

BORİK ASİT VE BORON FOSFAT DESTEKLİ, SÜLFOLANMIŞ POLİSTİREN/POLİVİNİL ALKOL KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Alpay Şahin, Muzaffer BALBAŞI ve İrfan AR

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara
asahin@gazi.edu.tr, balbasi@gazi.edu.tr, irfanar@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 23.05.2008 ; Kabul/Accepted: 19.11.2008)

ÖZET

Polimer elektrolit yakıt hücreleri (PEMFC), işletimlerinin kolay olması, yüksek enerji yoğunlukları, verimlerinin içten yanmalı motorlara göre çok yüksek olması ve zararlı emisyonlarının olmaması nedeniyle en fazla umut vaat eden güç kaynağı adaydır. PEMFC'nin kalbini proton değiştirici membran oluşturmaktadır. Günümüzde elektrolit olarak kullanımı en yaygın olan membranlar perfluoro sülfonik asit membranlardır. Ancak bu membranların yüksek sıcaklıkta proton iletkenliği düşüktür ve çok pahalıdır. Bu nedenle çalışmalar alternatif membranlar arayışı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada Nafion® içerikli membrana göre daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, hem organik hem de inorganik yapıyı bir arada bulandıran kompozit membran sentezi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada borik asit bazlı sülfonlanmış polistiren/polivinil alkol kompozit membranı ve boron fosfat bazlı sülfonlanmış polistiren/polivinil alkol kompozit membranı sentezlenmiştir. Sentezlenen membranlar su tutma kapasitesi, kalınlık ölçümleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri, Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR), iyon değiştirme kapasitesi (IEC), termalgravimetrik analiz (TGA) ve elektrokimyasal empedans ölçümleri gibi karakterizasyon deneylerine tabi tutulmuştur. Çalışmaların sonucunda SPS-PVA-9BP kodlu membranın diğer membranlara göre daha yüksek proton iletkenliği (0,047 mS/cm), iyon değiştirme kapasitesi (1.46 meq/g) ve su tutma kapasitesine (%20.78) sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde rapor edilen değerler ve çalışma kapsamında edinilen bilgilere dayanılarak bu özelliklere sahip bir membran yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanıma uygundur olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: PEM, membran sentezi, karakterizasyon, polistiren bazlı kompozit, membran.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULPHONATED POLYSTYRENE/POLYVINYL ALCOHOL COMPOSITE MEMBRANE WITH BORIC ACID AND BORON PHOSPHATE SUPPORT

ABSTRACT

Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEMFC) are the most promising energy source candidate due to their excellent properties such as ease of their operation and maintenance, having high energy density, having higher efficiency than the internal combustion engines and their non-toxic emission. Proton exchange membrane is regarded as the heart of the PEMFC. Today, perfluoro sulfonic acid membranes are the most widely used membranes. However proton conductivity of these membranes is very small at high temperatures and they are very expensive. Therefore studies have been focused on the investigation of alternative membranes. In this study, it is aimed to synthesize an organic-inorganic composite membrane that has better properties than the Nafion® membrane. The synthesis of sulfonated polystyrene/polyvinyl alcohol composite membranes with different additives namely, boron phosphate or boric acid were carried out. Also these membranes were subjected to the characterization experiments such as, determination of water uptake capacity and ion exchange capacity, thickness measurements, Scanning electron microscope (SEM), FT-IR, Thermogravimetric analysis and electrochemical impedance analysis (EIS). As a result of all these studies it was determined that the membrane coded as SPS-PVA-9PB has the highest proton conductivity (0.047 mS/cm), ion exchange capacity (1.46 meq/g)

and water uptake (%20.78). Regarding the values reported in the literature and depending on the knowledge gained during the fuel cell studies it was concluded that any membrane which has the above properties is suitable for the fuel cell applications.

Keywords: PEM, membrane synthesis, characterization, polystyrene based composite, membrane.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Petrol ve diğer fosil yakıtlar büyük bir enerji kaynağı olmalarına, saf olarak ve kolayca elde edilebilirler olmalarına karşılık yeryüzünde sınırlı miktarda bulunmaktadır. Petrolün saf halde ve kolayca elde edilebilmesi çok yaygın olarak kullanımına yol açmıştır. Bu yoğun kullanım da iki önemli probleme neden olmaktadır; ilk problem, yeryüzünde yakıt sınırlı miktarda bulunmaktadır. Muhtemelen bu kaynak önümüzdeki yüzyıllarda yani çok yakında tükenecektir. Bu nedenle sanayide çok yaygın olarak kullanılan ve günlük hayatta kullandığımız pek çok şeyin hammaddesini teşkil eden önemli bir kaynaktan yoksun kalacağız. İkinci problem ise fosil bir yakıt yakıldığında gaz ve katı pek çok kirlenici açığa çıkar. Dolayısıyla önemli bir çevre kirliliği meydana gelmektedir. Şehirlerdeki hava kirliliğinin bir sebebi de budur ve bu durum insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Birçok bilim adamı fosil yakıtları yakmanın küresel ısınmaya sebep olduğu inancındadır. Güneş, rüzgar veya diğer yenilenebilir güç kaynakları ile elektrik üretilerek veya yakıt hücresi kullanılarak, atmosferde bulunan serbest karbon azaltılabilir [1].

Yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisi olan yakıt hücreleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az ya da bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedirler. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler [2]. Alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli yaklaşımlardan biridir.

Yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesinin önündeki en büyük engellerden birisi uygun elektrolit sentezidir. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan elektrolitler, Nafio® gibi perfloro sülfonik asit bazlı membranlardır [3]. Bu tip membranların en önemli dezavantajları, yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliklerinin önemli oranda azalması ve yüksek maliyetleridir [4]. Bu nedenle günümüzde yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmak üzere alternatif membran sentezi çalışmaları yoğun olarak sürdürülmektedir.

Son yapılan araştırmalara bakıldığında polybenzil imidazol (PBI) bazlı, kendi kendini nemlendiren (self humidifying) ve polivinil alkol bazlı membran sentezi çalışmalarının büyük bir yoğunluk kazandığı görül-

mektedir [5-22]. PBI bazlı membranlar özellikle düşük bağıl neme sahip ortamlarda bile proton iletkenliğini yitirmedikleri ve yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının nemlendirilmesine gerek olmaksızın yakıt hücresine beslenebilmesine olanak sağladıkları için tercih edilmektedirler [7]. Polivinil alkol (PVA) ise kolay film oluşturabilmesi ve ucuz olması gibi nedenlerle membran malzemesi olarak tercih edilmektedir [23].

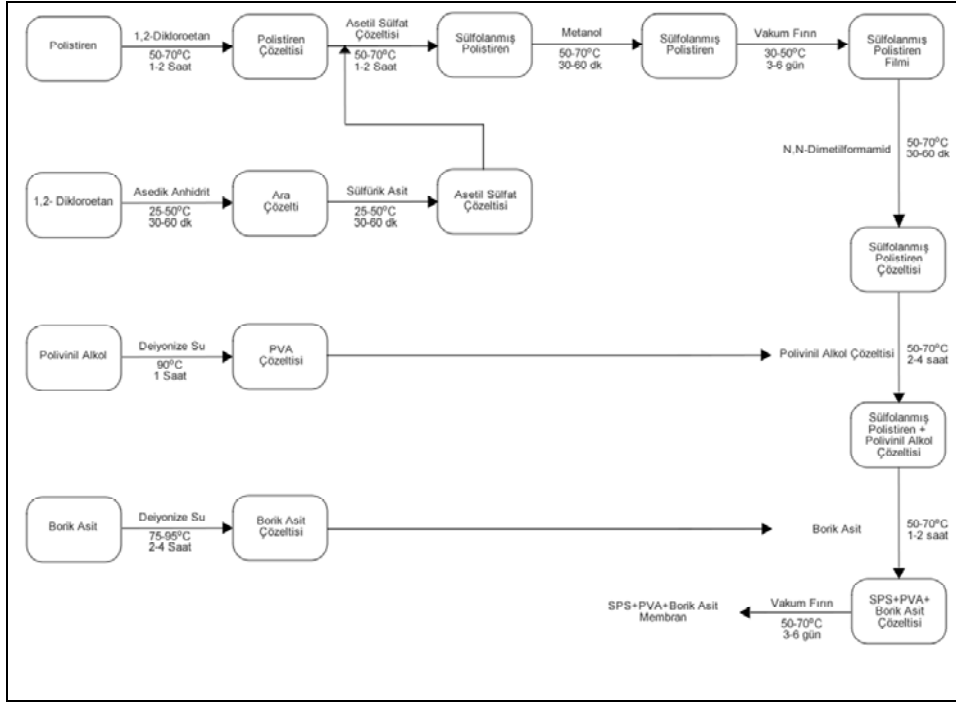
Diğer taraftan membran malzemesi olarak üzerinde yoğun çalışmalar yapılan maddelerden birisi de polistiren (PS)'dir. Polistirenin yüksek iyonik iletkenlik ve düşük maliyet gibi avantajları olmasına karşın polistiren bazlı kompozit membranlar düşük gerilim modülüsüne (tensile modulus) sahiptir ve yakıt pilinin oksitleyici ortamında kimyasal bozunma tehdidi altındadır [24]. PVA'ın proton iletkenliğini ve mekanik dayanıklılığını artırmak amacıyla çeşitli çapraz bağ yapıcı ajanlar, iletkenliği artırıcı katkı maddeleri kullanılmıştır. Bu çalışmalar ile ilgili olarak literatürde yakın zamanlarda yayınlanan çok kapsamlı derlemeler [25, 26] yer almaktadır.

Bu çalışmada PEMYH'de yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek, mekanik dayanımı iyi, proton iletkenliği yüksek bir kompozit membran hazırlamak için ana iskelet olarak polistiren kullanılması planlanmıştır. Ancak polistirenin yukarıda belirtilen dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla çapraz bağ oluşturarak mekanik ve kimyasal kararlılığını artırmak amacıyla co-polimer oluşturmak üzere PVA ve destek maddesi olarak da borik asit ve boron fosfat kullanılmıştır. Ayrıca hazırlanan membranların su tutma, iyon değiştirme ve iletkenlik gibi karakterizasyon çalışmaları da yapılmıştır.

