

**YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANMAK ÜZERE
NANOKOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Alpay ŞAHİN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MART 2013
ANKARA**

Alpay ŞAHİN tarafından hazırlanan “YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANMAK
ÜZERE NANOKOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU”
adlı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İrfan AR
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İnci EROĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, ODTÜ

Prof. Dr. İrfan AR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Haşmet TÜRKOĞLU
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. N. Alper TAPAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Tez Savunma Tarihi:18/02/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini
onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Alpay ŞAHİN

**YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANMAK ÜZERE NANOKOMPOZİT
MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Doktora Tezi)**

Alpay ŞAHİN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart 2013**

ÖZET

Yakıt hücreleri, kullanılan elektrolit malzeme çeşidine göre; alkali yakıt hücreleri, proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PDMYH), doğrudan metanol yakıt hücreleri, fosforik asit yakıt hücreleri, katı oksit yakıt hücreleri ve erimiş karbonat yakıt hücreleri şeklinde sınıflandırılabilirler. PDMYH, sessiz çalışması, saf suyun dışında herhangi bir atık oluşturmaması, maliyetinin yüksek olmaması ve yüksek verimle çalışması ve çalışma koşullarındaki değişikliklere kolay adapte edilebilmesi nedenleriyle en çok ilgi çeken yakıt hücresidir. PDMYH'nin en önemli elemanı membrandır.

Şu an ticari olarak kullanılan PDMYH'de, yaygın olarak Nafyon membran kullanılmaktadır. Nafyon membranın kimyasal ve mekanik özellikleri ile proton iletkenliği değerleri oldukça iyi olmasına rağmen, pahalı olması ve 90 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda suyun buharlaşması nedeniyle proton iletkenliğinin azalmasından dolayı alternatif membran arayışları kaçınılmaz olmuştur.

Bu çalışmada ilk önce membran ana yapısı, sentez yöntemi ve katkı maddeleri belirlenmiş, daha sonra membran sentezi ve karakterizasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve son olarak da yakıt hücresi performans testleri yapılmıştır. Membran ana yapısı için öncelikli olarak 3 farklı polimerin (Polivinil alkol,

Chitosan ve Teflon) bir kombinasyonu öngörölmüş ancak daha sonra yapılan çalışmalar sonucunda ana yapının Polivinil alkol-Formaldehit-Hipofosforöz asit kombinasyonundan oluşturulmasına karar verilmiştir. Membran sentez yöntemi olarak literatürde sıklıkla kullanılan klasik sol-jel yöntemi ve bu çalışma kapsamında geliştirilen asit içinde polimerin çözülmesi yöntemiyle polivinil alkol bazlı ve farklı oranlarda (%5, %10, %15, %20, %25, %30, %40) farklı katkıları (TEOS, LUDOX ve TiO_2) içeren organik-inorganik nanokompozit membranlar sentezlenmiştir. Membran sentezinden sonra FT-IR analizleri, su tutma kapasitesi değerleri, şişme kapasitesi değerleri, iyon değişim kapasitesi değerleri (IEC), TGA-DSC analizleri, fenton testi, damla testi ve elektrokimyasal empedans ölçümleri (EIS) gibi karakterizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon deneylerinden sonra sentezlenen membranların yakıt hücresi performans testleri yapılmış ve performans analizleri incelenmiştir.

Karakterizasyon deneyleri ve performans analizleri sonucunda doktora çalışmasında geliştirilen asit içinde polimerin çözülmesi yöntemi ile sentezlenen membranların klasik sol-jel yöntemi ile sentezlenen membranlara göre daha iyi özelliklere sahip olduğu görölmüştür. Makro boyutta SiO_2 içeren LUDOX katkılı membranlar ve nano boyutta SiO_2 taneleri içeren TEOS katkılı membranlara göre nano boyutta TiO_2 katkılı membranlar daha iyi sonuçlar vermiştir. %15 Titanyum dioksit katkılı membranlardan en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu membran 0,03 S/cm proton iletkenliğine, 1,04 meq/gr iyon değişim kapasitesi değerine ve %45 su tutma kapasitesine sahiptir ve diğer özellikleri ile de ön plana çıkarak yakıt hücresinde kullanılabilirliği açısından umut vermiştir.

Bilim Kodu : 912.1.094
Anahtar Kelimeler : PDMYH, membran sentezi, membran karakterizasyonu, polivinil alkol bazlı membran
Sayfa Adedi : 240
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. İrfan AR

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANO COMPOSITE
MEMBRANE FOR THE FUEL CELLS**

(PhD Thesis)

Alpay ŞAHİN

**GAZİ UNIVERSITY
INSITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

March 2013

ABSTRACT

Fuel cells can be classified according to their electrolyte material as alkaline fuel cells, proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), direct methanol fuel cells, phosphoric acid fuel cells, solid oxide fuel cells and molten carbonate fuel cells. PEMFC is the most attractive type of fuel cell due to its silent running, not having a residue other than pure water, low cost and high efficiency. The most important part of the PEMFC is its membrane.

Currently, Nafion is the most widely used membrane in commercial PEMFC's. Although chemical, mechanical, proton conductivity and similar properties of Nafion are good, it is expensive and its proton conductivity decreases at temperatures higher than 90 °C due to the evaporation of its water content. Therefore, seeking alternative membranes is inevitable.

In this doctoral study, firstly the main structure of the membrane, method of synthesis and additive agents are specified. After that, synthesis and characterization experiments and finally fuel cell performance tests were carried out. Although, initially it is proposed to synthesize membrane by using a combination of three different polymers, namely polyvinyl alcohol, chitosan and Teflon, depending on the results of the subsequent studies it was decided to use polyvinyl alcohol-formaldehyde-hypophosphorous acid combination. Polyvinyl

alcohol based membranes containing different additives (TEOS, LUDOX and TiO_2) in different ratios (5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%) were synthesized by using conventional sol-gel method that used frequently in literature, and modified sol-gel method which is developed in this study. After synthesis of membranes, characterization experiments such as FT-IR analyses, water-holding capacity, swelling, ion exchange capacity (IEC), TGA-DSC analyses, fenton test, hydrophilicity test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed. Afterwards, the fuel cell performance tests of these synthesized membranes were done and the performance analyses were studied.

As a result of characterization experiments and performance tests, it was obviously seen that the properties of membranes synthesized by using modified sol-gel method developed in this study, was better than the membranes synthesized by using conventional sol-gel method. Results obtained by using the membranes containing nano-sized TiO_2 as additive were better than the results obtained by using both nano sized SiO_2 (LUDOX) and macro-sized SiO_2 (TEOS) containing membranes. The best results were obtained with membranes having 15% titanium dioxide. This membrane has a proton conductivity of 0.03 S/cm, ion exchange capacity value of 1.04 meq/g and 45% water holding capacity and with many other properties, it come into prominence making itself promising for the usage in fuel cells.

Science Code : 912.1.094

Key Words : PEMFC, membrane synthesis, membrane characterization,
polyvinyl alcohol based membrane

Page Number: 240

Adviser : Prof.Dr. İrfan AR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. İrfan AR'a ve kıymetli tecrübelerinden yararlandığım Prof. Dr. İnci EROĞLU'ya, Doç. Dr. Alper TAPAN'a ve Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Emek ve özveri ile tez çalışmam sırasında maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve gösterdiği sabır ve anlayış için sevgili eşim Nurgül BADİOĞLU ŞAHİN'e ve biricik oğlum Kayra ŞAHİN'e, ŞAHİN ve BADİOĞLU ailelerine teşekkürlerimi sunarım.

Bu yoğun tempoda bütün emeklerini, güçlerini ve enerjilerini bu bölüme adayan, yeri geldiğinde sosyal yaşantıdan vazgeçen, bütün yükleri paylaştığım birbirinden değerli tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi 06-2008/18, 06-2009/14, 06-2010/08, 06-2010/09, 06-2012/42 ve 06-2012/45 kodlu projeler tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	..xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRELERİ.....	4
2.1. Yakıt Hücresi Nedir?.....	4
2.2. Yakıt Hücresinin Tarihçesi.....	7
2.3. Yakıt Hücresi Çeşitleri	11
2.3.1. Alkalın yakıt hücresi (AFC).....	13
2.3.2. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)	14
2.3.3. Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC).....	15
2.3.4. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC).....	16
2.3.5. Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi (DMFC)	17
2.3.6. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH)	17
2.4. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi	19
2.5. Yakıt Hücrelerindeki Polarizasyonlar	24
2.5.1. Elektrot polarizasyonu (Aşırı Gerilim)	25
2.5.2. Gerilim kayıpları	25

Sayfa

2.5.3. Aktivasyon polarizasyonu	27
2.5.4. Direnç polarizasyonu.....	30
2.5.5. Konsantrasyon polarizasyonu	30
2.6. Yakıt Hücresinin Verimi	30
2.7. Yakıt Hücreleri Nasıl Çalışır?	31
2.8. PDMYH’ni Oluşturan Bileşenler ve Özellikleri	33
2.8.1. Elektrot.....	34
2.8.2. Gaz difüzyon tabakası	35
2.8.3. Katalizör	36
2.8.4. Membran	37
2.9. Yakıt Hücrelerinin Uygulama Alanları	40
3. MEMBRANLAR	42
3.1. Membranlarda Aranılan Özellikler	44
3.1.1. İletkenlik.....	44
3.1.2. Su geçirgenliği.....	44
3.1.3. Kimyasal dayanıklılık	45
3.1.4. Mekanik özellikler.....	45
3.2. Membranlar Üzerinde Yapılan Araştırmalar	47
3.2.1. Perflorosülfonik asit membranlar	48
3.2.2. Yüksek sıcaklık membranları.....	52
3.2.3. Düşük sıcaklık membranları.....	59
4. MATERYAL VE METOT	74
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	74

	Sayfa
4.2. Sentez Yöntemleri	74
4.2.1. Klasik sol-jel yöntemi	75
4.2.2. Asit içinde polimerin çözülmesi yöntemi.....	76
5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	77
5.1. Su Tutma Kapasitesi	77
5.2. Şişme Özelliği.....	77
5.3. İyon Değişim Kapasitesi	78
5.4. Empedans Analizleri	78
5.4.1. 2 Proflu teknik	78
5.4.2. 4 Proflu teknik	79
5.5. FT-IR Analizleri.....	80
5.6. TGA Analizleri	80
5.7. Fenton Testi.....	81
5.8. Damla Testleri.....	81
5.9. Membran elektrot düzeneğinin hazırlanması	82
5.9.1. Sürme Yöntemi	82
5.9.2. Kaplama Yöntemi	82
5.10. Yakıt Hücresi Performans Testleri.....	83
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	85
6.1. Ana Yapının Belirlenmesi.....	85
6.1.1. Su tutma kapasitesi.....	87
6.1.2. Şişme özelliği	88
6.1.3. İyon değiştirme kapasitesi.....	89

Sayfa

6.1.4. Empedans analizleri	90
6.2. Sentez Yöntemi ve Fosfonasyon Derecesinin Belirlenmesi	91
6.2.1. Su tutma kapasitesi.....	92
6.2.2. Şişme özelliği	94
6.2.3. İyon değişim kapasitesi	96
6.2.4. Empedans analizleri	97
6.2.5. FT-IR analizleri	98
6.3. Katkı Maddesinin Belirlenmesi.....	101
6.3.1. Su tutma kapasitesi.....	102
6.3.2. Şişme özelliği	110
6.3.3. İyon değişim kapasitesi	117
6.3.4. Empedans analizleri	118
6.3.5. FT-IR analizleri	133
6.3.6. Fenton testi	136
6.3.7. Damla testi.....	137
6.3.8. TGA analizleri.....	139
6.3.9. Yakıt hücresi performans testleri	140
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	156
KAYNAKLAR	160
EKLER.....	170
EK-1 15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları	171
EK-2 Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları (4 prop. tek.)	182
EK-3 Sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları	205
EK-4 Membranların sentez basamakları	211
EK-5 LUDOX, TEOS ve TiO ₂ katkılı membranların sentez basamakları	219

Sayfa

EK-6 Membran Kalınlık Değerleri	222
EK-7 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri (2 proflu teknik)	223
EK-8 Sentezlenen membranların eşdeğer devre model sonuçları (4 proflu teknik).....	230
EK-9 Polarizasyon eğrilerinin lineerleştirilmesi.....	236
ÖZGEÇMİŞ	238

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri	11
Çizelge 2.2. Yakıt hücreleri çeşitleri arasındaki farklar.....	13
Çizelge 2.3. Standart şartlarda bazı yakıt hücresi tepkimeleri için termodinamik özellikler	21
Çizelge 2.4. Farklı sıcaklık ve basınçlarda teorik hücre potansiyeli.....	24
Çizelge 3.1. PDMYH için hedeflenen membran özellikleri	47
Çizelge 3.2. PDMYH’de beklenen gelişmeler.....	47
Çizelge 6.1. Sentezlenen membranların organik yapıları	86
Çizelge 6.2. Hazırlanan membranlar.....	92
Çizelge 6.3. Su tutma kapasitesi sonuçları.....	93
Çizelge 6.4. Membranların kalınlık ve yüzey alanı değişimi	94
Çizelge 6.5. İyon değişim kapasitesi sonuçları	96
Çizelge 6.6. Empedans analizi sonuçları	97
Çizelge 6.7. Kompozit membran içerikleri.....	102
Çizelge 6.8. Membranların su tutma kapasitesi değerleri	103
Çizelge 6.9. Sentezlenen membranların su tutma kapasitesi değerleri	104
Çizelge 6.10. Membranların yüzey alanı ve kalınlık değişimleri	110
Çizelge 6.11. 60°C, 70°C ve 80°C’de membranların yüzey alanı ve kalınlık değişimleri.....	113
Çizelge 6.12. Membranların iyon değişim kapasitesi	117
Çizelge 6.13. 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları.....	122
Çizelge 6.14. Membranların proton iletkenliği	122

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.15. Membranların sıcaklıkla proton iletkenliklerinin değişimi	124
Çizelge 6.16. 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları (4 prop. tek.)	132
Çizelge 6.17. Membranların proton iletkenliği değerleri (4 Proflu teknik)	132
Çizelge 6.18. Membranların oksidatif kararlılığı.....	136
Çizelge 6.19. Sentezlenen membranlara ait temas açısı değerleri	137
Çizelge 6.20. Sentezlenen membranların TGA analizleri.....	139
Çizelge 6.21. NM, 15T, 20L ve 20Te kodlu membranların açık hücre potansiyelleri	153

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.....	7
Şekil 2.2. Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi...	8
Şekil 2.3. PDMYH'nin çalışma prensibi	18
Şekil 2.4. PDMYH'nin şematik kesit alanı.....	19
Şekil.2.5.Yakıt hücrelerinde ideal ve gerçek voltaj akım grafiği.....	27
Şekil 2.6. Yavaş ve hızlı elektrokimyasal tepkimeler için tafel eğrileri	28
Şekil 2.7. Genelleştirilmiş şematik tek yakıt hücresi	32
Şekil 2.8. PDMYH'ni oluşturan bileşenler	33
Şekil 2.9. İdeal durumdaki karbon destekli katalizör yapısı	36
Şekil 2.10. Polietilen'in yapısı	37
Şekil 2.11. PTFE'nin yapısı	37
Şekil 2.12. Nafyon türü membran malzeme yapısı.....	38
Şekil 3.1. Çalışma kapsamı	73
Şekil 4.1. Klasik soljel metodu ile membran sentezi	75
Şekil 4.2. Asit içinde polimerin çözülmesi ile membran sentezi	76
Şekil 5.1. 4 proplu proton iletkenliği ölçüm sistemi	79
Şekil 5.2. Elektrotlar arası mesafe	80
Şekil 5.3. Temas açısı ve yüzey gerilimi cihazı.....	81
Şekil 5.4. Kaplama yöntemi.....	83
Şekil 5.5. Sıcak presleme	83
Şekil 5.6. Yakıt hücresi test donanım sistemi	84

Şekil	Sayfa
Şekil 6.1. Membranlar ve sentez yöntemleri.....	86
Şekil 6.2. Membranların su tutma kapasitesi değerleri.....	87
Şekil 6.3. Membranların kalınlık değişim değerleri	88
Şekil 6.4. Membranların yüzey alanı değişim değerleri	89
Şekil 6.5. Membranların iyon değişim kapasitesi değerleri.....	90
Şekil 6.6. Membranların proton iletkenlik değerleri.....	91
Şekil 6.7. Su tutma kapasitesinin fosfonasyon derecesi ile değişimi.....	93
Şekil 6.8. Fosfonasyon derecesi ile kalınlık değişimi.....	95
Şekil 6.9. Fosfonasyon derecesi ile yüzey alanı değişimi.....	95
Şekil 6.10. Fosfonasyon derecesi ile iyon değişim kapasitesinin değişimi	97
Şekil 6.11. Fosfonasyon derecesi ile proton iletkenliğinin değişimi	98
Şekil 6.12. FT-IR spektrumları	99
Şekil 6.13. Sentezlenen membranların bileşimleri.....	101
Şekil 6.14. Katkı miktarıyla membranların su tutma kapasitesi değişimi	104
Şekil 6.15. LUDOX katkılı membranların sıcaklık ile su tutma kapasitesi değerlerinin değişimi.....	106
Şekil 6.16. TiO ₂ katkılı membranların sıcaklık ile su tutma kapasitesi değerlerinin değişimi.....	107
Şekil 6.17. TEOS katkılı membranların sıcaklık ile su tutma kapasitesi değerlerinin değişimi.....	108
Şekil 6.18. LUDOX ve TEOS katkılı membranların sıcaklık ile su tutma kapasitesi değerlerinin değişimi.....	109
Şekil 6.19. Katkı miktarıyla membranların kalınlık değişimi.....	111
Şekil 6.20. Katkı miktarıyla membranların yüzey alanı değişimi.....	112
Şekil 6.21 LUDOX katkılı membranların sıcaklık ile kalınlık değişimi	114

Şekil	Sayfa
Şekil 6.22. LUDOX katkılı membranların sıcaklık ile yüzey alanı değişimi	114
Şekil 6.23. TEOS katkılı membranların sıcaklık ile kalınlık değişimi	115
Şekil 6.24. TEOS katkılı membranların sıcaklık ile yüzey alanı değişimi	116
Şekil 6.25. TiO_2 katkılı membranların sıcaklık ile kalınlık değişimi.....	116
Şekil 6.26. TiO_2 katkılı membranların sıcaklık ile yüzey alanı değişimi	117
Şekil 6.27. Katkı miktarıyla membranların iyon değişim kapasitesinin değişimi ...	118
Şekil 6.28. 15T kodlu membrana ait cole-cole diyagramı	119
Şekil 6.29. 15T kodlu membrana ait bode diyagramı	120
Şekil 6.30. 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli (2 proflu teknik)	121
Şekil 6.31. 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli (Bode diyagramı)	121
Şekil 6.32. Katkı miktarıyla membranların proton iletkenliğinin değişimi	123
Şekil 6.33. LUDOX katkılı membranların sıcaklık ile proton iletkenliklerinin değişimi	125
Şekil 6.34. TEOS katkılı membranların sıcaklık ile proton iletkenliklerinin değişimi.....	126
Şekil 6.35. 15T kodlu membranın sıcaklıkla direnç değişimi.....	127
Şekil 6.36. 15T kodlu membrana ait farklı sıcaklıklardaki bode diyagramı.....	127
Şekil 6.37. TiO_2 katkılı membranların sıcaklık ile proton iletkenliklerinin değişimi.....	128
Şekil 6.38. TiO_2 katkılı membranlara ait cole cole diyagramı.....	129
Şekil 6.39. TiO_2 katkılı membranlara ait bode diyagramı	129
Şekil 6.40. 15T kodlu membrana ait cole cole diyagramı	130
Şekil 6.41. 15T kodlu membrana ait bode diyagramı	130
Şekil 6.42. 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modeli (4 proflu teknik).....	131

Şekil	Sayfa
Şekil 6.43. 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modeli.....	131
Şekil 6.44. Membranların proton iletkenlik değerleri (4 proplu teknik).....	133
Şekil 6.45. TiO_2 katkılı membranlara ait FT-IR spekturumu	134
Şekil 6.46. TEOS katkılı membranlara ait FT-IR spekturumu	135
Şekil 6.47. LUDOX katkılı membranlara ait FT-IR spekturumu	135
Şekil 6.48. Aldehitli ve aldehitsiz numunelere ait temas açısı değerleri	138
Şekil 6.49. NM ticari membranın potansiyel-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu akım yoğunluğu değişimi.....	141
Şekil 6.50. Ticari nafyon membranın ve NM kodlu membranın potansiyel-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi.....	142
Şekil 6.51. NM Ticari, NM, 5T, 10T ve 15T kodlu membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)	143
Şekil 6.52. NM Ticari, NM, 5T, 10T ve 15T kodlu membranların güç yoğunluğu- akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)	143
Şekil 6.53. Membran elektrot düzeneklerinin şartlandırma süreci	144
Şekil 6.54. TiO_2 katkılı membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)	145
Şekil 6.55. TiO_2 katkılı membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)	145
Şekil 6.56. TiO_2 katkılı membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi (sürme yöntemi)	146
Şekil 6.57. TiO_2 katkılı membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi (sürme yöntemi)	147
Şekil 6.58. 15T kodlu membranın farklı nemliliklerde potansiyel-akım yoğunluğu değişimi	148
Şekil 6.59. 15T kodlu membranın farklı nemliliklerde güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi.....	148

Şekil	Sayfa
Şekil 6.60. TEOS katkılı membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi	149
Şekil 6.61. TEOS katkılı membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi	149
Şekil 6.62. LUDOX katkılı membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi ...	150
Şekil 6.63. LUDOX katkılı membranların güçyoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi.....	150
Şekil 6.64. NM Ticari, NM, 20L, 15T ve 20Te kodlu membranların potansiyel- akım yoğunluğu değişimi.....	151
Şekil 6.65. NM Ticari, NM, 20L, 15T ve 20Te kodlu membranların güç yoğunluğu- akım yoğunluğu değişimi.....	152
Şekil 6.66. NM Ticari membranın gerçek açık devre potansiyelinin gösterimi	153
Şekil 6.67. NM Ticari membranın gerçek açık devre potansiyelinin gösterimi	154
Şekil 6.68. 20L, 15T ve 20Te kodlu membranların akım yoğunluğunun zamanla değişimi (T=80 °C, V=0,6 V).....	155

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
a	Aktivite
A	Elektrot Yüzey Alanı, cm ²
A	Aşırı gerilim, V
E	Hücrenin elektromotif kuvveti, W
E⁰	Standart elektromotif kuvvet, W
E₀	Gerilim, Volt
E_a	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol
E_{T,P}	Tersinir Hücre Potansiyeli
F	Faraday, kulomb/elektron.mol
i₀	Değişim Akım Yoğunluğu
m_{ıslak}	Nemli Membranın Ağırlığı, g
m_{kuru}	Kuru Membranın Ağırlığı, g
m_{membran}	Membranın Ağırlığı, g
n	Mol Sayısı, mol
N	Avogadro sayısı
N_{HCl}	Hidroklorik Asidin Normalitesi, N
N_{NaOH}	Sodyum Hidroksitin Normalitesi, N
P	Basınç, Pascal
Q	Isı, kJ
R	Direnç, Ohm
T	Sıcaklık, K
V	Potansiyel, Volt
V_i	Hacim
W	İş, kJ

Simgeler**Açıklama** t_{membran} Membranın Kalınlığı, μm V_{HCl}

Hidroklorik Asidin Hacmi, mL

 V_{NaOH}

Sodyum Hidroksitin Hacmi, mL

 ΔG

Gibbs Serbest Enerjisi, kJ/mol

 ΔH

Entalpi , kJ/mol

 ΔS

Entropi, kJ/mol

 σ

Proton İletkenliği, S/cm

 σ_{ohm}

Direnç Kaybı, coulomb

 α

Yük transfer katsayısı

 μ

Kimyasal Potansiyel

 η

Verim

Kısaltmalar**Açıklama****AFC**

Alkalin Yakıt Hücreleri

APTES

3,Aminopropil-trietoksilan

CSA

Klorosülfonik Asit

DMFC

Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Hücreleri

DVB

Divinil Benzen

EDS

Enerji Dağılım X-ray Spektroskopisi

EIS

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

FT-IR

Fourier Transform Infrared Spektroskopi

GA

Glutaraldehit

HES

Hidrojen Ev Enerji İstasyonu

HHV

Üst Isıl Değer

HSS

Gözenekli Silika Küreleri

IEC

İyon Değiştirme Kapasitesi

LHV

Alt Isıl Değer

LPG

Sıvılaştırılmış Petrol Yakıt

MCFC

Ergimiş Karbonat Yakıt Hücreleri

Kısaltmalar**Açıklama**

MEA	Membran Elektrot Düzeneği
MMT	Montmorillonit
MOR	Mordenit
MPTMS	3-Merkaptopropil-trimetoksilan
NASA	Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
PAAM	Poliakrilamid
PAEK	Poliarileneterketon
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Hücreleri
PBI	Polibenzimidazol
PDM	Proton Değişim Membran
PDMYH	Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
PECVD	Plazmayla Güçlendirilmiş Kimyasal Buharlaştırma Gönderimi
PEK	Polieter Eter Keton
PEEK	Polieter Eter Eter Keton
PES	Polieter Sülfon
PFSA	Perfloro Sülfonik Asit
PNS	PTFE/Nafyon/Silikat
PPSU	Polifenil Sülfon
PPQQ	Polifenilkinoksalin
PR	Polyroaxone
PSD	Gözenek Dağılım Ölçümleri
PTFE	Politetrafloroetilen (Teflon)
PWA	Tungstofosforik Asit
PVA	Polivinil Alkol
PVAs	Polivinil Asetat
PVDF	Poli(vinylidene fluoride)
PZN	Platin/Zeolit/Nafyon
SDDS	Sülfolanmış Difenil Dimetoksilan
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi

Kısaltmalar**Açıklama****SOFC**

Katı Oksit Yakıt Hücreleri

SPFS

Sülfolanmış fluorenyl

SPPEsk

Sülfolanmış Poli(phthalazinon eter sülfonketon)

SPS

Sülfolanmış Polistiren

SSA

Sülfosüksinik Asit

TEM

Taşınımli Elektron Mikroskopisi

TEOS

Tetraetilortosilikat

TGA

Termal Gravimetrik Analiz

WE-NET

World Energy Network

XRD

X ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüz toplumunda yakıt hücreleri yüksek verimleri ve düşük emisyonları nedeniyle büyük bir ilgi görmektedirler [1, 2]. Çeşitli yakıt hücreleri arasında proton değiştirici membran yakıt hücresi (PDMYH) yüksek başlangıç hızı (fast startup), sistemdeki değişikliklere hızlı tepki verebilmesi ve hareketsiz, akışkan olmayan elektroliti ve plastik yapısı nedeniyle şoklara ve vibrasyona dayanıklılığı nedeniyle özellikle taşımacılık alanında en umut vaat edici yakıt hücresi olarak görülmektedir [3]. Bu tip yakıt hücresi aynı zamanda taşınabilir elektronik cihazlar için de büyük bir gelecek vaat etmektedir.

Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların başında polimerik membranların geliştirilmesi ile ilgili olan çalışmalar yer almaktadır. Membranın görevi anot ile katot arasında bir gaz bariyeri oluşturmak ve anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlamaktır. Bu esnada hidrojen atomundan ayrılan elektronlar ise dış devreden geçerek belirli bir elektrik akımını sağlayarak devreyi tamamlarlar. Proton değiştiren membran yakıt hücrelerinde günümüzde elektrolit olarak genellikle perflorosulfonik asit polimer membranlar kullanılır. Örneğin; Nafyon® da karbonlara bağlı olan hidrojenin yerini, hidrojenden daha elektronegatif olan flor atomları almıştır. Böylece pozitif yüklü hidrojen iyonlarının iletimiyle görevli membranın iyon iletme kapasitesi artmış olur.

Perflorosulfonik asit membranların en önemli dezavantajı, yüksek sıcaklıklarda (> 80 °C) suyun buharlaşması nedeniyle proton iletkenliğinin azalması ve bu nedenle hücre verimini olumsuz etkilemesidir. Diğer önemli dezavantajları ise yüksek sıcaklıklarda, hücre çalışma şartlarında membranın mekanik dayanıklılığının azalması nedeniyle hücre servis ömrünün azalmasıdır [1]. Diğer taraftan PDMYH’de kullanılan platin katalizörün yakıt içerisinde bulunan CO tarafından zehirlenmemesi için çalışma sıcaklığının 120 °C’den daha yüksek olması gerekir. Örnek olarak platin katalizör 80 °C’ da $10-20$ ppm CO adsorpsiyonunu tolere edebilirken, tolerans değerleri 130 °C’da 1000 ppm’e ve 200 °C’da $30\ 000$ ppm’e yükselmektedir [4]. Yüksek sıcaklıklarda performansını yitirmeyen bir membran PDMYH için hidrojen dışında

alternatif yakıtların da kullanılabilir olmasına olanak vereceğinden, yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesi yönünde önemli bir katkı sağlayacaktır. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın diğer avantajları ise elektrot kinetiğinin hızlanması ve bu sayede platin dışında katalizörlerin de kullanımına olanak sağlanarak yakıt hücresi maliyetinin azaltılması [5, 6], artan sıcaklıkla iyonik mobilitesiyle birlikte proton iletkenliğinin artması sonucu hücre performansının artmasıdır. Bütün bu nedenler göz önünde bulundurularak önerilen çalışmada yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve mekanik kararlılığını yitirmeyen, iyonik iletkenliği yüksek, çevre dostu, ekonomik bir membran sentezlenmeye çalışılacaktır.

PDMYH'sinde elektrolit, mümkün olduğunca gözeneksiz olmalıdır, aksi takdirde hücrede anot ile katot arasında gaz geçişi olur ki bu istenmeyen bir durumdur. Madde iletimi sadece anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının iletimi şeklinde olmaktadır. İyon değişiminin gerçekleştiği bu mekanizmada yer değiştiren iyonlar, elektrolit bünyesinde $-\text{SO}_3-\text{H}^+$ grubundaki H^+ ve sisteme verilen hidrojen gazının iyonlaşmasıyla oluşan H^+ arasındadır. Bu şekilde benzer iyonların yer değiştirmesi için ortamda bir katalizör bulunmalıdır. Bu görev elektrot da bulunan platin tarafından sağlanır.

Membran elektrot düzeneği (MEA) üretimi için pek çok yöntem vardır ve bu yöntemlerde katalizör çözeltisi, fırça ile, püskürtme yöntemi kullanılarak veya emdirme yöntemi ile elektrot gaz difüzyon tabakası üzerine yüklenir. Daha sonra sıcak presleme yöntemi ile membran ile birleştirilerek MEA oluşturulur. Burada dikkat edilmesi gereken noktalar; homojen bir katalizör tabakası elde edilmesi, elektrokimyasal reaksiyon için katalizörün difüzyon tabakası içerisinde iyi bir dağılıma sahip olması, membran ile katalizör arasında iyi bir temas sağlanmasıdır.

MEA üretimindeki önemli noktalar ise elektrodun yapıya uygunluğu ve proton iletimi için uygun faz oluşturulması açısından elektrotta kullanılacak bağlayıcının seçimi ve sıcak presleme sıcaklığının belirlenmesidir. Özellikle presleme sıcaklığı MEA tabakalarının mikro yapısı ve dolayısıyla hücre performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğundan çok dikkatli seçilmelidir.

Doktora çalışmasında, polivinil alkol (PVA), chitosan ve teflonun ikili kombinasyonlarından ve PVA, formaldehit'den oluşturulacak membranların özelliklerine göre ana yapıya karar verilip daha sonra ana yapı fosfolanıp, inorganik destek katılarak; yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılığa sahip, ucuz nanokompozit membran sentezi amaçlanmıştır. Membran sentezi gerçekleştirildikten sonra membran elektrot düzenekleri (MEA) hazırlanıp yakıt hücresi performans testleri gerçekleştirilmiştir.

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli teknolojilerden biridir. Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik enerjisine dönüştürülür.

2.1. Yakıt Hücresi Nedir?

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi yüksek verimle elektrik ve ısıya çeviren araçlardır. Yapısı basitçe incelenirse anot ve katotla iki tarafı temas halinde olan bir elektrolit katmanından oluştuğu görülür [7].

Sıradan bir yakıt hücresinde gaz halindeki yakıtlar negatif elektrot olan anoda sürekli olarak gönderilir, bu sırada oksidant (havanın oksijeni) pozitif elektrot olan katoda gönderilir. Elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyonlar olur ve bu reaksiyonlar sonucunda elektrik akımı oluşur [7].

Yakıt hücrelerinin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Verimlilik: Yakıt hücreleri, piston ya da türbin bazlı içten yanmalı motorlara göre genellikle daha yüksek verime sahiptir. Bu cihazların bir başka avantajı ufak sistemlerin en az büyük olanlar kadar verimli çalışabilmesidir. Birleştirilmiş ısı ve güç üretim sistemlerinin ihtiyaç duyduğu küçük çaplı güç üretim sistemleri için bu özellik oldukça önemlidir.
- Basitlik: Yakıt hücrelerinin temelleri oldukça basittir. Hareket eden parçaları yoktur, olsa bile çok azdır. Bu durum da oldukça güvenilebilir ve uzun ömürlü sistemler olmalarını sağlar.
- Düşük salınım: Ana yakıt hücresi reaksiyonunun, yakıt hidrojen olarak kullanıldığındaki yan ürünü saf sudur. Buna sıfır salınım da denilebilir. Taşıma

araçlarının yaydığı kirliliğin azaltılması ihtiyacı nedeniyle bu durum, kirliliği büyük ölçüde azaltacaktır. Fakat yakıt olarak gereksinim duyulan hidrojenin üretiminde çoğunlukla karbon dioksit yayılımı olacağı da göz önünde bulundurulmalıdır.

- Sessizlik: Yakıt hücreleri ek olarak yakıt işleme ekipmanı kullanıldığında bile oldukça sessizdir [8].
- Bir çok yakıt kaynağı temin edilebilir durumdadır [7].
- Yakıt hücreleri bataryalarla karşılaştırıldıklarında hemen hemen anında yeniden şarj olabilme olanağı sağlarlar. Bataryaların zaman zaman şarj edilmesi gerekirken, yakıt hücreleri yakıt verildiği sürece enerji üretmeye devam ederler.

Dezavantajlar ise şu şekildedir:

- Saf hidrojenin taşınımı ve depolanmasının getirdiği maliyet sorunları
- Saf yakıt kullanılmadığında, yakıtın saflaştırılmasının göz önünde bulundurulma zorunluluğu
- Hidrojen haricinde yakıt kullanıldığında katalizör ve elektrolit bozulması nedeniyle yaşanan performans düşüşü

Yakıt hücrelerinde dışarıdan sağlanan yakıt (anot tarafı) ve oksitleyici (katot tarafı) ile elektrik üretilir. Yakıt ve oksitleyici bir elektrolit ortamı içerisinde reaksiyona girerler. Genellikle, reaksiyona girecek olanlar hücreye giriş yaparlarken, reaksiyon ürünleri hücreyi terk eder, elektrolit ise hücrede kalır. Yakıt hücreleri, gerekli akış sağlandığı sürece sonsuza dek çalışabilirler.

Yakıt hücrelerinde, reaksiyona girecek olan maddeler sürekli olarak tüketilmesine karşın, pillerde kapalı bir sistem içinde elektrik enerjisi kimyasal olarak depo edilmiş haldedir. Ayrıca, pildeki elektrotlar reaksiyona girmelerine ve pil dolup boşaldıkça değişmelerine karşın, yakıt hücrelerinin elektrotları katalitik olup nispeten kararlıdır.

Yakıt hücresinin çalışma prensibi katalizör temeline dayanır; reaksiyona giren yakıt elektron ve protonlarına ayrılır, elektronlar bir elektronik devre üzerinden akmaya zorlanır ve böylece elektrik akımı üretilmiş olunur [9].

Yakıt hücrelerinde çok çeşitli malzemeler kullanılır. Elektrot-bipolar plakalar genellikle metal (nikel veya karbon nano tüpler) olup daha yüksek verim elde edilebilmesi için platin, nano demir tozu veya paladyum gibi bir katalizörle kaplanmıştır. Karbon kâğıt bunları seramik veya suni membrandan yapılmış elektrolitten ayırır [10].

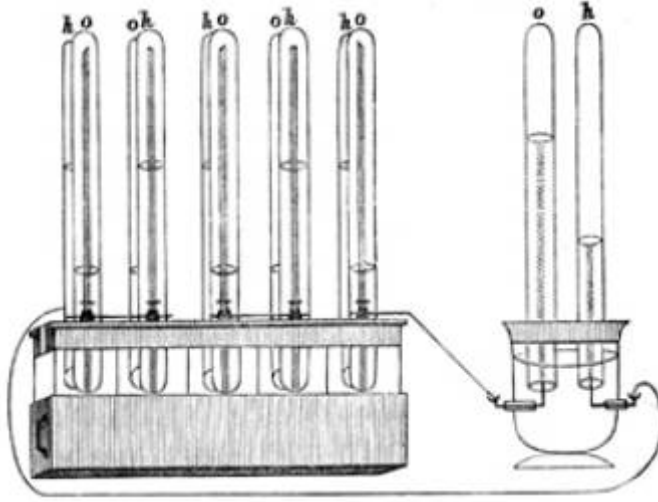
Yakıt hücreleri, konvansiyonel güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir.

- Çevresel kirlilik oranı düşüktür.
- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Farklı yakıtlarla çalışabilir. (Doğal gaz, LPG, Nafta vb.)
- Egzoz ısısı yeniden kazanılabilir.
- Modüler yapıdadır.
- Montaj süresi kısadır.
- Çok yüksek miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) gerektirmez.
- Güvenilir bir sistemdir.
- İşletim özellikleri uygulamada kolaylıklar sağlar.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.
- Katı atık ve gürültü problemi yoktur.

İstenen miktarda enerji eldesi için, yakıt hücreleri seri veya paralel devreler halinde bağlanabilir. Seri devreler daha yüksek voltaj, paralel devreler daha yüksek akım çekilmesine olanak verir. Bu tür yapılar "yakıt hücresi yığını" olarak adlandırılır. Ayrıca, her hücreden daha güçlü akım çekebilmek için hücre yüzey alanı da arttırılabilir.

2.2. Yakıt Hücresinin Tarihçesi

Yakıt hücreleri ilk defa 19. Yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt hücreleri Apollo uzay programı için 1960’larda yapılmıştır, günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir. 1839 yılında Sir William Grove seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrotdan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır [7]. 1839 yılında Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi Şekil 2.1’de görülmektedir.

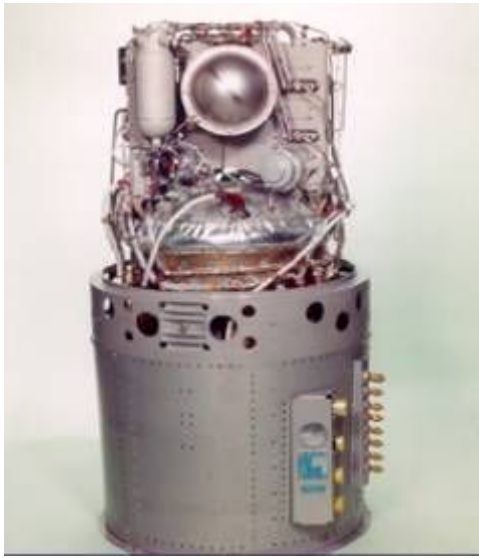


Şekil 2.1. 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi [9].

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889’da Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından Grove’un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1,5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. 1894’de Wilhewm Oswalt kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932’de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresinin geliştirmiştir. 1952’de Bacon ve ark., 5 kW’lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir

yakıt hücresiyle çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur [9].

Bugüne kadar, yakıt hücrelerini çeşitli yönleriyle inceleyen 200'den fazla araştırma NASA tarafından desteklenmiştir. Bugün, Apollo ve Space Shuttle görevlerinde güvenli olarak elektrik (ve su) sağlamış olmaları nedeniyle, yakıt hücreleri uzaydaki rollerini ispatlamış bulunmaktadır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır (Bknz: Şekil 2.2). 1970'li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970'li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur [9].



Şekil 2.2. Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi [9].

ABD Başkanı G.W. Bush 28 Ocak 2003 tarihinde yaptığı bir konuşmada hidrojen enerjisini hürriyet yakıtı olarak tanımlamış ve bu alandaki çalışmalara destek amacıyla 1,7 milyar dolarlık bir kaynak ayırdığını söylemiştir. ONSI Corp. adında

bir Amerikan firması 200 kW enerji sağlayan fosforik asit tipi (PC25) yakıt hücresinin pazarlamasını yapmaktadır [9].

Japonya'da WE-NET (World Energy Network) projesi ile Tokyo metropolitan bölgesinde hidrojen kullanımı ile oluşacak azot oksit emisyonundaki azalma potansiyeli araştırılmaktadır. WE-NET Programı Japonya'nın Uluslar Arası Ticaret ve Endüstri Bakanlığınca desteklenmektedir. Bu programda Japonya hidrojen enerji sistemini geliştirmek üzere 2020 yılına kadar 4 milyar \$'lık bir bütçe ayırmıştır. Gelecekte de Pasifik denizinin ekvator bölgesinde yapay bir adada solar radyasyon kullanarak deniz suyundan elektrolizle hidrojen üretmeyi planlamaktadırlar [9].

Halen Japonya'da Tokyo Electric Company tarafından kurulan 11 MW'lık elektrik santrali Rokko Adası'nın elektrik ve ısı ihtiyacını karşılamakla birlikte, kapasiteleri 50 ile 500 MW arasında değişen yüzlerce yakıt pilli tesis bulunmaktadır. Sadece Tokyo'da şehrin elektrik ihtiyacının 40000 kW'lık bölümü hidrojen enerji sistemlerinden sağlanmaktadır [9].

Japonya'da Tokyo Electric Company'nin yanısıra Sanyo, Hitachi, Toshiba, Kawasaki, Fuji Electric, Kansai Electric, Amerika'da, Westinghouse, Institute of Gas Technology (IGT), Unocal, San Diego Gas and Electric, Avustralya'da Ceramic Fuell Cell Ltd, Avrupa'da Siemens KWU, Dornier System, Sulter Innotec, dünyada yakıt hücreli sistemleri kullanan ve gelişimi için çalışmalar yapan şirketlerden bazılarıdır.

Siemens Kaliforniya'da 200 konutun elektrik ve ısı ihtiyacını karşılamak üzere 250kW'lık gaz türbinli, yakıt hücreli bir kojenerasyon sistemi kurmuştur.

Avrupa merkezli Alstom, Asya merkezli Japon Ebara firmaları ile ortak çalışan Kanada'nın Ballard firması PDMYH tipi yakıt hücresi kullanan, 250 kW elektrik, 230 kW ısısal güce sahip jeneratörleri satışa sunmuştur [9].

Honda araştırma ve geliştirme bölümü doğal gazdan yakıt pilli araçlar için hidrojen üreten, elde edilen elektriğin ve sıcak suyun yine üretildiği evde kullanımını sağlayan “Hidrojen Ev Enerji İstasyonu” (HES) adlı proje başlatmıştır. Proje çerçevesinde California’da deneysel amaçlı kurulan evde hidrojen üretimi, depolanması ve yakıt olarak kullanılması çalışmalar gerçekleştirilecektir.

Almanya’da Münih havaalanında çalışan otomobil ve otobüslerin hidrojen enerjisi kullanması yönündeki projenin yanısıra Neurenburg yakınlarında mini bir hidrojen enerji sisteminin kurulduğu bir program yürütülmektedir. Solar-Wasserstoff-Bayern burada güneş hidrojen tesisi, depolama sistemi ve hidrojen kullanma sistemleri kurmuştur. Almanya ayrıca Suudi Arabistan ile ortak yürüttüğü Hysolar programı ile Suudi Arabistan’ın Riyad yakınında güneş hidrojen üretim tesisi kurmayı planlanmaktadır. Suudi Arabistan hidrojeni ihraç edecektir.

Ulaşım sektöründe, yakıt hücresi ile çalışan araçların geliştirilmesi, petrol tüketimini azaltacağı gibi, araçlardan kaynaklanan hava kirliliğini de minimum düzeye indirecektir. Yakıt pilli otobüs üretimini gerçekleştiren Kanada’nın Ballard Şirketinin yanısıra, General Motors, Ford, Chrysler, Toyota, Honda, BMW, Renault yakıt pilleri ile çalışan otomobilleri ticari anlamda üretmek çabasıındadırlar [9].

Hidrojen enerjisi son yıllarda daha çok taşınabilir cihazlarda yakıt olarak kullanılmak üzere tasarlanmaya başlanmıştır. İlk olarak laptoplar için tasarlanan yakıt hücreleri günümüzde cep telefonlarının da yakıt ihtiyacını karşılayacak kadar minimize edilmiş durumdadır. Minyatür yakıt pilleri henüz prototip aşamasında olup birkaç yıl içerisinde satışa çıkmaları beklenmektedir. Günümüz nikel-kadmiyum pilleriyle en fazla 4-5 gün dayanan cep telefonu yakıt pilleri teknolojisinin piyasaya çıkmasıyla beraber 1 ay şarj edilmeden kullanılabilecek hale gelecektir. Ayrıca şu anda ortalama 3-4 saatlik batarya süreleri ile kullanılabilen laptoplar da 2-3 gün kesintisiz olarak hizmet sunabilecek duruma gelecektir. Cep telefonu ve laptoplar için düşünülen yakıt hücresi tipleri metanol yakıt pilleri ile tasarlanmaktadır [11].

2.3. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Genel olarak yakıt hücreleri kullanılan elektrolit cinsin göre 5 çeşide ayrılrsa da son yıllardaki yoğun çalışmalar ile birçok yakıt hücresi çeşidi ortaya çıkmıştır. Çizelge 2.1’de yakıt hücresi çeşitleri görülmektedir. PDMYH’leri; çalışma koşulları, uygulanabilirliği, yüksek verimi gibi özellikleri nedeniyle en çok üzerinde durulan yakıt hücresi çeşididir.

Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri

Yakıt hücresi adı	Elektrolit	Elektriksel güç (W)	Çalışma sıcaklığı (°C)	Elektrik verimi	Durum
Metal hidrür yakıt hücresi	Sulu alkali çözelti (örn. KOH)	?	> -20	?	Ticari + Araştırma
Elektro-galvanik yakıt hücresi	Sulu alkali çözelti (örn. KOH)	?	< 40	?	Ticari + Araştırma
Formik asit yakıt hücresi	Polimer membran (iyonomer)	50 W a kadar	< 40	?	Ticari + Araştırma
Çinko-hava hücresi	Sulu alkali çözelti (örn. KOH)	?	< 40	?	Seri üretim
Biyolojik yakıt hücresi	Polimer membran veya hümitik asit	?	< 40	?	Araştırma
Yukarı akımlı biyolojik yakıt hücresi		?	< 40	?	Araştırma
Tersinir yakıt hücresi	Polimer membran (iyonomer)	?	< 50	?	Ticari + Araştırma
Doğrudan borhidrür yakıt hücresi	Sulu alkali çözelti (örn. KOH)	?	70	?	Ticari
Alkali yakıt hücresi	Sulu alkali çözelti (örn. KOH)	10 kW ile 100 kW	< 80	Hücre: %60–70 Sistem: %62	Ticari + Araştırma
Doğrudan metanol yakıt hücresi	Polimer membran (iyonomer)	100 kW ile 1 mW	90–120	Hücre: %20–30 System: %10–20	Ticari + Araştırma
Geliştirilmiş metanol yakıt hücresi	Polimer membran (iyonomer)	5 W ile 100 kW	(Reformer)250–300 (PBI)125–200	Hücre: %50–60 Sistem: %25–40	Ticari + Araştırma
Doğrudan etanol yakıt hücresi	Polimer membran (iyonomer)	140 mW/cm ²	> 25 ? 90–120	?	Araştırma

Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri (Devam)

Yakıt hücresi adı	Elektrolit	Elektriksel güç (W)	Çalışma sıcaklığı (°C)	Elektrik verimi	Durum
Tüplü katı oksit yakıt hücresi			600-650		Araştırma
Proton seramik yakıt hücresi	H ⁺ -iletken seramik oksit	?	700	?	Araştırma
Doğrudan karbon yakıt hücresi	Pek çok farklı elektrolit	?	700-850	Hücre: %80 Sistem: %70	Ticari + Araştırma
Katı oksit yakıt hücresi	O ₂ --iletken seramik oksit (örn. zirkonyum dioksit, ZrO ₂)	< 100 MW	700–1000	Hücre: %60–65 Sistem: %55–60	Ticari + Araştırma
Formik asit yakıt hücresi	Polimer membran (iyonomer)	?	90–120	?	Araştırma
Proton değişim membranlı yakıt hücresi	Polimer membran (iyonomer) (örn. Nafyon® veya Polibenzimidazol fiber)	100 W ile 500 kW	(Nafyon) 70–120 (PBI) 125–220	Hücre: %50–70 Sistem: %30–50	Ticari + Araştırma
Fosforik asit yakıt hücresi	Ergimiş fosforik asit (H ₃ PO ₄)	< 10 MW	150-200	Hücre: %55 Sistem: %40	Ticari + Araştırma
Ergimiş karbonat yakıt hücresi	Ergimiş alkali karbonat (örn. sodyum bikarbonat NaHCO ₃)	100 MW	600-650	Hücre: %55 Sistem: %47	Ticari + Araştırma

Yakıt hücrelerini sınıflandırmada kullanılan en yaygın sınıflandırma türü, kullanılan elektrolite göredir. Bu sınıflandırmaya göre yakıt hücreleri şu şekilde sıralanabilir:[7]

- Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH)
- Alkalın yakıt hücresi (AFC)
- Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC)
- Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)
- Erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC)
- Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC)

Yakıt hücreleri arasındaki farklar Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Yakıt hücreleri çeşitleri arasındaki farklar [12]

	PDMYH	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	Hidratlanmış Polimerik İyon Değişim Membranları	Asbest İçerisinde Yer Alan Hareket Edebilen veya Etmeyen Potasyum Hidroksit	SiC içerisinde sabit sıvı Fosforik Asit	LiA10 ₂ içerisinde sabit sıvı erimiş karbonat	Perovskitler (Seramikler)
Elektrot	Karbon	Geçiş Metalleri	Karbon	Nikel veya Nikel Oksit	Perovskit
Katalizör	Platinyum	Platinyum	Platinyum	Elektrot malzemesi	Elektrot malzemesi
Ara Temas	Karbon veya Metal	Metal	Grafit	Paslanmaz Çelik veya Nikel	Nikel, seramik veya çelik
Çalışma Sıcaklığı	40 - 80°C	65°C - 220°C	205 °C	650 °C	600 - 1000 °C
Yük Taşıyıcı	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻	O ⁻
CO'nin hidrojene dış shift dönüşümü	Evet, kalıntı CO'ı saflaştırma ek işlemi	Evet, kalıntı CO ve CO ₂ 'i saflaştırma ek işlemi	Evet	Hayır	Hayır
Ana Hücre Bileşenleri	Karbon bazlı	Karbon bazlı	Grafit bazlı	Paslanmaz Bazlı	Seramik
Ürün Su Yönetimi	Buharlaştırıcı	Buharlaştırıcı	Buharlaştırıcı	Gaz Ürün	Gaz Ürün
Ürün Isı Yönetimi	Proses gazı + Sıvı Soğutma Ortamı	Proses Gazı + Elektrolit Sirkülasyonu	Proses Gazı + Sıvı Soğutma Ortamı veya Buhar Üretimi	İç Reforming + Proses Gaz	İç Reforming + Proses Gaz

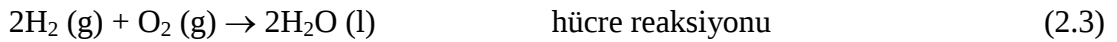
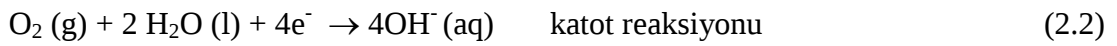
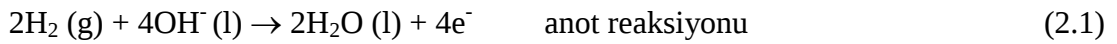
2.3.1. Alkalın yakıt hücresi (AFC)

Bu yakıt hücresindeki elektrolit, yüksek sıcaklıkta çalışan (~250°C) yakıt hücreleri için kütlegece %85'lik KOH ve düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri için (<120°C) daha düşük konsantrasyonlardaki (kütlegece %35 – %50) KOH'tir. Elektrolit genellikle asbest olan bir ana yapı içerisinde saklanır ve oldukça çeşitli elektro-katalizörler kullanılabilir (örneğin Ni, Ag, metal oksitler ve soy metaller). Yakıt temini hidrojen

dışındaki tepkimeye girmeyen içerikle sınırlıdır. CO bir zehir görevi görür, CO₂ KOH ile tepkimeye girerek K₂CO₃ oluşturarak elektroliti bozar. Havadaki çok az miktar CO₂ bile bir alkali hücre için potansiyel bir zehirleyici olarak görülmelidir [12].

Avantajları: AFC için göze çarpan özellikler hidrojen ve oksijen açısından diğer yakıt hücreleriyle kıyaslandıklarında aktif oksijen elektrot kinetiği nedeniyle gözlenen mükemmel performansları ve elektro-katalizör aralığındaki esneklik [12].

Dezavantajları: Elektrolitin CO₂'ye karşı olan hassaslığı, yakıt olarak aşırı saf hidrojen gerektirmektedir. Bunun bir sonucu olarak reformer, çok daha verimli bir karbon monoksit ve dioksit uzaklaştırma sistemi gerektirmektedir. Buna ek olarak eğer ortam havası oksidant olarak kullanılırsa, havadaki CO₂ uzaklaştırılmalıdır. Bu durum teknolojik açıdan zor bir durum olmasa da sistemin boyutları ve fiyatı üzerinde büyük bir etkisi vardır [12].

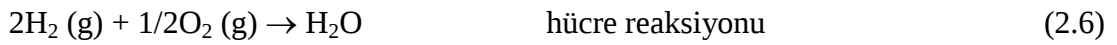
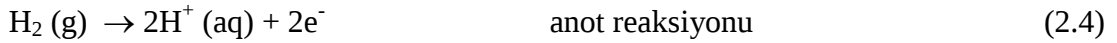


2.3.2. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)

%100 konsantre fosforik asit 150 – 200°C aralığında çalışan bu yakıt hücresi için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda fosforik asit zayıf bir iyonik iletkenidir ve anottaki Pt elektro-katalizörün CO zehirlenmesi ciddi boyutlara ulaşır. Diğer asitlere nazaran konsantre fosforik asitin bağlı kararlılığı daha fazladır. Bunun bir sonucu olarak PAFC, asit çalışma aralığı olan 100 – 200°C aralığının uç noktasında çalışabilme kabiliyetine sahiptir. Ek olarak %100 konsantre asit kullanımı, su buhar basıncını minimize etmekte, böylece hücredeki su yönetimi kolay hale gelmektedir. Asiti tutmakta kullanılan ana yapı çoğunlukla Silikon Karbit'tir. Hem anot hem de katot elektro-katalizörleri Pt'dir [12].

Avantajları: PAFC'ler karbon monoksit PDMYH ve AFC'lerden daha az duyarlıdır, CO'nun yüzde birinin sulandırıcı olarak kullanılmasını tolere edebilir. Çalışma sıcaklığı çok kullanılan yapı malzemeleri ile çalışmaya elverecek kadar düşüktür [12].

Dezavantajları: Katot tarafındaki indirgenme tepkimesi AFC'ye göre daha yavaştır ve Pt katalizör kullanımını gerektirir. PDMYH'lere göre daha az karmaşık yapıda olmasına rağmen yine de yoğun yakıt işlemeye gereksinim duymaktadır. Son olarak fosforik asitin bir hayli yüksek olan korozyon yapısı nedeniyle yapısında pahalı malzemelerin (özellikle grafit ayırıcı levhaların) kullanılmasını gerektirir [12].

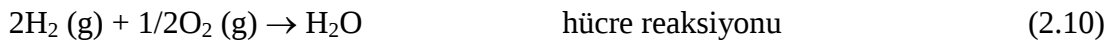
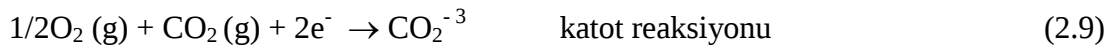
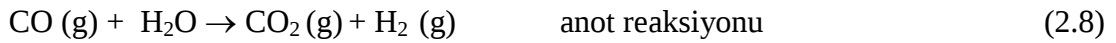
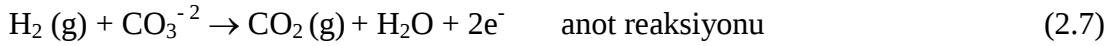


2.3.3. Erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC)

Bu yakıt hücresinde kullanılan elektrolit genellikle alkali karbonatların bir kombinasyonudur. Bu kombinasyon LiAlO_2 seramik ana yapısı içerisinde tutulur. 600 – 700°C aralığında çalışır. Bu sıcaklık aralığında alkali karbonatlar, oldukça iletken, karbonat iyonlarının iyonik iletkenliği sağladığı bir erimiş tuz oluştururlar. Yüksek çalışma sıcaklıklarında Ni (anot) ve Nikel Oksit (katot) eş değer şekilde reaksiyonu etkilerler. Soy metaller çalışma için gerekli değildir ve birçok hidrokarbon yakıt sistemin içinde reforming işlemine tabii tutulabilir [12].

Avantajları: diğer uygulamalara göre yüksek olan çalışma sıcaklığı birçok yarar sağlar: nikel elektrotlar yeterli aktifliği gösterdiklerinden pahalı elektro-katalizörlere gerek kalmaz ve CO ve belirli bazı hidrokarbonlar hücre içerisinde (özel reformer levhaları üzerinde) hidrojene dönüştüklerinden MCFC için yakıt olarak kullanılabilirler [12].

Dezavantajları: MCFC'nin geliştiriciler için en büyük zorluğu oldukça korozif ve hareketli elektrolitin hücre yapısında nikel ve yüksek dayanıklılıkta paslanmaz çelik kullanılmasını gerektirmesidir. Yüksek sıcaklık malzeme problemlerini beraberinde getirir ve bu da mekanik dayanıklılık ve hücre ömrünü azaltır [12].

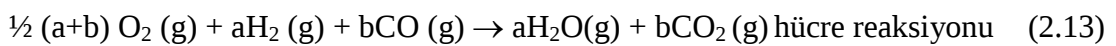
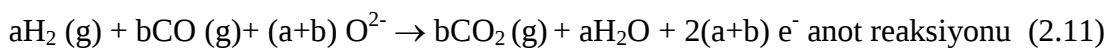


2.3.4. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)

Bu yakıt hücresindeki elektrolit gözenekli olmayan bir katı metal oksittir ve genellikle Y_2O_3 veya stabilize edilmiş ZrO_2 kullanılır. Hücre 600-1000°C aralığında çalışır, ve bu aralıkta oksijen iyonlarının iyonik iletkenliği devreye girer. Çoğunlukla Anot Co-ZrO₂ veya Ni- ZrO₂ iken katot Sr karıştırılmış LaMnO₃'tür [12].

Avantajları: Elektrolitin katı olmasından dolayı yakıt hücresi birçok şekilde yapılabilir. Yakıt hücresinin katı seramik yapısı, hücredeki herhangi bir korozyon problemini hafifletir. Katı elektrolit ayrıca üç faz sınırlamasının keskin bir uygulamasına izin verir ve elektrotlardaki elektrolit hareketi veya basmayı engeller. Hücrenin kinetiği diğerlerine göre daha hızlıdır ve CO doğrudan yakıt olarak kullanılabilir [12].

Dezavantajları: SOFC'nin yüksek sıcaklık çalışma şartları bazı zorluklar getirmektedir. Malzemeler arasında farklı genleşmeler ve hücreler arası mühürlemedeki zorluklar bunlara örnek olarak verilebilir [12].



2.3.5. Doğrudan methanol kullanılan yakıt hücresi (DMFC)

Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi (DMFC), PDMYH'nin bir çeşididir. Metanol, anotta CO_2 ve hidrojen iyonlarına dönüştürülür. Bu aşamadan sonra hidrojen iyonları standart PDMYH'inde izledikleri yoldan oksijen ile reaksiyona girer. Bu hücreler, PDMYH'den daha yüksek bir çalışma sıcaklığına sahip olup, 120°C civarında çalışabilmektedirler. Verimleri ise % 40 civarındadır. Metanol'ün düşük sıcaklıkta CO_2 ve hidrojene dönüşümü, PDMYH'den farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörün miktarındaki artış, fiyatta artışa neden olmakta ve bu özellik DMFC için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Sıvı yakıt kullanımına imkan sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilir olması ise önemli avantajlarıdır [12].

2.3.6. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH)

PDMYH'leri 1960'ların başında General Electric tarafından icat edilmiştir. Proton değişim membranlı yakıt hücresinde, proton ileten bir polimer membran (elektrolit), anot ve katodu birbirinden ayırır. Proton değişim mekanizmasının tam anlaşılamadığı 1970'lerde bu hücre, "katı polimer elektrolitli yakıt hücresi" olarak adlandırılmaktaydı. Anot tarafında, hidrojen, anot katalizöre yayınarak proton ve elektronlara ayrışır. Protonlar membran üzerinden katoda doğru ilerlerken, elektronlar da, membranın elektriksel olarak yalıtkan olması nedeniyle harici bir devre üzerinden akar ve elektrik akımı oluştururlar. Oksijen molekülleri katot katalizör üzerinde elektron ve protonlarla reaksiyona girerek su oluşturur [13].

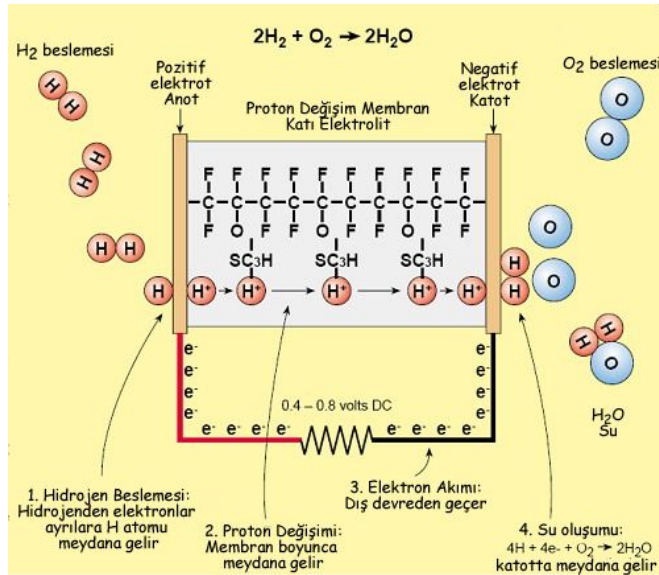
PDMYH, platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına preslenmiş perflorlu sülfonik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten oluşur. Buradaki elektrolit anot ile katot arasında bir gaz sütunu oluşturarak anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar. Polimer elektrolite gaz elektrotlarda bulunan gaz difüzyon kanalcıklarından oluşur. Aynı zamanda bu kanallar elektrik akımını toplama görevini de üstlenir. PDMYH'lerin çalışma sıcaklığı $80-90^\circ\text{C}$ gibi çok düşük sıcaklıklarda ve

çalışma basınçları da 1-8 atm basınç arasındadır. Bu tip yakıt hücreleri belli bir nem oranında hidrojen ve oksijen ile çalışabilmektedir.

PDMYH'leri 350 mW/cm^2 gibi yüksek bir güç yoğunluğuna sahiptir ve şu anda ticari olarak 100-500 W güç aralığında elde edilebilir durumdadırlar. Yatırım maliyetleri de 5000-13000 \$ arasında değişmektedir. Membran ve katalizör maliyetlerindeki düşüş ile ve seri üretime geçilmesi durumunda bu maliyetler 10-20 kat aşağıya inebilecektir.

Yüksek güç yoğunluğu, hızlı ve çabuk marş yapabilme ve değişken güç çıkışına uygun olması PDMYH'lerin ulaşım alanında kullanılabilmesini uygun kılmaktadır.

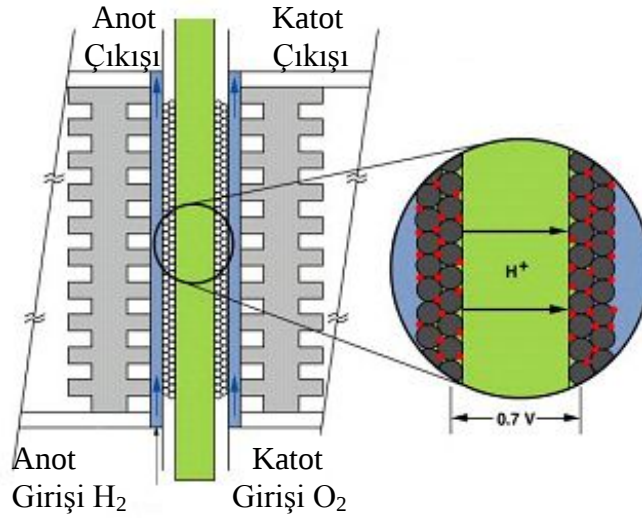
Tipik bir PDMYH 0,6 ila 0,7 V arasında voltaj üretebilir. Değişik faktörler nedeniyle akım arttıkça voltaj azalır: aktivasyon kayıpları, hücre bileşenleri ve iç bağlantıların direnci nedeniyle voltaj düşüşü ve kütle taşınım kayıpları (reaksiyona giren bileşenlerin katalizör yüzeyinde azalması nedeniyle voltaj düşüşü)



Şekil 2.3. PDMYH'nin çalışma prensibi

PDMYH'nin çalışma prensibi Şekil 2.3'de görülmektedir. Çalışma mekanizması suyun elektrolizinin tam tersidir. Yakıt hücresi için reaksiyon formülü aşağıdaki gibidir.

Bu reaksiyon sonucunda elektrik, su ve bir miktar ısı açığa çıkar. Açığa çıkan bu ısı miktarı evsel veya herhangi bir uygulama için kullanılarak yakıt hücresinden elde edilen toplam verim artırılabilir [14]. PDMYH'nin şematik kesit alanı Şekil 2.4'de görülmektedir.



Şekil 2.4. PDMYH'nin şematik kesit alanı [14]

2.4. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi

Sabit sıcaklık ve hacimdense, tepkimeleri sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleştirmek daha pratiktir. Bu nedenle Gibbs Serbest Enerjisi, Helmholtz Serbest Enerjisi'nden daha uygundur [7]:

Bir tepkimenin;



Gibbs Serbest Enerji Değişimi şu denklikle verilebilir:

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \quad (2.18)$$

Burada μ , belirtilen türlerin kimyasal potansiyelidir.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} ; j \neq i \quad (2.19)$$

Kimyasal bir tepkimenin serbest enerji değişimi o tepkimeden alınabilen maksimum net işin bir ölçüsüdür ve eğer entropi değişimi ΔS sıfıra eşitse o tepkimenin entalpi değişimine eşittir [7].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.20)$$

Buradan görüleceği üzere, eğer bir kimyasal tepkimede gaz fazındaki ürünler ve girenlerin mol sayıları eşitse bu tepkimenin entropi değişimi yaklaşık sıfır olacaktır. Bunun sebebi, tepkimedeki entropi değişimine olan ana katılım, çevrilen entropinin değişimidir ve tepkime boyunca bu değişim gaz fazındaki molekül sayısında değişim olmadığından sıfıra eşittir [7].

Gaz fazındaki girenlerin mol sayısı ürünlerin mol sayısından daha fazla olduğunda entropi değişimi negatiftir. Serbest enerji değişimi böyle bir tepkime için entalpi değişiminden daha az negatiftir. Hidrojen ve oksijen için bu tür bir gaz fazı tepkimesi şu şekildedir [7]:



$\Delta G'$ nin bilinmesi, bir tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini gösterir. ΔG pozitifse tepkime, giren ve çıkanların o bileşimi için gerçekleşmez, ΔG negatifse tepkime gerçekleşir [7]. Çizelge 2.3'de bazı yakıt hücresi tepkimeleri için termodinamik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Standart şartlarda bazı yakıt hücresi tepkimeleri için termodinamik özellikler [7]

Yakıt	Tepkime	n	$-\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$-E_{o\text{ ters,}}$ [V]	%
Hidrojen	$H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O_{(s)}$	2	286,0	237,3	1,229	83,0
Metanol	$CH_3OH + 1,5 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(s)}$	6	726,6	702,5	1,214	96,7

Bir tepkimede entalpi değişimi aşağıdaki ifade ile verilebilir [7]:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = Q - W + P\Delta V \quad (2.22)$$

Eğer tepkime ısı motoru içinde gerçekleşirse, o zaman sistem tarafından yapılan tek iş genişleme işidir. Bu durumda denklem şu hale dönüşür [7]:

$$\Delta H = Q \quad (2.23)$$

Böylece tepkimenin entalpi değişimi tepkimeden kaynaklanan ve sistem tarafından absorblanan ısıya eşit olur.

Eğer aynı tepkime elektrokimyasal olarak yürütülürse, iş terimi W sadece genişleme işi olarak kalmaz, buna ek olarak anottan katoda devre etrafında yüklerin taşınımı olan elektriksel iş de hesaba katılır. Anot ve katoda gerilimler sırasıyla $V_{\text{tersinir, anot}}$ ve $V_{\text{tersinir, katot}}$ şeklindedir. Hücre içinde toplam tepkime tarafından yapılabilecek maksimum elektrik işi (W'), n adet elektronun taşınmasını da içerecek şekilde şu halde yazılabilir [7]:

$$W'_{\text{el}} = n e (V_{\text{tersinir, katot}} - V_{\text{tersinir, anot}}) \quad (2.24)$$

Burada hücrenin iç direnci ve aşırı gerilim kayıpları ihmal edilmektedir. Denklemi molar miktarlara çevirmek için W'_{el} terimi Avogadro sayısı olan N ile çarpılmalıdır. Bu çarpımın sonucu Faraday olur [7]:

$$W'_{el} = n F (V_{tersinir, katot} - V_{tersinir, anot}) \quad (2.25)$$

Elektrokimyasal hücrede hesaba katılması gereken iş çeşidi sadece elektriksel iş ve genleşme işidir. Böylece :

$$W = W_{el} + P\Delta V \quad (2.26)$$

Eğer tersinir şartlar olduğu kabul edilirse

$$Q = T \Delta S \quad (2.27)$$

Denklem 2.26 ve denklem 2.27 denklem 2.22'de yerine konulursa;

$$\Delta H = T\Delta S - n F (V_{tersinir, katot} - V_{tersinir, anot}) \quad (2.28)$$

Izotermal bir tepkime için ;

$$\Delta G = - n F (V_{tersinir, katot} - V_{tersinir, anot}) \quad (2.29)$$

Ve $(V_{tersinir, katot} - V_{tersinir, anot}) = E$ olduğu göz önünde bulundurulursa ;

$$\Delta G = - nFE \quad (2.30)$$

denklemleri elde edilir. Burada E, hücrenin elektromotif kuvvetidir.

Tepkimeye girenler ve ürünlerin hepsi standart hallerinde iseler denklem aşağıdaki şekilde ifade edilir,

$$\Delta G^{\circ} = - nFE^{\circ} \quad (2.31)$$

Burada E° , standart elektromotif kuvvettir ve çoğunlukla standart tersinir hücre potansiyeli olarak da adlandırılır [7].

Bir yakıt hücresinde üretilebilecek maksimum elektrik enerjisi yakıt hücresinde yer alan reaksiyonun Gibbs serbest enerjisine bağlıdır [13]:

$$W_{el} = - \Delta G \quad (2.32)$$

Bu durumda yakıt hücresinin teorik potansiyeli:

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (2.33)$$

Burada n, reaksiyonda aktarılan elektron sayısıdır. F de Faraday sabitidir (96,485 kulomb/elektron.mol). ΔG , n ve F terimlerinin hepsi bilindiğinden teorik hidrojen/oksijen yakıt hücresi potansiyeli de hesaplanabilir [13]:

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} = \frac{237,340 \text{ J mol}^{-1}}{2 \times 96,485 \text{ As mol}^{-1}} = 1,23 \text{ Volt} \quad (2.34)$$

25°C ve atmosferik basınçta, teorik hidrojen /oksijen yakıt hücresi potansiyeli 1,23 Volt'tur [13].

Gibbs serbest enerjisinin tümünün elektrik enerjisine dönüştürülebildiği düşünülürse, maksimum gerçekleşebilecek (teorik) yakıt hücresi verimi, Gibbs serbest enerjisi ve hidrojen'in üst ısı değeri arasındaki orana eşittir [13]:

$$\eta = \Delta G / \Delta H = 237,34 / 286,02 = 83 \%$$

Teorik (tersinir) hücre potansiyeli, sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonudur [13].

$$E_{T,P} = - \left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2} a_{O_2}^{0,5}}{a_{H_2O}} \quad (2.35)$$

Burada a , aktivite ya da girenlerin (H_2 ve O_2) veya ürünün (H_2O) kısmi basıncının atmosferik basınca oranıdır (sıvı su için ürün $a_{H_2O} = 1$ dir.)

Çizelge 2.4, farklı sıcaklık ve basınçlarda teorik yakıt hücresi potansiyelini vermektedir.

Çizelge 2.4. Farklı Sıcaklık ve Basınçlarda teorik hücre potansiyeli [13]

T(K)	Atm	200kPa	300kPa
298,15	1,230	1,243	1,251
333,15	1,200	1,215	1,223
353,15	1,184	1,200	1,209

Gerçek hücre potansiyelleri, tersinmez kayıplar nedeniyle daima teorik değerlerden küçüktür. Çalışan bir yakıt hücresindeki voltaj kayıpları bir çok nedenden dolayı ortaya çıkabilir. Bunlar;

- elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği (aktivasyon polarizasyon),
- iç elektrik ve iyonik direnç
- girenleri reaksiyon bölgesine taşımadaki zorluklar (kütle transferi sınırlamaları).
- iç akımlar
- ürünlerin karşı tarafa geçmeleri olarak sıralanabilir [13].

2.5. Yakıt Hücrelerindeki Polarizasyonlar

Teorik olarak yakıt hücresinden 1,229 V voltaj elde edilmelidir. Fakat yakıt hücresindeki tersinmez kayıplar yüzünden bu değer elde edilemez. Tersinmez kayıplara polarizasyon adı verilir.

2.5.1. Elektrot polarizasyonu (Aşırı Gerilim)

Akım içeren galvanik birimlerdeki kayıplar elektrot tepkimelerinin kinetik ifadeleriyle, hücrenin fiziksel yapısı (geometrisi) ve kullanılan elektrolitin tipi ile belirlenir. Bu kayıplar elektrokimyanın ilk günlerinden beri polarizasyon olarak adlandırılırlar. Bu ifade, elektrot tepkimelerine ve dinamik dengenin durumuna bağlı olan bir olay yığını özetlemektedir. Özellikle bu olaylar reaksiyon eşlerinin (gözenekli yapılarda kütle transferi durumu ile) iyonik hareket edebilirliklerinden etkilenmekte ve hücre tasarımının faktörlerine tepki vermektedirler. Örneğin hücre direncinin elektrotun şekline olan bağlılığı gibi [15].

Polarizasyon yerine daha tanımlayıcı bir kelime olan aşırı gerilim terimi sık sık kullanılmaktadır. Bu tanım, galvanik hücrenin akım üretim prosesi (boşaltım) için veya bir elektrokimyasal sistem içindeki yükleme, elektroliz ve kaplama gibi işlemler için de kullanılabilir. Pratik bir bakış açısından bakmak gerekirse, aşırı gerilim, herhangi bir yönde akan akım koşulları altında, açık devre gerilimi ve sınır gerilimi arasında ölçülen gerilim farkı olarak tanımlanabilir. Sınır gerilimi bu nedenle kapalı devre gerilimi olarak da adlandırılır. Yük boşaltımında, sınır gerilimi daha azdır, yüklemede ise sınır gerilimi açık devre geriliminden daha yüksektir. Aşırı gerilim herhangi bir yöndeki akım nedeniyle ortaya çıkan akımların ölçüsü olarak da düşünülebilir [15].

2.5.2. Gerilim kayıpları

Tek bir yakıt hücresi sıcaklık, uygulanan yük ve yakıt/oksidant hızı gibi işletme şartlarına bağlı bir gerilim sağlar. Yakıt hücresi sistemleri için performansın standart ölçüsü polarizasyon eğrisidir. Bu eğri, işletme akım yoğunluğuna karşı hücre gerilim davranışını verir [7].

Akım çekildiğinde yakıt hücresinden elde edilen elektrik enerjisi ve hücre gerilimi bir çok tersinmez kayıp mekanizması nedeniyle düşer. Bu kayıp hücre potansiyelinin ($V_{\text{tersinmez}}$) teorik potansiyelden (V_{tersinir}) sapması olarak tanımlanır:

$$V(i) = V_{\text{tersinir}} - V_{\text{tersinmez}} \quad (2.36)$$

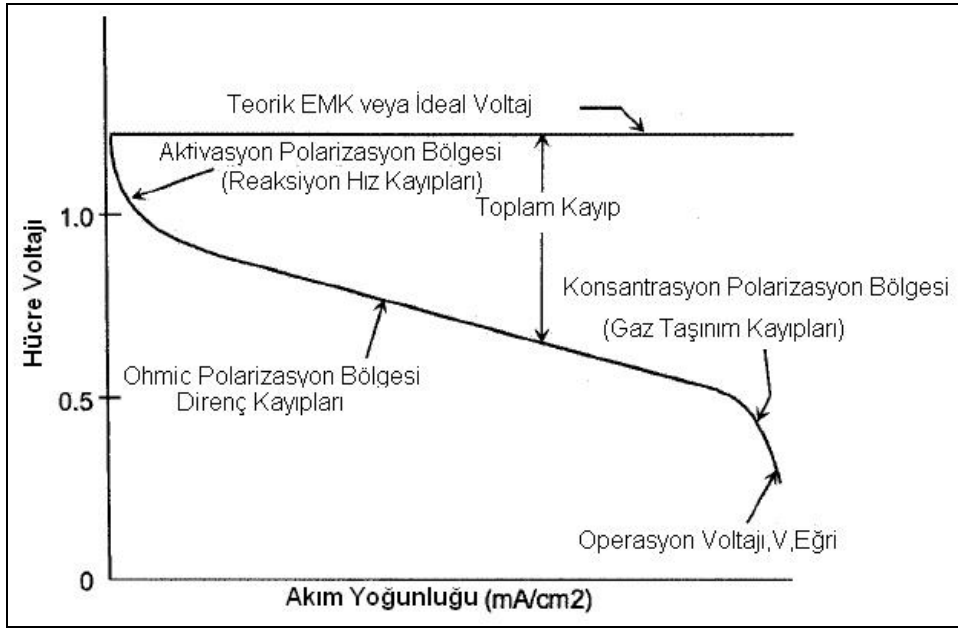
Yakıt hücresinin gerçek açık devre gerilimi, bir elektrottan diğerine türlerin geçişi ve iç akımlar nedeniyle teorik modelden daha azdır [7]. Oluşan kayıplar üç ana sınıfta toplanabilir:

- aktivasyon polarizasyonu
- direnç polarizasyonu
- konsantrasyon polarizasyonu

Bu nedenle şu denklik yazılabilir:

$$V(i) = V_{\text{tersinir}} - V_{\text{aktivasyon, anot}} - V_{\text{aktivasyon, katot}} - V_{\text{direnç}} - V_{\text{konsantrasyon, anot}} - V_{\text{konsantrasyon, katot}} \quad (2.37)$$

Burada görüldüğü üzere aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu hem anot hem de katotta oluşurken direnç polarizasyonu yakıt hücresindeki ohmik kayıpları göstermektedir [7]. Şekil 2.5.'de bu kayıplar görülmektedir.



