

Nano Bor İçerikli Yeni Nesil PEMFC Nanokompozit Membranların Üretimi ve Karakterizasyonu

Ali Murat SOYDAN^{1*} Mert AKEL² Recep AKDENİZ²

ÖZET: Bu çalışmada, çeşitli stokiyometrik oranlarda hazırlanan nano hekzagonal bor nitrür (NhBN), fosforik asit (FA) ve Nafyon (NAF) içeren yeni nesil proton iletken nano kompozit membran (NKM) üretildi ve su tutma, metanol geçirgenlik ve iyonik iletkenlik değerleri incelendi. NAF ağırlıkça %3-10 oranlarında NhBN ve molce %10-20 oranlarında FA ile karıştırılarak NKM'lar hazırlandı. Metanol geçirgenliği ve su tutma testleri sonuçlarına göre, hidrofobik NhBN parçacıklarının membranların su tutma ve metanol geçirgenliğini azaltırken FA'in su tutma özelliği ve metanol geçirgenliğini arttırdığı gözlemlendi. Maksimum proton iletkenliği, nem içermeyen ortamda 150°C'de, molce %20 FA ve ağırlıkça %3 NhBN içeren NKM için 0.056 S/cm olarak ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: Nafyon, nano kompozit membran, nano bor katkısı, PEMFC

Production and Characterization of Novel PEMFC Nanocomposite Membranes Including Boron Nanoparticles

ABSTRACT: In this study, water absorption, methanol permeation and proton conductivity values of nano composite proton conducting membrane based on nafion, phosphoric acid and hexagonal boron nitride with various stoichiometric ratios are investigated and membrane characterizations are made throughout this study. Ternary composite membranes are prepared by mixing Nafion with nano hexagonal boron nitride (NhBN) particles varied 3, 5 and 10% weight ratios and phosphoric acid varied 10 and 20% molar ratios respectively. According to the results of methanol permeability and water absorption investigations, it has been observed that hydrophobic NhBN particles increase the water absorption and methanol permeability of the membranes while phosphoric acid enhances these properties. Under anhydrous conditions at 150°C, higher ionic conductivity values are obtained than pure Nafion such as 0.056 S/cm for membranes that contain %20 phosphoric acid molarly and %3 BN weight ratios.

Keywords: Nafion, nano composite membrane, nano boron additive, PEMFC

¹ Ali Murat Soydan (Orcid ID:0000-0001-5660-1487), Gebze Technical University, Institute of Energy Technologies, Gebze, Kocaeli, Turkey

² Mert Akel (Orcid ID:0000-0002-8367-7839), Recep Akdeniz (0000-0002-8072-0862), Gebze Technical University, Department of Materials Science and Engineering, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey

Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali Murat Soydan, e-mail: asoydan@gtu.edu.tr

GİRİŞ

Proton Değişim Membranlı (PEM) yakıt hücreleri uygulanabilirlik, yüksek verimlilik, karbon içermeyen yenilenebilir yakıtların kullanılabilmesi, düşük imalat ve bakım maliyetleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle öne çıkmaktadır (Granovskii ve ark., 2006). PEM’larda istenilen özelliklerin sağlanması için en umut verici proton iletken membran; kimyasal, termal ve mekanik kararlılığının yanı sıra yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması nedeniyle NAF’dur (Saccà ve ark., 2005). NAF’un elektrokimyasal ve termal kararlılığını arttırmak, metanol geçirgenliğini düşürmek, proton iletkenliğini arttırmak ve yüksek sıcaklıklarda nemlendirme işlemini gerektirmeyen yakıtlar kullanabilmek için NKM’ların geliştirilmesi için pek çok çalışma vardır (Saccà ve ark., 2005).

NAF esaslı membranların proton iletkenliği nemli koşullarda yaklaşık 0.1 S/cm civarındadır (Aili ve ark., 2011), ancak çalışma sıcaklığı 90°C'nin üzerinde olursa, nemsiz koşullarda proton iletkenliğinde büyük düşüşler gözlemlenir. Hidrofilik sülfonat grupları, su ile doyurulduklarında iyonik mikro kümeleri oluşturmak üzere kümelenirler (Hsu ve Gierke, 1983). Bu kümeleri birbirine bağlayan kısa kanalcıklar oluşmaktadır. NAF'un proton iletkenliğinin yüksek oranda bu iyonik kümeleri ve aralarında ki kısa kanallar ağı tarafından belirlendiği bilinmektedir (Schwitzgebel ve Endres, 1995). Pozitif iyonlar bu kümelerin yüzeyinden sekerek ve su tarafından oluşturulan hidronyum iyonlarının bu kanallar ve iyonik kümeler arasında taşınımı ile iletilir. NAF membranlarının iyonik iletkenlik değerleri su barındırmayan koşullarda FA (Savinell ve ark., 1994) veya iyon taşıyıcı sıvılar (Neves ve ark., 2010) gibi proton taşıyıcı sıvılar tarafından korunabilir.

İnorganik katkı olarak; metal fosfatlar membranların metanol geçirgenliğini düşürürken tokluğunu ve kararlılığını arttırmakta, metal

oksitler proton iletkenliğini ve kararlılığını arttırmakta (Thampan ve ark., 2005), silikatlar metanol geçirgenliğini ve su tutma miktarını düşürmektedir (Baradie ve ark., 2000). hBN, yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme, yüksek elektrik direnci, düşük dielektrik sabiti ve kaybı gibi eşsiz özelliklerin yanında, toksik olmama, kolay işleme ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahiptir. NhBN'nin FA gibi Bronsted asit gruplarıyla tersinir yer değiştirme reaksiyonları ve proton ileten membran uygulamalarında katkı olarak kullanılması yeni araştırılan konulardır (Akel ve ark., 2016).

