



Producing of imidazol functional SiO₂ nanoparticles /Nafion nanocomposite membranes for PEMFC applications

Ayşe Aslan^{1*}, Eda Gümüşdere², Ali Murat Soydan³

¹Gebze Technical University, Department of Bioengineering, Çayırova 41400 Gebze, Kocaeli

²Gebze Technical University, Institute of Energy, Çayırova 41400 Gebze, Kocaeli

³Gebze Technical University, Department of Materials Science and Engineering, Çayırova 41400 Gebze, Kocaeli

Highlights:

- Imidazole functional nano SiO₂ particles were synthesized
- Novel nano composite membranes were produced for proton conducting membrane fuel cell systems.
- Functional nanoparticles increased the proton conductivity.

Keywords:

- PEMFC
- Proton conducting membrane
- Functional nanoparticles
- AC conductivity
- Nafion

Graphical/Tabular Abstract

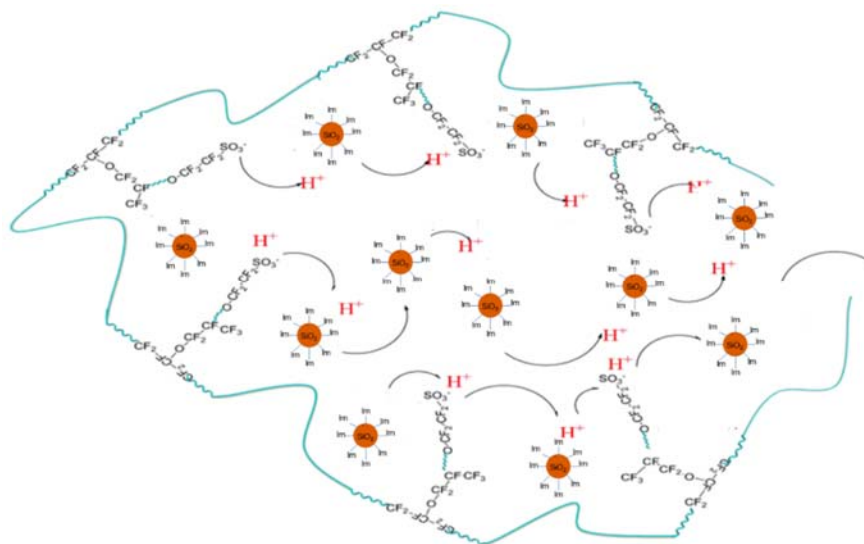


Figure A. Improvement of chevron over traditional layout under central dense flow policy

Article Info:

Research Article

Received: 23.06.2017

Accepted: 27.12.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416498

Acknowledgement:

Correspondence:

Author: Ayşe Aslan
e-mail: ayseaslan@gtu.edu.tr
phone: +90 262 605 1775

Purpose: In this study, we aimed to investigate the novel proton conducting membrane compositions which are combination of functional nanoparticles and Nafion

Theory and Methods: The functional silica nanoparticles have been synthesized via two-step methods. The epoxy functional SiO₂ nanoparticles modified with Imidazol (Im), Benzimidazol (BIm) and Phenylimidazole (PIIm) molecules via ring opening reaction of the epoxy ring. Nafion composite membranes were prepared.

Results: The structures of functional silica were proved by FT-IR and SEM. The TGA thermograms showed that the materials are thermally stable up to 250 °C. The proton conductivity of the increased with the temperature. Nafion-Im showed a maximum proton conductivity of approximately 0.04 Scm⁻¹

Conclusion: The functional SiO₂ nanoparticles increased the proton conductivity and thermal stability of the Nafion membrane.



PEM yakıt hücresi uygulamaları için imidazol fonksiyonel nano SiO₂/Nafyon nanokompozit membranların üretilmesi

Ayşe Aslan^{1*}, Ali Murat Soydan², Eda Gümüşdereli³

¹Gebze Teknik Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, Çayırova, Gebze, Kocaeli, 41400, Türkiye

²Gebze Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Çayırova, Gebze, Kocaeli, 41400, Türkiye

³Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Çayırova, Gebze, Kocaeli, 41400, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- İmidazol içerikli yapılarla fonksiyonel SiO₂ üretimi gerçekleştirilmiştir
- Proton iletken membran yakıt hücresi sistemleri için yeni nesil nanokompozit membran üretilmiştir.
- Fonksiyonel nanomalzemelerin proton iletkenliği artırdığı gözlemlenmiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 23.06.2017

Kabul: 27.12.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416498

Anahtar Kelimeler:

Proton iletken membranlı yakıt hücresi, proton iletken membrane, fonksiyonel nano parçacık, AC iletkenlik, Nafyon

ÖZET

Bu çalışmada, yenilikçi bir çalışma alanı olan Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC)'nde kullanılmak üzere, nanokompozit membranlar üretilmiş ve karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. PEMFC'de proton (H⁺) iyonlarının iletimini sağlayan nano yapıları kompozit membranların üretimi için SiO₂ nano parçacıkları ile azol grubu içeren polimerlerden olan İmidazol (Im), Benzimidazol (BIm) ve Fenilimidazol (PIm) 'un ağırlıkça %3, 5 ve 10 oranları için kullanılmıştır. Kompozit membran üretimi için iki aşamalı bir yöntem izlenmiştir. İlk olarak, Im, BIm ve PIm'ün SiO₂ nano parçacıklarıyla etkileşimi sağlanmış ve nano tozlar elde edilmiştir. İkinci olarak, elde edilen nano tozlardan Nafyon solüsyonları hazırlanmış, ipek baskıda proton iletken nanokompozit membranlar hazırlanmış ve karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Malzemelerin homojen dağılımı ve parçacık boyutu X-Ray Kırınımı, yüzey morfolojisi SEM, bileşenler arası moleküler etkileşimin varlığı FT-IR spektrumuyla tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık gösterdiği TGA ölçümleri ile gözlemlenmiştir, neme karşı dayanımı Su tutma testiyle, metanol geçirgenliği metanol tutma testiyle ve iyon iletimi kapasitesi proton iletkenlik testleriyle belirlenmiştir. Ayrıca membranlara ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri DSC ölçümleri ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak, PEMFC için geliştirilen polimer nanokompozit membranların hazırlanmasında SiO₂ nano parçacıklarının fonksiyonelleştirilmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit membranların optimum özelliklere sahip olduğu ve aynı koşullardaki ticari Nafyon'a göre daha gelişmiş özellikler taşıdığı doğrulanmıştır.

Producing of imidazol functional SiO₂ nanoparticles /Nafion nanocomposite membranes for PEMFC applications

H I G H L I G H T S

- Imidazole functional nano SiO₂ particles were synthesized
- Novel nano composite membranes were produced for proton conducting membrane fuel cell systems.
- Functional nanoparticles increased the proton conductivity.

Article Info

Research Article

Received: 23.06.2017

Accepted: 27.12.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416498

Keywords:

Proton exchange membrane fuel cell, proton conducting membrane, functional nanoparticles, AC conductivity, nafion

ABSTRACT

In this study, nanocomposite membranes were produced and characterized for using in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), an innovative field of study. 3, 5, and 10% by weight of Imidazole (Im), Benzimidazole (Bim) and Phenylimidazole (PIm), which are molecules of SiO₂ nanoparticles and azole groups for the production of nanostructured composite membranes that conduction proton (H⁺) ions in the PEMFC used. A method consists of two steps was preferred to the producing of composite membranes. Firstly, the interaction of Im, Bim and PIm with epoxy functional SiO₂ nanoparticles were achieved and functional SiO₂ nano particles were synthesized via ring opening mechanism of epoxy ring. Secondly, Nafion solution were prepared with functional nanoparticles to obtain composite membranes. Proton conducting nanocomposite membranes were prepared in silk printing method. Homogeneous distribution of materials and particle size were determined by X-Ray Diffraction, surface morphology was determined by SEM, presence of intermolecular interactions between components was determined by FT-IR spectrum. Thermal stability at high temperatures was monitored by TGA measurements, moisture resistance was monitored by Water Uptake Tests, methanol permeability by Methanol Uptake Tests and proton transport capacity by Alpha analyzer. Also, the glass transition temperature (T_g), values of the membranes were determined by DSC measurements.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: ayseaslan@gtu.edu.tr, asoydan@gtu.edu.tr, egumusdereli@gmail.com / Tel: +90 262 605 1775

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yeni nesil alternatif enerji kaynakları arasında hidrojen enerjisi uygulamalarından olan PEM Tipi Yakıt Hücreleri (PEMFC) 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]. PEMFC’de elektrolit olarak mikron düzeyinde kalınlığa sahip, polimer bir membran kullanılmaktadır ve yüksek proton iletkenliği bir membrandan beklenen en önemli özelliktir. Buna ek olarak cihaz çalışma kosulu altında membrandan beklenen diğer özellikler, anot-katot arası herhangi bir gazın geçişine izin vermemesi (metanol gibi), iyi bir termal, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olması ile kullanım omurlerinin uzun olmasıdır [2, 3].