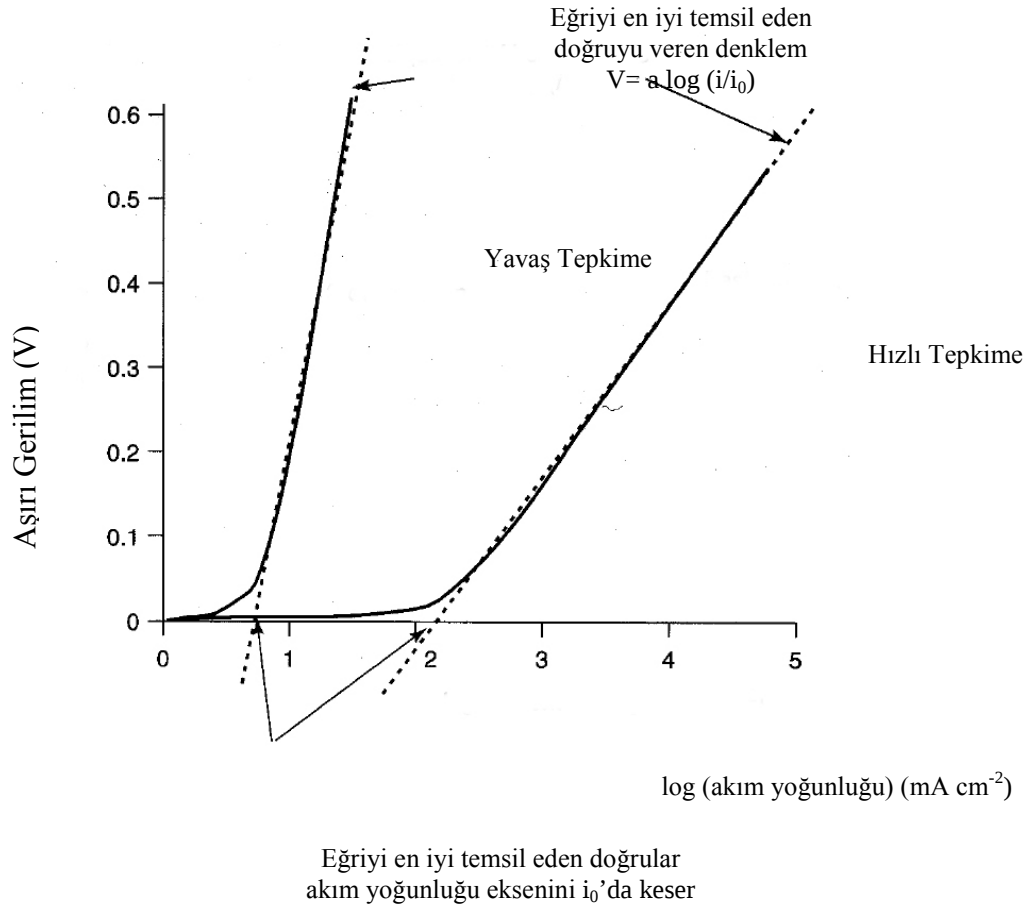
Şekil 2.5. Yakıt hücrelerinde ideal ve gerçek voltaj akım grafiği [7]

2.5.3. Aktivasyon polarizasyonu

Elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlarda moleküllerin aşması gereken bir aktivasyon bariyeri vardır. Aktivasyon polarizasyonu tafel denkleminde hesaplanabilir [16].

Tafel denkliği

Teorik fikirlerden çok yapılan deneylerin sonucu olarak Tafel, 1905 yılında elektrodun yüzeyindeki aşırı gerilimin bir çok kimyasal reaksiyonda benzer bir yol izlediğini gözlemlemiştir [12]. Bu benzer yol Şekil 2.6'da verilmektedir.



Şekil 2.6. Yavaş ve hızlı elektrokimyasal tepkimeler için tafel eğrileri [8]

Bu şekil, akım yoğunluğunun logaritmasına karşılık aşırı gerilim grafiği çizilirse, aşırı gerilimin birçok değeri için grafiğin düz bir çizgi haline yaklaştığı görülmektedir [8].

Aşırı gerilimin birçok değeri için şu denklik kullanılabilir:

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad (2.38)$$

α sabiti yük transfer katsayısı olarak adlandırılır ve uygulanan elektrik enerjisinin, elektrokimyasal reaksiyonun hızındaki değişiklikten alınan elektrik enerjisine oranıdır. Değeri, gerçekleşen reaksiyona ve elektrotun yapıldığı malzemeye bağlıdır fakat değer aralığı 0'dan 1,0'a kadar olmalıdır. Hidrojen elektrot için bu değer 0,5

civarındadır. Oksijen elektrotta ise bu değer daha fazla değişim gösterir fakat yine de birçok durum için 0,1 ve 0,5 arasındadır [12].

Denklemdaki yeri nedeniyle sıcaklık arttırıldıkça aşırı gerilimin artacağı düşünülebilir fakat bu durum gerçekte çok az sağlanır. Çünkü i_0 'daki T ile artış, A'daki T'ye bağlı herhangi bir artışa baskın gelecektir [12]. i_0 aynı zamanda değişim akım yoğunluğu olarak da adlandırılır. PDMYH'inde oksijen elektrotundaki reaksiyon



şeklindedir. Sıfır akım yoğunluğunda elektrotta hiç bir aktivite gerçekleşmediği ve bu reaksiyonun olmadığı farz edilebilir. Fakat gerçekte durum böyle değildir. Reaksiyon tüm zaman boyunca gerçekleşir fakat geri reaksiyon da aynı hızda yürümektedir. Bu nedenle elektrolitten ve elektrolite doğru sürekli bir ileri ve geri elektron akımı vardır. Bu akım yoğunluğu i_0 değişim akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu yüksekse, elektrotun yüzeyi daha aktiftir ve belirli bir yöndeki akım daha fazladır [12].

Bu değişim akım yoğunluğu, i_0 , bir yakıt hücresi elektrotunun performansını belirlemede oldukça önemlidir ve mümkün olduğunca yüksek bir değer alması için çalışılır.

Tafel denkliği üzerinde değişiklik yapılarak voltaj yerine akım verilecek şekilde düzenlenebilir. Denklemin yeniden düzenlenmiş hali şu şekilde verilebilir:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha F \Delta V_{act}}{RT}\right) \quad (2.40)$$

Denklemin bu haline Butler – Volmer Denkliği de denir ve çoğu zaman Tafel denkliğine denk bir alternatif olarak kullanılır [8].

Tafel eğiminin azalması demek hücreden elde edilebilecek maksimum akımın artması anlamına geldiğinden, mümkün olduğunca küçük Tafel eğimine sahip elektro katalizörleri elde etme çalışmaları devam etmektedir [16].

2.5.4. Direnç polarizasyonu

İyonların elektrolitten ve elektronların elektrottan geçişi sırasında karşılaşılan dirençler direnç polarizasyonuna neden olmaktadır. İyon iletkenliği artırılarak direnç polarizasyonu düşürülebilir. Direnç polarizasyonu, elektrolit ve elektrotlar Ohm kanununa uyduğu için, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$\sigma_{ohm} = i R_d \quad (2.41)$$

2.5.5. Konsantrasyon polarizasyonu

Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu reaktanların tükenmesi ve yeni gelecek olan reaktanların yeterince hızlı iletilmemesi konsantrasyon polarizasyonuna yol açmaktadır. Elektrot gözeneklerindeki yavaş gaz difüzyonu, çözelti ve elektrot yüzeyi arasındaki düşük madde transfer hızı veya reaktan ve ürünlerin membran bölgesindeki düşük difüzyon hızları konsantrasyon polarizasyonuna sebep olan belli başlı etkenlerdir [16]. Konsantrasyon polarizasyonu aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$\sigma_{kons} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.42)$$

2.6. Yakıt Hücresinin Verimi

Yakıt hücresinin verimi genel olarak şu denklikle verilebilir:

$$\text{Verim} = \frac{\text{her mol yakıt için üretilen elektrik enerjisi}}{-\Delta H_f} \quad (2.43)$$

Entalpi için iki değer verilebilir. Birincisi yakıtın alt ısı değeri ki, yanma sonucunda oluşan su buharı haldedir ve yanma sonucu açığa çıkan enerjinin bir kısmı suyun buharlaşması için harcanmıştır $\Delta H_f = -241,83 \text{ kJ / mol}$ (LHV), diğeri ise yakıtın üst ısı değeri ve yanma reaksiyonu oluşan su sıvı haldedir $\Delta H_f = -285,84 \text{ kJ / mol}$ 'dür (HHV) [17].

Maksimum elde edilebilecek elektrik enerjisi, HHV kullanılarak hesaplandığında Gibbs serbest enerjisindeki değişime eşittir :

$$\text{Maksimum Elde Edilebilecek Enerji} = \frac{-\Delta G_f}{-\Delta H_f} \times 100 \quad (2.44)$$

Bir yakıt hücresinin çalışma gerilimi verimi ile ilişkilendirilebilir [17]. Eğer hidrojen yakıttan gelen tüm enerji, yanma enerjisi, elektrik enerjisine dönüştürülebilseydi, bu durumda:

$$E = \frac{-\Delta H_f}{2F} \quad (2.45)$$

=1,48 V (eğer HHV kullanılırsa) veya

=1,25 V (eğer LHV kullanılırsa)

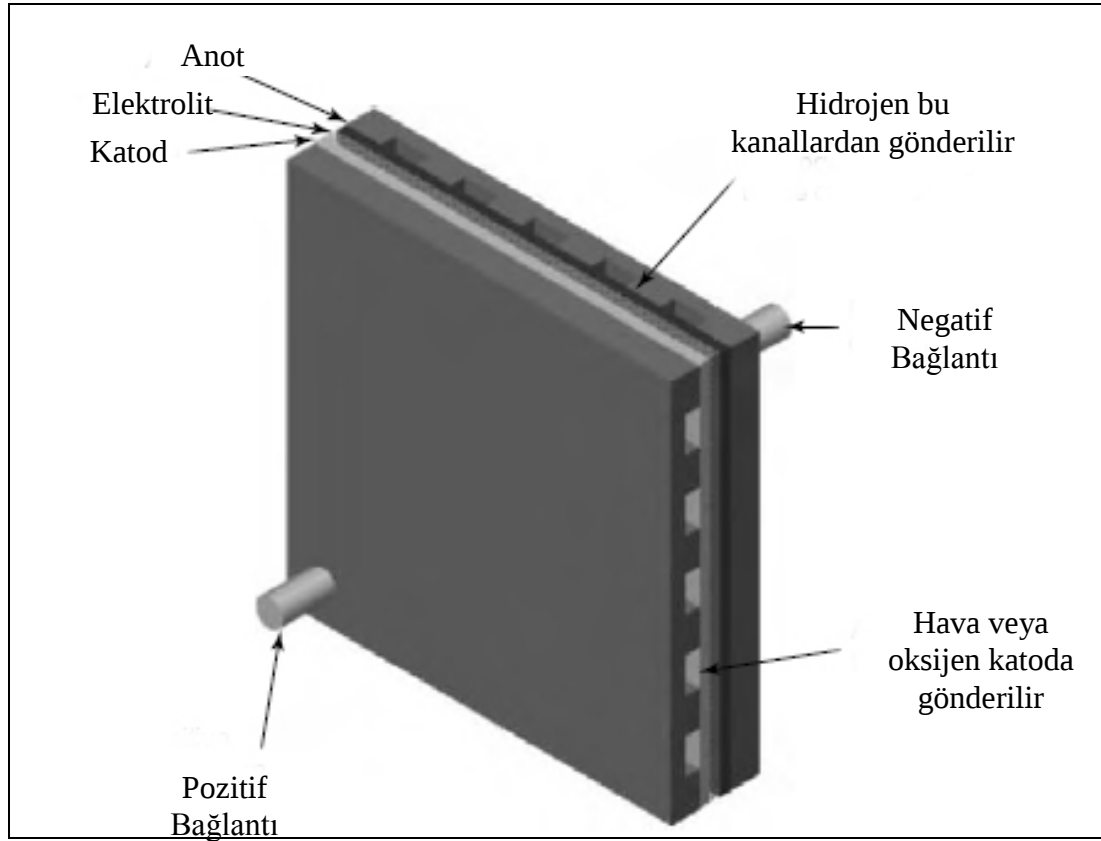
Bu değerler %100 verimle çalışan bir sistemden elde edilebilecek değerlerdir. Yakıt hücresinin gerçek verimi için şu bağıntı verilebilir:

$$\text{Hücre Verimi} = \frac{V_c}{1,48} \times 100 \text{ (HHV'ye göre) [17]} \quad (2.46)$$

2.7. Yakıt Hücreleri Nasıl Çalışır?

Bir yakıt hücresi negatif yüklü elektrot olan anot, pozitif yüklü elektrot olan katot ve bir elektrolit membrandan oluşur. Hidrojen anot kısmında yükseltgenir, oksijen ise katot kısmında indirgenir. Protonlar anot tarafından katoda elektrolit membran

üzerinden taşınırlar, elektronlar ise katoda dış devre ile taşınırlar. Katotta oksijen, proton ve elektronlarla reaksiyona girer ve su ve ısı oluşur. Anot ve katodun ikisi de elektrokimyasal işlemleri hızlandırmak için bir katalizör içermektedirler [7].



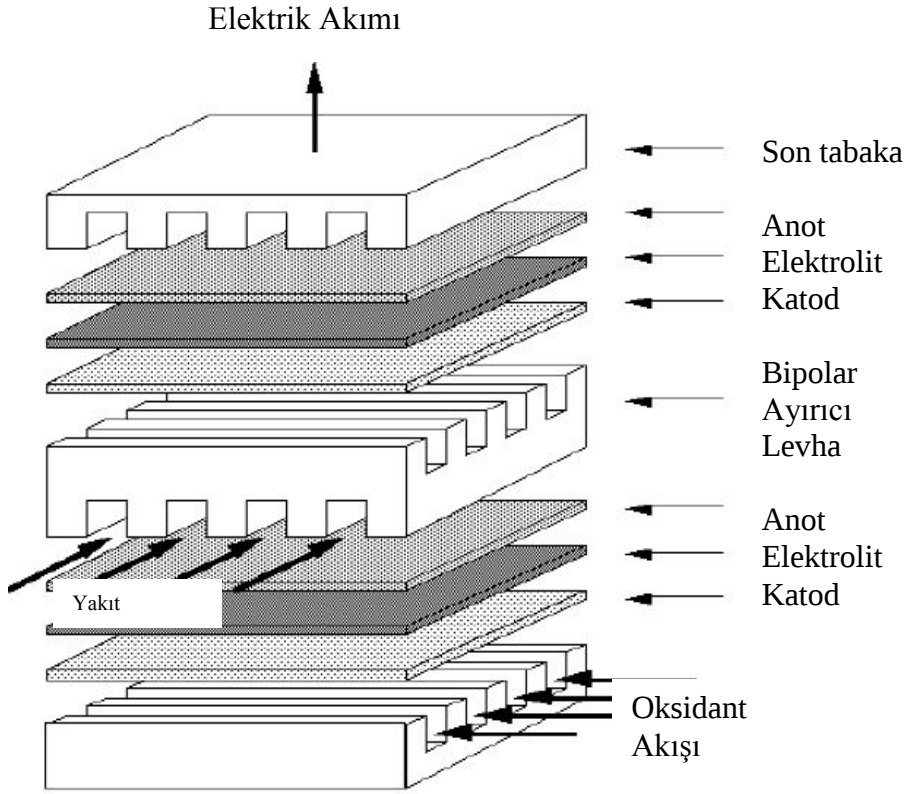
Şekil 2.7.Genelleştirilmiş şematik tek yakıt hücresi [8]

Şekil 2.7 aşağıdaki tepkimelerin oluştuğu sıradan bir yakıt hücresini (PDMYH) göstermektedir.



Girenler difüzyon ve/veya konveksiyon yoluyla elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği elektrot yüzeylerine taşınırlar.

2.8. PDMYH'ni Oluşturan Bileşenler ve Özellikleri



Şekil 2.8. PDMYH'ni oluşturan bileşenler [18]

PDMYH'ni oluşturan bileşenler Şekil 2.8'de görülmektedir. Tek bir yakıt hücresi bir uçtan diğer uca sırasıyla, son tabaka (gaz akım kanalı), anot (katalizör katmanı), katı elektrolit (membran), katot (katalizör) ve yeniden son tabaka'dan oluşur. Bu ana bileşenler hücreden hücreye göre değişir. Örneğin katalizör membrana direkt olarak kaplanabilir veya karbon kumaş veya kağıtlara kaplanıp ardından membrana preslenebilir. Her iki durumda da yakıt hücresinin kalbi olan bu bileşen membran-elektrot düzeneği (MEA) olarak adlandırılır. MEA hücrenin en önemli ve kritik bileşenidir. Bileşenlerin tek tek performansı ve üretim şartlarına bağlı olarak kendinin bir bütün olarak performansı yakıt hücresinin performansı için büyük önem taşır [18].

2.8.1. Elektrot

Yakıt hücresi elektrotu temel olarak katalizör katmanıdır. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği katman bu katmandır. Daha doğru bir tanım verilecek olursa, elektrokimyasal reaksiyonlar katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlara katılan, gaz, elektronlar ve protonlar olmak üzere üç tür olduğundan söz konusu reaksiyonlar bu türlerin katalizör yüzeyinde erişebildiği her yerde gerçekleşebilirler. Reaksiyon bölgesi membranın yüzeyinin sertleştirilmesiyle ve/veya katalizör parçacık boyutunun ufaltılmasıyla ve/veya katalizör katmanına iyonomer katılmasıyla arttırılabilir [11].

Akış kanallarındaki yakıt elektrot katmanı ile karşılaştığında, gözenekli elektrot veya gaz difüzyon katmanına difüze edilir. Reaksiyona girecek olan türler katalizör katmanına ulaşır ve burada iyonlarına ve elektronlarına ayrışır. Elektronlar dış devreden geçerek güç üretirken, iyonlar elektrolitten geçerek diğer taraftaki elektroda ulaşır su ve ısı oluştururlar. Yakıt hücresi tipine bağlı olmaksızın katalizör katmanı molekülleri proton ve elektronlarına ayırmada oldukça etkili, geniş yüzey alanına sahip ve mümkünse düşük fiyatlı olmalıdır [7]. Buna ek olarak elektrot katmanının aşağıdaki özelliklere sahip olması istenir:

- Yüksek elektronik iletkenlik
- Kimyasal ve mekanik kararlılık
- Kolay üretilme ve bulunabilme
- Mümkünse düşük fiyat
- Çevresindeki yakıt hücresi bileşenleriyle ısı, kimyasal ve fiziksel açıdan iyi bir etkileşim
- Yeterli gözeneklilik

2.8.2. Gaz difüzyon tabakası

Gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ve bipolar levhalar arasında yer alır. Gaz difüzyon tabakasının hidrojen ve oksijen akımlarını doğru bir şekilde idare edebilmesi için, elektronlar, hidrojen ve oksijenin bir araya gelmesinden oluşan suyun çıkış akış kanallarına gönderilmesi gereklidir. [14].

Gaz difüzyon tabakası olarak en çok kullanılan malzemeler karbon kağıdı ya da karbon kumaşlardır. Gaz difüzyon tabakaları, elektron taşınımı ile hidrojen ve oksijen gazının katalizör tabakasına ulaşımı için elverişli gözenekli yapıyı bir arada bulundururlar. Hücre üretiminde katalizörler gaz difüzyon tabakası üzerine veya membran üzerine yerleştirilebilirler [14].

Gaz difüzyon tabakasının malzemesi floropolimer ve karbon siyahı ile muamele edilerek su yönetimi ve elektriksel özellikleri geliştirilebilir. Bu malzeme çeşitleri reaktant gazların verimli bir şekilde membran elektrot düzeneği içine difüzyonunu artırır [7].

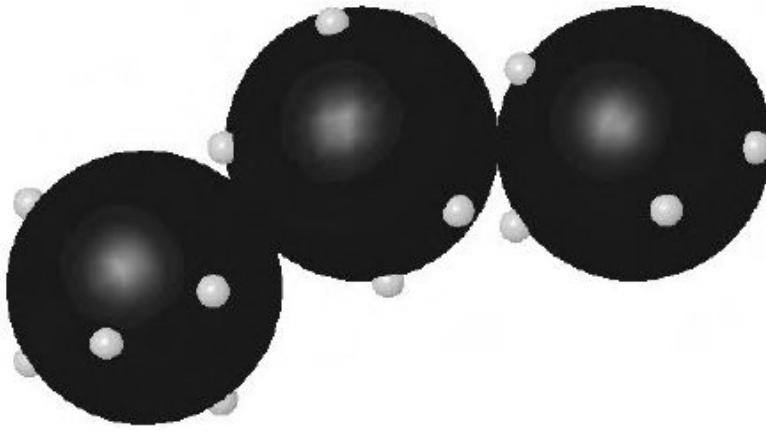
Gaz difüzyon tabakası ayrıca PDMYH ve DMFC’nde su yönetimine yardımcı olur. Sadece belirli bir miktar su buharının membranı nemli tutmak için MEA ile temas halinde olmasına izin verir. Buna ek olarak katottan sıvı suyun çıkışını artırarak fazla su birikiminin önüne geçmeye yardımcı olur. Bu tabaka genellikle karbon kumaş veya kağıdındaki gözeneklerin su ile tıkanmasını engellemek için ıslanmaya karşı korumalıdır [7].

2.8.3. Katalizör

Anot ve katot için en iyi katalizör platindir. PDMYH gelişiminin ilk zamanlarında bu katalizör 28 mg/cm^2 platinyum oranında kullanılmaktaydı. Bu yüksek oran PDMYH maliyetinde katalizör kullanımının büyük bir faktör olduğunu göstermiştir. Yakın zamanda kullanım oranı $0,1 \text{ mg/cm}^2$ ’ye inmiş durumdadır ve halen yüksek güç üretimi sağlanabilmektedir. Bu miktarlarda 1-kW PDMYH’de platinyum metalinin

temel hammadde fiyatı yaklaşık 10\$/kW civarında olacaktır, bu da toplam maliyetin oldukça ufak bir kısmıdır [8].

Platin katalizörler çok küçük parçacıklar halinde onlara oranla daha büyük parçacıklardan oluşan karbon tozlarının yüzeyinde bulunmaktadır. Karbon bazlı bir toz olan XC72 genellikle yaygın olarak kullanılır. Söz konusu yapıya örnek olarak Şekil 2.9 verilebilir [8].



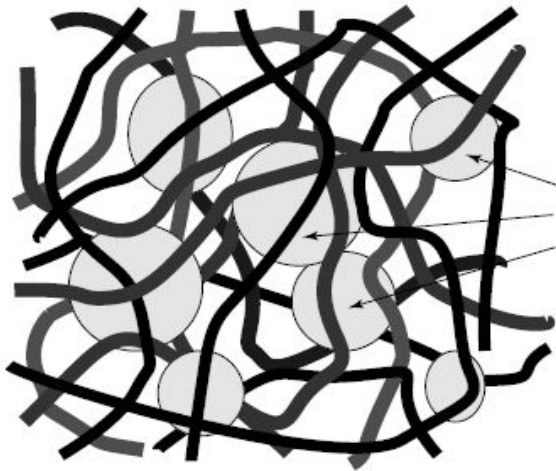
Şekil 2.9. İdeal durumdaki karbon destekli katalizör yapısı [8]

Platin yüksek oranda bölünmüş ve yayılmış durumdadır. Böylece yüzey alanının büyük bir bölümü reaktantlar ile temas halinde olmaktadır.

2.8.4. Membran

Membran tabakası yüksek iletkenlik ile hidrojen iyonlarının taşınımına izin verecek yapıya sahip polimerlerden oluşmaktadır. Bu nedenle isimleri proton değişim membranı olarak geçmektedir. Membran bir katı elektrolittir [11]. Günümüzde birçok polimer elektrolit membran bulunmaktadır. Bunların ortak noktası sülfonlanmış floropolimer – genellikle fluoroetilen kullanmalarıdır. En çok bilineni 1960’lardan beri geliştirilmekte olan Nafyon’dur. Diğer polimer elektrolitler de aynı şekilde işlemektedirler [8].

bulunmasının bir sonucu olarak her molekülün + ve – iyonları arasında güçlü bir ortak çekim bulunmaktadır. Yan zincir molekülleri malzemenin ana yapısı içerisinde kümeler oluşturma eğilimi gösterirler. Sülfonik asitin ana özelliklerinden biri oldukça hidrofilik olmasıdır – yani suyu çeker. Nafyon membranda bu durum genel olarak hidrofobik bir yapı içerisinde hidrofilik bölgeler oluşması demektir. Sülfonlanmış yan zincirlerin etrafındaki hidrofilik bölgeler yüksek miktarda suyun absorblanmasına, ve böylece malzemenin kuru ağırlığının %50 fazlası kadar artmasına yol açarlar. Bu durum temelde seyreltik asit olan bir yapının ortaya çıkmasını sağlar. Ortaya çıkan malzeme ise sert ve güçlü hidrofobik yapı içerisinde seyreltik asit bölgeleri içeren farklı fazlara sahiptir [8].



Su, hidrofilik
sülfonat yan
zincirleri kümeleri
etrafında toplanır

Şekil 2.12. Nafyon türü membran malzeme yapısı [8]

PFSA membranlar düşük sıcaklıklı PDMYH’inde kullanılırlar ve en yaygın olanları Nafyon (DuPont) (Bknz: Şekil 2.12), Dow (Dow Kimyasal), Flemion (Asahi Cam) ve Aciplex (Asahi Kimyasal)’tir. Bunların arasında yüksek proton iletkenliği, iyi kimyasal ve mekanik kararlılığı nedeniyle Nafyon öne çıkmaktadır [19].

PFSA membranların dezavantajları, düşük sıcaklıkta çalışma zorunluluğu, yüksek fiyat, yakıt geçirgenliği, yoğun su yönetimi ve ara ürünlerin üretim prosesleridir [19].

PFSA membranlarının yüksek sıcaklık ve düşük nem seviyelerinde çalışmaları, su yönetimlerini geliştirip yakıt geçişini engellemek için çalışmalar yürütülmüştür.

Yaklaşımların arasında suyu daha düşük uçuculuğa sahip bir sıvı ve/veya fosforik asit, asetik asit, iyonik sıvılar ile değiştirmek, nano boyut gibi daha ince boyutlarda membranlar kullanmak, membranı SiO_2 gibi higroskopik oksit nano parçacıklarla doldurmak, nemlilik derecesini düşürmek için heteropoliasitler ve zirkonyum fosfat gibi katı proton iletkenlerle doldurmak, plazma ile kazımak ve yakıt geçişini azaltmak için koyu kıvamlı paladyum eklemek gibi yöntemler bulunmaktadır. Değiştirilmiş PFSA membranlar atmosferik basınç altında 120°C 'ye ve 3-5 atm civarında 150°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda çalışabilmektedirler [19].

Bir çok çeşit aromatik polimer düşük maliyetleri ve kararlılıkları nedeniyle PDMYH'ne alternatif olarak düşünülmektedir. Ana omurgada bütünleşik gruplar olarak veya doğrudan olarak ana omurga içine eklenerek proton iletkenliği kazandırmak amacıyla değişikliğe uğrattılırlar. Bunlara örnek olarak, sıvı kristal aromatik poliesterler, PBI'lar, poliimidler, politerimidler, polifenilen sülfidler, polisülfonlar, polietersülfonlar (PES), polieterketonlar (PEK), polietereterketonlar (PEEK) ve polifenilkinoksalin (PPQ) verilebilir. Bu polimerler ayrıca inorganik/organik kompozit membran yapıları için temel ana yapı görevi de görebilirler [19].

PFSA'ların aksine aromatik polimer membranlar daha az hidrofobik omurga ve asidik ve polar fonksiyonel gruba sahiptirler ve bunun sonucu olarak iletkenliklerinin neme bağımlılıkları daha azdır. Zayıf noktaları ise yüksek nem seviyelerinde bile iyi proton iletkenliğine sahip olmamalarıdır [19].

Asit baz polimer kompleksleri bazik veya asidik bölgeler içeren ağlara inorganik asit veya baz ekleyerek elde edilir. Bu tür membranlara örnek olarak PBI, polietilen oksit, polivinil asetat (PVAs), poliakrilamid (PAAM) verilebilir. Buradaki yüksek sıcaklıklarda anhidrid halde iken bile yüksek proton iletkenliği ve kararlılığı nedeniyle H_3PO_4 inorganik asit görevi görür [19].

Yüksek asit içeriği daha fazla iletkenlik demektir fakat aynı zamanda özellikle yüksek sıcaklıklarda düşük mekanik kararlılık anlamına da gelmektedir. Gerekli

mekanik kuvvete sahip olmak için polimerler çapraz bağlanırlar, inorganik dolgu maddeleri kullanılır veya yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerler seçilir.

2.9. Yakıt Hücrelerinin Uygulama Alanları

Çevreye zarar vermeyen, elektrik üretim verimi oldukça yüksek, sesiz çalışan, atık olarak sadece su, elektrik akımı ve ısı üreten yakıt hücrelerinin, çevre kirliliğinin oldukça yüksek boyutlara ulaştığı günümüzde ulaştırma sektöründe de yerini alması yakın gözükmemektedir.

Dünya çapında hala denemeleri devam etmekte olan ve yakıt hücreleri ile çalışan otobüs, tren, otomobil ve denizaltı gibi taşıt uygulamaları da mevcuttur. Kullanılan elektrolit tipine göre çeşitli isimler alan yakıt hücre tipleri arasında birim hacim başına üretilen güç miktarı en yüksek olan PDMYH oldukça sık kullanılmaktadır.

Yakıt hücresi ile çalışan otomobiller diğer akülü araçlara göre daha fazla ilgi görmektedir. Akülü araçların avantajlarını sunmaları yanında, yakıt hücreli araçlar daha çabuk yakıt ikmali yapıp ikmal aralığını artırırlar. Yakıt hücreli arabalar, içten yanmalı motorlu araçlara göre daha az bakım gerektirirler ve daha sessizdirler. Aynı zamanda standart bir motora göre daha az hareketli parçası bulunur. PDMYH'nin işletim ömrü, araba ömründen daha uzundur. Yakıt hücreli araba hurdaya çıktığı zaman PDMYH çalışır durumdadır ve kullanılabilir.

Ayrıca yakıt hücreleri hidrojen kullanımı ile araçlarda sıfır emisyon ve diğer yakıtların kullanımı ile de yaklaşık sıfır emisyon sağlanabilir. Yakıt hücreleri güçlü aküsü olan araçtan daha etkili çalışma sağlayabilir. Çevresel etmenler göz önüne alındığında enerji verimi ve çıkan zararlı madde oranları karşılaştırıldığında yakıt hücreleri en iyi durumdadır.

Bazı demir yolu şirketleri ve lokomotif üreticileri gelecek 10 – 15 yıl içerisinde ticari yakıt hücreli lokomotif üretimi planlamaktadır. Özellikle uzun mesafeler arasında (çöl veya geniş ova) ve elektrikli tren ulaşımının elektrik direkleri, enerji kablo ve

taşıma maliyetlerinin arttığı durumlarda yakıt hücreleri enerji üreten bir sistem olarak alternatif gözükmemektedir.

Denizaltı uygulamalarında ise, nükleer enerji ile çalışan denizaltıların artan maliyetleri ve çevre tehditleri, dizel motorlu denizaltıların gürültü ve belirli aralıklarla yüzeye çıkma zorlukları nedeniyle yakıt hücreleri ile çalışan denizaltılar üreticiler için oldukça caziptir.

Yakıt hücrelerinin ilk uygulamalarını meydana getiren uzay aracı çalışmaları devam etmektedir. Bu tür uygulamalar oldukça ilginçtir: uzay aracı güneş görebildiği sürece enerjisini güneş pilleri ile sağlamakta ve artan enerjinin bir kısmı ile araçta bulunan su elektroliz yolu ile bileşenleri olan hidrojen ve oksijene ayrılmakta ve güneş görülmeyen vakitlerde ise üretilen hidrojen ve oksijen yakıt hücrelerinde bir araya getirilerek su, elektrik akımı sağlamaktadır. Bu konuda NASA' da yoğun çalışmalar sürmektedir [12].

3. MEMBRANLAR

Proton değiştirici membran yakıt hücresi (PDMYH); çalışma koşulları, uygulanabilirliği, yüksek verimi gibi özellikleri nedeniyle en çok üzerinde durulan yakıt hücresi çeşididir. Proton değişim membran yakıt hücrelerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimer membrandır [9].

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde membranın işlevi protonu anot bölgesinden katot bölgesine iletmektir. Hidrojen, elektronunu platin ile asidik membran üzerindeki aktif sitelerin ki genelde sülfon ($-SO_3H^+$) gruplarıdır, temas ettiği yerlerde verir. Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlar. Başka bir deyişle, membran üzerindeki aktif siteler sadece hidrojenden elektronun koparılması, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun anottan katoda ilerlemesi ile sorumludur.

Polimer elektrolit olarak kullanılan membranlar ile ayırma proseslerinde kullanılan membranlar arasında büyük farklılık vardır. Ayırma proseslerinde ortamdaki gazlar geçirilirken yakıt hücrelerinde kullanılan membranlarda gazların geçişi istenmez. Yakıt hücresinde kullanılan membranların gazları iyonlarına ayırıp o şekilde iletmeleri istenir. Böylece elektrik enerjisi elde edilir.

Membranlar yakıt hücrelerinde elektrolit olarak bulunmalarının yanı sıra; ayırma işlemleri ve sıvı saflaştırma gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılabilirler.

İyon değiştiren membranları diğer membranlardan ayıran karakteristik özellik polimer yapılarının içinde proton iletkenliğini sağlayan iyonik grupların bulunmasıdır. Bünyesinde negatif yüklü sabit aktif siteler bulunduran membranlar katyon değiştiren membranlar, pozitif yüklü sabit aktif siteler bulunduran membranlar ise anyon değiştiren membranlar olarak adlandırılır. Bu koşullarda iyon değiştiren membranlarda istenen en önemli özellik, membran bünyesindeki sabit zıt yüklü iyonları geçirmesi, benzer yüklü iyonları geçirmemesidir. Bu, ancak

membranın sahip olması istenen yüksek iyon değişim kapasitesi ve düşük direnç özellikleri ile sağlanır.

şu anda DuPont tarafından üretilen Nafyon adlı perflorosülfonik asit kopolimer kullanmak polimer elektrolit membran yakıt hücreleri için en popüler metottur. Nafyon'un yakıt hücreleri uygulamalarında iyi kimyasal ve fiziksel özellikleri olmasına rağmen onu sınırlayan üç teknik sınırlama vardır.

- Yüksek maliyete sahip olması
- Düşük nem ya da yüksek sıcaklıkta iletkenliğinin düşük olması
- Hücre verimini azaltan yüksek metanol geçirgenliği

Bu sebeplerden dolayı Nafyon yerine farklı polimerlerden oluşan membran sentezleri önem kazanmıştır.

Yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar; organik, inorganik ve kompozit membranlar olmak üzere 3'e ayrılır.

Organik membranlar ucuz olması, kolay işlenebilir ve şekil verilebilir olması gibi avantajları arasında sayılır. Bunun yanı sıra, termal ve mekanik dayanımının az olması nedeniyle bu membranlara alternatif olabilecek membranlar geliştirilmiştir.

İnorganik membranlarda ise uzun ömürlü olması, yüksek basınç altında mekanik kararlılığının iyi olması, organik çözücülere karşı kimyasal kararlılığının iyi olması, gözenek boyutlarının ve dağılımının iyi kontrolü gibi avantajlarının yanında; maliyetinin yüksek ve yapısının gevrek olması nedeniyle tercih edilmezler.

Kompozit membranlar, hem organik hem de inorganik yapıları bünyesinde beraber bulundurduğu için her ikisinin özellikleri taşımakla beraber, sülfonasyon gibi bir takım işlemlerle istenilen özellik kazanılarak daha etkin duruma getirilebilir.

3.1. Membranlarda Aranılan Özellikler

Membranın yüksek proton iletkenliğine, düşük elektrik direncine sahip olması ve bünyesindeki su miktarının mümkün olduğunca düşük olması istenir. Ayrıca sisteme verilen diğer kimyasallara karşı dayanıklı olmalı ve onlarla kimyasal tepkimeye girmemelidir. Membran uzun süreli ve sürekli çalışmaya, sistemdeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşullarına, mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinin parasal boyutu göz önünde bulundurulursa; membran için seçilen ve yapıyı oluşturan maddeler ucuz ve kolay sağlanabilir olmalıdır.

3.1.1. İletkenlik

İletkenlik, iyon değiştiren membranların kullanımını etkileyen en önemli özelliklerden biridir. İyon değiştiren membranların iletkenliğini etkileyen birkaç faktör vardır.

Bunların en önemlileri; iyon boyutu, iyon tipi ve membranın taşıyıcı kısmıdır. En çok iletkenliğe sahip membran elektrolitler, hareketli iyonu hidrojen olan ve taşıyıcısı su olanlardır. Yakıt hücreleri için gözlenen en iyi membran tipi, gerekli güç miktarına çıkabilmek için, hareketli iyonu hidrojen olan ve taşıyıcısı su olan membran elektrolitlerdir [13].

3.1.2. Su geçirgenliği

Yakıt hücreleri uygulamalarında su geçirgenliği verimi etkileyen önemli parametrelerden biridir. Su, hücrede temas halindeki iyonların sebep olduğu elektro-osmotik geçişle ve hücrenin anot ve katot bölgelerinde oluşan konsantrasyon farkından dolayı difüzyon ile iletilir.

PDMYH'inde su transferinin önemi; proton iletimine önemli ölçüde katkı sağlamasıdır. Bu durum suyun az olduğu bölgelerde daha yüksek dirence sebep olmaktadır. İyon değiştiren membranların, yakıt hücrelerinde elektrolit olarak

kullanılmasında, membranın dehidrasyon özelliğinin membranın fiziksel boyutları ve elektrolit direnci üzerindeki etkisi çok önemlidir [7].

3.1.3. Kimyasal dayanıklılık

İyon değiştiren membranların değişik kimyasal ortamlardaki dayanıklılıkları hakkında bilgi literatürde çok azdır. Bununla birlikte yakıt hücrelerinde oksitleyicilere karşı dayanıklılıkları membranın hem indirgen hem de yükseltgen şartlara (anot ve katot elektrotlara temas eden yüzeylerde) maruz kaldığından çok önemlidir.

Membran, yakıt olarak saf hidrojen kullanmayan sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan CO ve CO₂ gibi maddelerle aktifliğini kaybetmektedir ve yakıt hücresinde kullanılamaz hale gelmektedir [13].

3.1.4. Mekanik özellikler

Proton iletkenliğini sağlayan aktif grupların membran bünyesindeki yüksek konsantrasyonu, membranda mekanik zayıflık yaratmaktadır [20].

Bu sebeple yakıt hücreleri uygulamalarında bir avantaj sağlayan yüksek yoğunluktaki aktif grup bulunduran membranların mekanik olarak güçlendirilmeye ihtiyacı vardır.

Bir membranın elektrokimyasal süreçlerde proton iletken olarak kullanılabilmesi için;

- Çalışma şartlarında kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalıdır
- Operasyon sistemlerinde mekanik dayanım ve kararlılık gösterebilmelidir.
- Reaktif gazlara karşı olabildiğince düşük geçirgenlik göstermelidir.
- Yüksek proton iletkenliği göstermelidir (Yüksek akım ve minimum direnç sergilenmesine destek olması içindir).

- Üretim maliyetleri uygulamalarla uyumlu olmalıdır.

Yeni bir membran geliştirmek için birçok neden ortaya çıkmaktadır.

Bunlar;

- Düşük sıcaklıklarda platin üzerindeki CO zehirlenmesini azaltmak
- Daha yüksek termal ve su yönetimi göstermek
- Yüksek kimyasal ve mekanik dayanım
- 650 \$/m² veya daha az üretim maliyeti vb.

Yüksek sıcaklık membranları için takip edilen yol;

- Polimer elektrolitin su tutma kapasitesini düzenlemek
- Proton iletimini membranın nemliliğinden bağımsız kılmaya çalışmak olarak özetlenebilir [14].

PDMYH hücresinde kullanılacak olan membranlar yüksek iyonik iletkenliğe, kimyasal ve mekanik kararlılığa, şişme göstermeden çok iyi mekanik dayanıma, düşük yakıt ve oksijen geçişine izin vermesine, MEA'nın kolayca oluşturulabilmesine ve düşük maliyete sahip olmalıdır.

Yüksek nemlilikte ve yaklaşık 80°C'de perflorosülfonik asit membranlar (Nafyon) yüksek iletkenliği ve kimyasal/mekanik dayanımından ötürü tercih edilmektedir. Literatürde Nafyon bazlı membranların performansı ile ilgili oldukça fazla çalışma vardır. Nafyon membranın yüksek sıcaklıkta olumsuz özellikleri ve pahalı olması yüzünden yeni membranların araştırılması üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. PDMYH'lerinde ana amaç düşük nem oranlarında ve yüksek sıcaklıkta daha iyi proton iletkenliği değeri elde etmektir. Yüksek sıcaklıkta çalışacak PDMYH için hedeflenen membran özellikleri Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1. PDMYH için hedeflenen membran özellikleri [21]

Özellik	PDMYH için hedeflenen değer	Özelliğin belirlenmesinde kullanılan metod
Proton iletkenliği	%25 nemlilikte 120°C'de >0,1 S/cm %25 nemlilikte 25°C'de >0,03 S/cm	2- veya 4- propolu ölçüm tekniği
Yakıt geçirgenliği	80°C'de $<1,2 \times 10^{-12}$ (mol cm)/(cm ² s kPa)	GC metodu
O ₂ geçirgenliği	80°C'de $<4 \times 10^{-12}$ (mol cm)/(cm ² s kPa)	GC metodu
Sudaki çözünürlüğü	150°C'de 24 saat'de <%1	Suda bekletme
Şişme özelliği	<%100 H ₂ O	Tartım yöntemi
Kimyasal dayanıklılık	Peroxyol bileşenleri varlığındaki davranış	H ₂ O ₂ ve Fenton ajanında bekletme
Mekanik dayanıklılık	Kritik	İlgili test cihazları

2015 yılına kadar PDMYH'de beklenen gelişmeler Çizelge 3.2'de görülmektedir.

Çizelge 3.2. PDMYH'de beklenen gelişmeler [21]

Özellik	Birim	2004	2005	2010	2015
Membran iletkenliği					
İşletme sıcaklığında	S/cm	0,1	0,1	0,1	0,1
Oda koşullarında	S/cm	0,07	0,07	0,07	0,07
<20 °C	S/cm	0,01	0,01	0,01	0,01
İşletme sıcaklığı	°C	<80	<120	<120	<120
Kısmi buhar basıncı	kPa	50	25	1,5	1,5
Oksijen geçişi	mA/cm ²	5	5	2	2
Hidrojen geçişi	mA/cm ²	5	5	2	2
Maliyet	\$/m ²	65	200	40	40
Servis ömrü					
<80°C	h	1000	2000	5000	5000
>80°C	h	-	-	2000	5000

3.2. Membranlar Üzerinde Yapılan Araştırmalar

Membran, PDMYH'nin proton ileten kısmı ve en önemli parçasıdır. Membranın yüksek, mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyi olması gerekmektedir. Membran olarak en fazla kullanılan madde ise perflorosülfonik bazlı Nafyon'dur. Nafyon'un

mekanik ve kimyasal kararlılığı oldukça fazla olmasının yanında proton iletkenliği de oldukça yüksektir. Fakat hem pahalı olması hem de yüksek sıcaklıkta kararlılığını ve nemliliğini yitirmesi, bunun sonucu olarak proton iletkenliğinin azalması nedeniyle alternatif membran sentezine gidilmiştir. Bu çalışmalar genellikle perflorosülfonik asitli membranların modifikasyonu, yüksek sıcaklık uygulamalarında daha iyi sonuçlar verebilecek membranların araştırılması ve düşük sıcaklıkta perflorosülfonik asit membranlardan daha iyi özelliklere sahip membranların araştırılması halinde gruplandırılabilir.

3.2.1. Perflorosülfonik asit membranlar

Holmberg ve ark. yapmış oldukları çalışmada, çeşitli teknikler kullanılarak Nafyon/Sülfonik asit fonksiyonel zeolit nanokompozit membranlar hazırlamışlardır. Membranlar, membran elektrot sisteminde birleştirmişler ve tek hücreli doğrudan metanol yakıt hücresi performanslarını test etmişlerdir. Araştırmacılar nanokompozit membranların çok küçük boyutlarda olmasının yanı sıra çok yüksek proton iletkenliğine de sahip olduğunu belirlemişlerdir [23].

Tang ve ark., 2.8 nm kalınlığına sahip Nafyon/SiO₂ nanokompozit membran sentezlemişler, 60 ila 100 °C'de SiO₂ nanopartiküllerinin Nafyon'un kararlılığını büyük ölçüde artırdığını belirtmişlerdir. Akım yoğunluğu 600 mA/cm² olduğunda bozunma hızı 0,12 mV/dak olarak ölçmüşlerdir. Bu değer Nafyon 212'ye (2,33 mV/dak) göre yaklaşık yirmi kez düşük olduğunu belirtmişlerdir [24].

Junjie Yuan ve ark., Nafyon ve gözenekli silika kürecikleri (HSS) ile çözelti döküm metoduyla hazırlanmış kompozit membranın ısı özelliklerini, su tutma özelliğini, şişme davranışlarını ve proton iletkenliğini incelemişlerdir. SEM ve TEM görüntülerine bakılınca HSS'nin mikrometre ölçüsünde membrana yayıldığını gözlemlemişlerdir. Nafyon membrana göre ısı özelliklerinin daha iyi çıktığını bunun yanında 40 ila 100 °C arasında su tutma özelliği yüksek çıkarken, şişme özelliğinin de düştüğünü belirtmişlerdir. Fakat HSS'nin boyutu küçüldükçe su tutma özelliği artarken, kompozit membranın şişme özelliğinde de artış gözlemlemişlerdir. Bu

kompozit membranın proton iletkenliği incelendiğinde ise, ağırlıkça %3-%5 HSS içeren kompozit membran için proton iletkenliği 100 °C’de optimum değere ulaşmışlardır. Sıcaklık daha da artırıldığında proton iletkenliğinde düşüş gözlemlenmiştir [25].

Wang ve ark. yaptıkları çalışmada, destek maddesi olarak gözenekli PTFE kullanmasıyla, Nafyon/PTFE kompozit membranları hazırlamış ve yakıt hücresinde denemişlerdir. Sonuçlar kompozit membranların yapısındaki teflon oranının artmasının membranı daha hidrofobik hale getirdiğini göstermiştir. Bu da yapıda bulunan su miktarının az olması anlamına gelir. Kompozit membran yapısındaki PTFE’nin gözenekliliği arttıkça, aynı koşullarda yakıt hücresi performansının arttığını belirtmişlerdir. Aynı koşullarda kompozit membranlı hücre performansı, Nafyon 115 membranlı hücre performansından daha iyi, ayrıca aynı koşullarda daha hidrofobik olan kompozit membranın kullanıldığı yakıt hücresi performansı diğerlerinden daha iyi sonuçlar verdiğini belirlemişlerdir [26].

Reichman ve ark. proton değişim membranlı yakıt hücreleri için PTFE membran üzerine çalışmalar yapmışlardır. Membranların karakterizasyon çalışmalarını SEM, EDS, PSD, TGA ve elektrokimyasal metotlarla gerçekleştirmişlerdir. Membranların iyonik iletkenliğini 3 M sülfürik aside koyup artırmış ve 0,22 S/cm iletkenlik değeri elde etmişlerdir [27].

Asano ve ark. PTFE ve tetrafluroethylene-co-hexafluoropropylene (FEP)’den oluşan membranlar sentezlemişler ve proton değişim membranlı yakıt hücrelerine uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesi, FT-IR analizleri ve DSC ölçümlerini almışlardır. İyon değişim kapasitesi sonucunda sülfolanmış membranların iyon değişim kapasitesini yaklaşık 3,0 meq/g olarak bulmuşlardır. Membranların iyon değişim kapasitelerinin ticari perfluoro-sulfonic asit (PFSA) membranlardan 3 kat daha fazla olduğunu belirlemişlerdir [55]. Yamaki ve ark. çapraz bağlanmış PTFE membranların yakıt hücrelerine uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Membranlardan elde edilen iyon değişim kapasitesi değerleri 2,9 meq/g civarındadır. Araştırmacılar, bu değerin sentezlenen

membranı Nafyon ile karşılaştırılabilir duruma getirdiğini ve yakıt hücrelerinde kullanılabilirliğini gösterdiğini ileri sürmüşlerdir [28].

Tang ve ark. PDMYH’de kullanmak amacıyla perflurosulfonic asit reçinesi ile kimyasal olarak desteklenmiş PTFE kullanarak membran sentezlemişlerdir. Sentezlenen membranların karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirip, özelliklerini Nafyon 211 membranı ile karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar elde edilen sonuçların sentezlenen membranların yakıt hücrelerinde uygulanabilirliğini gösterdiğini belirtmişlerdir [29].

Zhang ve ark. kendi kendini nemlendiren PTFE ve sülfolanmış poly(ether ether ketone)’dan oluşan membranlar üzerine araştırmalar yapmışlardır. Sentezledikleri membranları TEM, SEM ve EDS gibi karakterizasyon deneylerine tabi tutmuşlardır. Kendi kendini nemlendiren membran 0,98 V açık hücre voltajında maksimum güç yoğunluğuna 0,8 W/cm² ulaşmışlardır. Elde edilen membran 250 saat kullanıma kadar yakıt hücresinde test edilmiş ve özelliklerinde herhangi bir kayıp olmadığını belirtmişlerdir [30].

Huang ve ark. Nafyon, PTFE ve silikattan oluşan membranların DMYH’ne uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Bu membranlardan yüksek akım yoğunluğu ve metanol geçirgenliği elde edip DMYH’ne uygulanabileceğini göstermişlerdir [31].

Deluca ve ark. ticari Nafyon ile polivinil alkol’den oluşturulan membranların DMYH’inde performans ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. %5 PVA içeren membrandan en yüksek güç yoğunluğunu elde etmişlerdir ki bu değerin Nafyon 117 membranından yaklaşık %33 daha fazla olduğunu ileri sürmüşlerdir [32].

Son ve ark. PDMYH için yeni bir Pt/zeolit-Nafyon (PZN) polimer elektrolit kompozit membran oluşturmuşlardır. 3 nm’lik ortalama Pt nano parçacıklar, HY zeolitinin iyon değişimi ile elde edilmiştir. Membran içine eklenmiş Pt nano parçacıklar su üretimi için katalitik bölgeler temin ederken, zeolit HY-destekli Pt parçacıklar suyu absorblamakta ve yüksek sıcaklıkta hücre işletimi için depo görevi

görmektedirler. Sıradan membranlarla karşılaştırıldıklarında PZN membranların performanslarının kuru koşullar altında büyük ölçüde gelişme gösterdiği saptanmıştır. 50°C’de kuru H₂ ve O₂ ile kütlece %0,65 Pt/zeolitlik PZN membran 75°C’de nemli reaktantlar ile elde edilen performansın %75’ini verebilmiştir. Empedans analizi yük taşınım direncinin altında yatan ana sebebin kuru gazlarla çalışmak olduğunu ortaya koymuştur [33].

Holmberg ve ark. sülfonik asit ile fonksiyonlanmış zeolit beta (AFB)’yi ek maddesi olarak kullanarak Nafyon bazlı PDM’ler hazırlamışlardır. Kütlece %2,5 ve %5’lik AFB kompozit membranlar 21°C’deki Nafyon 117’den %93, 80°C’dekinden ise %63 daha yüksek proton iletkenliği / metanol geçirgenliği (seçicilik) oranına sahiptir. Bu kütlece %2,5 ve %5’lik AFB kompozit membranlar aynı zamanda ticari Nafyon 117’ye metanol yakıt hücresi değerlendirmelerinde baskın gelmektedirler. Kompozit membranların X-ışını dağılması, elektron mikroskopisi, dört elektrotlu empedans proton iletkenliği ölçer ve iki bölmeli geçirgenlik ölçer ile özellikleri belirlenmiştir [34].

Li ve ark., Nafyon’un metanol geçirgenliğini azaltmak için sol gelden elde edilmiş hidrofilik SO₃H fonksiyonel grupları olan sülfonlanmış difenil dimetoksilan (sDDS) kullanmışlardır. Nafyon 117 membranlarıyla karşılaştırıldığında 125 µm kalınlıktaki nano kompozit membranın daha az metanol geçirgenliğine ve sülfonlanmamış DDS kompozit membrane göre daha iyi tekli hücre performansı verdiği gözlenmiştir [35].

Wu ve ark., TiO₂.SO₄²⁻ / Nafyon membranların su tutumlarını, proton iletkenliklerini ve metanol geçirgenliklerini incelemişlerdir. Proton iletkenliklerinin saf Nafyon membranlardan daha düşük olduğunu, düşük TiO₂.SO₄²⁻ içerikli (%3 - %6) membranların metanol geçirgenliklerini azaldığını ama daha yüksek içerikli membranlarda herhangi bir azalmaya sebep olmadığını ve yine saf Nafyon membranlara göre 1M metanol beslemede %6 TiO₂.SO₄²⁻ membranın saf Nafyon membranla benzer verim verdiğini ve 5M’lık beslemede ise daha iyi performans verdiğini bulmuşlardır [36].

Ladewig ve ark., sol-gel sentez tekniğiyle metaldimetoksilani silikon alkoksit önişaretleyici olarak kullanarak Nafyon nano kompozit membranlar sentezlemişlerdir. Kütlece %16,7 inorganik içerikli membranların 50°C’de Nafyon 117 membranlara göre %89 daha az methanol geçirgenliğine sahip oldukları gözlenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda 40-60 nm aralığında fractal kütle yapılı dağılmış objeler bulunduğu görülmüş ve bu objelerin Nafyon polimer ve inorganik agglomeratlar arasında bir intergirişimli ağı gösterdiği bulunmuştur. Bu ağ methanol geçirgenliğini azaltmaktadır ve bu membranlar DMFC’de kullanıma uygundur. [37].

Kim ve ark., Nafyon membranlar üzerine plasmayla güçlendirilmiş kimyasal buhar gönderimi (PECVD) yöntemiyle nano ölçekte silica filmler yerleştirmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda 10 nm kalınlıktaki silica filme sahip membranın iyon iletkenliği standart Nafyon membraninkiyile aynı kalırken methanol geçirgenliği %40 oranında azalmıştır. Aynı membranın hücre performansı saf Nafyon membranından %20 daha fazladır [38].

Kang ve ark., Nafyon/iletken inorganik malzeme bazlı bir yakıt hücresi nano kompozit membran üretmişlerdir. Nafyon membranın içerisine inorganik maddeleri sokabilmek için Nafyon’un sülfirik asit grupları 3-aminopropil trietoksilan (3-APTES) ile reaksiyona sokulmuş ve oluşan membran proton iletkenliği kazandırılmak amacıyla fosforik asitle reaksiyona sokulmuştur. Modifiye edilmiş membranın methanol geçirgenliği Nafyon’unkinden %50 daha az olarak gözlenmiş ve proton iletkenliği %3 kütlece APTES ile 0,07 s/cm iletkenlik göstermiştir. Bu değer Nafyon ile karşılaştırılabilecek bir değerdir [39].

3.2.2. Yüksek sıcaklık membranları

Baglio ve ark. mordenit, chabazite ve klinoptilolit kullanarak kompozit Nafyon membranlar oluşturmuştur. Oluşturulan Nafyon-zeolit membranlar iyileştirilmiş su tutma özellikleriyle yüksek sıcaklıklı DMYH uygulaması için kabul edilebilir özellikler sergilemişlerdir. 390 mW/cm² ‘lık maksimum güç yoğunluğu 140°C’de mordenit bazlı kompozit membranda elde edilebilmiştir. Kompozit membranların

elektrokimyasal özellikleri dolgu maddelerinin yüzey ve asidik özellikleri ışığında incelenmiştir [40].

Fang-Bor Weng ve ark., PTFE/Nafyon/Silikat (PNS) kompozit membranın düşük ve orta sıcaklıklarda farklı nemlilikte kararlılıklarını ölçmüşler ve Nafyon 112 ile kıyaslamışlardır. Bu membranı içeren PDMYH düşük ve yüksek sıcaklıklarda ve farklı bağıl nemlilikte çalışabilmektedir. PNS kompozit membranı tetraetilortasilikat (TEOS) ile sol-gel metoduyla üretmişlerdir. 60 °C gibi düşük sıcaklık ve %100 bağıl nemlilikteki H₂/O₂ gazı kullanıldığında PNS membranın performansı 1W/m² çıktığını aynı koşullarda Nafyon 112'nin gücüne (0,4 W/m²) göre çok iyi çıktığını, yine 60 °C'de bağıl nemlilik %37 olunca PNS membranın deşarj akım kararlılığı Nafyon 112'den daha kararlı çıktığını gözlemlemişlerdir. Bunun sebebini ise silikatın düşük bağıl nemlilikte daha fazla su tutmasına bağlamışlardır. 20 psig basınçta, hücre gazlarının sıcaklığı 80 °C'de tutulursa, hücre sıcaklığı 90,100,110 °C'de iken bağıl nemlilik sırasıyla %67, 48, 33 olduğunu, deşarj akımının kararlılığının ise 110 °C hariç hep sabit kaldığını belirtmişlerdir. PNS membranı, PTFE/Nafyon (PN) membran ile performans açısından kıyaslamışlardır. Düşük sıcaklık ve yüksek bağıl nemlilikte PNS membranın performansı düşük çıkarken, 100 ila 118 gibi yüksek sıcaklık ve %25 gibi düşük bağıl nemlilikte PNS membran çok daha iyi proton iletkenliği ve performans sergilemişlerdir. Dolayısıyla, Nafyon 112 80°C'nin üzerinde iken düşük nemlilikte çalışamazken, PNS membran düşük bağıl nemlilikte membranın içindeki ve katalizör yüzeyinde absorplanan su sayesinde gelişen bir performans gösterdiğini belirtmişlerdir [41].

Yunfeng Zhai ve ark., fosforik asit katılmış Nafyon-polybenzimidazole membran üzerinde çalışmalar yaparak PBI kompozit membran hazırlamışlardır. 150 °C'de tek hücrede belirli H₂/O₂ yakıt oranlarında nem olmadan membranların performans ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Performans ölçümleri sırasında, tek hücrede membranın hidrojen geçirgenliği ve iç direnç değerini belirlemişlerdir. Fosforik asit eklenmiş polibenzimidazol (H₃PO₄/PBI) membranların dayanıklılıklarının % 55 arttığını gözlemlemişlerdir. Tek hücreye ait polarizasyon grafiği kullanılarak maksimum performansa, 60. saatte ulaşıldığını belirlemişlerdir. Ayrıca araştırmacılar

mekanik kararlılığın arttığını ve hazırlanan membranların yüksek sıcaklıkta çalışan PDMYH için uygun olduğunu ileri sürmüşlerdir [42].

Sancho ve ark., zeolitlerin ve zeolit tipi malzemelerin iyon iletken malzemeler olarak yakıt hücrelerindeki uygunluğunu araştırmışlardır. NaA zeoliti, mordenit ticari zeoliti, ETS-10 ve Sn-Umbit silikatları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. ETS – 10 numunesinin, Nafyon'un yaklaşık yarısı kadar bir metanol difüzyon katsayısı vererek en iyi performansı verdiği gözlemlenmiştir. 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda iletkenlik değerlerine göre, bu malzemelerin yüksek sıcaklıktaki PDMYH uygulamaları için uygun olduğunu belirlemişlerdir. Deneylerinin sonucunda oda sıcaklığından 150°C'ye kadar çalıştıkları sıcaklık aralığında dehidrasyon olayının iletkenlik performansında Nafyon'a göre daha düşük bir etki gösterdiğini gözlemlenmiştir. Çalışma sonucu elde edilen ETS - 10 filmlerinin PDMYH'de uygulanabilirliği yönünden uygun olduğunu belirtmişlerdir [43].

Sergio H. Pezzin ve ark., sülfolanmış polietilen eterketon (SPEEK) ve fosforlanmış polisulfonaksan bazlı membranı sol-gel metoduyla sentezlemişler ve SPEEK'in proton iletkenlikleri ile kıyaslayınca artış gözlemişlerdir. %80'i fosforlanmış ağırlıkça %20 polysils içeren hibrit membranın proton iletkenliği Nafyon 117 ile benzer çıkarken, en iyi iletkenliği 142 mS/cm olarak %40 polysilses içeren membranda ve 120 °C'de elde etmişlerdir. Hidrojen bağı ve amfoterik özelliklerden dolayı fosforik asitler içeren membranlar protonu difüzyonla iletebilirler. Fosforik asit grubu suyu sülfonik asit gruplarına göre daha iyi tutarlar. Fosfor- karbon bağı yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır fakat polimer fosforlama sülfolamadan daha zordur. Bu yüzden polimerleri başta fosforlama sonra sülfolamaya tabii tutunca, sadece fosforlanmış polimerlere göre termal kararlılığın biraz düşmesine rağmen proton iletkenliğinde artış gözlemlenmiştir. Bu makaleden elde edildiği gibi aktif grubun yapıya eklenmesinde fosfolamak sülfolamaya göre daha üstündür. Bu bilgilerin ışığında bu rapor kapsamındaki çalışmada da yapıya aktif grup bağlamak için fosfolamayı tercih etmişlerdir [44].

Hsiu-Li Lin ve ark., doğrudan emdirme yöntemiyle politetrafloroetileni (PTFE) Nafyon/ $ZrOCl_2$ çözeltisine emdirerek Nafyon/PTFE (NF-ZrP) kompozit membran sentezlemişlerdir. Ağırlıkça %5'lik Nafyon çözeltisini çeşitli oranlarda $ZrOCl_2$ ile karıştırarak Nafyon/ $ZrOCl_2$ oranının membranın performansına etkilerini 110-130 $^{\circ}C$ 'de gözlemlemişlerdir. Silikondioksit, difenil silikat, ZrP gibi inorganik nano parçacıklar hibritlenmiş Nafyon membranlar bünyesindeki suyu 100 $^{\circ}C$ 'nin üzerinde korumaktadır. Bu çalışmalar, nemlendirilmiş H_2 yakıtı ile Nafyon bazlı membranların 130 $^{\circ}C$ 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda çalışabildiğini göstermişlerdir. Nafyon pahalı olduğu için, ona göre daha ucuz olan PTFE'ni destekleyici malzeme olarak kullanmışlardır. PTFE ucuz olmasının yanında çok kararlı bir yapıya sahiptir. Ayrıca Nafyon'a göre membran kalınlığının azaldığını, dolayısıyla proton direncinin düştüğünü, iyi mekanik ve ısı özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir [45].

Guimei Zhang ve ark., benzimidazol grubu içeren sülfolanmış kopolimerleri 180 $^{\circ}C$ 'de 20 saat içerisinde m-kresolden benzoik asit ve trietilamin varlığında çözelti döküm yöntemiyle elde etmişlerdir. Bunun sonucunda iyonik çapraz bağlar oluşmuş, fosforik asit ile 180 $^{\circ}C$ 'de 6 saat muamele edince çapraz ve kovalent bağlar oluşturmuşlardır. Kovalent çapraz bağın su tutma kapasitesinde, iyon değişim kapasitesinde (IEC) ve proton iletkenliğinde biraz düşüşe sebep olsa da oksidatif kararlılıkta büyük bir artış meydana getirdiğini gözlemlemişlerdir. Oksidasyon temelli kararlılık yakıt hücresinin ömrünü belirleyen faktördür. Nafyon'da bu özellik çok iyi olmakla beraber polibenzimidazol (PBI) gibi hidrokarbon polimerlerde bu özellik zayıftır. Bu çalışmada çapraz bağ ile yüksek oksidasyon kararlılığında ve yüksek proton iletkenliğinde sülfolanmış PBI membranların sentezini sağlamışlardır [46].

Marianne P. Rodgers ve ark. Nafyon 115/ SiO_2 kompozit membranı ağırlıkça %5,9-33,3 SiO_2 içeriğiyle sol-gel metoduyla üretmişlerdir. Membranın yoğunluğunun, ağırlıkça SiO_2 yüzdesi arttıkça azalma gösterdiğini belirlemişlerdir. Kompozit membranın su oranı daha çok olmasına rağmen, su ile şiştiğinde meydana gelen

boyut değişikliğinin Nafyon 115'ten daha az olduğunu, bu yüzden de yoğunluğun SiO_2 oranı arttıkça azaldığını ileri sürmüşlerdir [47].

Li ve ark., yüksek sıcaklıklarda PDMYH'de kullanılmak üzere $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPOM) ve polybenzimidazole (PBI) kompozit membranı sentezlemişlerdir. H_3PO_4 ile birleştirildiğinde yüksek proton iletkenliği (0,15 S/cm'den yüksek) ve iyi termal dayanıklılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. PBI ile CsPOM arasında kimyasal bir bağ olduğunu NMR Görüntülerinden tespit etmişlerdir. Ayrıca bu kompozit membranın 150 °C'de PBI ve H_2SO_4 ile hazırlanan membrandan daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Hatta bu kompozit membranın 200 °C'nin üzerinde bile ısıl kararlılığını koruduğunu belirtmişlerdir. Bu yüzden fosfolanmış PBI membranların yakıt hücreleri uygulamaların uygun olduğunu ileri sürmüşlerdir [48].

Diaz ve ark. klasik yüksek sıcaklık döküm tekniği ve yeni geliştirilen düşük sıcaklık döküm tekniği ile fosforik asit eklenmiş poly[2,5 benzimidazole] membran sentezlemişlerdir. PDMYH uygulamaları için uygun olan bu membranların serbest ve bağlanmış asitlere göre asit döküm seviyesini incelemişlerdir. Hem asit hem de su sorpsiyon izotermelerini incelemişlerdir. Su aktivitesini BET modelinden faydalanılarak belirlemişlerdir [49].

Sancho ve ark. mordenit, NaA zeoliti, umbite ve ETS – 10 olmak üzere dört zeolit ve ilgili malzeme üzerinde çalışmalar yapmış ve bağıl nem ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Deneylerinin sonucunda oda sıcaklığından 150°C'ye kadar çalıştıkları sıcaklık aralığında dehidrasyon olayının iletkenlik performansında Nafyon'a göre daha düşük bir etki gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Sıcaklığın arttırılabilmesi PDMYH için önemli bir yarar sağlamaktadır. İnceledikleri malzemelerden ETS – 10'un Nafyon membrana kıyasla iletkenlik açısından en iyi sonuçları verdiğini bildirmişlerdir [50].

Ahmad ve ark. sülfonlanmış polietereketon (SPEEK) ve yeni bir katı proton iletkeni olan heteropoliasit yüklü Y-zeolit yardımı ile yeni kompozit membranlar geliştirmişlerdir. Yeni katı proton iletkeni, Y-zeoliti içermesinden dolayı yüksek

proton iletkenliği ve iyi ısı ve yapısal kararlılığa sahiptir. Yüksek sıcaklıktakiler kadar membranların oda sıcaklığındaki iletkenlikleri katı iletken madde SPEEK polimer içine eklendikçe artma göstermiştir. İletkenlik oda sıcaklığında 3-4 kat artarken 100°C'den yüksek sıcaklıklarda oldukça yüksek değere ulaşmıştır. Bütün durumlarda katı proton iletkeninin varlığı, esneklikten ödün vermeden membranların iletkenliğini arttırmıştır. Aynı zamanda su tutma kapasiteleri de iletkenliğe benzer bir değişim göstermiştir. Membranlar XRD, FTIR ve SEM teknikleri ile özellikleri belirlenmiş ve katı malzemenin SPEEK içerisinde dağıldığı doğrulanmıştır [51].

Sancho ve ark. zeolitlerin ve zeolit tipi malzemelerin iyon iletebilen malzemeler olarak yakıt hücreleri uygulamalarındaki uygunluğunu araştırmışlardır. NaA zeoliti (LTA) ve mordenit ticari zeoliti (MOR) ve ETS-10 ve Sn-Umbit silikatları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. ETS – 10 numunesinin, Nafyon'un verdiği değerin hemen hemen yarısı kadar bir metanol difüzyon katsayısı vererek en iyi performansı verdiği gözlenmiştir. NaA, MOR ve Sn – Umbit, 40°C'de Nafyon'un gösterdiğinden iki kat daha az taşınım seçiciliği göstermelerine rağmen 100°C'nin üzerindeki iletkenlik değeri bu malzemelerin yüksek sıcaklıktaki PDMYH uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak Karbon Toray Kağıdı destekli ETS – 10 filmlerinin uygulanabilir bir elektrolit membran olduğu sunulmuştur [52].

Daletou ve ark. ana zincir içerisinde polar piridin birimler içeren yeni aromatik kopolimerler sentezlemişlerdir. Piridin monomeri içeriğine bağlı olarak yüksek moleküler ağırlıklı polimeriler elde etmişlerdir. İncelenen kopolimerler yüksek termal ve indirgenme-yükseltgenme kararlılığı, yüksek camsı geçiş sıcaklığı değeri sergilerken orta derece fosforik asit ile birleşme kabiliyeti sergilemişlerdir. Polibenzimidazol ile karışımlar, asit tutuşunu arttırmak ve istenen iletkenlik değeri ulaşmak için hazırlanmıştır. Kopolimer ve karışım bileşimine bağlı olarak, tekli camsı geçiş kriterine bağlı faz ayrımlı veya karışabilen çiftler elde edilmiştir. Bu karışımların da ısı ve yükseltgen-indirgen kararlılıkları test edilmiştir. Yüksek PBI içerikli membranlar bile esnekliklerini ve iyi mekanik özelliklerini H₂O₂ ile muamele edildikten sonra korumayı başarmıştır. Bu durum sistemin yüksek yükseltgen kararlılığını göstermektedir. Farklı koşullar altında fosforik asit ile

birleştirme, iyonik açıdan iletken membranlar ile sonuçlanmış böylece 100°C'nin üzerinde çalışabilmesi için gerekli ön şartlardan birisi yerine getirilmiştir [53].

Seland ve ark. fosforik asit katkılı ve 200°C'nin üzerinde çalışmaya olanak veren PBI elektroliti test etmişlerdir. Farklı MEA'lar saf oksijen ve hidrojen kullanılarak polarizasyon eğrileri kaydedilmiş ve yüksek Platin içeriği ve hem anotta hem de katotta ince katalizör katmanı bulunmasının en iyi performansı verdiği belirlenmiştir. Bu durum farklı katalizör yüzey alanı, katalizörün elektrolit membrana göre bulunduğu yer ve kısmen katalizör katmanına geçmiş olan PBI miktarı ile alakalıdır. [54]

Zhai ve ark. yeni bir fosforik asit eklenmiş Nafyon-polibenzimidazol (PBI) kompozit membran hazırlamış ve 150°C'de nem olmadan tekli hücre dayanıklılıklarını ölçmüşlerdir. Fosforik asit etklenmiş polibenzimidazol (H_3PO_4 /PBI) membranların dayanıklılıklarının %55 arttığını gözlemlemiştir. Buna ek olarak mekanik kararlılığın arttığı ve hazırlanan membranların yüksek sıcaklıkta çalışan PDMYH'leri için uygun olduğu belirtilmiştir [55].

Yurdakul ve ark. PDMYH için asit yüklü polibenzimidazol membranlar geliştirmiştir. Bu zarlar değişik derişimdeki fosforik asit çözeltileri içinde asit yüklenmesi için bekletilmiş, asitle yüklenmiş zarların sıcaklık-kütle, mekanik dayanıklılık ve iletkenlik testleri yapılmıştır. 200°C'ye kadar yapılan sıcaklık-kütle testleri, zarların bu sıcaklığa kadar herhangi bir kalıcı ağırlık kaybına ya da bozulmaya uğramadığını göstermiştir. Oda koşullarında yapılan çekme testlerinden elde edilen sonuçlara göre, en yüksek ve en düşük dayanıklılığa sahip olanlar, sırasıyla 23 MPa'lık çekme dayanıklılığı ile 6 mol asit yüklü ve 11 MPa'lık çekme dayanıklılığı ile 11 mol asit yüklü zarlar olmuştur. En yüksek proton iletkenlik değeri, 11 mol asit yüklü zar için 150°C ve %33 nemli ortamda 0,12 S/cm olarak elde edilmiştir. Ayrıca aynı zar için aynı sıcaklıkta ama kuru ortamda iletkenlik değeri 0,053 S/cm olarak ölçülmüştür ve bu sonuç yüksek sıcaklıkta çalışan PDMYH'nin nemlendirme ihtiyacı olmadan çalıştırılması konusunda umut verici bir sonuç olmuştur [19].

3.2.3. Düşük sıcaklık membranları

Chuang ve ark., organo çözülebilir, silika öncü maddesi ve florin içeren PBI kopolimerini tetraetilortosilikat (TEOS) ve bağlanma yardımcısı ile yeni PBI/silika nanokompozit membranlar hazırlamışlardır. PBI membranların termo oksidatif kararlılıkları, silika içeriği ile doğru orantılı bir şekilde artırdığını görmüşlerdir. PBI filmlerin mekanik özelliklerini ve metanole karşı dirençlerini silika eklemek suretiyle artırmışlardır. Hazırlanan asit ekli PBI - silika nanokompozitlerinin iletkenliklerinin, saf PBI'ninkinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir [56].

Chun – Chen Yang, çözelti döküm (drop casting) yöntemi ile PVA/TiO₂ kompozit polimer membranlar hazırlamışlardır. Bu kompozit membran için kimyasal, termal ve mekanik dayanımın artması amacıyla çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit (Glutaraldehit - GA) kullanmışlardır. Glutaraldehit ile çapraz bağlama yapılmayınca daha yüksek yoğunlukta pikler elde etmişlerdir. Ayrıca çapraz bağlamanın PVA/TiO₂ kompozit membranın amorfliğini artırdığını görmüşlerdir. Sentezlenen membranların özelliklerini, termal gravimetrik analiz (TGA), x-ray kırınımı (XRD), taramalı yüzey mikroskopisi (SEM) ve empedans metotlarını kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar, ekonomiklik ve uygulanabilirlik açısından bakıldığında PVA'nın ucuz bir polimerik malzeme olduğunu göz önüne alarak doğrudan metanol yakıt hücreleri için uygun olduğunu rapor etmişlerdir [57].

Dae Sik Kim ve ark., sülfonik asit grupları (SO₃H) içeren PVA bazlı organik ve inorganik PVA/SiO₂ membranları asidik koşullarda sol – gel metoduyla üretmişlerdir. Bunun için de TEOS (tetraetilortosilikat) kullanmışlardır. Sülfosüksinik asit (SSA) oranı ağırlıkça % 5-25 arasında değiştirilerek hibrit membranların proton iletkenlikleri ve metanol geçirgenliklerini incelemişlerdir. Proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğinin, çapraz bağlayıcı ajanı olarak ve hidrofilik grup (SO₃H) sağlayıcısı olarak SSA miktarına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Organik polimer yapı içerisinde Silika partiküllerinin bulunmasının, membran içindeki serbest su oranını düşürdüğünü ve metanol geçirgenliğini de düşürdüğünü bunların yanı sıra termal kararlılığı da artırdığını

belirlemişlerdir. SSA hidrofilik SO_3H grubu içerdiğinden dolayı; proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği, çapraz bağlama ve SSA içeriğine bağlıdır. Bu çalışma sonucu elde edilen PVA/SSA/ SiO_2 hibrit membranların, doğrudan metanol kullanılan yakıt hücrelerinin gelecek uygulamaları için uygun olduğu rapor etmişlerdir [58].

Ji – Won Rhim ve ark., sülfosüksinik asit (SSA) kullanarak farklı sıcaklıklarda PVA bazlı membranlar hazırlamışlardır. Yakıt hücresinde istenilen iletkenliği elde etmek için farklı miktarlarda sülfosüksinik asit kullanmışlardır (% 5 – 30 wt). FT-IR spektroskopisi, termo gravimetrik analiz, proton iletkenliği, su tutma özellikleri ve metanol geçirgenlikleri değerleri bulmuşlardır. Proton iletkenliği için (SO_3H^+) SSA oldukça etkili rol oynamaktadır ve aynı zamanda metanol geçirgenliği olmaması için membranların test edilen değerlerinin, kullanılan SSA miktarıyla ve çapraz bağlama sıcaklığıyla ilgili olduğu ve metanol geçirgenliklerinin Nafyon 117'den daha düşük olduğunu bulmuşlardır. PVA membranların Nafyon'a göre daha az proton iletken olmasının nedeni, PVA'nın karboksilik ve sülfonik asitler gibi negatif iyon yüküne sahip olmamasıdır. Araştırmacılar, negatif iyonlar yapısında tutulursa, PVA membranların PDMYH'de kullanabileceğini ileri sürmüşlerdir [59].