NhBN'nin FA ile tersinir yer değiştirme reaksiyonları verdiği, FA'in ve NhBN'nin NAF'un proton iletimine olumlu etkileri olduğu bilinmektedir (Akel ve ark., 2016; Savinell ve ark., 1994). Ancak üçlü etkileşimin proton iletkenliği, su tutma ve metanol geçişi üzerine etkisi araştırılmamıştır. NhBN kullanılan NKM'in iyonik iletkenliği 150°C'de 0.005 S/cm dir (Akel ve ark., 2016). Saf NAF'un aynı sıcaklıktaki değerine göre oldukça yüksektir. Yine aynı çalışmada NhBN ile hazırlanan kompozitlerin su tutma ve metanol geçirgenliği özelliklerini %90 oranında düşürdüğü tespit edildi.

Bu çalışmada NhBN ile tersinir yer değiştirme reaksiyonları veren ve susuz ortamda proton iletimini sağlayan FA'in iyon iletimine, membran yapısına, su tutma ve metanol geçirgenliğine etkisi araştırıldı. NhBN ve FA çeşitli stokiyometrik oranlarında NAF ile karıştırılarak NhBN-FA-NAF karışımı NKM'lar üretildi ve FTIR, SEM, AFM, TGA-DSC, XRD ve empedans ölçüm cihazı kullanılarak karakterize edildi.

MATERYAL ve YÖNTEM

Malzemelerin Hazırlanması

Malzeme olarak NAF çözeltisi (Liquion, Dupont), nano hBN (Bortek), metanol ve su

içermeyen Fosforik Asit (FA) (Sigma-Aldrich) 1.100, çözelti içeriği; %5 NAF, %20 su ve %75 izopropanol'dür. NKM'lar, çizelge 1'de gösterildiği gibi, NhBN parçacıkları NAF ağırlığına göre %3, 5 ve 10 oranında, su içermeyen FA ise NAF miktarına göre molce %10 ve %20 miktarında katılarak ısıtıcı karıştırıcılarda 6 saat, ardından ultrasonik karıştırıcı ile 5 dakika karıştırılarak hazırlandı. Viskozitesi artırılan membran çözeltisi yüzeyi parlak ve düzgün poli(tetrafloroetilen) (PTFE) plakalar üzerine döküldü. Çözücü, 50°C'de 24 saatte yavaş yavaş buharlaştırıldı. Çözücünün tamamen uzaklaşmasını sağlamak için membranlar 50°C'de vakum altında kurutuldu ve bu işlemler sonucunda beyaz renkli homojen filmler elde edildi.

Karakterizasyon

NKM'ların yapısal FTIR analizleri 4000-400 cm^{-1} aralığında tarama yapabilen Bruker Alpha-P ATR spektrometre ile, yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30S-FEG) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM, XE 100) ile yapıldı. Termal kararlılık, kütle kaybı, bozunma ve ısı akışı (TGA ve DSC) Perkin Elmer STA 6000 ve JADE marka cihazlarla N_2 gazı ortamında 700°C'ye kadar ısıtılarak incelendi. Tane boyutu analizi Brookhaven 90 Zeta Plus Dinamik Işık Saçılma ölçüm cihazıyla yapıldı. X-ışını verileri θ açısı 0 ile 90° arasında Rigaku Smart Lab X-Ray Difraktometre ile elde edildi. Su emilimi (W_U), literatürde belirtildiği gibi (Park ve Yamazaki, 2006) su ile tamamen doyurulan ve sonrasında iyice kurutulmuş olan membranlar ayrı ayrı tartılarak kütleleri arasındaki fark ($W_{\text{wet}}-W_{\text{dry}}$) belirlendi ve su emilimi Eşitlik (1) 'e göre hesaplandı:

$$\text{Su Emilimi } (W_u) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

Metanol geçirgenliği hacmi 4 mL olan el yapımı diyafram difüzyon hücresi kullanılarak ölçüldü (Park and Yamazaki, 2006). Hücre saf

kullanıldı. NAF için eşdeğer Liquion ağırlığı metanolla dolduruldu. Sıvı ile dengede olan metanol buharının, sadece camın ağzı ile üzerinde 0.82 cm çapında bir delik olan kapak arasında sıkışan membran bünyesinde geçişine izin verildi ve bu aşamada konsantrasyon gradyanı membran boyunca homojenlik gösterdi. Böylece membrandan geçişini tamamlayarak dağılan metanol ortamdan uzaklaşmaktadır. Kaptaki metanol kaybı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve geçirgenlik bu verilerle hesaplanır. Numunelerin proton iletkenlikleri bir Dielektrik İmpedans Analizörü ile ölçüldü. Numuneler, platin elektrotlar arasında sandviç halinde sıkıştırıldı ve iletkenlikleri 0.1-3 MHz frekans ve 20°-150°C sıcaklık aralığında Novocontrol Cryosystem Dielektrik İmpedans cihazı ile ölçüldü.