Bilinen en yaygın kullanıma sahip membran perfluorosülfonatlanmış bir iyonomer olan Nafyon’dur. Ancak Nafyon, uzun süreli kullanımlarda birtakım dezavantajlara sahiptir. Yüksek basınç altında Nafyon’da, polimer matris içinde zamanla proton iletkenliğinde düşüş gözlenmekte, buna bağlı olarak da termal, kimyasal ve mekanik kararlılık azalmaktadır. Bahsedilen dezavantajların üstesinden gelebilmek için, nano yapıli inorganik kompozit moleküllerin membran sentezinde kullanılmasının daha avantajlı ve elverişli olduğu görülmüştür [4-6]. PEMFC uygulamalarında one çıkan Nafyon’un, kararlılığını arttırmak, metanol geçirgenliğini azaltmak, yüksek sıcaklıklarda nemlendirme işlemine gerek duymadan kullanabilmek amacıyla nano parçacıkların fonksiyonelleştirilerek, gelişmiş özellikler kazandırılması ve membran sentezine elverişli hale getirilmesi ile ilgili yapılan pek çok nano kompozit membran çalışması mevcuttur [7- 9]. Yapılan çalışmalarda Nafyon membranlara alternatif olarak Non-Nafyon membran üretimi üzerinde durulmuştur [10-12]. Bu çalışmalarda, gözenekli ve sülfonlamaya uygun yapılarından dolayı Nafyon kompoziti polimer membranlar sentezlenmiştir [13-15]. Bu asit bazli malzemelerin iyon taşıma özellikleri büyük ölçüde su içeriğine bağlıdır ve pratik olması açısından benzeri sistemler ancak suyun yoğunlaşma noktası altındaki sıcaklıklarda kullanılmalıdır [14, 16]. Bu kapsamda su moleküllerinin proton aktarım mekanizması incelendiğinde “Grotthuss Mekanizması” na dayalı bir iletim olduğu (zincir mekanizması veya yapı difüzyon atlamalı mekanizma da denebilir) ve bu transfer olaylarında Hidrojen bağlarının yüksek korelasyon sağladığı varsayılmakla birlikte, bir sonraki atlamalı olay için izin veren bir yapılandırma üretmek için su, çift kutuplu yapısı ile hızlı moleküller arası proton transferi de oluşturmaktadır [17-19]. Nanokompozit membranlar çeşitli gruplar tarafından incelenmiştir ve genel olarak bu çalışmalarda Nafyon/SiO₂ nanokompozitlerin eldesi Sol-Jel yöntemi kullanılarak yapılmaktadır [17]. Nano yapıların ana matrisle etkileşime girmesiyle yüzey alanında artış sağlamalarıyla birlikte, proton transfer işlemi hızlanacak ve böylece iletkenlikte artış gerçekleşecektir. Nano yapıli inorganik

kompozit moleküller, yüksek proton iletkenlik göstermeleri ve aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda termal ve mekanik kararlılığa sahip olmalarından dolayı, proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere membran sentezine elverişlidir [17]. TEOS hidrolize dayalı bu yöntemle, kullanılacak polimer grubu olan Im, BIm ve PIm, bir dizi halka açılma reaksiyonlarıyla SiO₂ nano parçacıklarıyla etkileştirilip yüzeye tutunması ve kimyasal modifikasyonun sağlanması amaçlanmıştır. SiO₂ bağ yapısı ve oluşturduğu network ile yüzeysel modifikasyona oldukça elverişli, uniform parçacık boyutu dağılımı ile polimer nanokompozitler geliştirmek için oldukça uygun bir kimyasal yapıya sahiptir [18-20].

Im, BIm ve PIm heterosiklik bileşiklerdendir ve heterosiklik bileşikleri kullanma fikri ilk Kreuer ve arkadaşları tarafından ortaya atılmıştır. Proton iletimi özelliğinden dolayı azot içeren bu yapılar esentesze elverişli olduğundan çokca önerilmiştir. Im, BIm ve PIm kopolimerleri, sahip oldukları azol gruplarından dolayı halka açılma reaksiyonları göstererek SiO₂ nano parçacıklarıyla moleküler açıdan üstün düzeyde ara yüzey etkileşimleri göstermekte ve gelişmiş yüzey özellikleri taşımaktadırlar [21, 22]. En heterosiklik gruplar, yüksek kaynama sıcaklığına sahip olan yani yüksek sıcaklıklara dayanıklı yapılar olduğundan proton iletken membranlar geliştirilmesi için bu özellikleri onları daha çekici kılmıştır. Ek olarak, polimer yapı içine ekstra hareketliliği azaltmak için yapıların belli oranda su taşıması önemli olmaktadır. Bu, temel azot siteleri gibi güçlü asit grupları da iletkenlik açısından güçlü proton alıcısı olarak hareket eder [23]. Ayrıca, sıvı haldeki saf heterosiklik yapılar da yüksek proton hareketliliği için avantajlı olan çözücüler, yüksek derecede ayrışma etkisi göstermesi nedeniyle saf sudan daha yüksek iletkenlik göstermektedirler [24-26] Bu çalışmada, fonksiyonel nano parçacıklar ile İmidazol, Benzimidazol, Fenilimidazol üçlü polimerleri değişik oranlarda kullanılarak modifiye edilmiş gruplarla, PEMFC’de kullanılmak üzere nanokompozit membranlar üretilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca nanokompozit membran oluşturmada kullanılan nano parçacıkların, polimer gruplarıyla fonksiyonelleştirilmesi işlemi bu çalışmayı benzer membran oluşturma çalışmalarından ayırmaktadır [27]. Malzemelerin homojen dağılımı ve parçacık boyutu X-Ray Kırınımı, yüzey morfolojisi SEM, bileşenler arası moleküler etkileşimin varlığı FT-IR spektrumu ile tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık gösterdiği TGA ölçümleri ile neme karşı dayanımı Su Tutma Testleri, metanol geçirgenliği Metanol Tutma Testleri ile ve iyon iletimi kapasitesi Proton İletkenlik Testleri ile gözlenmiştir. Ayrıca membranlara ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri DSC ölçümleri ile belirlenmiştir. geliştirilen polimer nanokompozit membranların, yapılan ölçümlerle optimum özelliklere sahip olduğu ve aynı koşullardaki ticari Nafyon’a göre gelişmiş özellikler taşıdığı tespit edilmiştir. Ayrıca SiO₂ nano parçacıkları ile Im, BIm, PIm etkileşimi ile oluşturulan Nafyon kompozitlerinde fonksiyonelleştirme işlemi başarılı olmuştur.

2. DENEYSEL METOD (EXPERIMENTAL METHOD)

Bu çalışmada PEMFC’de kullanılmak üzere 50 μm ’den daha ince nanokompozit membranlar elde edilmiş ve deney iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle SiO_2 nano parçacıkları kullanılarak sentez yapılmış daha sonra Nafyon solüsyonları hazırlanarak nanokompozit membranlar oluşturulmuştur.

2.1. SiO_2 Sentezi ve Fonksiyonelleştirilmesi (Synthesis and Functionalization of SiO_2 nanoparticles)

Im, BIm ve PIm gruplarının halka açılması reaksiyonuyla SiO_2 nano parçacıklarıyla etkileştirilip yüzeye tutunması ve kimyasal modifikasyonun sağlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan malzemelerle, bahsedilen yöntemlerin prosedürüne uygun olarak hareket edilmiştir [28]. Kullanılan SiO_2 nano parçacık miktarı Im, BIm ve PIm moleküllerinin ağırlıkça %10’u olacak şekilde sentezlenmiştir.

İlk olarak 0,1 g, 10-20 nm çapında, ağırlıkça %99.8 Sigma-Aldrich marka SiO_2 (silikon dioksit) nano parçacıkları, aynı marka, ağırlıkça %99.8. 15 ml DMF’te çözeltisinde 80°C sıcaklıkta, 10 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır ve yüzey modifikasyonu için epiklorohidrin kullanılmıştır. SiO_2 yüzeyine epoksileme işlemi yapıldıktan sonra etanol su karışımı ile yıkanan nanoparçacıklar süzülüş ve vakum etüvünde 80 °C’de kurutulmuştur. DMSO içerisinde dağılması sağlanan epoksi fonksiyonel SiO_2 nanoparçacıklarına imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) 56750 (Fluka marka). İlave edilip 15 dakika argon gazı geçirilmiş ve 24 saat 100°C’de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır ve etanol su karışımı ile yıkanmıştır. Elde edilen Im- SiO_2 80°C’de 72 saat süreyle etüvde bekletilmiştir.