Ji Hwan Son ve ark. çapraz bağlı polivinil alkol/polyrotaxane membranların sülfolanması ile polimer elektrot membranlar hazırlamışlardır. Membran içindeki polyrotaxane (PR) arttığı zaman, membranın metanol geçirgenliği ve proton iletkenliğinde artış gözlemlenmiştir. Proton iletkenliği polyrotaxane'in büyüklüğüne bağlı olmazken; metanol geçirgenliğine karşı olan direncin, polyrotaxane'in büyüklüğüne bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Membranın sülfonasyon polyrotaxane miktarının artması ile birlikte artış gösterdiğini belirtmişlerdir. Membran içinde polyrotaxane iyi dağılım gösterdiğinde, metanol geçirgenliğinin önlendiğini gözlemlenmiştir. Ayrıca membran içindeki polyrotaxane miktarı arttıkça, iyon değişim kapasitesinin de arttığını belirlemişlerdir. Ağırlıkça % 15'lik PR_{600} membranın 0,03 S/cm iyon iletkenliği, $3,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ metanol geçirgenliği gösterdiğini belirlemişlerdir [60].

Sheng-Li Chen ve ark., sülfolanmış polistiren (SPS) ve iyon değiştirici reçinelerin SPS'ye çapraz bağlar ile bağlanmasıyla PDMYH için yeni bir kompozit membran sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmada kompozit membranın su tutma kapasitesi daha düşük çıktığını belirlemişlerdir. Bunun yanında kompozit membranın SPS'den daha yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olduğunu ancak iyon iletkenliğinin SPS ile aynı olduğunu bulmuşlardır. Araştırmacılar yakıt hücresi için sentezlenen kompozit membranların çok sağlam bir yapıda olduğunu ve SPS membranlardan daha fazla kimyasal dayanıklılığa sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir [61].

Shuang Gu ve ark., yüksek proton iletkenliği ve iyi mekanik özelliklere sahip kovalent çapraz bağlı sülfolanmış SPPEK (sulfonated poly phthalazone ether sulfone ketone) ve polivinil alkol (PVA) membranlar hazırlamışlardır. Polimer PVA, glikol ve gliserolün küçük çapraz bağlayıcı molekülleri ile karşılaştırıldığı zaman, düşük çapraz bağlama sıcaklığı gerektiren SPPEK ile suda yüksek kararlılığa ve dikkat çeken avantajlara sahip olduğunu belirtmişlerdir. Çapraz bağlanmayı; çözünürlük değişimi, iyon değişim kapasitesi (IEC) ve sülfür içeriği ile doğrulamışlardır. [62].

Jeong - Pil Shin ve ark. doğrudan metanol yakıt hücreleri için sülfolanmış polistiren (SPS)/politetrafloroetilen (PTFE) kompozit membranlar hazırlamışlar ve farklı kompozisyonlarda ve sıcaklıklardaki taşınım özelliklerini inceleyerek karakterizasyonunu yapmışlardır. SPS/PTFE membranlar, gözenekli PTFE substrat membranlara emdirilmiş reaksiyon karışımı içindeki stiren/divinilbenzen (DVB) oranının ayarlanması ile hazırlamışlardır. Islanan substratlar termal olarak polimerleştirilmiş ve klorosülfonik asit ile sülfolanlamışlardır. Kompozit membranlar, Nafyon 117 membranına göre yüksek iyon iletkenlikleri ya da düşük metanol geçirgenliği özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak hazırlanan kompozit membranların doğrudan metanol yakıt hücreleri için alternatif olarak gösterilebilecekleri rapor etmişlerdir [63].

Dong-Jin Kim ve ark. yapmış oldukları çalışmada, yakıt hücreleri uygulamaları için perflorosiklobütan grupları içeren sülfolanmış polifloroeter membranları

araştırmışlardır. Bu çalışma, yeni proton iletken polimer membranlar ve perflorosiklobütan (PFCB) kısımları içeren sülfolanmış polifloroeterlerin hazırlanmasını ve elektrokimyasal özelliklerini tanımlamışlardır. Sülfolanmış polimerleri, ısıtılma siklodimerizasyon yoluyla hazırlamışlardır. Sülfonasyon reaksiyonu, klorosülfonik asidin (CSA) mol oranlarını birim polimer için 5 saat boyunca değiştirerek gerçekleştirmişlerdir. Sonuçta sülfolanmış polimerler, farklı sülfonasyon dereceleri ve iyon değiştirme kapasitesi gösterdiğini belirlemişlerdir. CSA içeriğinin artırılmasıyla, sülfolanmış polimerlerin sülfonasyon derecesi, iyon değiştirme kapasitesini ve su tutma kapasitesini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Proton iletkenlikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. 1,86 mmol/g iyon değiştirme kapasitesine sahip polimer membran, Nafyon-115'le benzer olarak % 25 içeriği gösterirken; 25 – 80 °C üzerinde Nafyon -115'e göre daha iyi proton iletkenliği gösterdiğini belirlemişlerdir. Düşük su tutma kapasitesi ve yüksek proton iletkenliği olan polimer membran, Nafyon-115 ile benzer proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği gösterdiğini tespit etmişlerdir. Sonuçta, PFCB içerikli sülfolanmış polifloroeterlerin yakıt hücreleri için umut verici malzemeler olabileceğini ileri sürmüşlerdir [64].

Jian Hua Chen ve ark. yapmış oldukları çalışmada, Cardo polieterketon (PEK-C) kompozit membranlar hazırlamışlardır. Aktif tabaka ile PEK-C substratı arasındaki uyuşabilirlik, PEK-C substratını GA çapraz bağlı NaAlg (sodyum alginat) çözeltisine daldırarak geliştirmişlerdir. Asetik asidin dehidrasyonu, homojen membranlar içerisindeki GA içeriğinin artırılması sonucu, sızıntı akısının düştüğünü ve ayırma faktörünün arttığını gözlemlemişlerdir [65].

Bong-Jun Chang ve ark. yapmış oldukları çalışmada, perflorosiklobütan (PFCB) içeren sülfolanmış polifloro-co-sülfon eterler sentezlemişlerdir. Sentez işlemi ve karakterizasyonu, yakıt hücreleri için polimerlerin PDMYH gibi elektrokimyasal özelliklerine göre yapmışlardır. Kopolimerler, klorosülfonik asit kullanılarak beş farklı çeşitte sülfolama seviyesine sahip iyonomerler oluşturacak şekilde sülfolanmışlardır. Sülfolanmış fluorenyl içeriğinin artırılması ile SPFS-X'e ait iyon değiştirme kapasitesinin, su tutma kapasitesinin, proton iletkenliğinin ve metanol

geçirgenliğinin arttığını görmüşlerdir. SPFS-50 ve SPFS-60'ın yüksek iyon değiştirme kapasitelerinin ve su çekiş özelliklerinin, 25 – 80 °C arasında Nafyon – 115'ten yüksek olduğu ve SPFS-X'e ait metanol geçirgenliği özelliğinin Nafyon – 115'ten daha düşük olduğunu bulmuşlardır [66].

Shen, PVA'nın klorosülfonik asitle sülfolandığı ve çaprazlayıcı ajan olarak glutaraldehitin kullanıldığı membran sentezlemişlerdir. PVA'nın polimer matrix olarak seçilme nedeni, su seçiciliğini yüksek olması ve yüksek film oluşturma kapasitesine sahip olmasıdır. Fakat PVA'nın en büyük dezavantajı mekanik kararlılığının düşük olmasıdır. Bu yüzden klorosülfonik asitle sülfolanmış, glutaraldehit de çaprazlayıcı ajan olarak antifiriz suyun kullanmışlardır. Bu ajanın membranın hem fiziksel hem de ısıl dayanıklılığını artırdığını belirtmişlerdir. Mikroyapısal özellikler ve kimyasal yapılar incelenmiş, membranların seçici taşıyımındaki rollerini tartışmışlardır. FT-IR görüntülerine dayanarak sülfonik grupların simetrik olduğu gözlemlenmiştir. Glutaraldehidin her aldehit kısmının yanındaki iki hidroksil grubu ile asetal bağlarını oluşturmaktadır. Oluşan bu membranın FT-IR görüntüleri incelendiğinde –OH piklerinin azalmasından etkili bir çaprazlanma yapıldığını gözlemlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığındaki artışın da umulduğu gibi iyi çıktığı, PVA'nın camsı geçiş sıcaklığının da 360 °C'den 415 °C'ye çıktığı belirtilmiştir [67].

Maria Luisa Di Vona ve ark., membran olarak polieter eterketon (PEEK) ve polifenil sülfon (PPSU) bazlı proton iletkenliğine sahip hibrit polimer sentezlemişlerdir. Ucuz, termal dayanıklılığının yüksek, mekanik özelliklerinin iyi çıktığını bulmuşlardır. Membranın hidrofilikliğin PPSU katılınca arttığını belirtmişlerdir. Sülfonasyon derecesi arttıkça proton iletkenliğinin arttığını fakat termal ve mekanik dayanıklılığının düştüğünü gözlemlenmiştir. Hibrit membranların bazı gelişimlere ihtiyacı olduğu sonucuna varmışlardır [68].

Martinelli ve ark. poly vinylidene fluoride bazlı tungstofosforik asit ve alümina katkılı polimer kompozit membranlar sentezlemişlerdir. Membranlardan en yüksek katkılı olanının proton iletkenlik değeri 10^{-3} S/cm olarak bulmuşlardır. Raman

spektroskoposinden membranın hidrofilik ve hidrofobik taraflarının bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Alümina ve PWA arasındaki etkileşimin proton iletkenliğini belirli bir limit değerine ulaştırdığını belirlemişlerdir [69].

Huang ve ark. poly(vinylidene fluoride) ve polistiren sülfonik asit'den meydana gelen membranlar sentezlemişlerdir. Bu membranlar ticari Nafyon membrana göre daha düşük metanol geçirgenliği göstermişlerdir [70].

Shen ve ark. PVDF-PSSA ve Al_2O_3 katkısından oluşan kompozit membranın proton değiştiren membranlı yakıt hücresine uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Termal kararlılık deneylerini TGA ile gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca su tutma kapasitesi, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği testleri yapmışlardır. Membranlardan elde edilen en yüksek proton iletkenlik değerini $4,5 \times 10^{-2}$ S/cm olarak bulmuşlardır [49].

Shen ve ark. PVDF bazlı poly(2-acrylamido-2-methyl propylene sulfonic asit) ve nano boyutta Al_2O_3 katkılı kompozit membran sentezlemişlerdir. Sentezlenen membranların özellikleri FT-IR, TGA ve SEM kullanılarak belirlenmiştir. Membranlar oda sıcaklığında yüksek ve kararlı proton iletkenliği değerleri gösterdiğini belirlemişlerdir. Proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğine göre %16 alümina katkılı membran DMYH uygulaması için daha uygun özellikte olduğunu bulmuşlardır [71].

Martinelli ve ark. PVDF/PAN bazlı proton iletken membranlar üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Proton iletkenliğini sağlamak için jelleştirme prosesinde asidik çözelti kullanmışlardır. Çalışmalar sonucunda iletkenlikteki sınırlayıcı faktörün membranın yüzey yapısından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir [72].

Prakash ve ark. poly(styrenesulfonic) asit (PSSA)- poly(vinylidene fluoride)'dan meydana gelen kompozit membranı sentezlemiş ve DMYH'da uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda Nafyon bazlı sisteme göre katotta daha fazla su birikimi ortaya çıktığını ileri sürmüşlerdir [73].

Lin ve ark. PDMYH'de kullanmak üzere polivinil alkol ve poly(styrene sulfonic asit-co maleic anhydride)'den oluşan membranlar sentezlemişlerdir. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesini, proton iletkenliğini ve su tutma kapasitesini incelemişlerdir. %60 katkılı membranın Nafyon 115'e göre daha iyi proton iletkenliği ve su tutma kapasitesi gösterdiğini belirtmişlerdir. Tekli yakıt hücresi testlerine göre ise membranlardan elde edilen güç yoğunluğunun 50°C'de 0,7 W/cm² civarında olduğunu bulmuşlardır [74].

Binsu ve ark. N-methylene phosphoniz chitosan ve polivinil alkol'den oluşan kompozit membran üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu membranlar, SEM, termal ve mekanik kararlılık, termogravimetrik analiz, dinamik mekanik analiz ve farklı sıcaklıklarda su tutma kapasiteleri ölçümleri gibi karakterizasyon deneylerine tabi tutmuşlardır. İletkenlik değerleri Nafyon 117 membranla karşılaştırılabilir derecede olmasına rağmen metanol geçirgenliğinin daha düşük çıktığını belirtmişlerdir [75].

Wu ve ark. polivinil alkol ve p-sulfonate phenolic reçineden oluşan proton iletken membranı sentezlemişlerdir. Belirli sıcaklıklarda elde ettikleri proton iletkenliği değerlerinin 10⁻² S/cm civarında olduğunu belirlemişlerdir. İletkenlik ve geçirgenlik oranını yaklaşık 0,97 olarak bulmuşlar ve bu değer Nafyon membrana göre daha düşük olduğunu belirtmişlerdir [76].

Son ve ark. polivinil alkol ve polyrotaxane içeren membran sentezlemişlerdir. Polyrotaxane'ın boyutlarını polietilen glikol ile kontrol edip proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğini ölçmüşlerdir. Sülfonasyonla oluşan iyonik kanallar proton iletkenliğini arttırmış ve yakıt hücresine uygulanabilir hale getirdiğini ileri sürmüşlerdir [77].

Cui ve ark. yaptıkları çalışmada chitosan ile farklı inorganik proton iletken maddeler (phosphomolybdic asit, phosphotungstic asit, silico-tungstic asit) denemişlerdir. Bu tür heteropoliasitlerin yüksek elektrostatik özelliklere sahip olduğunu ve ayrıca membranların çözünürlüğünün olmadığını görmüşlerdir. Membranların yüzey

morfolojisini, yapısal özelliklerini ve termal kararlılıklarını SEM, FT-IR ve TGA deneyleri ile belirlemişlerdir. Sentezlenen membranların DMFC’de kullanılmasını amaçlamışlar ve bu amaçla yapılan deneylerde düşük metanol geçirgenliğine ($2,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ve karşılaştırılabilir düzeyde yüksek proton iletkenliğine sahip olduklarını bulmuşlardır ($0,015 \text{ S cm}^{-1}$ 25°C) [78].

Yang ve ark. bu çalışmada çözelti döküm metoduyla montmorillonit katkılı (%2-20) PVA bazlı membranlar hazırlamışlardır. Sentezlenen membranları DSC, TGA, Dinamik mekanik analiz (DMA), SEM, mikro-Raman spektroskopisi ve AC empedans spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. En yüksek iyonik iletkenliği %10 montmorillonit katkılı membrandan elde etmişlerdir ($0,0368 \text{ S cm}^{-1}$). Bu membranın metanol geçirgenliği Nafyon 117 membrandan daha düşük çıkmıştır. MMT eklenmesinin elektrokimyasal özellikleri doğrudan etkilediği görülmüştür. En yüksek güç yoğunluğu değeri $6,77 \text{ mW cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur ki bu değer DMFC uygulamaları için umut vaat ettiğini ileri sürmüşlerdir [79].

Shanjiao ve ark. oldukça düşük $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip zeolite beta yapısı oluşturmuşlardır. Oluşturma sürecinde madde içine alüminyum türleri de eklenmiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda desülfürizasyon performansının $\text{Cu(I)beta} > \text{Ag(I)beta} > \text{Na--Beta}$ olduğunu bulmuşlardır. En iyi sorbentin $0,236 \text{ mmolS/g'lık}$ adsorbsiyon kapasitesiyle Cu(I)beta olduğunu bildirmişlerdir [80].

Yuan ve ark. melez organik / inorganik DMYH membranı için yeni ve uygun bir yaklaşım geliştirmeyi denemişlerdir. Membran döküm çözeltisine akışkanlaştırıcı eklemek ve/veya membran yapım aşamasında çözücü buharlaşma sıcaklığı yükseltilerek chitosan/zeolit melez membranının camsı geçiş sıcaklığı ve kristalinitesi büyük ölçüde azaltılmıştır. Ara yüz boşluklarının oluşumu engellenmiş ve daha fazla istenen bir ara yüz morfolojisi elde edilmiş, böylece metanol geçişinin önüne geçilmiştir. Chitosan/mordenit/sorbitol melez membran, sadece chitosan’dan oluşan kontrol membranından daha az metanol geçirgenliği sergilemiştir [81].

Gribov ve ark. süperkritik CO₂ ön muamelesini takiben zeolit nano parçacıkları eklenmesi işlemi veya asıl yerinde olacak şekilde Nafyon membranın gözeneklerinde Fe-silikat-1 sentezlemesi ile Nafyon-zeolit (Fe-silicat-1) membranlar oluşturmuşlardır. Oluşan kompozit yapının proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği incelenmiştir. Seçilen şartlarda membranların düşük metanol geçirgenliği ve yüksek proton iletkenliği sergiledikleri belirtilmiştir [82].

Wu ve ark. organik ana yapısı chitosan (CS), ve inorganik dolgu maddesi yüzey modifiye edilmiş Y-zeolit olan kompozit membranlar geliştirmiş ve metanol geçirgenlikleri, proton iletkenlikleri ve şişme özelliklerini incelemişlerdir. Y-zeolit, silan çiftleme aracı, 3-aminopropil-trietoksilan (APTES) ve 3-merkaptapropil-trimetoksilan (MPTMS) kullanılarak organik-inorganik ara yüzey morfolojisi geliştirilmiştir. Melez membranlar metanol geçirgenliği konusunda saf chitosan ve Nafyon 117 membranlarla karşılaştırıldıklarında çok büyük bir ilerleme göstermişlerdir, ve bu gelişme metanol konsantrasyonu arttıkça daha da fazlalaşmaktadır. Zeolit yüzeyine -SO₃H grupları eklenmesiyle melez membranın iletkenliği artmıştır [83].

Wang ve ark. DMYH'de kullanılmak üzere 3A, 4A, 5A, 13X, mordenit ve HZSM-5 zeolitlerini chitosan (CS) ana omurgası içine yerleştirmişlerdir. CS ve zeolit arasındaki hidrojen bağları nedeniyle melez membranlar istenen ısı ve mekanik kararlılığı sergilemişlerdir. Su / metanol tutumu, şişme ve metanol geçirgenliği üzerinde yürütülen çalışmalarda membran performansının zeolit parçacık ve gözenek boyutu, miktarı ve hidrofilik/hidrofobik duruma oldukça bağımlı olduğu belirlenmiştir. Eşit şartlar altında hazırlanan membranların Nafyon 117 membranlardan daha iyi proton iletkenliği ve daha düşük methanol geçirgenliği sergiledikleri bulunmuştur [84].

Erdener yeterli ısı, kimyasal ve mekanik dayanıklılıkta Nafyon membranlarla karşılaştırılabilir proton iletkenlikleri, yakıt hücresi performansı ve daha düşük üretim maliyetleri olan alternatif PDMYH membranları geliştirmek amacıyla organik-inorganik kompozit ve karışım membranlar geliştirmiştir. Ucuz ve kolay

bulunabilen bir polimer olan, polieter eter keton, (PEEK), polimeri yüksek ısı ve mekanik dayanımı ve iyileştirilebilir proton iletkenliği nedeniyle membran matrisi olarak seçilmiştir. SPEEK membranın proton iletkenliği 60°C’de 0,06 S/cm’dir ve bu iletkenlik inorganik dolgu malzemesi olan zeolite beta kristallerin eklenmesi sonucu 0,13 S/cm’e kadar yükselmiştir. %25 SPES içeren SPEEK karışım membranın 90°C’deki iletkenliği ise 0,08 S/cm’dir. 1 atm 80°C’de yapılan H₂/O₂ PDMYH performans testlerinde SPEEK membranının 0,6 V’da 397 mA/cm² akım verdiği görülmüştür bu değer aynı şartlarda 660 mA/cm² akım veren Nafyon 112 membranla karşılaştırıldığında umut vericidir [11].

Gür tarafından yürütülen tez çalışmasında, kompozit yapıdaki yakıt hücresi membranlarında proton transferini incelemek amacıyla kullanılacak olan zeolit Beta sentezlenmiştir. Zeolit Beta’nın Si/Al oranının ve sentez süresinin, sentez verimine, ürünün bağıl kristalinitesine, ve proton transferine olan etkisi araştırılmıştır. Zeolit Beta sentezi deneylerinin sonucunda, Si/Al oranının 10’dan 30’a kadar ve sentez süresinin 5 günden 15 güne kadar zeolit Beta verimi üzerine olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Diğer bir deyişle Si/Al oranı ve kristallenme zamanı arttıkça elde edilen zeolit Beta miktarı da artmıştır. Si/Al oranının 10 ile 30 arasında ve sentez zamanının kristal boyutu üzerine belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür. Polietereter ketonun (PEEK) sülfonasyonu için sülfirik asit kullanılmıştır. Proton transferi sonuçları sonucunda ağırlıkça % 10 ve % 20 oranında zeolit Beta eklemenin % 100 bağıl nemlilik ve oda sıcaklığında proton transferine belirgin bir etkisi bulunmadığı görülmüştür [85].

Chuang ve ark. organo çözülebilir, silika öncü maddesi ve florin içeren PBI kopolimerini tetraoksilan (TEOS) ve bağlanma yardımcısı ile yeni PBI/silika nano kompozit membranlar hazırlamışlardır. PBI membranların termo oksidatif kararlılıkları silika içeriği arttıkça fazla olmayacak şekilde artmıştır. PBI filmlerin mekanik özellikleri ve metanole karşı koyma kabiliyetleri silika eklemek suretiyle arttırılmıştır. Hazırlanan asit ekli PBI - silika nanokompozitlerinin iletkenliklerinin, saf PBI’inkinden daha düşük olduğu gözlenmiştir [86].

Chuang ve ark. organo çözülebilir florin içeren PBI ile organik şekilde değiştirilmiş MMT (m-MMT) kilden yeni bir PBI/montmorillonite (MMT) nano kompozit membran geliştirmişlerdir. PBI membranların termo oksidatif kararlılıkları artan m-MMT içeriği ile artış göstermiştir. Aynı şekilde m-MMT eklentisi ile PBI filmlerin mekanik özellikleri ve metanol engelleme kabiliyetleri büyük ölçüde artmıştır. PBI/kütlece %5 m-MMT nano kompozit membranın metanol geçirgenliği saf PBI membrana göre %81 azalma göstermiştir. Asit eklenmiş PBI/m-MMT nanokompozitlerin iletkenlikleri ise asit eklenmiş saf PBI'a göre daha düşüktür [87].

Lobato ve ark. PBI'nın polikondensasyon sentezine etki eden parametreleri incelemişlerdir. Bu etkilerden biri olan polifosforik asitin dozajının PBI'nın moleküler ağırlığında büyük bir değişime yol açtığını saptamışlardır. Aynı şekilde PBI'nın moleküler ağırlığının sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı PBI membranların daha kuvvetli mekanik ve kimyasal dayanıklılığa sahip oldukları ve hidrojen peroksit muamelesinden sonra bile yüksek ısıl dayanıklılık gösterdikleri tespit edilmiştir. Asit miktarı arttıkça membran yapısının bozulmasına rağmen çok yüksek miktarda asit eklendiğinde bile PBI membranların kabul edilebilir düzeyde mekanik özellikler sergilediği ve bu yüksek miktarda asit eklenmesinin iletkenlik ve hücre performansı üzerinde çok büyük iyileştirici etkisi olduğu belirtilmiştir [88].

Holmberg ve ark., sülfonik asitle fonksiyonelleştirilmiş Beta zeolit (AFB) eklenmiş Nafyon bazlı membranlar hazırlamışlardır. Hazırlanan kütlece %2,5 ve %5'lik AFB membranların 21°C'de ticari Nafyon'dan %93 daha fazla i/g oranına sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu %2,5'luk ve %5'lik AFB membranlar DMFC performans değerlendirmelerinde ticari Nafyon 117'den daha iyilerdir [89].

Rhee ve ark., organik sülfonik asit gruplarının (-HSO₃) fonksiyonelliklerini elde etmek için çeşitli tiol ve sülfon gruplarını titanat nanokatmanlarının üzerine eklemişlerdir. Bu yüzeyi sülfonlanmış titanatlı membranlar, değişiklik yapılmamış TiO₂P25 parçacıkları içeren membranlara göre daha yüksek proton iletkenliği göstermişlerdir. Sadece Nafyon'a göre ise daha iyi mekanik ve termal kararlılık göstermişlerdir. Sülfonlanmış titanat eklendikçe methanol geçirgenliği azalmıştır. Saf

Nafyon 115 membranlara göre 2 ve 5M'lık methanol çözeltilerinde %38 ve % 26'lık bir methanol geçirgenliği azalması gözlenmiştir. Değişiklik yapılmış membranlarda %57 daha fazla güç yoğunluğu gözlenmiştir [90].

Lin ve ark., poly(oxyproplene) –backboned kuaternar amonyum tuzları kullanarak (değişen aralıklarda) değişken bopyutlarda büyütülmüş organokilleri Na^+ - montmoriller için intercalating agent olarak kullanmak için hazırlamışlardır. MMT'ler Nafyon'la olan uyumluluğu artırmak için kullanılmıştır. m-MMT eklendikçe metanol geçirgenliğinin azaldığı ve saf Nafyona göre proton iletkenliğinin azaldığı gözlenmiştir [91].

Yazaydın ve ark. sırasıyla EAE1, AOY001, AOY002, AOY003 ve AOY004 olmak üzere beş adet PDMYH membranı değişik metotlar kullanılarak imal edilmiştir. Membranların performansları 25 °C yakıt hücresi ve gaz nemlendirme sıcaklıklarında elde edilen karakteristik voltaj-akım (V-A) eğrileri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucu 0,5 V'ta 77,5 mA/cm²'lik bir akım yoğunluğu üreten AOY001'in en iyi performansı gösterdiği belirlenmiş ve AOY001 ileri aşamalarda yapılacak olan; H₂ ve O₂ gazlarının debileri ile yakıt hücresi ve gaz nemlendirme sıcaklıklarının performansa etkilerinin araştırılacağı parametrik çalışmalar için seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda yakıt hücresi ve gaz nemlendirme sıcaklıklarındaki artışın performansı arttırdığı gözlenmiştir. AOY001 0,5 V'ta maksimum 183 mA/cm² akım yoğunluğu vermiştir. Ulaşılan en yüksek güç değeri ise 4,75 W'dır [17].

Akay, PFSA membranlara alternatif, onların özelliklerine yakın daha düşük maliyetli malzemeleri geliştirmek ve karakterize etmek amacıyla öncelikle ticari olarak bulunabilen ve mühendislik polimerleri olarak bilinen polieter-eter ketone (PEEK) ve polieter-etersülfon (PES) temel yapı olarak seçilerek optimum özellikler için post-sülfonasyon çalışmaları yapmıştır. Proton iletkenlikleri electrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemiyle incelendiğinde SPEEK membranların iletkenliğinin SD ile lineer olarak arttığı görülmüştür. Kompozit membranlar içinde 20% TPA/SPEEK (DS=68) proton iletkenliği oda sıcaklığında Nafyon iletkenliğinden

yüksek sonuç vermiştir. Geliştirilen kimyasal ve termohidrolik olarak dayanıklı kompozit/karışım membranlardan 25% tungstophosphoric asit (TPA)/PBI(5%)/SPEEK (DS=68), 80°C'de yüksek tek hücre yakıt hücresi performansı vermiştir ($\sim 450 \text{ mA/cm}^2$ at 0,5 V). SPEEK (DS=59)/5% PBI/ 10% TiO_2 kompozit/karışım membran ise 80°C den 90°C'ye çıkıldığında daha yüksek performans vermiştir. Nafyon'un performansı 80°C'den sonra belirgin biçimde düştüğünden bu sonuç önemlidir [18].

Erkan, yüksek derecede konjuge yapıları ve yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle oksijen indirgenmesi için ümit verici elektro-katalitik aktiviteye sahip olan kobalt, demir ve nikel fitalosiyanınleri, fitalik anhidrit-üre yöntemiyle sentezlemiştir. Ticari zar elektrot yapısı ile elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 0,5 Volt'ta $0,40 \text{ W/cm}^2$ olarak elde edilmiştir. Laboratuarda hazırlanan anot ve katotta $0,4 \text{ mg Pt/cm}^2$ yüke sahip zar elektrot yapısının güç yoğunluğu ise 0,5 Volt'ta $0,18 \text{ W/cm}^2$ olarak elde edilmiştir. Fitalosiyanın katotlu zar elektrot yapıları için en yüksek ulaşılan güç $0,04 \text{ W/cm}^2$ olup, bu değere, 1000°C'de piroliz edilen CoPc/C katalizör kullanılarak hazırlanan $0,28 \text{ mg Co/cm}^2$ yüke sahip zar elektrot yapısı ile ulaşılmıştır [92].

Mergen ve ark.'nın yürüttüğü çalışmada poliarileneterketon, endüstride önem taşıyan fiziksel özellikleri ve sıcaklığa olan direnci nedeniyle tercih edilmiş ve kullanılmıştır. Bu çalışmada aynı zamanda iletken bir polimer olan polipirol (PPy) ve yalıtkan bir polimer olan hekzafloropolibisfenol esaslı poliarileneterketondan (PAEK) karışık yapıli membranlar hazırlanmıştır. PPy ve PAEK çiftinin çalışabilir karışık yapıli membranlar oluşturduğu gözlemlenmiştir. İletken polimerin geçirgenliğe olan etkisi iki ayrı kompozisyonda incelenmiş, saf PAEK membranları ile kıyaslandığında hem geçirgenlikte hem de seçicilikte bazı gazlar için anlamlı artışlar saptanmıştır [93].

Bayrakçeken tarafından yürütölen çalışmada yeni platin bazlı yüksek katalitik aktiviteli ve deaktivasyona dayanıklı katalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Platin ve platin-rutenyum bazlı katalizörler farklı karbon destekler üzerine süperkritik karbon dioksit ve mikrodalga ısıtma yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. Katalizörlerin performanslarının Platin/VX>Platin/Regal>Platin/BP2000 olduğu

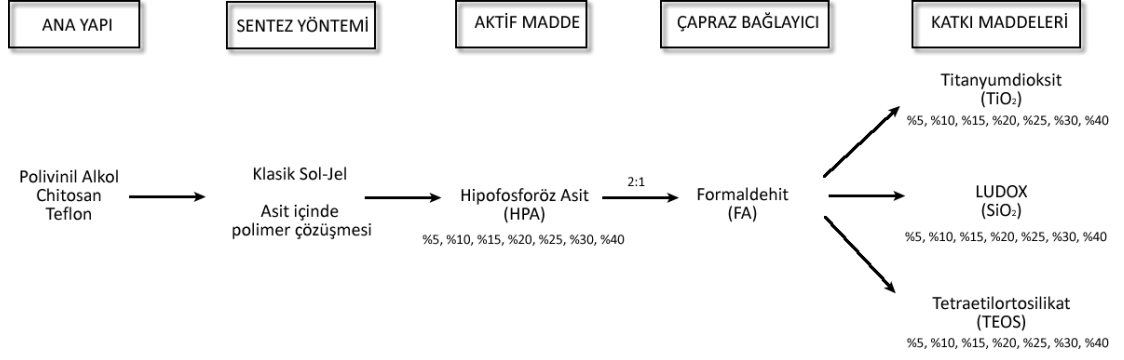
gözlenmiştir. Karbondioksit içeren hidrojen kullanıldığında meydana gelen güç kayıpları hazırlanan platin-rutenyum bazlı katalizörlerle azaltılmıştır [94].

Shen ve ark., nano büyüklükte seramik dolgu maddeleri ve poly (2-acrylamido-2-methyl propylene sulfonic acid) [PAMPS] kullanarak polyvinyldiene fluoride dolgulu membranlar hazırlamışlardır ve FT-IR, TGA ve SEM metodlarıyla karakterize edilmişlerdir. Membran oda sıcaklığında yüksek ve kararlı bir iletkenlik sergilemiştir. İletkenlik ve methanol geçirgenliği oranına bakıldığında kütlece %16'dan fazla alumina dolgulu membranların DMFC'de kullanılmaya en uygun membranlar olduğu belirlenmiştir [95].

Perflorosülfonik asitli membranlara alternatif olabilecek membranlar üzerinde araştırmaların genellikle yüksek sıcaklık çalışmaları, düşük sıcaklık çalışmaları ve perflorosülfonik asitli membranların modifikasyonu üzerine olduğu görülmüştür. Bu çalışma kapsamında yakıt hücresi çalışma sıcaklığında perflorosülfonik asitli membranlara göre daha iyi proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi, yakıt hücresi performansı gibi özelliklere sahip kompozit membran sentezi amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında ana yapı, sentez yöntemi, fosfonasyon derecesi, katkı maddesi miktarı ve türü belirlenmiştir. Literatür araştırmalarının ışığında ana yapı için kolay modifiye olabilen PVA ve chitosan bunların yanında PTFE öngörülmüş membranlar klasik soljel yöntemi ve bölüm 4.2'de anlatılan asit içerisinde polimerin çözülmesi yöntemiyle sentezlenmiştir. Daha sonra yapılan karakterizasyon deneyleri sonucuna göre ana polimere karar verilmiştir. Sıklıkla sülfonasyon çalışmaları olsa da son yıllarda yapılan çalışmalar fosfolama işleminin daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Bundan dolayı yapıya katılacak aktif grup olarak hipofosforöz asit seçilmiş farklı oranlarda çalışılarak fosfonasyon miktarı ve sentez yöntemi belirlenmiştir. Daha sonra yapıya makro boyutta ve nano boyutta farklı oranlarda farklı katkılar katılarak (TEOS, LUDOX ve TiO_2) karakterizasyon çalışmaları ve yakıt hücresi performans testleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.1’de doktora çalışmasının kapsamı ve parametrik çalışmalar özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Çalışma kapsamı

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışma kapsamına göre literatür araştırmaları ışığı altında 3 farklı polimerden en iyi sonucu verenin ana yapıyı oluşturmaya karar verilmiştir. Bunlar PVA (Sigma Aldrich %99 M_w :124000), chitosan (Sigma Aldrich M_w :110000-150000) ve PTFE (%60 Electro Chem.)'dir. Ana yapıda kullanılacak polimerler herhangi bir ön işlem olmadan doğrudan kullanılmıştır. Ana yapı belirlendikten sonra sentez yöntemi ve fosfonasyon derecesinin belirlenmesinde hacimce 2:1 oranında yapıya Hipofosforöz asit (Sigma Aldrich %50 sulu çözelti) ve Formaldehit (Sigma Aldrich %34,5) kullanılmıştır. Sentez yöntemi ve fosfonasyon derecesinden sonra katkı maddeleri ile yapılan parametrik çalışmalarda LUDOX (Sigma Aldrich AS40 %40 koloidal çözelti), TEOS (Sigma Aldrich %99) ve TiO_2 (Sigma Aldrich %99,98) kullanılmıştır. Fenton testleri sırasında fenton ajanı hazırlarken H_2O_2 (Sigma Aldrich %30 sulu çözeltisi) ve $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Membran elektrot düzeneklerinin oluşturulması sırasında katalizör çözeltisi içerisinde isopropanol (Sigma Aldrich %99,7), %40 Platin/Vulcan XC72 (Fuel Cell Store), nafyon çözeltisi (%10, Fuel Cell Store) kullanılmıştır. Hazırlanan MEA'ların performans testlerini gerçekleştirmeden önce protonlama işlemi yapılmış ve burada sülfürik asit (Merck %95-97) kullanılmıştır.

4.2. Sentez Yöntemleri

Membran sentez yöntemi olarak literatürde yer alan çalışmalarda sıklıkla karşılaşılan sol-gel metodu ile bu metodun farklı bir modifikasyonu kullanılmıştır. Bu yöntemin temeli aktif madde olarak kullanılması gereken materyallerin ana polimer çözeltilerine damlatılması yerine ana polimerin doğrudan aktif grup içeren çözelti içinde çözülmesidir. Bu şekilde aktif grupların yapıya daha homojen bir şekilde katılacağı düşünülmüştür. Bu çalışmada membran sentezi,

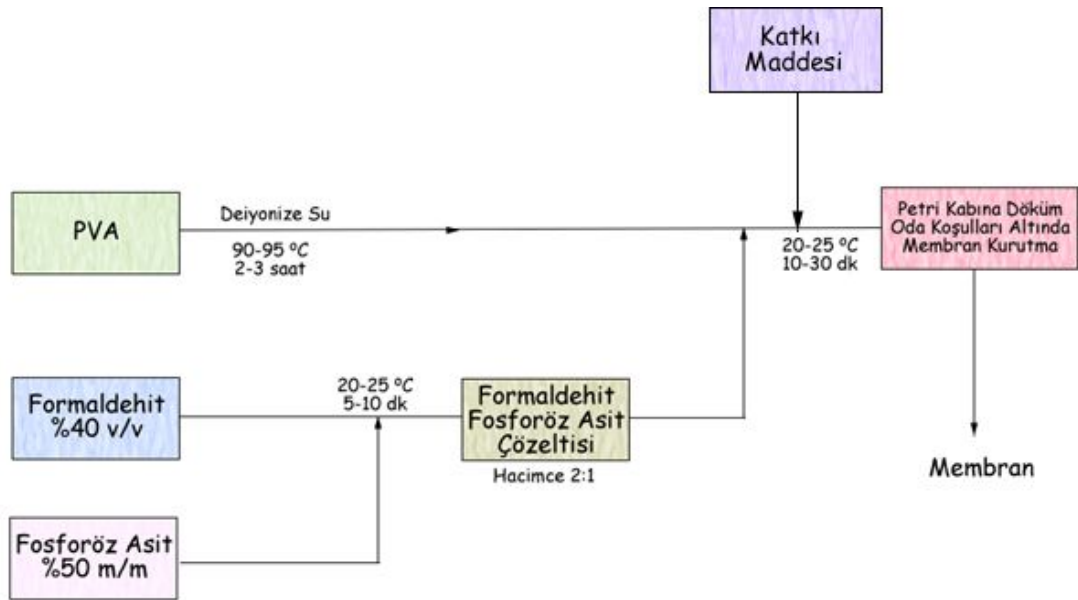
- Klasik sol-jel yöntemi ve
- Asit içinde polimerin çözülmesi yöntemi

Olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Klasik sol-jel yöntemi

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi PVA belirli sıcaklıkta ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda homojen bir şekilde çözüldükten sonra hacimce 2:1 oranında formaldehit fosforöz asit içeren çözelti katılıp belirli süre karıştırılıp daha sonra 15 cm çapındaki petri kabında çözelti döküm metoduyla dökülüp vakum fırında oda sıcaklığında kurutulur.

Burada dikkat edilmesi gereken nokta formaldehit ile hipofosforöz asitin reaksiyona girerek fosfinat tuzu oluşturmadan polimerik yapıya katılmasıdır. Bu şekilde yapıya hem aktif grup katılması hem de polivinil alkolün suya karşı dayanıklılığı sağlanır.

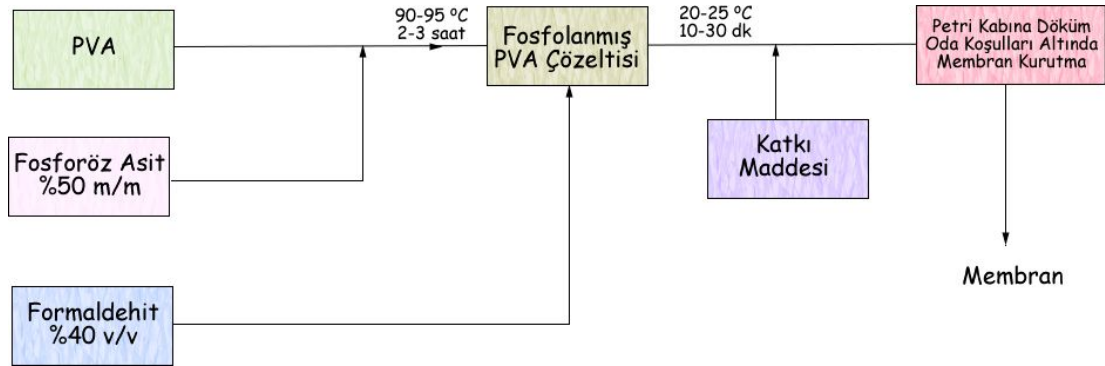


Şekil 4.1. Klasik sol-jel yöntemi ile membran sentezi

4.2.2. Asit içinde polimerin çözülmesi yöntemi

Literatürde yer alan çalışmalarda sıklıkla karşılaşılan sol-gel metodu ile bu metodun farklı bir modifikasyonu kullanılmıştır. Bu yöntemin temeli aktif madde olarak kullanılması gereken materyallerin ana polimer çözeltilerine damlatılması yerine ana polimerin doğrudan aktif grup içeren çözelti içinde çözülmesine dayanmaktadır. Bu şekilde aktif grupların yapıya daha homojen bir şekilde katılacağı ve kimyasal ve fiziksel özelliklerinin daha iyi olması amaçlanmıştır. Asit içinde polimerin çözülmesi yöntemi doktora çalışmasında geliştirilmiş literatürde bu şekilde bir sentez yöntemi bulunmamaktadır.

İlk yöntemden farklı olarak PVA fosforöz asit içinde çözülüp daha sonra yapıya formaldehit katılıp sonra döküm ve kurutma işlemleri ile membran sentezi gerçekleştirilir. Asit içinde polimerin çözülmesi yöntemi Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.2. Asit içinde polimerin çözülmesi ile membran sentezi

Sentezlenen membranlara ait sentez basamakları Ek-4 ve Ek-5’te verilmiştir.

5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Sentezlenen membranlar su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi, empedans analizleri, FT-IR analizleri, TGA analizleri, Fenton testleri, Damla testleri ve yakıt hücresi performans testlerine tabi tutulmuşlardır.

5.1. Su Tutma Kapasitesi

Membranlarda su tutma kapasitesinin yüksek olması beklenir. Çünkü nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir. Bu yöntemle göre sentezlenen membranlar 100°C’da kurutulup sabit tartıma gelince kuru tartımları hassas terazide alınmıştır. Tartım işleminden sonra membranlar 24 saat farklı sıcaklıklarda (25°C, 60°C, 70°C, 80°C) saf suda bekletilmiş yüzeydeki fazla su alınarak tekrar hasas terazide ıslak tartımları alınmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak Eşitlik 5.1 yardımıyla membranların su tutma kapasiteleri belirlenmiştir.

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{m_{\text{ıslak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (5.1)$$

5.2. Şişme Özelliği

Membranın şişme davranışı kalınlık ve yüzey alanı boyunca belirlenmiştir. Kumpas yardımıyla membranlar yüzey alanı yaklaşık 4 cm² olacak şekilde kesilmiştir. Aynı membranların yüzey alanları kaydedildikten sonra SHEEN marka kalınlık ölçer yardımıyla her bir membranın 10 farklı noktadan kalınlıkları ölçülmüş ve ortalaması alınarak membran kalınlıkları kaydedilmiştir. Membranların kalınlık ölçüm sonuçları EK-6’da verilmiştir. Daha sonra suda 24 saat bekletilip çıkartıldıktan sonra tekrar yüzeydeki fazla su alınmış kalınlık ölçer yardımıyla kalınlıkları ölçülerek membran kalınlığındaki artış miktarı belirlenmiştir. Aynı şekilde kumpas yardımıyla boyutlar ölçülerek membran yüzey alanındaki değişimler kaydedilmiştir.

5.3. İyon Değişim Kapasitesi

Membranda iyon değişim kapasitesi proton iletkenliğinin bir ölçüsüdür. Sentezlenen membranlar aynı boyut ve ağırlıkta kesilerek 50 mL 0,1 N NaOH çözeltisinde belirli oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Bu süre zarfında H^+ iyonları Na^+ iyonları ile yer değiştirir. Daha sonra membranlar NaOH çözeltisinden çıkartılarak 0,1 N HCl ile titre edilmiştir. Titrasyonlar Shott TA500 plus marka ve model, 0,01 mL hassasiyetli, bilgisayar kontrollü titrasyon cihazı kullanılarak yapılmıştır. pH değeri 7 olduğu oktadaki harcanan titrant miktarları kaydedilir membranların iyon değiştirme kapasitesi değerleri Eşitlik 5.2. yardımıyla hesaplanmıştır.

$$IEC = \frac{(N_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (N_{HCl} \times V_{HCl})}{m_{membran}} \quad (5.2)$$

5.4. Empedans Analizleri

Membranlarda aranılan en önemli özellik proton iletkenliğidir. Sentezlenen membranların proton iletkenlikleri 2 proflu ve 4 proflu teknikle belirlenmiştir. Empedans analizleri 2 ve 4 proflu olmak üzere 2 farklı teknikle ölçülmüş daha sonra sonuçlar eşdeğer devre modelleri ve lineer, dairesel modeller uygulanarak irdelenmiştir.

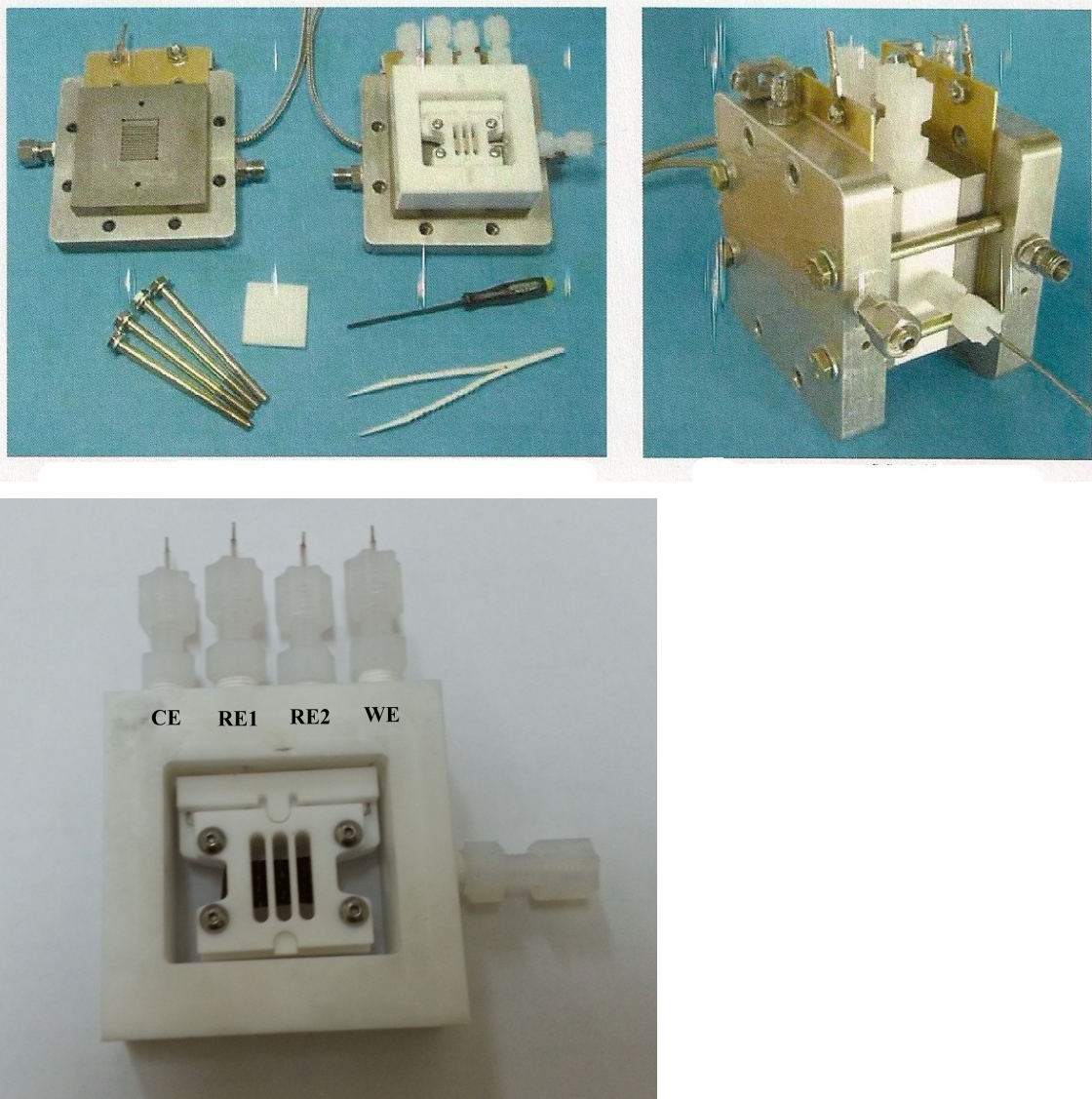
5.4.1. 2 Proflu teknik

Solartron 1260 ile 1296 kombinasyonu ve ölçüm hücresi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümleri 1MHz ile 100Hz aralığında, 20-80°C arasında ve %100 nemlilikte gerçekleştirilip ölçümler sonucunda membranların direnci bulunmuştur. Membran direnci kullanılarak membranın proton iletkenliği Eşitlik 5.3. yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{t_{membran}}{R \cdot A} \quad (5.3)$$

5.4.2. 4 Proflu teknik

Sentezlenen membranların 06/2010-09 kodlu BAP projesinden alınan standart ölçüm hücresi ile 4 proflu iletkenlik testleri yakıt hücresi çalışma koşulları altında gerçekleştirilip sonuçlar irdelenmiştir. Satın alınan standart hücre Şekil 5.1’de görülmektedir.

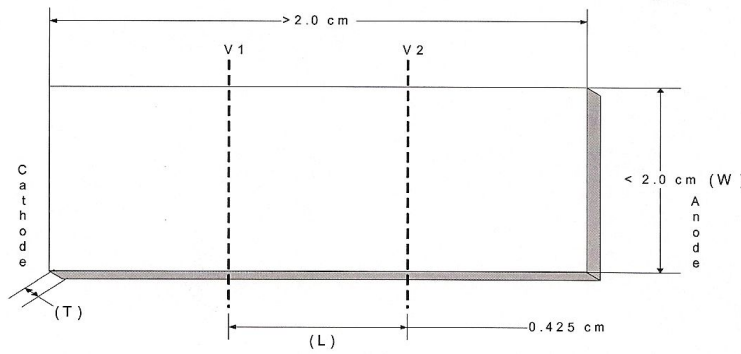


Şekil 5.1. 4 proflu proton iletkenliği ölçüm sistemi

Şekil 5.1 incelendiğinde her bir CE karşıt elektrot, RE1 referans elektrot 1, RE2 referans elektrot 2 ve WE çalışma elektrodudur. Elektrotlardan ikisi bir yüzeye diğer

ikisi ise diğer yüzeye temas edecek şekilde membran yerleştirilir. Solartron 1287’de uygun bağlantılar bağlanarak ölçümler yüzey boyunca gerçekleştirilir.

Şekil 5.2’de görülen V1 ve V2 elektrotlarının altından geçecek şekilde membran sisteme yerleştirilip ölçülen direnç değerine göre elektrotlar arası mesafe ve membran boyutları kullanılarak membranların iletkenlik değerleri belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Elektrotlar arası mesafe

5.5. FT-IR Analizleri

Sentezlenen membranların yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Jasco FT/IR–480+ cihazı ile FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Membranlar ölçüm için uygun boyutta kesilmiş ve ölçüm hücresine konulmuştur. Ölçüm alınmadan önce boş sistemden ölçüm alınıp hatalar önlenmiştir. Daha sonra $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda $16\text{ cm}^{-1} - 4\text{ cm}^{-1}$ tarama hızlarından analizler gerçekleştirilip absorbansa karşı dalga boyu grafiği elde edilmiştir ve oluşan piklerden fonksiyonel grupların yapıya katılıp katılmadığı belirlenmiştir.

5.6. TGA Analizleri

Membranların yüksek sıcaklığa dayanıklılığı önemlidir. Çünkü membranlar yüksek sıcaklıkta çalışmaya olanak sağlayacak termal kararlılığa sahip olurlarsa yüksek sıcaklıkta iyonik mobilitenin, difüzyon hızlarının ve anot katot reaksiyon hızlarının artmasıyla yakıt hücresi verimi artar. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda hidrojenin platine seçici adsorpsiyonu sayesinde katalizörlerin CO ile zehirlenmesi önlediğinden saf

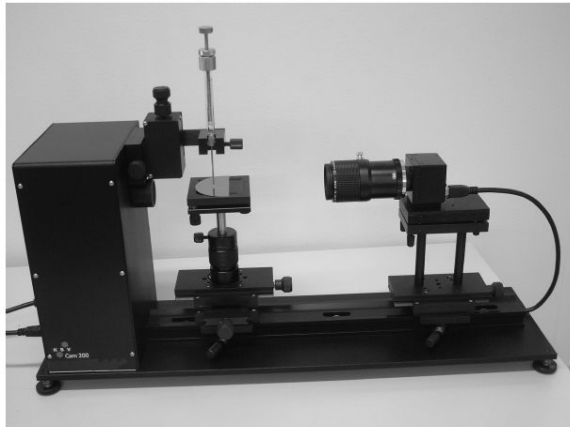
hidrojen dışındaki yakıtlar da kullanılabilir. Membranların termal dayanımları TGA cihazı ile belirlenmiştir. Analizler 10-20 g numune üzerinde 10°C/dak ısıtma hızında yapılmış membranların bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

5.7. Fenton Testi

Membranların oksidatif kararlılığının belirlenmesi için fenton testi uygulanmıştır. Yaklaşık 40 ml fenton ajanı hazırlanmıştır. Fenton ajanının içerisine kütlece %3 H_2O_2 ve 20 ppm Fe^{+2} olacak şekilde $FeCl_2.6H_2O$ sulu çözeltisi hazırlanıp fenton ajanı oluşturulmuştur [97-98]. Membranlar hassas terazide tartılarak fenton ajanı içerisine konulmuştur. Belirli sürelerde membranlar fenton ajanından çıkartılarak tartımları alınmış ve kütle kayıpları belirlenmiştir. Daha sonra membranın kütle kaybından servis ömrü hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

5.8. Damla Testleri

Sentezlenen membranların hidrofilik ya da hidrofobik karakterde olup olmadığını araştırmak amacıyla damla testleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Unido-İchet'te temas açısı ve yüzey gerilim cihazında (Bknz: Şekil 5.3) yapılmıştır. Numune üzerine deiyonize su damlatılarak damlanın membranla yapmış olduğu açı değeri belirlenmiş ve membranın hidrofilik ya da hidrofobik karakterde olup olmadığı analiz edilmiştir.



Şekil 5.3. Temas açısı ve yüzey gerilimi cihazı

5.9. Membran elektrot düzeneğinin hazırlanması

İstenilen özelliklere sahip membran sentezi gerçekleştirildikten sonra membran elektrot düzeneği (MEA) hazırlanması aşamasına geçilmiştir. MEA'lar klasik yöntemle hazırlanmış ve performans testleri incelenmiştir.

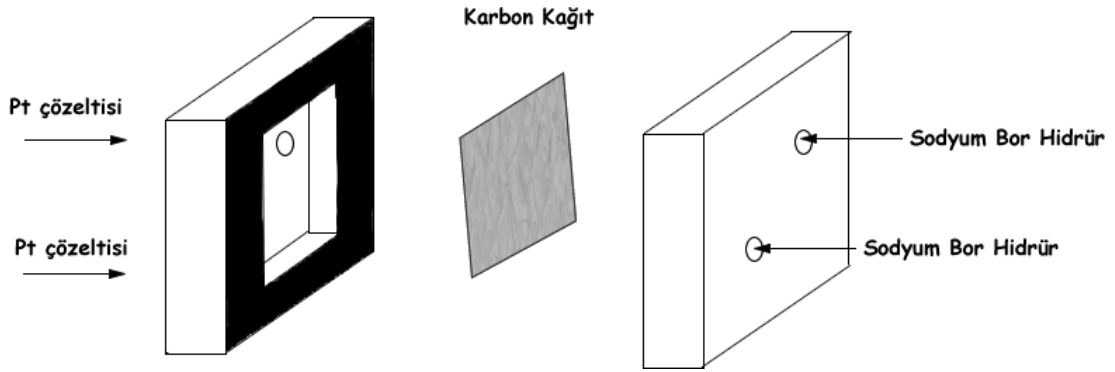
Sentezlenen membranlar, 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1 saat $80^\circ C$ 'de karıştırılmış daha sonra 1 saat $80^\circ C$ 'de deiyonize suda karıştırılarak protonlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra katalizör çözeltisi hazırlama işlemine geçilmiştir. Daha sonra VULCAN XC-72, %5'lik nafyon çözeltisi ve 7/1 oranında isopropanol/distile su içeren bir çözelti hazırlanıp 2 saat ultrasonik homojenizer da homojen bir karışım elde edilmiştir. Kullanılan VULCAN XC-72'nin miktarı platin yükleme oranı $0,4 \text{ mg/cm}^2$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen katalizör çözeltisi sürdürme ve kaplama olmak üzere iki farklı şekilde gaz difüzyon tabakası karbon kağıt üzerine yüklenmiştir. İstenilen katalizör yüklemeleri sürme yönteminde kontrol edilebilmiş fakat kaplama yönteminde kontrolü mümkün olmamıştır.

5.9.1. Sürme Yöntemi

Bu yönteme göre hazırlanan katalizör çözeltisi gaz difüzyon tabakası üzerine $0,4 \text{ mg/cm}^2$ yükleme olacak şekilde ince uçlu fırça ile homojen bir şekilde sürülmüştür. Daha sonra kurutulup gaz difüzyon tabakası tartılarak istenen yükleme sağlanana kadar sürme işlemine devam edilmiştir.

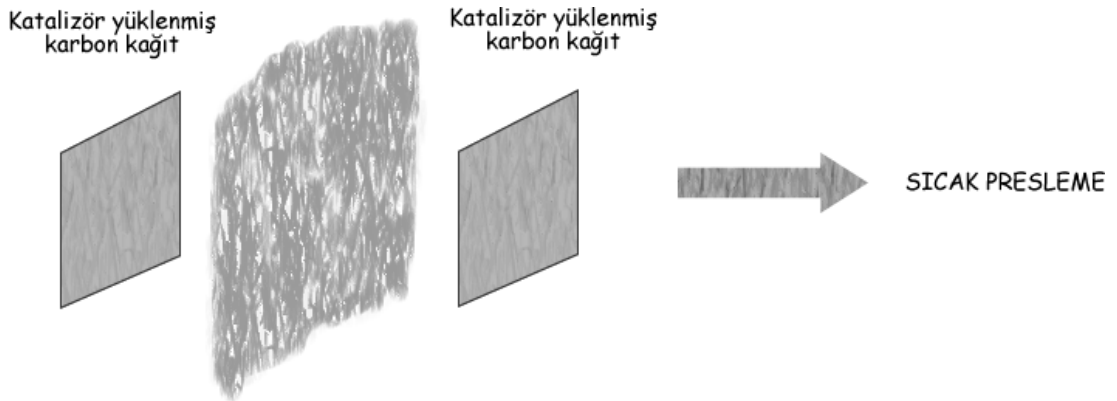
5.9.2. Kaplama Yöntemi

Kaplama yönteminde ise karbon kağıt Şekil 5.4'de görülen düzeneğ arasına sıkıştırılarak bir tarafa sodyum borhidrür diğer tarafa katalizör çözeltisi konulmuş difüzyon yoluyla karbon kağıt üzerine Pt yüklemeleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4. Kaplama yöntemi

İstenilen katalizör yüklemesi gerçekleştirildikten sonra katalizör emdirilmiş karbon kağıtlar arasına membran yerleştirilip 120°C 'de 1000 kg_f basınç altında belirli bir sürede sıcak presleme işlemine tabi tutulmuş ve membran elektrot düzenekleri hazırlanmıştır. Membran elektrot düzeneğinin hazırlanması aşağıdaki Şekil 5.5'de özetlenmiştir. Burada katalizör yüklenmiş yüzeyin membran tarafına gelmesi dikkate alınmıştır.



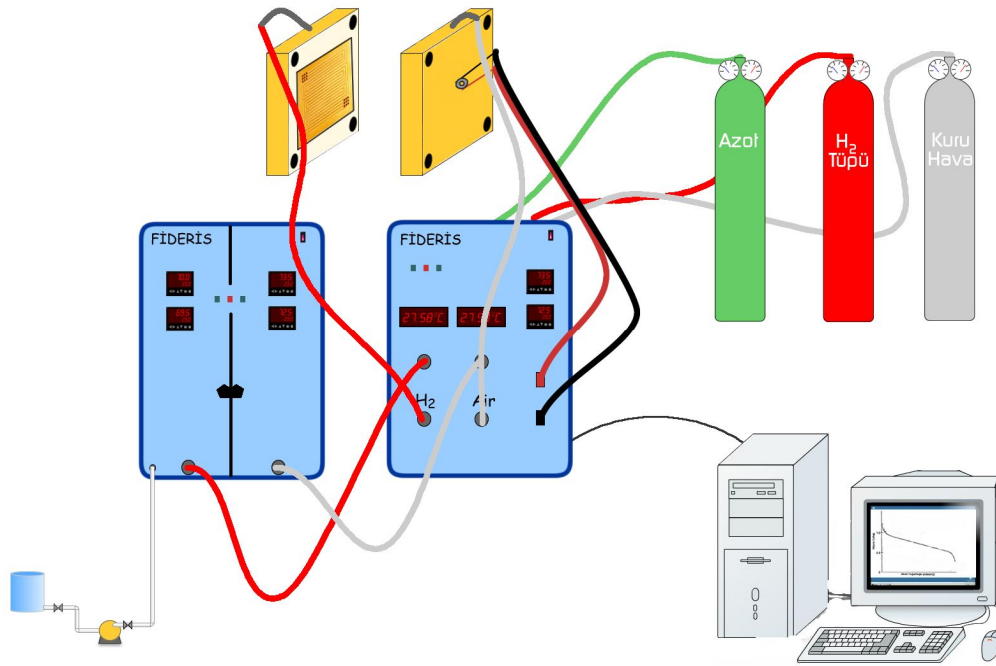
Şekil 5.5 Sıcak presleme

5.10. Yakıt Hücresi Performans Testleri

Hazırlanan membran elektrot düzenekleri 25 cm^2 'lik alana sahip olan tekli bir hücrede test edilmiştir. Yakıt hücresi performans deneyleri Fideris marka test istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Yakıt hücresi test istasyonu 3 kanallı serpantin tipi gaz dağıtım plakalarına sahiptir. Gazların farklı nemliliklerde gönderilmesini sağlayan

bir nemlendirici üniteside bulunmaktadır. Ölçümler sırasında stokiyometrik oranda H_2 ve kuru hava beslenirken yakıt hücresi çalışma sıcaklığı $80^{\circ}C$ 'ye ayarlanmıştır. H_2 ve kuru hava yakıt hücresine gelmeden önce nemlendirici ünitesinde geçirilmiş ve burada nem ayarı yapılmıştır. Şartlandırma sürecinden sonra farklı potansiyel değerlerinde akım değerleri ölçülüp potansiyel-akımyoğunluğu eğrileri oluşturulmuştur. Aşağıdaki Şekil 5.6'da Fideris marka test donanım sistemi görülmektedir.

Ölçümlerin ilk kısımları UNİDO-İCHET'te 5 cm^2 'lik alana sahip olan tekli bir hücrede test edilmiştir. Hücre testlerini gerçekleştirmeden önce ham membranların protonlanması ve membran elektrot düzeneği haline getirilmesi gerekmektedir.



Şekil 5.6. Yakıt hücresi test donanım sistemi

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bölüm 3’de bahsedilen literatür taramaları ışığında bu çalışmada perflorosülfonik asitli membranlara alternatif olabilecek mekanik, kimyasal, elektriksel iyi, çevre dostu, ucuz nano kompozit membran sentezi amaçlanmıştır. İlk olarak membranın ana yapısını oluşturacak polimerin belirlenmesi için üç farklı polimer seçilip bunların tekli ve ikili kombinasyonlarıyla membranlar sentezlenmiş ve ana yapıyı oluşturacak yapıya karakterizasyon deneyleri sonuçlarına bakarak karar verilmiştir. Yapıya özellikleri iyileştirmek amacıyla aktif grup olarak hipofosforöz asit katılmasına karar verilmiştir. İki farklı sentez yöntemi öngörülerek farklı fosfonasyon derecelerinde membranlar sentezlenip karakterizasyon deneyleri ışığında membran sentez yöntemi ve fosfonasyon derecesine karar verilmiştir. Son olarak farklı boyutlarda, farklı oranlarda ve değişik katkıları katılarak membran sentezleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları ve yakıt hücresi performans testleri sonuçlarına göre sonuçlar irdelenmiştir.

Doktora çalışması 3 basamaktan oluşturulmuştur. Bu basamaklar;

- Ana yapının belirlenmesi
- Sentez yönteminin ve fosfonasyon derecesinin belirlenmesi
- Katkı maddesinin belirlenmesidir.

6.1. Ana Yapının Belirlenmesi

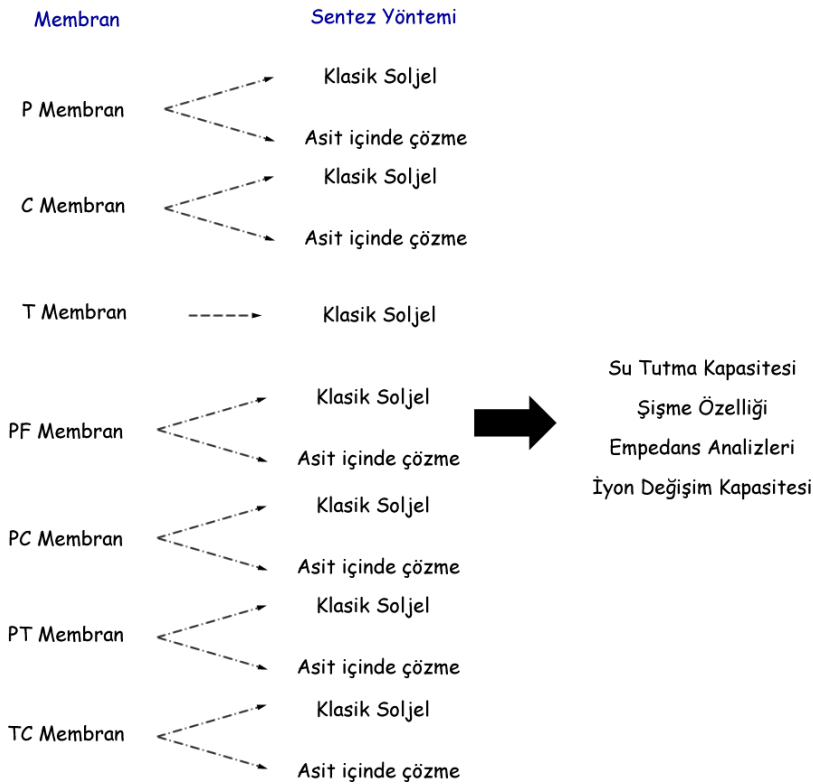
Ana yapı için 3 temel polimer (Polivinil alkol, Chitosan ve Teflon) ve ayrıca polivinil alkol ve formaldehit kombinasyonundan oluşan membran öngörülmüştür. Bu polimerlerin ikili kombinasyonları ile temel yapılar oluşturulmuş ve Bölüm 4.2’de verilen klasik sol-jel yöntemi ve asit içinde polimerin çözülmesi yöntemine göre membranlar sentezlenmiştir. Aşağıdaki Çizelge 6.1’de sentezlenen membranların organik yapılarını oluşturan polimerler ve aktif gruplar görülmektedir.

Çizelge 6.1. Sentezlenen membranların organik yapıları

Membran Kodu	Ana Polimer	Aktif Grup
P	PVA	H ₃ PO ₂
C	Chitosan	H ₃ PO ₂
T	Teflon	H ₃ PO ₂
PC	PVA-Chitosan	H ₃ PO ₂
PT	PVA-Teflon	H ₃ PO ₂
TC	Teflon-Chitosan	H ₃ PO ₂
PF	PVA-Formaldehit	H ₃ PO ₂

Bu membranlar arasında PF membranlar diğerlerinden daha farklıdır. Ana polimer olarak polivinil alkole (PVA) formaldehit katılarak mekanik ve suya karşı dayanım sağlanmış hipofosforöz asit sayesinde de iletkenlik arttırılmıştır.

Sentezlenen membranlar ve sentez yöntemleri Şekil 6.1’de özetlenmiştir.

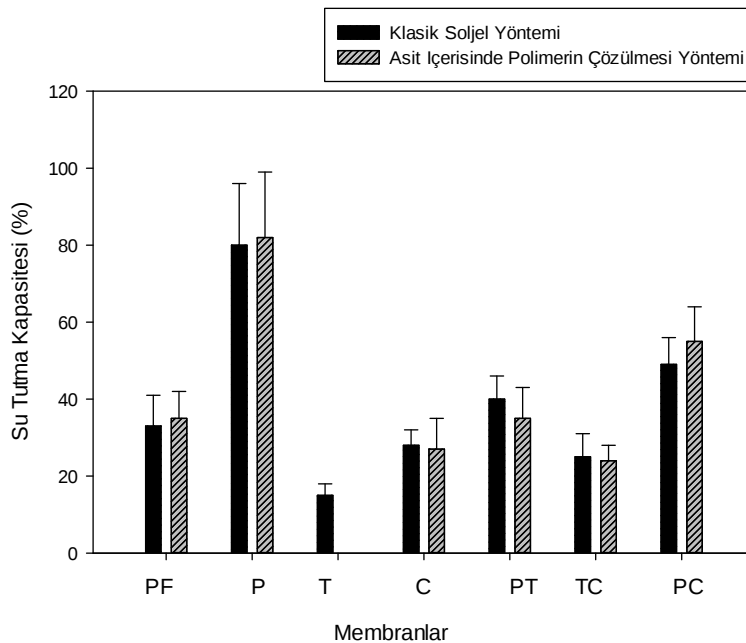


Şekil 6.1. Membranlar ve sentez yöntemleri

Ana yapıyı belirlemek üzere 13 farklı membran sentezi gerçekleştirilip su tutma kapasitesi, şişme özelliği, empedans analizleri ve iyon değiştirme kapasitesi belirlenmiştir. Sentezlenen membranların özellikleri Bölüm 5’de anlatılan karakterizasyon yöntemlerine göre belirlenmiştir.

6.1.1. Su tutma kapasitesi

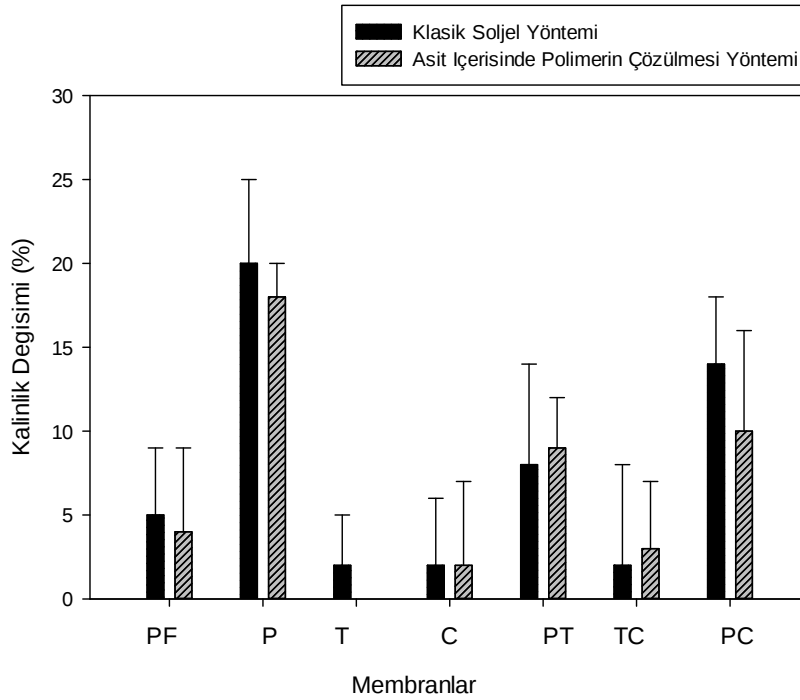
Şekil 6.2’de membranların su tutma kapasitesi değerleri görülmektedir. Su tutma kapasitesi değerleri incelendiğinde en yüksek su tutma kapasitesi değerinin P membranlara ait olduğu görülmektedir. Fakat su tutma kapasitesi için en yüksek değer en iyi değer anlamına gelmemektedir. Membranların kalınlık ya da yüzey alanı artışı göstermeden belirli miktarda su tutması istenmektedir. Çünkü membran yapısında bulunan su proton taşınım mekanizması açısından önemli bir rol oynamaktadır. Su tutma kapasitesi değerlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için şişme özelliği ve proton iletkenliği değerleri belirlenmiştir. Bu değerler ile paralel bir şekilde incelendiğinde en uygun sonuçlar PF kodlu membrandan elde edilmiştir. Bu membran şişme göstermeden yaklaşık %38 civarında su tutma kapasitesine sahip olup yüksek proton iletkenlik değerine ulaşmıştır.



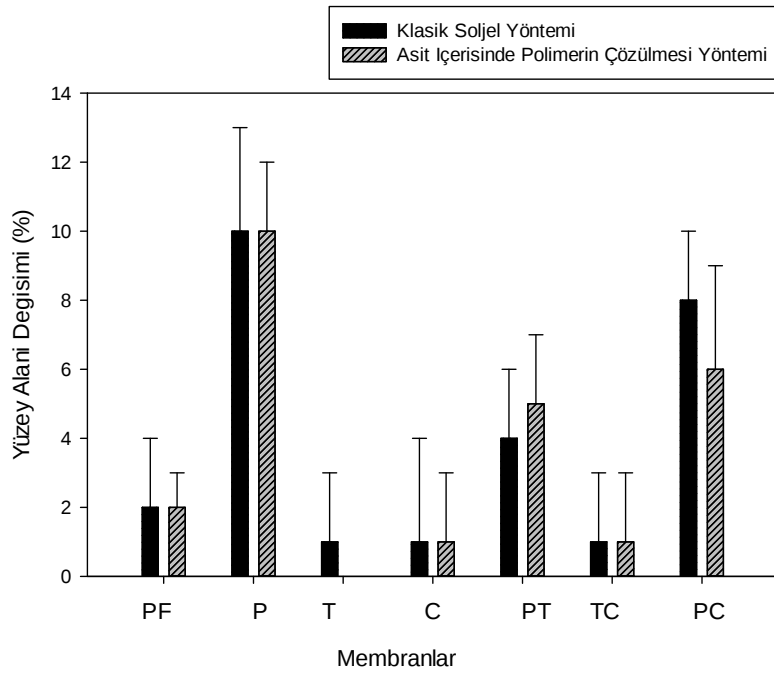
Şekil 6.2. Membranların su tutma kapasitesi değerleri

6.1.2. Şişme özelliği

Şekil 6.3’de membranların kalınlık değişimi ve Şekil 6.4’de ise membranların yüzey alanı değişim değerleri görülmektedir. Membranların kalınlık ve yüzey alanı değişim değerleri incelendiğinde P, PC ve PT membranlarda yüksek değişimler görülmüştür. Kalınlık ve yüzey alanı artışının temel sebebi yapısında OH grupları bulunan PVA’dan kaynaklanmaktadır. Yüksek hidrofilik karakterinden dolayı su tutma kapasitesi yüksek çıkmış ve kalınlık artışı da yüksek olmuştur. Membran kalınlığı arttığı için difüzyon direnci artmış ve doğrudan bu membranların proton iletkenlik değerleri düşük çıkmıştır. Membranlar arasında en yüksek şişme özelliği değeri P membranlardan elde edilmiştir. Yapıda herhangi bir çagraz bağlayıcı olmadığı için bu beklenen bir durumdur. En az değişim ise T ve TC membranlarda görülmüştür bu da teflonun hidrofobik karakterinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca membranların 24 saatlik suda bekletme süresinden sonra yüzey alanların da meydana gelen değişiklik, membranların mekanik kararlılığının bir ölçüsü olarak alınabilir.



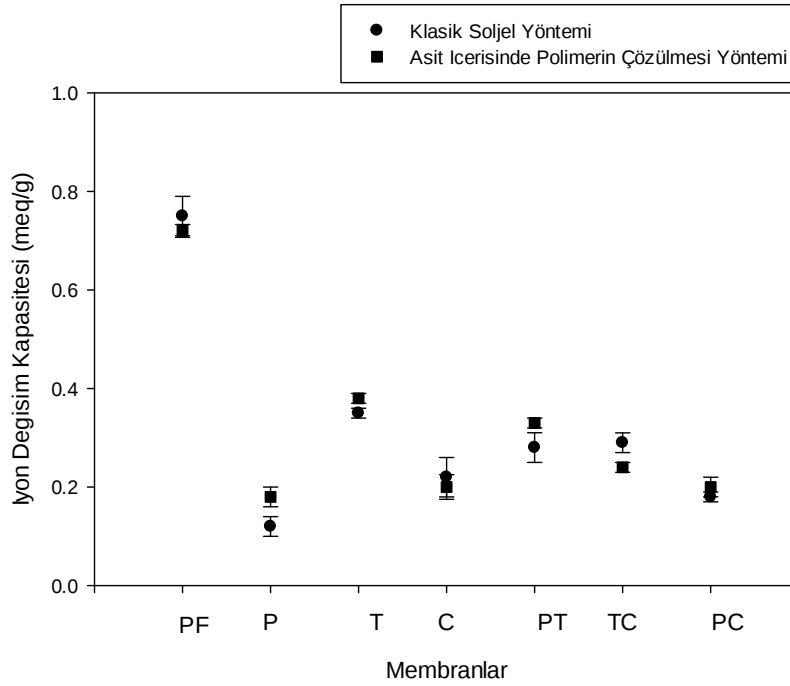
Şekil 6.3. Membranların kalınlık değişim değerleri



Şekil 6.4. Membranların yüzey alanı değişim değerleri

6.1.3. İyon değiştirme kapasitesi

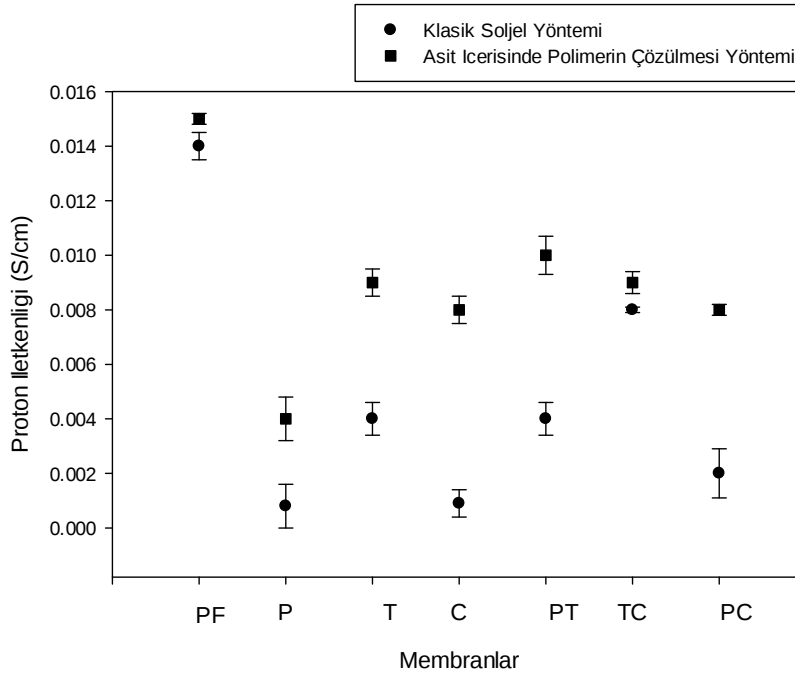
Şekil 6.5’de membranların iyon değişim kapasitesi değerleri görülmektedir. En yüksek iyon değişim kapasitesi değeri PF membrandan elde edilmiştir. PF membranların yapısında bulunan OH gruplarının kolay modifiye edilebilir olması aktif grupların yapıya verimli bir şekilde katıldığını göstermiş ve iyon değişim kapasitesi değerleri yüksek çıkmıştır.