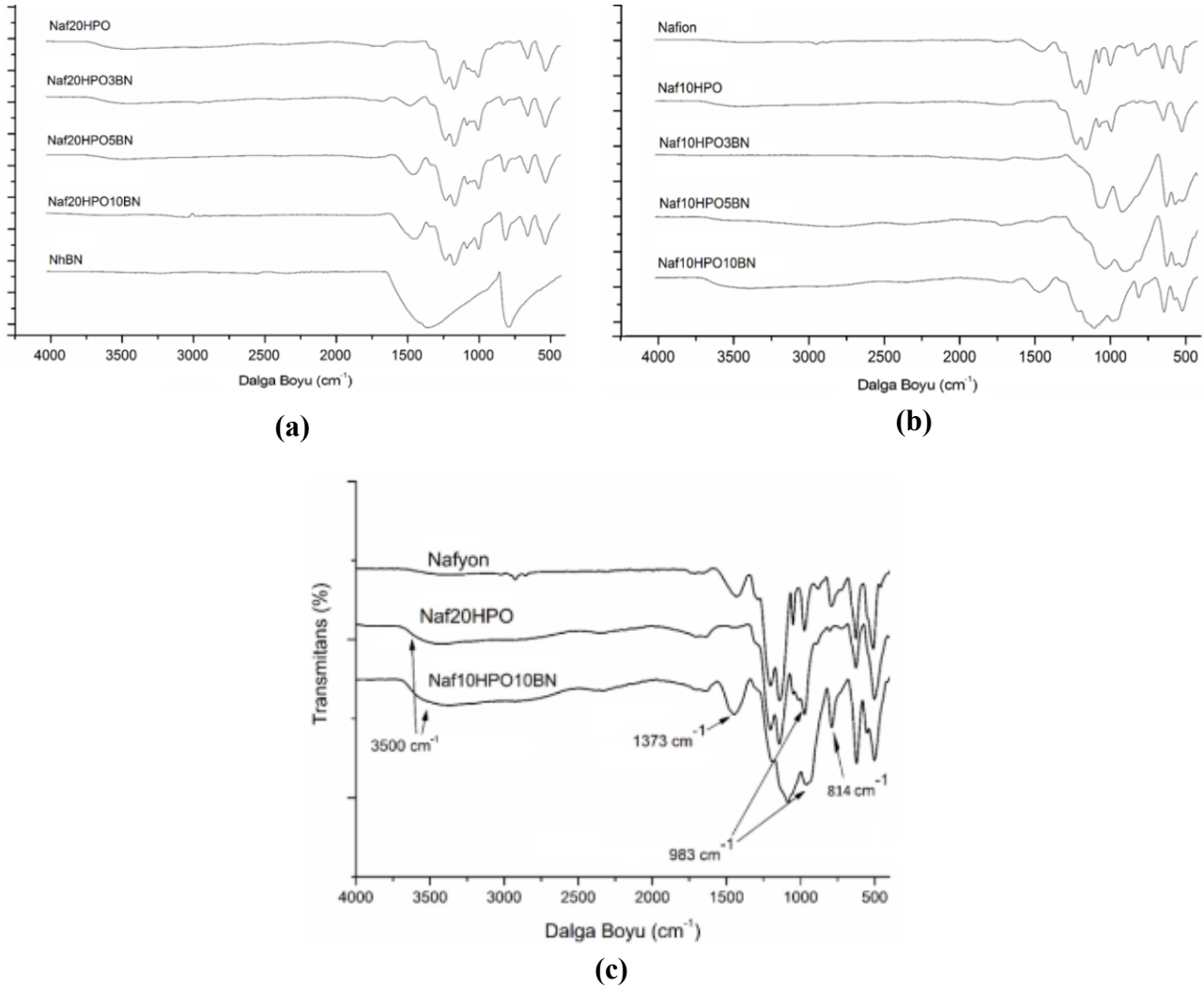
BULGULAR ve TARTIŞMA

FTIR Karakterizasyonu

Çalışmada hazırlanan numuneler Naf20HPO3BN kısaltmalar ile adlandırılırken, rakamların ilki FA'in NAF'a molce oran yüzdesini, ikincisi ise hBN'un NAF'a göre ağırlıkça yüzdesini vermektedir. Saf NAF ve üretilen NKM'ların FTIR spektrumlarını Şekil 1'de görülmektedir. NAF, C-O-C eter bağlarına, -SO₃ simetrik sülfonat gruplarına, -CF₂ simetrik ve asimetric bağlarına, C-C simetrik ve asimetric alifatik bağlara sırası ile karşılık gelen 967, 983, 1057, 1131, 1147, 1200, 1308, 1320 ve 2950 cm^{-1} 'de karakteristik piklere sahiptir (Schwenzer ve ark., 2011). H₃PO₄ katkısıyla, -PO₂ bükme titreşimi ve P-O simetrik gerilmesi ile ilişkili 500 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandları ve 967 ve 983 cm^{-1} aralığında NAF'a ait olan pik noktaları genişletti. Ayrıca 2500-3500 cm^{-1} aralığında -OH gerilmesi gözlemlendi. NhBN FTIR spektrumu, 814 ve 1373 cm^{-1} civarında karakteristik zirveleri göstermektedir. 1373 cm^{-1} merkezli güçlü zirve noktası, NhBN numunesinin düzlem içi halka titreşimini göstermektedir. 814 cm^{-1}

civarındaki merkezlenmiş titreşim pik düzlem dışı NhBN titreşimi için karakteristiktir. NKM'larda NhBN miktarı arttıkça 1370 ve

1420 cm^{-1} arasında absorpsiyon bantlarının güçlendiği gözükülmektedir.

