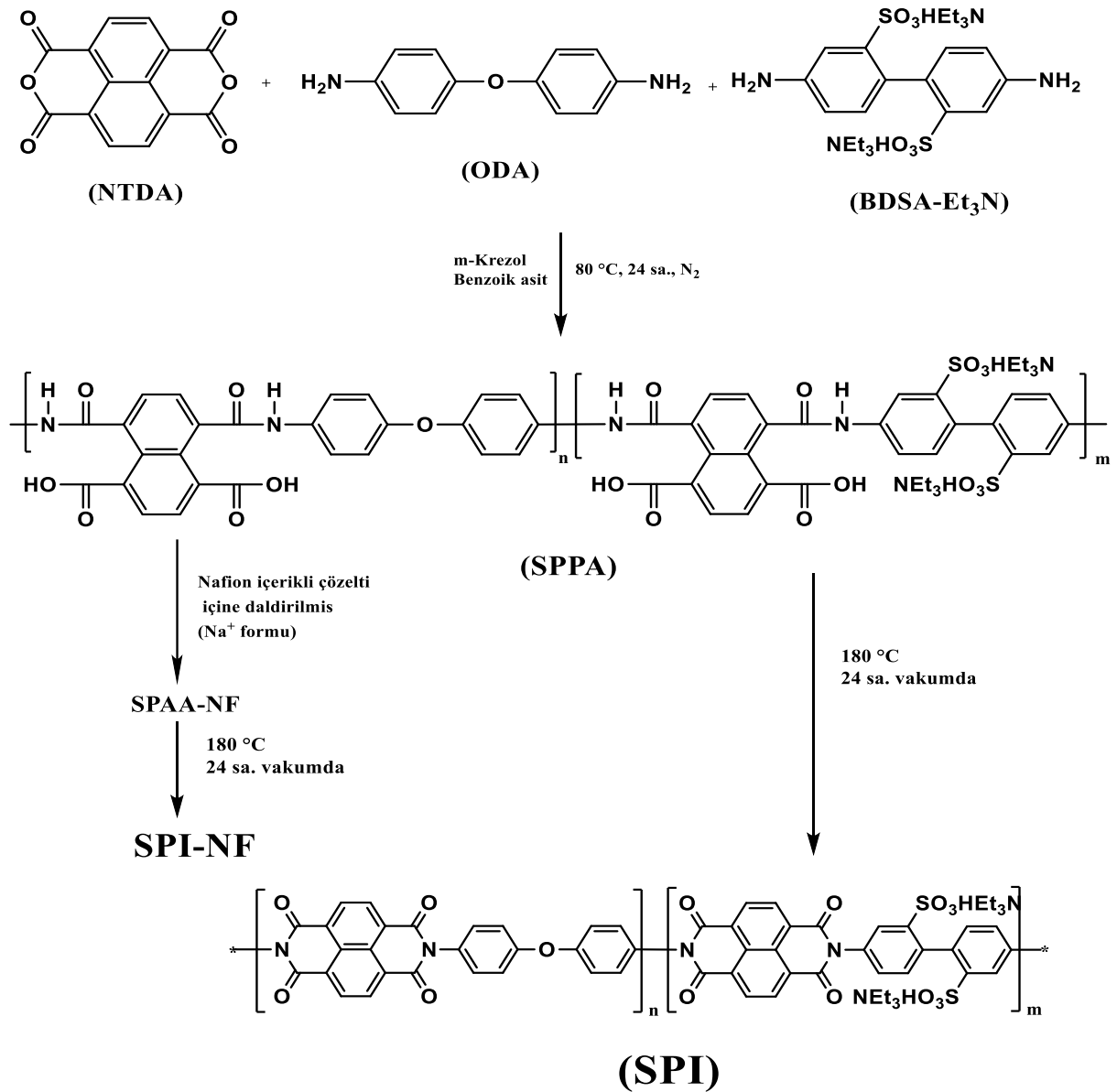
^a İyon değişim kapasitesi bir titrasyon yöntemi ile belirlenir. ^b Oksijen geçirgenlik katsayısı PO_2 : 10^{-10} (cm^3 (STP) $\text{cm} / (\text{cm}^2 \text{sn cm Hg})$).
^c Oksijen yayılma katsayısı DO_2 : 10^{-8} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). ^d Oksijen çözünürlük katsayısı SO_2 : 10^{-2} (cm^3 (STP)/($\text{cm}^3 \text{cm Hg}$)). ^e ağırlık, ^f kalınlık (düzlem içi) ve ^g zarların oda sıcaklığında 24 saat boyunca suya batırılmasından önce ve sonra uzunluk (düzlem içi) değişiklikleri. Oksidatif stabilite, ^k çözeltinin rengi dönmeye başladığı, ^l zarların çözünmeye başladığı, ^m zarın 80 °C'de Fenton reaktifinde tamamen çözüldüğü zaman ile değerlendirildi. ⁿ Hidroliz stabilitesi, zarların 80 °C'de su içinde çözüldüğü zaman ile ölçüldü (Ito ve ark., 2018).