Şekil 6.5. Membranların iyon değişim kapasitesi değerleri

6.1.4. Empedans analizleri

Şekil 6.6’da membranların proton iletkenlik değerleri görülmektedir. İyon değişim kapasitesi değerlerinde olduğu gibi yine PF membrandan en yüksek değer elde edilmiştir. Membran bünyesinde bulunan su proton taşınım mekanizmasına pozitif yönlü etki etmiş böylece PF membranının hem iyon değişim kapasitesi hemde proton iletkenlik değeri diğer membranlara göre daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 6.6. Membranların proton iletkenlik değerleri

Bütün sonuçlar bir arada incelenecek olursa membranların en önemli özelliği olan proton iletkenlik değeri en yüksek PF membrandan elde edilmiştir. Bu değerin yüksek olması yapısında şişme olmadan belirli miktarda su tutmasıdır. Bu durum taşınım mekanizmasına ekstra katkı sağlayıp PF membranın proton iletkenliğinin daha iyi çıkmasına sebep olmuştur.

Ana yapının belirlenmesi için yapılan karakterizasyon deneyleri sonucunda PF membran seçilip sentez yöntemi ve fosfonasyon derecesinin belirlenmesine geçilmiştir.

6.2. Sentez Yöntemi ve Fosfonasyon Derecesinin Belirlenmesi

Sentez yöntemi olarak literatürde sıklıkla karşılaşılan klasik sol-jel yöntemi ile bu çalışmada geliştirilen asit içerisinde polimerin çözülmesi yöntemi kullanılmıştır. Fosfonasyon derecesinin belirlenmesi amacıyla PVA'ye farklı oranlarda (%5, %10, %15, %20, %25, %30 ve %40 oranlarında) hipofosforöz asit eklenerek proton iletkenliğinin artırılması amaçlanmıştır. Literatürde bu tür bir çalışma olmadığı için

farklı fosfonasyon oranlarında çalışarak fosfonasyon oranının belirlenmesi önem kazanmaktadır. Çizelge 6.2’de iki farklı sentez yöntemiyle farklı fosfonasyon derecelerinde sentezlenen membranların kodları ve bu membranların içerikleri verilmiştir.

Çizelge 6.2. Hazırlanan membranlar

Membran Kodu	Membran içeriği	Membran Kodu	Membran içeriği
5FD-Y1	1. Yöntemle hazırlanıp % 5 Fosfolanmış PVA	5FD-Y2	2. Yöntemle hazırlanıp % 5 Fosfolanmış PVA
10FD-Y1	1. Yöntemle hazırlanıp % 10 Fosfolanmış PVA	10FD-Y2	2. Yöntemle hazırlanıp % 10 Fosfolanmış PVA
15FD-Y1	1. Yöntemle hazırlanıp % 15 Fosfolanmış PVA	15FD-Y2	2. Yöntemle hazırlanıp % 15 Fosfolanmış PVA
20FD-Y1	1. Yöntemle hazırlanıp % 20 Fosfolanmış PVA	20FD-Y2	2. Yöntemle hazırlanıp % 20 Fosfolanmış PVA
25FD-Y1	1. Yöntemle hazırlanıp % 25 Fosfolanmış PVA	25FD-Y2	2. Yöntemle hazırlanıp % 25 Fosfolanmış PVA
30FD-Y1	1. Yöntemle hazırlanıp % 30 Fosfolanmış PVA	30FD-Y2	2. Yöntemle hazırlanıp % 30 Fosfolanmış PVA
40FD-Y1	1. Yöntemle hazırlanıp % 40 Fosfolanmış PVA	40FD-Y2	2. Yöntemle hazırlanıp % 40 Fosfolanmış PVA

1. Yöntem: Klasik Sol-jel Metodu membran sentezi:

2. Yöntem: Asit içinde polimerin çözülmesi membran sentezi:

6.2.1. Su tutma kapasitesi

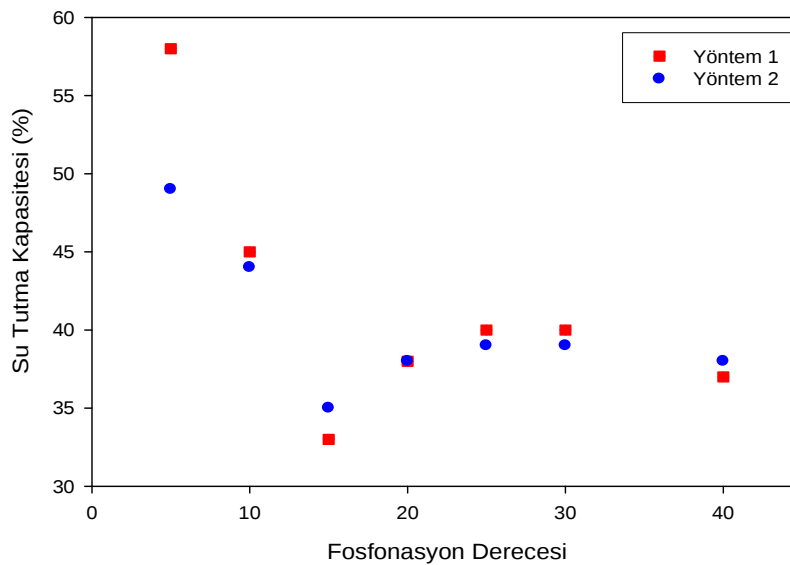
Membranların proton iletkenlikleri ve mekanik kararlılıkları, içerdikleri su miktarının bir fonksiyonudur. Membranda bulunan su molekülleri sayesinde ekstra yollar oluşup proton iletimi artmaktadır. Ancak membranın aşırı su tutması membranın şişmesine sebep olabilir. Şişme olursa membran kalınlığı artacak buna bağlı olarak difüzyon direnci de artarak proton iletkenliği düşecektir. Bu yüzden membranlarda şişme olmadan maksimum su tutma kapasitesi istenmektedir.

Hazırlanan membranların su tutma kapasiteleri Çizelge 6.3’de görülmektedir. Ölçümler 3 kere tekrarlanıp değerler ortalama değerlere göre %4-8 sapma göstermiştir.

Çizelge 6.3. Su Tutma Kapasitesi Sonuçları

Membran Kodu	Su tutma kapasitesi (%)	Membran Kodu	Su tutma kapasitesi (%)
5FD-Y1	58	5FD-Y2	49
10FD-Y1	45	10FD-Y2	44
15FD-Y1	33	15FD-Y2	35
20FD-Y1	38	20FD-Y2	38
25FD-Y1	40	25FD-Y2	39
30FD-Y1	40	30FD-Y2	39
40FD-Y1	37	40FD-Y2	29

Şekil 6.7’de su tutma kapasitesinin fosfonasyon derecesi ile değişimi görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında her iki sentez yöntemi ile üretilen membranların fosfonasyon derecesine bağlı olarak benzer davranış gösterdiği ortaya çıkmıştır. %5 ve %10 fosfonasyon derecelerinde su tutma kapasitesi yüksek gibi gözükse de şişme sonuçları incelendiğinde membranların hem yüzey alanlarında hem de kalınlıklarında oldukça yüksek artışlar olduğu görülmüştür. %15 fosfonasyon derecesinden %25 fosfonasyon derecesine kadar her iki yöntemde de artışlar görülmüş daha sonra sabitlenmiştir. Uç nokta olarak düşünülen %40 fosfonasyon da ise su tutma kapasitesi düşmüştür. %25 ve %30 fosfonasyon derecelerinde elde edilen sonuçlar nasyon membranın su tutma kapasitesine (%38) oldukça yakındır.



Şekil 6.7. Su tutma kapasitesinin fosfonasyon derecesi ile değişimi

6.2.2. Şişme özelliği

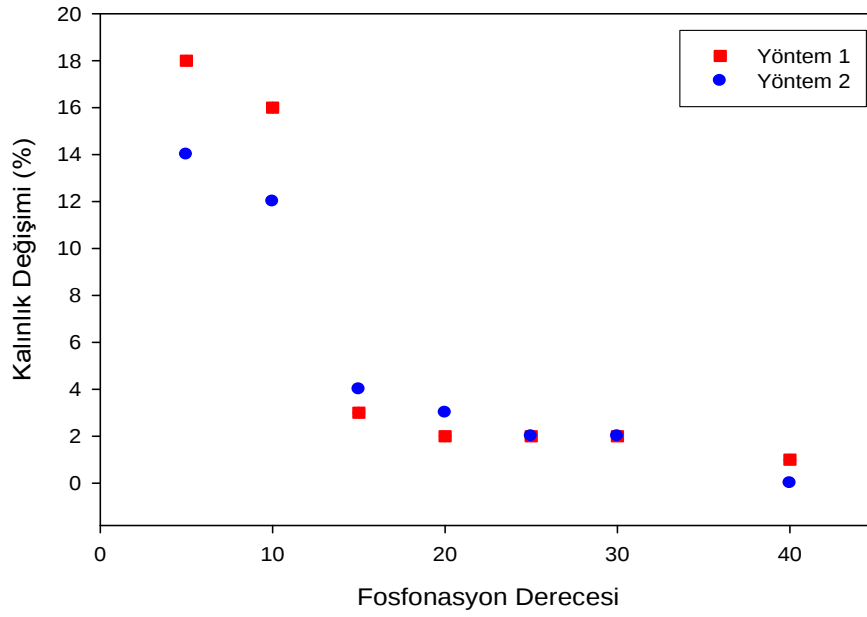
Membranlar katot tarafında sürekli su ile karşılaşacaktır. Membranlar su absorplamaları sonucunda şişme özelliği gösterirlerse protonların katedeceği mesafe artacak ve membranda ek bir direnç meydana gelecektir. Oluşan dirençten dolayı membranın proton iletkenlik değeri düşecektir. Bu nedenle membranların şişme özelliği göstermeden en yüksek seviyede su tutmaları istenir.

Hazırlanan membranların kalınlık ve yüzey alanlarındaki değişim değerleri Çizelge 6.4’de görülmektedir.

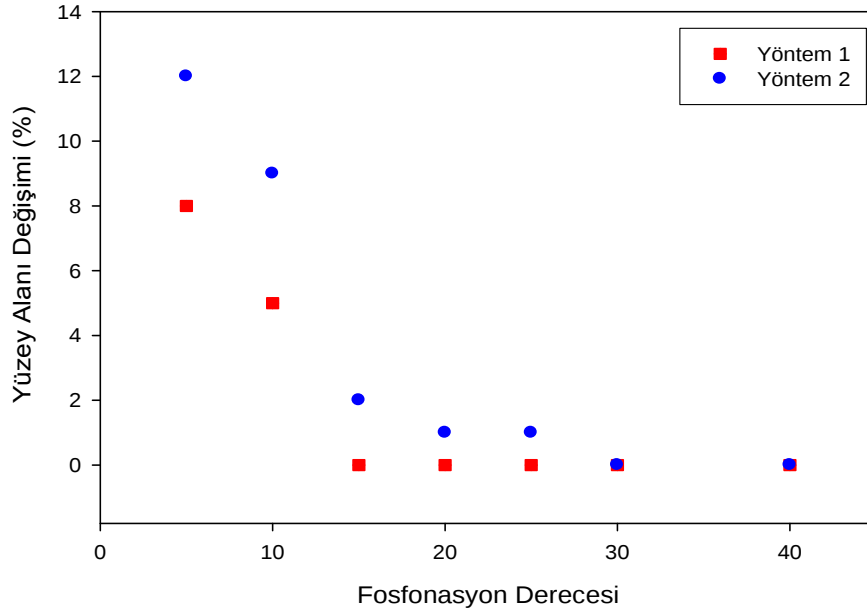
Çizelge 6.4. Membranların kalınlık ve yüzey alanı değişimi

Membran Kodu	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)	Membran Kodu	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)
5FD-Y1	18	8	5FD-Y2	14	12
10FD-Y1	16	5	10FD-Y2	12	9
15FD-Y1	3	0	15FD-Y2	4	2
20FD-Y1	2	0	20FD-Y2	3	1
25FD-Y1	2	0	25FD-Y2	2	1
30FD-Y1	2	0	30FD-Y2	2	0
40FD-Y1	1	0	40FD-Y2	0	0

Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da fosfonasyon derecesi ile membranların yüzey alanı ve kalınlık değerlerinin değişimi görülmektedir. Membranların yüzey alanları ve kalınlık değişimi özellikleri değerlendirildiğinde, yüzey alanlarının ve membran kalınlıklarının her iki yöntemde de %5 ve %10 fosfonasyon derecesindeki membranlar için fazla olduğu görülmektedir. Diğer fosfonasyon derecelerinde çok yüksek değişimler görülmemiştir. Bu durumda membranların suya karşı dayanımlarının iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.8. Fosfonasyon derecesi ile kalınlık değişimi



Şekil 6.9. Fosfonasyon derecesi ile yüzey alanı değişimi

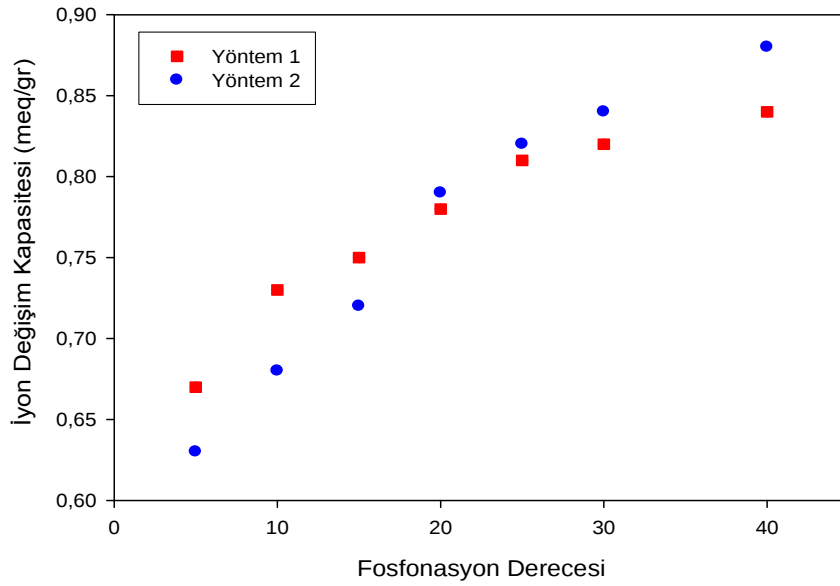
6.2.3. İyon değişim kapasitesi

Membranların iyon değişim kapasiteleri proton iletkenliğinin de bir ölçüsüdür. İyon değişim kapasitesi değerleri Çizelge 6.5’de görülmektedir. Ölçümler 5 kere tekrarlanıp değerler ortalama değerlere göre %2-4 sapma göstermiştir.

Çizelge 6.5. İyon değişim kapasitesi sonuçları

Membran Kodu	İyon Değişim Kapasitesi (meq/gr)	Membran Kodu	İyon Değişim Kapasitesi (meq/gr)
5FD-Y1	0,67	5FD-Y2	0,63
10FD-Y1	0,73	10FD-Y2	0,68
15FD-Y1	0,75	15FD-Y2	0,72
20FD-Y1	0,78	20FD-Y2	0,79
25FD-Y1	0,81	25FD-Y2	0,82
30FD-Y1	0,82	30FD-Y2	0,84
40FD-Y1	0,84	40FD-Y2	0,88

Fosfonasyon derecesi ile iyon değişim kapasitesinin değişimi Şekil 6.10’da görülmektedir. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitelerinin fosfonasyon derecesi ile belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Aktif gruplar arttıkça iyon değişim kapasitesinin artması beklenen bir durumdur. İkinci yöntemle üretilen membranların iyon değişim kapasitelerinin fosfonasyon derecesi ile artışı, birinci yöntemle üretilen membranlarıkinden daha fazladır. Burada asidin önceden katılması PVA’de daha kolay bağ yapmasını sağlamış ve iyon değişim kapasitesini bir miktar artırmıştır.



Şekil 6.10. Fosfonasyon derecesi ile iyon değişim kapasitesinin değişimi

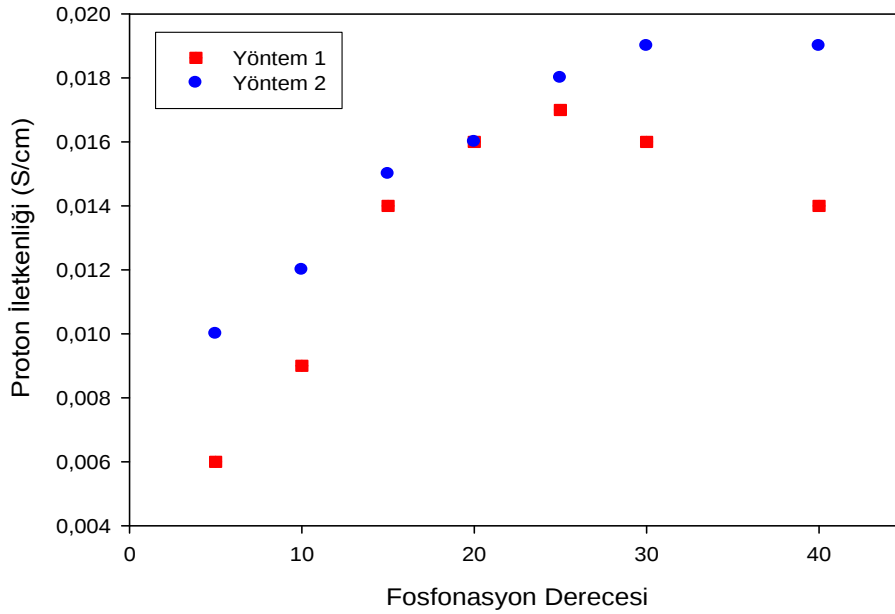
6.2.4. Empedans analizleri

Membranların iletkenliklerinin ölçülmesi amacıyla Solartron 1260-1296 kombinasyonu ve ölçüm hücresi kullanılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen direnç verilerinden, membranların kalınlıkları ve elektrot alanı kullanılarak sentezlenen membranların proton iletkenliği değerleri belirlenmiştir. Empedans analizi sonuçları Çizelge 6.6’da görülmektedir. Ölçümler 8 kere tekrarlanıp değerler ortalama değerlere göre %7-10 sapma göstermiştir.

Çizelge 6.6. Empedans analizi sonuçları

Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)	Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)
5FD-Y1	0,006	5FD-Y2	0,010
10FD-Y1	0,009	10FD-Y2	0,012
15FD-Y1	0,014	15FD-Y2	0,015
20FD-Y1	0,016	20FD-Y2	0,016
25FD-Y1	0,017	25FD-Y2	0,018
30FD-Y1	0,016	30FD-Y2	0,019
40FD-Y1	0,014	40FD-Y2	0,019

Şekil 6.11’de fosfonasyon derecesinin değişmesiyle proton iletkenlik değerlerinin değişimi görülmektedir. Membranlar proton iletkenlik değerleri belirlenmeden önce protonizasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. 1. sentez yönteminde proton iletkenliği %25 fosfonasyon derecesine kadar artış gösterip daha sonra düşüş göstermiştir 2. sentez yöntemine göre de sentezlenen membranların proton iletkenliği %30 fosfonasyon derecesine kadar artmış daha sonra sabit kalmıştır. İki membran arasındaki temel farklılık asit içinde polimerin çözülmesi yönteminde aktif gruplar yapıya daha önce katıldığı için modifiye edilebilecek grup sayısı azalmakta böylelikle ana yapı daha yüksek iletkenlik sahibi olmaktadır. Elde edilen membranların proton iletkenlikleri nafyon membranın proton iletkenlik değeriyle (0,03 S/cm) karşılaştırılabilir düzeydedir.

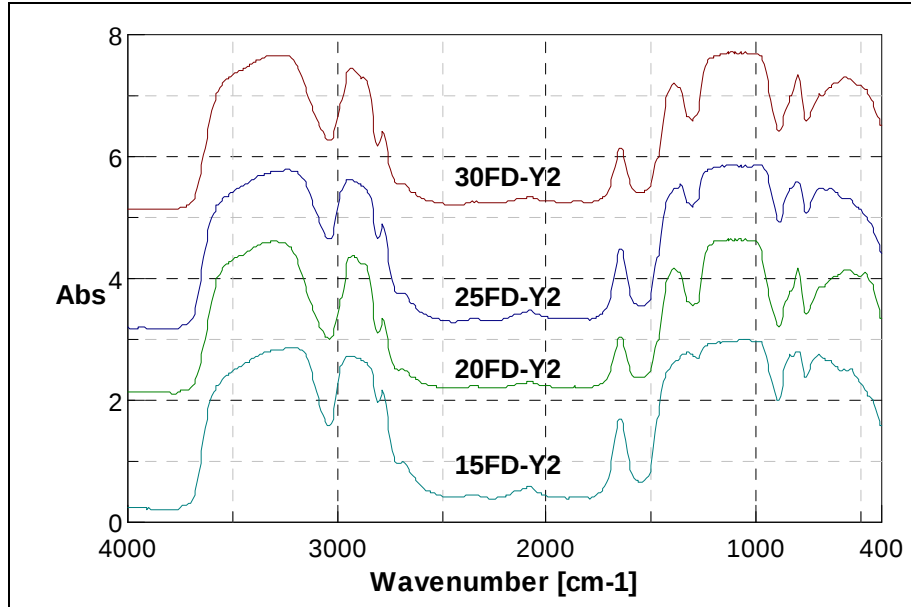


Şekil 6.11. Fosfonasyon derecesi ile proton iletkenliğinin değişimi

6.2.5. FT-IR analizleri

Yapılan FT-IR analizleri ile membranın yapısal özellikleri ve katkı maddelerinin yapıya gerçekten bağlanıp bağlanmadığı belirlenmiştir. Elde edilen grafikler incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

Şekil 6.12’de ikinci sentez yöntemiyle hazırlanan ve %15, %20, %25 ve %30 fosfonasyon derecelerindeki membranlara ait FT-IR spektrumları verilmiştir. 3100 – 3600 cm^{-1} arasındaki yayvan pik tipik OH pikidir. 2800 – 3000 cm^{-1} arasındaki pik, membranın ana yapısını oluşturan polimer olan PVA’nın organik yapısından kaynaklı olan C-H titreşimine aittir. Yine 1700 cm^{-1} ’deki keskin olarak gözlenen pik, ester gruplarının neden olduğu C=O genleşme bandına aittir. Bu bandın formaldehitten kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Bunların yanı sıra yapıdaki hipofosforöz asitin pikleri de 1400 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir [100-101]. Sonuçlar istenen aktif grupların yapıya başarıyla yerleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 6.12. FT-IR spektrumları

Karakterizasyon deneyleri sonucunda fosfonasyon derecesi ve sentez yöntemi belirlenmiştir. Su tutma kapasitesi değerleri incelendiğinde her iki sentez yönteminde de en yüksek su tutma kapasitesi değerleri %5 fosfonasyon derecesinde elde edilmiştir. Fakat membranların şişme özellikleri incelendiğinde %5 ve 10 fosfonasyon derecelerinde kalınlıkta ve yüzey alanında yüksek artış olduğu Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da görülmektedir. Diğer fosfonasyon derecelerinde (%15, %20, %25, %30 ve %40) katkı maddelerinin varlığı ve çapraz bağlardaki artış nedeni ile membran matrisindeki boşluk hacminin azaldığı bunun da tutulan su miktarını

azalmasına yol açtığı ve sonuç olarak tutulan su az olduğu için kalınlık ve yüzey alanında çok yüksek artışlar olmadığı görülmüştür. Bu membranların da su tutma kapasitesi değerleri Nafyon membranın su tutma kapasitesi (%38) ile karşılaştırılabilir düzeydedir.

Membranların iyon değişim kapasiteleri incelendiğinde fosfonasyon derecesi arttıkça sürekli artış olduğu görülmüştür. Sentez yöntemlerinden asit içinde çözme yöntemi ile klasik sol-gel yöntemine göre daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür. En iyi sonuçlar %40 fosfonasyon derecesinde elde edilmiştir. Elde edilen değerler (40FD-Y1 için 0,84 meq/gr, 40FD-Y2 için 0,88 meq/gr) Nafyon membranın iyon değişim kapasitesinden (0,99 meq/gr) biraz daha düşüktür.

Protonlama işlemi yapıldıktan sonra belirlenen proton iletkenliği değerleri incelendiğinde 1. sentez yönteminde %20 fosfonasyon derecesine kadar membranların proton iletkenlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir. %20, %25 ve %30 fosfonasyon derecelerinde maksimum sonuçlar elde edilmiş %40 fosfonasyon derecesinde ise iletkenlik değeri düşmüştür. 2. sentez yönteminde de proton iletkenlik değerleri sürekli artış göstermiştir ve %25, %30 ve %40 fosfonasyon derecelerinde en yüksek proton iletkenliği değerleri elde edilmiştir.

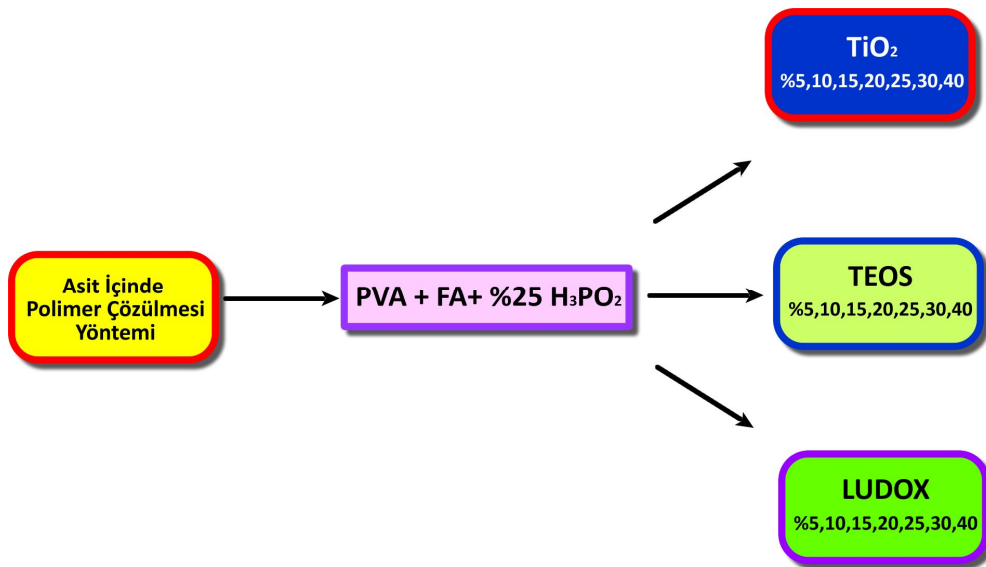
Tüm sonuçlar paralel olarak incelendiğinde 2. sentez yöntemi olan asit içinde polimerin çözülmesi yönteminin ve %25 fosfonasyon derecesinin diğer membranlara göre daha iyi olduğu görülmüştür.

Sentezlenen membranların Nafyon membrana alternatif olabilmesi için yapıya farklı katkı maddeleri katarak membranların mekanik dayanımı, proton iletkenliği gibi özellikleri artırılmaya çalışılmıştır. Bu bağlamda yapıya yüksek asitlik katan yani proton taşınımı için ek yollar oluşturan nano boyutta SiO_2 içeren Tetraetilortosilikat (TEOS), nano boyutta titanyum dioksit TiO_2 ve makro boyutta kolloidal SiO_2 taneleri içeren LUDOX inorganik katkı maddeleri katılmıştır.

6.3. Katkı Maddesinin Belirlenmesi

Genellikle yapıya yüksek asitlik katan yani proton taşınımı için ek yollar oluşturan Si, Ti vb. maddeleri içeren malzemeler sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada TEOS, LUDOX ve TiO_2 üzerinde durulması düşünülmüştür. Katkının nano boyuta indirilip nano kompozit membran sentezi amaçlanmıştır. Her bir katkı maddesi için çok farklı yöntemlerle boyut küçültmesi yapılabilmektedir. TEOS sulu ortamda asitle beraber reaksiyona girerek nano boyutta Si taneleri içeren yeni bir çözelti oluşturmaktadır. TiO_2 tozu belirli hacimde saf su içine konulup ultrasonik homojenizer kullanılarak nano boyuta indirilmiştir.

Ana yapı, sentez yöntemi ve katkı maddesine karar verildikten sonra membran karakterizasyon aşamasına geçmeden önce farklı oranlarda (%5, %10, %15, %20, %25, %30 ve %40) katkı maddeleri kullanılarak membranlar sentezlenmiş ve bu membranların karakterizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13’de seçilen ana polimer, aktif grup, fosfonasyon derecesi ve sentez yöntemine göre sentezlenen katkılı membranlar ve oranları görülmektedir.



Şekil 6.13. Sentezlenen membranların bileşimleri

İlk aşamada yapılan araştırmalar sonucuna göre klasik sol-jel yöntemine göre daha iyi sonuçlar elde edilen asit içinde çözme yöntemi kullanılarak membranlar sentezlenmiştir.

Hazırlanan membranların kodları ve içerikleri Çizelge 6.7’de görülmektedir.

Çizelge 6.7. Kompozit membran içerikleri

Membran Kodu	Membran içeriği	Membran Kodu	Membran içeriği	Membran Kodu	Membran içeriği
5L	% 5 LUDOX Katkılı Membran	5T	% 5 TiO ₂ Katkılı Membran	5Te	% 5 TEOS Katkılı Membran
10L	% 10 LUDOX Katkılı Membran	10T	% 10 TiO ₂ Katkılı Membran	10Te	% 10 TEOS Katkılı Membran
15L	% 15 LUDOX Katkılı Membran	15T	% 15 TiO ₂ Katkılı Membran	15Te	% 15 TEOS Katkılı Membran
20L	% 20 LUDOX Katkılı Membran	20T	% 20 TiO ₂ Katkılı Membran	20Te	% 20 TEOS Katkılı Membran
25L	% 25 LUDOX Katkılı Membran	25T	% 25 TiO ₂ Katkılı Membran	25Te	% 25 TEOS Katkılı Membran
30L	% 30 LUDOX Katkılı Membran	30T	% 30 TiO ₂ Katkılı Membran	30Te	% 30 TEOS Katkılı Membran
40L	% 40 LUDOX Katkılı Membran	40T	% 40 TiO ₂ Katkılı Membran	40Te	% 40 TEOS Katkılı Membran

Çizelge 6.7’deki içeriklere sahip membranlar hazırlandıktan sonra membran karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

6.3.1. Su tutma kapasitesi

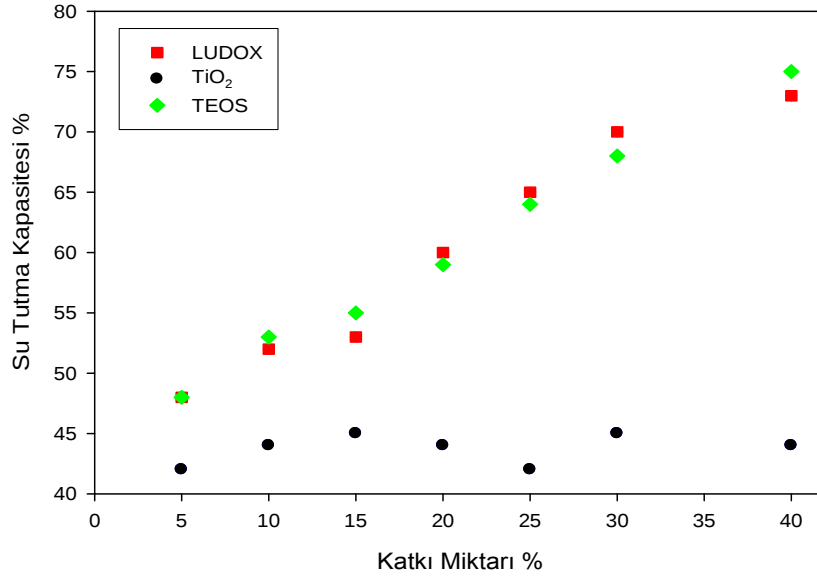
Membranlarda su tutma kapasitesinin yüksek olması beklenir. Çünkü nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir. Hazırlanan membranların su tutma kapasiteleri Çizelge 6.8’de görülmektedir. Ölçümler 3 kere tekrarlanıp değerler ortalama değerlere göre %1-4 sapma göstermiştir.

Çizelge 6.8. Membranların su tutma kapasitesi değerleri

Membran Kodu	Su tutma kapasitesi (%)	Membran Kodu	Su tutma kapasitesi (%)	Membran Kodu	Su tutma kapasitesi (%)
5L	48	5T	42	5Te	48
10L	52	10T	44	10Te	53
15L	53	15T	45	15Te	55
20L	60	20T	44	20Te	59
25L	65	25T	42	25Te	64
30L	70	30T	45	30Te	68
40L	73	40T	44	40Te	75

Şekil 6.14’de katkı miktarıyla membranların su tutma kapasitesi değişim değerleri görülmektedir. Su tutma kapasitesi sonuçları incelendiğinde en yüksek su tutma kapasitesine sahip katkısız membran olan %25 fosfolanmış membrana ait su tutma kapasitesi değerine göre (%39) artışlar görülmüştür. Bu artışın sebebi inorganik katkı maddelerinin hidrofilik özelliği ile açıklanabilir. Kolloidal silika içeren LUDOX ve nano boyutta Si içeren TEOS katkılı membranların su tutma kapasitesi, katkı miktarı arttıkça artış göstermiş ve nano boyutta Si içeren TEOS katkılı membranların su tutma kapasitesi daha yüksek çıkmıştır. Bu durum boyutun küçük olması yani katkıyla sağlanan yüzey alanının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. TiO_2 katkılı membranların su tutma kapasitesi değerleri incelendiğinde düzgün bir dağılım görülmemiştir. Su tutma kapasitesi değerlerinde katkı miktarındaki artış ile önemli bir değişim gözlenmemiştir. Genel olarak tüm su tutma kapasitesi değerleri Nafyon membranın su tutma kapasitesi değerinden (%38) daha yüksek çıkmıştır.

Oda sıcaklığında yapılan ölçümler sonrasında 60°C, 70°C ve 80°C’de ölçümler alınmıştır. Hazırlanan membranların su tutma kapasiteleri Çizelge 6.9’da görülmektedir.



Şekil 6.14. Katkı miktarıyla membranların su tutma kapasitesi değişimi

Çizelge 6.9. Sentezlenen membranların su tutma kapasitesi değerleri

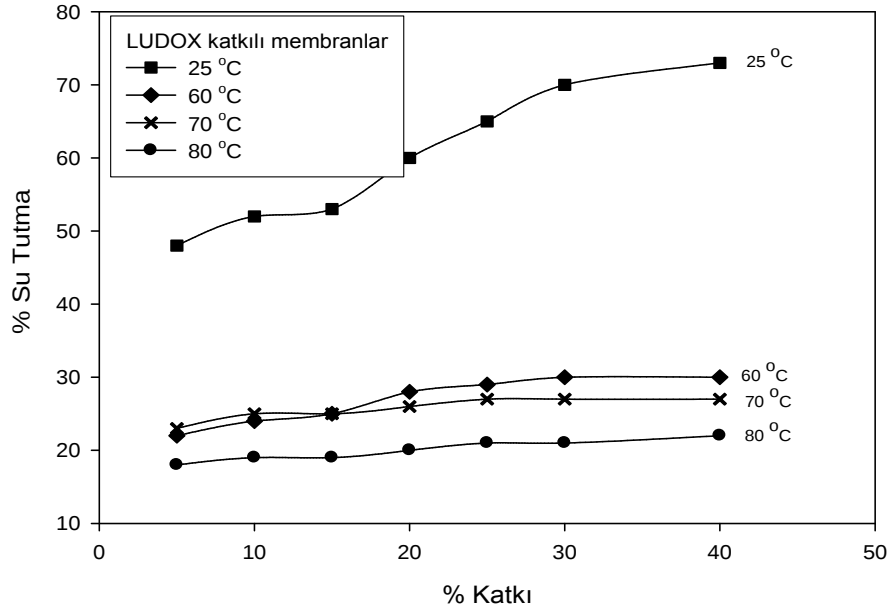
Membran Kodu	Su tutma kapasitesi (%)			
	25°C	60°C	70°C	80°C
5L	48	22	23	18
10L	52	24	25	19
15L	53	25	25	19
20L	60	28	26	20
25L	65	29	27	21
30L	70	30	27	21
40L	73	30	27	22
5T	42	41	44	43
10T	44	42	43	45
15T	45	44	42	42
20T	44	42	44	45
25T	42	44	41	44
30T	45	42	43	43
40T	44	43	45	40

Çizelge 6.9. Sentezlenen membranların su tutma kapasitesi değerleri (Devamı)

Membran Kodu	Su tutma kapasitesi (%)			
	25°C	60°C	70°C	80°C
5Te	48	35	33	30
10Te	53	37	36	33
15Te	55	38	38	37
20Te	59	41	40	39
25Te	64	44	42	41
30Te	68	45	42	40
40Te	75	47	44	42

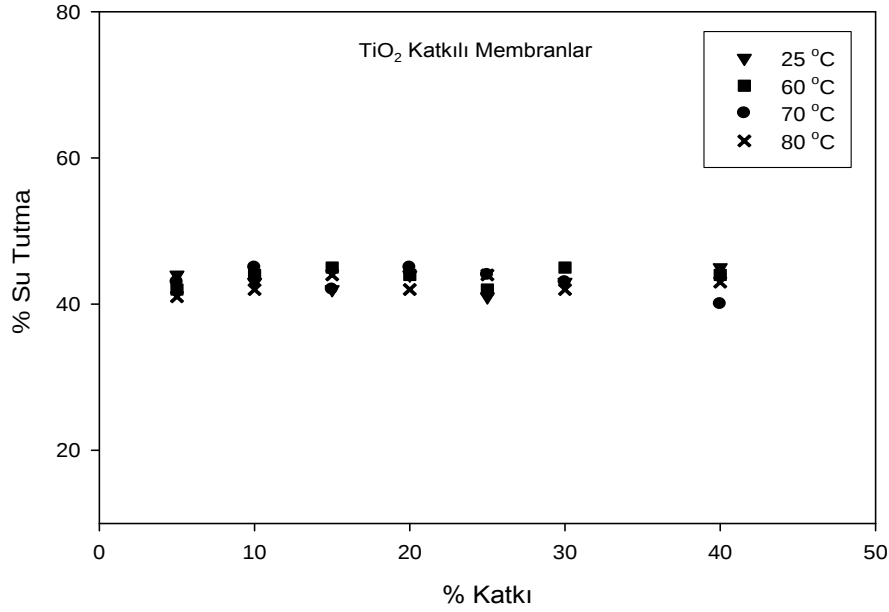
Koloidal SiO₂ katkılı membranların su tutma kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.15’de görülmektedir. Sıcaklıkla su tutma kapasitesi değerlerinde düşüşler görülmüştür. Bu durumun membranın nem kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklık arttıkça membran yüzey gerilim değerleri azalmış ve buna bağlı olarak su tutma kapasitesi değerleri de azalmıştır.

Bütün sıcaklıklar için sabit sıcaklıkta membran katkı maddesi miktarı arttıkça su tutma kapasitesi değerleri artmıştır. Katkı maddesinin hidrofilik yapıda olmasından dolayı membranların suyu daha fazla tutması beklenen bir durumdur.



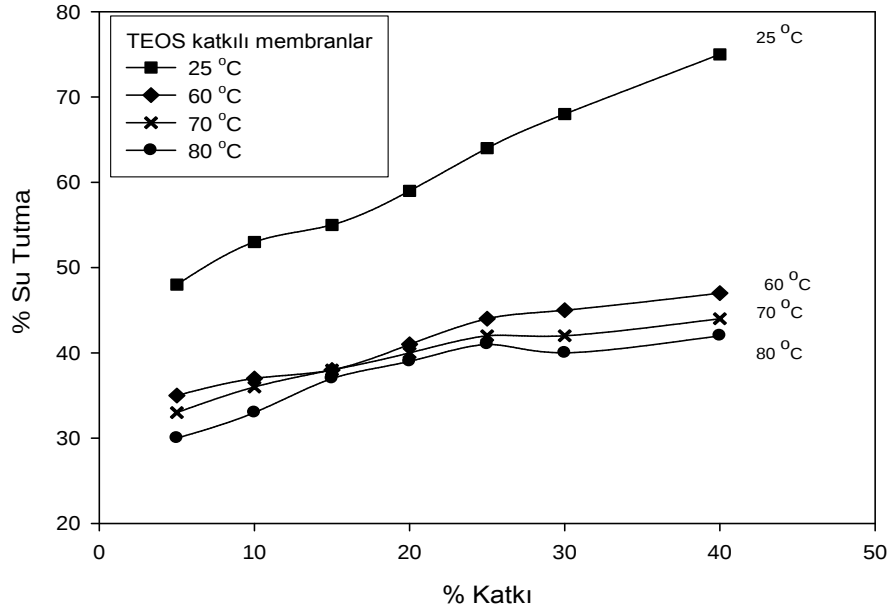
Şekil 6.15. LUDOX katkılı membranların sıcaklık ile su tutma kapasitesi değerlerinin değişimi

TiO₂ katkılı membranların su tutma kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.16'da görülmektedir. Su tutma kapasitesi değerleri %40-45 arasında değişim göstermiştir. Sıcaklık arttıkça su tutma kapasitesi değerlerinde düzenli bir değişim görülmemiştir. Su tutma miktarı olarak incelendiğinde çok yüksek değişimler görülmeyip su tutma kapasitesi değerlerinin sabit kaldığı görülmüştür. Katkı maddesinin hidrofobik karaktere sahip olmasından dolayı sıcaklık arttıkça su tutma kapasitesinin azalması gerekmektedir. Fakat değerler çok fazla değişim göstermemiştir. Sıcaklıkla su tutma kapasitesinin yine yüzey gerilimin azalmasından dolayı azalması beklenmektedir fakat TiO₂ katkılı membranlarda böyle bir durum da söz konusu olmamıştır. Bu membranlardan TiO₂'in molekül yapısı ve şeklinden dolayı su moleküllerinin tutulabileceği katkılı ve katkısız membranların matrislerindeki boş hacimlerin eşdeğer olduğu düşünülmüş ve su tutma kapasitesi değerlerinin sabit kalmasına sebep olduğu öngörülmüştür.



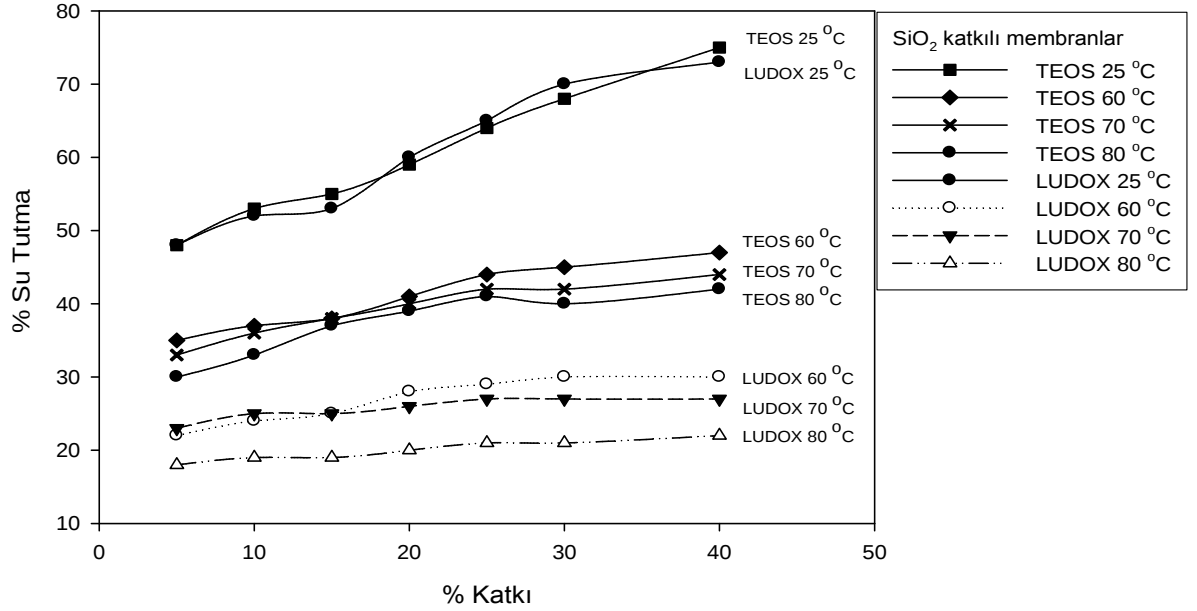
Şekil 6.16. TiO_2 katkılı membranların sıcaklık ile su tutma kapasitesi değerlerinin değişimi

Nano boyutta SiO_2 katkılı membranların su tutma kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.17’de görülmektedir. Sıcaklıkla su tutma kapasitesi değerlerinde LUDOX katkılı membranlarda olduğu gibi düşüşler görülmüştür. Bu düşüşlerin LUDOX katkılı membranlarda olduğu gibi membranın nem kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklık arttıkça membran yüzey gerilim değerleri azalmış ve buna bağlı olarak su tutma kapasitesi değerleri de azalmıştır. Yine LUDOX katkılı membranlarda olduğu gibi bütün deney sıcaklıklarında membran katkı maddesi miktarı arttıkça su tutma kapasitesi değerleri artmıştır. Katkı maddesinin hidrofilik yapıda olmasından dolayı membranların suyu daha fazla tutması beklenen bir durumdur.



Şekil 6.17. TEOS katkılı membranların sıcaklık ile su tutma kapasitesi değerlerinin değişimi

Şekil 6.18’de LUDOX ve TEOS katkılı membranların su tutma kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimi, katkı maddesi tane boyutunun etkisini görebilmek için birlikte verilmiştir. Nano boyutta SiO_2 içeren TEOS katkılı membranların su tutma kapasitesi değerleri de LUDOX katkılı membranlarda olduğu gibi sıcaklık arttıkça düşüş göstermiştir. Bu düşüş LUDOX katkılı membranlarda oda sıcaklığındaki membranların su tutma kapasitesi değerlerine göre daha yüksek olmuştur. Aradaki temel farklılığın sebebi SiO_2 taneciklerinin boyutu olduğu düşünülmektedir. Nano boyutta katkı içeren membranlar sıcaklık artışı olsa dahi daha iyi hidrofilik karakter sergileyip daha yüksek su tutma kapasitesi değerlerine sahip olmuşlardır.



Şekil 6.18. LUDOX ve TEOS katkılı membranların sıcaklık ile su tutma kapasitesi değerlerinin değişimi

Hidrofilik karaktere sahip membranların (LUDOX ve TEOS) sıcaklıkla su tutma kapasitesinin düşmesindeki temel sebep su moleküllerinin membranla yaptığı bağların sıcaklıkla zayıflaması ve azalması olarak düşünülebilir. Makro boyutta SiO_2 içeren LUDOX katkılı membranların su tutma kapasitesi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Özellikle oda koşullarında ölçülen değerler ile 60°C, 70°C ve 80°C'da ölçülen değerler arasında önemli farklılıklar göze çarpmaktadır. Katkı miktarı arttıkça membranların su tutma kapasitesi değerleri oda sıcaklığındaki kadar yüksek bir artış göstermemiştir. Bunun temel sebebinin sıcaklık arttıkça katkının hidrofilik özelliğini gösterememesi olarak düşünülebilir.

Hidrofobik karaktere sahip membranların (TiO_2 katkılı) su tutma kapasitesi değerleri sıcaklığın artmasıyla farklılık göstermemiştir. Burada membranın karakteristik özelliği ön plana çıkmış ve sıcaklık değişimi ile kararlı bir yapı ortaya koymuştur. Bu durum termal kararlılığın yüksek olduğu göstermiştir.

LUDOX ve TEOS katkılı membranların oda sıcaklığındaki su tutma kapasitesi değerleri TiO_2 katkılı membrana göre daha yüksek olsa da sıcaklığın artmasıyla su tutma kapasitesi değerleri düşmüştür bu durum proton iletkenlik ölçümlerinde de kendisini göstermiş ve iletkenlik değerleri belirgin şekilde düşüşler göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde genel olarak hidrofilik karaktere sahip olan katkı (LUDOX, TEOS) içeren membranların sıcaklıkla su tutma kapasitesi değerlerinde düşmeler görülmüş hidrofobik karaktere (TiO_2) sahip olan katkı içeren membranlarda ise sıcaklıkla su tutma kapasitesinde bir değişiklik görülmemiştir.

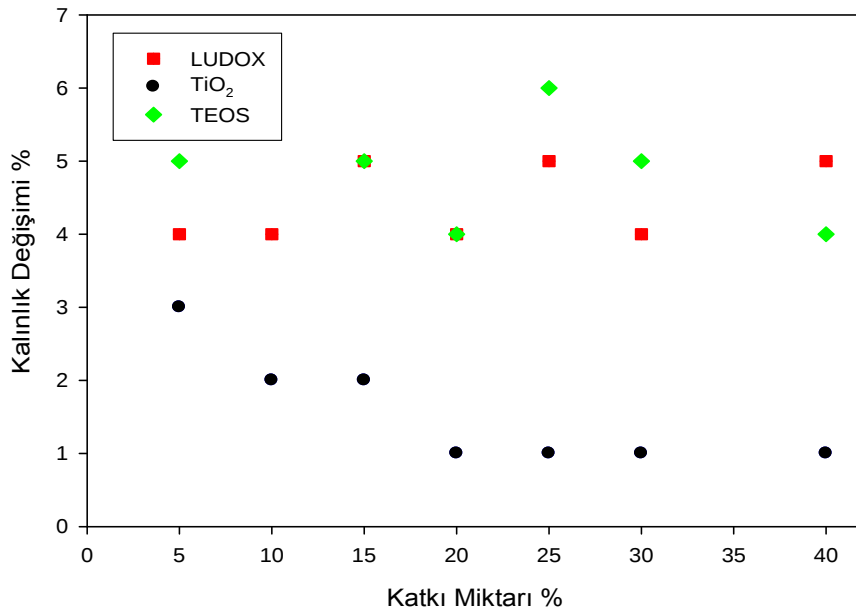
6.3.2. Şişme özelliği

Hazırlanan membranların kalınlık ve yüzey alanlarındaki değişim değerleri Çizelge 6.10'da görülmektedir. Membranların kalınlık değerleri EK-6'da verilmiştir.

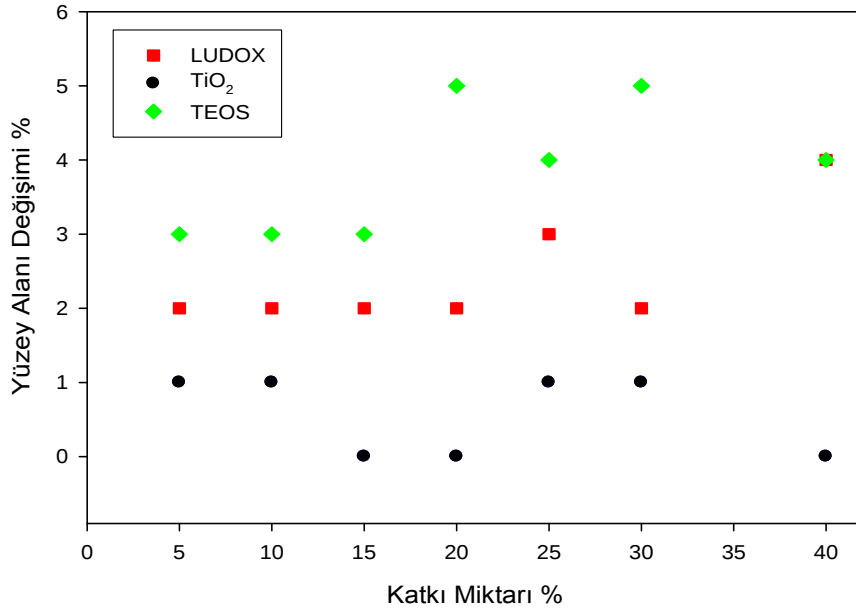
Çizelge 6.10. Membranların yüzey alanı ve kalınlık değişimleri

Membran Kodu	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)	Membran Kodu	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)
5L	4	2	5T	3	1
10L	4	2	10T	2	1
15L	5	2	15T	2	0
20L	4	2	20T	1	0
25L	5	3	25T	1	1
30L	4	2	30T	1	1
40L	5	4	40T	1	0
Membran Kodu	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)	Membran Kodu	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)
5Te	5	3	NM	0	0
10Te	6	3			
15Te	5	3			
20Te	4	5			
25Te	6	4			
30Te	5	5			
40Te	4	4			

Şekil 6.19 katkı miktarıyla membranların kalınlık değişimi, Şekil 6.20’de de katkı miktarıyla membranların yüzey alanı değişim değerleri görülmektedir. İnorganik katkı içeren membranların kalınlık ve yüzey alanlarından katkıların hidrofilik karakterinden dolayı katkısız membranın kalınlık değişimi (%2) ve yüzey alanı değişimi (%0) değerlerine göre artışlar ve azalışlar görülmüştür. Titanyumdioksit katkılı membranların kalınlık değişimi dışında eklenen katkı miktarıyla orantılı bir değişim görülmemiştir. LUDOX ve TEOS katkılı membranlar katkısız membrana göre daha fazla kalınlık değişimi ve yüzey alanı değişimi göstermiştir. Bu durumun silikanın yüksek hidrofilik özelliğinden kaynaklandığı söylenebilir. TiO_2 katkılı membranlar düşük katkı oranında katkısız membrana göre daha yüksek kalınlık değişimi göstermiş katkı miktarı arttıkça yapının suya karşı dayanımının arttığı görülmüştür. Bu durumdan yola çıkarak TiO_2 destekli membranların mekanik ve suya karşı dayanımlarının diğer katkılı membranlara göre daha iyi olduğu söylenebilir. NM membranla yapılan ölçümlerde herhangi bir kalınlık ve yüzey alanı değişimi görülmemiştir.



Şekil 6.19. Katkı miktarıyla membranların kalınlık değişimi



Şekil 6.20. Katkı miktarıyla membranların yüzey alanı değişimi

Oda sıcaklığında yapılan ölçümler sonrasında yakıt hücresi çalışma koşullarında 60°C, 70°C ve 80°C’de de ölçümler alınmıştır.

Hazırlanan membranların kalınlık ve yüzey alanlarındaki değişim değerleri Çizelge 6.11’de görülmektedir.

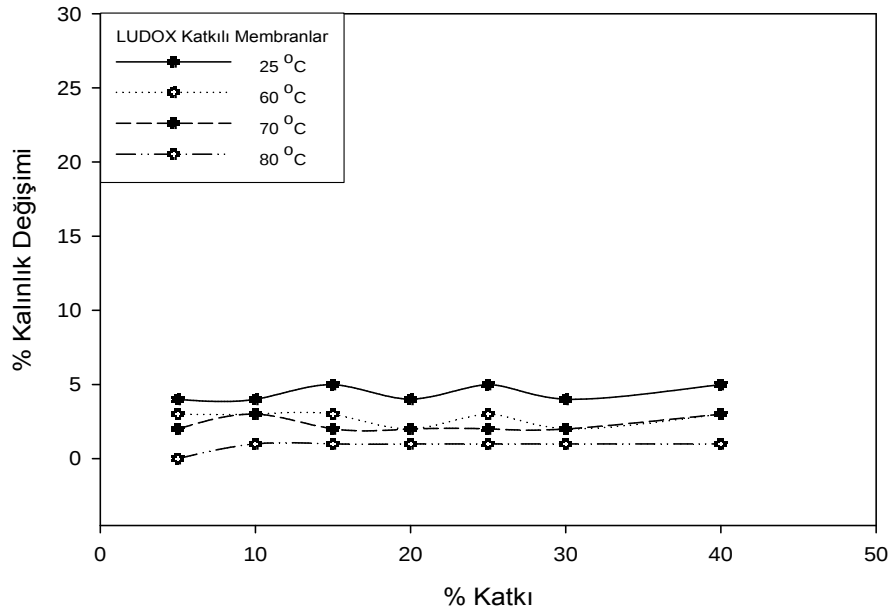
Membranların kalınlık değişimi ve yüzey alanı değişimi değerleri incelendiğinde sıcaklık arttıkça membranların kalınlık ve yüzey alanlarındaki değişimlerin azaldığını görmekteyiz. Sonuçlar incelendiğinde 2 değer dışında bütün değerleri kabul edilebilirlik sınırında (%5) olduğu görülmüştür.

LUDOX katkılı membranların sıcaklık değişimi ile kalınlık ve yüzey alanlarındaki değişim Şekil 6.21 ve Şekil 6.22’de görülmektedir. Temel olarak incelendiğinde sıcaklık arttıkça yüzey alanında ve kalınlıkta meydana gelen değişimlerin azaldığı görülmektedir. Şekil 6.15’deki LUDOX katkılı membranlar için su tutma kapasitesinin sıcaklıkla değişimini veren verilerden de görüleceği gibi artan sıcaklıkla membranların su tutma kapasitesi azalmaktadır. Su tutma kapasitesinin

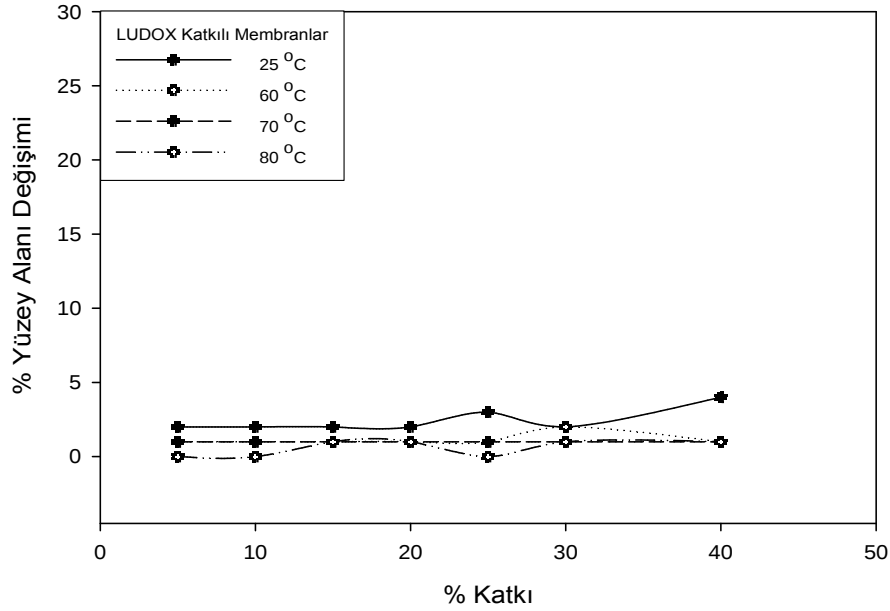
azalması ile membranların yapısındaki şişmeler azalmış ve kalınlık ve yüzey alanlarındaki değişimler azalmıştır. Görüldüğü gibi su tutma kapasitesi deney sonuçları ile şişme deney sonuçları birbirlerini destekler niteliktedir.

Çizelge 6.11. 60°C, 70°C ve 80°C’de membranların yüzey alanı ve kalınlık değişimleri

Membran Kodu	25°C		60°C		70°C		80°C	
	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)	Kalınlık Değişimi (%)	Yüzey Alanı Değişimi (%)
5L	4	2	3	1	2	1	0	0
10L	4	2	3	1	3	1	1	0
15L	5	2	3	1	2	1	1	1
20L	4	2	2	1	2	1	1	1
25L	5	3	3	1	2	1	1	0
30L	4	2	2	2	2	1	1	1
40L	5	4	3	1	3	1	1	1
5Te	5	3	3	3	3	3	2	2
10Te	6	3	4	3	3	3	2	2
15Te	5	3	3	4	3	3	3	1
20Te	4	5	4	4	2	3	3	1
25Te	6	4	4	3	3	3	3	2
30Te	5	5	3	4	2	2	2	2
40Te	4	4	4	4	2	2	3	3
5T	3	1	2	1	1	0	0	0
10T	2	1	1	0	1	0	0	0
15T	2	0	1	0	0	0	0	0
20T	1	0	2	0	1	0	1	0
25T	1	1	0	0	0	0	0	0
30T	1	1	0	0	0	0	0	0
40T	1	0	0	0	0	0	0	0
NM	0	0	0	0	0	0	0	0



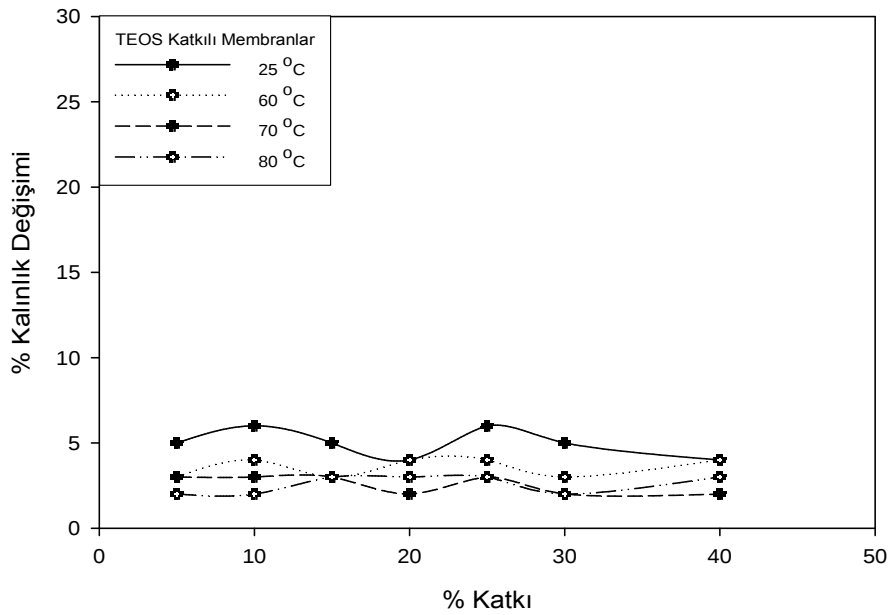
Şekil 6.21 LUDOX katkılı membranların sıcaklık ile kalınlık değişimi



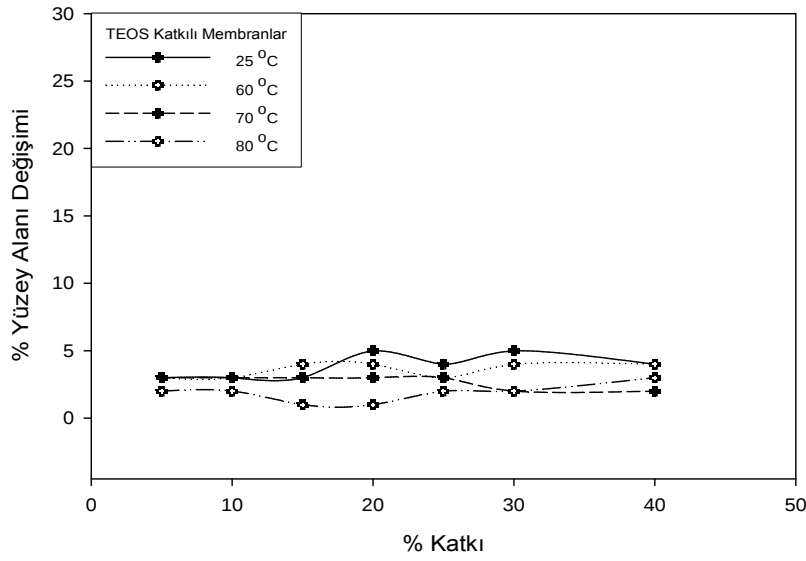
Şekil 6.22. LUDOX katkılı membranların sıcaklık ile yüzey alanı değişimi

TEOS katkılı membranların sıcaklık değişimi ile kalınlık ve yüzey alanlarındaki değişim Şekil 6.23 ve Şekil 6.24’de görülmektedir. LUDOX katkılı membranlarda olduğu gibi sıcaklık arttıkça yüzey alanında ve kalınlıkta meydana gelen değişimlerin

azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde TEOS katkılı membranların da su tutma kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla azalması ile membranların yapısındaki şişmeler azalmış ve kalınlık ve yüzey alanlarındaki değişimler azalmıştır. Nano boyutta SiO_2 içeren TEOS katkılı membranların kalınlık ve yüzey alanındaki değişim değerleri makro boyutta SiO_2 içeren LUDOX katkılı membranların kalınlık ve yüzey alanındaki değişim değerlerinden daha yüksektir. TEOS katkılı membranların daha fazla su tutma kapasitesine sahip olması kalınlık ve yüzey alanında daha fazla değişim olmasına sebep olmuştur.

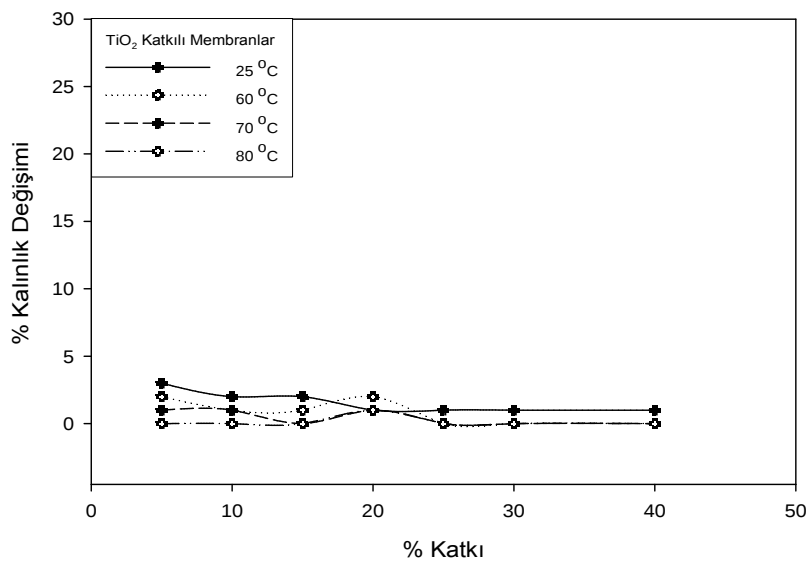


Şekil 6.23. TEOS katkılı membranların sıcaklık ile kalınlık değişimi

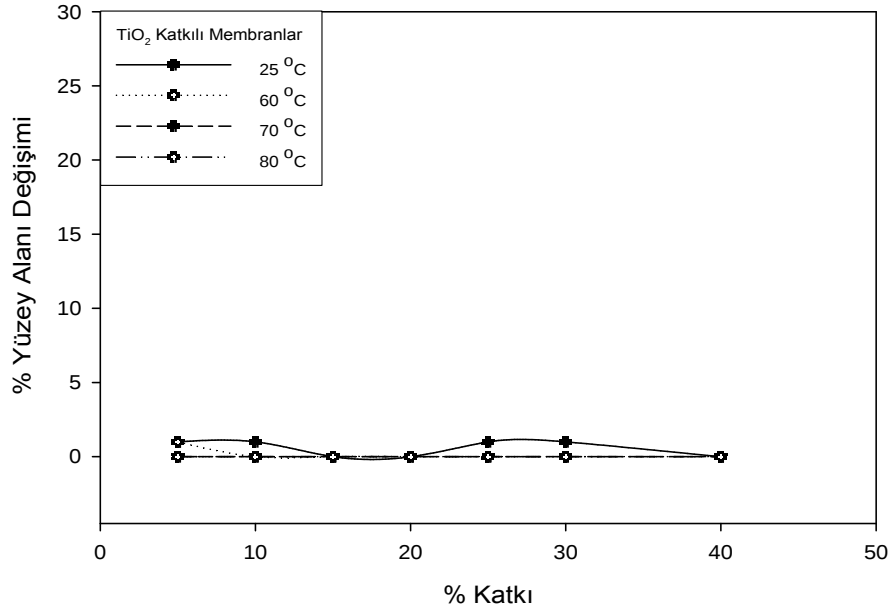


Şekil 6.24. TEOS katkılı membranların sıcaklık ile yüzey alanı değişimi

TiO₂ katkılı membranların sıcaklık değişimi ile kalınlık ve yüzey alanlarındaki değişim Şekil 6.25 ve Şekil 6.26’da görülmektedir. TiO₂ katkılı membranlar kararlı bir yapı sergilemişler, bu membranların kalınlıkları ve yüzey alanları sıcaklık artışı ile önemli ölçüde değişmemiştir. Su tutma kapasitesi değerlerinin de değişmemesi yapının kararlılığını göstermektedir.



Şekil 6.25. TiO₂ katkılı membranların sıcaklık ile kalınlık değişimi



Şekil 6.26. TiO₂ katkılı membranların sıcaklık ile yüzey alanı değişimi

6.3.3. İyon değişim kapasitesi

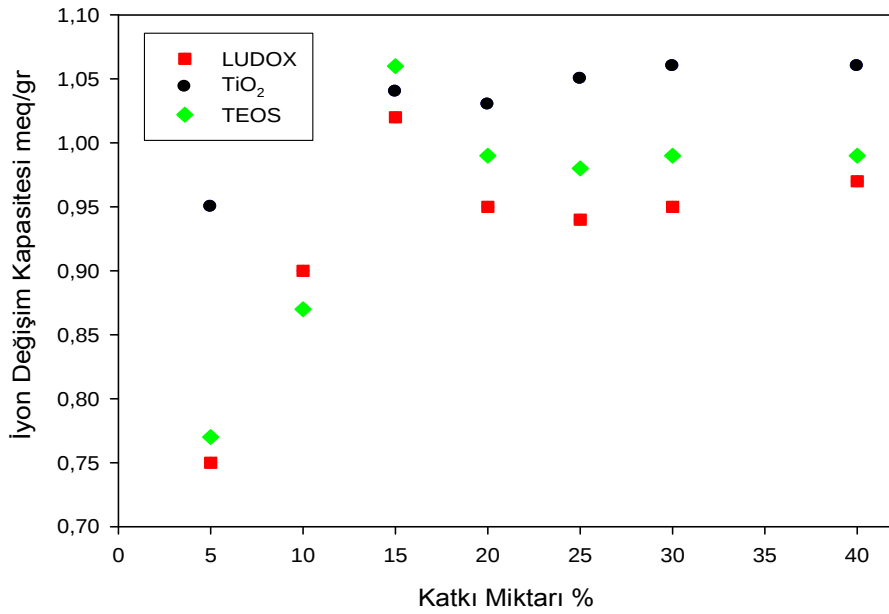
Membranda iyon değişim kapasitesi proton iletkenliğinin bir ölçüsüdür. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesi değerleri Çizelge 6.12’de görülmektedir. Ölçümler 5 kere tekrarlanıp değerler ortalama değerlere göre %2-7 sapma göstermiştir.

Çizelge 6.12. Membranların iyon değişim kapasitesi

Membran Kodu	İyon Değişim Kapasitesi (meq/gr)	Membran Kodu	İyon Değişim Kapasitesi (meq/gr)	Membran Kodu	İyon Değişim Kapasitesi (meq/gr)
5L	0,75	5T	0,95	5Te	0,77
10L	0,90	10T	1,05	10Te	0,87
15L	1,02	15T	1,04	15Te	1,06
20L	0,95	20T	1,03	20Te	0,99
25L	0,94	25T	1,05	25Te	0,98
30L	0,95	30T	1,06	30Te	0,99
40L	0,97	40T	1,06	40Te	0,99

Şekil 6.27’de katkı miktarıyla membranların iyon değişim kapasitesinin değişim değerleri görülmektedir. İyon değişim kapasitesi değerleri incelendiğinde %25

fosfolanmış membranın iyon değişim kapasitesi değerine (0,81 meq/gr) göre hem daha yüksek hem de daha düşük değerlerin elde edildiği görülmüştür. LUDOX katkılı membranların iyon değişim kapasitesi değerleri %15 katkı miktarına kadar artış göstermiş daha sonra düzensiz bir şekilde değişim göstermiştir. TEOS katkılı membranlarda da LUDOX katkılı membranlarda olduğu gibi %15 katkı miktarına kadar artış göstermiş fakat daha sonra katkı miktarının artmasına rağmen sabit kalmıştır. TiO_2 katkılı membranlarda ise katkı miktarı ile çok büyük değişimler olmamıştır. Elde edilen iyon değişim kapasitesi değerleri Nafyon membranın iyon değişim kapasitesi değeri (0,99 meq/gr) ile karşılaştırılabilir düzeydedir.



Şekil 6.27. Katkı miktarıyla membranların iyon değişim kapasitesinin değişimi

6.3.4. Empedans analizleri

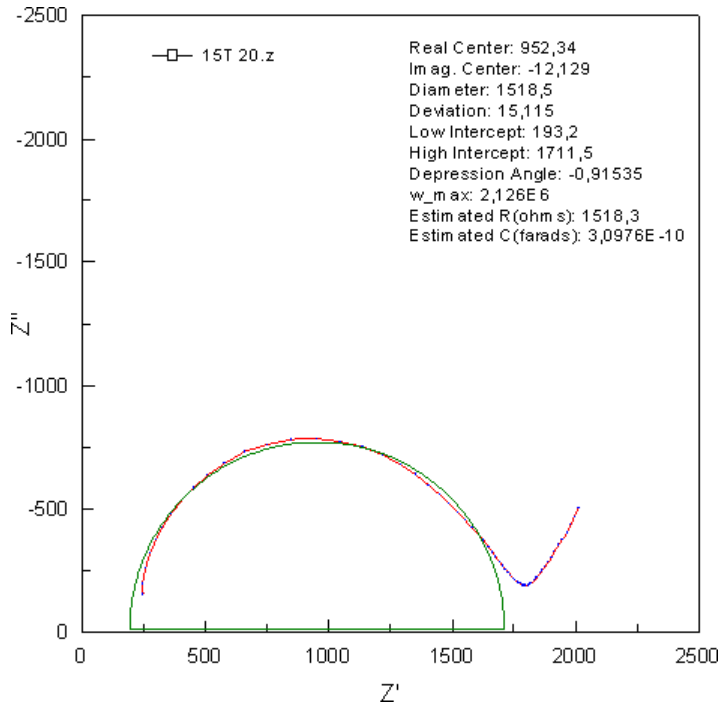
Empedans analizleri 2 proflu teknik ve 4 problu teknik olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 8 kere tekrarlanıp değerler ortalama değerlere göre %1-8 sapma göstermiştir.

2 proflu teknik

Solartron 1296 ve Solartron 1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi ile empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler belirli frekans aralığında yapıp cole-cole diyagramları ve bode diyagramları elde edilmiştir. Membranların direnç değerleri bulunurken dairesel model ve eş değer devre modeline uygunluğuna bakılmış elde edilen hata değerlerine göre direnç değerleri bulunmuştur [99].

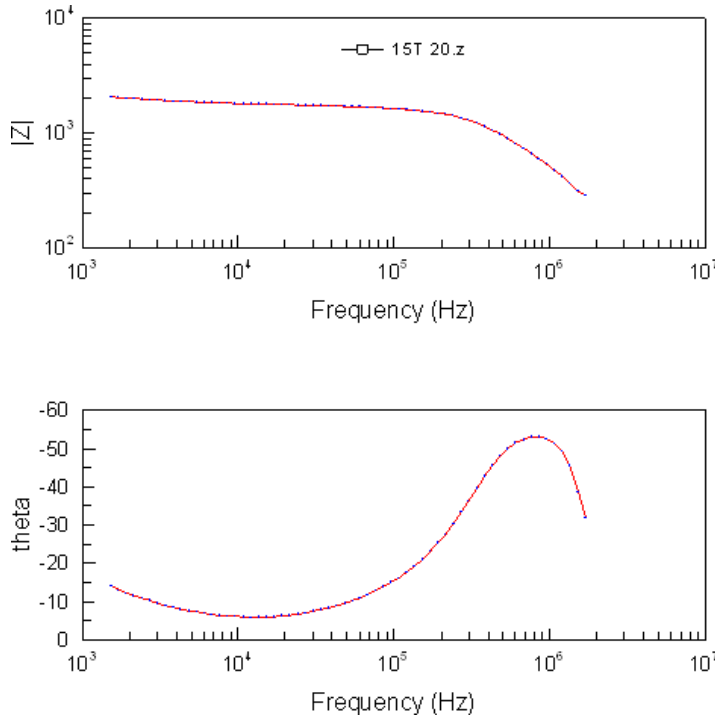
Dairesel Model

Şekil 6.28’de 15T kodlu membrana ait cole-cole diyagramı ve Şekil 6.29’da da bode diyagramı görülmektedir



Şekil 6.28. 15T kodlu membrana ait cole-cole diyagramı

Şekil 6.28’de görüldüğü üzere dairesel model seçilerek membranın gösterdiği direnç değeri 1518,3 ohm olarak bulunmuştur. Bu direnç değeri, sheen marka kalınlık ölçer yardımıyla bulunan membranın ortalama kalınlığı ve elektrot alanı kullanılarak Bölüm 5.5.1’de verilen Eşitlik 5.3 yardımıyla membranların proton iletkenlik değerleri bulunmuştur.