SiO_2 -Im için yapılan deneysel aşamalar aynı şekilde SiO_2 -BIm ve SiO_2 -PIm için de tekrarlanmıştır. Benzimidazol, ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$) 12260, Fluka marka, ağırlıkça %98 ve. Fenilimidazol ($\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$) 670-96-2 Sigma-Aldrich marka, ağırlıkça %98’dir. Nano parçacıkların fonksiyonelleştirilerek gelişmiş özellikler kazandırılması ve membran sentezine elverişli hale getirilmesi ile ilgili benzer çalışmalar daha önce yapılmıştır [11, 12]. Ancak SiO_2 nano parçacıklarının Im, BIm ve PIm ile etkileşimi ve modifikasyonunun sağlanması ilk olarak bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir.

2.2. Membran Hazırlama (Membrane Preparation)

Nano yapıli kompozit membranlar hazırlamak için, elde ettiğimiz SiO_2 -Im, SiO_2 -BIm, SiO_2 -PIm nano tozları ile ağırlıkça %10’luk Nafyon solüsyonu (sulu çözeltisi) D1020 kullanılmıştır. Nano tozlardan %3, %5 ve %10 (g/g) oranlarında Nafyon-fonksiyonel nano parçacık solüsyonları, Im, BIm, PIm için ayrı ayrı hazırlanmıştır. Oluşturulan solüsyonlar 10’ar dakika VWR Ultrasonik temizleyici cihazında tutulmuş, sonrasında 80°C’de kontrollü olarak, içindeki sıvı büyük ölçüde buharlaşana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Yoğunlaşan solüsyonlara, yaklaşık 10 ml %99 Sigma-Aldrich marka, N,N-

Dimetilasetamit (DMAc) ilave edilerek 100-120°C’de yoğun viskoz çözelti elde edene kadar karıştırıcıda tutulmuştur. Sonrasında Nafyon-Im, Nafyon-BIm, Nafyon-PIm solüsyonlarından %3’lük, %5’lik, %10’luk oranlarda nanokompozit membran hazırlama aşamasına geçilmiştir. Membranlar ipek baskıda 2,5x2,5 cm boyutunda olacak şekilde hazırlanmıştır. Bir önceki aşamada hazırlanan Nafyon solüsyonlarının kıvamına ve homojen karışmış olmasına dikkat edilerek bu solüsyonların %3’lük, %5’lik, %10’luk her bir örneği için basma işlemi gerçekleştirilmiştir. Membranlar 50 μm ’den daha ince, saydam, homojen görünümde ve esnek bir yapıya sahiptir. Ayrıca ipek baskı yöntemiyle nano parçacık içermeyen Nafyon membranları da hazırlanmıştır.



Şekil 1. %10’luk İmidazol fonksiyonel Nafyon kompozit membran (The Picture of Nafion composite membrane (N-Im-10))

2.3. Karakterizasyon (Characterization)

Fonksiyonel SiO_2 nano parçacıklar ve proton iletken nanokompozit membranlar için yüzey morfolojisi Zeiss EVO LS 10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tarafından incelenmiştir. Nano parçacıkların ve membranların termal analizleri, Termogravimetrik analiz cihazında, 800°C’ye kadar azot atmosferi altında 10°C / dakika ısıtma hızı ile (6000 Perkin Elmer bir STA ile analiz TG) ile tespit edilmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC); numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğutulan veya salıverilen enerji miktarını ölçmektedir. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Membranlara ait Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) verileri, Perkin Elmer JADE DSC cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Ölçümler 10°C/ dakika oranında, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit membranların spektrum çizgileri elde etmek ve hangi bölgelerde pik verdikleri tespit etmek amacıyla FT-IR spektrumu ölçümleri yapılmıştır. Bunun için numuneler vakum altında kurutulmuş ve IR spektrumu ATR Sistemi (4000-400 cm^{-1} , çözünürlük 4 cm) Bruker Alpha-P ile kaydedilmiştir. Su tutma kapasitelerinin belirlenmesi için yapılan su tutma testlerinde; membranlarda su tutma (water

uptake) kapasitesinin belli bir düzeyde olması beklenir. Öncelikle membranlardan alınan numuneler kuru iken kütle ölçümü yapılmış, ardından saf su içinde 10'ar dakika aralıklarla bekletilmiş 60 dakika tamamlanacak şekilde her aralıkta kütle değerleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Ölçüm sonrası elde edilen sayısal veriler Eş. 1 ile hesaplanmıştır.

$$WU = [(W_{islak} - W_{kuru}) \div W_{kuru}] \times 100 \quad (1)$$

Su tutma testlerindeki yöntemin aynısı metanol kullanarak izlenmiş ve 60 dakika boyunca metanol tutma değerleri takip edilip elde edilen sayısal veriler aynı eşitlik ile hesaplanmıştır.

Numuneler için proton iletkenlik çalışmaları için Novocontrol dielektrik empedansı analizörü kullanılmıştır. Numuneler Pt elektrotlar arasına yerleştirilmiş ve 0,1 Hz-3 MHz iletkenlik frekans aralığında ölçülmüştür. Sıcaklık 10°C aralıklarla 20 -100°C arasında geçerli olan Novocontrol bir cryosystem ile kontrol altına alınmıştır

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. FTIR Karakterizasyonu (FTIR Characterizations)

FT-IR Spektrum Cihazı organik ve inorganik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır [28]. Bu teknikte nanokompozit membranların spektrum çizgileri elde edilmiş ve hangi bölgelerde pik verdikleri tespit edilmiştir. Şekil 2a ve b'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde, ilk kısa pikler yapıdaki alkol varlığını, C=H bağlarını göstermekte, 3600-1200 cm^{-1} civarındaki piklerin fonksiyonel grup bölgesine ait olduğu ve yapıdaki C=C bağlarını gösterdiği, 1200-600 cm^{-1} civarındaki güçlü piklerin yapısal değişiklikleri gösterdiğini ve malzemelerin karakteristik zirveleri ile uyumlu olduğunu görüyoruz. 500 cm^{-1} civarındaki pikler ise C'larla bağlanan H'ler olduğunu göstermektedir [28]. Şekil 3'deki membranlar için FT-IR spektrumları incelendiğinde bu sonuçlar, ana matris içerisine

nano parçacıkların başarılı bir şekilde yerleştiğini ve modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

3.2. Morfoloji (Morphology)

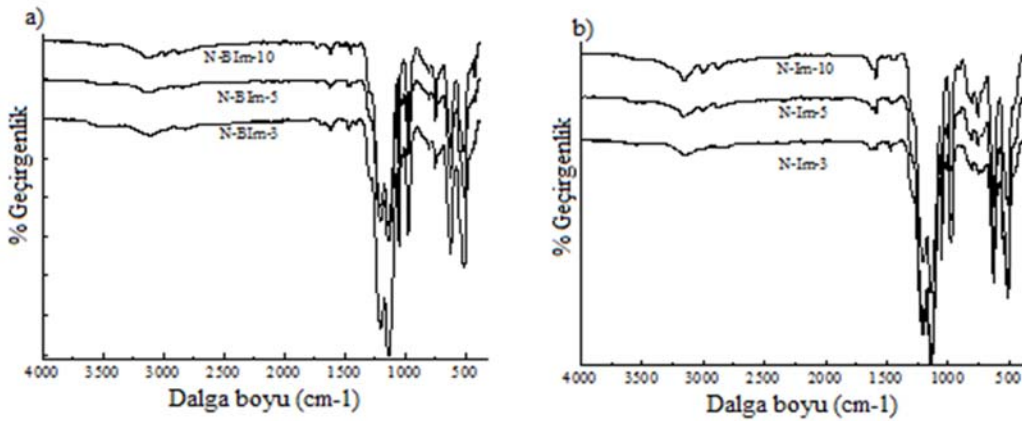
Şekil 4'deki nano parçacıkların SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeylerde bulunan değişikliğin varlığı açıkça görülmekte, Im, BIm, Plm ile modifiye edilmiş SiO_2 nano parçacıkları parçacık boyutundaki artış ile tespit edilmekte ve görüntüler gerçekleşen etkileşim sonucu modifikasyonu doğrulamaktadır.