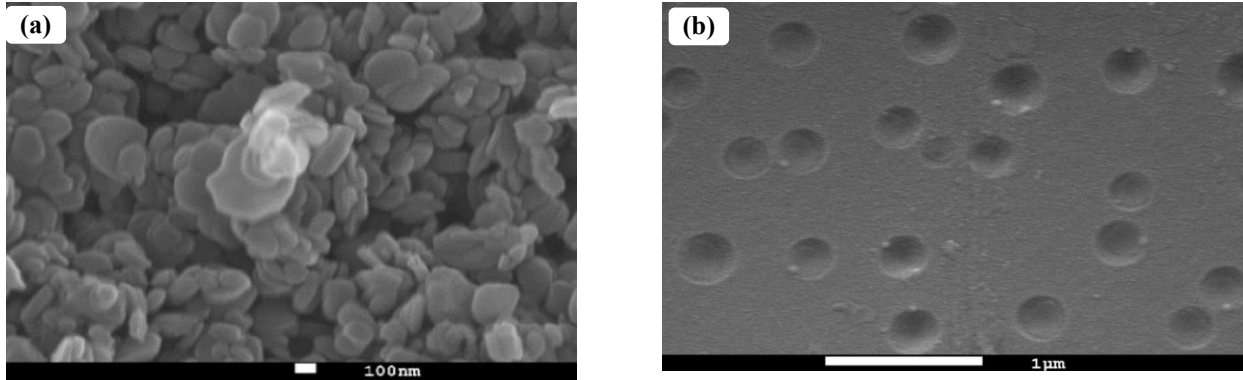


Şekil 1. NhBN (a), NAF (b) ve NKM'ların (c) FTIR spektrumları

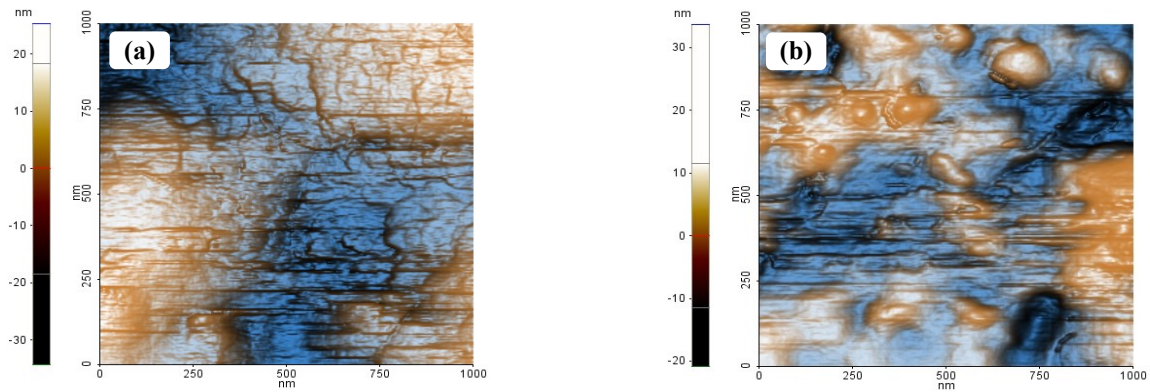
Morfoloji

Yüksek yüzey enerjisi nedeniyle hBN nano parçacıklar polimerle karıştırıldığında yüksek topaklaşma eğilimi gösterirler ve NKM hazırlarken homojenizasyon problemine yol açmaktadır. NhBN parçacıklarına uygulanan yüzey modifikasyonu ile bu sorun çözülmektedir. Bu çalışmada yüzey modifikasyonuna gerek kalmamıştır. NhBN taneciklerin ve NhBN-NAF- H_3PO_4 NKM'ın (Naf10HPO5BN) SEM görüntüsü ve AFM

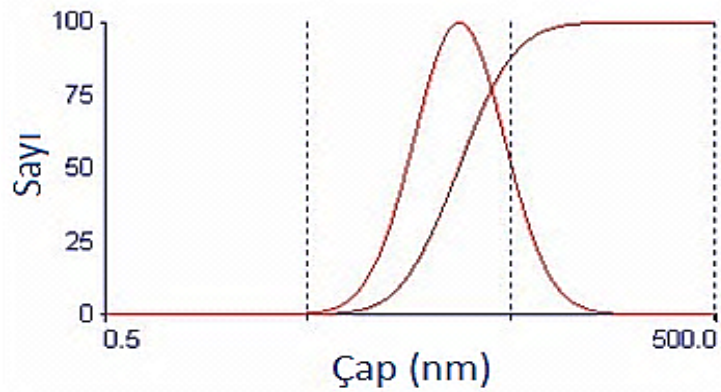
mikrotopografisi sırasıyla Şekil 2 ve 3'te verildi. NhBN ve FA'in NAF matrisinde homojen olarak dağıldığı gözlemlendi (Şekil 2b). Saf NAF'un ve Naf10HPO5BN NKM'in AFM görüntüsü Şekil 3a ve 3b'de verilmiştir. Membran içerisinde topaklaşma veya faz ayrımı yoktur. AFM sonuçları SEM sonuçlarını desteklemekte ve polimer matrisi içerisinde NhBN parçacıklarının homojen dağıldığını göstermektedir. Yapıdaki NhBN tozların ortalama parçacık boyutu 120 nm civarındadır (Şekil 2a ve Şekil 4).



Şekil 2. NhBN taneciklerin (a) ve Naf10HPO5BN NKM'nin (b) SEM görüntüsü



Şekil 3. Saf NAF'un (a) ve Naf10HPO5BN NKM'nin (b) AFM görüntüsü

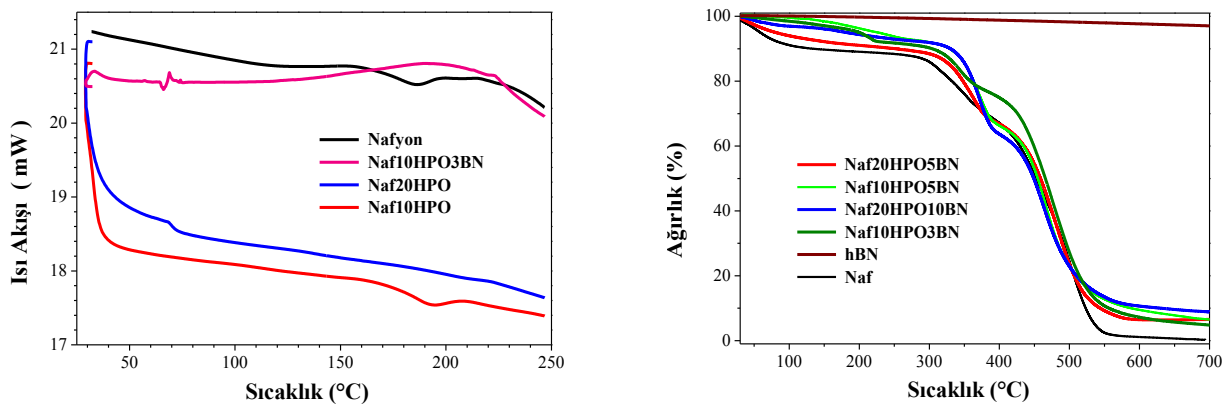


Şekil 4. NhBN partiküllerinin tanecik boyutu dağılımı grafiği

Termal Analiz

NAF ve NKM'ların TGA ve DSC analiz sonuçları Şekil 5'de verildi. Saf NAF 120 ve 230°C'de iyonik kümelenmeye geçiş ve kristal alanlarda erime olmak üzere iki endotermik etkiye sahiptir. İlk T_g noktası NKM'nin nem tutma ve kuruma koşullarına bağlıdır. NAF için ana zincirin polimer matrisindeki

hareketliliğinden kaynaklanan ilk T_g ve sülfonik asit grupları arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle yan zincirden türetilen ikinci bir T_g mevcuttur (Corti ve ark., 2006). Şekil 5'de görüldüğü gibi NhBN içeren membranların T_g değeri FA içeren numunelerinkinden daha yüksektir. Bu durum, nano parçacıkların matris kanallarına dolması ve segmental hareketlerin kısıtlanmasıyla açıklanabilir.



Şekil 5. Saf NAF ve NKM'ların DSC (solda) ve TGA (sağda) analizleri

NKM'ların yapısında meydana gelen kütle kaybı bağılı suyun ve FA'nın buharlaşmasıyla ilgilidir. NAF bünyesinde tuttuğu su moleküllerini daha hızlı verirken hidroskopik olan FA içeren numunelerde su kaybı daha yavaş oldu. 340°C ve 450°C arasındaki ikinci bölge, NAF ve H₃PO₄ ağlarındaki işlevsel grupların kaybıyla açıklanabilir. NAF için başlangıçtaki 320°C olan bozunma sıcaklığının, katkılı NKM'lar için 350°C'ye kadar yükseldiği görülmektedir. Termal kararlılığın artmasının sebebi NhBN'nin termal dayanıklılığa katkısı ile açıklanabilir. 450°C'den 550°C'ye kadar değişen üçüncü ağırlık kaybı, NAF ana zincirlerinin bozunması sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Su Tutma

Membranların su tutma özelliği, proton iletkenliğini, mekanik özellik ve kararlılığını etkileyen önemli bir parametredir. NKM numunelerinin su emme eğilimi Şekil 6a'da gösterilmektedir. Sonuçlara göre NKM'larda artan NhBN içeriği ile su emme eğilimi azalmaktadır. Naf10HPO10BN en düşük su emme değerine sahiptir. FA hidroskopik bir yapıda olsa da, hBN'ün hidrofobik özelliğinden kaynaklı olarak su emme oranını düşürmektedir. Bu düşüş matris içerisinde suyun emiliminin sağlanabileceği hidrofilik kanallardaki nanoparçacıkların homojen dağılımını ispat etmektedir.

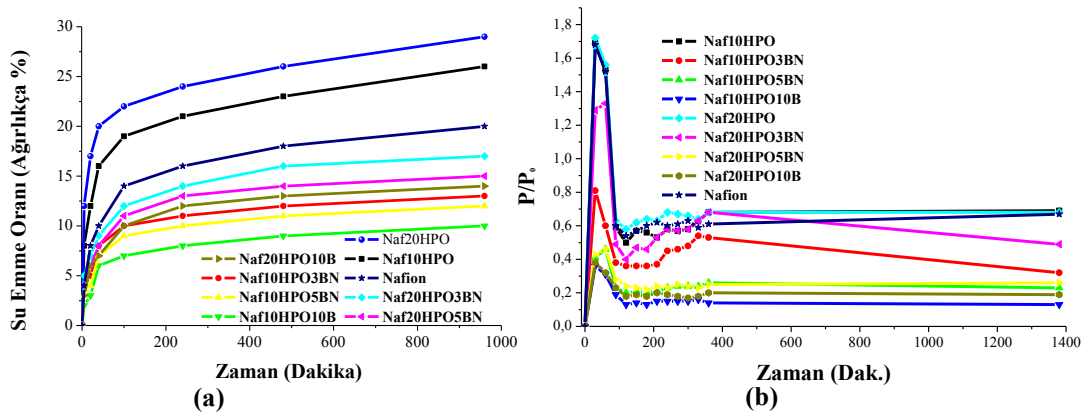
Metanol Geçirgenliği

Metanol geçirgenliği, düşük akım üreten taşınabilir doğrudan metanol kullanan yakıt hücreleri uygulamaları için hala çözülemeyen bir sorundur. NKM'ların metanol geçirgenliği, literatürde (Gasa ve ark. (2006) verilen yöntemle göre diyafram difüzyon hücresi ile ölçüldü. Geçirgenlik kütle akışı-zaman fonksiyonu olarak Şekil 6b'deki gibi kaydedilerek saf NAF ile karşılaştırıldı. Saf NAF ve diğer kompozitlerin bünyesinden geçen Molar Metanol Akısı (J), Eşitlik-2'de verildi. NKM'ların referansı olarak geçirgenliği bilinen Nafyon117 kullanıldı. Karışım membranların metanol geçirgenliği, Eşitlik-3 denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