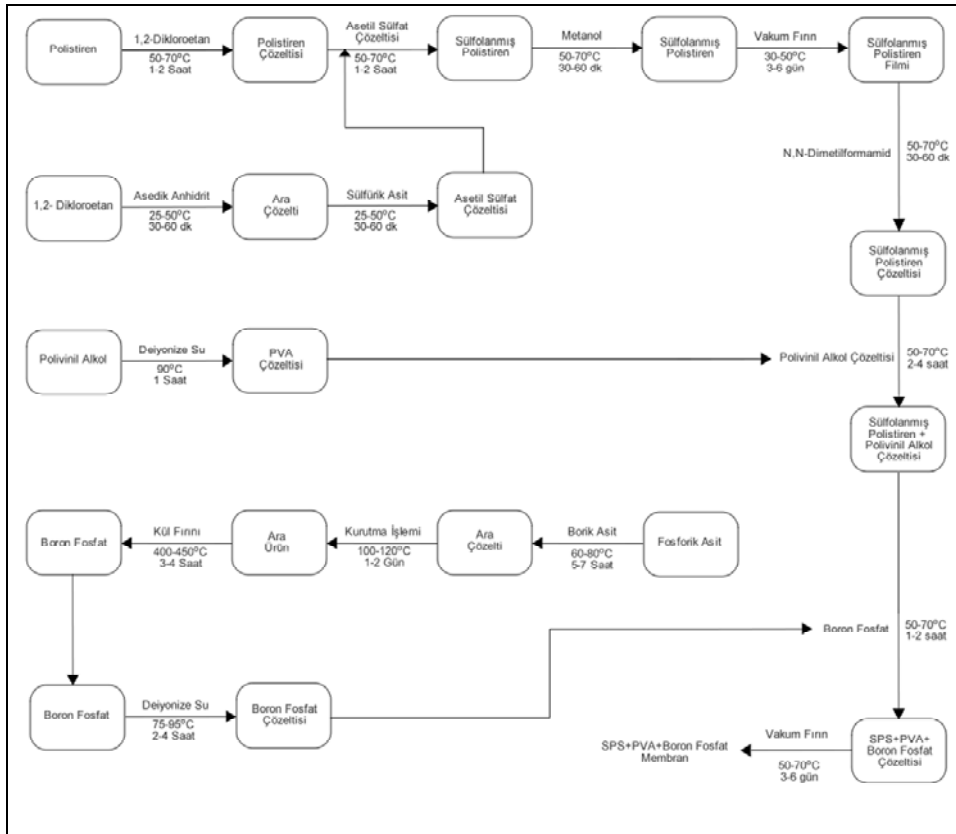
2. YÖNTEM (METHOD)

Membranların sentezinde kullanılan polistiren, polivinil alkol, borik asit, 1,2-Dikloroetan, N,N-Dimetilformamid hiç bir önışleme tabii tutulmadan satın alındığı haliyle kullanılmıştır. Boron fosfat ve borik asit katkılı membranların sentez yöntemi modifiye edilmiş bir sol-jel tekniği olup her iki tür membranın sentezi de esas olarak aynıdır. Polistiren bazlı, Polivinil alkol ve Borik asit katkılı membranlarda izlenen deneysel yöntem Şekil 1'de görülmektedir. Polistiren bazlı, Polivinil alkol ve Boron fosfat katkılı membranlarda izlenen deneysel yöntem Şekil 2'de görülmektedir.

Polivinil alkol ve boron fosfat katkılı membran sentez yöntemi, polivinil alkol ve borik asit katkılı membranlar ile aynıdır. Aradaki tek fark önce boron fosfatın, fosforik



Şekil 1. Borik asit katkıli membranlarda izlenen deneysel yöntem (Preparation method of boric acid doped membrane)



Şekil 2. Boron fosfat katkıli membranlarda izlenen deneysel yöntem (Preparation method of boron phosphate doped membrane)

asit ve borik asitten sentezlenmesi ve sonra membrana katılmasıdır. Bu çalışmada sentezlenen membranlar ve bileşimleri Çizelge 1'de verilmektedir.

Su tutma kapasitelerinin belirlenmesi; Membranlarda su tutma (water uptake) kapasitesinin yüksek olması

beklenir. Çünkü su membran içindeki en önemli proton taşıyıcıdır [18] ve bu nedenle nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir. Bu yöntemle göre membranlar belirli bir süre su içerisinde bekletilir. Alınan kuru tartım ve ıslak tartımlar arasındaki farktan su tutma kapasitesi aşağıdaki gibi hesaplanır:

Çizelge 1. Sentezlenen membranlar (Synthesized membranes)

Sembol	Hazırlanan Membranlar
SPS-PVA	SPS + %5 polivinil alkol
SPS-PVA-5BA	SPS + %5 polivinil alkol + % 5 Borik Asit
SPS-PVA-10BA	SPS + %5 polivinil alkol + % 10 Borik Asit
SPS-PVA-15BA	SPS + %5 polivinil alkol + % 15 Borik Asit
SPS-PVA-20BA	SPS + %5 polivinil alkol + % 20 Borik Asit
SPS-PVA-1BP	SPS + %5 polivinil alkol + % 1 Boron Fosfat
SPS-PVA-2BP	SPS + %5 polivinil alkol + % 2 Boron Fosfat
SPS-PVA-5BP	SPS + %5 polivinil alkol + % 5 Boron Fosfat
SPS-PVA-7BP	SPS + %5 polivinil alkol + % 7 Boron Fosfat
SPS-PVA-9BP	SPS + %5 polivinil alkol + % 9 Boron Fosfat

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{m_{\text{ıslak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100$$

İyon değişim kapasiteleri; Membranların iyon değişim kapasiteleri Shott TA500 plus marka ve model, 0,01 mL hassasiyetli, bilgisayar kontrollü titrasyon cihazı kullanılarak bulunmuştur.