Şekil 5'te saf Nafyon membranın ve Şekil 6a, b ve c'de ise Proton iletken nanokompozit membranlar için yüzey morfolojisi görülmektedir.

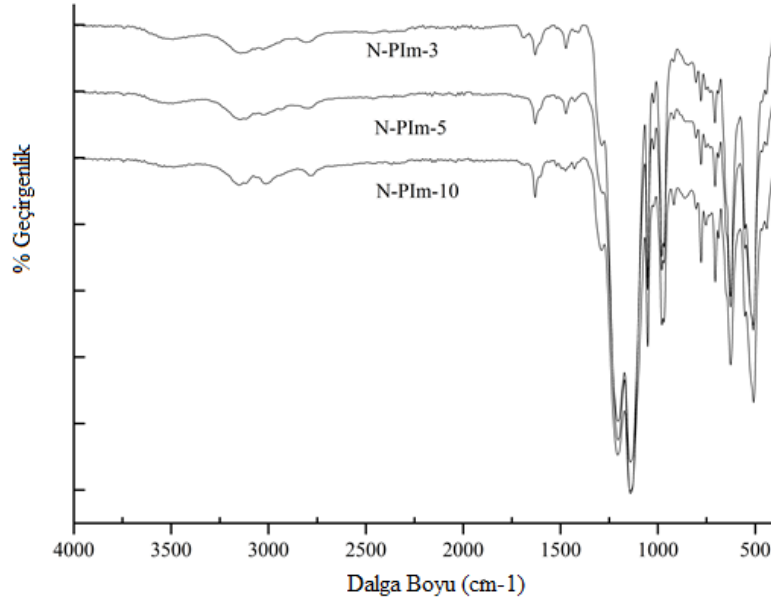
Şekil 5'de SEM görüntülerine bakıldığında fonksiyonel SiO_2 nano parçacıklarının Nafyon matris içine kısmen homojen bir şekilde dağılmış ve matris içine gömülmüş olduğu görülmektedir. Bu görüntüler Şekil 4.'teki Nafyon membran yapısı ile kıyaslandığında ayrıca, Im, BIm, Plm değişimi dışında bazı düzensiz şekilli parçacıklar olduğu söylenebilir [29]. Bunun nedeni ise, Im, BIm, Plm ile fonksiyonel nano parçacıklar arasındaki etkileşimin zamanla azalmasıyla yapıdan ayrılan taneciklerden kaynaklanmaktadır.

3.3. Termal Analiz (Thermal Analysis)

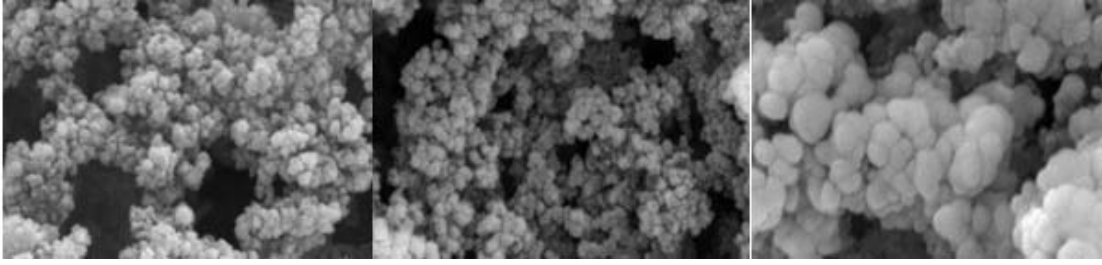
Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, çeşitli polimer ürünler için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir [30]. Bu çalışmada nano parçacıkların ve membranların termal analizleri, Termogravimetrik analiz cihazında, azot atmosferinde gerçekleştirilmiş ve numunelerin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilmiştir. Kütle yüzdesinin, sıcaklıktaki artışa bağlı olarak değişimi ile termogram veya termal bozunma eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 2. a) Nafyon-BIm için FT-IR spektrumları, b) Nafyon-Im için FT-IR spektrumları
(FT-IR spectrums of a) Nafion-BIm and b) Nafion-Im)



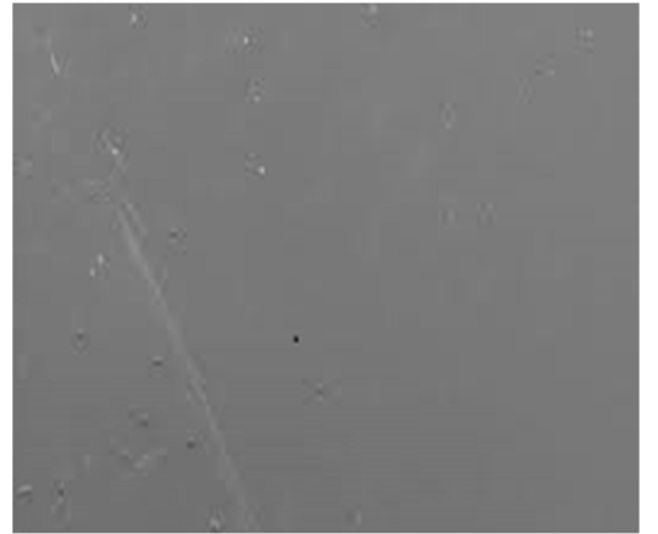
Şekil 3. Nafyon-PIIm için FT-IR spektrumları (FT-IR spectrums of Nafion-PIIm)



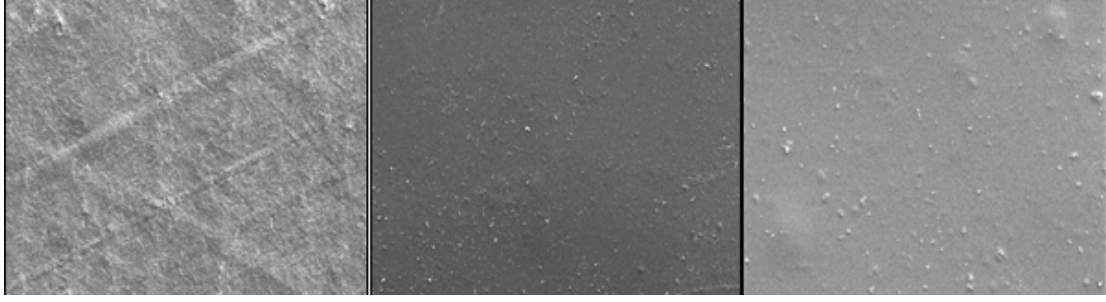
Şekil 4. SEM görüntüleri a) SiO₂-Im nano parçacıkları b) SiO₂-BIm nano parçacıkları, c) SiO₂-PIIm nano parçacıkları (SEM micrographs a) SiO₂-Im functional nano particles b) SiO₂-BIm nano particles c) SiO₂-PIIm nano particles)

Nafyon-Im'ün Şekil 7a'daki TGA eğrileri incelendiğinde, malzemelerin 380 °C'ye kadar dayanıklı olduğu ve ikinci bozunmanın polimer ana zinciri ve Nafyon'un bozulmasından kaynaklı ve 430 °C'de gerçekleştiği gözlenmektedir. Nafyon-BIm'ün Şekil 7b'deki TGA eğrileri incelendiğinde malzemelerin 350 °C'ye kadar dayanıklı olduğu ve ikinci bozunmanın 440 °C'de gerçekleştiği gözlenmektedir. Nafyon-PIIm'ün Şekil 7c'deki TGA eğrileri incelendiğinde malzemelerin 350 °C'ye kadar dayanıklı olduğu en dayanıklı yapının %5'lik numune olduğu ve %3'lük yapıda PIIm oranının az olmasından kaynaklı ikinci bozunmanın gerçekleşmediği gözlenmektedir. %5 ve 10'luk numuneler için ikinci bozunma 440 °C'de gerçekleşmiştir. Fonksiyonel gruplar kullanılmadan, SiO₂-Nafyon nanokompozit membran örnekleri ile yapılan çalışmalarda TGA eğrilerine bakıldığında, membranlara ait bozunma sıcaklıklarının 300°C civarında olduğu görülmüştür [31]. Ayrıca bu çalışma da ipek baskı yöntemiyle hazırlanan referans Nafyon membran içinde TGA analizi yapılmış ve bozunma sıcaklığı 334 °C olarak belirlenmiştir. Bu değerler Şekil 6a, b, c'deki eğriler ile karşılaştırıldığında, fonksiyonel grupların bozunma sıcaklıklarına olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Im, BIm, PIIm ile modifiye edilmiş Nafyon nanokompozit membranlar daha yüksek sıcaklıklara kadar