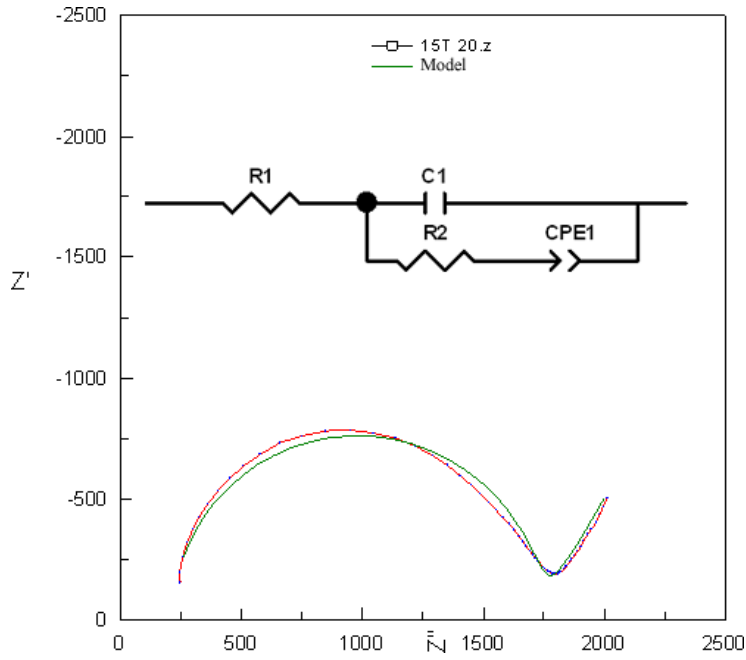


Şekil 6.29. 15T kodlu membrana ait bode diyagramı

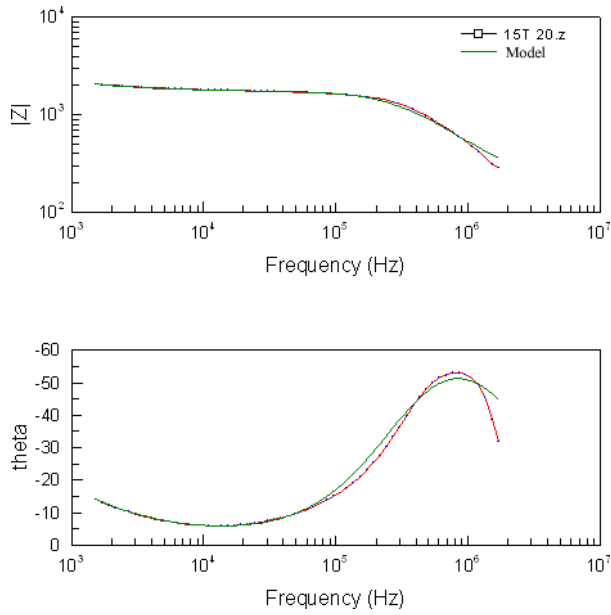
Şekil 6.29’da 15T kodlu membrana ait bode diyagramı görülmektedir. Bu diyagramdan da frekans aralığı ve direncin frekansa göre değişimi görülmektedir.

Eşdeğer Devre Modeli

Eşdeğer devre modelleri elde edilen cole-cole diyagramına göre ölçüm hücrelerinin sistem analizinin yapılması ve membranın direncinin bulunmasında kullanılan farklı bir metoddur. Şekil 6.30’da 15T kodlu membran için elde edilen cole cole diyagramı ve eş değer devre modeli Şekil 6.31’de de aynı membranın bode diyagramı ve modelin uygunluğu görülmektedir.



Şekil 6.30. 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli (2 proflu teknik)



Şekil 6.31. 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli (Bode diyagramı)

Eşdeğer devre modeli incelendiğinde R1 olarak gösterilen direnç kablo ve yığın direnci buna seri olarak bir kapasitif etki ve paralel olarak membran direnci ile sabit faz elemanının olması en uygun model olarak bulunmuştur. Çizelge 6.13’de model sonucunda elde edilen değerler ve hata değerleri görülmektedir.

Çizelge 6.13. 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	214,5	3,5019
C1	3,5283E-10	1,8096
R2	1516	1,2493
CPE1-T	3,5627E-6	28,653
CPE1-P	0,68626	4,4081

Chi-Kare=0,0073414

Chi-Kare değerinin 0'a yakınlığı modelin uygunluğunu göstermektedir. Buna göre membran direnci eşdeğer devre modeline göre 1516 ohm olarak bulunmuştur. Dairesel model ile eşdeğer devre modeli arasında çok büyük farklılık olmadığı görülmüştür. 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri Ek-7'de verilmiştir.

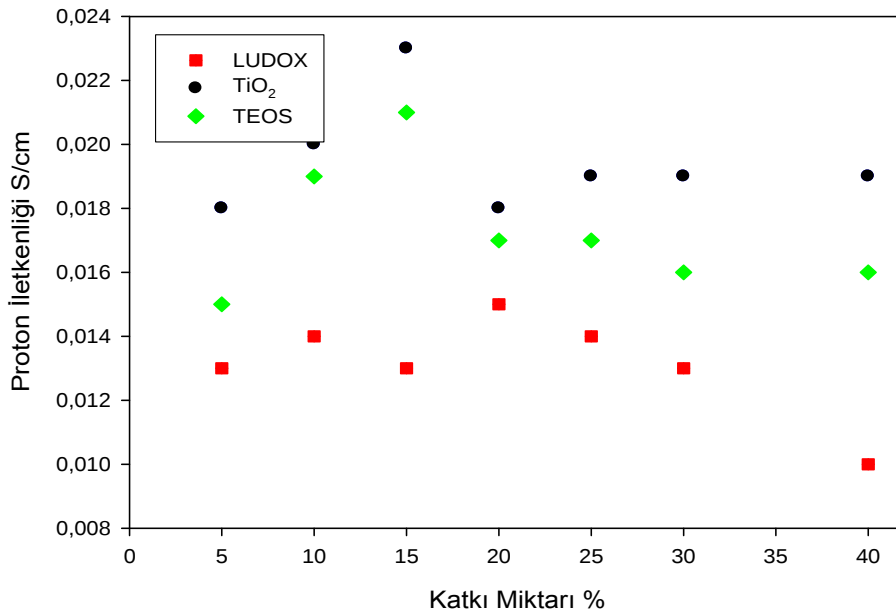
Sentezlenen membranların 2 proflu teknikle ölçülen proton iletkenlikleri Çizelge 6.14'de görülmektedir.

Çizelge 6.14. Membranların proton iletkenliği

Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)	Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)	Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)
5L	0,013	5T	0,018	5Te	0,015
10L	0,014	10T	0,020	10Te	0,019
15L	0,013	15T	0,023	15Te	0,021
20L	0,015	20T	0,018	20Te	0,017
25L	0,014	25T	0,019	25Te	0,017
30L	0,013	30T	0,019	30Te	0,016
40L	0,010	40T	0,019	40Te	0,016

Şekil 6.32'de katkı miktarının artmasıyla membranların proton iletkenlik değerlerindeki değişim görülmektedir. Membranlar proton iletkenlik değerleri belirlenmeden önce katkısız membranlarda olduğu gibi protonlama işlemine tabi tutulmuşlardır. LUDOX katkılı membranların proton iletkenlik değerleri düzenli bir değişim göstermemiştir. En yüksek proton iletkenliği değeri %20 LUDOX katkılı membrandan elde edilmiştir. Nano boyutta Si içeren TEOS katkılı membranlarda ise %15 katkı miktarına kadar belirgin bir artış görülmüş daha sonra proton iletkenlik

değeri düşerek sabit kalmıştır. Nano boyutta Si tanelerinin varlığı makro boyutta Si tanelerine göre iletkenlik değerini daha fazla artırmıştır. Bu durum nano partüküllerin membran matrisinde daha fazla yer kaplamasından (yüzey alanını artırması) kaynaklandığı düşünülmektedir. Titanyum dioksit katkılı membranlarda ise %15 katkı miktarına kadar proton iletkenliği artmış daha sonra katkı miktarı arttıkça herhangi bir değişme göstermeyerek sabit kalmıştır. Bu durumun titanyum dioksitin %15 katkı miktarından fazla eklendiği zaman yapıda modifiye edebileceği daha fazla zayıf bağın olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.32. Katkı miktarıyla membranların proton iletkenliğinin değişimi

Titanyum dioksit katkılı membranlar diğer membranlara göre daha yüksek proton iletkenliği değerlerine sahiptirler. Bir maddenin iletkenliğini belirleyen en önemli faktör, atomlarının son yörüngesindeki elektron sayısıdır. Bu son yörüngeye "valans yörünge" üzerinde bulunan elektronlara da "valans elektron" denir. Valans elektronlar atom çekirdeğine zayıf olarak bağlıdır. Valans yörüngesindeki elektron sayısı 4'den büyük olan maddeler yalıtkan, 4'den küçük olan maddeler de iletkenler. Silisyumun valans elektron sayısı 2 Titanyumun da aynı şekilde 2'dir. Fakat titanyumdaki valans elektronlar çekirdeğe daha uzakta olan 4s orbitalinde, silisyum ise 2p orbitalinde bulunmaktadır. Yani titanyum katkılı membranlar daha kolay bağ

yapıp bozabileceğinden silisyum katkılı membranlara göre daha yüksek proton iletkenlik değerleri sergilemişlerdir. Daha sonra sıcaklıkla membranların proton iletkenliklerinin değişimi incelenmiştir.

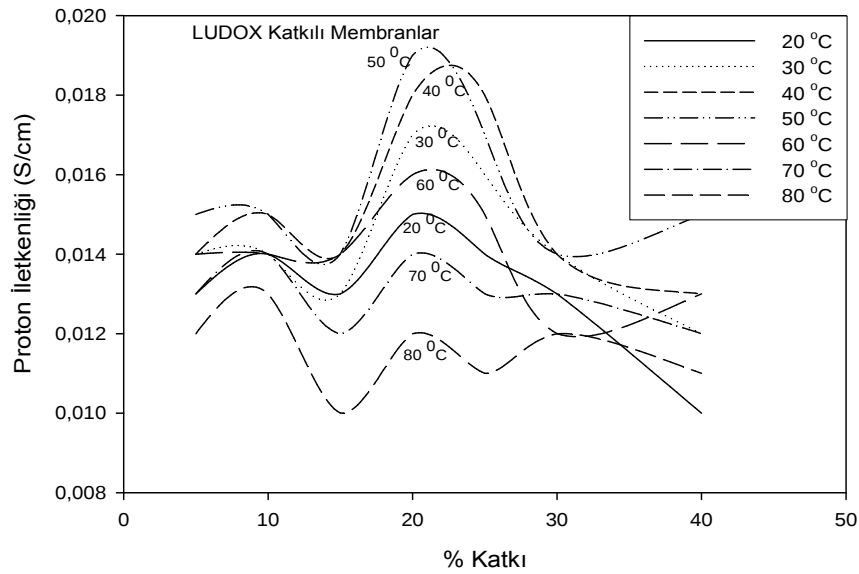
Sıcaklıkla proton iletkenlik değerlerinin değişimi Çizelge 6.15’de verilmiştir. LUDOX katkılı membranların proton iletkenliği değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.33’da verilmiştir. Şekil 6.33 incelendiğinde, LUDOX katkılı membranların proton iletkenliği değerlerinin 50 °C’ye kadar bir artış gösterdiği daha sonra sıcaklığın artmasıyla proton iletkenlik değerlerinin düştüğü görülmüştür. Sıcaklık artışıyla hem difüzyon hızının hem de iyonik mobilitenin artması nedeni ile proton iletkenliğinin artması beklenir. Bu nedenle 50 °C’a kadar sıcaklık artışıyla proton iletkenliğinin artması beklenen bir durumdur. Ancak daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında proton iletkenliğinin azalması, taşınım mekanizmasında başka etkilerin önemli hale geldiğini göstermektedir. Bunu anlamak için su tutma kapasitesi değerleri incelendiğinde 60 °C, 70 °C ve 80 °C’lerde membranların su tutma kapasitesi değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu da proton iletkenliğindeki sıcaklık artışıyla meydana gelen azalmayı açıklamaktadır. Bilindiği gibi membranlarda proton taşınımı yardımcı-araçlı taşınım (facilitated transport) mekanizmasına sahiptir. Bu mekanizmalarda (hem Grothous hem Zeland mekanizması) taşıyıcı molekül su molekülüdür. Bu nedenle, membranın su tutma kapasitesi değerleri düştüğü için proton iletkenlik değerleri de düşmüştür. Ayrıca şişme deney sonuçlarında olduğu gibi proton iletkenlik sonuçları da su tutma kapasitesi deney sonuçları ile uyumludur.

Çizelge 6.15. Membranların sıcaklıkla proton iletkenliklerinin değişimi

Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)							Ea kJ/mol
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	
5L	0,013	0,014	0,014	0,015	0,014	0,013	0,012	-
10L	0,014	0,014	0,015	0,015	0,014	0,014	0,013	-
15L	0,013	0,013	0,014	0,014	0,014	0,012	0,010	-
20L	0,015	0,017	0,018	0,019	0,016	0,014	0,012	-
25L	0,014	0,016	0,018	0,017	0,015	0,013	0,011	-

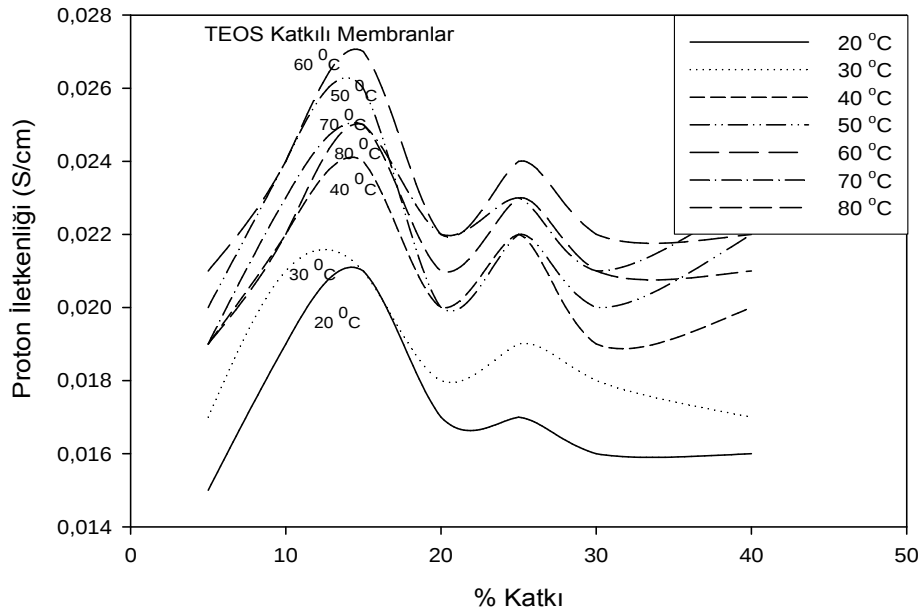
Çizelge 6.15. Membranların sıcaklıkla proton iletkenliklerinin değişimi (Devamı)

Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)							
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	Ea kj/mol
30L	0,013	0,014	0,014	0,014	0,012	0,013	0,012	-
40L	0,010	0,012	0,013	0,015	0,013	0,012	0,011	-
5T	0,018	0,019	0,021	0,022	0,024	0,025	0,027	5,8
10T	0,020	0,022	0,023	0,025	0,026	0,028	0,029	5,3
15T	0,023	0,024	0,025	0,027	0,028	0,029	0,030	3,6
20T	0,018	0,019	0,019	0,020	0,021	0,021	0,022	2,6
25T	0,019	0,021	0,022	0,024	0,026	0,027	0,029	6,1
30T	0,019	0,021	0,022	0,023	0,025	0,026	0,028	5,2
40T	0,019	0,021	0,022	0,024	0,025	0,027	0,028	5,4
5Te	0,015	0,017	0,019	0,020	0,021	0,019	0,019	-
10Te	0,019	0,021	0,022	0,024	0,024	0,023	0,022	-
15Te	0,021	0,021	0,024	0,026	0,027	0,025	0,025	-
20Te	0,017	0,018	0,020	0,020	0,022	0,022	0,021	-
25Te	0,017	0,019	0,022	0,022	0,024	0,023	0,023	-
30Te	0,016	0,018	0,019	0,020	0,022	0,021	0,021	-
40Te	0,016	0,017	0,020	0,022	0,022	0,023	0,021	-



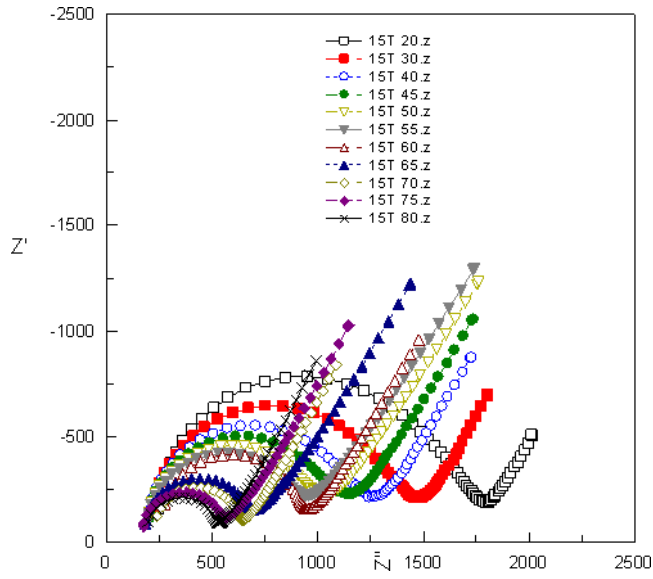
Şekil 6.33. LUDOX katkılı membranların sıcaklık ile proton iletkenliklerinin değişimi

TEOS katkılı membranların proton iletkenliği değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.34’de verilmiştir. TEOS katkılı membranların proton iletkenlik değerleri de LUDOX katkılı membranların proton iletkenliği değerleri gibi belirli sıcaklığa kadar artış göstermiş ve daha sonra düşmüştür. 60 °C’ye kadar bir artış gözlenmiştir. LUDOX katkılı membranlarda ise bu artış 50 °C’ye kadar görülmüştür. Aradaki farklılığın sebebi TEOS katkılı membranların su tutma kapasitesinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

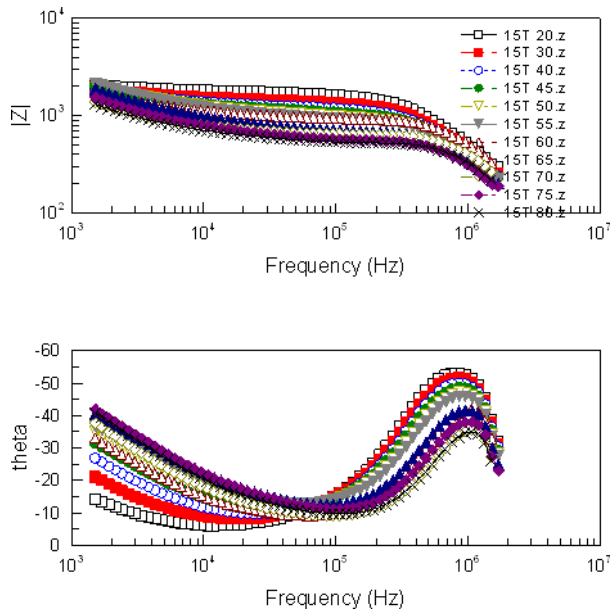


Şekil 6.34. TEOS katkılı membranların sıcaklık ile proton iletkenliklerinin değişimi

TiO₂ katkılı membranların proton iletkenlik değerleri sıcaklıkla düzenli bir şekilde artmıştır cole-cole diyagramı ve bode diyagramı Şekil 6.35 ve Şekil 6.36’de görülmektedir. 15T kodlu membrana ait tüm sıcaklık değerleri için elde edilen cole cole diyagramları ve bode diyagramları EK 1 bölümünde verilmiştir.



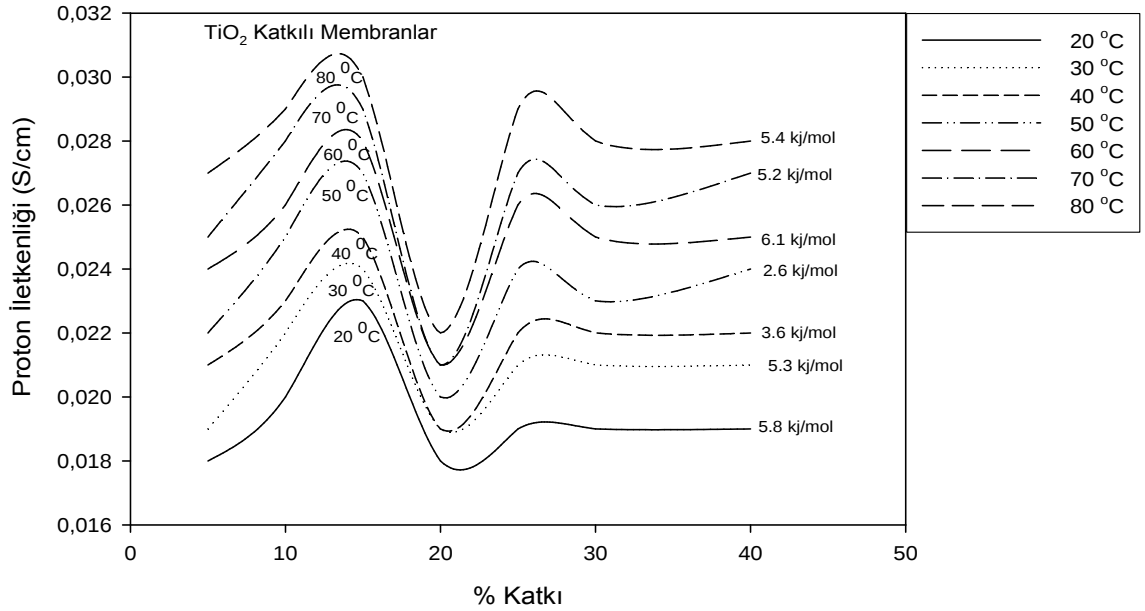
Şekil 6.35. 15T kodlu membranın sıcaklıkla direnç değişimi



Şekil 6.36. 15T kodlu membrana ait farklı sıcaklıklardaki bode diyagramı

TiO₂ katkılı membranların proton iletkenliği değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.37'da verilmiştir. Proton iletkenlik değerleri incelendiğinde TiO₂ katkılı membranların proton iletkenlik değerleri sıcaklıkla sürekli artış göstermiştir. Su tutma kapasitesinin değişmemesi taşınım mekanizması açısından önemli bir rol oynamış ve sıcaklık artışı ile protonların hareketliliğinin artması nedeniyle TiO₂

katkılı membranların proton iletkenlik değerleri bütün katkı oranlarında düzenli bir artış göstermiştir



Şekil 6.37. TiO₂ katkılı membranların sıcaklık ile proton iletkenliklerinin değişimi

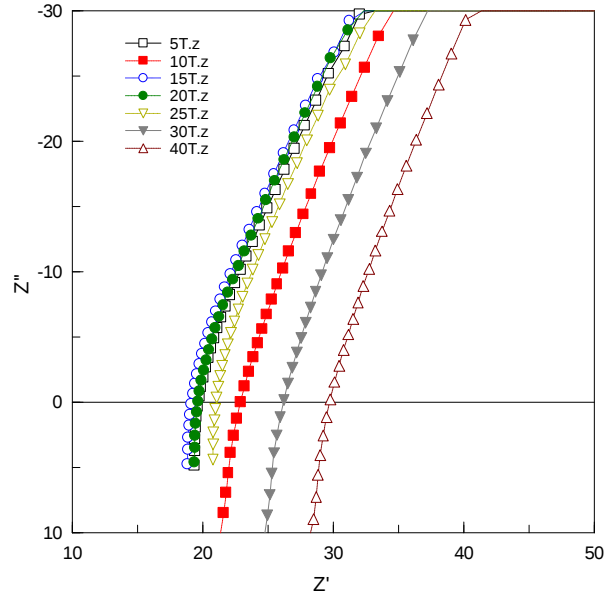
TiO₂ katkılı membranların proton iletkenlik değerleri sıcaklıkla gösterdiği artış Arrhenius modeline uygunluk göstermiş ve aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. %15 TiO₂ katkılı membran yine diğer membranlara göre daha iyi proton iletkenlik değerine sahiptir.

4 proflu teknik

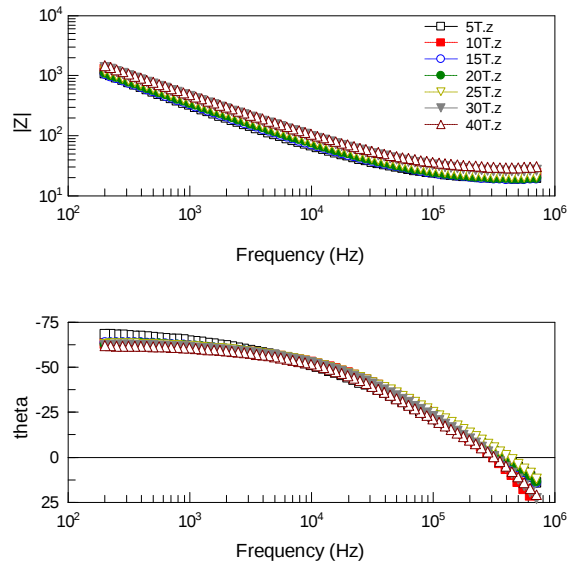
Yukarıda ele alınan veriler 2 proflu teknik kullanılarak elde edilmiştir. Aynı şekilde bu membranların empedans analizleri ile proton iletkenlik değerleri 4 proflu teknikle de belirlenmiştir.

4 proflu teknikte ise lineer model ve 2 proflu teknikte olduğu gibi eşdeğer devre modelleri uygulanarak membranların direnç değerleri bulunmuştur. Şekil 6.38'de

TiO₂ katkılı membranlara ait cole cole diyagramı, Şekil 6.39'da da bode diyagramı görülmektedir.



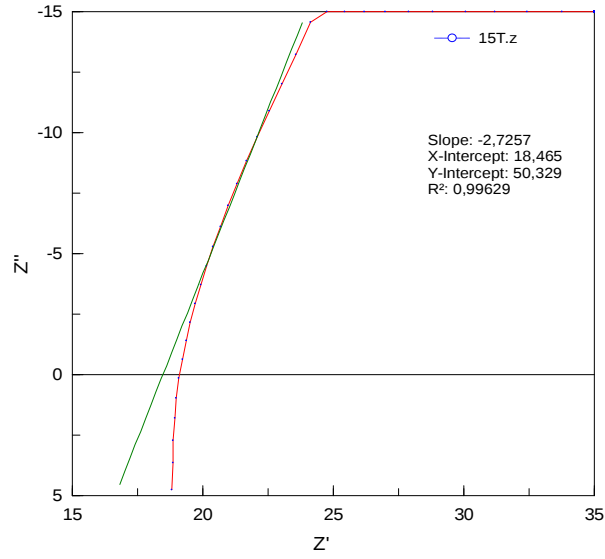
Şekil 6.38. TiO₂ katkılı membranlara ait cole cole diyagramı



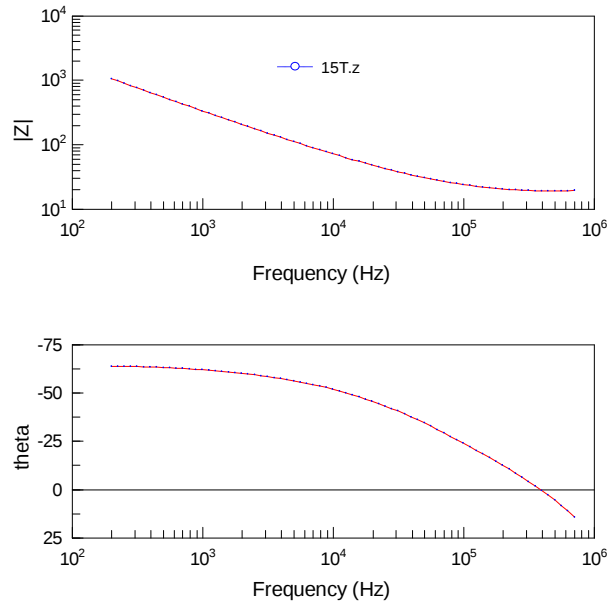
Şekil 6.39. TiO₂ katkılı membranlara ait bode diyagramı

Lineer model

Şekil 6.40'da 4 proflu teknik ile ölçülen 15T kodlu membrana ait lineer model uygulaması, Şekil 6.41'de de aynı membranin bode diyagramı üzerinde model görülmektedir.



Şekil 6.40. 15T kodlu membrana ait cole cole diyagramı

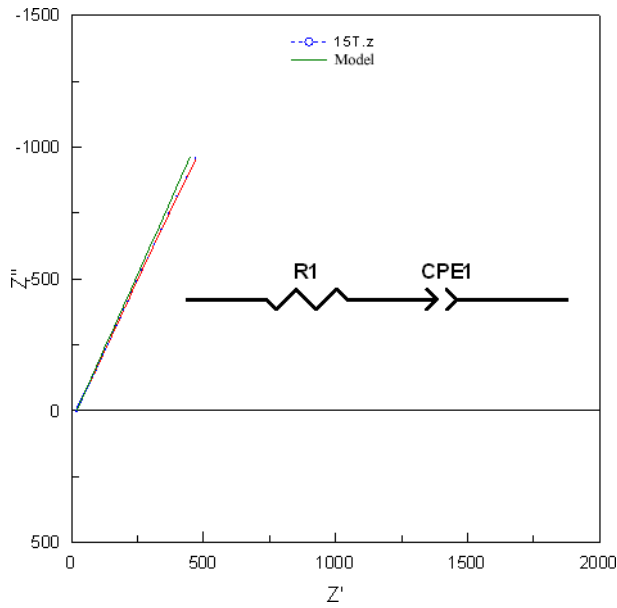


Şekil 6.41. 15T kodlu membrana ait bode diyagramı

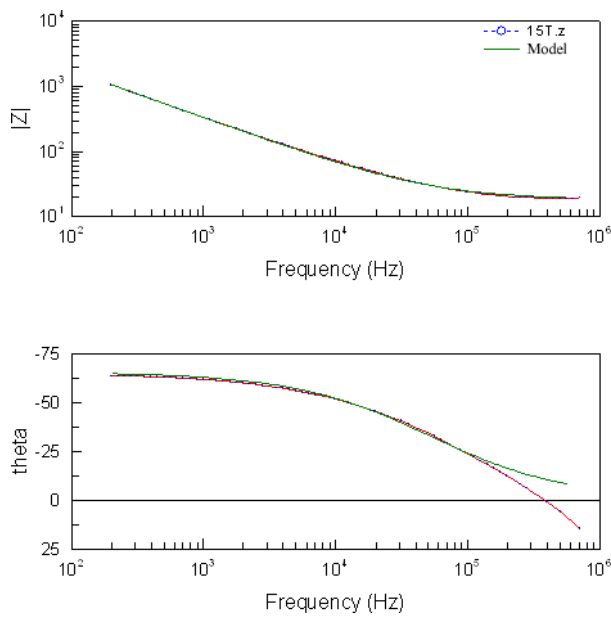
Uygulanan lineer model sonucuna göre membran direnci 18,465 ohm olarak bulunmuştur. LUDOX, TEOS ve TiO_2 katkılı membranlara ait diyagramlar ve uygulanan lineer modeller EK 2’de verilmiştir.

Eşdeğer devre modeli

Şekil 6.42 ve Şekil 6.43’de 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri hem cole cole diyagramında hem de bode diyagramında görülmektedir.



Şekil 6.42. 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modeli (4 prolu teknik)



Şekil 6.43. 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modeli

Eşdeğer devre modellerine bakıldığında 2 noktalı tekniğe göre kablo ve yığın direncinin ortadan kalktığı sadece membran direnci ve yüzeyden kaynaklı sabit bir faz elemanının olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.16’da model sonucunda elde edilen değerler ve hata değerleri görülmektedir.

Çizelge 6.16. 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları (4 prop. Tek.)

Element	Değer	%Hata
R1	17,92	1,5199
CPE1-T	5,0902E-6	3,8551
CPE1-P	0,73251	0,53381

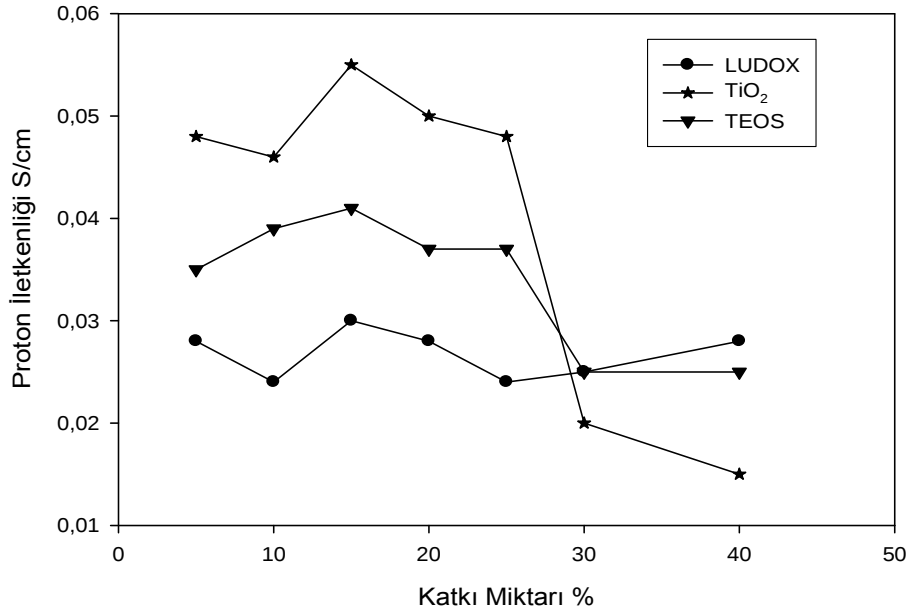
Chi-Kare=0,0073259

Sentezlenen tüm membranlara ve nafyon membrana ait eş değer devre modelleri EK-8’de verilmiştir.

Çizelge 6.17’de sentezlenen membranların 4 proflu teknikle ölçülen proton iletkenlik değerleri görülmektedir. Şekil 6.44’de ise katkı miktarı ile proton iletkenlik verilerinin değişimi verilmiştir.

Çizelge 6.17. Membranların proton iletkenliği değerleri (4 Proflu teknik)

Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)	Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)	Membran Kodu	Proton İletkenliği (S/cm)
5L	0,028	5T	0,048	5Te	0,035
10L	0,024	10T	0,046	10Te	0,039
15L	0,030	15T	0,055	15Te	0,041
20L	0,028	20T	0,050	20Te	0,037
25L	0,024	25T	0,048	25Te	0,037
30L	0,025	30T	0,020	30Te	0,025
40L	0,028	40T	0,015	40Te	0,025



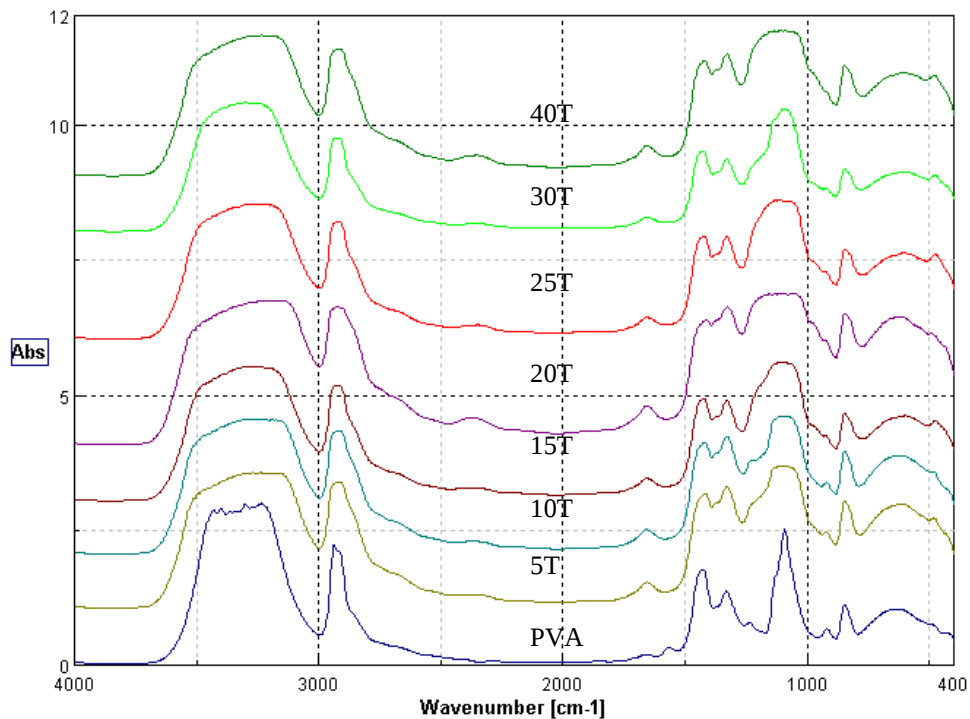
Şekil 6.44. Membranların proton iletkenlik değerleri (4 proflu teknik)

2 Proflu teknikle yapılan ölçümler de olduğu gibi en iyi sonuçlar TiO₂ katkılı membranlardan elde edilmiştir. Bu durum TiO₂'deki valans elektronların çekirdeğe uzakta olan 4s orbitalinde olması yani daha kolay bağ yapıp bozabileceğinden ve proton taşınım mekanizmasına daha yatkın olmasından kaynaklanmaktadır. 4 proflu ölçümlere göre düzenli değişim eğilimleri görülmemiştir. 4 proflu teknikle yapılan ölçümler yüzey boyunca ölçüldüğü için 2 proflu teknikle yapılan ölçümlere göre daha yüksek çıkmıştır. 15T kodlu membrandan en yüksek proton iletkenlik değeri elde edilmiştir. Aynı sistemde nafyon membran içinde ölçüm yapılmış ve bu membran için bulunan direnç değeri 9,201 ohm olup proton iletkenlik değeri 0,086 S/cm olarak bulunmuştur.

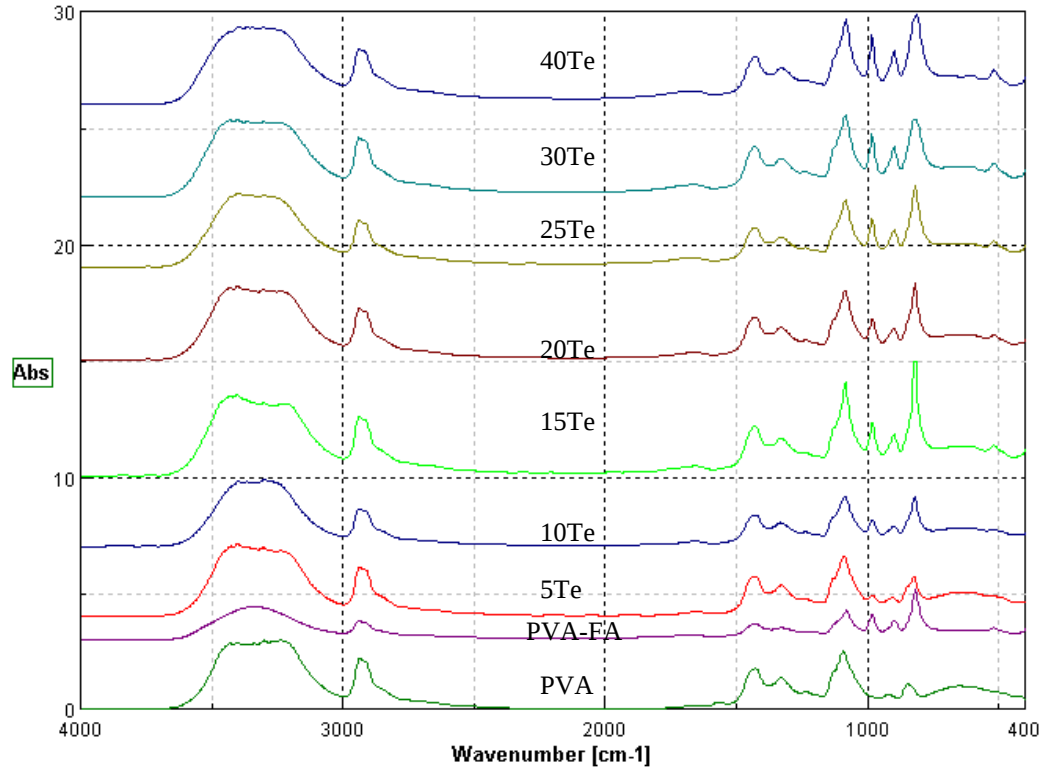
6.3.5. FT-IR analizleri

Şekil 6.45, 6.46 ve 6.47'de sentezlenen membranların FT-IR spektrumları görülmektedir. Sentezlenen tüm membranlara ait FT-IR spektrumları EK 3'de verilmiştir. 3100 – 3600 cm⁻¹ arasındaki yayvan pik tipik OH pikidir. 2800 – 3000 cm⁻¹ arasındaki pik, membranın ana yapısını oluşturan polimer olan PVA'nın organik

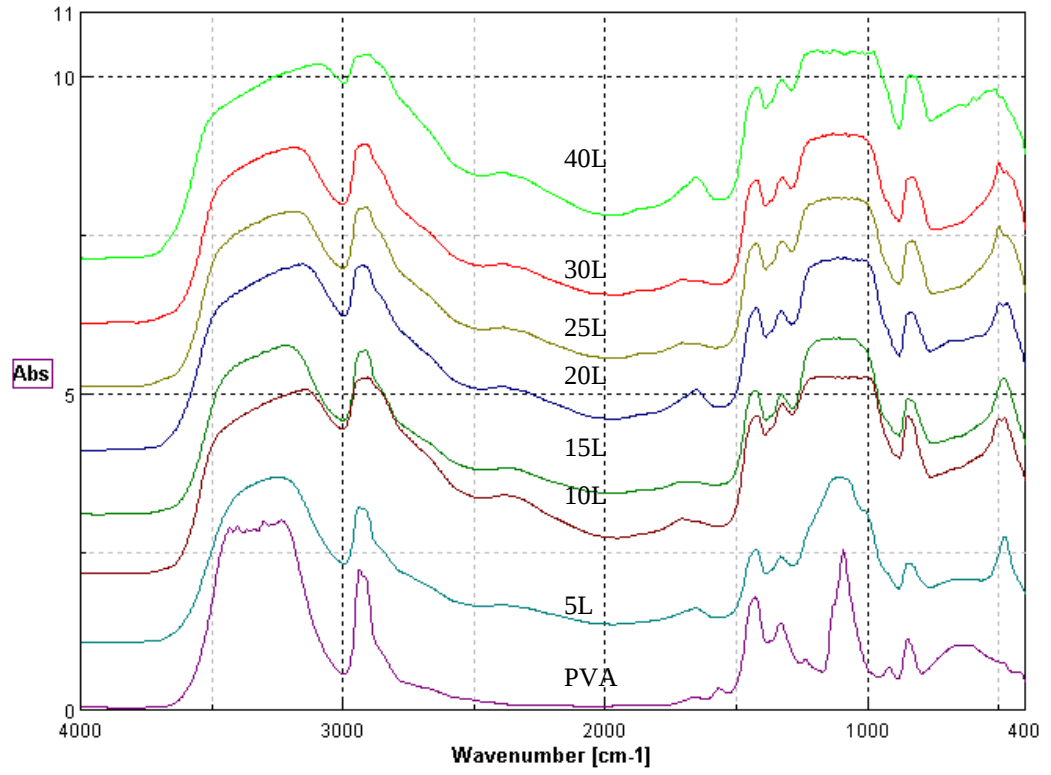
yapısından kaynaklı olan C-H titreşimine aittir [100-101]. Yine 1700 cm^{-1} 'deki keskin olarak gözlenen pik, ester gruplarının neden olduğu C=O genleşme bandına aittir [100-101]. Bu bandın formaldehitten kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Bunların yanı sıra yapıdaki hipofosforöz asitin etkileşimi ve LUDOX, TEOS ve TiO_2 katkısından kaynaklı bazı etkileşim piklerinin de görülmesi beklenmektedir. Literatüre göre, LUDOX, TEOS katkılarında dolayı $1080\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda Si-O pikleri, 957 cm^{-1} dalga boyunda yine katkılardan kaynaklanan Si-OH gruplarına ait pikler ve 474 cm^{-1} dalga boyunda da Silika partiküllerine ve Titanyum partiküllerine ait pikler görülmelidir. Bu bilgiler ışığında, $980\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikin LUDOX ve TEOS'tan kaynaklı Si - O piki olduğu söylenebilir. Yine aynı şekilde $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki keskin pikin Si - OH piki olduğu söylenebilir. Bu pik, literatür verilerinden biraz sapma göstermiştir, yani pikin kayma gösterdiğini söyleyebiliriz. Literatüre göre 474 cm^{-1} dalga boyunda görülmesi beklenen silika ve titanyum partiküllerinden kaynaklanan pik, $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda görülmüştür. Aynı zamanda pikin ucunda çatallanmalar olduğu gözlenmiştir. Bunların da safsızlıklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak istenen aktif gruplar membran yapısına katılmıştır.



Şekil 6.45. TiO_2 katkılı membranlara ait FT-IR spekturumu



Şekil 6.46. TEOS katkılı membranlara ait FT-IR spekturumu



Şekil 6.47. LUDOX katkılı membranlara ait FT-IR spekturumu

6.3.6. Fenton testi

Membranların oksidatif kararlılığının belirlenmesi için fenton testi uygulanmıştır. Kalınlıkları ölçülen membran örnekleri belirli oranda Fe^{+2} , Fe^{+3} ve H_2O_2 içeren fenton ajanı içerisine atılıp düzenli aralıklarla ağırlıkları belirlenmiştir. Daha sonra membranların kütle kaybından servis ömürleri belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 6.18’de membranların oksidatif kararlılık değerleri görülmektedir.

Çizelge 6.18. Membranların oksidatif kararlılığı

Membran Kodu	Kütle Kaybı %			
	4 saat	8 saat	12 saat	24 saat
5L	95	90	84	-
10L	95	90	83	-
15L	96	94	88	76
20L	96	93	85	84
25L	96	94	90	89
30L	96	94	90	88
40L	96	94	92	89
5T	98	94	90	85
10T	98	94	90	85
15T	97	95	91	86
20T	98	96	92	87
25T	97	95	91	86
30T	97	94	90	85
40T	98	94	90	85
5Te	94	90	80	-
10Te	94	90	80	-
15Te	97	93	75	-
20Te	97	94	86	84
25Te	98	95	92	89
30Te	98	95	90	88
40Te	98	94	92	89

Membranlar fenton çözeltisi içerisinde belirli sürelerde bekletildikten sonra alınan tartımlar sonucunda oksidatif ortamdaki kütle kayıpları bulunmuştur. %5 ve %10 LUDOX katkılı membranlar ile %5,10 ve 15 TEOS katkılı membranlar 24 saat içerisinde kuvvetli oksidatif ortamda tamamen bozunmaya uğramışlardır. Titanyum

dioksit katkılı membranlar oldukça kararlı bir yapı sergileyip diğer membranlara göre daha yüksek oksidatif kararlılık göstermişlerdir.

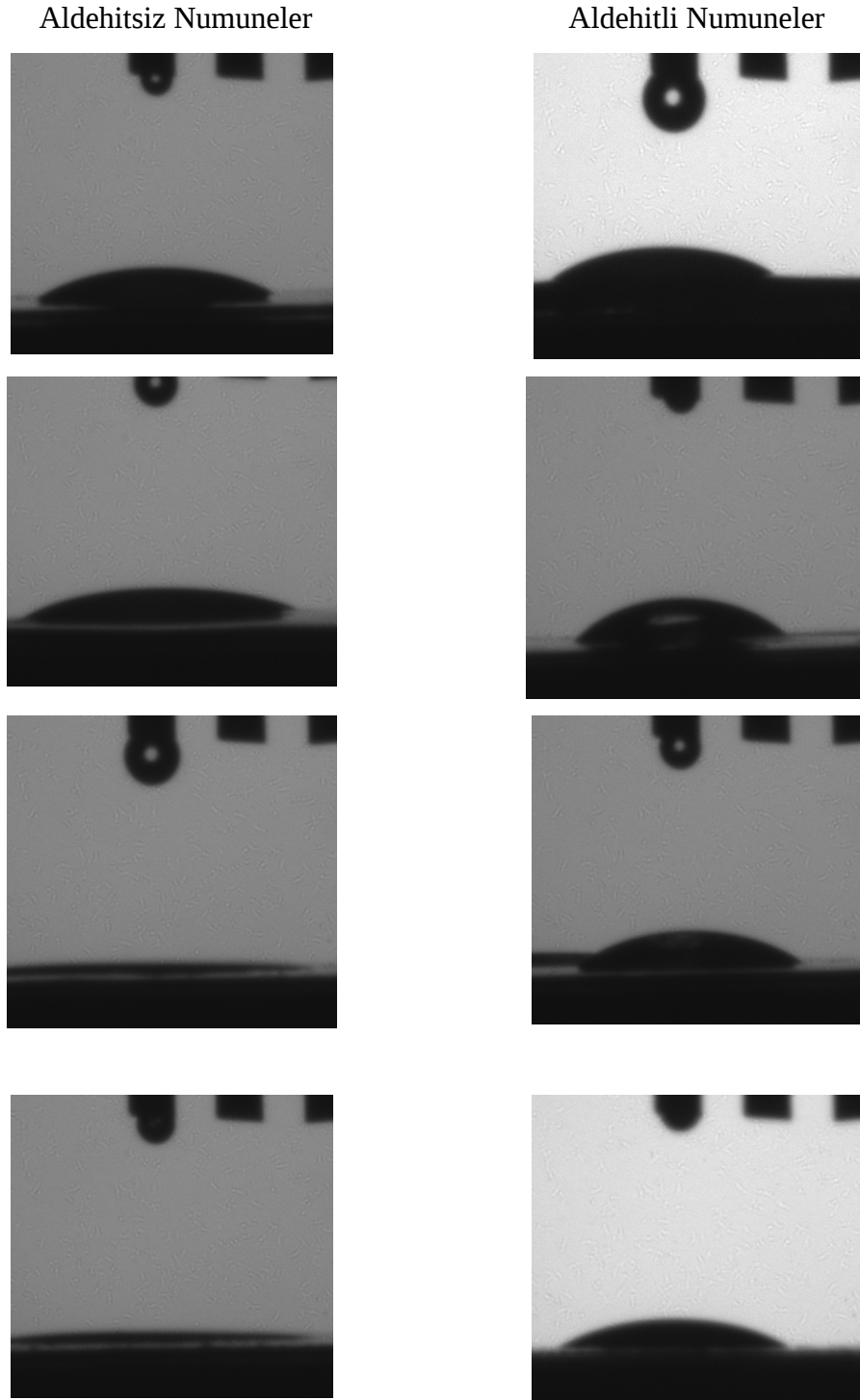
Membranlar ayrıca su içersine atılıp suya karşı kararlılık testleri yapılmıştır. Şu ana kadar hiçbir membran, yapısal bozunmaya uğramamıştır. Hidrolik kararlılıkları 2000 saatin üzerindedir.

6.3.7. Damla testi

Sentezlenen membranların hidrofilik ya da hidrofobik karakterde olup olmadığını araştırmak amacıyla damla testleri gerçekleştirilmiştir. Membranlara formaldehit katılmadan önce ve katıldıktan sonraki damla testleri Şekil 6.48’de görülmektedir. LUDOX, TEOS ve TiO₂ katkılı membranlara ait temas açısı değerleri Çizelge 6.19’de görülmektedir.

Çizelge 6.19. Sentezlenen membranlara ait temas açısı değerleri

Membran Kodu	Temas Açısı	Membran Kodu	Temas Açısı	Membran Kodu	Temas Açısı
5L	45,2	5T	62,4	5Te	47,5
10L	39,5	10T	58,5	10Te	41,2
15L	33,2	15T	60,5	15Te	39,4
20L	32,1	20T	67,6	20Te	38
25L	30,1	25T	63,4	25Te	35,6
30L	28,5	30T	65,4	30Te	30,5
40L	29,6	40T	59,3	40Te	33,2



Şekil 6.48. Aldehitli ve aldehitsiz numunelere ait temas açısı değerleri

Bütün sentezlenen membranların temas açıları 90° 'den düşük çıkmıştır. Bu durum tüm membranların hidrofilik karakterde olduğunu göstermiştir. Şekil 6.48'de

görüldüğü üzere membranlara aldehit katılması hidrofilik karakteri düşürmüştür. Yapıya formaldehit katarak suya karşı dayanım artırılmış ve çapraz bağlanma sağlanmıştır. Damla testi sonuçları incelendiğinde bu amaca ulaşıldığı görülmektedir.

LUDOX ve TEOS katkılı membranlarda katkı miktarı arttıkça temas açısı değerleri düşüş göstermiştir. Bu durum yapının katkı miktarıyla birlikte hidrofilik karakterinin arttığını göstermiştir. Önceki dönemlerde yapılan su tutma kapasitesi karakterizasyon çalışmalarında da katkı miktarı arttıkça su tutma kapasitesi değerlerinin arttığı görülmüştü. Bu sonuçlar su tutma kapasitesi değerleri ile paralellik göstermektedir.

TiO₂ katkılı membranlarda ise temas açısı değerlerinde düzenli bir değişim görülmemiştir. LUDOX ve TEOS katkılı membranlarda olduğu gibi sonuçlar su tutma kapasitesi değerleri ile paralellik göstermiştir.

6.3.8. TGA analizleri

Membranların yüksek sıcaklığa dayanıklılığı önemlidir. Çünkü membranlar yüksek sıcaklığa dayanıklı olursa katalizörde CO zehirlenmesinin önüne geçilmiş olur. Çizelge 6.20’de sentezlenen membranların TGA analizleri görülmektedir.

Çizelge 6.20. Sentezlenen membranların TGA analizleri

Membran Kodu	Bozunma Sıcaklığı	Membran Kodu	Bozunma Sıcaklığı	Membran Kodu	Bozunma Sıcaklığı
5L	165	5T	180	5Te	183
10L	168	10T	175	10Te	185
15L	170	15T	183	15Te	185
20L	168	20T	180	20Te	183
25L	172	25T	178	25Te	188
30L	174	30T	182	30Te	186
40L	178	40T	180	40Te	192

Sıcaklık dayanım değerleri incelendiğinde bütün membranların yakıt hücresi çalışma koşullarında herhangi bir kütleli kayba uğramadığı görülmüştür.

Karakterizasyon deneyleri sonucunda en iyi sonuçlar %15 titanyum dioksit katkılı membrandan elde edilmiştir. Bu membran 0,023 S/cm proton iletkenliğine, 1,04 meq/gr iyon değişim kapasitesi değerine ve %45 su tutma kapasitesine sahiptir. Fakat yakıt hücresindeki en iyi gösterge performans testleridir. Bu bağlamda yakıt hücresi performans testleri gerçekleştirilmiştir.

6.3.9. Yakıt hücresi performans testleri

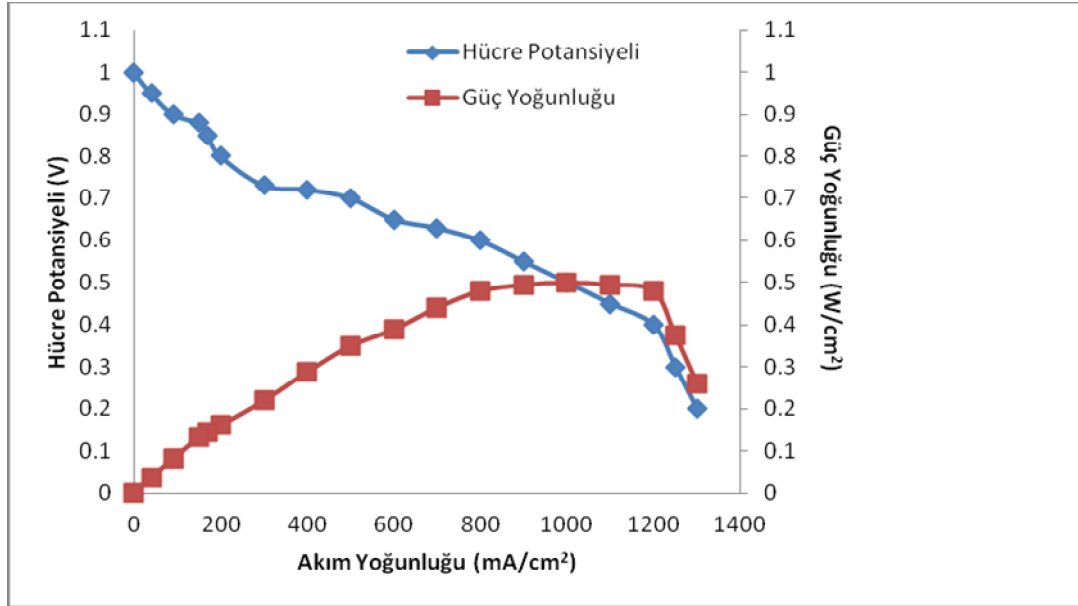
Yakıt hücresi performans testleri akış hızı 0,4 L/dak H_2 ve 0,4 L/dak kuru hava olacak şekilde ölçülmüştür. Ölçümler sırasında yakıt hücresi sıcaklığı 80°C olarak ayarlanmış ve nemlendirici sıcaklığı aynı sıcaklığa ayarlanmıştır.

TiO_2 katkılı membranlar için öncelikli olarak membran elektrot düzenekleri hazırlanmış İstanbul Unido-İchet'te ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu membranlardan herhangi bir performans verisi alınamamıştır. Öncelikli problem araştırmasında membranların karbon kağıtlar arasında yapısal bozunmaya uğradığı görülmüş problemin bundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Membran kurutma işleminden sonra membran yüzeyinde kalan formaldehit fazlası yüksek sıcaklıkta karbon kağıt ile etkileşime uğrayıp yapısal bozunmaya uğratmıştır. Bundan dolayı membran kurutma işleminden sonra membranlar sodyumbikarbonat çözeltisi ile yıkanmış yüzeydeki fazla aldehit temizlenmiştir.

Fakat açık hücre potansiyeli dahi okunamaması katalizör ile ilgili birtakım sıkıntılar olduğunu göstermiştir. İstenilen katalizör yüklemesi sürme yöntemi ile gerçekleştirilemediği düşünülüp ne kadar katalizörün yüklendiği araştırılmıştır. Bu işlemde istenilen katalizörün yüklenip yüklenmediğini anlamak için MEA'lar sabit tartıma getirilerek ölçüm yapılmıştır. Aynı şekilde paralel olarak kaplama yöntemiyle katalizör yüklemeleri gerçekleştirilip performans verebilecek membran elektrot düzenekleri hazırlanmış ve bu problem ortadan kaldırılmıştır.

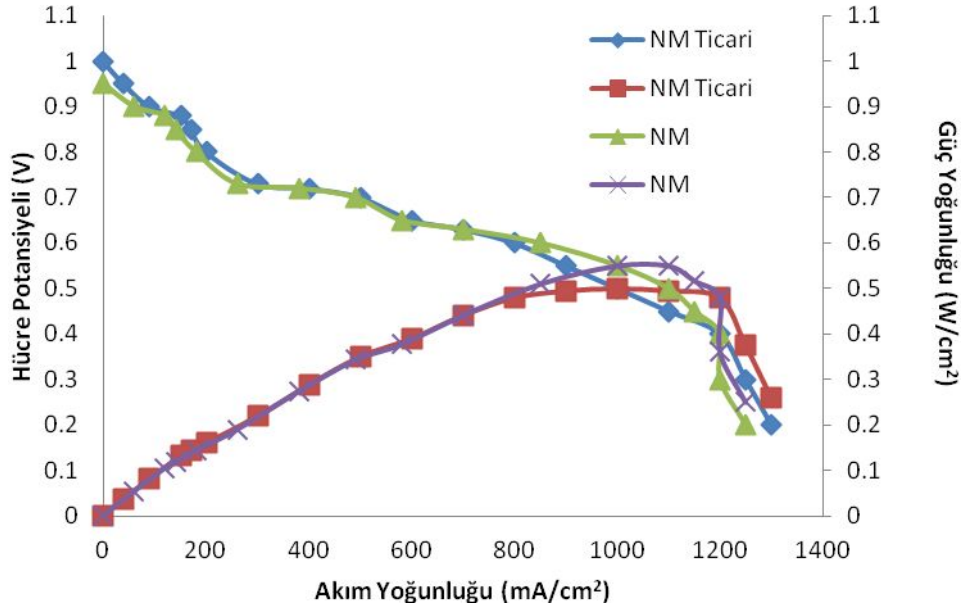
Şekil 6.49'da ticari olarak alınan nasyondan oluşan MEA'nin hücre potansiyeli-akım yoğunluğu değişimi ve güç yoğunluğu akım yoğunluğu değişimi görülmektedir.

Ticari hazırlanan MEA'nin katalizör yüklemelerinin bu çalışmada yapılan sürme ve kaplama yönteminden farklılık getirebileceğini düşünerek ayrıca alınan ticari nafyon membrana sürme yöntemiyle katalizör yüklemesi gerçekleştirilen karbon kağıtlar arasında MEA düzeneği oluşturulmuş ve performans testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.49. NM ticari membranin potansiyel-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu akım yoğunluğu değişimi

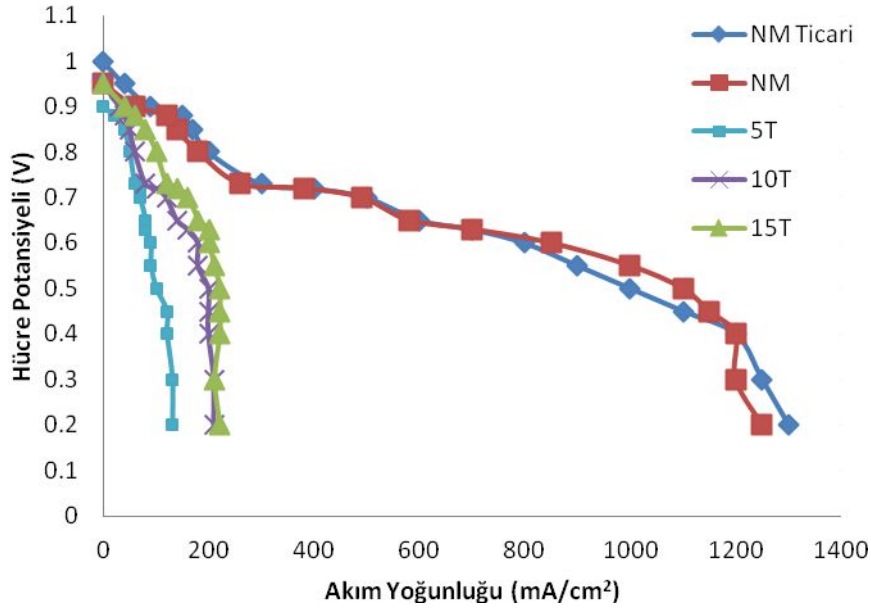
Şekil 6.50'de ise hem ticari MEA hemde ticari membrandan üretilen MEA'ya ait potansiyel-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi görülmektedir.



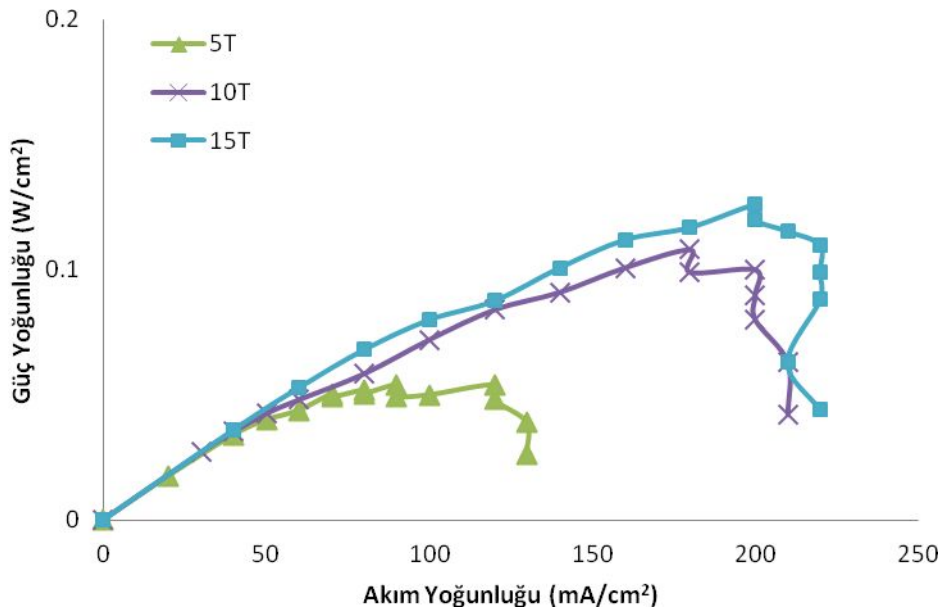
Şekil 6.50. Ticari nafyon membranının ve NM kodlu membranının potansiyel-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi

OCV değerlerine bakıldığında ticari MEA'nın daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum katalizör yüklemesinin ticari membranda daha iyi olduğunu göstermektedir. Direnç polarizasyonu ise paralelik göstermiş ve membranda bir problem olmadığı görülmüştür. Kütle polarizasyonu kısmı incelenecek olursa ticari MEA'ya göre daha keskin bir polarizasyon olmuş bu durum elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu reaktanların tükenmesi ve yeni gelecek olan reaktanların yeterince hızlı iletilmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sentezlenen membranların hücre potansiyeli-akım yoğunluğu sonuçları Şekil 6.51'de görülmektedir. Şekil 6.52'de de güç yoğunluğu-akım yoğunluğu sonuçları görülmektedir. Burada %15 TiO_2 içeren membrana kadar olan membranlarda ölçümler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar irdelenince diğer membranların performans testlerinin aynı koşullarda yapılmasına gerek duyulmamıştır. Çünkü sentezlenen membranların akım yoğunluğu değerleri hem düzenli bir şekilde değişmemiş hem de oldukça düşük çıkmıştır.



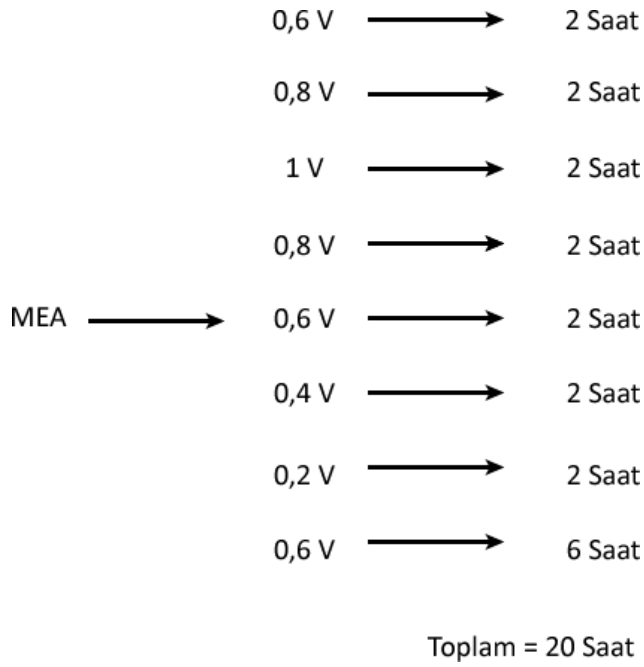
Şekil 6.51. NM Ticari, NM, 5T, 10T ve 15T kodlu membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)



Şekil 6.52. NM Ticari, NM, 5T, 10T ve 15T kodlu membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)

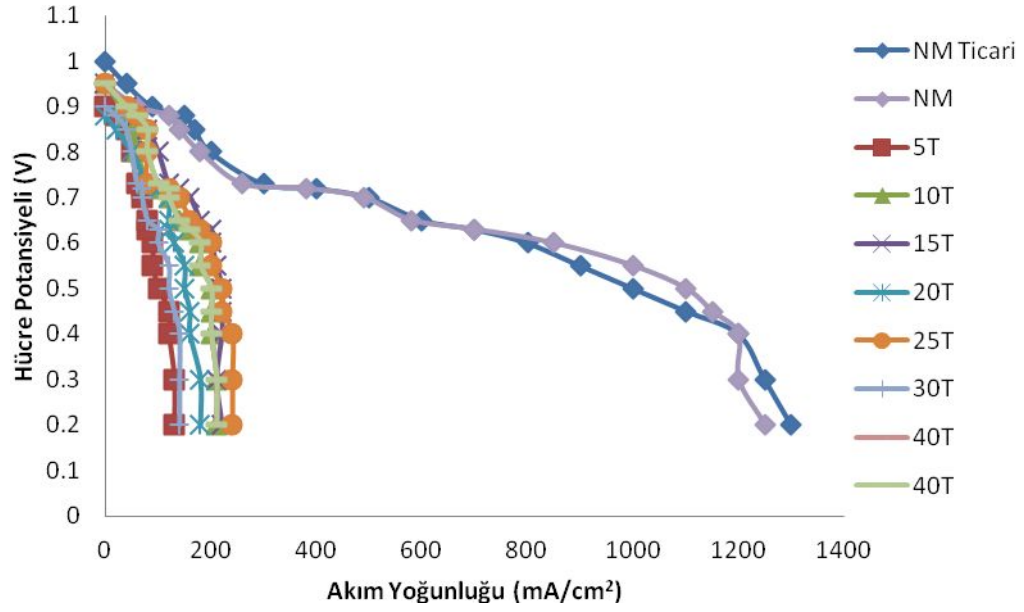
Şekilden de anlaşılacağı üzere potansiyel ile akım yoğunluğu değişiminde çok fazla sapmalar vardır. Bu problemin membranın şartlandırılması ve deneysel parametrelerdeki hatalardan kaynaklandığı düşünülmüştür. Yapılan literatür

araştırmaları ışığında membran elektrot düzenekleri Şekil 6.53'deki Şartlandırma süreçlerinden geçirildikten sonra performans testleri gerçekleştirilmiş ve bu problemin ortadan kalktığı görülmüştür.

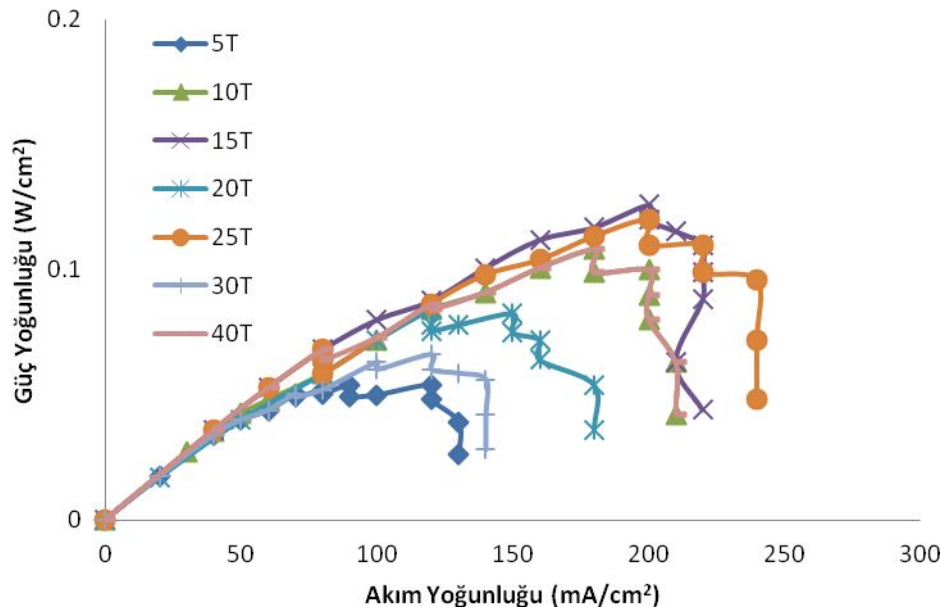


Şekil 6.53. Membran elektrot düzeneklerinin Şartlandırma süreci

Standart Şartlandırma işlemi uygulandıktan sonra membran elektrot düzeneklerinden elde edilen hücre potansiyeli-akım yoğunluğu grafiği Şekil 6.54'de görülmektedir. Şekil 6.55'de de güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi görülmektedir.



Şekil 6.54. TiO₂ katkılı membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)

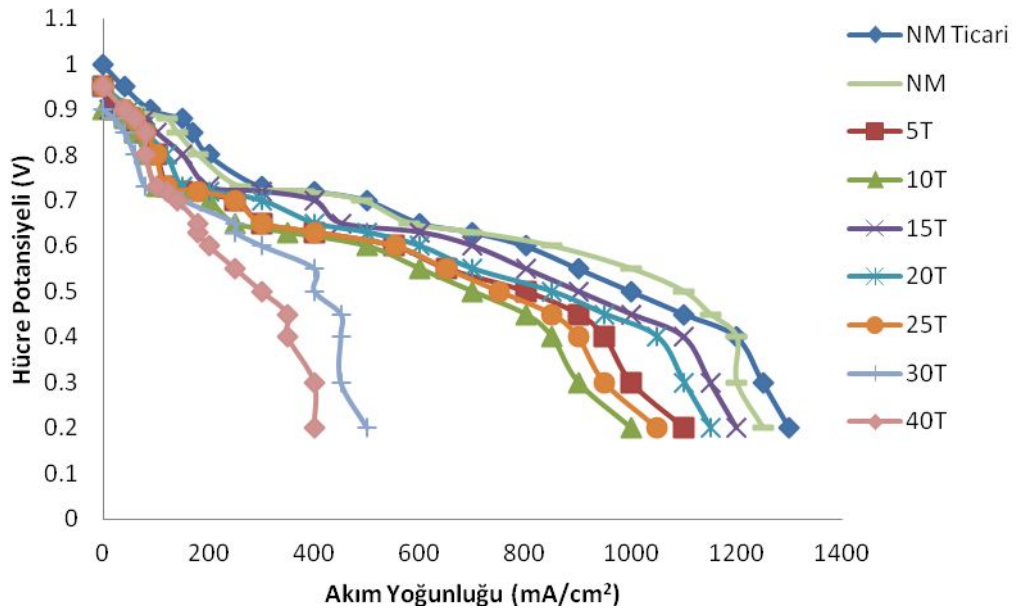


Şekil 6.55. TiO₂ katkılı membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi (kaplama yöntemi)

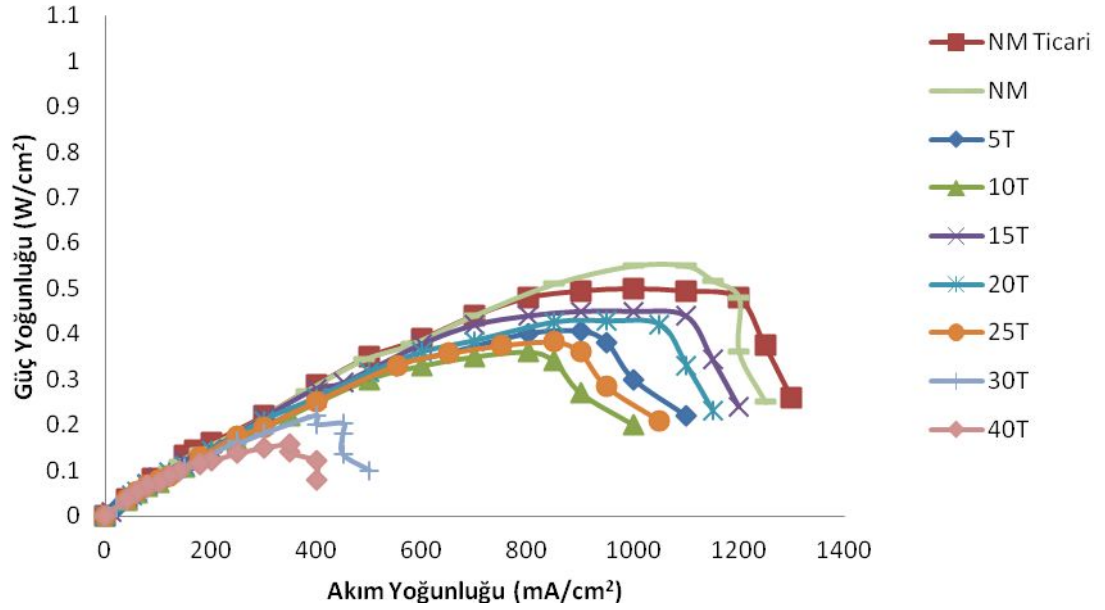
Deney sonuçları incelendiğinde katkı miktarı arttıkça performans değerlerinde düzgün değişim görülmemiştir. Özellikle açık hücre potansiyel değerleri ticari membrana göre daha düşük çıkmıştır. Potansiyel değeri düştükçe akım

yoğunluğunda artışlar görülmemiştir. Bu durum polarizasyon değerlerinin çok büyük olduğunu göstermiştir. Aktivasyon kayıpları elektrotlardaki reaksiyonun düzgün işlemediğini göstermektedir. Bu durumun katalizörden kaynaklandığı düşünülerek katalizör yüklemesi üzerinden tekrar geçilmiştir. Kaplama yöntemi yerine sürme yöntemi kullanılmış ve ağırlık tartımı gerçekleştirilerek katalizör yüklemeleri belirlenmiştir. Daha sonra yapılan deneylerde aktivasyon polarizasyonlarında iyileşmeler görülmüştür.

Sürme yöntemiyle hazırlanan membranlardan elde edilen potansiyel-akım yoğunluğu grafiği Şekil 6.56'da, güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişim değerleri de Şekil 6.57'de görülmektedir.