Sülfonlanmış poliimid/Nafion çok katmanlı membran

Lin ve ark.,2012 proton değişim membranı yakıt hücresi için sülfonlanmış poliimid/Nafion çok katmanlı membranın hazırlanması ve performansı üzerine çalıştılar. Bu çalışmada, sülfonlanmış poliimid / Nafion çok tabakalı (NF-SPI-NF) membranı, sülfonlanmış poliimid (SPI) ve Nafion içeren çözeltiden (Na^+ formu) hazırlamak için yeni ve basit bir termal imidizasyon yöntemi kullanıldı. NF-SPI-NF membranı, sülfonlanmış bir poli (amik asit) (SPAA) zarının Nafion içeren çözeltiye daldırılması ve ardından çözücü buharlaştırılması yoluyla termal imidizasyon yoluyla hazırlandı (şema 4) (Lin ve ark., 2012).

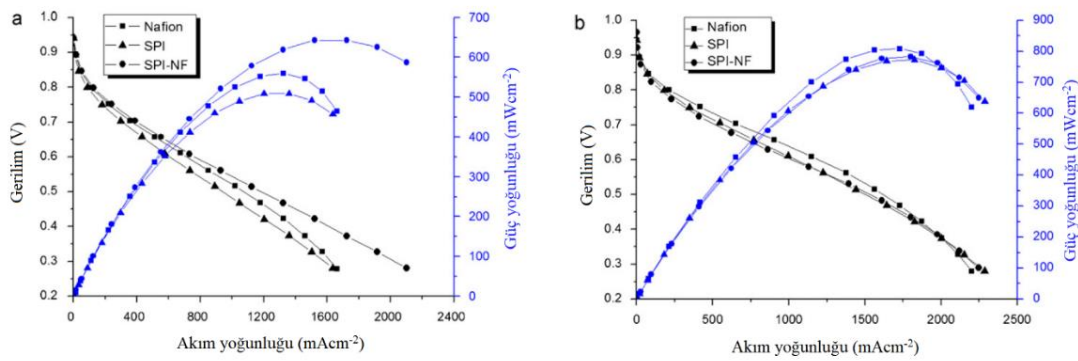


Şekil 6. Dayanıklılık testinden sonra membranlar için MEA kısmı kesitinin: (a) SPI ve (b) SPI-NF SEM görüntüsü. (c) SPI-NF çok katmanlı membranın kesitinin SEM görüntüsü (Lin ve ark., 2012).



Şema 4. SPI ve SPI-NF sentezi (Lin ve ark., 2012).

Bu Nafion, termal imidizasyon yoluyla SPI zarının her iki tarafına sıkıca yapıştırıldı. Hazırlanan membranlar, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA) ve proton iletkenliği ile karakterize edildi. Membranlar, oksidatif kararlılıklarını ve tek bir proton değişim membranı yakıt hücresi (PEMFC) sisteminin dayanıklılığını test etmek için Fenton'un reaktifine oda sıcaklığında daldırıldı. Dayanıklılık testinden sonra membranlar için MEA kısmi kesitinin: SPI ve SPI-NF, SPI-NF ve çok katmanlı membranın kesitinin SEM analizi gerçekleştirildi (Şekil 6). Analitik sonuçlar, doğal SPI zarıninkine kıyasla Nafion katmanı ekleyerek NF-SPI-NF membran stabilitesinde belirgin bir iyileşme gösterdi. PEMFC'nin NF-SPI-NF membranı ile performansı, 70 °C'de ticari olarak temin edilebilen Nafion 212 ile PEMFC'nin performansına benzerdir (şekil 7, tablo 5) (Lin ve ark., 2012).



Şekil 7. Nemlendirilmiş koşullar altında SPI, SPI-NF ve Nafion 212 membran ile donatılmış üç MEA için polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri: (a) 30 °C'de ve (b) 70 °C'de (Lin ve ark., 2012).

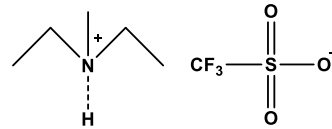
Çizelge 5. SPI, SPI-NF ve Nafion 212 membranların PEMFC performansı, iyon değişim kapasitesi, su alımı, boyutsal değişim, proton iletkenliği ve proton değişim membranlarının oksidatif kararlılığı (Lin ve ark., 2012).