$$J = \frac{W}{M_w \times A \times t} \quad (2)$$

$$\frac{J_{11}}{J_{21}} = \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

Burada J, akı; M_w, molekül ağırlığı; W, ağırlık kaybı (g); P, geçirgenlik; L, kalınlık (cm); A, alan (cm²); t, zamandır. Filmlerin kalınlığı dikkate alınarak eşitlikte yer alan kalınlık (l) elimine edildi. Dolayısıyla, NKM'ların metanol geçirgenliği, molar akı ile doğru orantılıdır ve NhBN oranı ile ters orantılıdır. Naf10HPO10BN NKM'daki metanol geçişinin ticari NAF'a göre %85 daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görüldü (Akel ve ark., 2016).



Şekil 6. Saf NAF ve NKM'ların su emme (a) ve metanol geçirgenlik (b) değerleri

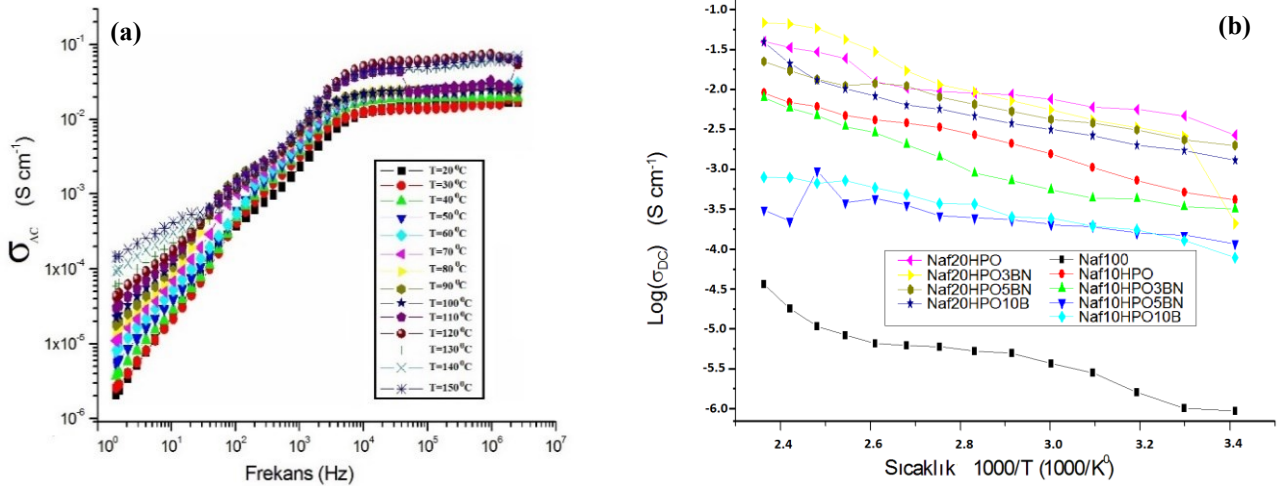
İletkenlik ölçümü

Polimerlerin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı AC iletkenlikleri; $\sigma_{ac}(\omega)$, bir empedans analizörü kullanılarak ölçüldü ve Eşitlik-4 e göre hesaplandı:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{ac}(\omega) = \varepsilon''(\omega) \omega \varepsilon_0 \quad (4)$$

Burada $\sigma'(\omega)$ iletkenliğin gerçek kısmıdır, $\omega = 2\pi f$ açısal frekans, ε_0 vakum geçirgenliği, ε''

kompleks dielektrik geçirgenliğin sanal kısmıdır. Naf20HPO3BN NKM'nin AC iletkenliği eğrisinde düzelme eğilimli bölgeler 10^4 - 10^7 Hz arasındadır ve DC iletkenlik değerleri bu bölgedeki değerlerin türevinin alınmasıyla elde edilmiştir (Şekil 7a ve 7b).



Şekil 7. Naf20HPO3BN NKM'nin farklı frekans aralığında AC iletkenliği (a) ve saf NAF ve NKM'ların DC iletkenliği (b)

Su içermeyen tüm NKM'ların proton iletkenlikleri Şekil 7b'de görülmektedir. NKM'ların proton iletkenliği sıcaklıkla artmaktadır. İletkenlik izotermi, NKM'ların DC iletkenlik değerlerinin FA içeriğine bağlı olduğunu göstermektedir. NhBN parçacıklar ise optimum bir değere kadar katkı sunmakta, bu

eşik değerden sonra iletkenliği azaltmaktadır. Bu, NhBN parçacıklarının proton iletilmesini sağlayan SO_3H ve $H_2PO_4^-$ grupları üzerindeki bloke edici etkisine bağlı olabilir. Maksimum proton iletkenliği su bulunmayan ortamda $150^\circ C$ 'de $0.056\ S/cm$ olarak bulundu. Naf20HPO3BN NKM'nin iletkenlik konusunda