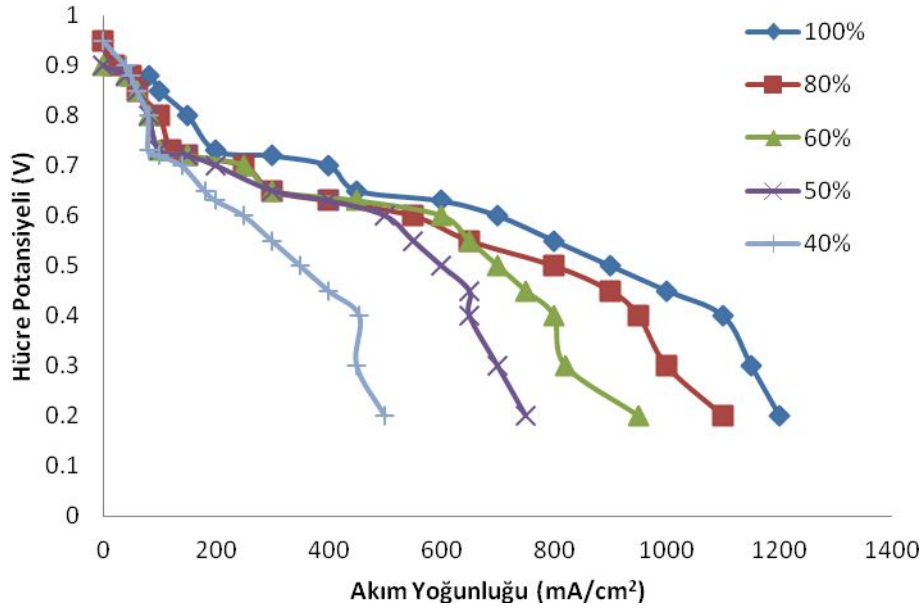
Şekil 6.56. TiO₂ katkılı membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi (sürme yöntemi)



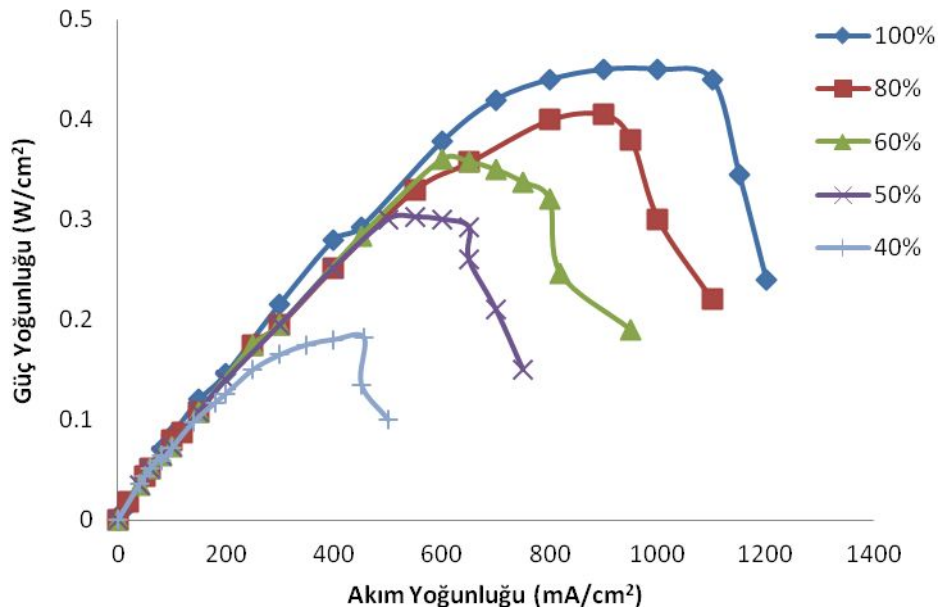
Şekil 6.57. TiO₂ katkılı membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi (sürme yöntemi)

Sonuçlar incelendiğinde TiO₂ miktarı arttıkça %15 katkı miktarına kadar yakıt hücresinden elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin de arttığı görülmüştür. %15 katkı miktarından sonra akım yoğunluğu değerleri düşüş göstermiştir. Bu sonuçlar karakterizasyon deneyleriyle paralellik göstermiştir.

Ayrıca nem oranının membran performansı üzerine etkilerini belirlemek amacıyla, %40-%100 arasında değişen nem oranlarında bir dizi deney yapılmıştır. Elde edilen potansiyel-akım yoğunluğu değişimi Şekil 6.58’de, güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi Şekil 6.59’da görülmektedir. Beklenildiği gibi en düşük nem oranı olan %40’da membran içindeki su molekülü miktarı düşük olduğu için direnç polarizasyonları oldukça yüksektir. Nemlilik oranı yakıt hücresi çalışma sıcaklığına göre (80°C) belirlenmiştir. H₂ ve kuru hava aynı sıcaklıkta nemlilik hücresinden geçirilerek bu sıcaklıkta tutabileceği nem oranı %100 olacak şekilde nemlendirme hücresi sıcaklık ayarı yapılarak nemlilik testleri gerçekleştirilmiştir.



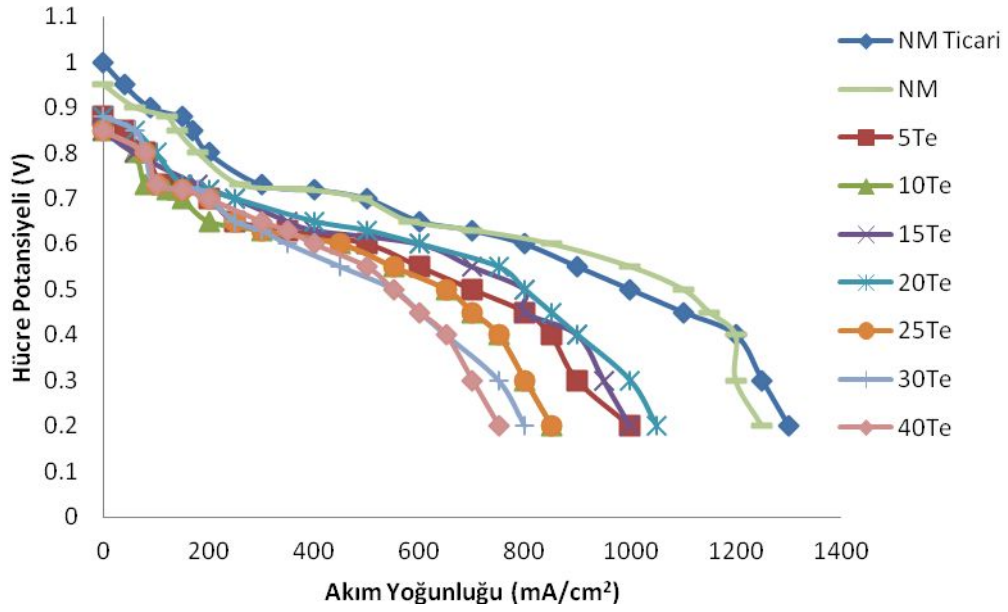
Şekil 6.58. 15T kodlu membranın farklı nemliliklerde potansiyel-akım yoğunluğu değişimi



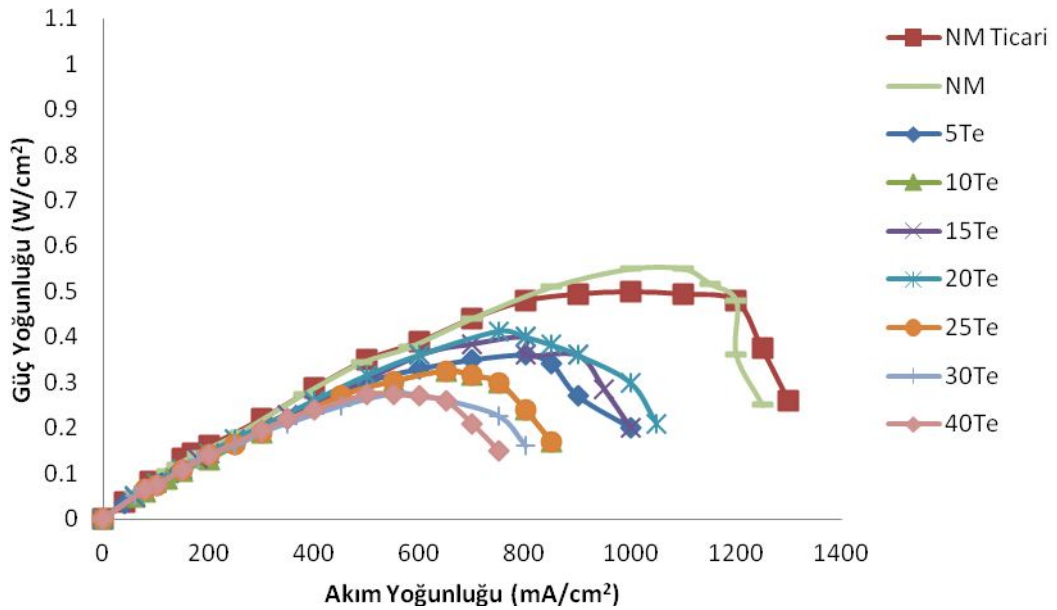
Şekil 6.59. 15T kodlu membranın farklı nemliliklerde güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi

Nemlilik miktarı düştükçe akım yoğunluğu değerleri de düşmüştür. Bu beklenen bir durumdur çünkü nemlilik proton taşınım mekanizması açısından önemlidir. TiO₂ katkılı performans testleri gerçekleştirildikten sonra LUDOX ve TEOS katkılı

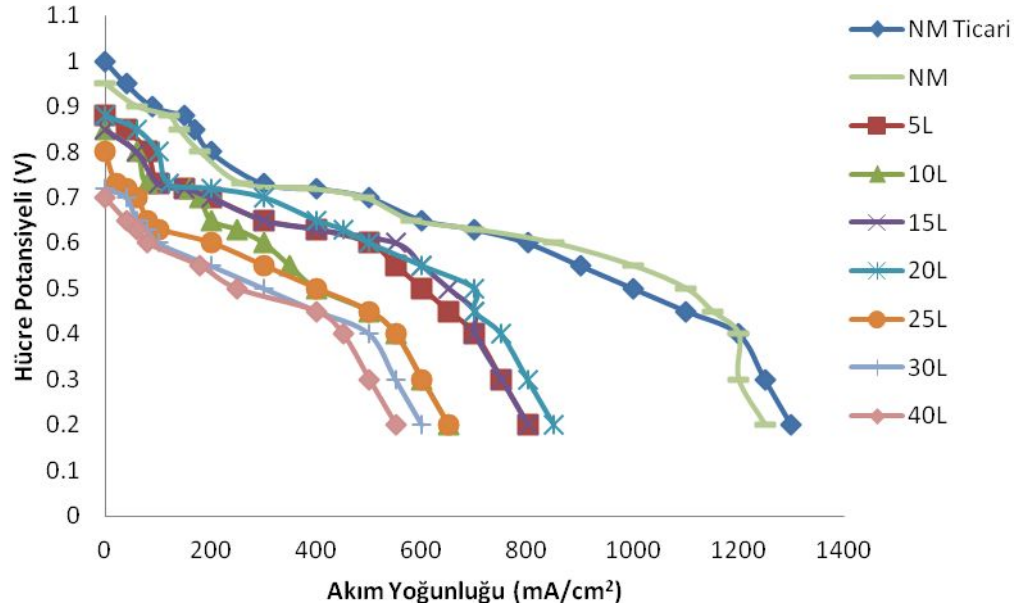
membranlarında yakıt hücresi performans testleri gerçekleştirilmiştir. LUDOX ve TEOS katkılı membranlara ait potansiyel akım yoğunluğu değişimi ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi Şekil 6.60, Şekil 6.61, Şekil 6.62 ve Şekil 6.63'te görülmektedir.



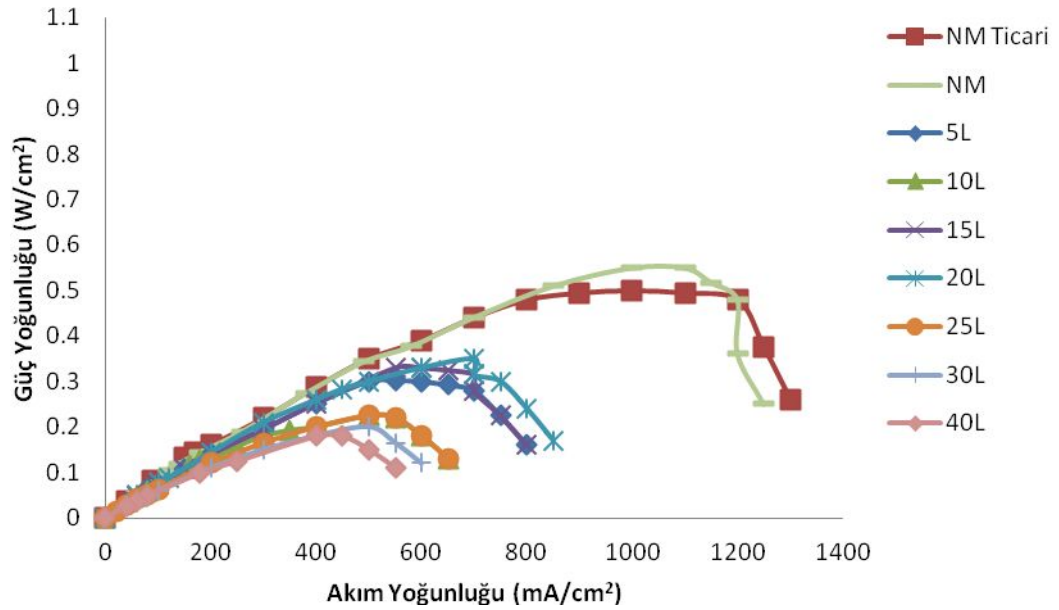
Şekil 6.60. TEOS katkılı membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi



Şekil 6.61. TEOS katkılı membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi



Şekil 6.62. LUDOX katkıli membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi

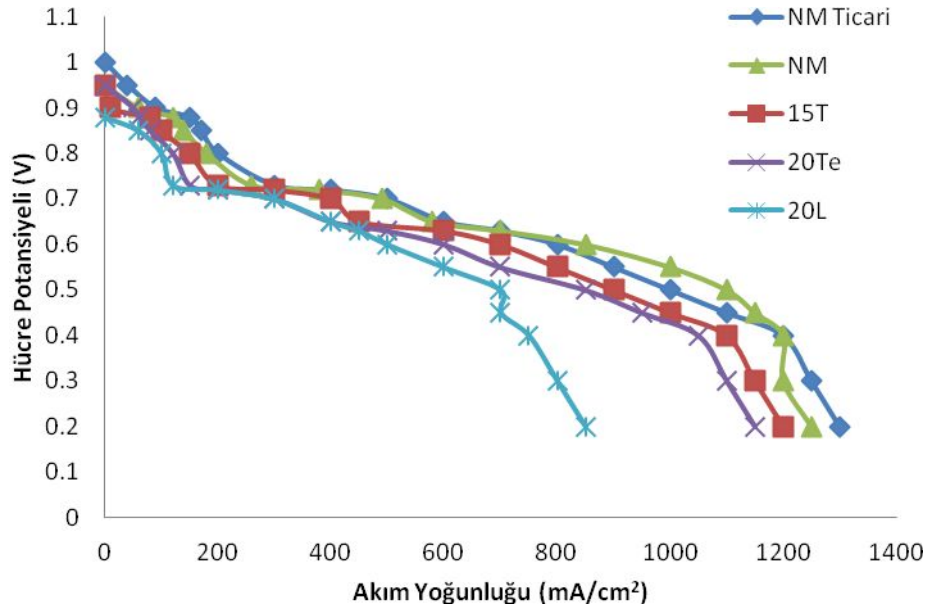


Şekil 6.63. LUDOX katkıli membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi

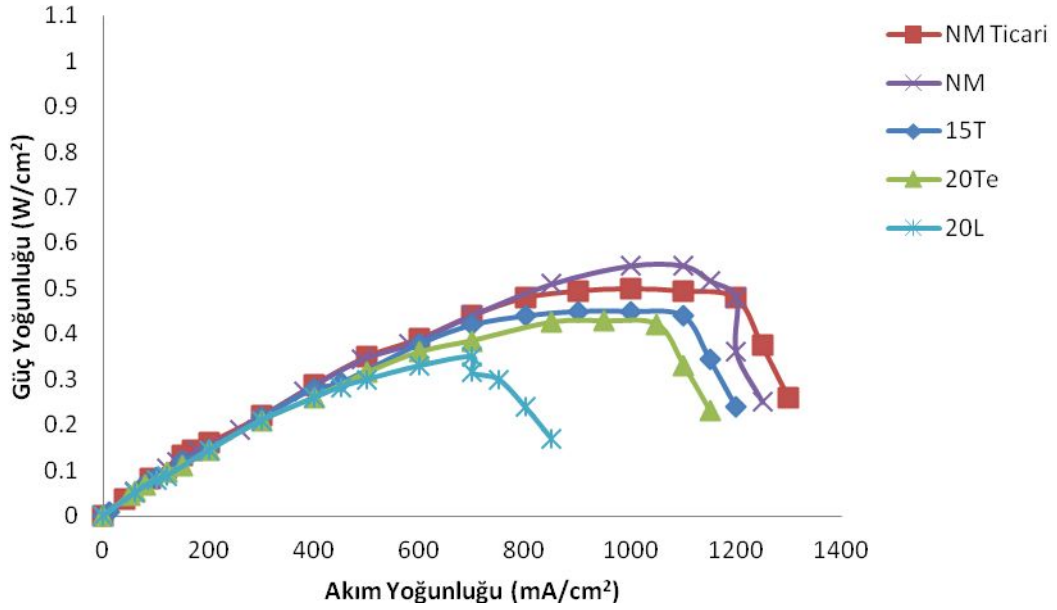
TEOS ve LUDOX katkıli membranlara ait performans verileri %20 katkı miktarına kadar artış gösterip daha sonra düşmüştür. Bu veriler proton iletkenlik, su tutma kapasitesi ve şişme özellikleri ile paralellik göstermiştir. Nano boyutta Si içeren

TEOS katkılı membranlarda %15 katkı miktarına kadar belirgin bir artış görülmüş daha sonra proton iletkenlik değeri düşmesine bağlı olarak yakıt hücresi performansı da azalmıştır. Nano boyutta Si tanelerinin varlığı, makro boyutta Si tanelerine göre yakıt hücresi performans değerlerinin daha iyi çıkmasına yol açmıştır. Bu durum nano partüküllerin membran matrisinde daha az yer kaplaması buna karşın yüzey alanını artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde potansiyel-akım eğrilerinde düz plato oluşumu çok belirgin değildir. Bu durum membrandan kaynaklı ohmic dirençlerin yüksek olduğunu göstermektedir. Empedans analizlerinde de bu membranların proton iletkenlik değerleri biraz daha düşük çıkmıştır. Proton iletkenlik değerinin düşük olmasından dolayı ohmic dirençlerin yüksek olduğu görülmektedir.

Üç ayrı katkı maddesinden en iyi sonuç verenler ve ticari membranın performansına ilişkin veriler Şekil 6.64 ve Şekil 6.65’de verilmiştir.



Şekil 6.64. NM Ticari, NM, 20L, 15T ve 20Te kodlu membranların potansiyel-akım yoğunluğu değişimi



Şekil 6.65. NM Ticari, NM, 20L, 15T ve 20Te kodlu membranların güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi

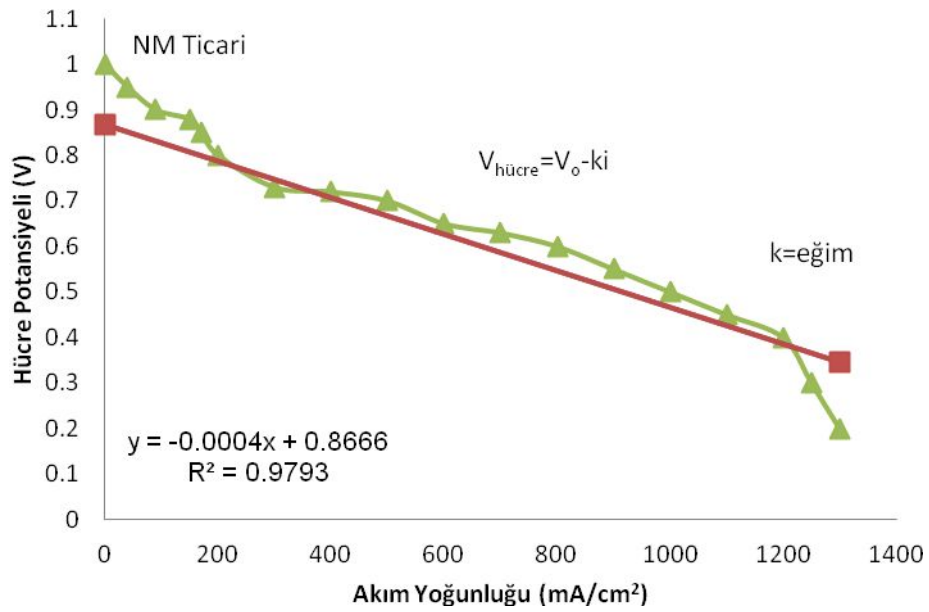
LUDOX katkılı membranlarda direnç polarizasyonun daha fazla olduğu Şekil 6.65'den de görülmektedir. Nano boyutta SiO_2 içeren TEOS katkılı membranların performansı makro boyutta SiO_2 içeren membranlara göre daha iyi çıkmıştır. Ticari membrana en yakın performans 15T kodlu membrandan elde edilmiştir. Önceki aşamalarda da yapılan karakterizasyon deneylerinde bu membran 0,023 S/cm proton iletkenliğine, 1,04 meq/gr iyon değişim kapasitesi değerine ve %45 su tutma kapasitesine sahip olduğu bulunmuş ve membranın daha iyi sonuçlar vermesi beklenmiştir. 15T kodlu membran kullanılarak yapılan yakıt hücresi performans testleri 80 °C ve %100 nemlilikte gerçekleştirilmiştir.

Açık Hücre Potansiyeli

Açık hücre potansiyel değerleri yakıt hücresi performans testleri için oldukça önemlidir. Polarizasyon eğrisinin lineerleştirilmesiyle Açık hücre potansiyel değerleri bulunabilir [102]. Lineer polarizasyon eğrisi Eşitlik 6.1 ile tanımlanmaktadır. Gerçek açık hücre potansiyeli her zaman daha yüksektir. Şekil 6.66'da ticari MEA için lineer polarizasyon eğrisi görülmektedir. Buna göre açık

hücre potansiyeli 0,8666 V olarak belirlenmiştir. NM, 15T, 20L ve 20Te kodlu membranlara ait değerler EK-9’da sunulan grafiklerin sonucuna göre Çizelge 6.21’de özetlenmiştir.

$$V_{\text{hücre}} = V_o - ki \quad (6.1)$$

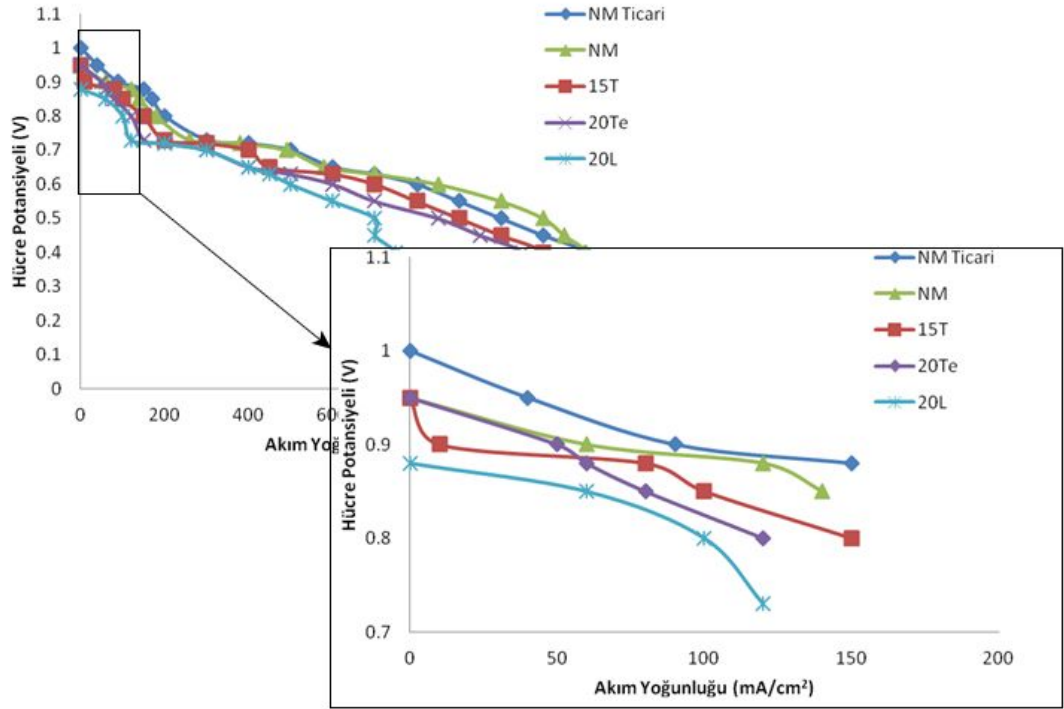


Şekil 6.66. NM Ticari membranın gerçek açık devre potansiyelinin gösterimi

Çizelge 6.21. NM, 15T, 20L ve 20Te kodlu membranların açık hücre potansiyelleri

Membran Kodu	Açık Hücre Potansiyeli (V)
NM Ticari	0,8666
NM	0,8179
15T	0,8408
20L	0,8034
20Te	0,8003

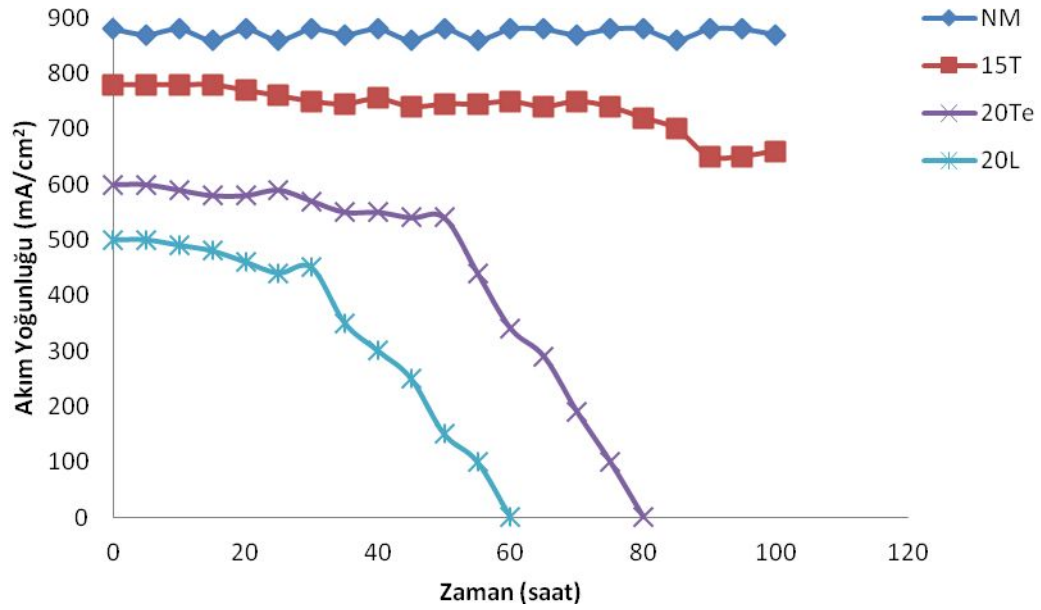
Şekil 6.67’de ise gerçek açık hücre potansiyelleri gösterilmektedir. Buna göre incelendiğinde 20L kodlu membran ve ticari MEA dışındaki diğer membranlar için açık hücre potansiyeli değerleri aynı çıkmıştır.



Şekil 6.67. NM Ticari membranının gerçek açık devre potansiyelinin gösterimi

Yaşlandırma testleri

20L, 15T ve 20Te kodlu membranların ömür testleri de gerçekleştirilmiştir. Sabit potansiyel değerinde (0,6 V) 100 saat ölçüm alınıp elde edilen akım yoğunluğu değerleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.68’de görülmektedir.



Şekil 6.68. 20L, 15T ve 20Te kodlu membranların akım yoğunluğunun zamanla değişimi (T=80 °C, V=0,6 V)

15T kodlu membran yaklaşık 70 saat boyunca sabit akım yoğunluğu değerine sahiptir. 20Te ve 20L kodlu membranların akım yoğunlukları ise sırasıyla 55 saat ve 30 saatten sonra düşüş göstermiştir. SiO₂ katkılı membranların ömrünün çok yüksek olmaması membran yüzeyinin sürekli su ile karşılaşp yapısal bozunmaya uğraması olarak düşünülmektedir. TiO₂ katkılı membranlar ise şişme özelliğinde de görüldüğü gibi çok yüksek kalınlık ve yüzey alanında değişimlere uğramamış ve kararlı bir yapı sergilemiştir. Bu durum membran ömrünü de doğrudan etkilemiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Doktora çalışmasında yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere perflorosülfonik asitli membranlara alternatif olabilecek nanokompozit membran sentezi üzerine araştırmalar yürütülmüştür. Çalışma kapsamında nanokompozit membranın ana yapısı, sentez yöntemi, fosfonasyon derecesi ve katkı maddesi türü ve miktarı belirlenmiştir.

Ana yapı belirlenirken yapısındaki OH⁻ gruplarından dolayı kolay modifiye edilebilen PVA ve chitosan, perflorosülfonik asitli membran olarak modifiye edilebilecek PTFE üzerinde çalışmalar yapılmış ikili kombinasyonları ve tekli olarak membranlar sentezlenmiştir. Yapılan karakterizasyon deneyleri (su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi, empedans analizleri) sonucunda membranların en önemli özelliği olan proton iletkenlik değeri PF membranlardan elde edilmiştir. Bu membran diğer membranlara göre şişme özelliği göstermeden (%5 kalınlık değişimi, %2 yüzey alanı değişimi) yaklaşık %37 su tutma kapasitesine sahiptir. Yapıda şişme olmadığı için taşınım mekanizmasına olumsuz bir etkisi olmamış su tutma kapasitesinde iyi olmasından dolayı diğer membranlara göre daha yüksek proton iletkenlik değeri (0.015 S/cm) ve iyon değişim kapasitesine (0.78 meq/g) sahiptir. Yapıya katılan formaldehitin çapraz bağlayıcı etkisi P membranın sonuçlarına bakıldığında daha iyi anlaşılmaktadır. Çapraz bağlayıcısı olmaya P membran su tutma kapasitesi değeri yaklaşık %80, kalınlık değişimi %20 ve yüzey alanı değişimi de yaklaşık %10'dur. Bu değerler incelendiğinde membranın su tutma ile birlikte yüksek şişme gösterdiğini göstermiş ve sonuç doğrudan proton iletkenlik değerini etkilemiş düşük çıkmıştır. Polivinil alkolün diğer kombinasyonlarının sonuçları incelendiğinde (PT, TC) ise yine PF membrana göre daha kötü sonuçlar elde edildiği Bölüm 6.1'de görülmektedir. Her iki membranında şişme özelliği göstermesinden dolayı proton iletkenlik ve iyon değişim kapasitesi değerleri düşük çıkmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ışığında ana yapı olarak PVA ve çapraz bağlayıcı olarak da formaldehitin kullanılmasına karar verilmiştir.

Ana yapı belirlendikten sonra sentez yöntemi ve fosfonasyon derecesi belirlenmiştir. Literatürde sıklıkla karşılaşılan klasik sol-jel yöntemiyle bunun bir modifikasyonu olan asit içerisinde polimerin çözülmesi yöntemi kullanılarak farklı fosfonasyon derecelerinde (%5, %10, %15, %20, %25, %30, %40) membranlar sentezlenmiş su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değiştirme kapasitesi, empedans analizleri ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar ele alındığında en önemli özellik olan proton iletkenliği doktora çalışmasında geliştirilen asit içerisinde polimerin çözülmesi yöntemine göre daha yüksek çıktığı görülmektedir. Bu yöntemde aktif grupların yapıya daha önce katılması modifiye edilebilen grupların aktif gruplar ile kolay yer değiştirmesini sağlamış ve proton iletkenlik değeri artmıştır. Su tutma kapasitesi değerleri incelendiğinde %5 ve %10 fosfonasyon derecelerinde her iki yöntemde de membranlar yüksek oranda şişme (%16-18 kalınlık değişimi, %5-8 yüzey alanı değişimi) göstererek %45-58 oranında su tutmuştur. Bu şişme özelliği iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenlik değerlerinin düşük çıkmasına neden olmuştur. %10 fosfonasyon derecesinden sonrada su tutma kapasitesi değerleri her iki yöntemde de %25'e kadar artış göstermiş sonra sabit kalıp düşmüştür. Yapıda daha fazla suyun tutunabileceği boşluk hacimleri kalmadığı için bu beklenen bir durumdur. Bu durum kendini proton iletkenlik değerlerinde de göstermiş klasik sol-jel yönteminde %25 fosfonasyon derecesinden sonra düşüş göstermiş doktora çalışmasında geliştirilen asit içerisinde polimerin çözülmesi yönteminde de artış miktarı azalmıştır. FT-IR analizlerinde hipofosforöz asitten kaynaklı piklerin şiddetinde fosfonasyon derecesi arttıkça az miktarda artmış daha sonra sabit kalmıştır bu durum yapıya bağlanmanın düzgün bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre asit içerisinde polimerin çözülmesi yöntemi ile %25 fosfonasyon derecesi en iyi sonuçları göstermiş nasyon membrana alternatif olabilmesi için yapıya nano boyutta TiO_2 , LUDOX ve TEOS katkıları katılarak özelliklerde iyileştirmeler sağlanmıştır.

Katkı maddesi ve miktarın belirlenmesinde genel olarak karakterizasyon sonuçları incelendiğinde katkı maddelerinin (LUDOX, TEOS ve TiO_2) membran yapısına olumlu katkılar yaptığını söyleyebiliriz. Su tutma kapasitesi sonuçları incelendiğinde LUDOX ve TEOS katkılı membranların su tutma kapasitesi değerlerinde sürekli bir

artış görülürken titanyum dioksit destekli membranlarda ise düzgün bir değişim görülmemiştir. Katkısız membrana göre katkı maddelerinin hidrofilik özelliklerinden dolayı katkılı membranlarla daha yüksek su tutma kapasitesi değerleri elde edilmiştir. Bu durum doğrudan proton iletkenliği değerlerini etkilemiş ve katkısız membrana göre daha yüksek proton iletkenliği değerleri elde edilmiştir. Katkı maddelerinin yüksek hidrofilik özelliklerinden dolayı katkısız membrana göre kalınlık ve yüzey alanlarında daha fazla değişim görülmüştür. İyon değişim kapasitesi değerleri incelendiğinde LUDOX ve TEOS katkılı membranlar benzer davranış göstermiş iyon değişim kapasiteleri %15 katkı miktarına kadar artış gösterip daha sonra sabitlenmiştir. Katkı maddeleri arasında nano boyutta SiO_2 içeren TEOS makro boyutta SiO_2 içeren LUDOX katkısına göre daha iyi özellikler göstermiştir. Titanyum dioksit katkılı membranlarda ise iyon değişim kapasitesi değerleri belirli bir dağılım göstermemiştir. Proton iletkenlik değerleri incelendiğinde titanyum dioksit katkılı membranlardan daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Ayrıca makro boyutta SiO_2 içeren LUDOX katkılı membranların nano boyutta SiO_2 içeren TEOS katkılı membranlara göre daha kötü sonuçlar verdiği görülmüştür. Karakterizasyon deneyleri sonuçlarına göre en titanyum dioksitin diğer katkı maddelerine göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Membran performans verileri proton iletkenlik değerleri açısından ele alındığında SiO_2 katkılı membranların iletkenliğinin sıcaklıkla belirli bir noktaya kadar artış gösterdiği daha sonra membranın nem kaybetmesinden dolayı proton iletkenlik değerlerinin düştüğü görülmektedir. TiO_2 katkılı membranlarda ise sıcaklık arttıkça proton iletkenlik değeri de sürekli artmıştır. Oksidatif kararlılık değerlerine bakıldığında en iyi dayanım değerlerinin Titanyum dioksit katkılı membranlarda olduğu görülmüştür. Katkı miktarı olarak %15 titanyum dioksit katkılı membranlar diğer membranlara göre daha iyi sonuçlar vermiştir. %15 titanyum dioksit katkılı membran 0,023 S/cm proton iletkenliğine, 1,04 meq/gr iyon değişim kapasitesi değerine ve %45 su tutma kapasitesine sahiptir.

Yakıt hücresi performans testlerine geçilmeden önce sürme yöntemi ve kaplama yöntemi olmak üzere 2 farklı yöntemle MEA'lar hazırlanmıştır. Performans sonuçları incelendiğinde katalizör yüklemesinin kontrolü yapılamadığından kaplama

yönteminden elde edilen verilen düşük çıkmıştır. Sürme yöntemi ile katalizör yüklemeleri gerçekleştirilip performans verileri incelenmiştir.

Yakıt hücresi performans testleri ticari MEA, nafyon membrandan üretilen MEA ve sentezlenen membranlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kompozit membranlarda şartlandırma süreci geliştirilmiş ve bu geliştirilen sürecin sonuçları doğrudan etkilediği görülmüştür. Akım yoğunluğu, güç yoğunluğu ve yaşlandırma testleri incelendiğinde en iyi sonuçların karakterizasyon sonuçlarında olduğu gibi 15T kodlu membrandan elde edildiği ve 0,6 V'da akım yoğunluğunun yaklaşık 800 mA/cm² olduğu güç yoğunluğunun yaklaşık 0.48 W/cm² olduğu görülmüştür. Ticari MEA ve nafyon membrandan yapılan MEA'ya en yakın değerler bu membrandan elde edilmiştir. Yaşlandırma testi sonuçlarında da 0,6 V'da 80 saat boyunca herhangi bir akım yoğunluğunda düşüş görülmemiş daha sonra düşüşler başlamıştır.

Yakıt hücresi performans testleri incelendiğinde 15T kodlu membranın performansının Nafyon membrana en yakın olduğu görülmüştür. Tekli hücre çalışmaları 80 °C'de gerçekleştirilmiştir. Uygun bağlantı malzemeleri ve yakıt hücresi test donanım sisteminde yapılacak iyileştirmeler ile sentezlenen membranların yüksek sıcaklık performansları incelenebilir. Ayrıca yığın halinde MEA düzenekleri kullanılarak membranların daha yüksek güç üretimi sağlayıp sağlamadığı incelenebilir.

Sonuç olarak yapılan karakterizasyon çalışmaları ve performans testleri incelendiğinde 15T kodlu membran bütün özellikleri ile ön plana çıkmış ve yakıt hücresinde kullanılabilirlik açısından umut vermiştir

KAYNAKLAR

1. Wiles, K.B., Diego, C.M., Abajo, J. And McGratha, J.E. “Directly copolymerized partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers for PEM fuel cell systems: Synthesis, fabrication and characterization of membranes and membrane–electrode assemblies for fuel cell applications”, *Journal of Membrane Science*, 294: 22-29 (2007).
2. Jorissen, L., Gogel, V., Kerres, J. And Garche, J. “New membranes for direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 105: 267-273 (2002).
3. Scott, K., Taama, W.M. And Argyropoulos, P. “Performance of the direct methanol fuel cell with radiation-grafted polymer membranes”, *Journal of Membrane Science*, 171: 119-130 (2000).
4. V. Mehta, J.S. Cooper, “Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing”, *Journal of Power Sources* 114: 32 (2003).
5. Zhang, L., Zhang, J.J., Wilkinson, D.P. And Wang, H.J. “Progress in preparation of non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell reactions”, *Journal of Power Sources*, 156: 171-182 (2006).
6. B. Wang, Q.T. Qu, L.C. Yang, Q. Xia, Y.P. Wu, D.L. Zhou, X.J. Gu, T. van Ree “2-Phenylimidazole as an additive to prevent the co-intercalation of propylene carbonate in organic electrolyte for lithium-ion batteries” *Journal of Power Sources*, 189: 1, 757-760 (2009).
7. Spiegel, C. S., “Designing & Building Fuel Cells”, *Mc-Graw Hill Publishing Company*, New York, (2007).
8. Larminie, J and Dicks A., “Fuel Cell Systems Explained”, *Oxford Brookes University*, UK, (2003).
9. İnternet: Hacettepe Üniversitesi “Yakıt Pili”
<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm> (2007).
10. İnternet: Wikipedia “Yakıt Pili”
<http://tr.wikipedia.org> (2012).
11. Erdener, H., “Yakıt Pili Uygulamaları İçin Organik-İnorganik Kompozit Membran Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, Ankara, Haziran, (2006).
12. EG&G Technical Services, “Fuel Cell Handbook – Seventh Edition”, *US Department of Energy*, US, (2004).

13. Sammes, N., "Fuel Cell Technology – Reaching Towards Commercialization", **British Library Cataloguing in Publication Data**, UK, (2005).
14. Sorensen, B., "Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications", **Elsevier Academic Press**, US, (2005).
15. Kordesch, K., Simader, G., "Fuel Cells and Their Applications", **VCH Verlagsgesellschaft**, Germany, (1996).
16. Aktaş, Ü., "Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Polistiren Bazlı Membran Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (2005).
17. Yazaydın, A., "H₂/O₂ Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücrelerinde Yeni Ufukların Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, **Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**, Ankara, Temmuz, (2003).
18. Akay, G., "Yakıt Pili Uygulamaları İçin Kompozit Membran Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, **Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**, Ankara, Şubat, (2008).
19. Yurdakul, A. Ö., "Yüksek Sıcaklıkta Çalışan Proton Geçirgen Zarlı Yakıt Pilleri İçin Asit Yüklü Polibenzimidazol Zarlar", Yüksek Lisans Tezi, **Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**, Ankara, Temmuz, (2007).
20. Internet: "Australian Antarctic Division - How does a fuel cell work?"
http://www.aad.gov.au/MediaLibrary/asset/mediaitems/ml_383175997106481_fuel_cell_cms_lge.jpg (2008)
21. Norman, N.L., Fane, A.G., Ho, W.S. And Matsuura, T. "Advanced membran technology", **Wiley**, USA, (2008).
22. Zhai, Y., Zhang, H., Zhang, Y. And Xing, D., "A novel H₃PO₄/Nafyon–PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells", **Journal of Power Sources**, 169 (2): 259-264 (2007).
23. Holmberg, B. A., Wang, X. And Yan, Y., "Nanocomposite fuel cell membranes based on Nafion and acid functionalized zeolite beta nanocrystals ", **Journal of Membrane Science**, (2008).
24. Tang, H. And Wan, Z., "Self –assembled Nafion-silica nanoparticles for elevated high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells", **Electrochemistry Communications**, 9: 2003-2008, (2007).
25. Yuan, J. And Zhou, G., "Preparation and properties of Nafion/hollow silica spheres composite membranes", **Journal of Membrane Science**, 325:742–748, (2008).

26. Wang, L., Xing, D.M., Liu, Y.H., Cai, Y.H., Shao, Z.G., Zhai, Y.F., Zhong, H.X., Yi, B.L. And Zhang, H.M., "Pt/SiO₂ catalyst as an addition to Nafion/PTFE self-humidifying composite membrane", *Journal of Power Sources*, 161 (1): 61-67 (2006).
27. Reichman, S., Duvdevani, T., Aharon, A., Philosoph, M., Golodnitsky, D. And Peled, E., "A novel PTFE-based proton-conductive membrane", *Journal of Power Sources*, 153 (2): 228-233 (2006).
28. Yamaki, T., Konayashi, K., Asano, M., Kubato, H. And Yoshida, M., "Preparation of proton exchange membranes based on crosslinked polytetrafluoroethylene for fuel cell applications", *Polymer*, 45 (19): 6569-6573 (2004).
29. Tang, H., Pan, M., Jiang, S.P., Wang, X. And Ruan, Y., "Fabrication and characterization of PFSI/ePTFE composite proton exchange membranes of polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, 52 (16): 5304-5311 (2007).
30. Zhang, Y., Zhang, H., Zhu, X., Gang, L., Bi, C. And Liang, Y., "Fabrication and characterization of a PTFE-reinforced integral composite membrane for self-humidifying PEMYH", *Journal of Power Sources*, 165 (2): 786-792 (2007).
31. 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).
32. 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).
33. Son, D. H., Sharma, R. K., Shul, Y. G., Kim, H., "Preparation of Pt/zeolite–Nafion composite membranes for self-humidifying polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources*, 165 733–738 (2007)
34. Holmberg, B. A., Wang, X., Yan, Y., "Nanocomposite fuel cell membranes based on Nafion and acid functionalized zeolite beta nanocrystals ", *Journal of Membrane Science*, (2008)
35. Cli, C., Sun, G., Ren, S., Liu, J., Wang, Q., Wu, Z., Sun, H., Jin W., "Casting Nafion-sulfonated organosilica nano-composite membranes used in direct methanol fuel cells", *Journal of Membrane Science*, 272 50-57 (2006)
36. Wu, Z., Sun, G., Jin, W., Hou, H., Wang, S., Xin, Q., "Nafion and nano-size TiO₂ – SO₄²⁻ solid superacid composite for direct methanol fuel cell", *Journal of Membrane Science*, 313 336-343 (2008).

37. Ladewig, B. P., Knott, R. B., Martin, D. J., Diniz da Costa, J. C., Lu, G. Q., “Nafion-MPMDMS nanocomposite membranes with low methanol permeability”, *Electrochemistry Communications*, 9 781-786 (2007).
38. Kim, D., Scibioh, AM. A., Kwak, S., Oh, I. H., Ha, H. Y., “Nano-silica layered composite membranes prepared by PECVD for direct methanol fuel cells”, *Electrochemistry Communications*, 6 1069-1074 (2004).
39. Kang, J. S., Ghil, L. J., Kim, Y. S., Kim, Y. T., Rhee, H. W., “Preperation of Nafion nanocomposite membrane modified by phosphoric acid-functionalized 3-APTES”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 313-314 207-210 (2008).
40. Baglio, V., Arico, A. S., Blasi, A. D., Antonucci, P. L., Nannetti, F., Tricoli, V., Antonucci, V., “Zeolite-based composite membranes for high temperature direct methanol fuel cells”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35:207–212 (2005).
41. Weng, F. B., “The study of PTFE/Nafion/Silicate membranes operating at low relative humidity and elevated temperatures”, *Journal of Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39: 429-433, (2008).
42. Zhai, Y., Zhang, H., Zhang, Y. And Xing, D., “A novel H₃PO₄/Nafyon–PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 169 (2): 259-264 (2007).
43. Sancho,T., Lemus,J., Urbiztondo,M., Soler,J. And Pina M.P., “Zeolites and zeotype materials as efficient barriers for methanol cross-over in DMFCs”, *Microporous and Mesoporous Materials.*, (2008).
44. Pezzin, S.H., “Modification of proton conductive polymer membranes with phosphonated polysilsesquioxanes” , *Journal of Membrane Science*, 325: 559-569 (2008).
45. Lin, H.L., “Preparation of Nafion/PTFE/Zr(HPO₄)₂ composite membranes by direct impregnation method”, *Journal of Membrane Science*, 325: 880-886, (2008).
46. Zhang, G., “Preparation and properties of covalently cross linked sulfonated copolyimide membranes containning benzimidazole groups”, *Journal of Membrane Science*, (2008).
47. Rodgers, M.P., “Transport properties of composite membranes containning silicon dioxide (SiO₂) and Nafion”, *Journal of Membrane Science*, 325: 346-356, (2008).

48. Li, M.Q., "A high conductivity $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /polybenzimidazole (PBI)/ H_3PO_4 composite membrane for proton-exchange membrane fuel cells operating at high temperatures", *Journal of Power Sources*, 183:69-85, (2008).
49. Diaz, L., Abuin, G. And Corti, H., "Water and phosphoric acid uptake of poly(2,5 benzimidazole) (ABPBI) membranes prepared by low and high temperature casting", *Journal of Power Sources*, 188: 45-50 (2009).
50. Sancho, T., Soler, J., Pina, M. P., "Conductivity in zeolite–polymer composite membranes for PEMFCs", *Journal of Power Sources*, 169, 92–97, (2007).
51. Ahmad, M. I., Zaidi, S. M. J., Rahman S. U., "Proton conductivity and characterization of novel composite membranes for medium temperature fuel cells ", *Desalination*, 193 387–397 (2006).
52. Sancho, T., Lemus, J., Urbiztondo, M., Soler, J., Pina M.P., "Zeolites and zeotype materials as efficient barriers for methanol cross-over in DMFCs", *Microporous and Mesoporous Materials*, (2008)
53. Daletou, M. K., Gourdoupi, N., Kallitsis, J. K., "Proton conducting membranes based on blends of PBI with aromatic polyethers containing pyridine units", *Journal of Membrane Science*, 252 115–122 (2005).
54. Seland, F., Berning, T., Børresen, B., Tunold, R., "Improving the performance of high – temperature Pem fuel cells based on PBI electrolyte", *Journal of Power Sources*, 160 27-36 (2006).
55. Zhai, Y., Zhang, H., Zhang, Y., Xing, D., "A novel H_3PO_4 / Nafion – PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, 169 259-264 (2007).
56. Chuang, S. W., Lien, S., Hsu, C. And Liu, Y. H., "Synthesis and properties of fluorine – containing polybenzimidazole / silica nanocomposite membranes for proton Exchange membrane fuel cells", *Journal of Membrane Science*, 305: 353-363 (2007).
57. Yang, C., "Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/ TiO_2 composite polymer membrane for alkaline DMFC", *Journal of Membrane Science*, 288(2): 51-60 (2007).
58. Kim, D.S., Park, H.B., Rhim, J.W. And Lee, Y.M., "Preparation and characterization of crosslinked PVA/ SiO_2 hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*, 240 (1-2): 37-48 (2004).
59. Rhim, J.-W., Park, H. B., Lee C.-S., Jun, J.-H., Kim, D. S. And Lee, Y. M., "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group:

- proton and methanol transport through membranes'', *Journal of Membrane Science*, 238: 143-151 (2004).
60. Son, J., H., Kang, Y., S. And Won, J., "Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes containing polyrotaxane", *Journal of Membrane Science*, 281: 345-350 (2006).
 61. Chen, S.L., Krishnan, L., Srinivasan, S., Benziger, J. And Bocarsly, A.B., "Ion exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells", *Journal of Membrane Science*, 243 (1-2): 327-333 (2004).
 62. Gu, S., He, G, Wu, X., Guo, Y., Liu, H., Peng, L. Aand Xiao, G., "Preparation and characteristics of crosslinked sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) with poly(vinyl alcohol) for proton exchange membrane", *Journal of Membrane Science*, 312: 48-58 (2008).).
 63. Shin, P.,S., Chang B.J., Kim J.K., Lee, S.B., Suh, D.H., "Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes", *Journal of Membrane Science.*, 251 (1-2): 247-254 (2005).
 64. Kim, D.J., Chang, B.J., Kim, J.H., Lee, S.B. And Joo, H.J., "Sulfonated poly(fluorenyl ether) membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*, 325 : 217-222 (2008).
 65. Chen, J., H., Liu, Q., L., Xiong, Y., Zhang, Q., G. And Zhu, A., M., "Composite membranes prepared from glutaraldehyde cross-linked sulfonated cardo polyetherketone and its blends for the dehydration of acetic acid by pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 325 : 184-191 (2008).
 66. Chang, B.J., Kim, D.J., Kim, J.H., Lee, S.B. And Joo, H.J., "Sulfonated poly(fluorene-co-sulfone)ether membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*, 325 : 989-996 (2008).
 67. Shen, C.C., "Modifying microphase separation of PVA based membranes For improving proton/methanol selectivity", *Desalination*, 233: 82-87, (2008).
 68. Di Vona, M. L. And Luchetti, L., "Synthetic strategies for the preparation of proton-conducting hybrid polymers based on PEEK and PPSU for PEM fuel cells", *Comptes Rendus Chimie*, 11: 1074-1081, (2008).
 69. Martinelli, A., Matic, A., Jacobsson, P., Börjesson, L., Navara, M.A., Munaò, D., Panero, S. And Scrosati, B., "A study on the state of PWA in PVDF-based proton conducting membranes by Raman spectroscopy", *Solid State Ionics*, 178 (7-10): 527-531 (2007).

70. Huang, H.S., Chen, C.Y., Lo, S.C., Lin, C.J., Chen, S.J. And Lin, L.J., "Identification of ionic aggregates in PVDF-*g*-PSSA membrane by tapping mode AFM and HADDF STEM", *Applied Surface Science*, 253 (5): 2685-2689 (2006).
71. Shen, Y., Xi, J., Zhu, W., Chen, L. And Qui, X., "A nanocomposite proton exchange membrane based on PVDF, poly (2-acrylamido-2-methyl propylene sulfonic acid), and nano- Al_2O_3 for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 159 (2): 894-899 (2006).
72. Martinelli, A., Navara, A., Matic, A., Panero, S., Jaconsson, P., Börjesson, L. And Scrosati, B., "Structure and functionality of PVdF/PAN based, composite proton conducting membranes", *Electrochimica Acta*, 50 (19): 3992-3997 (2005).
73. Prakash, G.K.S., Smart, M.C., Wang, Q.J., Atti, A., Pleyne, V., Yang, B., McGrath, K., Olah, G.A., Narayanan, S.R., Chun, W., Valdez, T. And Surampudi, S., "High efficiency direct methanol fuel cell based on poly(styrenesulfonic) acid (PSSA)- poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composite membranes", *Journal of Fluorine Chemistry*, 125 (8): 1217-1230 (2004).
74. 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).
75. 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).
76. 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).
77. 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).
78. Cui, Z., Xing, W., Liu, C., Liao, J. And Zhang, H., "Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 188: 24-29 (2009).
79. Yang, C., Lee, Y. And Yang, J.M., "Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes", *Journal of Power Sources*, 188: 30-37 (2009).

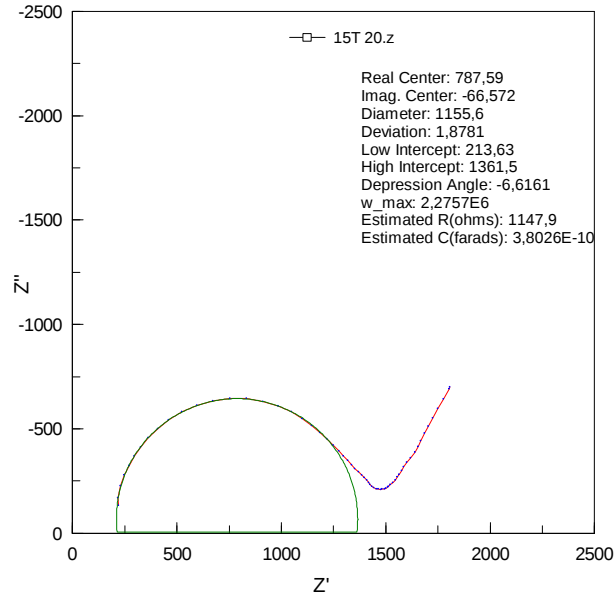
80. Shanjiao, K., Tao, D., Qiang, L., Aijun, D., Yanying, Z., Huifang, P., "Preparation and application of zeolite beta with super-low SiO₂/Al₂O₃ ratio ", *J Porous Mater.*, 15:159–162 (2008).
81. Yuan, W., Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Jiang, Z., Hao, X., Wang B., "Sorbitol-plasticized chitosan/zeolite hybridmembrane for direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources.*, 172 604–612 (2007).
82. Gribov, E. N., Parkhomchuk, E. V., Krivobokov, I. M.; Darr, J. A., Okunev, A. G., "Supercritical CO₂ assisted synthesis of highly selective nafion–zeolite nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells", *Journal of Membrane Science.*, 297 1–4 (2007).
83. Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang,J., Yuan, W., Jiang "Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources.*, 173 842–852 (2007).
84. Wang, J., Zheng, X., Wu, H., Zheng, B., Jiang, Z., Hao, X., Wang, B., "Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources.*, 178 9–19 (2008).
85. Gür. N., "Kompozit Membranlar İçin Zeolit Beta Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, Ankara, Eylül, 2006
86. Chuang, S. W., Lien, S., Hsu, C., Liu, Y. H., "Synthesis and properties of fluorine – containing polybenzimidazole / silica nanocomposite membranes for proton Exchange membrane fuel cells", *Journal of Membrane Science.*, 305 353-363 (2007).
87. Chuang, S., Hsu, S., Hsu. C., "Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/montmorillonite nanocomposite membranes for DMFC applications", *Journal of Power Sources*, 168 182 – 177 (2007).
88. Lobato, J., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Linares, J. J., Aguilar, J. A., "Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄ –doped PBI – based high temperature PEMFC ", *Journal of Membrane Science.*, 306 47-55 (2007).
89. Holmberg, B. A., Wang, X., Yan, Y., "Nanocomposite fuel cell membranes based on Nafion and acid functionalized zeolite beta nanocrystals", *Journal of Membrane Science.*, (2007), doi:10.1016/j.memsci.2008.03.060
90. Rhee, C. H., Kim, Y., Lee, J. S., Kim, H. K., Chang, C., "Nanocomposite membranes of surface-sulfonated titanate and Nafion for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources.*, 159 1015-1054 (2006).

91. Lin, Y. F. L., Yen, Y. Y., Ma, C. C. M., Liao, S. H., Hung, C. H., Hsiao, Y. H., "Preperation and properties of high performance nanocomposite proton Exchange membrane for fuel cell", *Journal of Power Sources.*, 165 692-700 (2007).
92. Erkan, S., "Synthesis of Some Metalophthalocyanines and Their Effects on the Performance of Pem Fuel Cells", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi* Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Eylül 2003
93. Mergen, G., "Gas Permeation Properties Of Poly(Arylene Ether Ketone) And Its Mixed Matrix Membanes With Polypyrrole", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi* Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara, 2003
94. Bayrakçeken, A., "Platinum And Platinum-Ruthenium Based Catalysts On Various Carbon Supports Prepared By Different Methods For Pem Fuel Cell Applications", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi* Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Mart 2003
95. Shen, J., Xi, J., Zhu, W., Chen, L., Qui, X., "A nanocomposite proton Exchange membrane based on PVDF, poly (2-acrylamido-2-methyl propylene sulfonic acid), and nano- Al_2O_3 for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources.*, 159 894-899 (2006).
96. Şahin, A., "Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Kompozit Membran Sentezi ", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi* Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007
97. Xiao S., Zhang H., Li X., Mai., Z "Investigation of the differences between the in situ open circuit voltage test and ex situ Fenton test for PEM oxidation characterization ", *International Journal of Hydrogen Energy.*, 3:(6) 10934-10939 (2011)
98. Ghassemzadeha L., Kreuera K.D., Maiera J., Müller K., "Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state ^{19}F NMR spectroscopy" *Journal of Power Sources.*, 196 2490–2497 (2011)
99. Rehbach, M.S., "Impedances of Electrochemical Systems: Terminology, Nomenclature and Representation" , *Pure and Appl. Chem.*, 9: (66) 1831-1891 (1994).
100. Büyükyavaş, A., "Synthesis and Characterization of Monoacetylferrocene Added Sulfonated Polystyrene Ionomers", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi*, Ankara, 25-29 (2004).

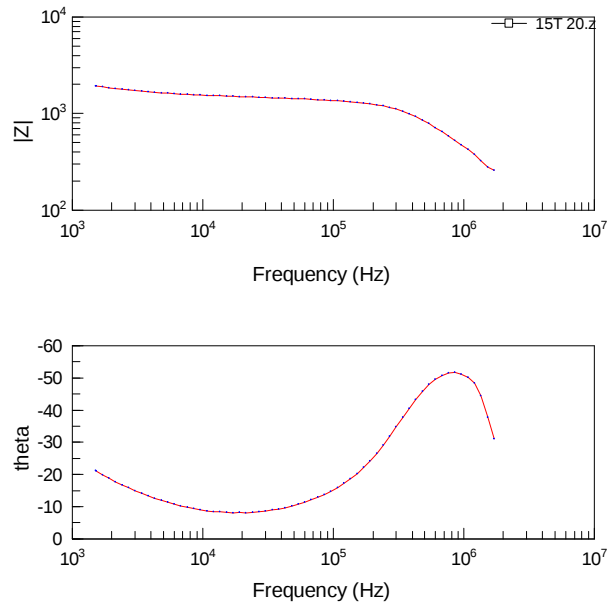
101. Lavorgna, M., Mascia, L., Mensitieri, G., Gilbert, M., Scherillo, G. And Palomba, B., "Hybridization of Nafion membranes by the infusion of functionalized siloxane precursors", *Journal of Membrane Science*, 294 (1-2): 159-168 (2007).
102. Barbir, F., "PEM Fuel Cells Theory and Practice" *Elsevier Academic Press*, US, (2005).

EKLER

EK-1 15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

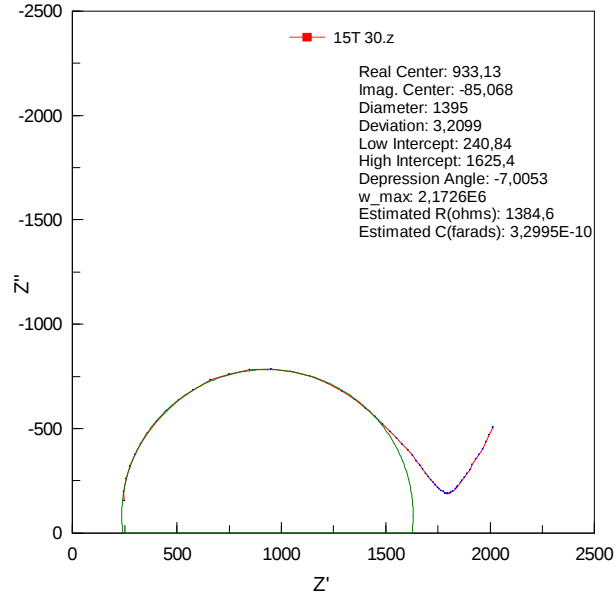


Şekil 1.1. 15T kodlu membrana ait 20°C'deki cole cole diyagramı

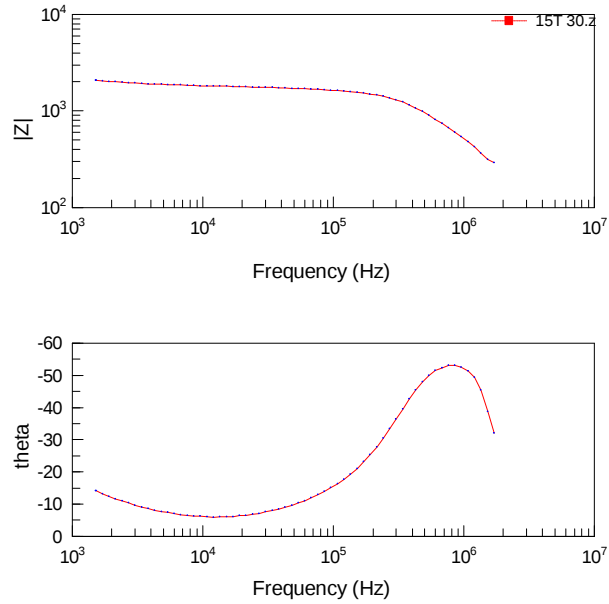


Şekil 1.2. 15T kodlu membrana ait 20°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

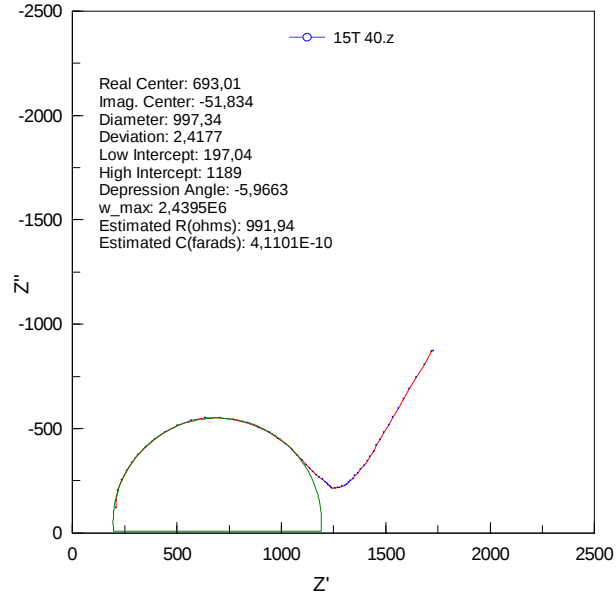


Şekil 1.3. 15T kodlu membrana ait 30°C'deki cole cole diyagramı

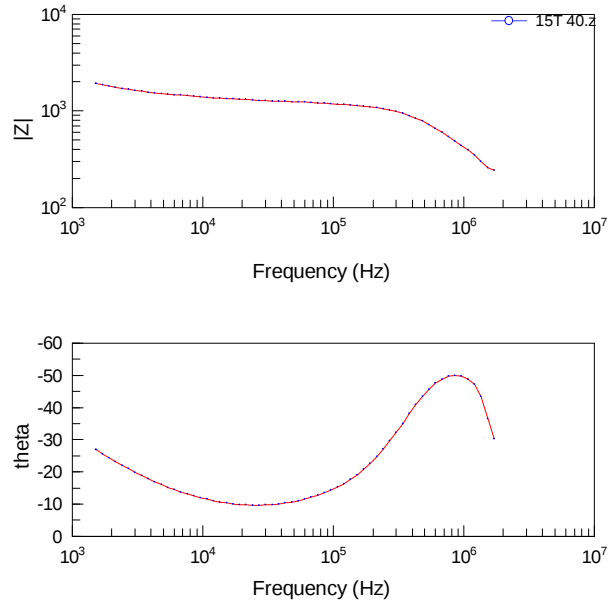


Şekil 1.4. 15T kodlu membrana ait 30°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

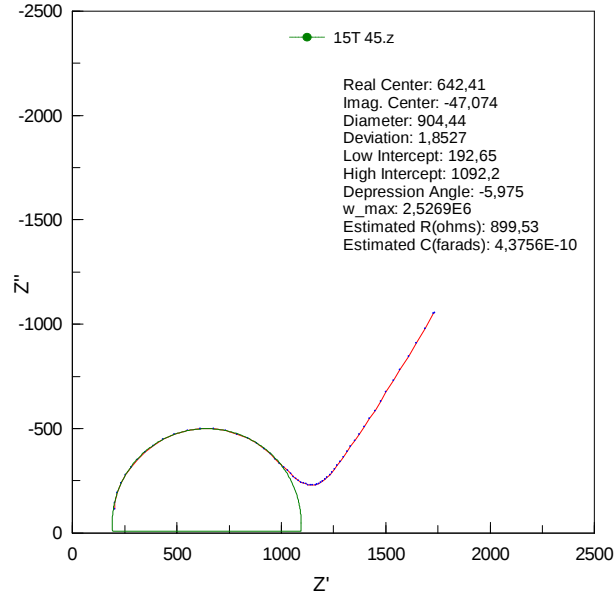


Şekil 1.5. 15T kodlu membrana ait 40°C'deki cole cole diyagramı

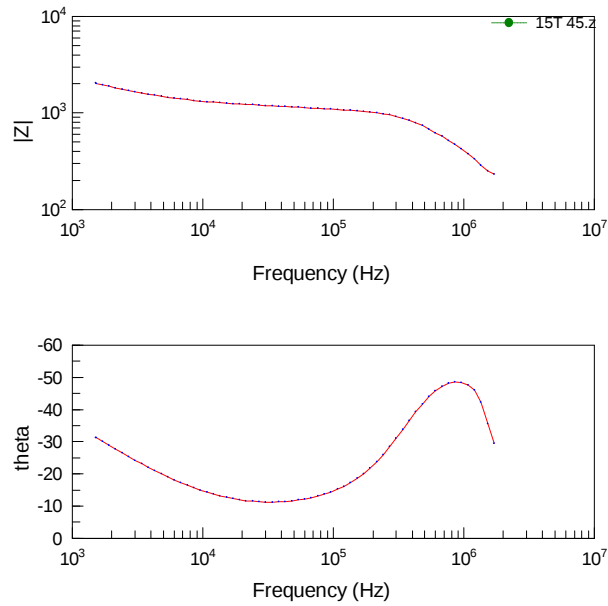


Şekil 1.6. 15T kodlu membrana ait 40°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

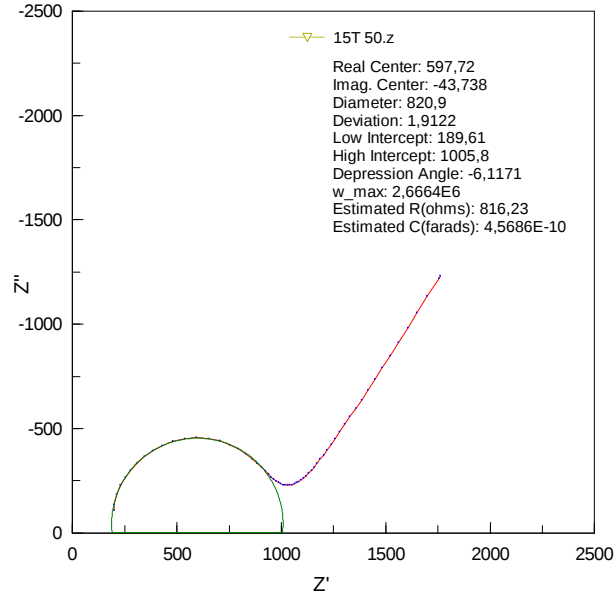


Şekil 1.7. 15T kodlu membrana ait 45°C'deki cole cole diyagramı

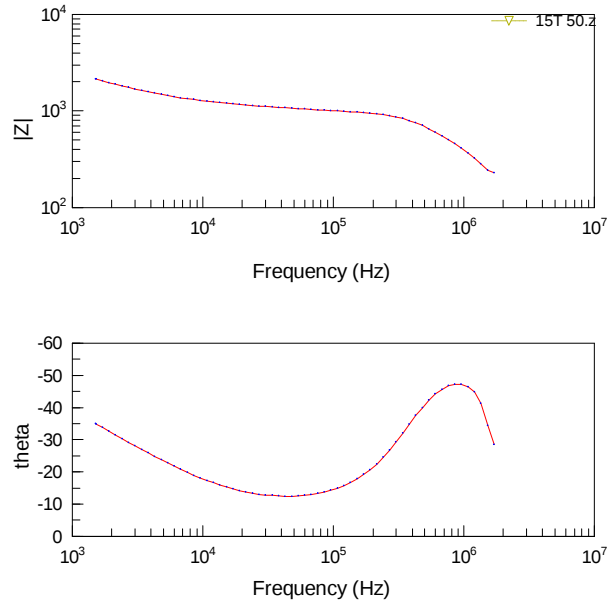


Şekil 1.8. 15T kodlu membrana ait 45°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

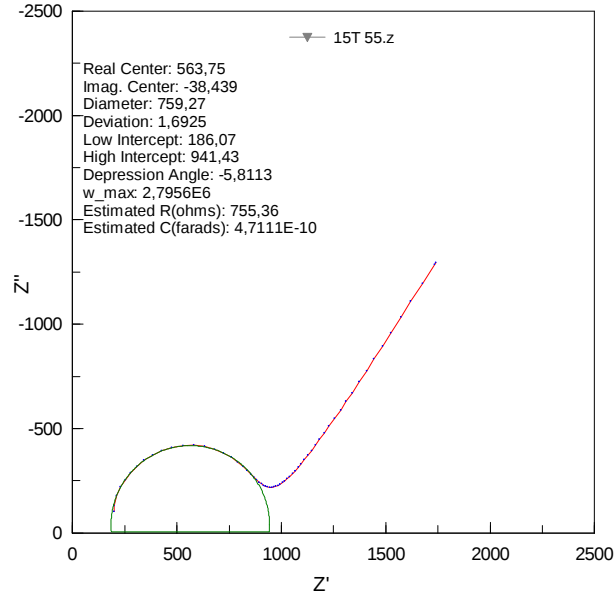


Şekil 1.9. 15T kodlu membrana ait 50°C'deki cole cole diyagramı

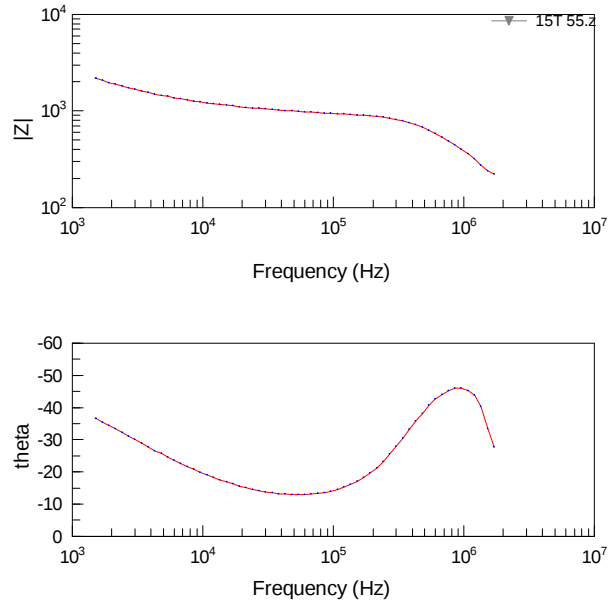


Şekil 1.10. 15T kodlu membrana ait 50°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

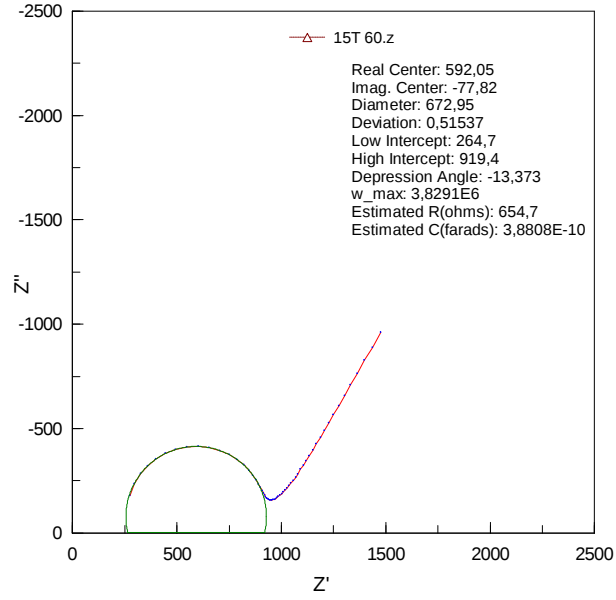


Şekil 1.11. 15T kodlu membrana ait 55°C'deki cole cole diyagramı

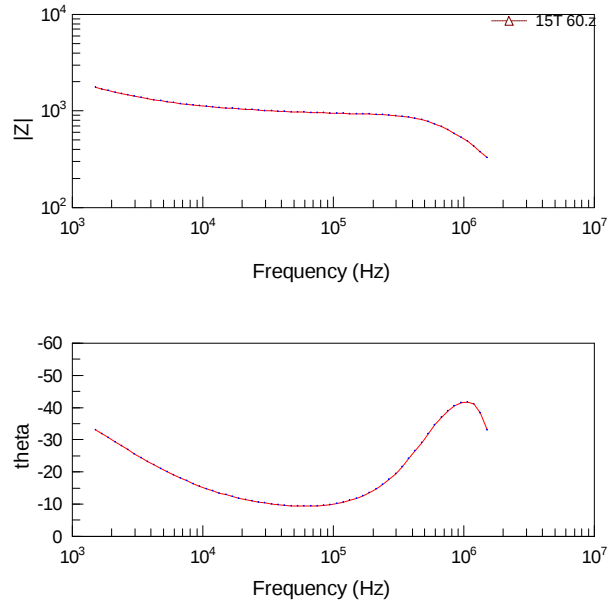


Şekil 1.12. 15T kodlu membrana ait 55°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

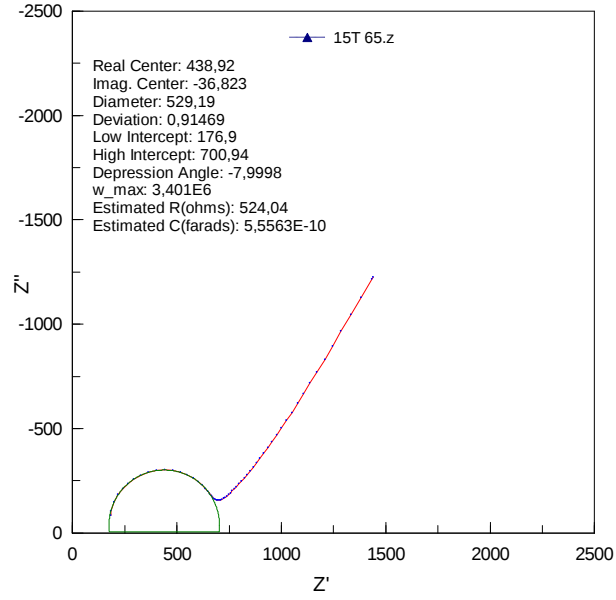


Şekil 1.13. 15T kodlu membrana ait 60°C'deki cole cole diyagramı

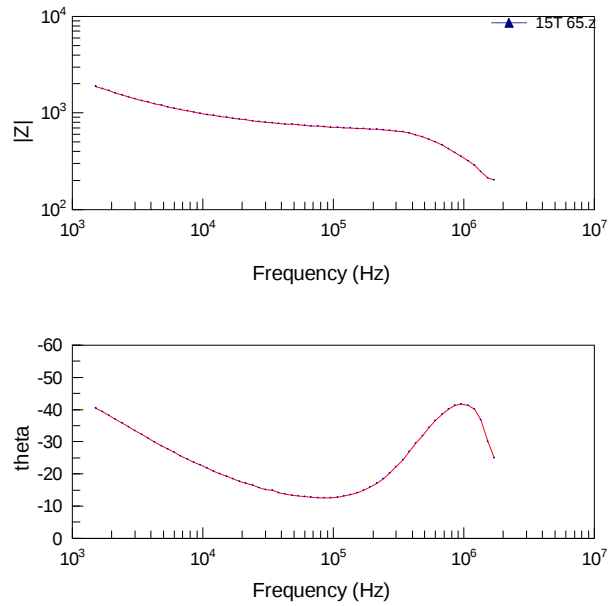


Şekil 1.14. 15T kodlu membrana ait 60°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

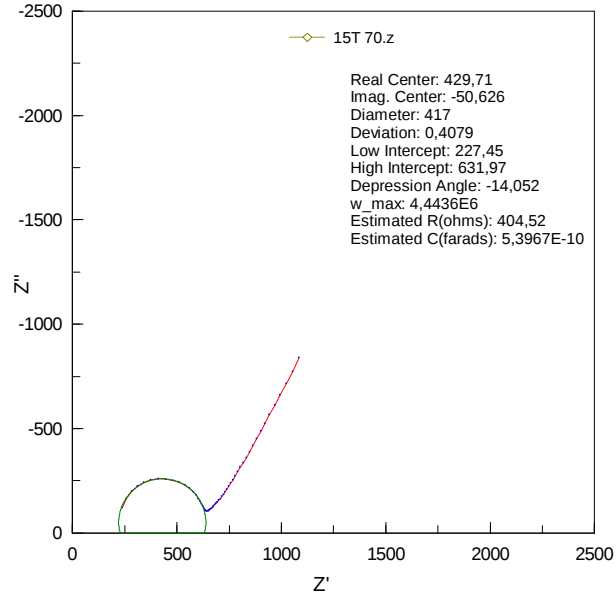


Şekil 1.15. 15T kodlu membrana ait 65°C'deki cole cole diyagramı

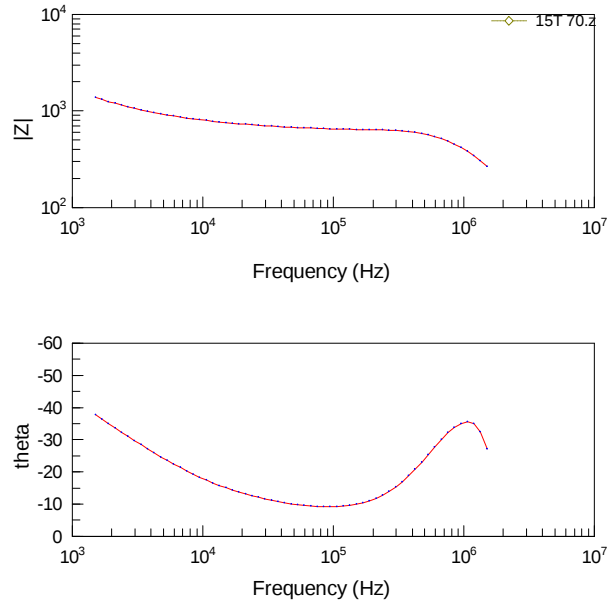


Şekil 1.16. 15T kodlu membrana ait 65°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

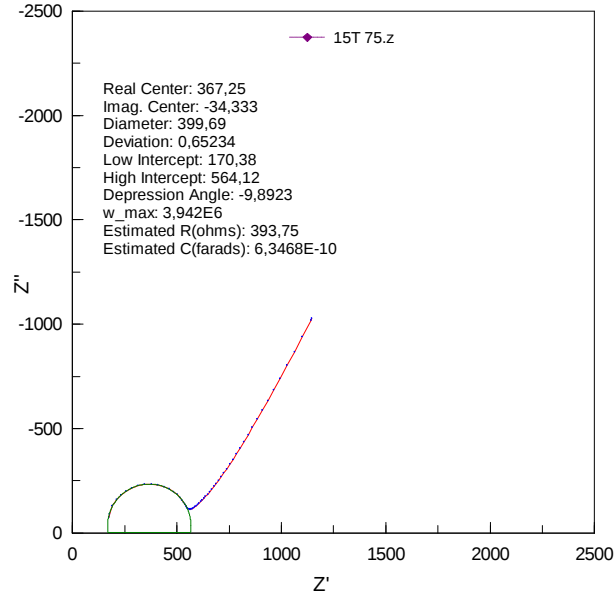


Şekil 1.17. 15T kodlu membrana ait 70°C'deki cole cole diyagramı

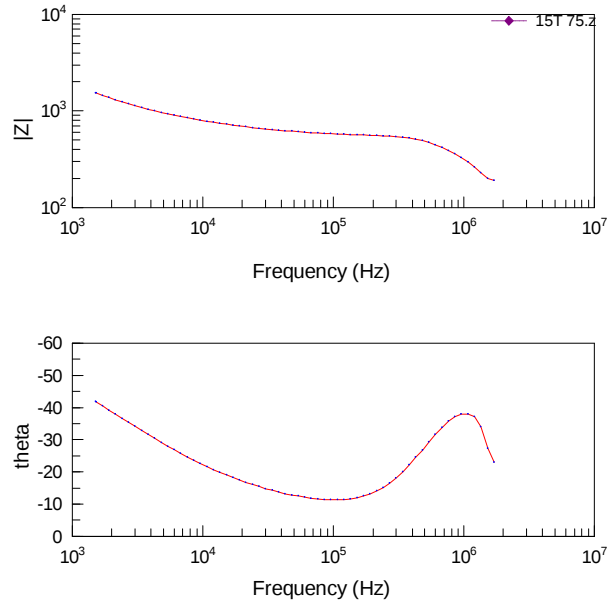


Şekil 1.18. 15T kodlu membrana ait 70°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

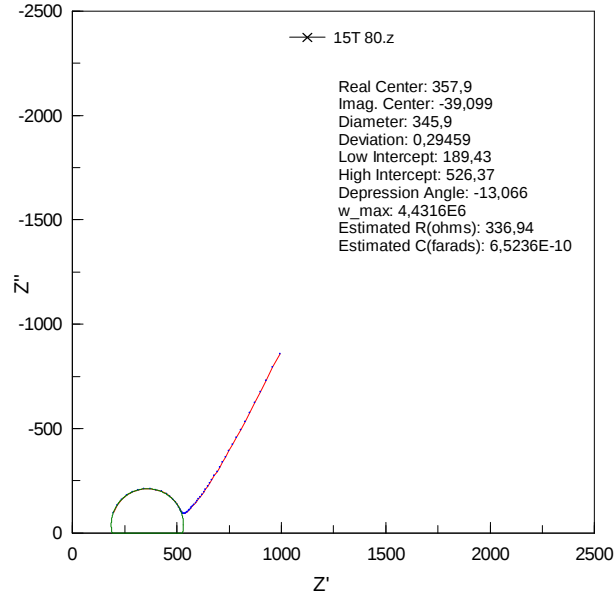


Şekil 1.19. 15T kodlu membrana ait 75°C'deki cole cole diyagramı

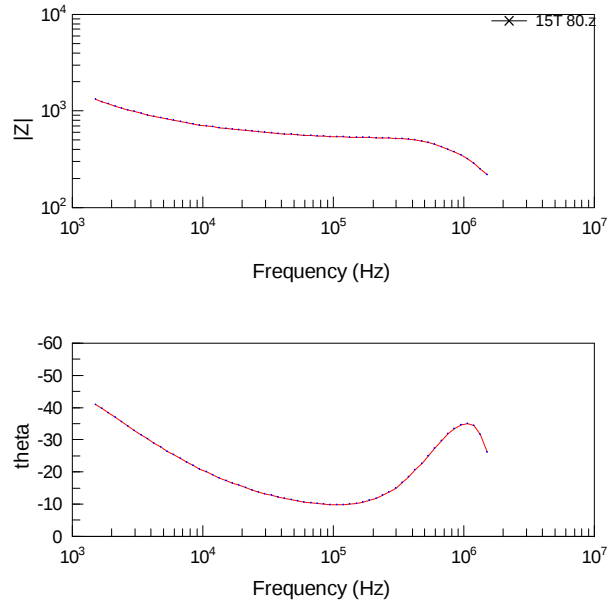


Şekil 1.20. 15T kodlu membrana ait 75°C'deki bode diyagramı

EK-1 (Devam)15T kodlu membrana ait cole cole ve bode diyagramları

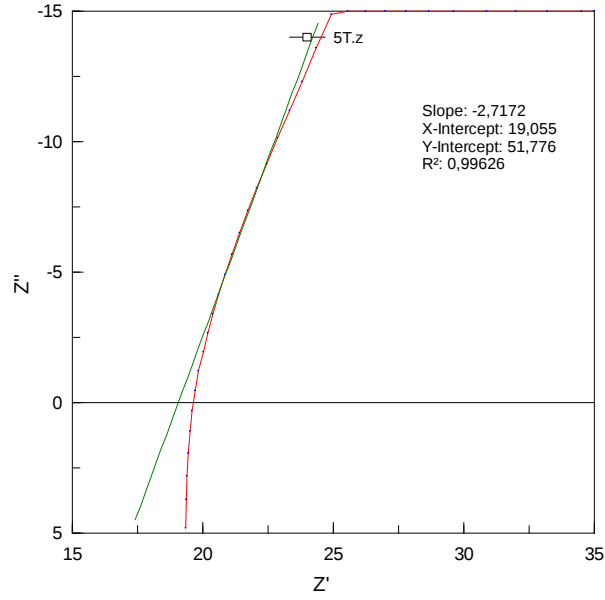


Şekil 1.21. 15T kodlu membrana ait 80°C'deki cole cole diyagramı

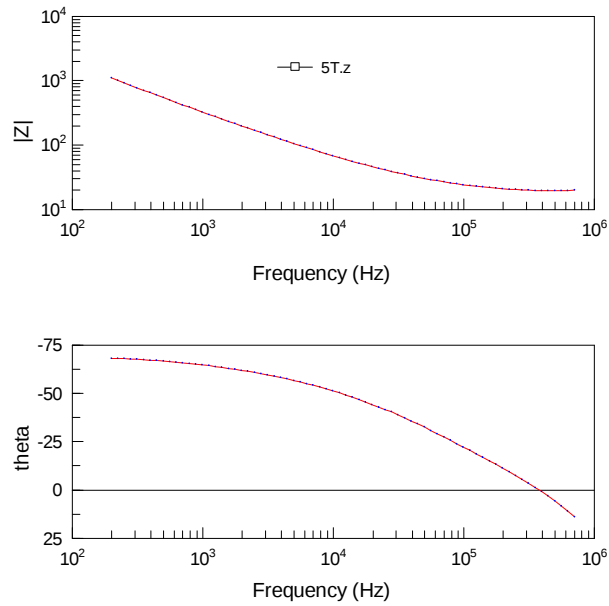


Şekil 1.22. 15T kodlu membrana ait 80°C'deki bode diyagramı

EK-2 Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları (4 prop. tek.)