Özellikler	SPI		SPI-NF		Nafion 212	
	30 °C	70°C	30 °C	70°C	30 °C	70°C
IEC (mequiv. g ⁻¹) ^a	1.90	-	-	-	0.92	-
WU (%) ^b	35.0	-	37.5	-	23.0	-
Proton iletkenliği (mS cm ⁻¹) ^c 30 °C	79	-	95	-	120	-
Proton iletkenliği (mS cm ⁻¹) ^c 80 °C	160	-	165	-	160	-
Boyutsal değişimlik Δt _d (%)	25.0	-	25.0	-	20.0	-
Boyutsal değişimlik Δl _d (%)	7.2	-	8.7	-	2.5	-
Oksidatif kararlılık ^d τ ₁ (h)	49	-	73	-	>80	-
Oksidatif kararlılık ^d τ ₂ (h)	68	-	110	-	-	-
OCV (V)	-	0.94	0.95	0.95	0.94	0.95
V1.0 (V) ^a	-	0.54	0.60	0.55	0.61	0.54
R _{1.0} (mΩ cm ⁻²) ^e	-	0.225	0.0179	0.217	0.0175	0.219
Ö _{L,FC} (mS cm ⁻¹) ^f	-	53.3	67.0	55.2	68.6	54.8
W _{max} (mW cm ⁻²)	-	592	740	626	763	620

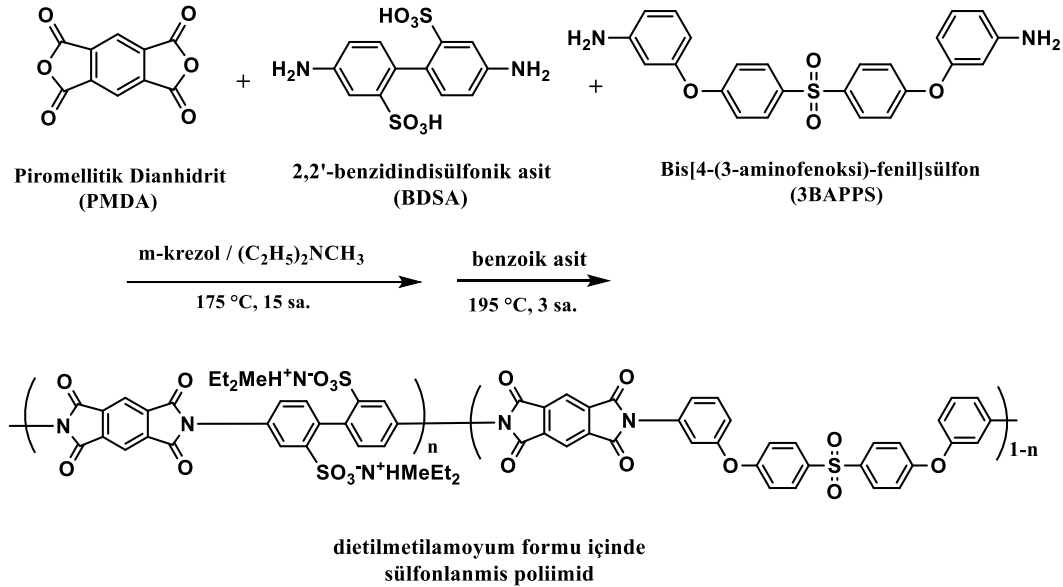
^a Potansiyometrik titrasyondan belirlenir. ^b 50 °C'de ölçülmüştür. ^c Suda ölçülmüştür. ^d 30 ppm FeSO₄ içeren % 30 H₂O₂ içinde 30 °C'de. ^e 1 A cm⁻²'de. ^f Membran direncinin yaklaşık 1 A cm⁻²'deki hücre direncine eşit olduğu varsayılarak (Lin ve ark., 2012).

Protik iyonik sıvı/sülfonlanmış poliimid kompozit membranlar

Lee ve ark., 2010 nemlendirilmemiş yakıt hücreleri için protik iyonik sıvı/sülfonlanmış poliimid kompozit membranların üretimi üzerinde çalışma yaptılar. Bu çalışmada, bir protik iyonik sıvı, dietilmetilamonyum triflorometansülfonatin ([DEMA] [TFO]) (şema 5) bir proton iletkeni olarak işlev gördüğünü ve H₂/O₂ yakıt hücrelerinde 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalıştırılabilen bir elektrolit olarak kullanılmaya uygun olduğunu gösterdiler (Nemlendirilmemiş koşullar altında).



Şema 5. Protik iyonik sıvının kimyasal yapısı, [DEMA][TFO] (Lee ve ark., 2010).



Şema 6. Sülfonlanmış poliimidlerin diethylmetilamonyum formunda sentez prosedürü (Lee ve ark., 2010).

Bir polimer elektrolit yakıt hücresi imal etmek için, [DEMA][TFO] için matris polimerleri araştırılmış ve sülfonik asit gruplarının diethylmetilamonyum formunda olduğu sülfonlanmış poliimidlerin (SPI) yüksek oranda uyumlu olduğu bulundu. [DEMA][TFO] Nemlendirilmemiş yakıt hücreleri için polimer elektrolit membranları, SPI ve [DEMF][TFO] kullanılarak çözücü döküm yöntemiyle hazırlandı (Şema 6) (Lee ve ark., 2010).

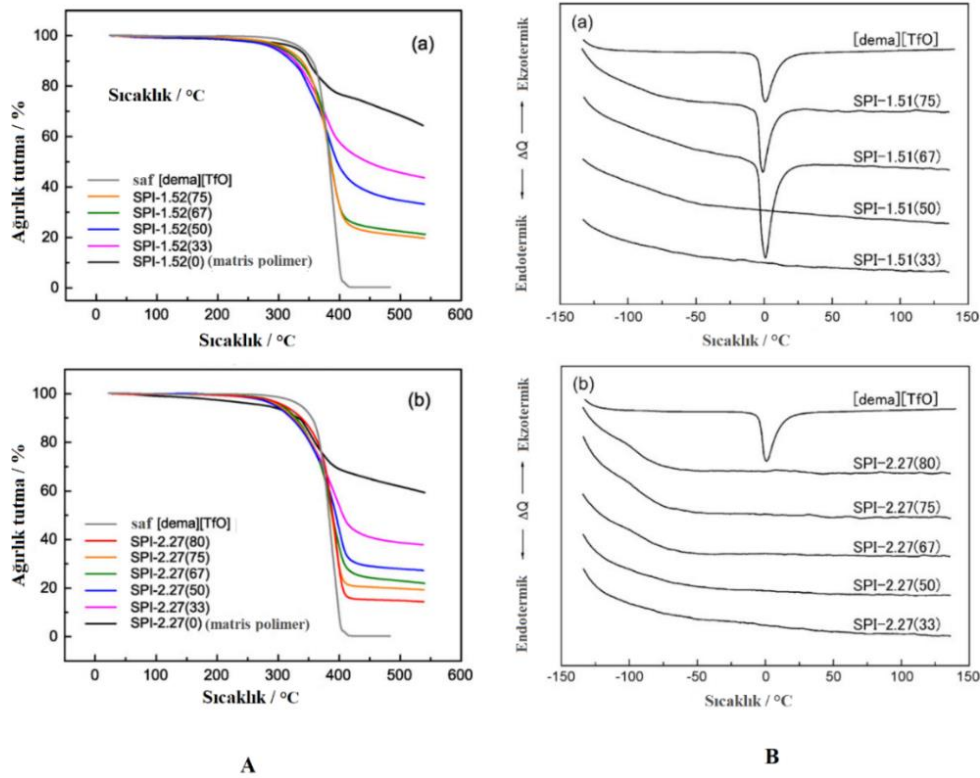
Çizelge 6. SPI'ların IEC ve GPC verileri (Lee ve ark., 2010).

Polimer	Yemdeki mol fraksiyonu			IEC ^a (meq g ⁻¹)	IEC ^b (meq g ⁻¹)	Mn (×10 ⁵)	Mw (×10 ⁵)	Mw/Mn
	PMDA	BDSA	3BAPPS					
SPI-1.51	0.5	0.25	0.25	1.52	1.51	1.21	1.73	1.43
SPI-2.27	0.5	0.40	0.10	2.34	2.27	1.05	1.43	1.36

^a Besleme monomer oranından hesaplanmıştır. ^b ¹H NMR ile gözlemlendi (Lee ve ark., 2010)

İyon değiştirme kapasitesi 2.27 meqg⁻¹ olan SPI, kendi ağırlığının [DEMA][TFO]'nun dört katını koruyabilir ve düzgün, sert ve şeffaf kompozit membranlar üretir. Kompozit membranlar, susuz koşullar altında [DEMF] içeriği ağırlıkça % 67'den yüksek olduğunda iyi termal stabiliteye (> 300 °C) ve iyonik iletkenliğe (120 °C'de > 10⁻² Scm⁻¹) sahiptir. Kompozit bir membran kullanan H₂/O₂ yakıt hücresi işleminde, 80 °C'de nemlendirme olmadan 100 mWcm⁻²'lik maksimum güç yoğunluğu ile 240 mA cm⁻²'den daha yüksek bir akım yoğunluğuna ulaşıldı (Lee ve ark., 2010).

Bu çalışmada elde edilen tüm sonuçlar (Şekil 8) PIL, [TFO], bir iç proton iletkeni olarak ümit verici olduğunu ve [DEMA][TFO]'nun moleküler olarak uyumlu olduğu sülfonlanmış poliimid kompozit membranların yakıt hücresi elektrolit membranları olarak nemlendirilmemiş koşullar altında işlev görebildiğini gösterdi (Lee ve ark., 2010).

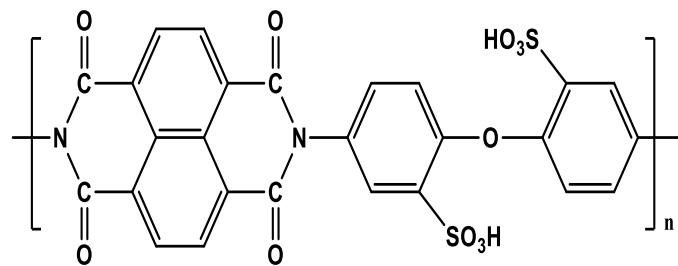


Şekil 8. (A) [DEMA] [TFO] ve kompozit membranlar için (a) SPI-1.51 ve (b) SPI-2.27'ye göre termogravimetrik eğriler. (B) DS (a) SPI-1.51 ve (b) SPI-2.27'ye dayanan [DEMA] [TFO] ve SPI/[DEMF] [TFO] kompozit membranlar için izler (Lee ve ark., 2010).

DMFC'ler için sülfonlanmış mezoporöz silika nanopartiküllerine dayanan yeni nanokompozit membranlar modifiye sülfonlanmış poliimidler

Liu ve ark.,2011 direkt metanol yakıt hücreleri için sülfonlanmış mezoporöz silika nanopartiküllerine dayanan yeni nanokompozit membranlar modifiye sülfonlanmış poliimidler konusunda çalışma yaptılar.

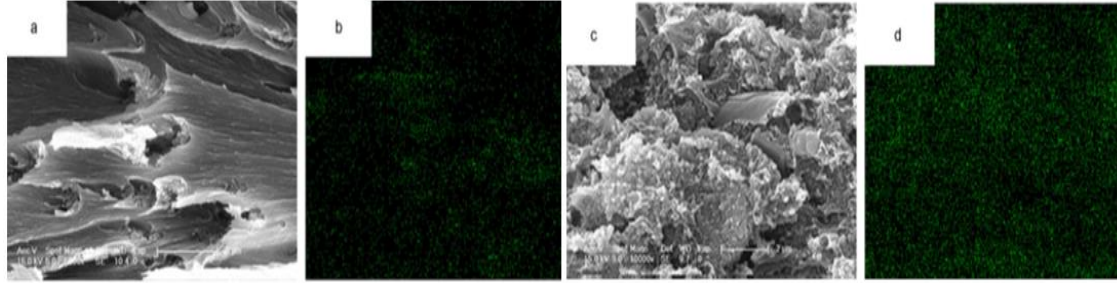
Bu çalışmada, yeni nanokompozit proton değişim membranları, sülfonlanmış poliimidler (SPI'ler) (şema 7) ile doğrudan karıştırma yoluyla inorganik dolgu maddeleri olarak sülfonlanmış mezoporöz silika nanopartiküller (SMSN'ler) kullanılarak hazırladılar (Liu ve ark., 2011).



Şema 7. SPI'nin kimyasal yapısı (Liu ve ark., 2011).

Farklı nanokompozit proton değişim membranlarının mekanik ve termal özellikleri karşılaştırıldı (tablo 7). Ağırlıkça % 3 SMSN içeren hibrid membran, en yüksek su alım değerini % 54.2 ve en düşük metanol geçirgenlik değerini $5.23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ olarak gösterdi. SPI-SMSN-3 ve SPI-SMSN-10'un SEM analizi gerçekleştirildi, ayrıca SPI-SMSN-3 ve SPI-SMSN-10'un si-haritalı dağılımı elde edildi (şekil 9). Yapılan testler sonucunda SMSN'lerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, BJH gözenek dağılımı, farklı nanokompozit membranların FTIR spektrumları, SMSN'lerin ve farklı membranların TGA eğrileri elde edildi (şekil 10) (Liu ve ark., 2011). Elde edilen hibrid membranların mikro yapısı ve özellikleri

incelendi. Çapı 50-300 nm olan SMSN'ler, yaklaşık 2.3 nm'lik sıralı mezo gözenekler sergiledi. Sülfonlanmış mezoporöz silisin eklenmesi, elde edilen nanokompozit membranların SPI ile karşılaştırıldığında termal stabilitesini, su alımını ve metanol geçirgenliğini geliştirdi (Şekil 11).



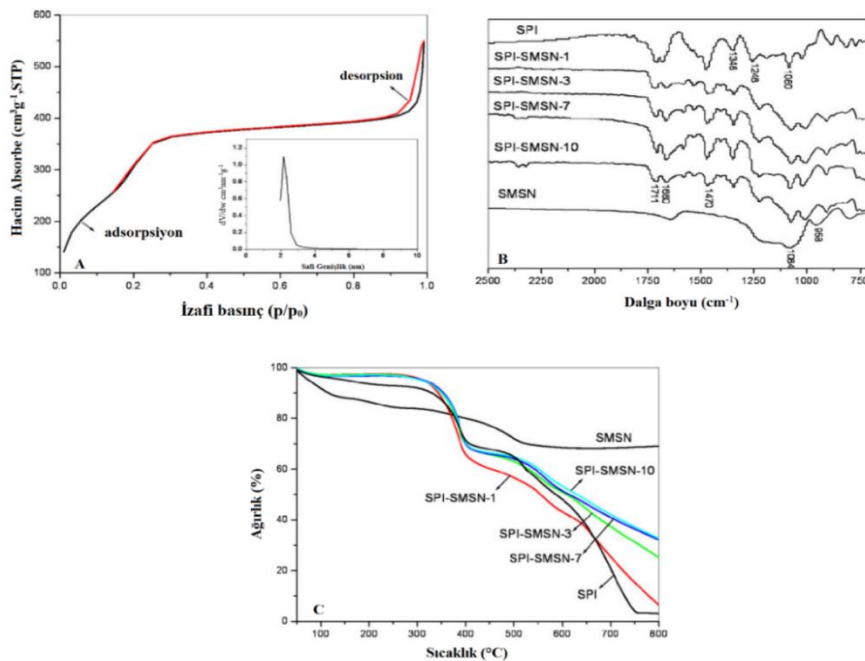
Şekil 9. (a) SPI – SMSN-3 ve (c) SPI-SMSN-10'un SEM görüntüleri; (b) SPI-SMSN-3 ve (d) SPI-SMSN-10'un si-haritalı dağılımı (Liu ve ark., 2011).