optimum şartlara sahip olduğu gözlemlendi. FA katkılı polimer elektrolitlerde proton iletkenliğine katkıda bulunan iki taşınma mekanizması vardır. Birincisi, proton transferinin fosfat iyonlarıyla kontrol edildiği yapısal difüzyondur yani $H_4PO_4^+$ ve $H_2PO_4^-$ Grotthuss Proton Mekanizmasıdır. İkincisi, protonların nötr veya yüklü bir malzeme üzerinden geçtiği mekanizmasıdır. Bu mekanizmaların, saf FA'in proton iletkenliği üzerine etkisi hakkında yapılan çeşitli çalışmalarda iletim mekanizmasının karakteristiğinin esas olarak araç

mekanizmasından ziyade yapısal yayılım üzerinden kontrol edildiği saptandı (Yin ve ark., 2016). Proton iletiminin büyük kısmı NhBN yapısında bulunan azot grupları, NAF bünyesinde bulunan sülfonik asit grupları ve dihidrojen fosfat üzerinden sağlanabilir. Her halükarda NhBN ve FA grupları ile katkılanmış NAF'un proton iletim değerleri saf NAF'a göre artmaktadır, ancak belli bir eşik değerden sonra NhBN parçacıkları proton iletimini engellemektedir. Tablo 1'de NAF ve NKM'ların T_g ve DC iletkenlikleri verildi.

Çizelge 1. NAF ve NKM'ların T_g ve DC iletkenliklerinin karşılaştırılması

	Molce FA Oranı (HPO/Naf)	Ağırlıkça NhBN	T _g (Camsı geçiş sıcaklığı; °C)	İyonik İletkenlik 150°C (S/cm ⁻¹)
Nafyon	%0	%0	140	3.01 x 10 ⁻⁵
Naf10HPO	%10	%0	50	1.10 x 10 ⁻²
Naf10HPO3BN	%10	%3	160	1.04 x 10 ⁻²
Naf10HPO5BN	%10	%5	170	3.12 x 10 ⁻⁴
Naf10HPO10BN	%10	%10	180	1.21 x 10 ⁻³
Naf20HPO	%20	%0	40	4.47 x 10 ⁻²
Naf20HPO3BN	%20	%3	150	5.64 x 10 ⁻²
Naf20HPO5BN	%20	%5	160	2.57 x 10 ⁻²
Naf20HPO10BN	%20	%10	170	4.2810 ⁻²

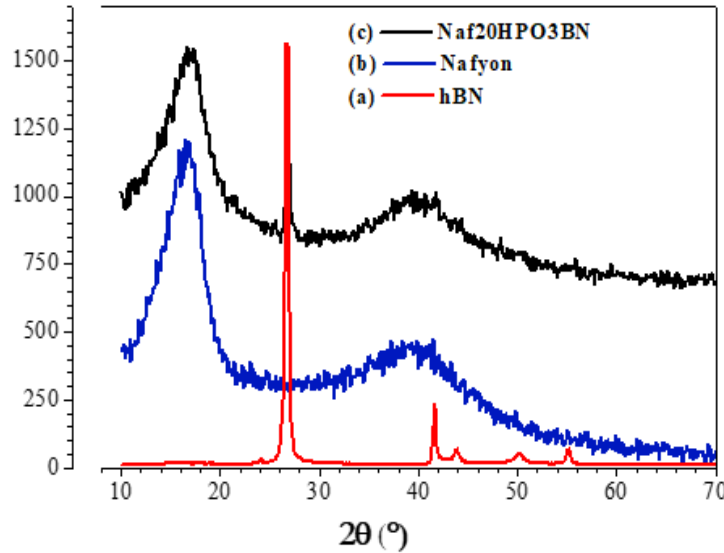
NAF bünyesindeki asidik grupların, amin ve hidroksil gruplarıyla birlikte hidrojen bağları oluşturduğu önceki çalışmalardan bilinmektedir (Cui ve ark., 2015). FTIR ve iletkenlik verilerinden, gerçekleşen transferin Grotthuss mekanizmasının toplam proton difüzyonunun olası yolu olduğu sonucuna varılabilir. Sürekli bir yol, -OH, -NH, -NH₂ ve H grupları üzerinde proton hareketliliğini sağlamak ve sülfonat-azot-fosfat grubu etkileşimleri proton transferi için enerji bariyerini düşürmektedir.

X-ışını difraksiyonu

Saf NAF ve NKM'ların X-ışını kırınım deseni, NAF (Zheng ve ark., 2015) ve NhBN (Matović ve ark., 2016) için önceki çalışmalarla uyumludur. Şekil 8, saf NhBN, NAF ve Naf20HPO3BN NKM'nin XRD desenini göstermektedir. NhBN için, (002) düzleminde 27° derece dört, (100) düzlemi için 42° derecede bir, (101) düzlemi için 43° derecede bir ve (004) düzlemi için 53° derecede dört tepe noktası vardır. NAF, Teflon yapısına sahip olan kristalin bir polimerdir. NAF'un kümelenmiş morfolojisi, küçük açılı X-ışını saçılımında gözlemlenebilir. Şekil 8'de hem NAF hem de NhBN zirveleri

görülebilmektedir. Beklendiği gibi NKM içindeki NhBN'nin tepeleri ağırlık oranının artması ile artmaktadır. XRD zirvelerindeki beklenen eğilim

ayrıca, polimer matrisindeki hBN nano parçacıklarının homojen dağılımını doğrulamaktadır.



Şekil 8. NhBN, NAF ve Naf20HPO3BN NKM'in XRD analizi

SONUÇ

Mevcut çalışmada, NAF, FA ve NhBN'yi barındıran üçlü kompozisyona sahip membranlar üretildi. SEM, AFM ve X-Ray sonuçları, ana polimer matrisindeki inorganik nanoparçacıkların homojen dağılımını doğruladı. Nanoparçacıkların hidrofobik özelliğinden ötürü karışımdaki NhBN içeriğinin artmasıyla su tutma eğilimi azalmaktadır, ancak FA'in higroskopik yapısından dolayı artan FA miktarı ile su tutulma değeri artmaktadır. Metanol geçirgenliği benzer şekilde artan NhBN miktarı ile düşmektedir. TGA sonuçları, NKM'ların yaklaşık 350 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Su bulunmayan ortamda, 150°C'de maksimum proton iletkenliği 0.056 S/cm olarak ölçüldü. Kurutulan numunelerde proton difüzyonunun, dihidrojen fosfat yoluyla BN yüzeyindeki amin ve -OH grupları üzerinden ve NAF'un barındırdığı sülfonik asit grupları üzerinden iletilerek gerçekleşmesi beklenir. NhBN parçacıkları ve

FA iyonları çoğunlukla NAF polimer kanallarına dolmaktadır. Bunun sonucunda membran bünyesinde su tutulması azalırken proton iletkenliği belli bir değere kadar artmakta ancak sonrasında düşüş göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen NKM'lar mevcut NAF membranlara göre termal olarak daha kararlı, nem barındırmayan ve yüksek çalışma sıcaklığına sahip ortamlarda daha yüksek proton iletkenliğe sahiptirler. Sentezlenen NKM'lar içerisinde en yüksek iyonik iletkenlik değerine sahip olan Naf20HPO3BN metanol geçirgenliği ve su tutma özelliğinin görece düşüklüğü açısından da ele alınarak yüksek sıcaklık polimer değişim membranlı (PEM) yakıt hücrelerinde uygulama için önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Aili D, Hansen MK, Pan C, Li Q, Christensen E, Jensen JO, Bjerrum NJ, 2011. Phosphoric acid doped membranes based on Nafyon®, PBI and their blends – Membrane preparation, characterization and steam electrolysis testing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(12): p. 6985-6993.
- Akel M, Çelik SÜ, Bozkurt A, Ata A, 2016. Nano Hexagonal Boron Nitride–Nafyon Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Polymer Composites*, 37(2): p. 422-428.
- Baradie B, Dodelet JP, Guay D, 2000. Hybrid Nafyon®-inorganic membrane with potential applications for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489(1-2): p. 101–105.
- Corti HR, Nores-Pondal F, Buera MP, 2006. Low temperature thermal properties of Nafyon 117 membranes in water and methanol-water mixtures. *Journal of Power Sources*, 161(2): p. 799-805.
- Cui Y, Baker AP, Xu X, Xiang Y, Wang L, Lavorgna M, Wu J, 2015. Enhancement of Nafyon based membranes for direct methanol fuel cell applications through the inclusion of ammonium-X zeolite fillers. *Journal of Power Sources*, 294: p. 369-376.
- Gasa JV, Boob S, Weiss RA, Shaw MT, 2006. Proton-exchange membranes composed of slightly sulfonated poly(ether ketone ketone) and highly sulfonated crosslinked polystyrene particles. *Journal of Membrane Science*, 269(1-2): p. 177-186.
- Granovskii, M, Dincer I, Rosen MA, 2006. Environmental and economic aspects of hydrogen production and utilization in fuel cell vehicles. *Journal of Power Sources*, 157(1): p. 411-421.
- Hsu, WY, Gierke TD, 1983. Ion transport and clustering in Nafyon perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science*, 13(3): p. 307-326.
- Matović B, Luković J, Nikolić M, Babić B, Stanković N, Jokić B, Jelenković B, 2016. Synthesis and characterization of nanocrystalline hexagonal boron nitride powders: XRD and luminescence properties. *Ceramics International*, 42(15): p. 16655-16658.
- Neves LA, Benavente J, Coelho IM, Crespo JG, 2010. Design and characterisation of Nafyon membranes with incorporated ionic liquids cations. *Journal of Membrane Science*, 347(1-2): p. 42-52.
- Park YS, Yamazaki Y, 2006. Low water/methanol permeable Nafyon/CHP organic–inorganic composite membrane with high crystallinity. *European Polymer Journal*, 42(2): p. 375-387.
- Saccà A, Carbone A, Pedicini R, Portale G, D’Ilario L, Longo A, Martorana A, Passalacqua E, 2006. Structural and electrochemical investigation on re-cast Nafyon membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) application. *Journal of Membrane Science*, 278(1-2): p. 105-113.
- Savinell R, Yeager E, Tryk D, Landau U, Wainright J, Weng D, Lux K, Litt M, Rogers C, 1994. A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(4): p. L46-L48.
- Schwenzer B, Kim S, Vijayakumar M, Yang Z, Liu J, 2011. Correlation of structural differences between Nafyon/polyaniline and Nafyon/polypyrrole composite membranes and observed transport properties. *Journal of Membrane Science*, 372(1-2): p. 11-19.
- Schwitzgebel G, Endres F, 1995. The determination of the apparent diffusion coefficient of HCl in Nafyon®-117 and polypyrrole + Nafyon®-117 by simple potential measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 336(1-2): p. 11-16.
- Yin Y, Li Z, Yang X, Cao L, Wang C, Zhang B, Wu h, Jiang Z, 2016. Enhanced proton conductivity of Nafyon composite membrane by incorporating phosphoric acid-loaded covalent organic framework. *Journal of Power Sources*, 332: p. 265-273.
- Zheng J, He Q, Liu C, Yuan T, Zhang S, Yang H, 2015. Nafyon-microporous organic polymer networks composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 476: p. 571-579.