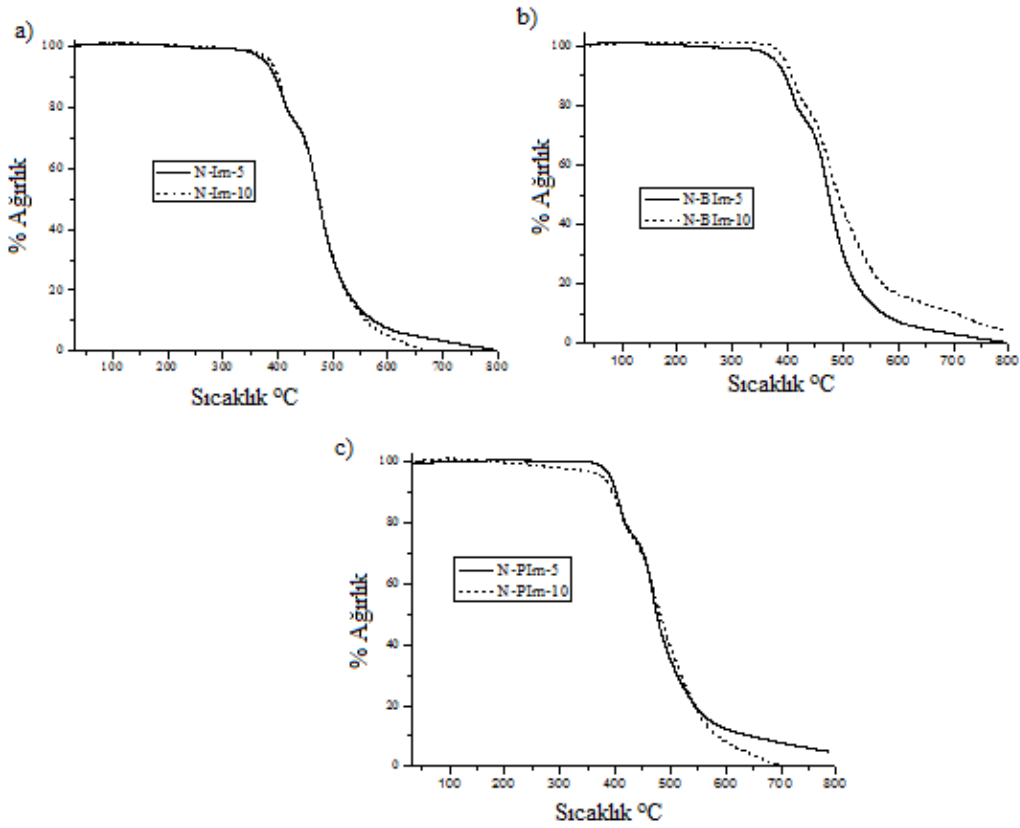
dayanıklı olup termal kararlılıkları daha yüksektir. Fonksiyonel grupların varlığı bozunma sıcaklıklarının daha yüksek değerlere kaymasını sağlamıştır.



Şekil 5. Nafyon membranının SEM resmi (300 µm) (SEM micrograph of commercial Nafion)



Şekil 6. a) SiO₂-Im membran, b) SiO₂-BIm membran, c) SiO₂-PIIm membran (SEM micrograph of composite membranes a) SiO₂-Im b) SiO₂-BIm c) SiO₂-PIIm)



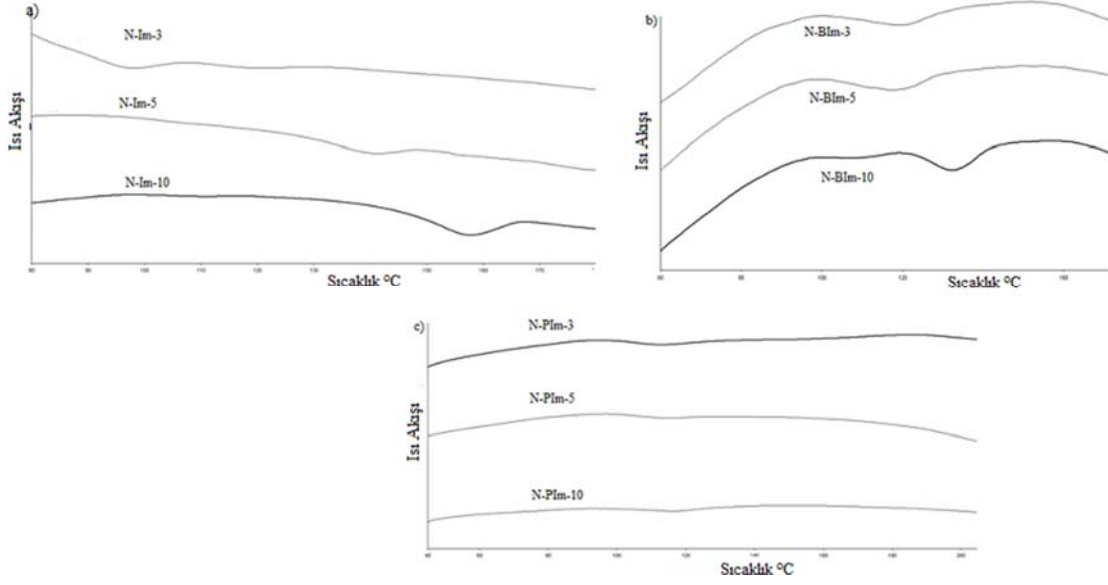
Şekil 7. Kompozit membranlar için TGA sonuçları a) Nafyon -Im b) Nafyon -BIm c) Nafyon -PIIm (TGA of composite membranes a) Nafion -Im membranes b) Nafion -BIm membranes c) Nafion -PIIm membranes)

3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre analizi (Differential Scanning Calorimeter Analysis (DSC))

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC); numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçmektedir. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Güç telafisi prensibiyle çalışan DSC cihazında, numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu

yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilmektedir. DSC cihazıyla camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimleşme, kristalleşme sıcaklıkları ve entalpi tayinleri, faz değişimi ve ısı kapasitesi tespit edilebilir [30]. Ağırlık Nanokompozit membranlar için yapmış olduğumuz DSC ölçümleri Şekil 8a, b, c'deki gibidir.

Nanokompozit membranların Tablo 1'deki Tg değerleri incelendiğinde nano parçacık oranı arttığında Tg sıcaklıklarında da artış olduğu tespit edilmiştir. Faz ayrışması ve erime olayları olmadığı da gözlenmiştir. Bu durum Nafyon'un yapacağı segmental hareketlerin,



Şekil 8. Kompozit membranlar için DSC eğrileri a) Nafyon-Im b) Nafyon-BIm c) Nafyon-PIm (DSC thermograms of composite membranes a) Nafion-Im b) Nafion-BIm c) Nafion-PIm)

Tablo 1. Nanokompozit Membranların Tg Değerleri (Tg values of composite membranes)

Membranlar	%0	%3	%5	%10
Nafyon(°C)	102			
Nafyon-Im Tg (°C)	-	113	134	152
Nafyon-BIm Tg (°C)	-	110	112	127
Nafyon-PIm Tg (°C)	-	104	108	116

fonksiyonel SiO₂ nanoparçacıklarının boşluk doldurmasıyla engellemesinden kaynaklanmasıyla açıklanabilir.

Bununla birlikte, Nafyon 117'ye ait DSC eğrileri incelendiğinde Tg değerinin 103°C'de olduğu görülmüştür [32]. İpek baskı ile üretilen Nafyon membran için yapılan DSC ölçümüne göre Tg değeri 102°C olarak belirlenmiştir. Bu veriler Tablo 1'deki ölçüm alınan nanokompozit membranlara kıyaslandığında fonksiyonel nano parçacıkların Tg değerlerini artırdığı net bir şekilde saptanmaktadır. Özellikle Nafyon-Im %10'luk örnek için bu değer artan nano parçacık oranına bağlı olarak 152°C'ye kadar çıkması, nanokompozit membranlardaki nanoparçacık miktarının etkisini göstermektedir. DSC sonuçlarına göre tek bir Tg değerinin varlığı membranlarda herhangi bir faz ayrımı olmadığını, membranların homojen olduğunu doğrulamıştır. Sıcaklık °C