SMSN'lerin içeriği ağırlıkça % 3'ten yüksek olduğunda, SMSN'lerin birikmesi nedeniyle her iki değer de biraz azalmıştır. Membranların tümü, Nafion 117 ile karşılaştırıldığında mükemmel proton iletkenliğini gösterdi. Ağırlıkça % 7 SMSN SPI'ye dahil edildiğinde, membran numunesi farklı test sıcaklıklarında en yüksek proton iletkenliğini sundu, bu da SMSN'lerin eklenmesinin kompozit membranların proton iletkenliğini de geliştirebileceğini gösterir (Liu ve ark., 2011).

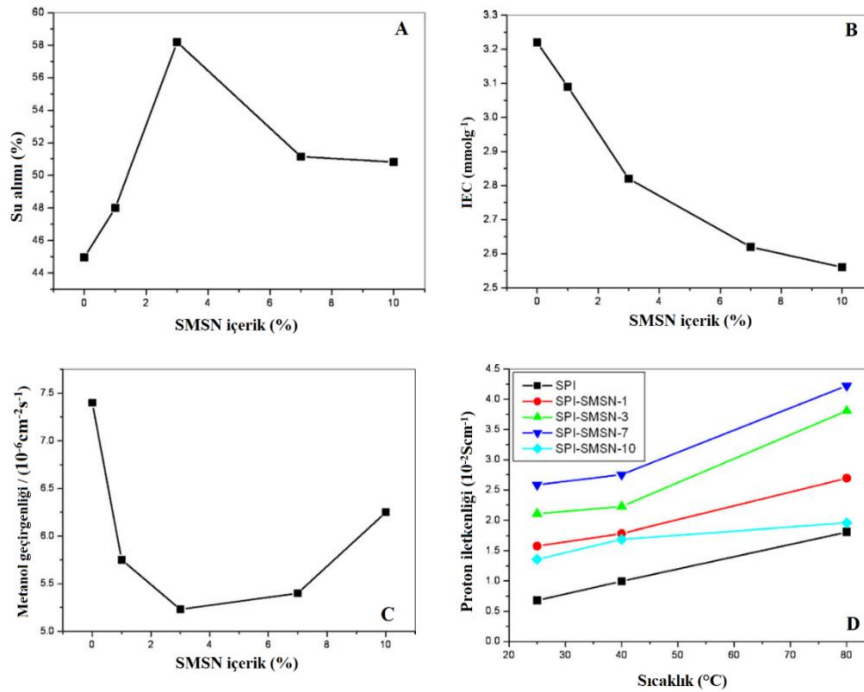
Çizelge 7. Farklı nanokompozit proton değişim membranlarının mekanik ve termal özellikleri (Liu ve ark., 2011).

Örnek ^a	Çekme mukavemeti (MPa)	Modül (MPa)	Uzama (%)	800 °C'de kalıntı (ağırlıkça%)	T _d ^b (°C)
SPI	43	901	11.7	1.8	321
SPI-SMSN-1	47	902	11.0	6.3	349
SPI-SMSN-3	48	912	10.8	25.2	352
SPI-SMSN-7	29	667	4.9	32.1	355
SPI-SMSN-10	24	586	2.9	32.7	355
SMSN	-	-	-	67.6	104

^a SPI: sülfonlanmış poliimidler; SPI – SMSN-x nanokompozit membranları, x ise SMSN içeriğini temsil eder. ^b ağırlıkça % 10 ayrışma sıcaklıkları (Liu ve ark., 2011).



Şekil 10. (A) SMSN'lerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri. Ek, karşılık gelen BJH gözenek dağılımıdır. (B) Farklı nanokompozit membranların FTIR spektrumları. (C) SMSN'lerin ve farklı membranların TGA eğrileri (Liu ve ark., 2011)



Şekil 11. (A)Nanokompozit membranlarda su alımının (WU) SSMS içeriğine bağlılığı. (B) Nanokompozit membranlarda IEC'nin SMSN içeriğine bağlılığı. (C) Nanokompozit membranların metanol geçirgenliği ve SMSN içeriği arasındaki ilişki. (D) Proton iletkenliği ile nanokompozit membranların sıcaklığı arasındaki ilişki (Liu ve ark., 2011).