Empedans analizleri; Membranda aranılan en önemli özellik membranın elektriksel iletkenliğidir. Membranların AC empedans deneyleri 100 mV ac uyarıcı akım ve 1MHz -10⁷ MHz frekans aralığında Solartron 1260 ve 1296 kombinasyonu kullanılarak ölçülmüştür. Deneylerde sıcaklık kontrollü iki prob tekniğiyle çalışan iletkenlik hücresi kullanılmıştır.

TGA analizleri; Membranların termal dayanımları Setaram TGA+DSC cihazı ile belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE SONUÇ (RESULTS AND DISCUSSION)

Bu çalışmada PEMYH'de yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek, mekanik dayanımı iyi, proton iletkenliği yüksek, kompozit bir membranın sentezinin yapılması hedeflenmiştir. Sentez için ana iskelet olarak polistiren (PS), Polivinil alkol (PVA) ve destek maddesi olarak da borik asit ve boron fosfat kullanılmıştır. Sentezi yapılan membranların istenilen özelliklere sahip olup olmadığını belirlemek amacıyla da bir dizi karakterizasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar ve bu sonuçların irdelenmesi aşağıda verilmiştir.

Membranların yapısal kararlılıkları göz önüne alındığında membran yakıt hücresi içindeki çalışma şartları göz önüne alındığında membrana sadece yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının uyguladığı basınç kuvvetine maruz kalacağı görülmektedir. Sentezlenen membranlar deiyonize su içinde bekletilmeden ve bekletildikten sonra kalınlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Marka Kalınlık ölçer ile kalınlık ölçümleri (Çizelge 2) yapıldıktan sonra membranların yumuşama, şişme ve çözünme hasarların olmaması yapısal kararlılığını iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2. Membranların Kalınlık Ölçümleri (Thickness measurements of membranes)

Sembol	Suda Bekletilmeden Önce, µm	Suda Bekletildikten Sonra, µm
SPS-PVA	54.7	54.9
SPS-PVA-5BA	63.2	63.2
SPS-PVA-10BA	58.5	59.1
SPS-PVA-15BA	59.6	59.7
SPS-PVA-20BA	64.5	64.4
SPS-PVA-1BP	78.5	78.7
SPS-PVA-2BP	69.6	69.3
SPS-PVA-5BP	72.3	72.1
SPS-PVA-7BP	59.9	59.6
SPS-PVA-9BP	63.4	63.4

Membranların su tutma kapasiteleri; Membranlarda en önemli proton taşıyıcılar su molekülleri olduğu için membranların belirli bir miktar su tutmaları istenir. Ancak tutulan su nedeniyle membranların şişmesi (swelling) membran içindeki difüzyon direncini artıracak ve membranın mekanik kararlılığını azaltacak için şişme istenmeyen bir özelliktir. Aşırı su tumanın getireceği diğer önemli bir sakınca ise özellikle katot tarafında olmak üzere membrandaki aşırı suyun taşmayı (fouling) artırıcı etkisidir. Bilindiği gibi taşma, oksijen difüzyonuna olumsuz etkisi nedeniyle yakıt pili veriminin düşmesine neden olan önemli faktörlerden birisidir. Sonuç olarak membranın proton taşınmasına olumlu etkisi nedeniyle belli bir miktar su tutması gerekir, ancak tutulan suyun membranda şişmeye neden olmaması ve taşmaya katkıda bulunmayacak oranda olması gerekir. Membran yapısındaki iyileştirmelerle şişme bir yere kadar önlenemediği halde taşmayı önlemek için çalışma şartlarının değiştirilmesi gerekir ki bu da yakıt pilinin veriminin düşmesine neden olabilir. Bu çalışmada sentezi yapılan membranların su tutma kapasiteleri Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri (Water uptake capacity of membranes)

Sembol	Su Tutma Kapasitesi %
SPS-PVA	18,20
SPS-PVA-5BA	18,92
SPS-PVA-10BA	21,50
SPS-PVA-15BA	27,56
SPS-PVA-20BA	30,68
SPS-PVA-1BP	18,66
SPS-PVA-2BP	19,02
SPS-PVA-5BP	19,72
SPS-PVA-7BP	20,15
SPS-PVA-9BP	20,78

Çizelge 3'deki birinci örnek katkısız, ikinci, üçüncü, dördüncü ve beşinci örnekler, sırasıyla %5, 10, 15 ve 20 borik ait katkılı membranları ve geri kalanlar ise sırasıyla %1, 2, 5, 7 ve 9 boron fosfat katkılı örnekleri göstermektedir. Çizelge 3'deki yüzde 5, 10, 15 ve 20 borik asit içeren (sırasıyla 2., 3., 4. ve 5.) örneklerin su tutma kapasitesi değerlerine bakıldığında borik asit katkısı arttıkça su tutma kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Borik asidin hidrofilik özelliğinden dolayı bu durum beklenmektedir. Elde edilen su tutma kapasitesi değerleri Nafion® membranın su tutma kapasitesi değeriyle (%38) [27-29] karşılaştırılabilir seviyeye gelmiştir.