3.5. Su Tutma (Water Uptake)

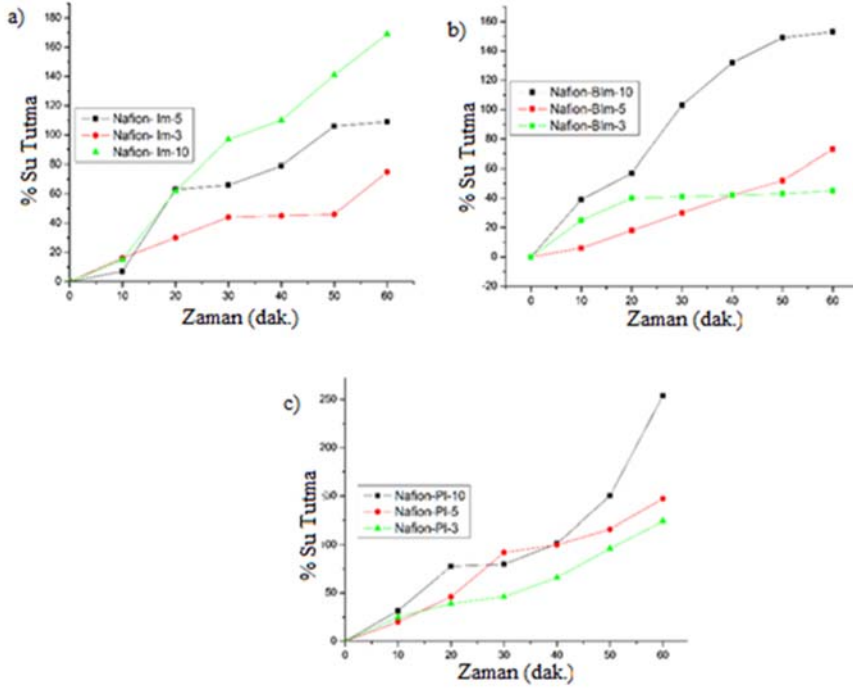
Su tutma kapasitelerinin belirlenmesi için yapılan su tutma testlerinde; membranlarda su tutma (water uptake) kapasitesinin belli bir düzeyde olması beklenir. Çünkü su membran içindeki en önemli proton taşıyıcıdır ve bu nedenle nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir [31]. Şekil 9a, b incelendiğinde, fonksiyonel nano parçacık oranları arttıkça su tutma kapasitesinin de arttığı ve bu durumun membranlardan beklenen özelliği karşıladığı görülmektedir. Şekil 9c'deki Nafyon-PIm'e ait grafikte,

%3'lük membranın en az, %10'luk membranı maksimum oranda su tuttuğu, fonksiyonel nano parçacık oranları arttıkça su tutma kapasitesinin de arttığı görülmektedir.

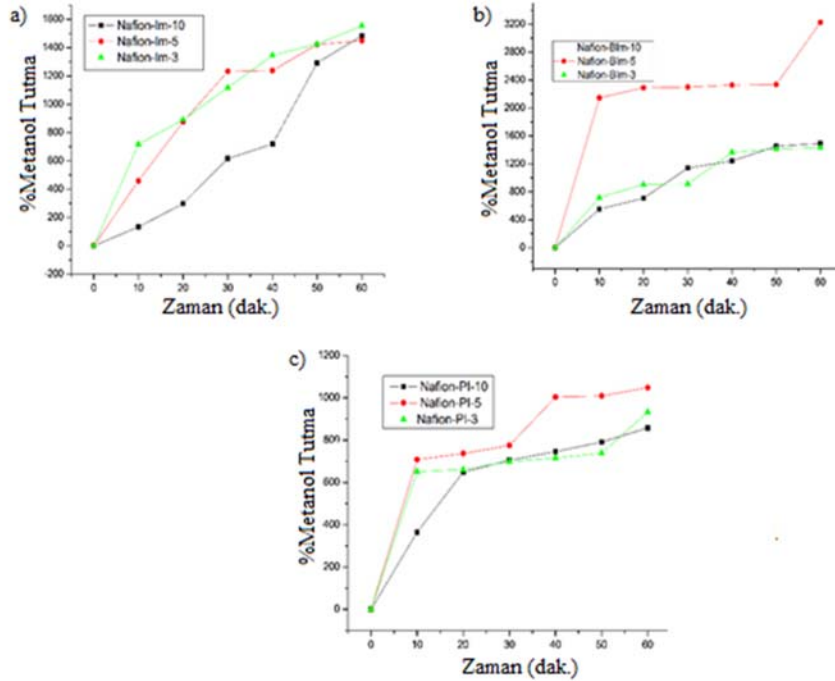
Su tutma özellikleri incelediğinde Nafyon kompozit membranların hücre testlerine uyum gösterebilecek şekilde nem tutma kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Üretilen kompozit membranların iletkenlik sonuçları su tutma kapasiteleri ile uyumludur. Su tutma test sonuçlarına göre membranların hücre içerisinde gerekli nem tutma özelliğine sahip olduklarından proton iletimi için gerekli kanallara sahip olduğu ve membranın neme bağlı bozunmaların yaşanmayacağı düşünülmektedir.

3.6. Metanol Tutma (Methanol Uptake)

Proton iletken nanokompozit membranlarda metanol tutma (metanol uptake) ve geçirme istenmeyen bir özelliktir. Çünkü bu durum membranın kararlılığını ve dayanımını azaltmaktadır. Bu durumu tespit etmek için, su tutma testlerindeki yöntemin aynısı metanol kullanarak izlenmiş ve Şekil 10a, b ve c'deki eğriler elde edilmiştir. Nanokompozit membranlardaki metanol tutma oranları incelendiğinde, her üç örnekte de fonksiyonel nano parçacık oranı %10'luk olan membranların minimum metanol tuttuğu ve bu durumun fonksiyonel nano parçacıkların membran kalitesini artırdığı belirlenmiştir. Kompozit membranların metanol seviyeleri membranların gerçek zamanlı hücre testleri için uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 9. Kompozit membranlar için su tutma grafikleri a) Nafyon-Im b) Nafyon-BIm c) Nafyon-PIm
(Water up-take of composite membranes a) Nafion-Im b) Nafion-BIm c) Nafion-PIm)



Şekil 10. Kompozit membranlar için metanol tutma grafikleri a) Nafyon-Im b) Nafyon-BIm c) Nafyon-PIm
(Methanol up-take of composite membranes a) Nafion-Im b) Nafion-BIm c) Nafion-PIm)

3.7. İletkenlik ölçümü (Conductivity Measurement)

Numuneler için proton iletkenlik çalışmaları için Novocontrol dielektrik empedansı analizörü kullanılmıştır.

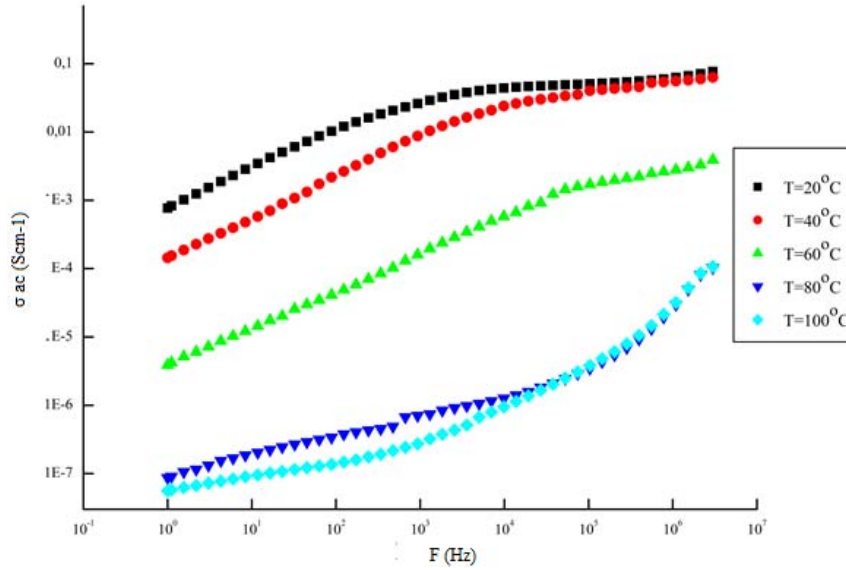
Numuneler Pt elektrotlar arasında yerleştirilmiş ve 0,1 Hz-3 MHz iletkenlik frekans aralığında ölçülmüştür. Sıcaklık 10°C aralıklarla 20 -100°C arasında geçerli olan Novocontrol bir cryosystem ile kontrol altına alınmıştır.