SONUÇ

Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrige dönüştüren polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMFC) ve doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC)'nin gelişen en son teknolojisi olan PEM'ler, asılı perflorosülfonik asit gruplarına sahip bir perfloro karbon polimer ana zincirden oluşan perflorosülfonik asit (PFSA) polimerleri, yüksek proton iletkenliklerinin yanısıra kimyasal ve termal stabiliteleri nedeniyle PEMFC'ler için en yaygın elektrolit olarak kullanılmış, fakat yüksek üretim maliyeti ve çevresel uyumsuzluğun, bu tür perfloranmış malzemeler için sorun olmasını göz önüne alarak bilim insanları, yeni florlanmamış alternatif proton iletken membranlar üzerinde çalışmışlardır. Yakıt hücresi uygulamaları için alternatif malzeme olarak sülfonlanmış polimidleri seçerek ve değişen kimyasal yapı sülfonlanmış poliididler, nanofiber çerçevesi sülfonlanmış poliididler, Nafion çok katmanlı membranla kombinlenen sülfonlanmış poliididler, Protik iyonik sıvılı kompozit sülfonlanmış poliidid membranlar, DMFC'ler için sülfonlanmış mezoporöz silika nanopartiküllerine dayanan yeni nanokompozit membranlar için modifiye sülfonlanmış poliididler gibi yepyeni malzemeleri çeşitli yöntemlerle sentezlediler ve FT-IR spektroskopisi, NMR spektroskopisi, UV spektroskopisi, TGA analiz, GPC kromatografisi, SEM analiz ve TEM analiz gibi test metotlarla karakterize ettiler. Böylece farklı varyasyonları bulunan yakıt hücresi, düşük maliyetli olup, membranın imidizasyonu, termal kararlılığı, su alımı, iyon değişimi kapasitesi, proton iletkenliği, hidrolitik ve oksidatif kararlılıkları gibi özelliklerde yüksek performans sergilediği için, amaçlanan çalışmaları olumlu kılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akbarian-Feizi L, Mehdipour-Ataei S, Yeganeh H, 2010. Survey of sulfonated polyimide membrane as a good candidate for nafion substitution in fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17): 9385-9397.
- Aoki M., Uchida H, Watanabe M, 2006. Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 8(9): 1509-1513.
- Aoki M., Uchida H, Watanabe M, 2005. Novel evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes in fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 7(12): 1434-1438.

- Asadullah S, et al., 2020. Sulfonated porous surface of tantalum pentoxide/polyimide composite with micro-submicro structures displaying antibacterial performances and stimulating cell responses. *Materials & Design*, 190, 108510.
- Bi H, et al., 2010. Preparation and properties of cross-linked sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated polyimide blend membranes for fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 350(1): 109-116.
- Chen K., et al., 2009. Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides bearing sulfophenyl pendant groups for fuel cell application. *Polymer*, 50(2): 510-518.
- Fujimura M, Hashimoto T, Kawai H, 1982. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum. *Macromolecules*, 15(1): 136-144.
- Grady B, 1999. *Introduction to Ionomers* By Adi Eisenberg and Joon-Seop Kim (McGill University). Wiley-Interscience: New York. 1998. xxi + 327 pp. \$99.95. ISBN 0-471-24678-6. *Journal of the American Chemical Society*, 121(21): 5101-5101.
- Heinzel A, Barragán VM, 1999. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 84(1): 70-74.
- Heinzel A, et al., 1998. Membrane fuel cells concepts and system design. *Electrochimica Acta*, 43(24): 3817-3820.
- Hickner MA, Pivovar BS, 2005. The Chemical and Structural Nature of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Properties. *Fuel Cells*, 5(2): 213-229.
- Hickner MA, et al., 2004. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). *Chemical Reviews*, 104(10): 4587-4612.
- Higashihara T, Matsumoto K, Ueda M, 2009. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells. *Polymer*, 50(23): 5341-5357.
- Hogarth WHJ, Diniz da Costa J C, Lu G Q, 2005. Solid acid membranes for high temperature (140°C) proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 142(1): 223-237.
- Huang X, et al., 2006. Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(16): 2346-2357.
- Ito G, Tanaka M, Kawakami H, 2018. Sulfonated polyimide nanofiber framework: Evaluation of intrinsic proton conductivity and application to composite membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, 317: 244-255.
- Kabasawa A, et al., 2009. Durability of a novel sulfonated polyimide membrane in polymer electrolyte fuel cell operation. *Electrochimica Acta*, 54(3): 1076-1082.
- Kim Y, et al., 2004. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer proton exchange membranes: Composition and morphology effects on the methanol permeability. *Journal of Membrane Science*, 243: 317-326.
- Kins CF, et al., 2014. Morphological Anisotropy and Proton Conduction in Multiblock Copolyimide Electrolyte Membranes. *Macromolecules*, 47(8): 2645-2658.
- Ladewig B, Al-Shaeli MNZ, 2017. *Fundamentals of Membrane Processes*, in *Fundamentals of Membrane Bioreactors: Materials, Systems and Membrane Fouling*, B. Ladewig and M.N.Z. Al-Shaeli, Editors., Springer Singapore: Singapore, 13-37.
- Lee S, et al., 2015. Synthesis and characterization of crosslink-free highly sulfonated multi-block poly(arylene ether sulfone) multi-block membranes for fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(5): 1833-1836.
- Lee CH, et al., 2009. Chemically Tuned Anode with Tailored Aqueous Hydrocarbon Binder for Direct Methanol Fuel Cells. *Langmuir*, 25(14): 8217-8225.
- Lee SY, Yasuda T, Watanabe M, 2010. Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(18): 5909-5914.
- Li Q, et al., 2003. Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. *Chemistry of Materials*, 15(26): 4896-4915.
- Liaqat K, et al., Synthesis and characterization of novel sulfonated polyimide with varying chemical structure for fuel cell applications. *Solid State Ionics*, 2018. 319: 141-147.
- Liaw DJ, et al., 2012. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 37(7): 907-974.
- Lin CC, et al., 2012. Preparation and performance of sulfonated polyimide/Nafion multilayer membrane for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 200: 1-7.