Aynı şekilde Çizelge 3'de boron fosfat katkılı membranları gösteren son beş örneğin su tutma kapasitelerine bakıldığında boron fosfat miktarı arttıkça membranın su tutma kapasitesinin arttığı görülmektedir. Boron fosfat katılmasıyla membranın su tutma kapasitesindeki artış, borik asit katılmasıyla olan artıştan daha fazla olmasına karşın boron fosfat miktarındaki artış ile su tutma kapasitesindeki artış hızı borik asit katkılı membranlardaki kadar yüksek değildir. Boron fosfat ile hazırlanmış membranlardan %9 katkılı membran en yüksek su tutma kapasitesi miktarına ulaşılmıştır. Diğer taraftan membranların boyutları ölçülerek yapılan deneyler sonucunda her iki tür membranda da şişme olmadığı belirlenmiştir.

Membranların iyon değişim kapasiteleri; Membranların yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olmaları istenir. Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen membranların iyon değişim kapasiteleri Çizelge 4'de verilmiştir.

Burada da örneklerin sıralaması Çizelge 3 ile aynıdır. Çizelge 4'deki değerler borik asit katkısı arttıkça membranların iyon değişim kapasitesinin de arttığını göstermektedir. Bu artış borik asitteki aktif grupların yapıya geçtiğini göstermektedir. Elde edilen en yüksek değer 0,66 meq/g'dır ki bu değer Nafion® membranın iyon değişim kapasitesinden (0,9 meq/g) [27-29] biraz düşüktür. İyon değişim kapasitesinin düştüğü görülmektedir. Bu durum yapıya mekanik dayanımı artırmak için katılan PVA'nın membranın asidik karakterini azaltması olarak açıklanabilir.

Çizelge 4. Membranların iyon değişim kapasiteleri (Ion Exchange capacity of membranes)

Sembol	İyon Değişim Kapasitesi (meq/g)
SPS-PVA	0,30
SPS-PVA-5BA	0,31
SPS-PVA-10BA	0,44
SPS-PVA-15BA	0,51
SPS-PVA-20BA	0,66
SPS-PVA-1BP	0,57
SPS-PVA-2BP	0,79
SPS-PVA-5BP	1,12
SPS-PVA-7BP	1,29
SPS-PVA-9BP	1,46

İyon değişim kapasitesi sonuçları incelendiğinde boron fosfat miktarı arttıkça iyon değişim kapasitesinin de arttığı gözlenmektedir. Boron fosfatta bulunan fosfat grubunun özelliğinden dolayı bu beklenen bir durumdur. %9 boron fosfat katkılı membranda yaklaşık 1,46 meq/g iyon değişim kapasitesi değerine ulaşılmıştır ki bu değer Nafion® membranın yaklaşık 1,5 katıdır [27-29].

Empedans analizleri (EIS); Membranda aranılan en önemli özellik membranın iletkenliğidir. Membranların iletkenlikleri Solartron 1260 FRA ve 1296 dielektrik arayüzü kombinasyonu ile farklı sıcaklıklarda 2 proplu teknikle ölçülmüştür. Borik asitli membranların ölçümleri sonucunda belirli bir yüzde sonra borik asit miktarındaki artışla iletkenliğin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca mekanik dayanımı az olan borik asit katkılı membranlarda bazı ölçümler gerçekleştirilememiştir. SPS-PVA-20BA kodlu membrana ait sıcaklık direnç değişimi Şekil 3'te verilmektedir.

Empedans analizleri sonucuna göre veriler en uygun yarım daireye göre uydurulur ve cihazdan membranların bulk direnç değerleri Şekil 4'te görüldüğü gibi belirlenir. Bu değerler, Sheen marka kalınlık ölçer ile bulunan membran kalınlıkları ve aktif elektrot alanı kullanılarak membranların iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Borik asit katkılı membranlara ait iletkenlik değerleri Çizelge 5'de görülmektedir.

Çizelge 5. Borik asit katkılı membranların proton iletkenlikleri (Proton conductivity of boric acid doped membranes)

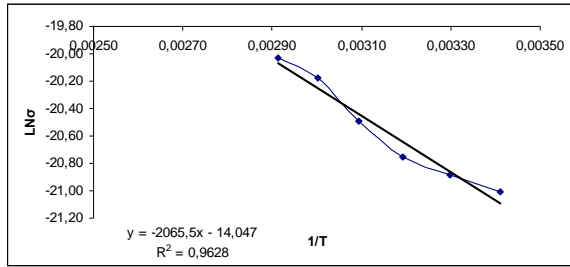
Sıcaklık°C	İletkenlik (S/cm)			
	SPS-PVA	SPS-PVA-5BA	SPS-PVA-10BA	SPS-PVA-20BA
20	8,25E-07	5,05E-10	9,01E-08	7,54E-10
30	1,68E-06	8,37E-09	1,06E-07	8,51E-10
40	9,68E-07	3,62E-09	2,90E-07	9,73E-10
50	-	3,94E-09	-	1,26E-09
60	-	8,38E-09	-	1,73E-09
70	-	1,72E-08	-	1,99E-09
80	-	2,40E-08	-	1,42E-09
Ea (kJ/mol)	-	-	-	17,2

Çizelge 5'deki değerler membranlara borik asidin eklenmesinin katkısız membranlara göre daha fazla direnç değerleri gösterip iletkenlik değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. Bu durum membranın herhangi bir protonlama ve elektrotlama işlemine tabi tutulmadan ham hallerinin ölçülmesi ile açıklanabilir. SPS-PVA-15A kodlu membranda bu analizler aşırı kırılma yüzünden gerçekleştirilememiştir. Sentezlenen membranlarda sadece SPS-PVA-20A kodlu membrandaki iletkenlik ve sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius eşitliğine uyan bir değişim göstermiştir. Buna göre oluşturulan grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a / RT}$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a / RT$$

Eşitliğe göre membranlar için $\ln \sigma$ 'ya karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 5) SPS-PVA-20A kodlu membranın aktivasyon enerjisi hesaplanır.