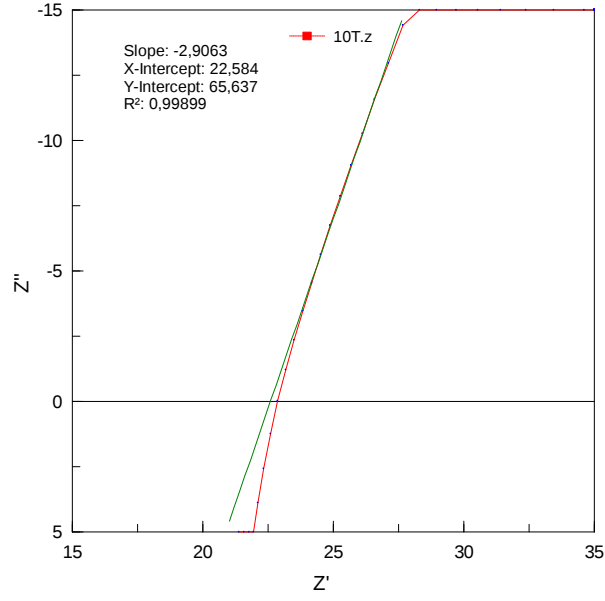


Şekil 2.1. 5T kodlu membrana ait cole cole diyagramı

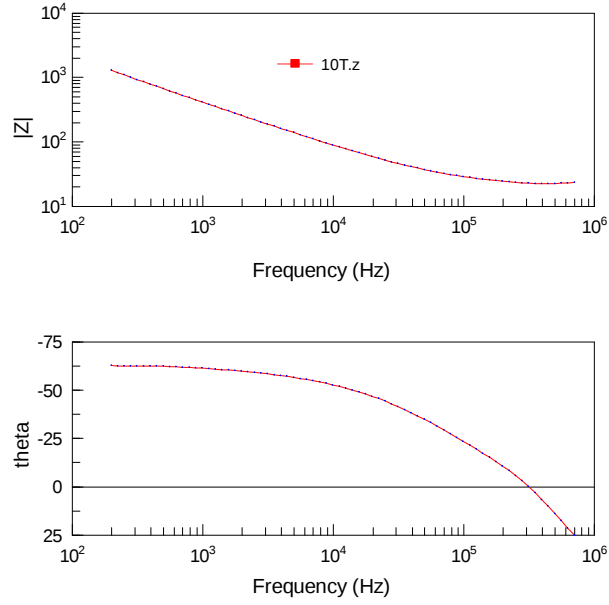


Şekil 2.2. 5T kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

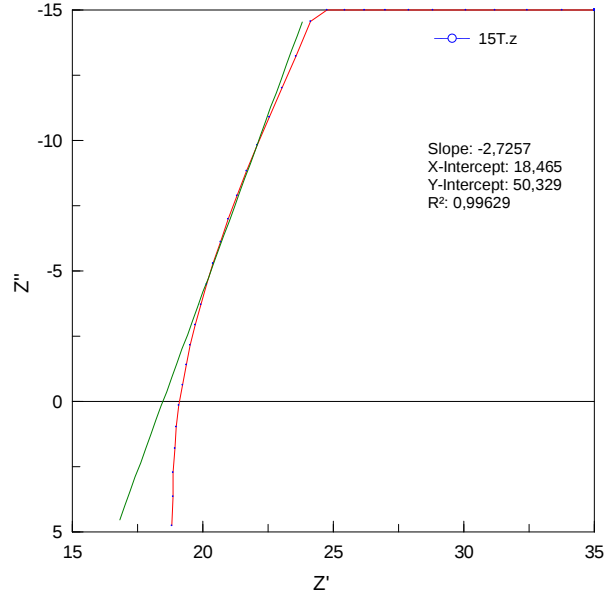


Şekil 2.3. 10T kodlu membrana ait cole cole diyagramı

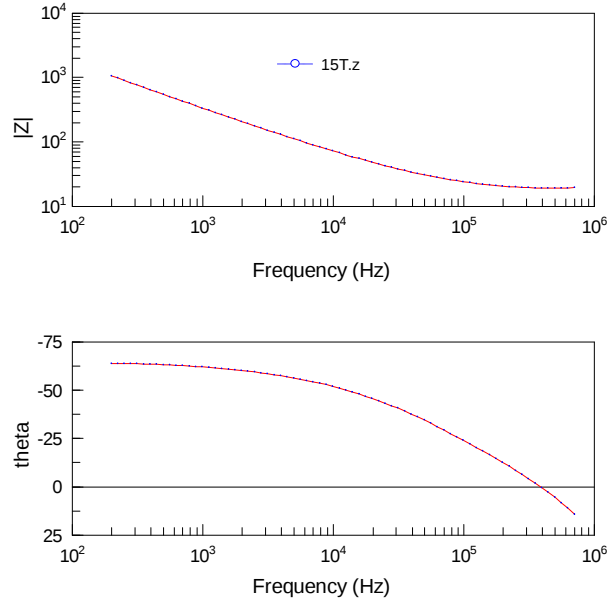


Şekil 2.4. 10T kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

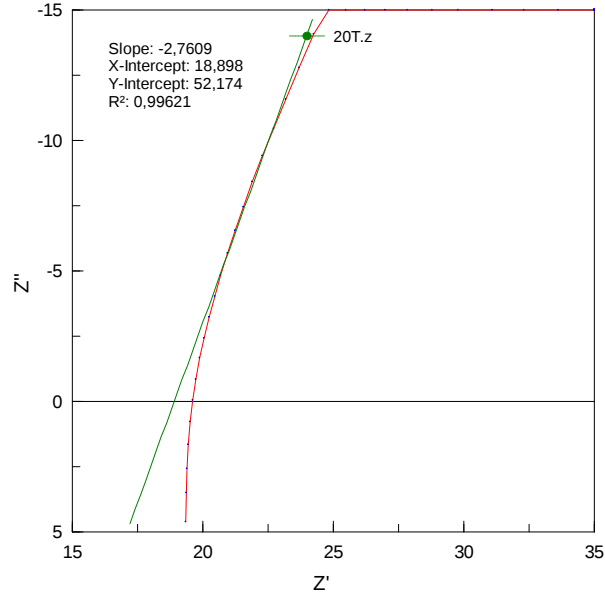


Şekil 2.5. 15T kodlu membrana ait cole cole diyagramı

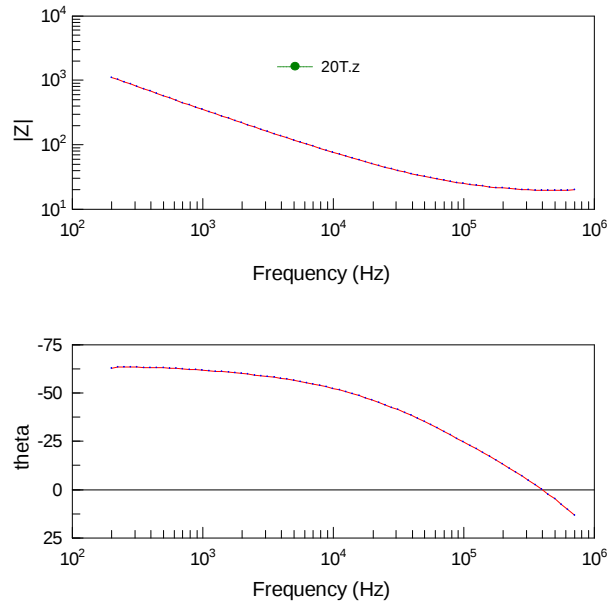


Şekil 2.6. 15T kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

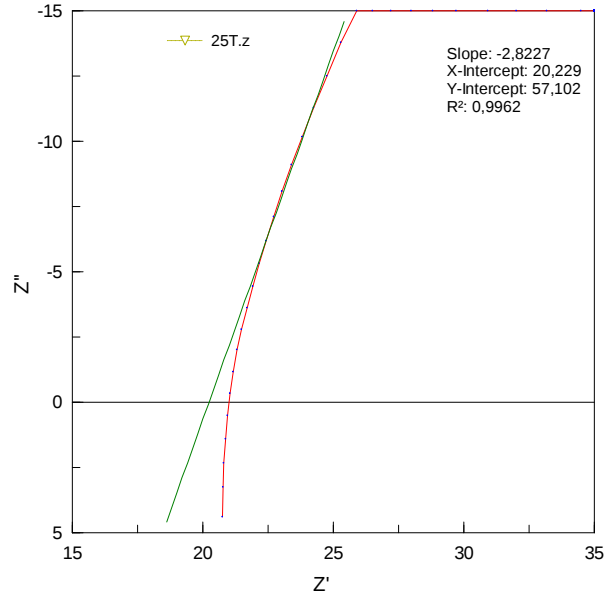


Şekil 2.7. 20T kodlu membrana ait cole cole diyagramı

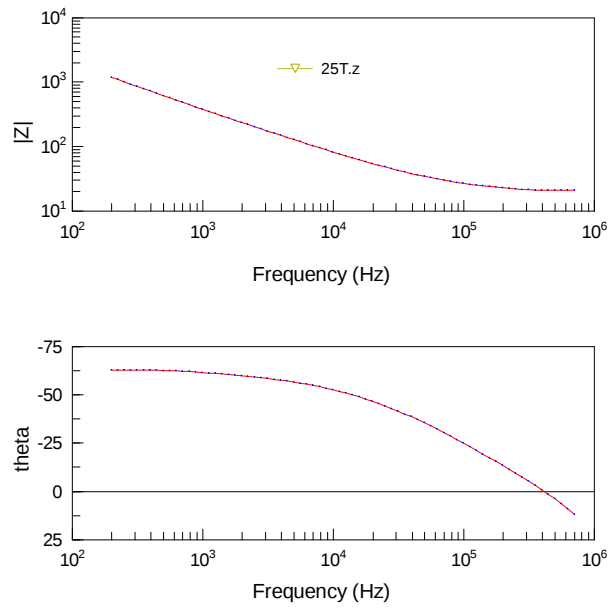


Şekil 2.8. 20T kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

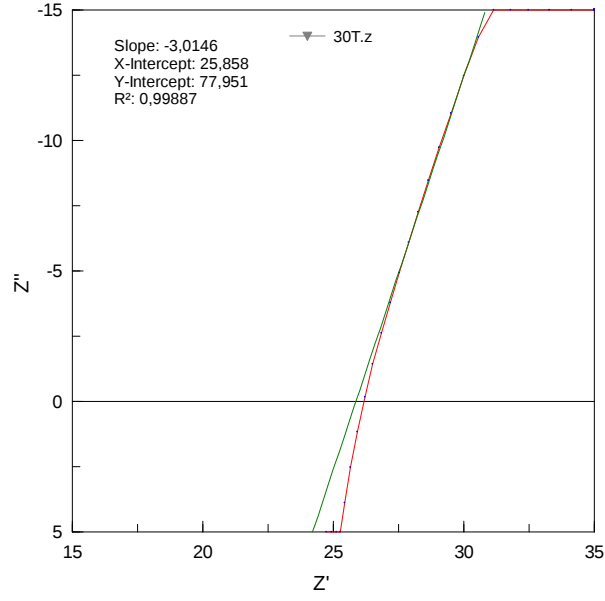


Şekil 2.9. 25T kodlu membrana ait cole cole diyagramı

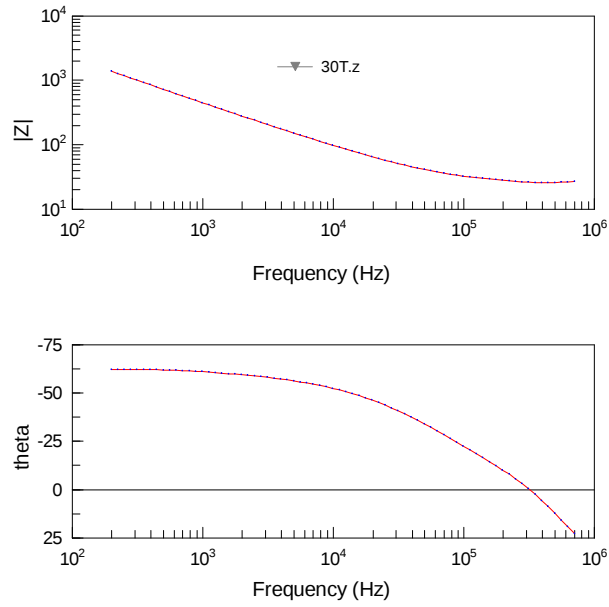


Şekil 2.10. 25T kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

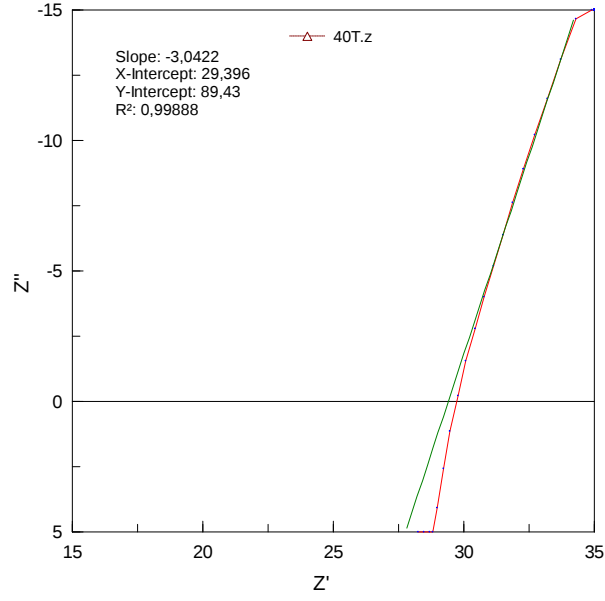


Şekil 2.11. 30T kodlu membrana ait cole cole diyagramı

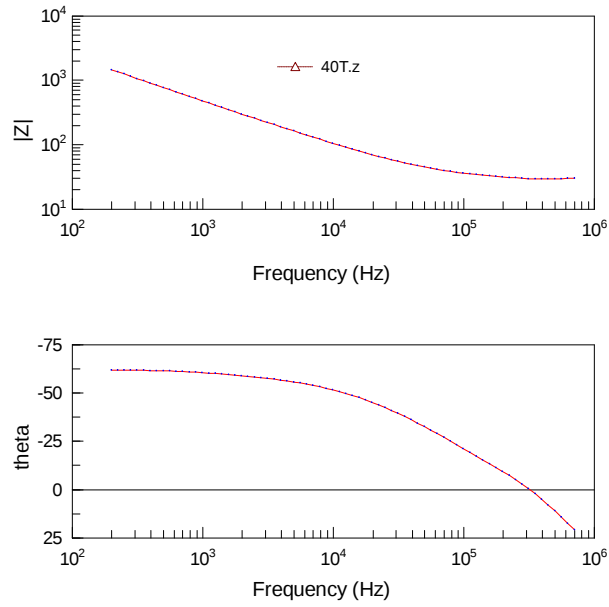


Şekil 2.12. 30T kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

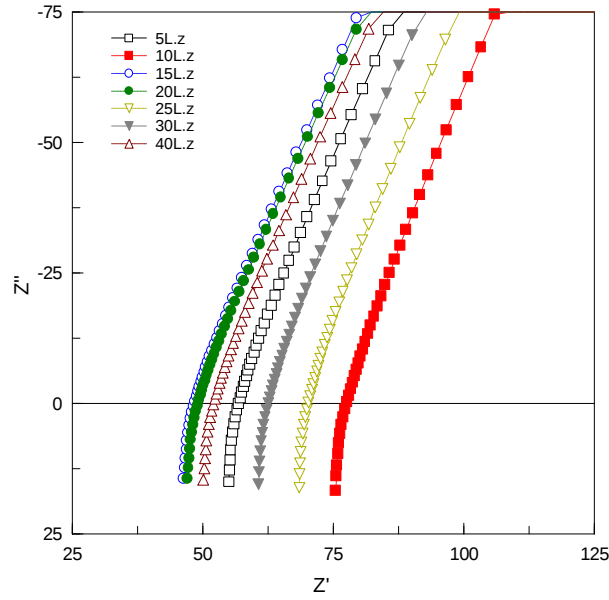


Şekil 2.13. 40T kodlu membrana ait cole cole diyagramı

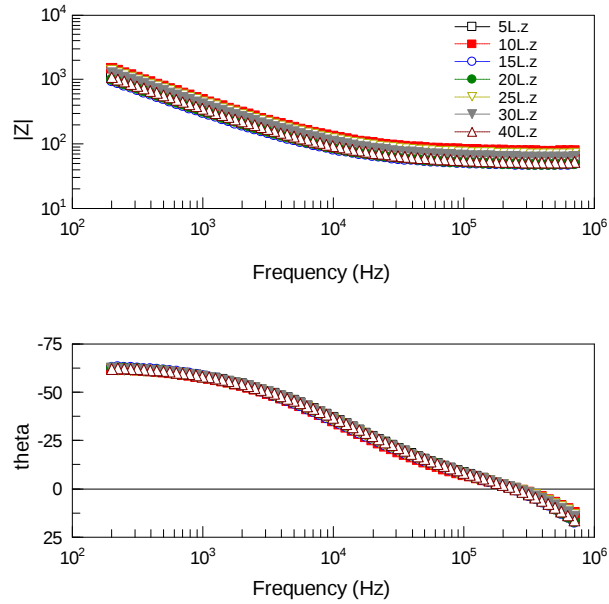


Şekil 2.14. 40T kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

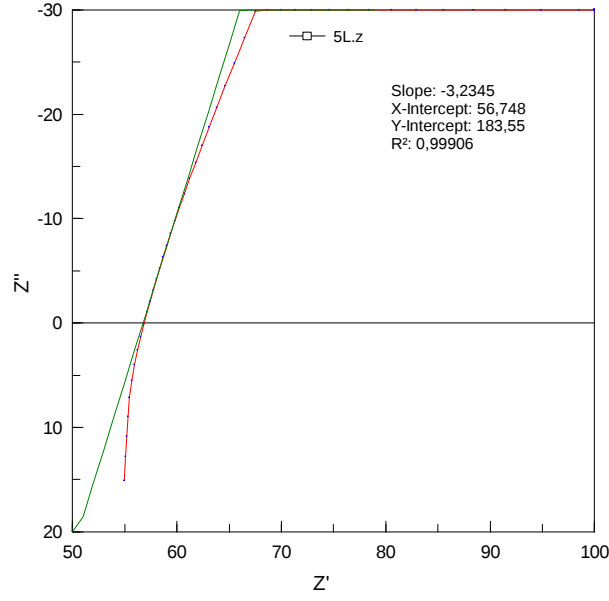


Şekil 2.15. LUDOX katkılı membranlara ait cole cole diyagramı

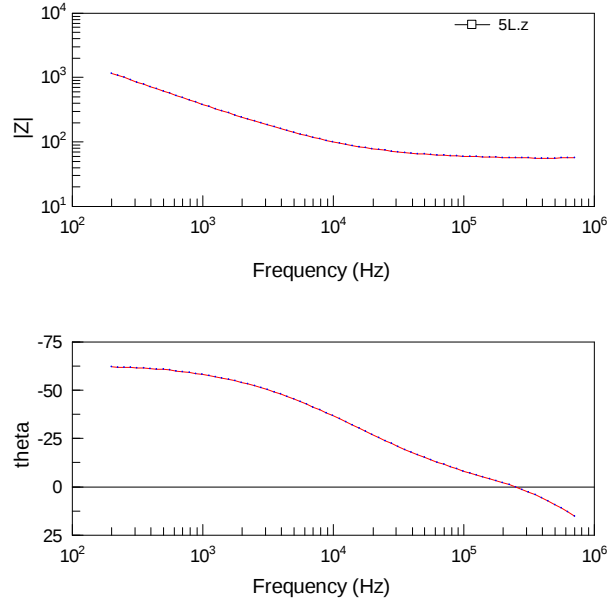


Şekil 2.16. LUDOX katkılı membranlara ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

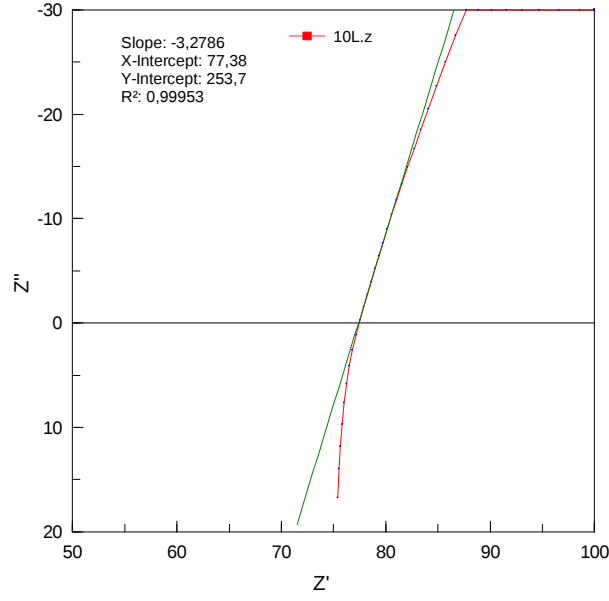


Şekil 2.17. 5L kodlu membrana ait cole cole diyagramı

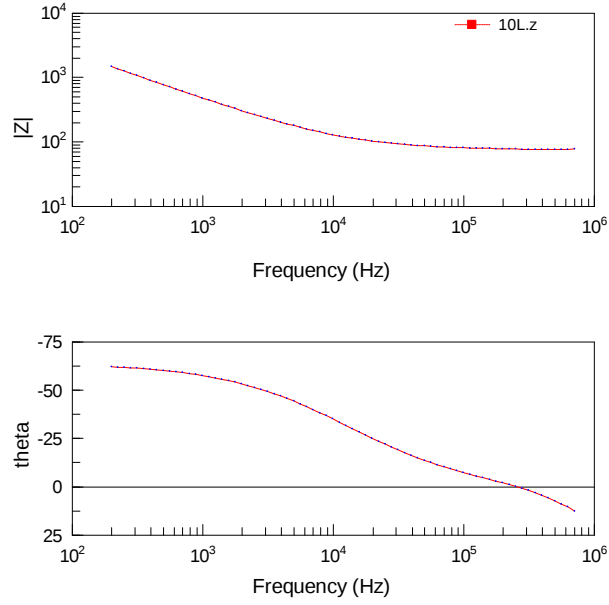


Şekil 2.18. 5L kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

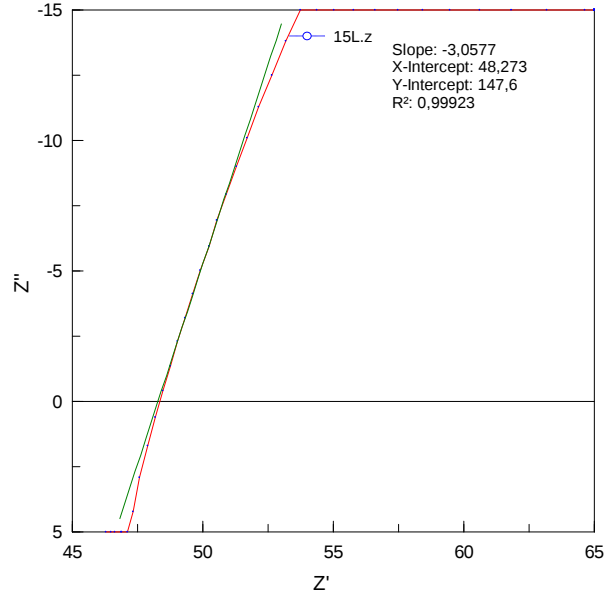


Şekil 2.19. 10L kodlu membrana ait cole cole diyagramı

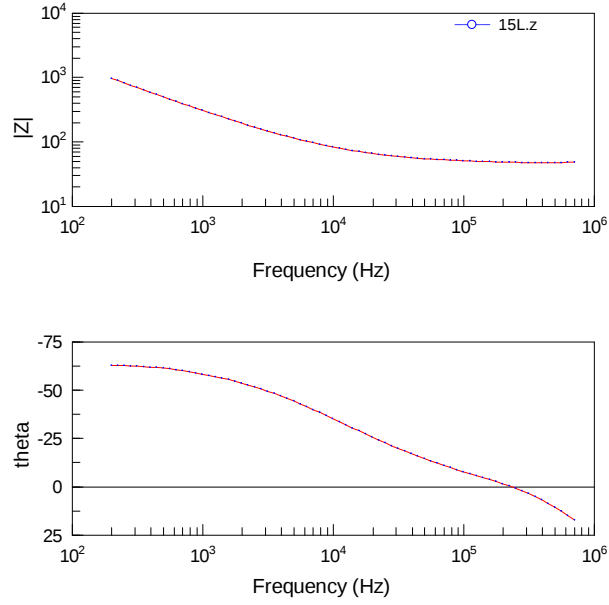


Şekil 2.20. 10L kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

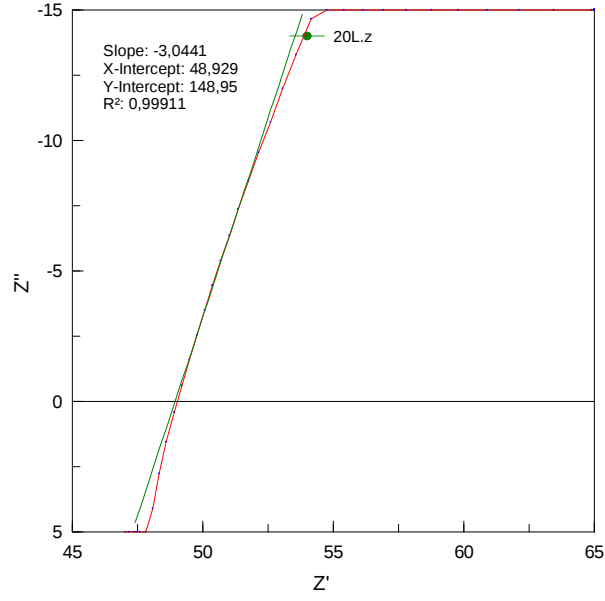


Şekil 2.21. 15L kodlu membrana ait cole cole diyagramı

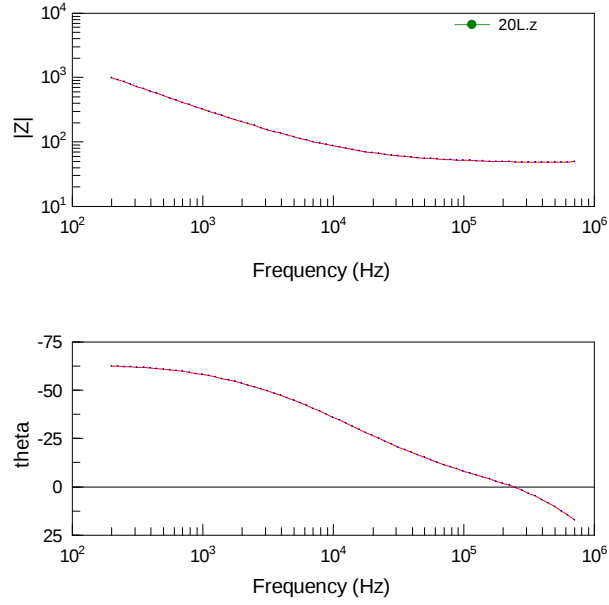


Şekil 2.22. 15L kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

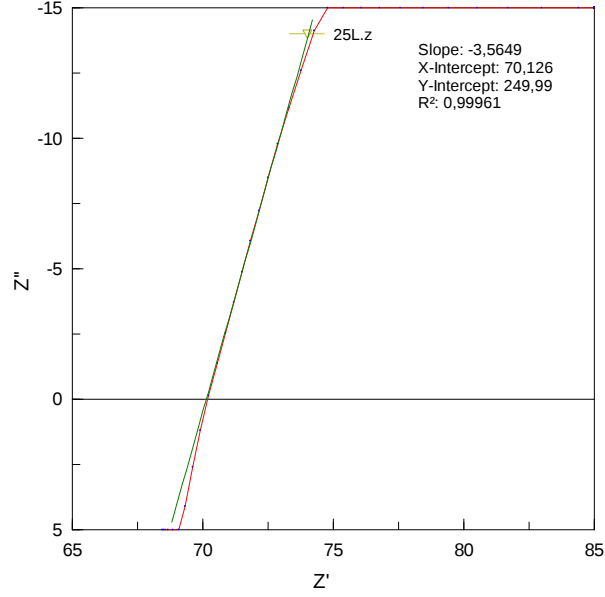


Şekil 2.23. 20L kodlu membrana ait cole cole diyagramı

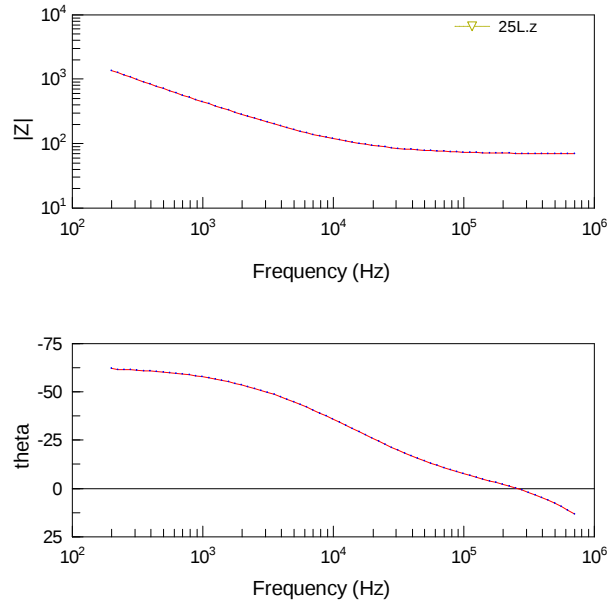


Şekil 2.24. 20L kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

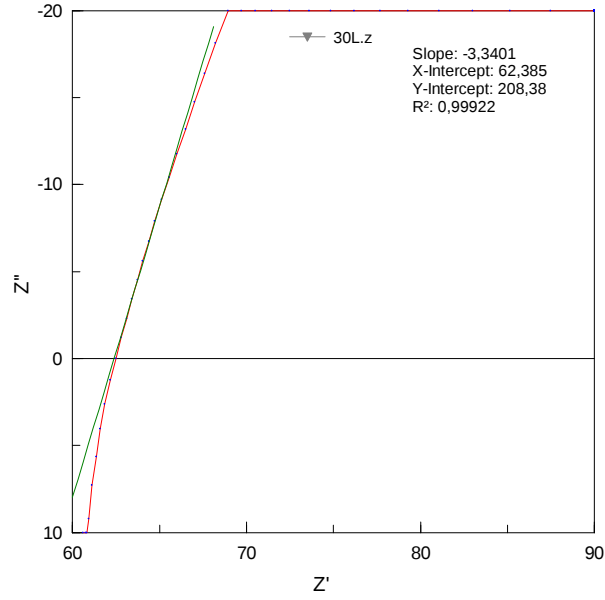


Şekil 2.25. 25L kodlu membrana ait cole cole diyagramı

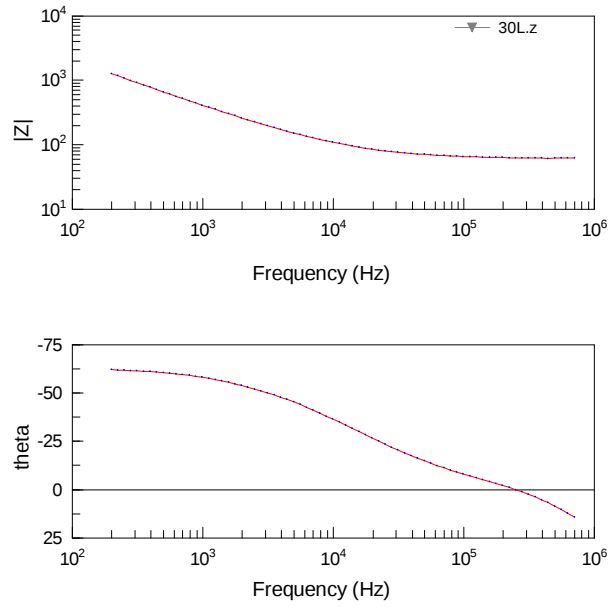


Şekil 2.26. 25L kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

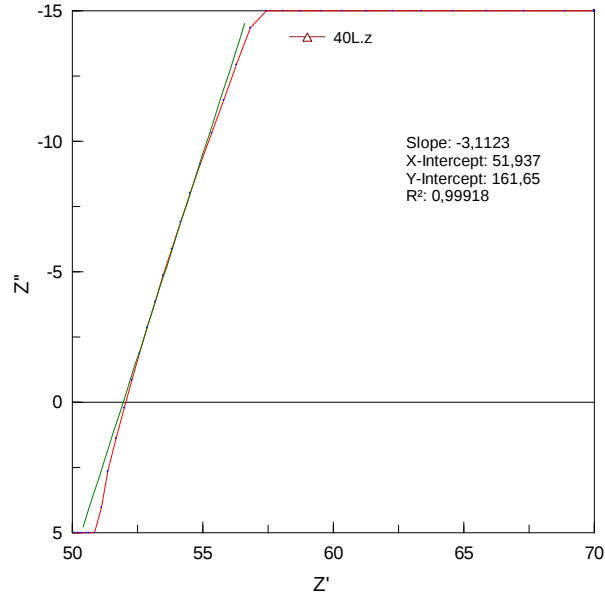


Şekil 2.27. 30L kodlu membrana ait cole cole diyagramı

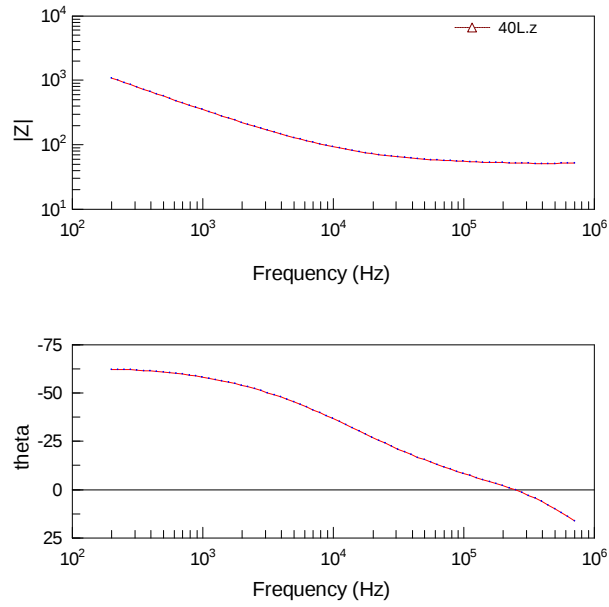


Şekil 2.28. 30L kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

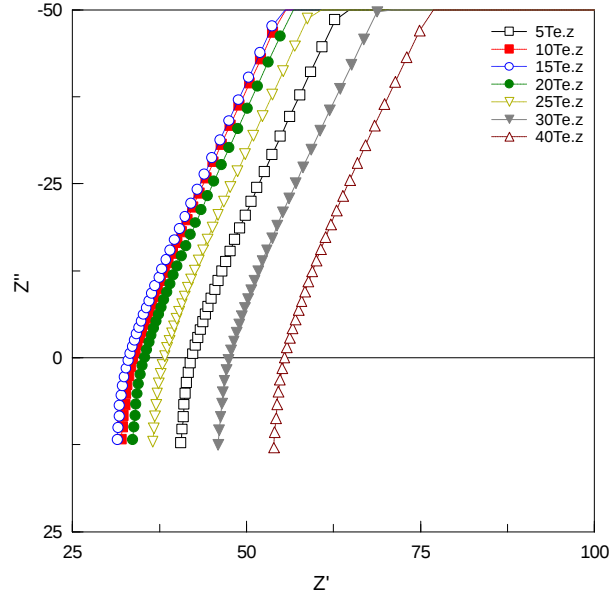


Şekil 2.29. 40L kodlu membrana ait cole cole diyagramı

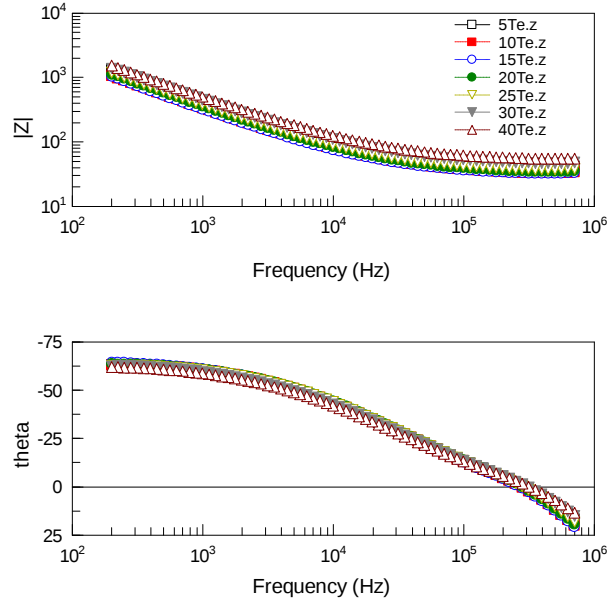


Şekil 2.30. 40L kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

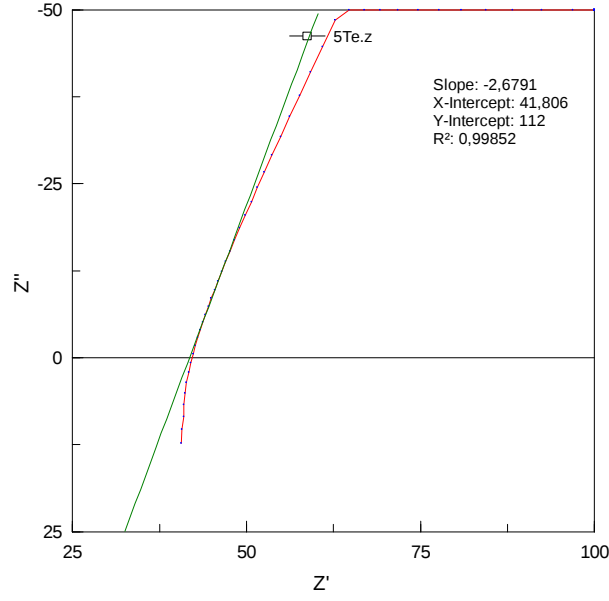


Şekil 2.31. TEOS katkıli membranlara ait cole cole diyagramı

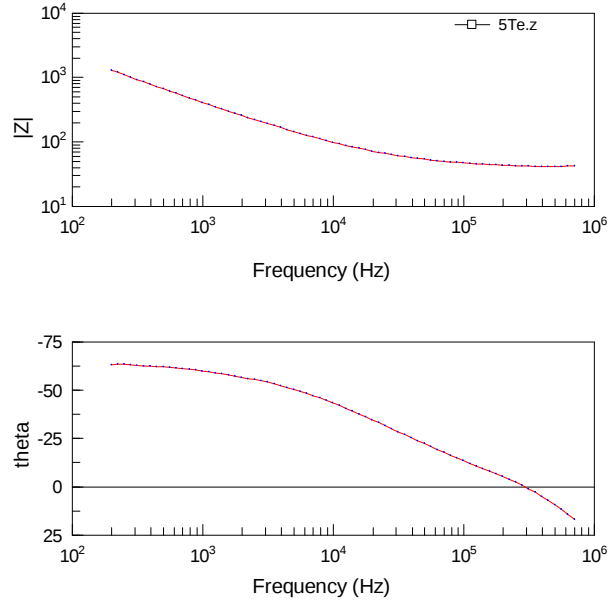


Şekil 2.32. TEOS katkıli membranlara ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

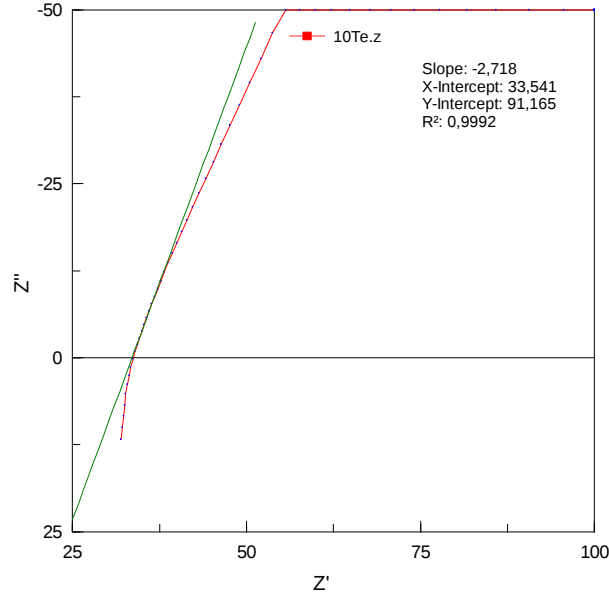


Şekil 2.33. 5Te kodlu membrana ait cole cole diyagramı

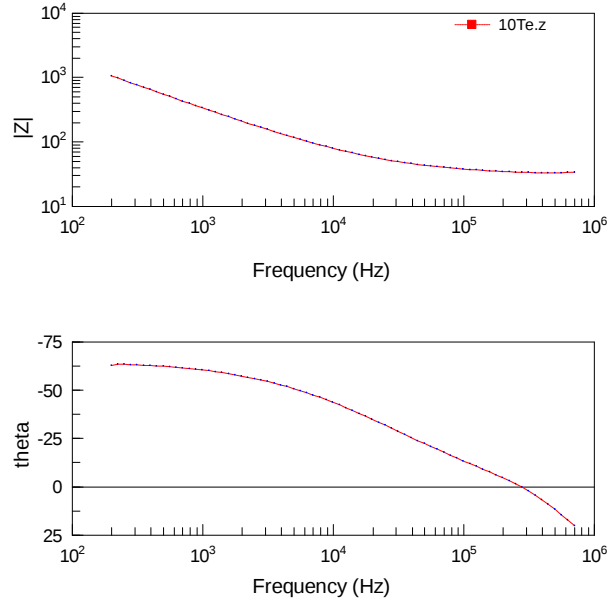


Şekil 2.34. 5Te kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

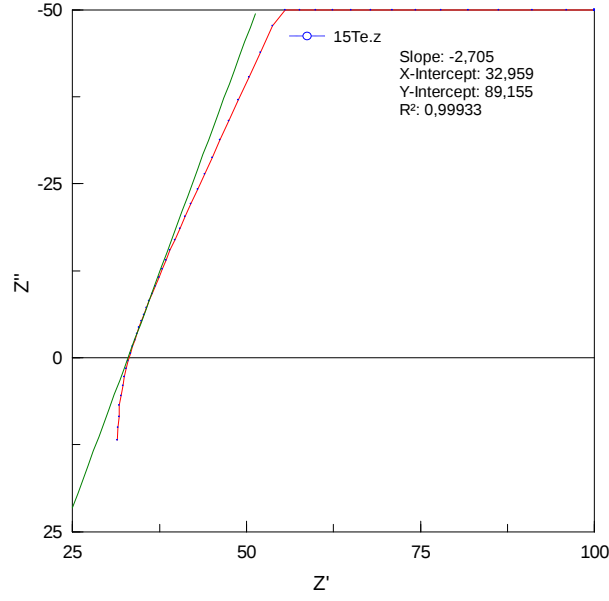


Şekil 2.35. 10Te kodlu membrana ait cole cole diyagramı

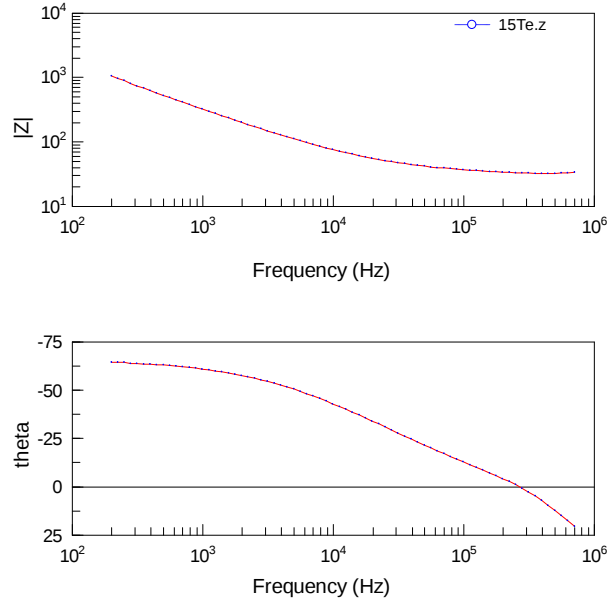


Şekil 2.36. 10Te kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

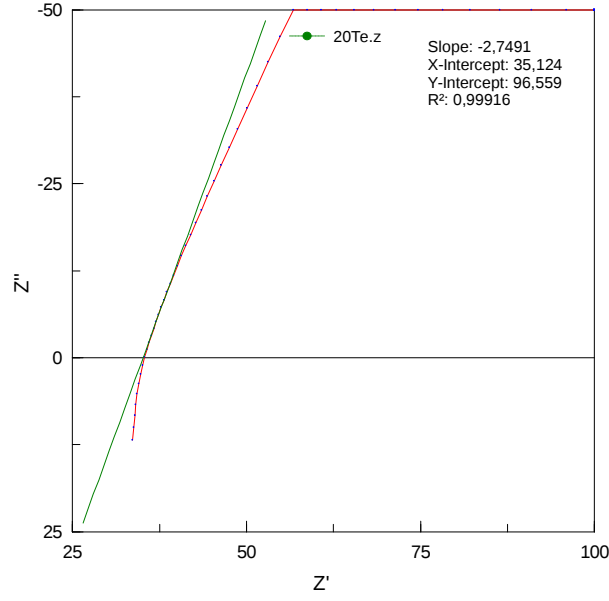


Şekil 2.37.15Te kodlu membrana ait cole cole diyagramı

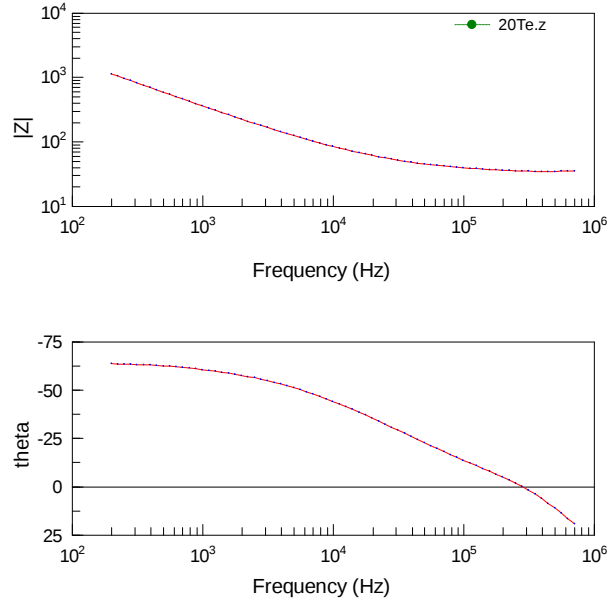


Şekil 2.38. 15Te kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

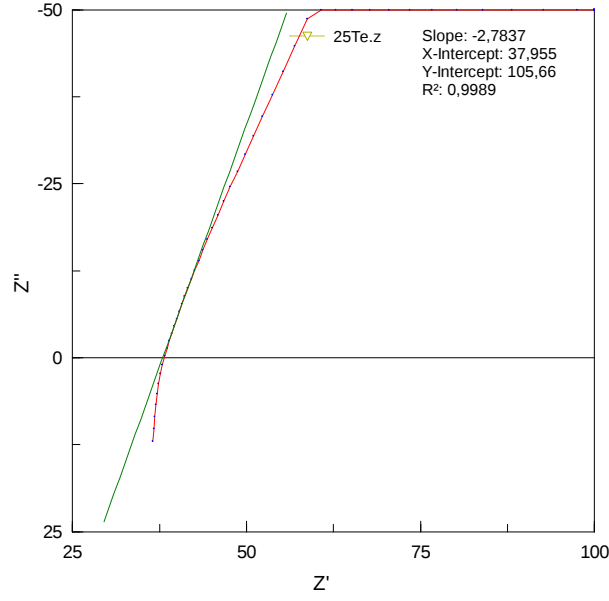


Şekil 2.39. 20Te kodlu membrana ait cole cole diyagramı

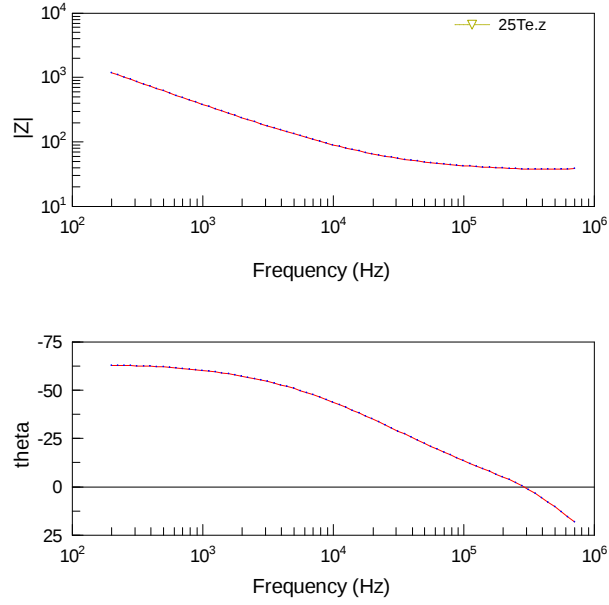


Şekil 2.40. 20Te kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

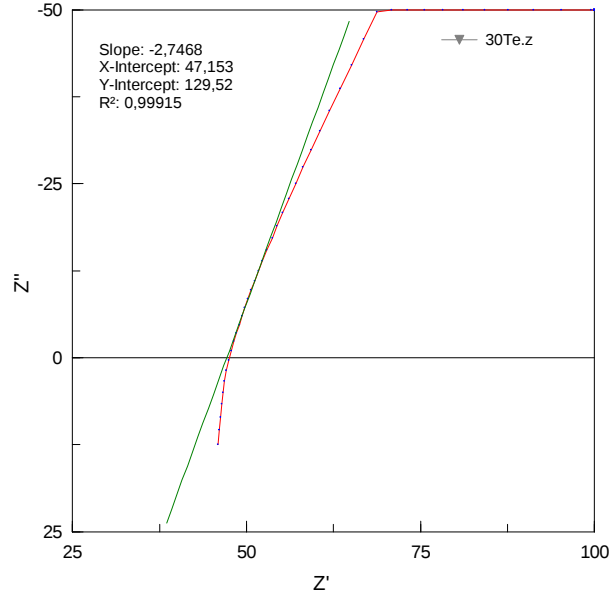


Şekil 2.41. 25Te kodlu membrana ait cole cole diyagramı

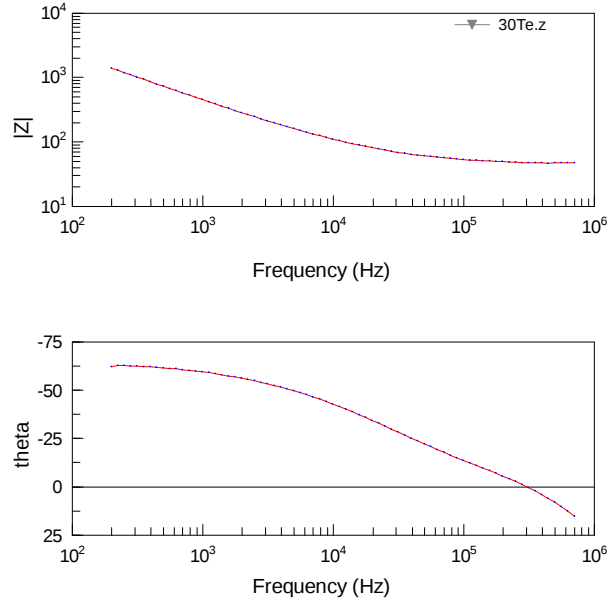


Şekil 2.42. 25Te kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

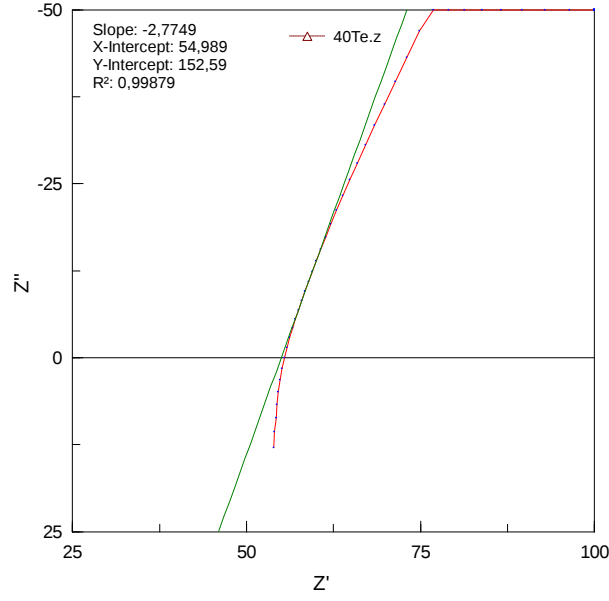


Şekil 2.43. 30Te kodlu membrana ait cole cole diyagramı

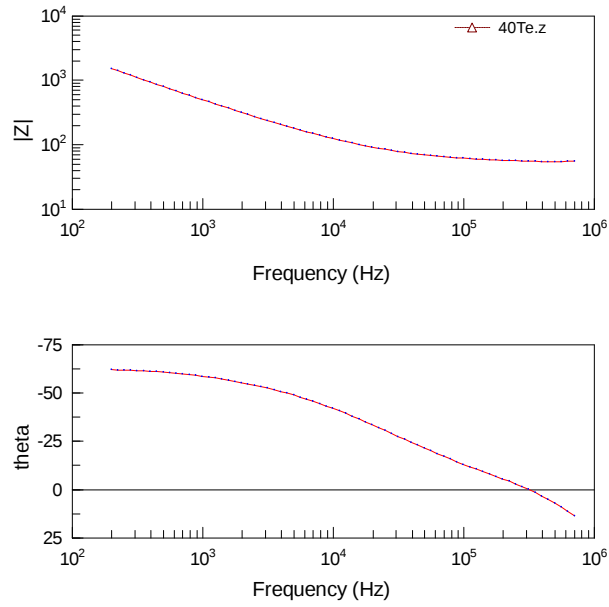


Şekil 2.44. 30Te kodlu membrana ait bode diyagramı

EK-2 (Devam) Sentezlenen membranlara ait cole cole ve bode diyagramları
(4 proflu teknik)

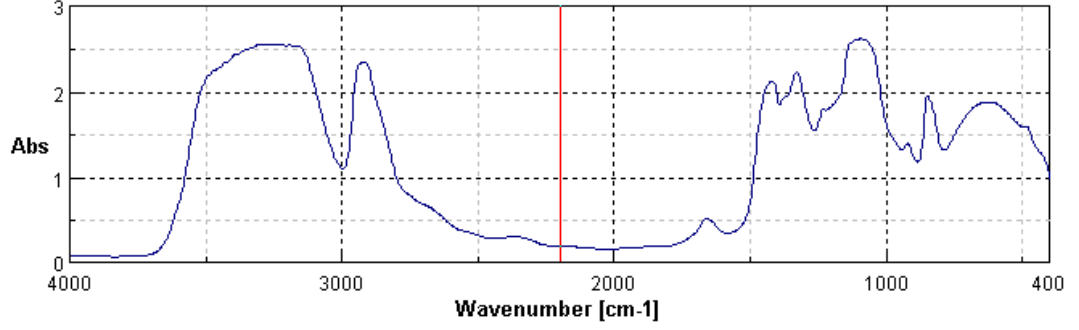


Şekil 2.45. 40Te kodlu membrana ait cole cole diyagramı

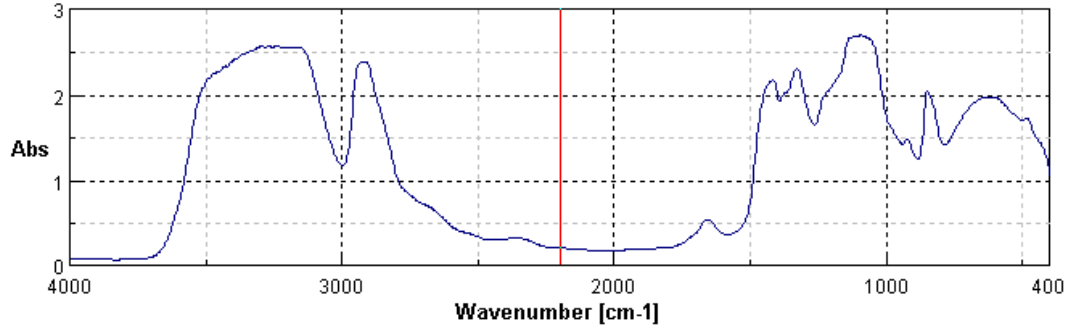


Şekil 2.46. 40Te kodlu membrana ait bode diyagramı

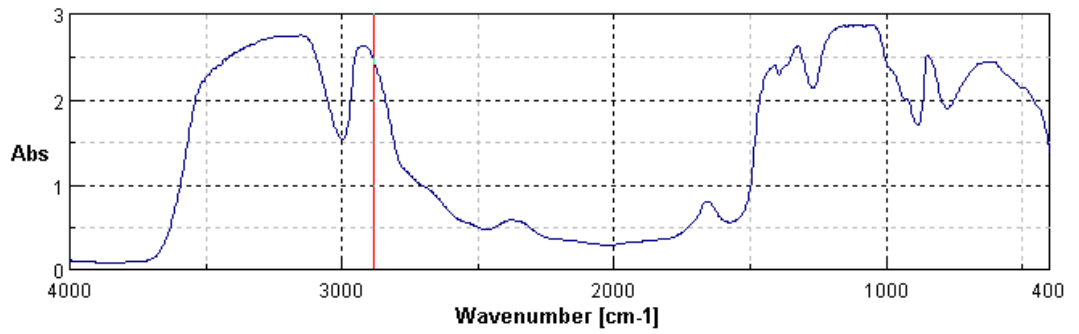
EK-3 Sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları



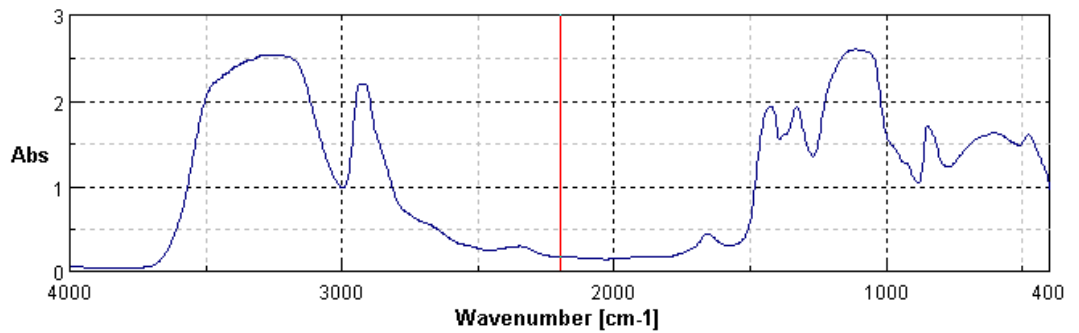
Şekil 3.1. 5T kodlu membrana ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.2. 10T kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

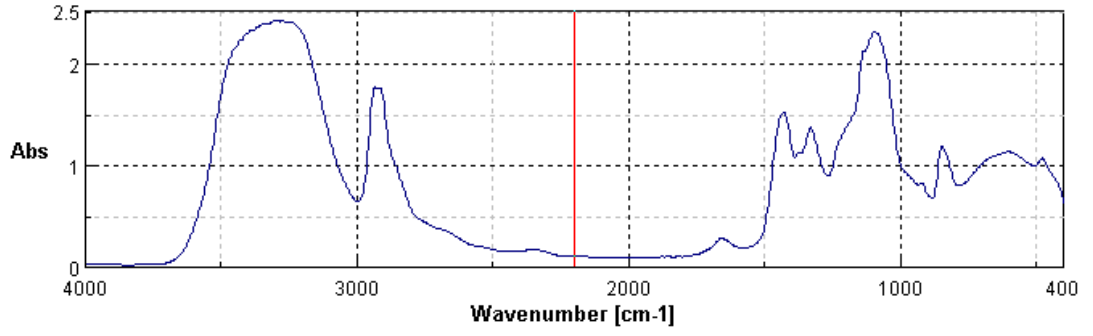


Şekil 3.3. 15T kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

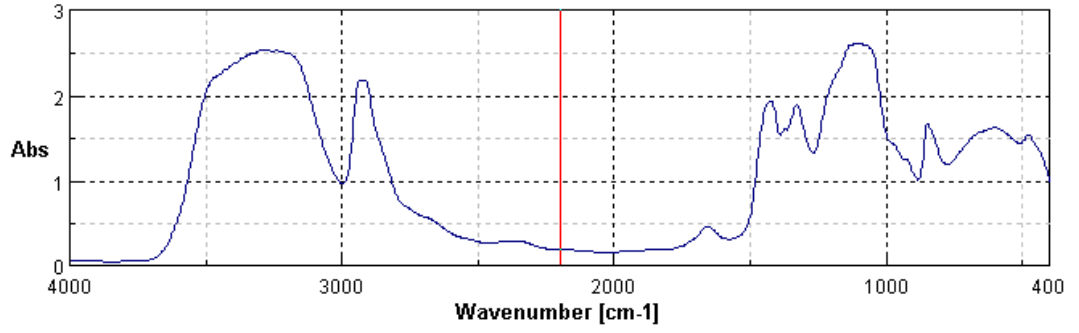


Şekil 3.4. 20T kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

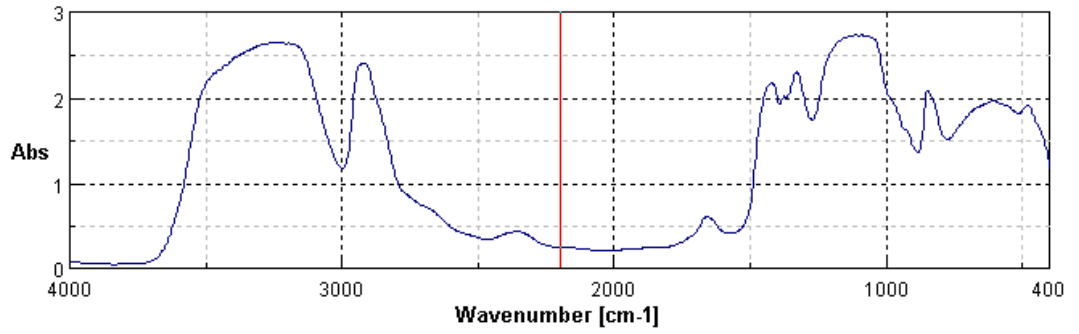
EK-3 (Devam) Sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları



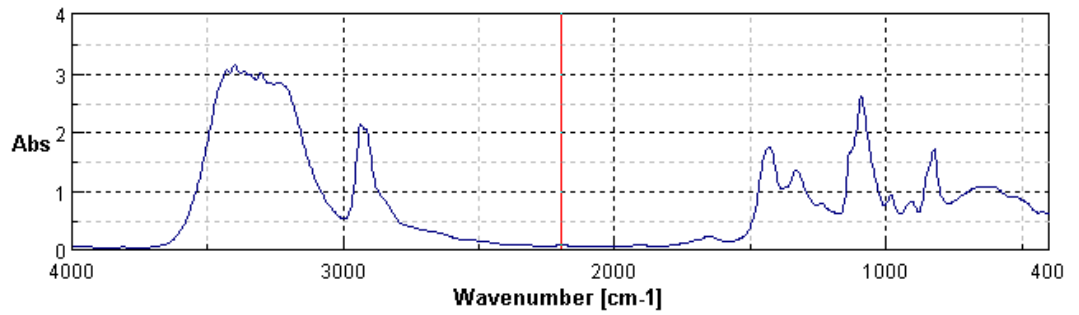
Şekil 3.5. 25T kodlu membrana ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.6. 30T kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

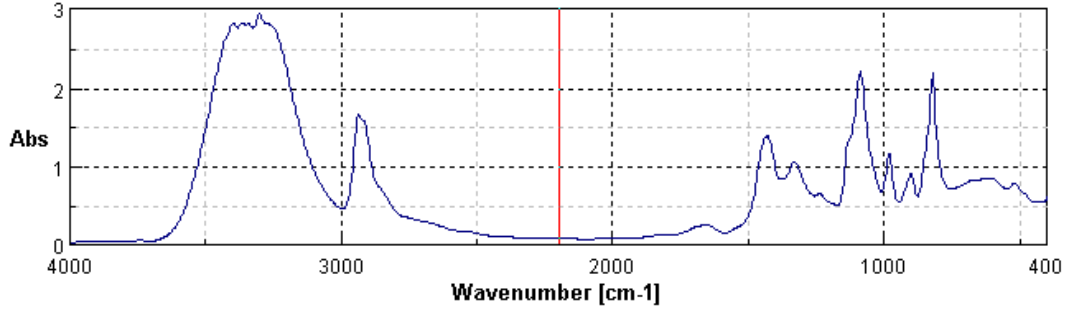


Şekil 3.7. 40T kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

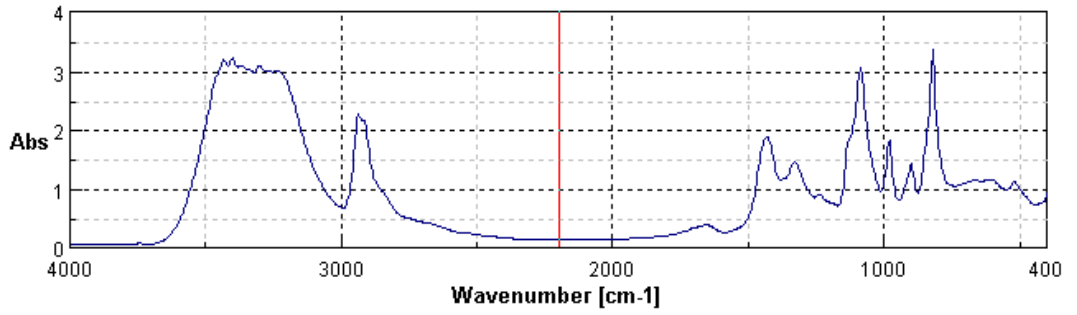


Şekil 3.8. 5Te kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

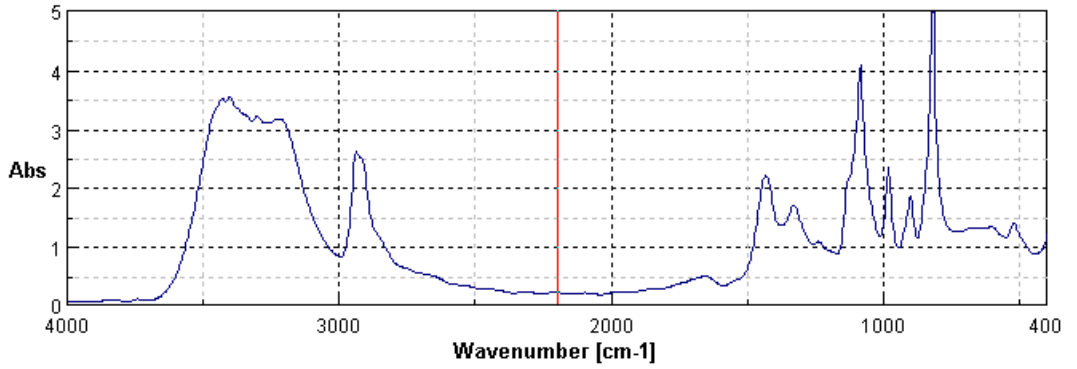
EK-3 (Devam) Sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları



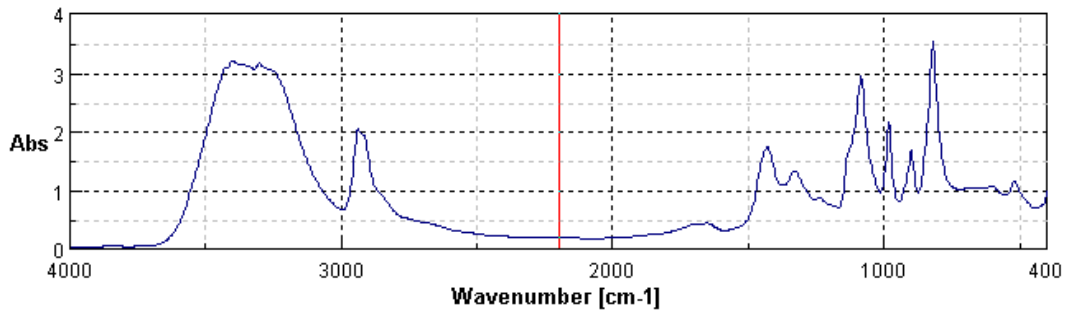
Şekil 3.9. 10Te kodlu membrana ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.10. 15Te kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

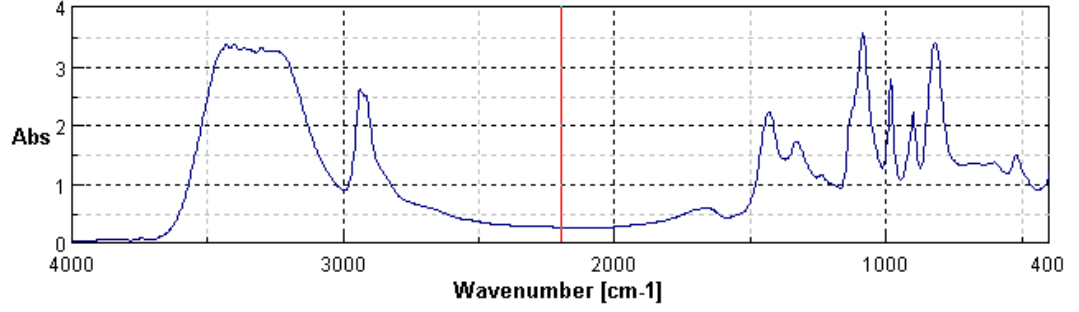


Şekil 3.11. 20Te kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

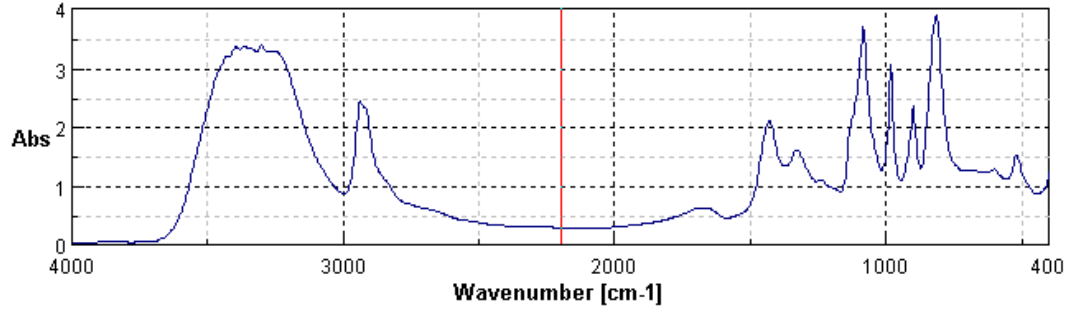


Şekil 3.12. 25Te kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

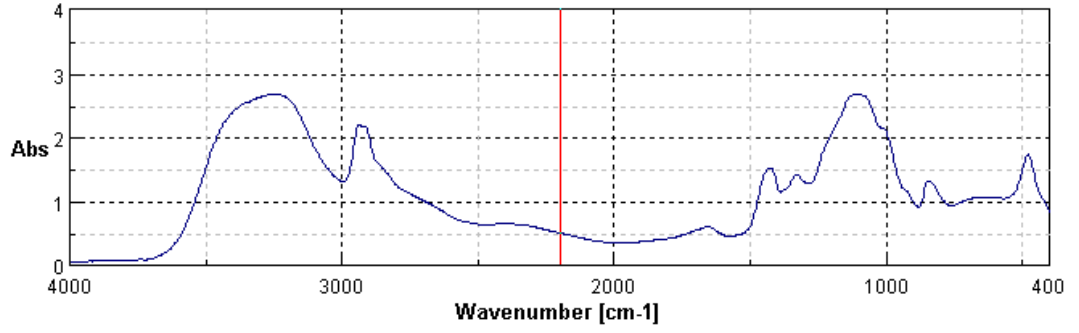
EK-3 (Devam) Sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları



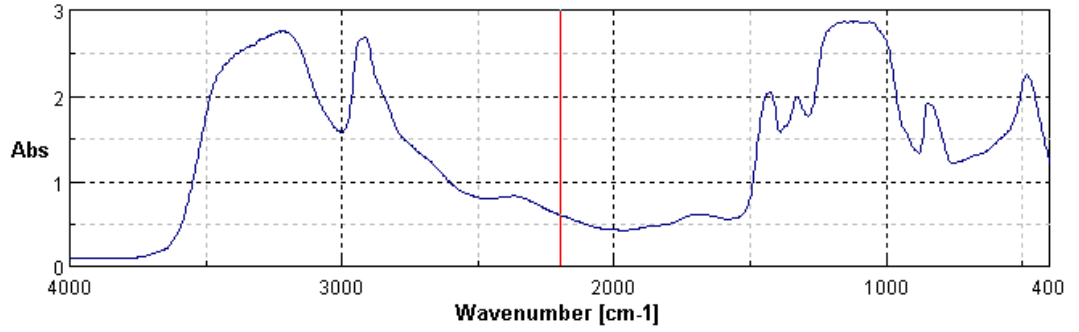
Şekil 3.13. 30Te kodlu membrana ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.14. 40Te kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

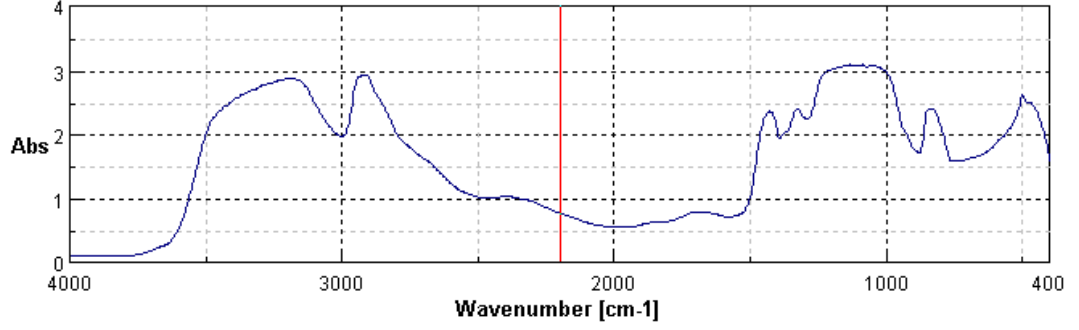


Şekil 3.15. 5L kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

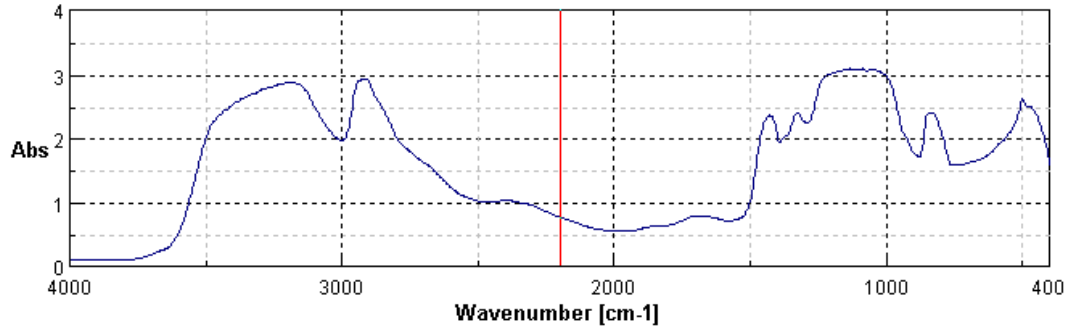


Şekil 3.16. 10L kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

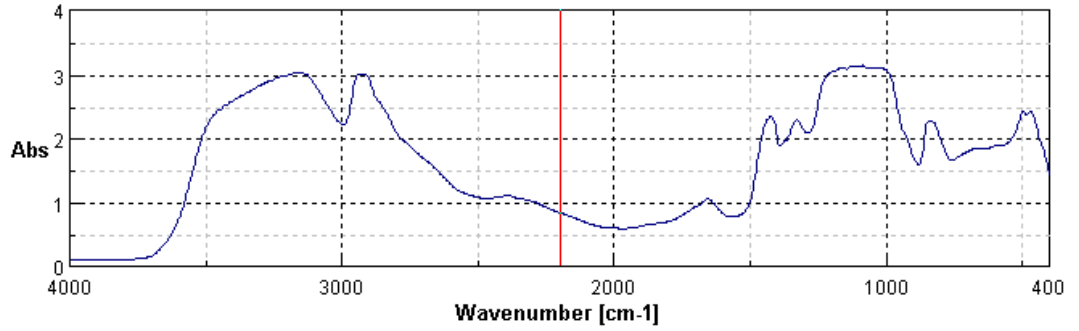
EK-3 (Devam) Sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları



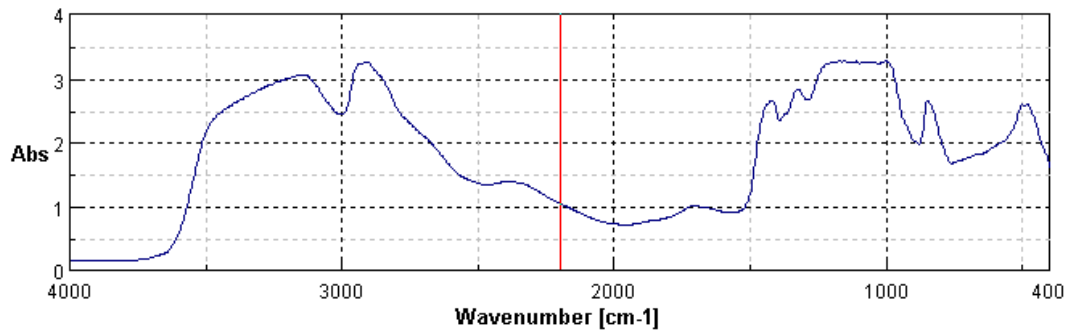
Şekil 3.17. 15L kodlu membrana ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.18. 20L kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

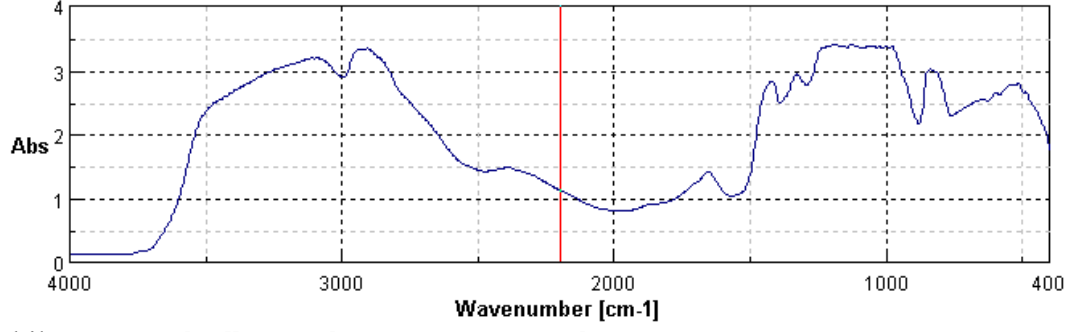


Şekil 3.19. 25L kodlu membrana ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.20. 30L kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

EK-3 (Devam) Sentezlenen membranlara ait FT-IR spektrumları

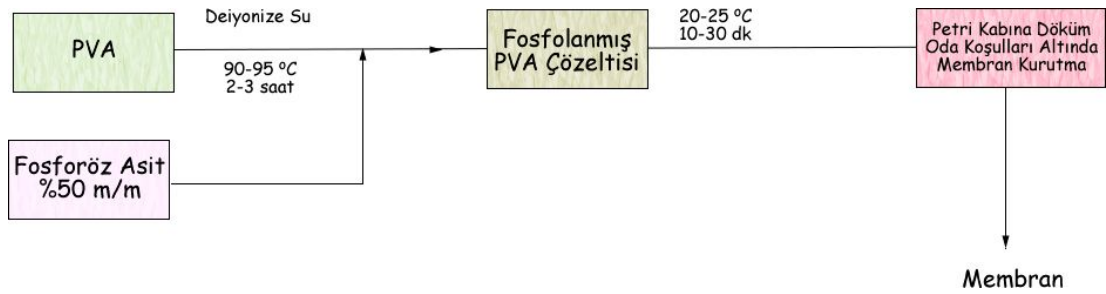


Şekil 3.21. 40L kodlu membrana ait FT-IR spektrumu

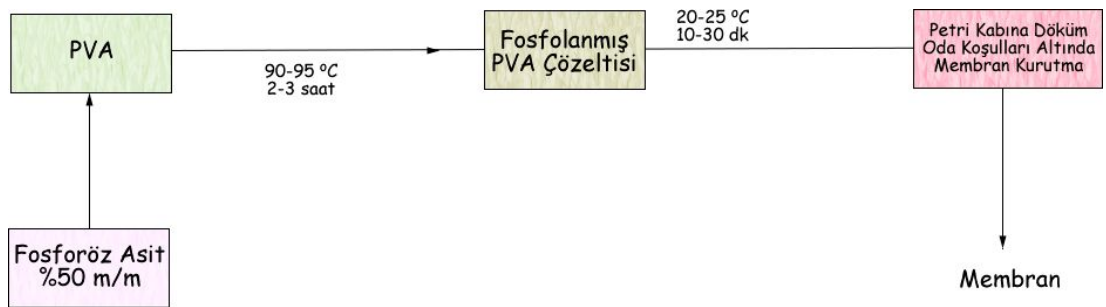
EK-4 Membranların sentez basamakları

P Membranlar

PVA bazlı ve yapısında aktif grup olarak H_3PO_2 bulunduran membranlardır. İki farklı sentez yöntemine göre membran sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de klasik soljel metoduyla, Şekil 4.2’de de asit içinde polimerin çözülmesi yöntemiyle membran sentez basamakları görülmektedir.