- Liu D, et al., 2011. Novel nanocomposite membranes based on sulfonated mesoporous silica nanoparticles modified sulfonated polyimides for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 366(1): 251-257.
- Miyake J, Mochizuki T, Miyatake K, 2015. Effect of the Hydrophilic Component in Aromatic Ionomers: Simple Structure Provides Improved Properties as Fuel Cell Membranes. *ACS Macro Letters*, 4(7): 750-754.
- Miyatake K, Asano N, Watanabe M, 2003. Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides containing 1,5-naphthylene moieties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(24): 3901-3907.
- Miyatake K, et al., 2012. Durability of sulfonated polyimide membrane in humidity cycling for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 204: 74-78.
- Miyatake K, Watanabe M, 2005. Recent Progress in Proton Conducting Membranes for PEFCs. *Electrochemistry*, 73(1): 12-19.
- Nagao Y, et al., 2019. Introducing planar hydrophobic groups into an alkyl-sulfonated rigid polyimide and how this affects morphology and proton conductivity. *Electrochimica Acta*, 300: 333-340.
- Nguyen TH, Wang C, Wang X, 2009. Pore-filling membrane for direct methanol fuel cells based on sulfonated poly(styrene-ran-ethylene) and porous polyimide matrix. *Journal of Membrane Science*, 342(1): 208-214.
- Rikukawa M, Sanui K, 2000. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science*, 25(10): 1463-1502.
- Rozière J, Jones DJ, 2003. Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Annual Review of Materials Research*, 33(1): 503-555.
- Saito J, et al., 2010. Proton conductive polyimide ionomer membranes: Effect of NH, OH, and COOH groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(13): 2846-2854.
- Shao L, Lau CH, Chung TS, 2009. A novel strategy for surface modification of polyimide membranes by vapor-phase ethylenediamine (EDA) for hydrogen purification. *International journal of hydrogen energy*, 34(20): 8716-8722.
- Sheng L, et al., 2014. Poly(arylene ether ether nitrile)s Containing Flexible Alkylsulfonated Side Chains for Polymer Electrolyte Membranes. *Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry*, 52: 21-29.
- Song Y, et al., 2014. Sulfonated polyimides and their polysilsesquioxane hybrid membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, 258: 92-100.
- Steele BCH, Heinzel A, 2001. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414(6861): 345-352.
- Voss H, Huff J, 1997. Portable fuel cell power generator. *Journal of Power Sources*, 65(1): 155-158.
- Xiao L, et al., 2005. Synthesis and Characterization of Pyridine-Based Polybenzimidazoles for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications. *Fuel Cells*, 5(2): 287-295.
- Yamazaki K, et al., 2012. Sulfonated block-graft copolyimide for high proton conductive and low gas permeable polymer electrolyte membrane. *Journal of Power Sources*, 216: 387-394.
- Yin Y, et al., 2006. On the Development of Naphthalene-Based Sulfonated Polyimide Membranes for Fuel Cell Applications. *Polymer Journal*, 38(3): 197-219.
- Yin Y, et al., 2006. Water Stability of Sulfonated Polyimide Membranes. *Macromolecules*, 39(3): 1189-1198.
- You PY, Kamarudin SK, Masdar MS, 2019. Improved performance of sulfonated polyimide composite membranes with rice husk ash as a bio-filler for application in direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3): 1857-1866.
- Zhang D, et al., 2020. Effects of sulfonate incorporation and structural isomerism on physical and gas transport properties of soluble sulfonated polyimides. *Polymer*, 191: 122263.
- Zhang H, Shen PK, 2012. Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Chemical Reviews*, 112(5): 2780-2832.