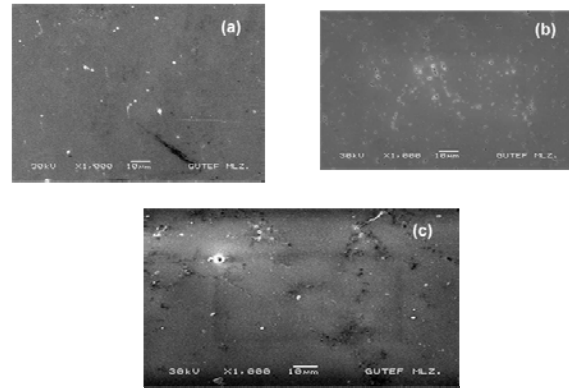
Şekil 5. Borik asit katkılı membranda aktivasyon enerjisinin belirlenmesi (Determination of activation energy of boric acid doped membranes)

Empedans analizleri sonucunda hesaplanan iletkenlik değerleri Çizelge 6'da verilmektedir. Membran iletkenlik değerleri boron fosfat katkısı ve sıcaklıkla artış göstermiştir. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi Arrhenius bağıntısına uygunluk göstermiştir. Eşitlik yardımıyla oluşturulan grafiklerin eğiminden membranların aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Membranların aktivasyon enerjileri katkı miktarıyla çok yüksek değişimler göstermemiştir. Aktivasyon enerjilerinin yüksek olması sıcaklıkla membranların ilet-

kenliğinin hızlı bir şekilde arttığını göstermiştir. İletkenliği ölçümleri her iki membranda da herhangi bir protonlama işlemi yapılmadan belirlenmiştir.

Boron fosfat katkılı membranlardan daha yüksek proton iletkenliği değeri elde edilmiştir. İyon değişim kapasitesi sonuçlarından da görüldüğü gibi fosfat katkısından dolayı bu beklenen bir durumdur. Borik asit katkılı membranlar ve boron fosfat katkılı membranların ölçümleri farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Buna göre membran iletkenlikleri ve sıcaklık arasındaki bağıntı Arrhenius ve VTF [30] eşitliği şeklinde bir aktivasyon modeline uygunluk göstermemiştir.

SEM analizleri; Sem analizleri ile membranların yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Membranın homojen olması oldukça önemlidir. SEM analizleri ile homojenlik özelliği incelenmiştir. Sentezlenen membranlara ait SEM fotoğrafları Şekil 6'da görülmektedir.

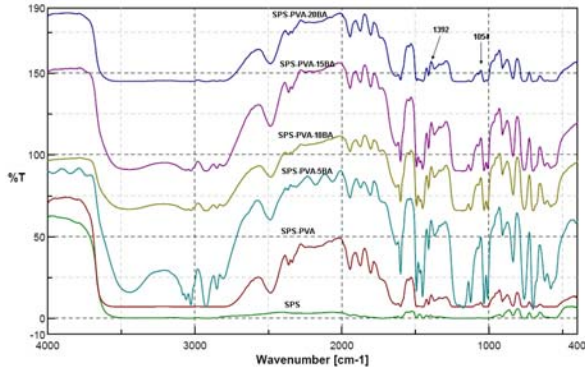


Şekil 6. SPS-PVA (a), SPS-PVA-5BA (b) ve SPS-PVA-5BP kodlu membranlara ait SEM Görüntüleri (SEM photographs of SPS-PVA (a), SPS-PVA-5BA (b) and SPS-PVA-5BP coded membranes)

FT-IR sonuçları; yapılan FT-IR analizleri ile membranın yapısal özellikleri ve katkının yapıya gerçekten bağlanıp bağlanmadığı belirlenir. Katkısız membranların ve farklı katkı miktarlarındaki membranlar FT-IR spektrumları Şekil 7'de görülmektedir. Buna göre sülfonasyon sonucunda oluşması gereken $-SO_3H$ gruplarının varlığı 1050 cm^{-1} dalga

Çizelge 6. Boron fosfat katkılı membranların proton iletkenlikleri (Proton conductivity of boron phosphate doped membranes)

Sıcaklık ^{°C}	İletkenlik (S/cm)				
	SPS-PVA-1BP	SPS-PVA-2BP	SPS-PVA-5BP	SPS-PVA-7BP	SPS-PVA-9BP
20	2,03E-10	1,57E-09	1,27E-08	3,63E-08	6,34E-08
30	1,54E-09	1,85E-08	3,38E-08	7,20E-08	2,52E-07
40	3,23E-09	2,01E-08	2,09E-07	3,97E-07	2,89E-07
50	2,69E-08	2,20E-07	2,27E-07	1,29E-06	2,47E-06
60	3,52E-08	4,38E-07	7,19E-07	4,50E-06	6,12E-06
70	1,29E-07	1,09E-06	3,43E-06	6,60E-06	1,09E-05
80	4,12E-07	4,24E-06	8,08E-06	1,65E-05	4,72E-05
Ea (kJ/mol)	105,3	107,8	91,6	92,1	93,4



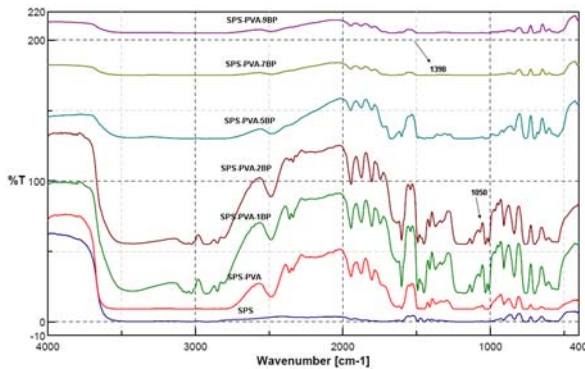
Şekil 7. Borik asit katkıli membranlara ait FT-IR spektrumları (FT-IR spectrum of boric acid doped membranes)

boyundaki pikle anlaşılmaktadır [31]. Yapıya katılan Borik asidin karakteristik pikleri 1392 cm-1 dalga boyunda görülmüştür [32]. Borik asit katkısıyla bu dalga boyundaki pikin şiddetinde beklenildiği gibi azalma olmuştur. Borik asit katkısı arttıkça membrandaki geçirgenlik değeri azalıp pikler daha aşağıda çıkmıştır. FT-IR analizleri sonucunda elde edilen spektrumlardaki yoğunluğun sebebi hem polistirenin hem de polivinil alkolün organik yapılarına ait piklerin görülmesidir.

Borik asit katkıli membranlardan istenilen proton iletkenliği sonuçlarının elde edilememesi ve literatür de yer alan boron fosfatlı çalışmaların yüksek sonuçlar vermesinden dolayı aynı yöntemde katkı malzemesi değiştirilip boron fosfat katkıli membranlar sentezlenmesi yoluna gidilmiştir

Katkısız membranların ve farklı katkı miktarlarındaki membranlar FT-IR spektrumları Şekil 8'de görülmektedir. Buna göre sülfonasyon sonucunda oluşması gereken -SO₃H gruplarının varlığı 1050 cm-1 dalga boyundaki pikle anlaşılmaktadır [31]. Yapıya katılan Boron fosfatın karakteristik pikleri 1398 cm-1 dalga boyunda görülmüştür [32]. Buda yapı katıldığını göstermektedir. Boron fosfat katkısı arttıkça o dalga boyunda ışığı absorplamasından dolayı piklerin şiddetleri beklenildiği şekilde düşmüştür.

Membranların yüksek sıcaklığa dayanıklılığı önemli



Şekil 8. Boron fosfat asit katkıli membranlara ait FT-IR spektrumları (FT-IR spectrum of boron phosphate doped membranes)

dir. Çünkü membranlar yüksek sıcaklığa dayanıklı olursa katalizörde CO zehirlenmesinin önüne geçilmiş olur. Yapılan TGA analizlerine göre membranların sıcaklık dayanımları yaklaşık 250 °C civarındadır. DSC ile de yüksek sıcaklıkta organik bağların parçalandığı görülmüştür.

Sonuç olarak yakıt hücreleri için geliştirilen bu membranlar, ticari ve pahalı olan perflorlu membranlara alternatif olması açısından ümit vermiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma DPT 2003K120470-32 ve BAP 06-2005/31 kodlu projeler tarafından desteklenmiştir.

SEMBOLLER (NOMENCLATURE)

E_a	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol
m_{ıslak}	Nemli Membranın Ağırlığı, g
m_{kuru}	Kuru Membranın Ağırlığı, g
m_{membran}	Membranın Ağırlığı, g
R	Direnç, Ohm
T	Sıcaklık, K
σ	Proton İletkenliği, S/cm

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. İnternert: Schatz Energy Research Center, Humbolt State University "Fuel Cells" and "Fuel Cell FAQs" and "The PEM Fuel Cell Schematic" www.humboldt.edu/ (2007).
2. Sperling, D. And Cannon, J.S., "Strategies for a Hydrogen Transition", The Hydrogen Energy Transition 3rd ed., Elsevier Academic Pres, California, 9-11 (2004).
3. Ar.F. "Yakıt Hücreleri:Tarihsel Gelişimi, Teknolojisi, Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları", **Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni**,Ankara,1-2 (1998)
4. Halim, J., Büchi, F.N., Haas, O., Stamm, M. And Scherer, G.G., "Characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle x-ray scattering", **Electrochimica Acta**, 39 (8-9): 1303-1307 (1994).
5. Cheddie, D. And Munroe, N., "A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell", **International Journal of Hydrogen Energy**, 32 (7): 832-841 (2007).
6. Cheddie, D. And Munroe, N., "Mathematical model of a PEMYH using a PBI membrane", **Energy Conversion and Management**, 47 (11-12): 1490-1504 (2006).
7. Carollo, A., Quartarone, E., Tomasi, C., Mustarelli, P., Belotti, F., Magistris, A., Maestroni, F., Parachini, M., Garlaschelli, L. And Righetti, P.P., "Developments of new proton conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications", **Journal of Power Sources**, 160 (1): 175-180 (2006).

8. Cheddie, D. And Munroe, N., "Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells", **Journal of Power Sources**, 160 (1): 215-223 (2006).
9. Qing, S., Huang, W. And Yan, D., "Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles", **European Polymer Journal**, 41 (7): 1589-1595 (2005).
10. Jang, M.Y. And Yamazaki, Y., "Preparation and characterization of composite membranes composed of zirconium tricarboxybutylphosphonate and polybenzimidazole for intermediate temperature operation", **Journal of Power Sources**, 139 (1-2): 2-8 (2005).
11. Rozière, J., Jones, D.J., Marrony, M., Glipa, X. And Mula, B., "On the doping of sulfonated polybenzimidazole with strong bases", **Solid State Ionics**, 145 (1-4): 61-68 (2001).
12. Asensio, J.A., Borrós, S. And Romero, P.G., "Proton-conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and phosphoric acid prepared by direct acid casting", **Journal of Membrane Science**, 241 (1): 80-93 (2004).
13. Glipa, X., Haddad, M.E., Jones, D.J. And Rozière, J., "Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer", **Solid State Ionics**, 97 (1-4): 323-331 (1997).
14. Lee, J.K. And Keres, J., "Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene thioether)s and their blends with polybenzimidazole for proton exchange membranes", **Journal of Membrane Science**, 294 (1-2): 75-83 (2007).
15. Ainla, A. And Brandell, D., "Nafion®-polybenzimidazole (PBI) composite membranes for DMFC applications", **Solid State Ionics**, 178 (7-10): 581-585 (2007).
16. Wycisk, R., Chisholm, J., Lee, J., Lin, J. And Pintauro, P.N., "Direct methanol fuel cell membranes from Nafion(R)-polybenzimidazole blends", **Journal of Power Sources**, 163 (1): 9-17 (2006).
17. He, R., Li, Q., Bach, A., Jensen, J.O. And Bjerrum, N.J., "Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells", **Journal of Membrane Science**, 277 (1-2): 38-45 (2006).
18. Lin, C.W., Huang, Y.F. And Kanan, A.M., "Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes", **Journal of Power Sources**, 164 (2): 449-456 (2007).
19. DeLuca, N.W. And Elabd, Y.A., "Direct methanol fuel cell performance of Nafion®/poly(vinyl alcohol) blend membranes", **Journal of Power Sources**, 163 (1): 386-391 (2006).
20. Binsu, V.V., Nagarele, R.K., Shahi, V.K. And Ghosh, P.K., "Studies on N-methylene phosphonic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite proton-exchange membrane", **Reactive and Functional Polymers**, 66 (12): 1619-1629 (2006).
21. Wu, C.S., Lin, F.Y., Chen, C.Y. And Chu, P.P., "A polyvinyl alcohol/p-sulfonate phenolic resin composite proton conducting membrane", **Journal of Power Sources**, 160 (2): 1204-1210 (2006).
22. Deluca, N.W. And Elabd, Y.A., "Nafion®/poly(vinyl alcohol) blends: Effect of composition and annealing temperature on transport properties", **Journal of Membrane Science**, 282 (1-2): 217-224 (2006).
23. Son, J.H., Kang, Y.S. And Won, J., "Poly(vinyl alcohol) -based polymer electrolyte membranes containing polyrotaxane", **Journal of Membrane Science**, 281 (1-2): 345-350 (2006).
24. Brijmohan, S.B. And Shaw, M.T., "Proton exchange membranes based on sulfonated crosslinked polystyrene micro particles dispersed in poly(dimethyl siloxane)", **Polymer**, 47 (8): 2856-2864 (2006).
25. Deluca, N.W. And Elabd, Y.A., "Polymer Electrolyte Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell: A Review", **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.**, 44: 2201-2225 (2006).
26. Kumar, B. And Fellner, J.P., "Polymer-ceramic composite protonic conductors", **Journal of Power Sources**, 123: 132-136 (2003).
27. Casciola, M., Alberti, G., Sganappa, G. And Narducci, R., "On the decay of Nafion® proton conductivity at high temperature and relative humidity", **Journal of Power Sources**, 162 (1): 141-145 (2006).
28. Huang, L.N., Chen, L.C., Yu, T.L. And Lin, H.L., "Nafion®/PTFE/silicate composite membranes for direct methanol fuel cells", **Journal of Power Sources**, 161 (2): 1096-1105 (2006).
29. Shao, Z.G., Joghee, P. And Hsing, I.M., "Preparation and characterization of hybrid Nafion®-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells", **Journal of Membrane Science**, 229 (1-2): 43-51 (2004).
30. M.A. Vargas MA, R.A. Vargas, B-E. Mellander, "New proton conducting membranes based on PVAL/H₃PO₂/H₂O", *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4227-4232
31. Büyükyavaş, A., "Synthesis and Characterization of Monoacetylferrocene Added Sulfonated Polystyrene Ionomers", *Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara*, 25-29 (2004).
32. Krishnan, P., Park, J. S. And Kim, C.S., "Preparation of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone)/boron phosphate composite membranes by an in situ sol-gel process", **Journal of Membrane Science**, 279 (1-2): 220-229, (2006).