Şekil 11'deki Nafyon-Im %10'luk membran için sıcaklığa bağlı maksimum proton iletkenliği 0,01 S /cm olarak ölçülmüştür. Grotthuss Mekanizması'nın toplam proton difüzyonu için olası bir mekanizma olabileceğini söyleyebiliriz. Bu mekanizma ile iyonik bağlarla birlikte fonksiyonel gruplar, proton iletiminde enerji bariyerini azaltmakta ve proton hareketliliğine katkı sağlamaktadır

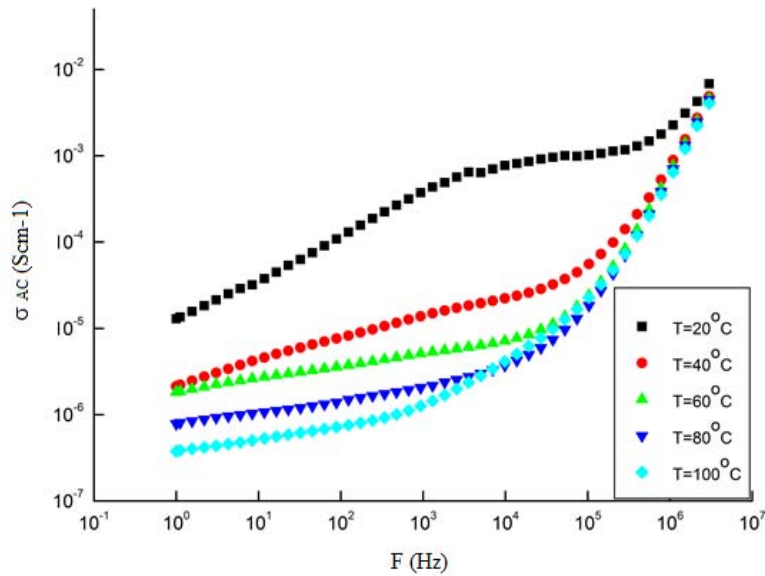
Şekil 12'deki Nafyon-BIm %10'luk membran için sıcaklığa ve neme bağlı (RH=100) maksimum proton iletkenliği 0,035 S /cm olarak ölçülmüştür ve fonksiyonel grupların varlığı

proton hareketliliğine katkı sağlamaktadır. Artan sıcaklıkla azalan iletkenlik değeri nemin ortamdaki uzaklaşmasına bağlıdır. Yapılan ölçümler Grotthuss Mekanizması'nın (yapısal difüzyon) toplam proton difüzyonu için etkili olduğunu ve proton iletiminde enerji bariyerini azaltıp iletkenliğe katkı sağladığını doğrulamaktadır [18-20].

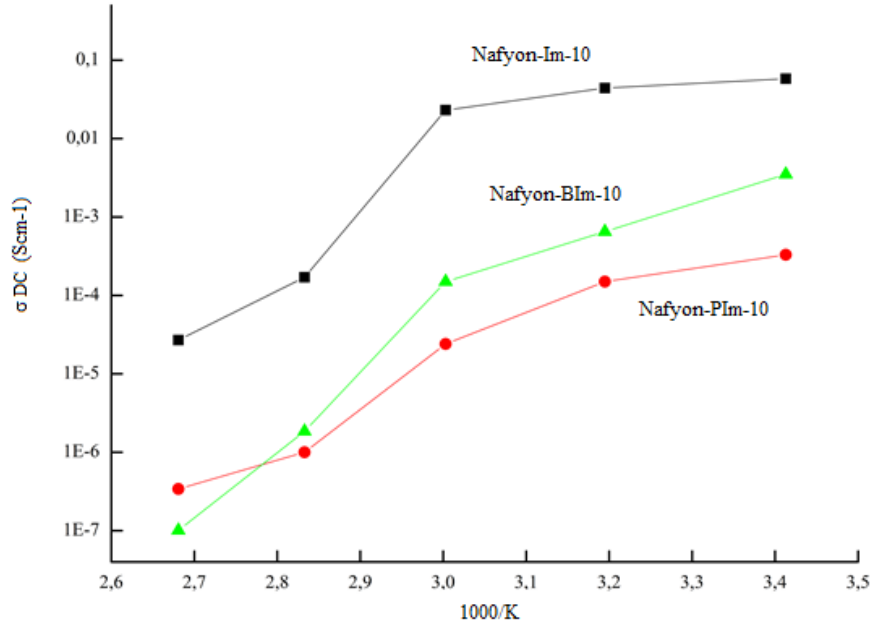
Şekil 13'de maksimum iletkenlik değerlerine sahip %10 oranında fonksiyonel nano parçacık içeren nafyon kompozit membranların DC iletkenlik grafiği gösterilmiştir. Heterosiklik yapılar içeren matrislerde proton iletimi;



Şekil 11. Nafyon-Im %10 RH= 100 için AC iletkenlik grafiği. (AC conductivity of Nafion-Im 10 % RH|=100)



Şekil 12. Nafyon-BIm %10 (RH=100) için AC iletkenlik grafiği (AC conductivity of Nafion-BIm 10 % RH|=100)



Şekil 13. %10 Fonksiyonel nano parçacık içeren Nafyon kompozit membranların DC iletkenlik grafiği
(DC conductivity of Nafion composite membranes for 10 % ratio)

protonlanan azolik birimler ile protonlanmayan azolik birimler arasında, alıcı-verici ilişkisi göstererek proton geçişi gerçekleşmektedir. Dc iletkenlik grafiği ve FTIR verileri incelendiğinde proton geçişinin azol grupları üzerinden gerçekleştiği dolayısıyla Grotthuss mekanizmasının etkin olduğu söylenebilir [32, 36].

4. SİMGELER (SYMBOLS)

µm	: Mikrometre
Tg	: Camı Geçiş Sıcaklığı
e ⁻	: Elektron
Hz	: Hertz
H ₂	: Hidrojen
H ⁺	: Hidrojen İyonu
CO	: Karbon monoksit
O ₂	: Oksijen
Pt	: PPlatin
C°	: SSantigrat Derece
H ₂ O	: SSu
BIm	: BBenzimidazol
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMA	: Dimetilasetamit
DMF	: DiDimetilformamit
LT PEMFC	: Düşük Sıcaklık Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
DOE	: Enerji Departmanı
PIm	: Fenilimidazol
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi
Im	: İmidazol
TGA	: Termogravimetrik Analiz
NASA	: Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi

HT PEMFC : Yüksek Sıcaklık Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada hazırlanan üçlü nanokompozit membranlar, yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda beklenen sonuçları vermiş ve PEM Tipi yakıt hücrelerinde proton iletiminde membran olarak kullanılabilceği, Nafyon kompoziti olarak emsallerine nispeten avantajlar taşıdığı, azol gruplarıyla uygulanan fonksiyonelleştirme işleminin başarılı olduğu ve membranlara gelişmiş özellikler kattığı belirlenmiştir.

Tüm malzemelerin homojen bir şekilde membran içine dağıldığı, parçacıklar arası etkileşim ve modifikasyon, SEM mikroskop görüntüleri ile doğrulanmıştır. FT-IR spektrumu ile bileşenler arasındaki, moleküller arası etkileşimin varlığı ispatlanmıştır. TGA ölçümleri sonucu, nanokompozit membranların 350°C'ye kadar termal kararlılığa sahip olduğu ve bozunmanın bu sıcaklık değerinden sonra başladığı görülmüştür. TGA ölçümleri incelendiğinde modifikasyondan sonra yüzeydeki azol gruplarının etkisiyle, nano parçacık oranı arttıkça bozunma sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklara çıkmıştır. Artan sıcaklık ile kütle kaybını gösteren TGA sonuçlarındaki, geniş araziler, nano parçacıklardan gelen azol birim miktarını tahmin etmemizi sağlar. Fonksiyonel nano parçacıklarla azol oranı arttıkça modifikasyona bağlı kütle kaybının da arttığı ve %95'e varan bir değere ulaştığı görülmüştür. Yapılan DSC ölçümleriyle görülmüştür ki; fonksiyonel nano parçacık miktarı arttıkça Tg değerinde artış olmuştur. Membranların su tutma

Tablo 2. Elde Edilen Nanokompozit Membranların Özellikleri (Properties of Nanocomposite membranes)

Numune (%Fonksiyonel SiO ₂)	Adı	Tg Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	NEM %	İletkenlik (S /cm)
Nafyon-Im%3		113	370	100	3,2x 10 ⁻⁵
Nafyon-Im%5		134	370	100	8,3x 10 ⁻⁴
Nafyon-Im%10		152	370	100	0,04
Nafyon-BIm%3		110	350	100	3,9x 10 ⁻⁷
Nafyon-BIm%5		112	350	100	1,2x 10 ⁻⁶
Nafyon-BIm%10		127	350	100	3,5x 10 ⁻³
Nafyon-PIm%3		104	350	100	7,4x 10 ⁻⁷
Nafyon-PIm%5		108	350	100	9,6x 10 ⁻⁷
Nafyon-PIm%10		116	350	100	1,2x 10 ⁻⁶

kapasitesi sonuçları, artan nano parçacık oranına bağlı olarak beklendiği şekilde artmaktadır. Metanol tutma oranları ise, %10'luk örnekler için minimum düzeyde olduğu tespit edilmiştir.

Nanokompozit membranlar için iletkenlik verileri incelendiğinde (yapısal difüzyon) Grotthuss Mekanizması'nın toplam proton difüzyonu için olası bir mekanizma olduğu sonucuna varılabilir. Bu mekanizma ile fonksiyonel grupların proton iletiminde enerji bariyerini azaltıp proton hareketliliğine katkı sağladığı söylenebilir.

Bu çalışmada PEMFC'de kullanılmak üzere geliştirilen nanokompozit membranların, yapılan ölçümlerle %10'luk konsantrasyonlar için optimum özelliklere sahip olduğu ve aynı koşullardaki ticari Nafyon'a göre gelişmiş özellikler taşıdığı tespit edilmiştir. Ayrıca SiO₂ nano parçacıkları ile Im, BIm, PIm etkileşimi ile oluşturulan Nafyon kompozitlerinde fonksiyonelleştirme işlemi başarılı olmuştur.

Tablo 2 incelendiğinde Tg sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı göz önüne alındığında Nafyon-Im %10'luk membranların daha kararlı ve PEMFC'de kullanmaya daha elverişli olduğu, dayanıklılık açısından Nafyon-Im için %3, Nafyon-BIm için %10'luk, Nafyon-PIm için %10'luk membranların daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Maksimum iletkenlik %10'luk membranlar için 0,04 S/cm bulunmuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Çakır Ç., Elektrokimyasal Teknik Tekstil Membranının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2012.
- Şahin A., Aktan H., Ar İ., Balbaş M., Synthesis and Characterization of Phosphonated Poly(vinyl alcohol) Based Membrane with Silica Support, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 25 (4), 693-699, 2010.
- Bilgili M. ve Sivrioğlu M., 3D Numerical analysis of PEM fuel cell at different mea thicknesses and operating pressure conditions, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (1), 51-63, 2016.
- Zhang H., Li X., Zhao C., Fu T., Shi Y., Hui N., Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: Morphology characteristics and performance, J. Membr. Sci., 308 (1), 66-74, 2008.
- Saccà A., Carbone A., Pedicini R., Portale G., D'Ilario L., Longo A., Martorana A., Passalacqua E., Structural and electrochemical investigation on re-cast Nafyon membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) application, J. Membr. Sci., 278 (1-2), 105-113, 2006.
- 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, J. Membr. Sci., 555 (1), 327-336, 2018.
- Savado O., Emerging membranes for electrochemical systems, J. Power Sources, 127 (1-2), 135-161, 2004.
- Smit M.A., Ocampo A.L., Espinosa-Medina M.A., Sebastian P.J., A modified Nafyon membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell, J. Power Sources, 124 (1), 59-64, 2003.
- Zhang J., Xie Z., Zhang J., Tang Y., Song C., Navessin T., Shi Z., Song D., Wang H., Wilkinson D.P., Liu Z.S., Holdcroft S., High temperature PEM fuel cells, J. Power Sources, 160 (2), 872-891, 2006.
- Zhang Y., Cui Z., Changpeng L., Xing W., Zhang J., Implantation of Nafyon® ionomer into polyvinylalcohol/chitosan composites to form novel proton-conducting membrane for direct methanol fuel cells, J. Power Sources, 194 (2), 730-736, 2009.
- Choi P., Jalani N.H., Datta R., Thermodynamics and Proton Transport in Nafyon III. Proton Transport in Nafyon/Sulfated ZrO₂ Nanocomposite Membranes, J. Electrochem. Soc., 152 (8), 1548-1554, 2005.
- Erkatal M., Aslan A., Erkilic U., Dadi S., Yazaydin O., Usta H., Sen U., Anhydrous proton conducting poly(vinyl alcohol) (PVA)/ poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS)/1,2,4-triazole composite membrane, Int. J. Hydrogen Energy, 41, 11321-11330, 2016.
- Gözütok B., Poli(Vinil Alkol) (Pva) Bazlı Membranların Yakıt Hücrelerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- Agmon N., The grotthuss mechanism, Chem. Phys. Lett., 244 (5), 456-462, 1995.

15. Baddie B., Dodelet J.P., Guay D., Hybrid Nafion®-inorganic membrane with potential applications for polymer electrolyte fuel cells, *J. Electroanal. Chem.*, 489 (1-2), 101–105, 2000.
16. Ye L., Zhao L., Liang F., He X., Fang W., Chen H., Zhang S., An S., Facile synthesis of hexagonal boron nitride nanoplates via molten- salt-mediated magnesiothermic reduction, *Ceram. Int.*, 41 (10), 14941-14948, 2015.
17. Celik S.U., Bozkurt A., Hosseini S., Alternatives toward proton conductive anhydrous membranes for fuel cells: Heterocyclic protogenic solvents comprising polymer electrolytes, *Prog. Polym. Sci.*, 37 (9), 1265-1291, 2012.
18. Celik S.U., Sen U., Ata A., Bozkurt A., Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion / Azole composites, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (11), 2808-2815, 2008.
19. Celik S.U. ve Bozkurt A., Phosphoric acid-doped poly (1- vinyl-1,2,4- triazole) as water-free proton conducting polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 179 (19), 683-688, 2008.
20. Wei L., Qiong T., Zheng K.Z., HaiNing P.M., 2-Substituted imidazole derivatives doped Nafion membrane for high temperature anhydrous application and their performance, *Scientia Sinica Chimica*, 41 (12), 1840-1847, 2011.
21. Kreuer K.D., Fuchs A., Ise M., Spaeth M., Maier J., Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids, *Electrochim. Acta*, 43 (41), 1281-1288, 1998.
22. Dippel T., Kreuer K.D., Lassègues J.C., Rodriguez D., Proton conductivity in fused phosphoric acid; A 1H/31P PFG-NMR and QNS study, *Solid State Ionics*, 61 (41), 416, 1993.
23. Jannasch P., Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8 (42), 96–102, 2003.
24. Zhang B., Cao Y., Jiang S., Li Z., He G., Wu H., Enhanced proton conductivity of Nafion nanohybrid membrane incorporated with phosphonic acid functionalized graphene oxide at elevated temperature and low humidity, *J. Membr. Sci.*, 518, 243-253, 2016.
25. Moghaddam R.B. ve Easton E.B., Impedance spectroscopy assessment of catalyst coated Nafion assemblies for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, 292, 292-298, 2018.
26. Albertini V.R., Paci B., Nobili F., Marassi R., Di Michiel M., Space-time resolved dynamics of water in a Fuel Cell PEM upon working, Meet Abstract Electrochemical Society, Colorado-USA, 131, 7 May, 2006.
27. Oflaz K., Manyetik Nanofiber Membranlar, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2016.
28. Dobbs W., Douce L., Heinrich B., 1-(4-Alkyloxybenzyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium organic backbone: A versatile smectogenic moiety, *Beilstein J. Org. Chem.*, 5 (5), 62-68, 2009.
29. Şahin A., Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Kompozit Membran Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
30. Chang C.K., Xiano J.L., Qiang S., Shu G.O., Zhi G.S., Bao L.Y., Investigation on sulfuric acid sulfonation of in situ sol-gel derived Nafion 117 membrane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (5), 3606-3613, 2011.
31. Ho Y.J. ve Jung W.K., Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC), *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (17), 12580-12585, 2012.
32. Parnian M.J., Rowshanzamir S., Moghaddam J.A., Investigation of physicochemical and electrochemical properties of freecast Nafion nanocomposite membranes using different loading of zirconia nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell applications, *Mater. Sci. Energy Technol.*, 1, 146-154, 2018.
33. Lin C.H., Yang M.C., Wei H.J., Amino-silica modified Nafion membrane for vanadium redox flow battery, *J. Power Sources*, 282, 562-571, 2015.
34. Malinowski M., Iwan A., Parafiniuk K., Gorecki L., Pasciak G., Electrochemical properties of PEM fuel cells based on Nafione-polybenzimidazole-imidazole hybrid membranes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 833-840, 2015.
35. Li J., Xu G., Luo X., Xiong J., Liu Z., Cai W., Effect of nano-size of functionalized silica on overall performance of swelling-filling modified Nafion membrane for direct methanol fuel cell application, *Appl. Energy*, 213, 408-414, 2018.
36. Gerasimova E., Safronova E., Ukshe A., Dobrovolsky Y., Yaroslavtsev A., Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells, *Chem. Eng. J.*, 305, 121-128, 2016.