Şekil 4.1. Klasik soljel metodu ile P membran sentezi

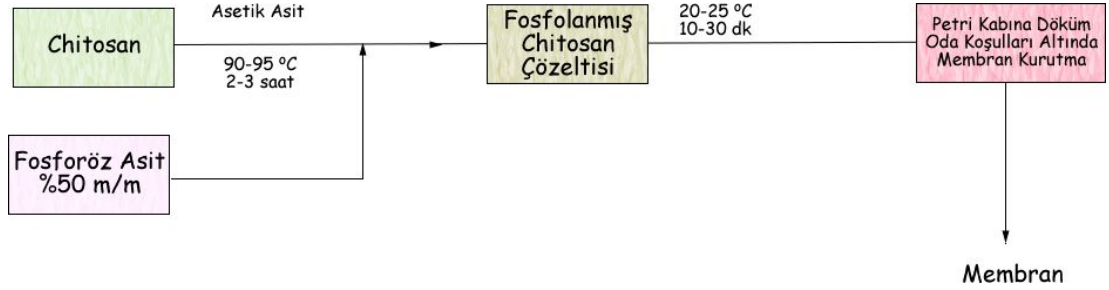


Şekil 4.2. Asit içinde polimerin çözülmesi ile P membran sentezi

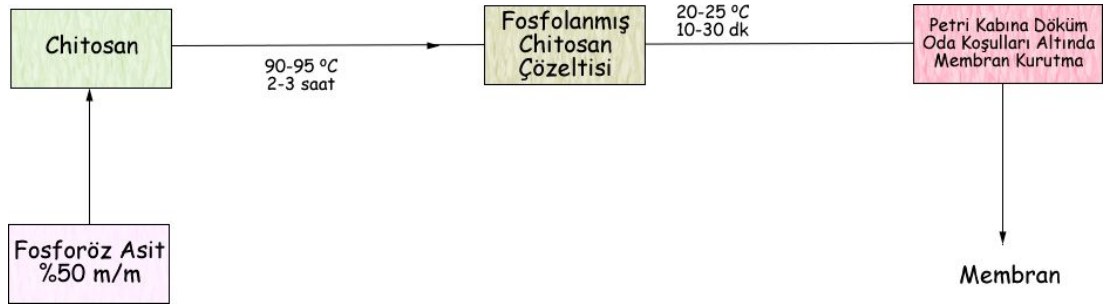
C Membranlar

Membran matrisi Chitosan olan ve aktif grup olarak H_3PO_2 bulunduran membranlardır. P membranlarda olduğu gibi 2 farklı yöntemle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemler Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de görülmektedir.

EK-4 (Devam)Membranların sentez basamakları



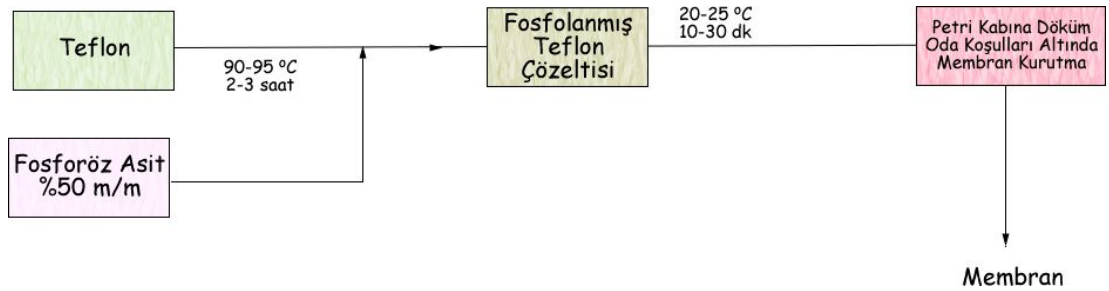
Şekil 4.3. Klasik soljel metodu ile C membran sentezi



Şekil 4.4. Asit içinde polimerin çözülmesi ile C membran sentezi

T Membranlar

Yapısında ana yapı olarak Teflon, aktif grup olarak H_3PO_2 bulunduran membranlardır. Teflon çözelti formunda olduğu için sadece klasik soljel yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentez basamakları Şekil 4.5’de görülmektedir.



Şekil 4.5. Klasik soljel metodu ile T membran sentezi

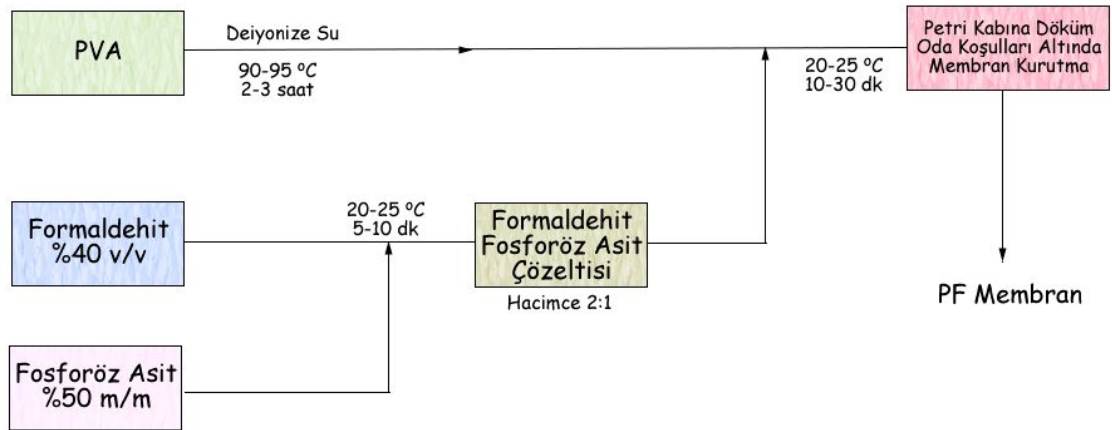
EK-4 (Devam)Membranların sentez basamakları

PF Membranlar

PF membranlar sentezlenen diğer membranlara göre farklıdır. Burada ana yapı çok iyi film oluşturma özelliğine sahip olan polivinil alkolden oluşturulmuştur. PF membranlar sentezlenirken yapıya mekanik ve suya karşı dayanımı oldukça yükselten formaldehit katılmıştır.

Klasik Sol-jel Metodu ile PF membran sentezi:

Şekilde 4.6’da görüldüğü gibi PVA belirli sıcaklıkta ısıtıcıli manyetik karıştırıcıda homojen bir şekilde çözüldükten sonra hacimce 2:1 oranında formaldehit fosforöz asit içeren çözelti katılıp belirli süre karıştırılmış daha sonra 15 cm çapındaki petri kapında çözelti döküm metoduyla dökülüp vakum fırında oda sıcaklığında kurutulmuştur. Burada dikkat edilmesi gereken nokta formaldehit ile hipofosforöz asitin reaksiyona girerek fosfinat tuzu oluşturmada yapıya katılmasıdır. Bu şekilde yapıya hem aktif grup katılmış hem de polivinil alkolün suya karşı dayanıklılığı sağlanmıştır.

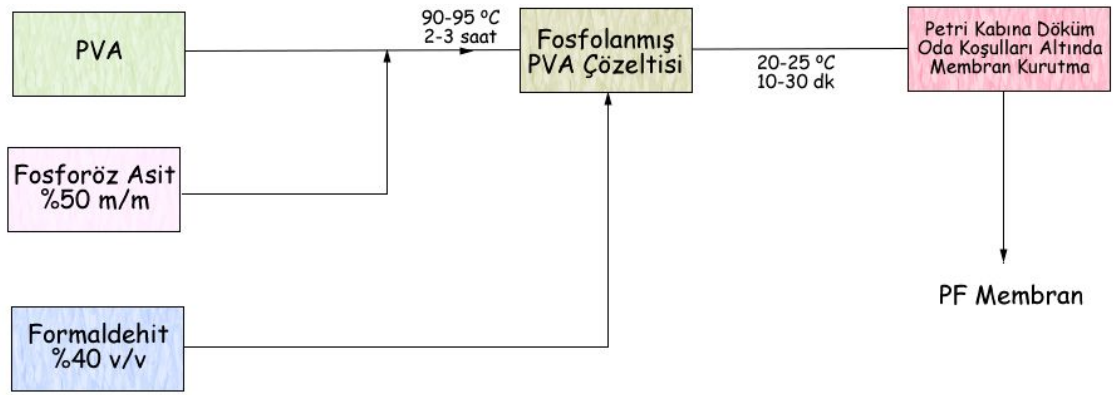


Şekil 4.6. Klasik soljel metodu ile PF membran sentezi

EK-4 (Devam)Membranların sentez basamakları

Asit içinde polimerin çözülmesi ile PF membran sentezi:

İlk yöntemden farklı olarak PVA fosforöz asit içinde çözülüp daha sonra yapıya formaldehit katılmış sonra döküm ve kurutma işlemleri ile membran sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde aktif grupların polimer yapısına daha kolay katılacağı düşünülmüştür. Şekil 4.7’de sentez basamakları görülmektedir.



Şekil 4.7. Asit içinde polimerin çözülmesi ile PF membran sentezi

PC Membranlar

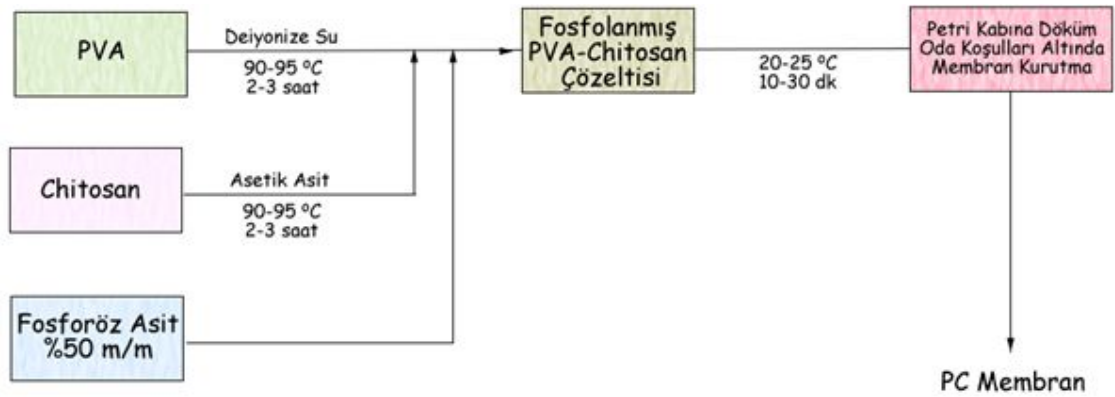
Polivinil alkol-Chitosan kombinasyonundan oluşan bu membran yine her iki polimerin yapısındaki OH gruplarından dolayı kolay modifiye edilebilir olduğu için tercih edilmiştir. Chitosan’ın polivinil alkol ile homojen karışabilmesi de seçimde etkili olmuştur. PF membranlarda olduğu gibi 2 farklı yöntemle sentezler gerçekleştirilmiştir.

Klasik Sol-jel Metodu ile PC membran sentezi:

Klasik sol jel yöntemine göre PVA saf suda kütlece %5 olacak şekilde belirli sıcaklık altında çözülüp aynı anda chitosan pH yaklaşık 1 ortamında çözülüp PVA çözeltisine eklenmiştir.

EK-4 (Devam)Membranların sentez basamakları

PVA-Chitosan çözeltisi içine %15 fosfonasyon olacak şekilde fosforöz asit katılıp belirli süre karıştırmaya devam edilip daha sonra oda sıcaklığında petri kaplarına döküm gerçekleştirilip vakum fırında membran 2-3 gün kurutulmuştur. Kurutma aşamasından sonra membranın mekanik dayanımı ve suya karşı davranışı test edilip bu özelliklerin iyileştirilmesi için çalışılmıştır. Membranın suda çözünmesini engellemek amacıyla çapraz bağların ısıtılıp ya da glutaraldehit çözeltisine daldırma ile artırılması yoluna gidilmiştir. Şekil 4.8’de klasik soljel yöntemiyle PC membran sentezi görülmektedir.

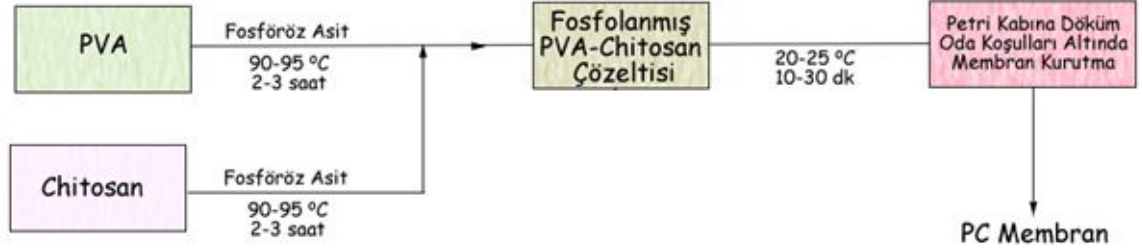


Şekil 4.8. Klasik soljel metodu ile PC membran sentezi

Asit içinde polimerin çözülmesi ile PC membran sentezi:

Bir diğer yöntemde PVA ve Chitosan ayrı ayrı fosforöz asit içerisinde çözülmüş daha sonra bu çözeltiler birbiri ile karıştırılmıştır. Membran döküm ve kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da asit içinde polimerin çözülmesi yöntemiyle PC membran sentezi görülmektedir.

EK-4 (Devam) Membranların sentez basamakları



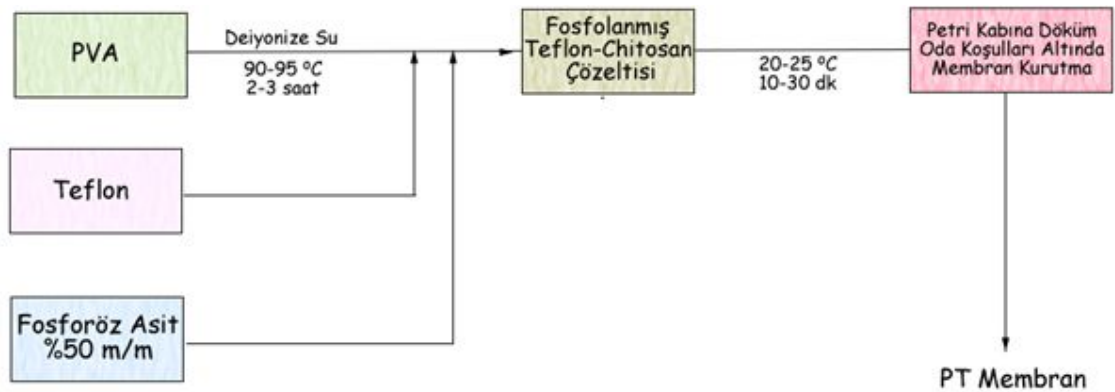
Şekil 4.9. Asit içinde polimerin çözülmesi ile PC membran sentezi

PT Membranlar

PT membran Teflonun iletkenliğinden PVA'nın da yüksek film oluşturma özelliği ve kolay modifiye olmasından faydalanılarak sentezlenmiş membrandır.

Klasik Sol-jel Metodu ile PT membran sentezi:

Klasik sol jel yöntemine göre PT membranlar PVA saf suda çözüldükten sonra üzerine %60 Teflon içeren Teflon çözeltisi katılıp bu çözeltiye %15 fosfonasyon olacak şekilde fosforöz asit çözeltisi katılmıştır. Daha sonra membran döküm ve kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'da klasik soljel yöntemiyle PT membran sentezi görülmektedir.

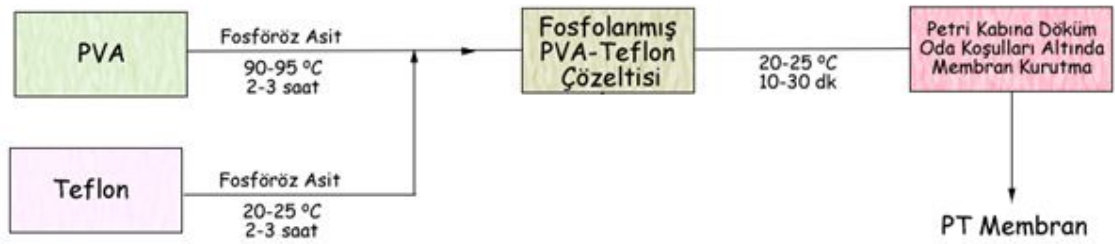


Şekil 4.10. Klasik soljel metodu ile PT membran sentezi

EK-4 (Devam)Membranların sentez basamakları

Asit içinde polimerin çözülmesi ile PT membran sentezi:

Diğer yöntemde %40 Teflon içeren Teflon çözeltisi içersine hipofosforöz asit katılıp, hipofosforöz asit içersinde çözülmüş olan PVA'ya eklenip döküm ve kurutma işlemlerinden sonra PT membran sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11'de asit içinde polimerin çözülmesi yöntemiyle PT membran sentezi görülmektedir.



Şekil 4.11. Asit içinde polimerin çözülmesi ile PT membran sentezi

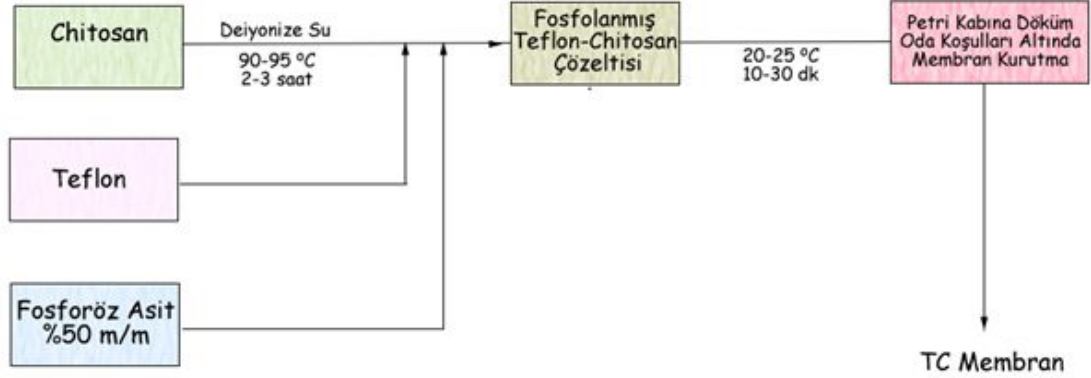
TC Membranlar

Diğer membranlarda olduğu gibi TC membran da iki farklı yöntemle sentezlenmiştir.

Klasik Sol-jel Metodu ile TC membran sentezi:

Klasik sol jel yöntemine göre Chitosan pH 1 iken çözülüp üzerine Teflon çözeltisi katılıp daha sonra %15 fosfonasyon olacak şekilde hipofosforöz asit eklenip membran dökümü ve kurutma işlemlerinden sonra TC membran sentezlenmiştir. Şekil 4.12'de klasik soljel yöntemiyle TC membran sentezi görülmektedir.

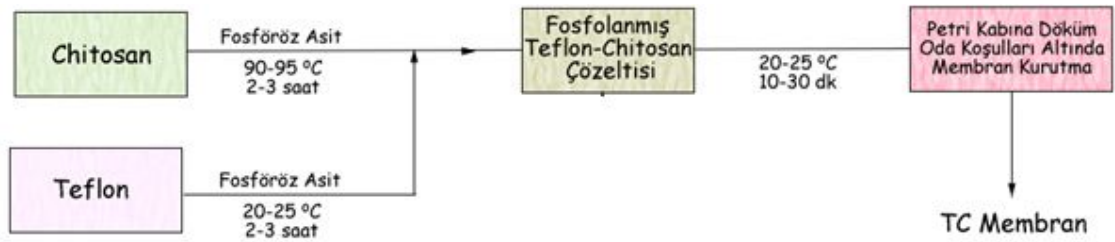
EK-4 (Devam)Membranların sentez basamakları



Şekil 4.12. Klasik soljel metodu ile TC membran sentezi

Asit içinde polimerin çözülmesi ile TC membran sentezi:

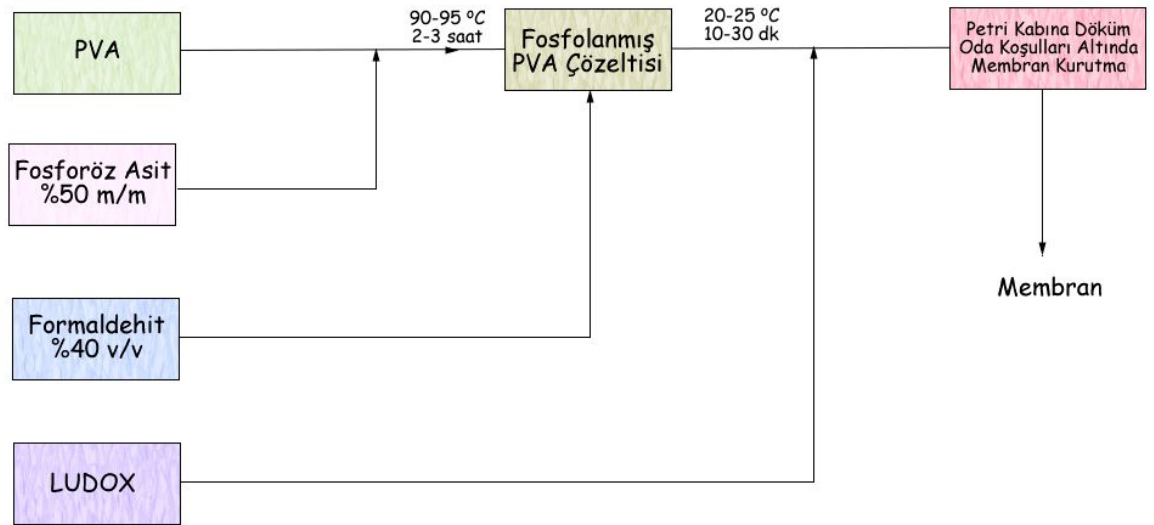
Asit içinde çözme yöntemine göre Chitosan bu kez hipofosforöz asit içerisinde çözülüp üzerine hipofosforöz asit katılmış teflon çözeltisi konularak membran sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13’de asit içinde polimerin çözülmesi yöntemiyle PC membran sentezi görülmektedir.



Şekil 4.13. Asit içinde polimerin çözülmesi ile TC membran sentezi

EK-5 LUDOX, TEOS ve TiO₂ katkılı membranların sentez basamakları

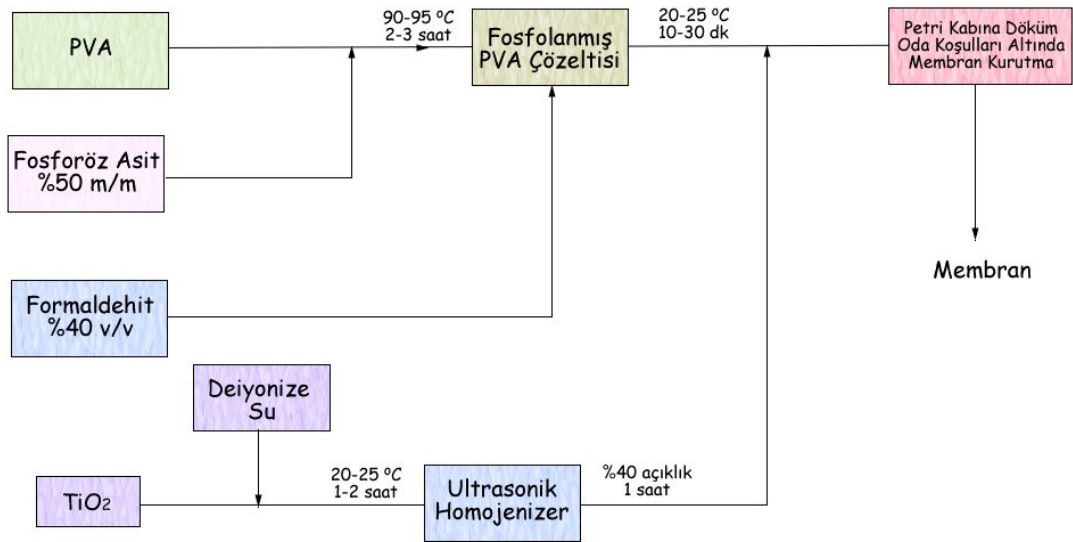
LUDOX katkılı membranların hazırlanma basamakları şekil 5.1’de görülmektedir. Membrana farklı oranlarda (%5, 10, 15 ,20 25, 30 ve 40) LUDOX katılmıştır. Ana polimer asit içersinde fosfonasyon derecesi %25 olacak şekilde çözüldükten sonra yapıya hacimce 2:1 oranında formaldehit katılmıştır. Daha sonra yapıya katkı maddesi katılmış homojenlik elde edilene kadar oda koşullarında karıştırmaya devam edilmiştir. Burada önemli olan formaldehit ve fosforöz asitin reaksiyonu sonucunda tuz oluşmadan membranın dökümünün gerçekleştirilmesidir. Bu nedenle fosfonasyon işleminden sonraki karıştırma süresi ve sıcaklığı oldukça önem taşımaktadır. Eğer istenilen noktada döküm alınamazsa fosfinat tuzları oluşup yapıda safsızlık oluşturacak ve mekanik dayanımı oldukça düşürecektir.



Şekil 5.1. LUDOX katkılı membranların sentez yöntemi

EK-5 (Devam) LUDOX, TEOS ve TiO₂ katkılı membranların sentez basamakları

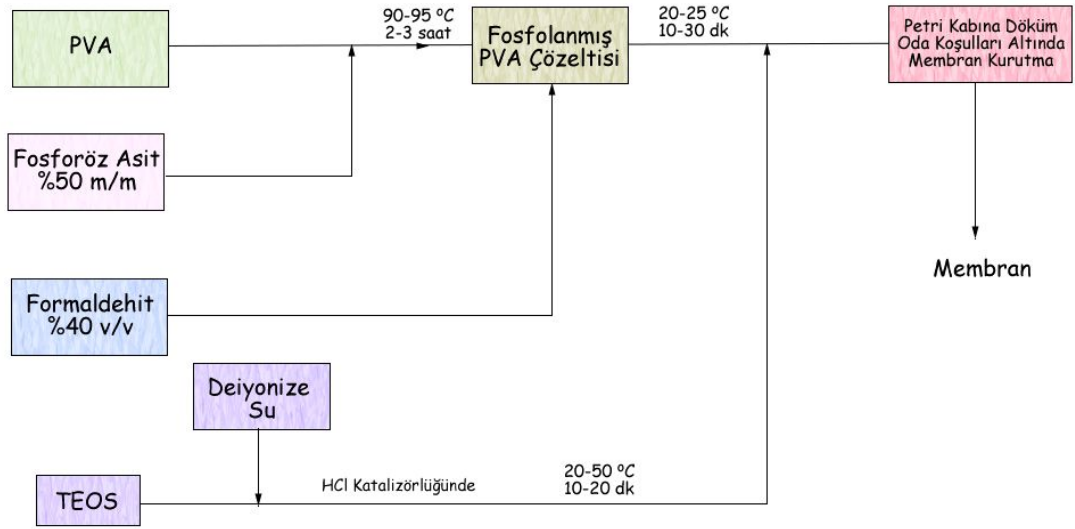
Şekil 5.2’de görüldüğü gibi titanyum dioksit katkılı membranlarda titanyum dioksit, membrana eklenmeden önce boyut küçültmek için fiziksel işlemlerden geçirilmiştir. Önce sulu çözelti haline getirilip mekanik karıştırıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti BANDELİN marka Ultrasonik Homojenizer’e konularak titanyum dioksit partikülleri ses dalgaları yardımıyla parçalanıp nano boyuta küçültülmüştür. Daha sonra LUDOX katkısında olduğu gibi çözelti membrana katılarak aynı oranlarda kompozit membranlar hazırlanmıştır.



Şekil 5.2. TiO₂ katkılı membranların sentez yöntemi

TEOS katkılı membranların sentez yöntemi Şekil 6.31’de görülmektedir. TEOS yapıya katılmadan önce hidroklorik asit katalizörlüğünde su ile reaksiyona girerek nano boyutta SiO₂ taneleri elde edilip daha sonra yapıya katılmıştır. Burada önemli olan nano boyutta SiO₂ taneleri oluşurken oluşan alkolün uçurulmasıdır. Alkol uçuktan sonra jel elde edilmektedir eğer daha uzun süreli karıştırmaya devam edilirse jel ani olarak katılaşmakta ve yapıya katılması mümkün olmamaktadır. Karıştırma süresi ve çözelti sıcaklığı oldukça önemlidir.

EK-5 (Devam) LUDOX, TEOS ve TiO_2 katkılı membranların sentez basamakları



Şekil 6.31. TEOS katkılı membranların sentez yöntemi

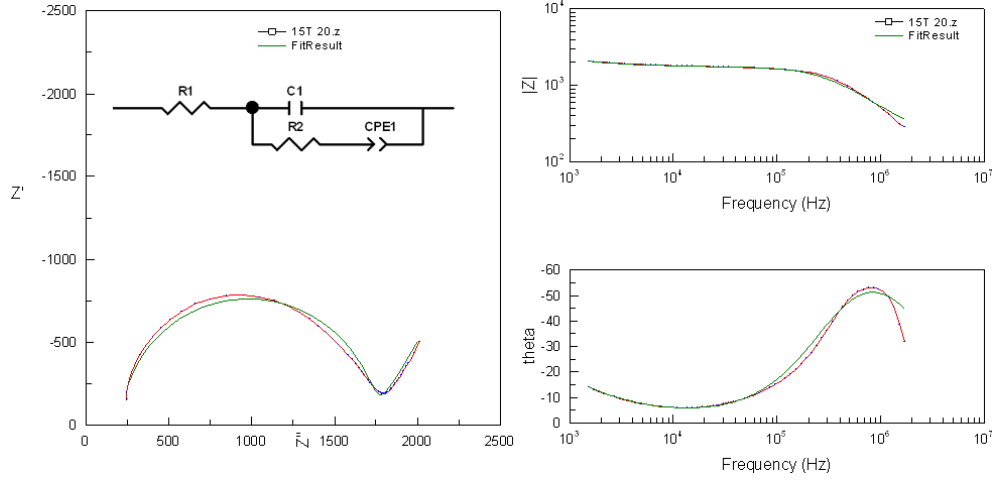
EK-6 Membran Kalınlık Değerleri

Membran kalınlık ölçümleri kalınlık değişimi, proton iletkenlik değişimi değerleri belirlenirler önemlidir. Çizelge 6.1’de kalınlık değişimi değerlerinde kullanılan membran kalınlıkları verilmiştir. Ölçümler 10 ayrı noktada gerçekleştirilip ortalamaları alınarak membran kalınlıkları belirlenmiştir.

Çizelge 6.1. Membranların kalınlık değerleri

Membran Kodu	Membran Kalınlığı (µm)	Membran Kodu	Membran Kalınlığı (µm)	Membran Kodu	Membran Kalınlığı (µm)
5T	68	5L	75	5Te	69
10T	75	10L	85	10Te	68
15T	96	15L	68	15Te	86
20T	85	20L	99	20Te	98
25T	68	25L	96	25Te	86
30T	75	30L	85	30Te	88
40T	88	40L	78	40Te	75

EK-7 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri (2 proflu teknik)

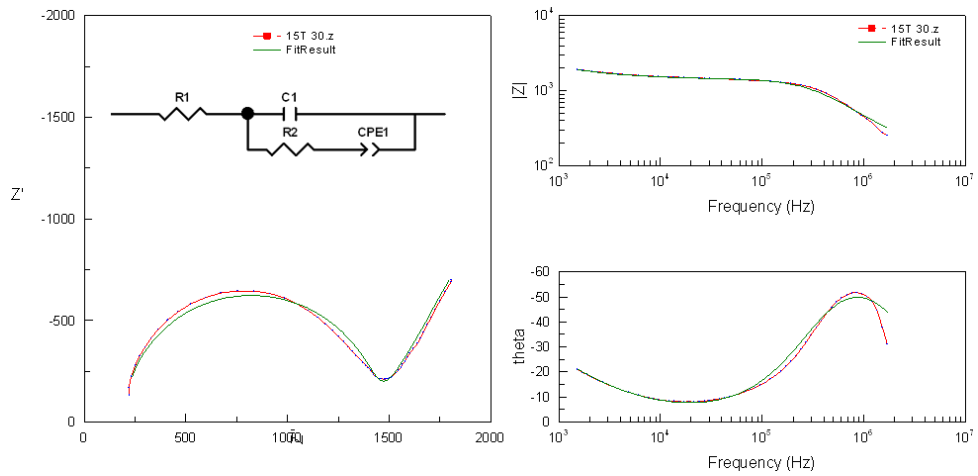


Şekil 7.1 20°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli

Çizelge 7.1. 20°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	214,5	3,5318
C1	3,4283E-10	1,7269
R2	1516	1,2411
CPE1-T	3,5627E-6	44,924
CPE1-P	0,67782	7,0472

Chi-Kare=0,0086389



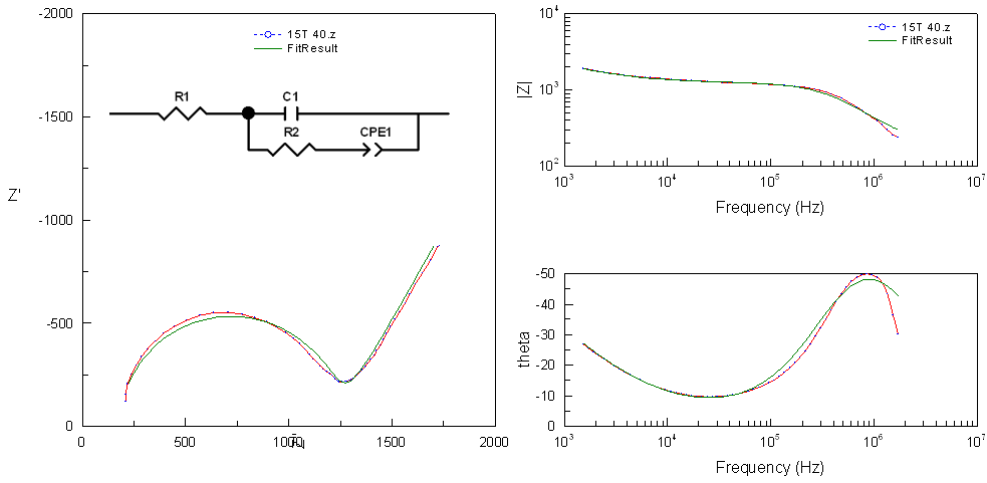
Şekil 7.2 30°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli

EK-7 (Devam) 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri (2 proflu teknik)

Çizelge 7.2. 30°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	191,7	3,5019
C1	4,0446E-10	1,8096
R2	1239	1,2493
CPE1-T	2,38E-6	28,653
CPE1-P	0,68626	4,4081

Chi-Kare=0,0073414



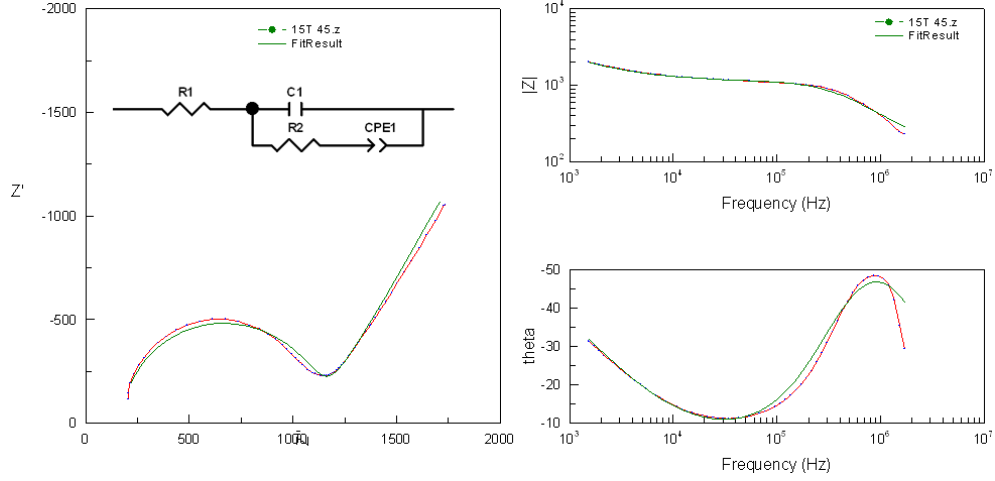
Şekil 7.3 40°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli

Çizelge 7.3. 40°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	180,9	3,541
C1	4,3744E-10	1,9544
R2	1053	1,3037
CPE1-T	2,0048E-6	21,339
CPE1-P	0,67925	3,2958

Chi-Kare=0,0066435

EK-7 (Devam) 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri (2 proflu teknik)

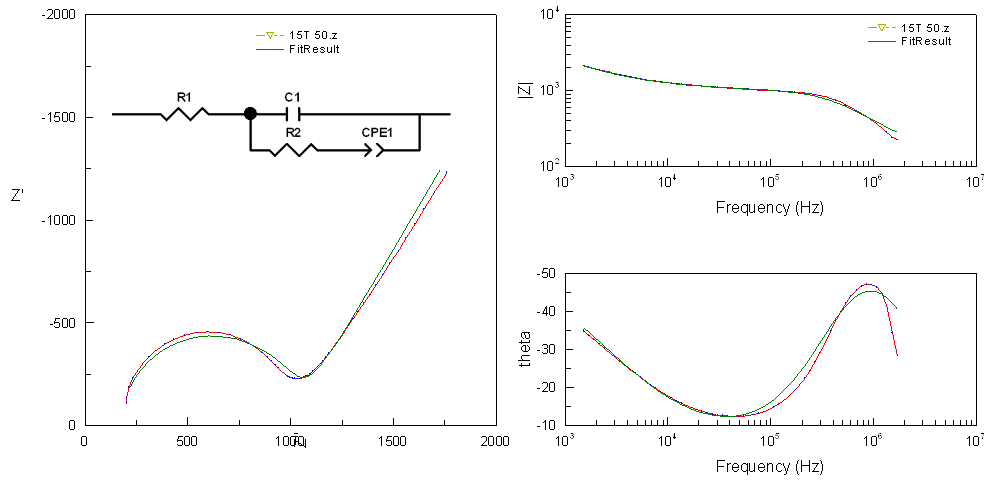


Şekil 7.3 45°C’de 15T kodlu membranin eşdeğer devre modeli

Çizelge 7.4. 45°C’de 15T kodlu membranin eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	176,9	3,5227
C1	4,6037E-10	2,0635
R2	947,4	1,3572
CPE1-T	1,7177E-6	17,344
CPE1-P	0,67386	2,6826

Chi-Kare=0,0060893



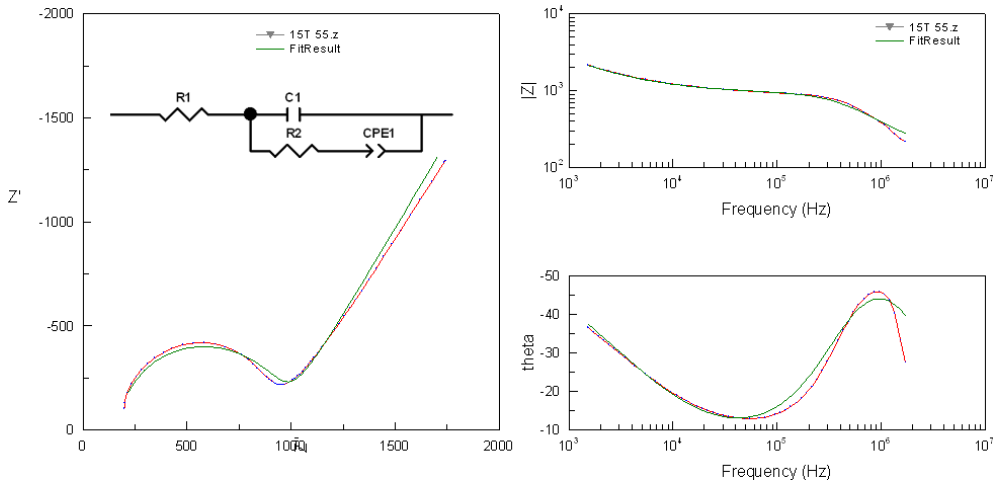
Şekil 7.4 50°C’de 15T kodlu membranin eşdeğer devre modeli

EK-7 (Devam) 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri (2 proflu teknik)

Çizelge 7.5. 50°C’de 15T kodlu membranin eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	173,9	3,6538
C1	4,7591E-10	2,275
R2	852	1,4587
CPE1-T	1,5611E-6	15,167
CPE1-P	0,66671	2,3556

Chi-Kare=0,0060074



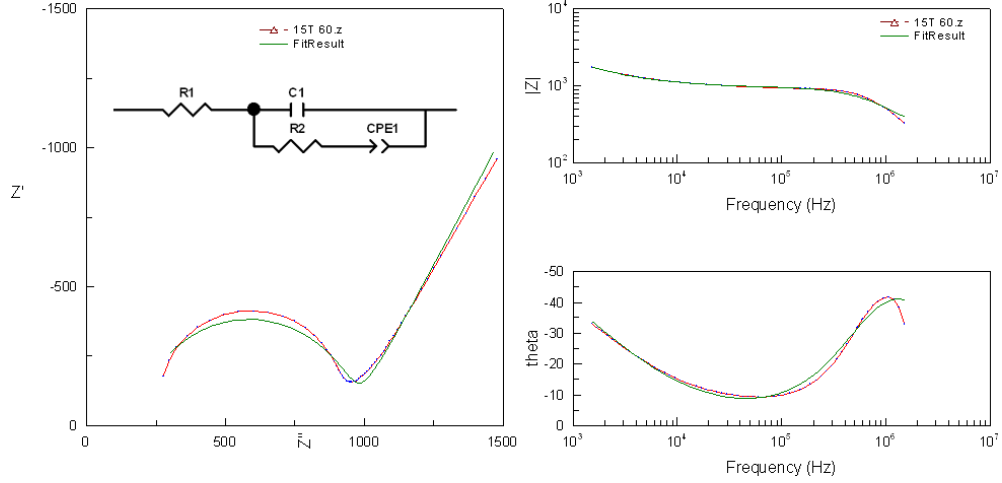
Şekil 7.5 55°C’de 15T kodlu membranin eşdeğer devre modeli

Çizelge 7.5 . 55°C’de 15T kodlu membranin eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	172,4	3,7037
C1	4,9019E-10	2,4413
R2	779,9	1,5203
CPE1-T	1,5403E-6	14,15
CPE1-P	0,66194	2,205

Chi-Kare=0,0059422

EK-7 (Devam) 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri (2 proflu teknik)

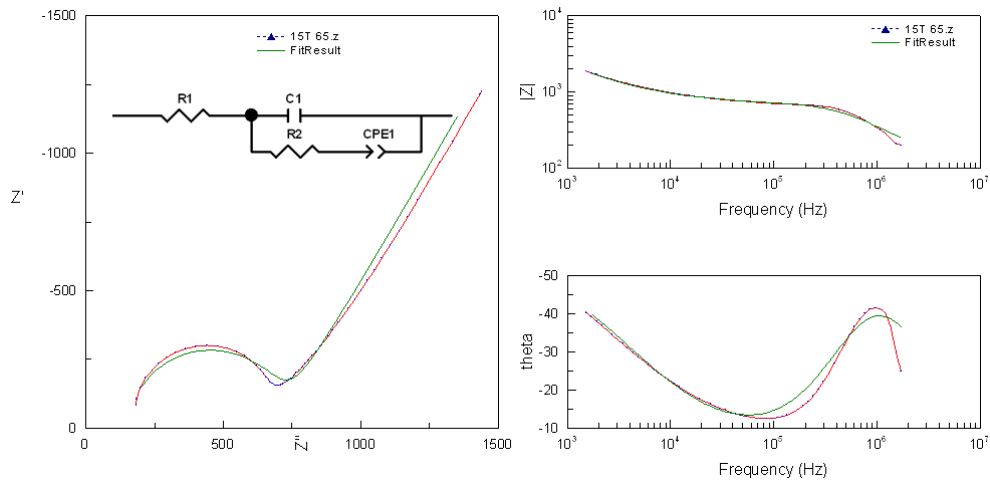


Şekil 7.6 60°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli

Çizelge 7.6. 60°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	198,4	4,13
C1	3,4585E-10	2,7263
R2	756,1	1,1559
CPE1-T	1,6246E-6	12,87
CPE1-P	0,69039	1,9188

Chi-Kare=0,003969



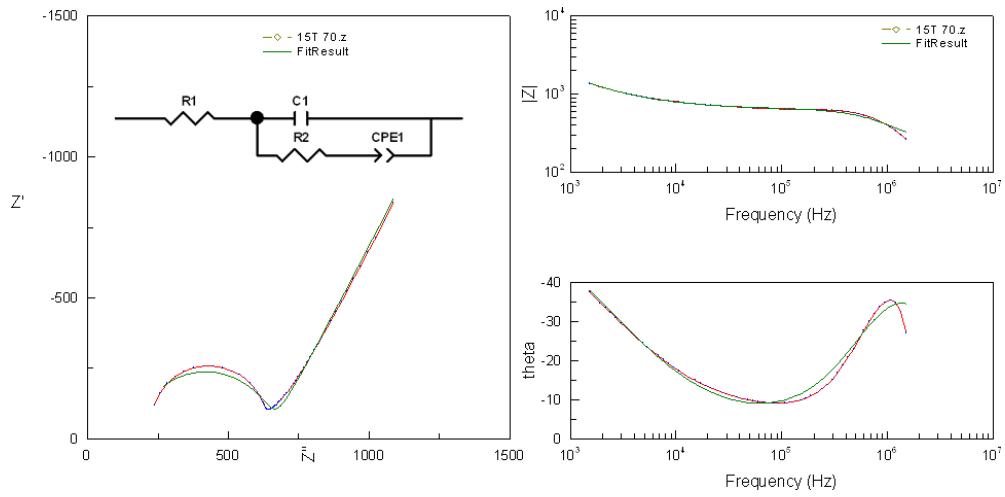
Şekil 7.7 65°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli

EK-7 (Devam) 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri (2 proflu teknik)

Çizelge 7.7. 65°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	160,1	4,1147
C1	5,6203E-10	3,305
R2	550,8	1,7756
CPE1-T	1,5879E-10	14,86
CPE1-P	0,66567	2,2496

Chi-Kare=0,0067625



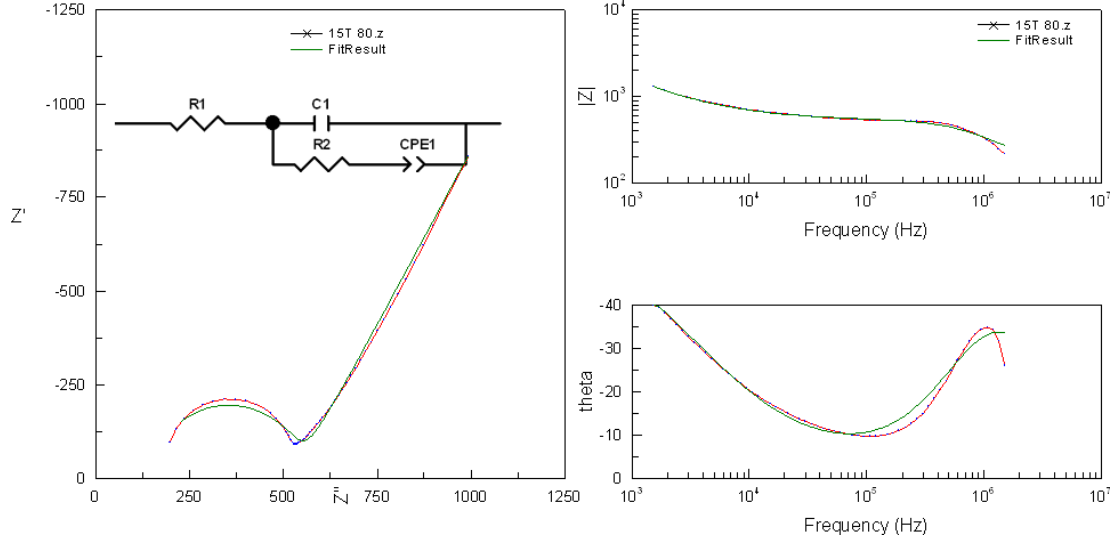
Şekil 7.8 70°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli

Çizelge 7.8. 70°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	179	3,9028
C1	4,6163E-10	3,5572
R2	470,5	1,3991
CPE1-T	1,8172E-6	10,627
CPE1-P	0,69401	1,5647

Chi-Kare=0,0036621

EK-7 (Devam) 15T kodlu membrana ait eşdeğer devre modelleri (2 proflu teknik)



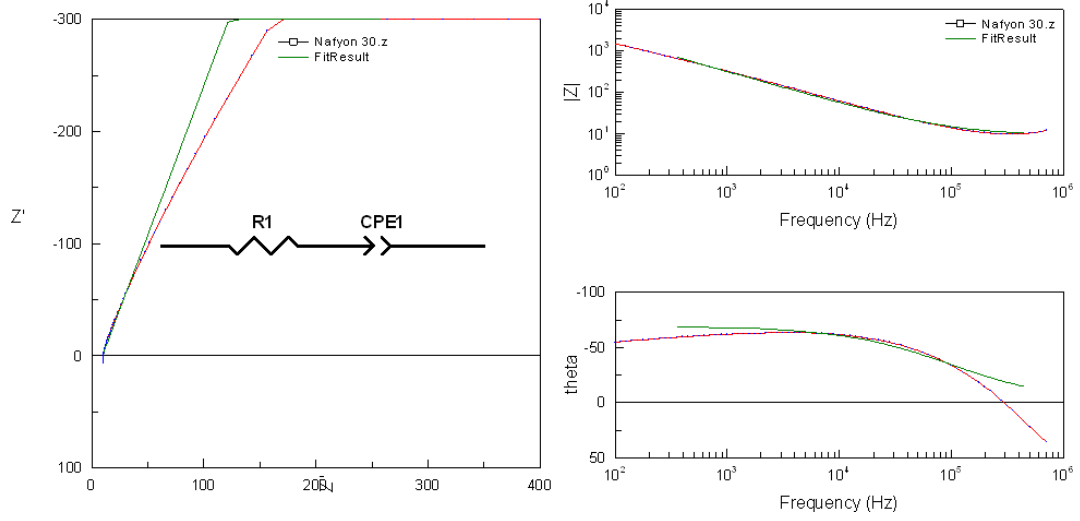
Şekil 7.9 80°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli

Çizelge 7.9. 80°C’de 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	154,5	4,0726
C1	5,6472E-10	3,9326
R2	384,4	1,5401
CPE1-T	1,9013E-6	10,207
CPE1-P	0,68719	1,5096

Chi-Kare=0,0039433

EK-8 Sentezlenen membranların eşdeğer devre model sonuçları (4 proflu teknik)



Şekil 8.1 Nafyon membranının eşdeğer devre modeli

Çizelge 8.1. Nafyon kodlu membranının eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	9,201	3,9459
CPE1-T	3,7433E-6	9,1232
CPE1-P	0,771	1,1287

Chi-Kare=0,032825

4 Noktalı teknikle ölçülen diğer membranlara ait sadece model sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.2. 5L kodlu membranının eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	55,01	0,98266
CPE1-T	4,3907E-6	4,0062
CPE1-P	0,74073	0,5855

Chi-Kare=0,0070099

EK-8 (Devam) Sentezlenen membranların eşdeğer devre model sonuçları
(4 proflu teknik)

Çizelge 8.3. 10L kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	74,97	0,82602
CPE1-T	3,4513E-6	3,5059
CPE1-P	0,74259	0,51396

Chi-Kare=0,0053284

Çizelge 8.4. 15L kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	47,22	1,0227
CPE1-T	5,2025E-6	4,2749
CPE1-P	0,74569	0,62341

Chi-Kare=0,0080793

Çizelge 8.5. 20L kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	47,72	1,0438
CPE1-T	5,1786E-6	4,2691
CPE1-P	0,74063	0,62512

Chi-Kare=0,0079938

Çizelge 8.6. 25L kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	67,67	0,87339
CPE1-T	3,766E-6	3,6668
CPE1-P	0,74134	0,53736

Chi-Kare=0,0058206

EK-8 (Devam) Sentezlenen membranların eşdeğer devre model sonuçları
(4 proflu teknik)

Çizelge 8.7. 30L kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	60,37	0,93532
CPE1-T	4,0539E-6	3,8531
CPE1-P	0,74135	0,56327

Chi-Kare=0,0064681

Çizelge 8.8. 40L kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	50,49	1,0258
CPE1-T	4,7677E-6	4,1597
CPE1-P	0,74044	0,60799

Chi-Kare=0,0075787

Çizelge 8.9. 5Te kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	40,83	1,2046
CPE1-T	4,1914E-6	4,0645
CPE1-P	0,73399	0,5846

Chi-Kare=0,0075161

Çizelge 8.10. 10Te kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	32,18	1,3833
CPE1-T	4,9117E-6	4,6713
CPE1-P	0,73876	0,66664

Chi-Kare=0,010022

EK-8 (Devam) Sentezlenen membranların eşdeğer devre model sonuçları
(4 proflu teknik)

Çizelge 8.11. 15Te kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	32,44	1,3642
CPE1-T	4,8068E-6	4,7085
CPE1-P	0,74612	0,66718

Chi-Kare=0,010348

Çizelge 8.12. 20Te kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	34,31	1,3482
CPE1-T	4,5515E-6	4,5084
CPE1-P	0,73941	0,64181

Chi-Kare=0,0093689

Çizelge 8.13. 25Te kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	36,95	1,2919
CPE1-T	4,4584E-6	4,3469
CPE1-P	0,73587	0,6226

Chi-Kare=0,0086057

Çizelge 8.14. 30Te kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	45,87	1,1226
CPE1-T	4,0459E-6	3,7838
CPE1-P	0,72749	0,54992

Chi-Kare=0,00641

EK-8 (Devam) Sentezlenen membranların eşdeğer devre model sonuçları
(4 proflu teknik)

Çizelge 8.16. 40Te kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	53,22	1,028
CPE1-T	3,8821E-6	3,5118
CPE1-P	0,72114	0,5164

Chi-Kare=0,0054106

Çizelge 8.17. 5T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	18,97	1,3047
CPE1-T	4,293E-6	3,5334
CPE1-P	0,75399	0,47843

Chi-Kare=0,0064747

Çizelge 8.18. 10T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	21,69	2,315
CPE1-T	4,1187E-6	5,9198
CPE1-P	0,7341	0,81516

Chi-Kare=0,017207

Çizelge 8.19. 15T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	17,92	1,5199
CPE1-T	5,0902E-6	3,8551
CPE1-P	0,73251	0,53381

Chi-Kare=0,0073259

EK-8 (Devam) Sentezlenen membranların eşdeğer devre model sonuçları
(4 proflu teknik)

Çizelge 8.20. 20T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	18,23	1,535
CPE1-T	4,9368E-6	3,8168
CPE1-P	0,72996	0,5291

Chi-Kare=0,0071636

Çizelge 8.21. 25T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	19,37	1,4871
CPE1-T	4,681E-6	3,6682
CPE1-P	0,7277	0,50966

Chi-Kare=0,0065762

Çizelge 8.22. 30T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

Element	Değer	%Hata
R1	24,61	2,146
CPE1-T	3,871E-6	5,6048
CPE1-P	0,73195	0,77617

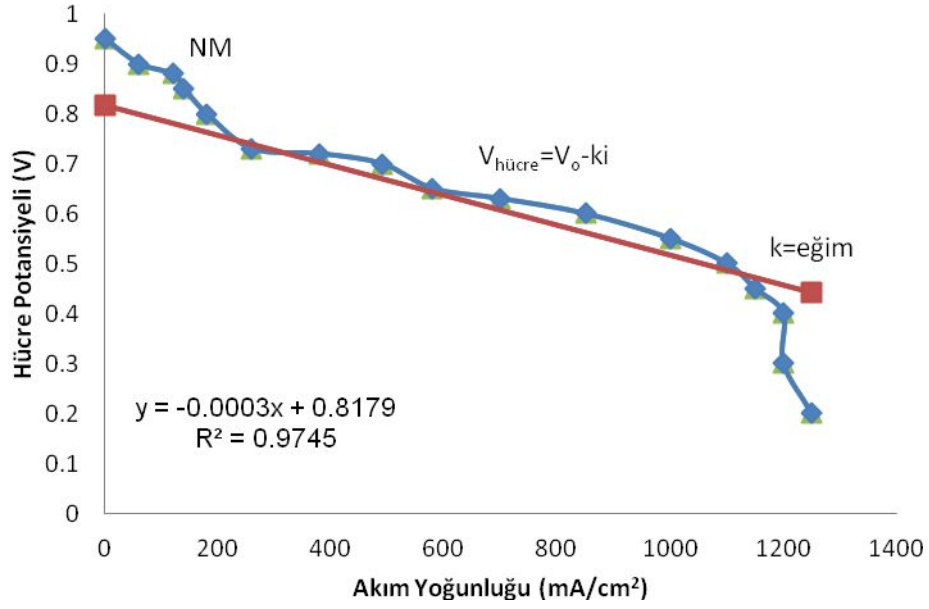
Chi-Kare=0,015174

Çizelge 8.23. 40T kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları

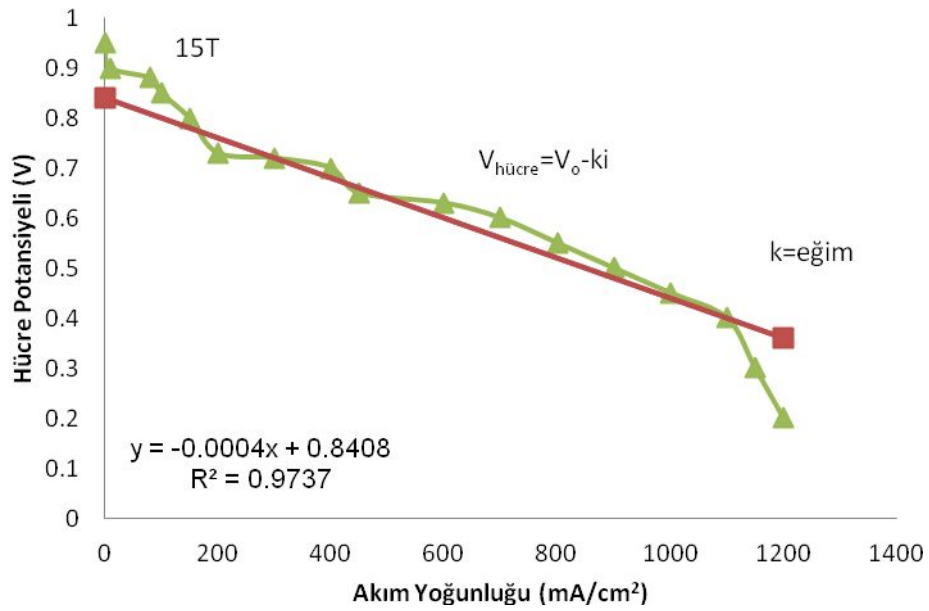
Element	Değer	%Hata
R1	27,88	1,9946
CPE1-T	3,6937E-6	5,3499
CPE1-P	0,73013	0,74576

Chi-Kare=0,013615

EK-9 Polarizasyon eğrilerinin lineerleştirilmesi

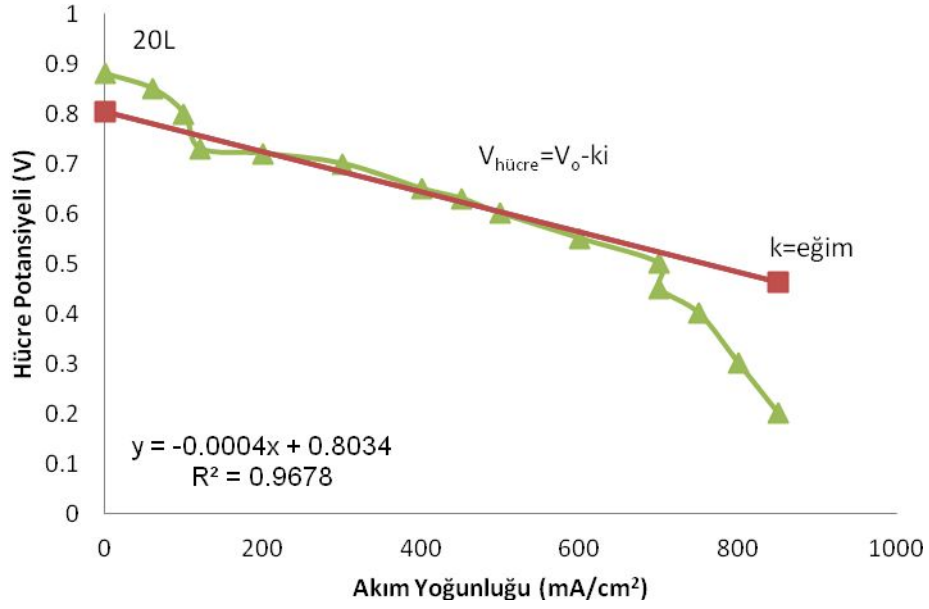


Şekil 9.1. NM membranın gerçek açık devre potansiyelinin gösterimi

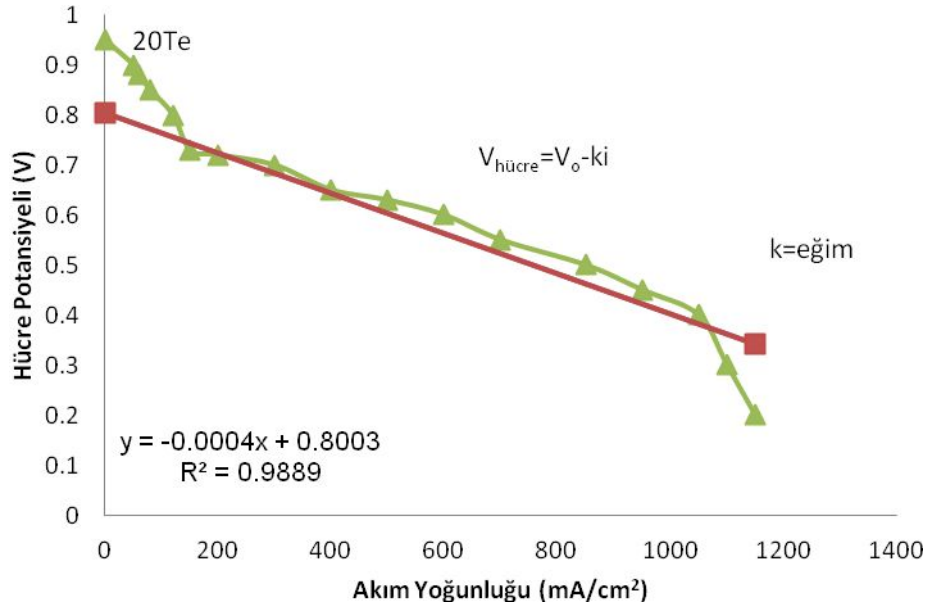


Şekil 9.2. 15T kodlu membranın gerçek açık devre potansiyelinin gösterimi

EK-9 (Devam) Polarizasyon eğrilerinin lineerleştirilmesi



Şekil 9.3. 20L kodlu membranın gerçek açık devre potansiyelinin gösterimi



Şekil 9.4. 20Te kodlu membranın gerçek açık devre potansiyelinin gösterimi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞAHİN, Alpay
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 02.06.1983 Ordu
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 582 35 16
 Faks : 0 (312) 230 84 34
 e-mail : asahin@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Bölümü	2005
Lise	Anıttepe Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Şahin, A., Ar, İ., Erşan, K. And Balbaşlı.M., “Synthesis and Characterization of Composite Membranes in Fuel Cell”, ***I. Polymeric Composites Symposium and Exposition.***, 443-451 (2006)
2. Şahin, A., Ar, İ., Erşan, K. And Balbaşlı.M., “Synthesis And Characterization of Sulfonated Polystyrene Composite Membranes Support with Amberlyst”, ***I. Polymeric Composites Symposium and Exposition.***, 621-631 (2006)

3. Şahin, A., Balbaşı, M., Erşan, K. And Ar, I., “Effect Of Additives On The Properties Of Composite Membrane Of Fuel Cells”, **Somer Symposium Series I.**, (2007)
4. Demirci, A., Şahin, A., Balbaşı, M. And Ar, I., “Synthesis and Characterization of Polystyrene Based Composite Membrane for Fuel Cells”, **Somer Symposium Series I.**, (2007)
5. Balbaşı, M., Şahin, A., Erşan, K. And Ar, I., “Pva Based Composite Membrane Synthesis For Pem Fuel Cells” **International Hydrogen Energy Congress IHEC 2007.**, (2007)
6. ŞAHİN, A., BALBAŞI, M., AR, İ., “Synthesis and Characterization of Sulphonated Polystyrene/Polyvinyl Alcohol Composite Membrane with Boric Acid and Boron Phosphate Support” , **J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.** Vol 24, No 1, 137-144, (2009).
7. Şahin, A., Aktan, H., Balbaşı, M., Ar, İ., “Synthesis And Characterization Of Phosphonated Poly(Vinyl Alcohol) Based Membrane With Silica Support” , **J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.** Vol 25, No 4, 693-699, (2010).
8. Alpay ŞAHİN, İrfan AR, Muzaffer BALBAŞI, Titanyum destekli, sülfonlanmış polivinil alkol bazlı kompozit membran sentezi ve karakterizasyonu, 26-29 Ağustos 2008, Sekizinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi İnönü Üniversitesi, Malatya
9. Alpay ŞAHİN, İrfan AR, Muzaffer BALBAŞI, Titanyum destekli, sülfonlanmış polivinil alkol bazlı kompozit membran sentezi ve karakterizasyonu, 26-29 Ağustos 2008, İnönü Üniversitesi, Sekizinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi İnönü Üniversitesi, Malatya
10. Alpay ŞAHİN, Muzaffer BALBAŞI, “Mikrokristal Katalizör Yapımı ve Karakterizasyonu”, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara
11. Alpay ŞAHİN, Muzaffer BALBAŞI, Handan AKTAN “HZSM-5 Katalizörünün Asit Sayısının Belirlenmesi”, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara

12. Alpay ŞAHİN, Muzaffer BALBAŞI, Türkan KOCABAŞ “Etanolün H-ZSM5 Üzerinde Hidrokarbonlara Dönüşümünün İncelenmesi”, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara
13. Alpay ŞAHİN, Handan AKTAN, Muzaffer BALBAŞI, İrfan AR “Polivinil Alkol/Formaldehit/Hipofosforöz Asit Kompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu”, 22-25 Haziran 2010, Gazi Üniversitesi, Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara
14. Alpay ŞAHİN, İrfan AR, “LUDOX, TEOS ve TiO_2 Katkılı Kompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu” 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul
15. Alpay ŞAHİN, Muzaffer BALBAŞI, İrfan AR, “Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Nanokompozit Membran Sentezi” 16-20 Haziran 2009, Cumhuriyet Üniversitesi, 23. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas