

165812

**YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE
POLİSİTİREN BAZLI MEMBRAN SENTEZİ**

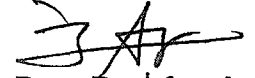
Ümmühan AKTAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

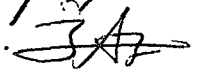
**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2005
ANKARA**

Ümmühan Aktaş tarafından hazırlanan YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE POLİSİTİREN BAZLI MEMBRAN SENTEZİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uydun olduğunu onaylarım.


Doç. Dr. İrfan Ar
Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL 
Üye: Yrd. Doç. Dr. Göksele ÖZKAN 
Üye: Doç. Dr. İrfan AR 

Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



**YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE
POLİSİTİREN BAZLI MEMBRAN SENTEZİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ümmühan Aktaş

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2005

ÖZET

Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) elektrik üretmek amacıyla kullanılır. Yakıt hücreleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir. Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde, membran indirgenme ve yükseltgenme tepkimesini ayırır. Membran, anot ile katot arasında bir gaz bariyeri oluşturarak reaksiyonun her yerde gerçekleşmesini ve hidrojenin iyon haline dönüşmesiyle oluşan protonların anottan katota doğru içinden geçmesini sağlar. Membran içinden geçemeyen elektron ise bir motor ya da elektrik taşıyıcısı yardımıyla anottan katota giderken elektrik akımını açığa çıkarır. Bu çalışmada homojen, esnek, proton iletkenliği yüksek membran elde etmek amacıyla geleneksel membranlardan (Nafion) daha ucuz ve kolay temin edilebilmesi ve yüksek sıcaklığa dayanması nedeniyle polisitirenden membranlar elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada polisitirenden sülfonasyon, kurutma ve şekillendirme metoduyla membranlar elde edilip, karakterizasyonları yapılarak özellikleri incelenmiştir. Yakıt hücreleri veriminin daha da

artırılması ve maliyetinin düşürülmesiyle gelecekte çok önemli kullanım alanına ve özellikle otomotiv sektöründe büyük bir paya sahip olacaktır.

Bilim Kodu : 948
Anahtar Kelimeler : PEMYH, Membran sentezi, polisitiren bazlı membranlar
Sayfa Adedi : 95
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. İrfan Ar



**POLYSTYRENE BASED MEMBRANE SYNTHESIS FOR
POLYMER ELECTRODE MEMBRANE FUEL CELL
(M.Sc. Thesis)**

Ümmühan Aktaş

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL SCIENCES**

July 2005

ABSTRACT

Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEM) are used to produced electricity. Fuel cells are clean, environment friendly energy conversion technologies with a high efficiency. In a polymer electrolyte membrane fuel cell, membrane separates reduction and oxidation reactions. Membrane provides the reaction to occur uniformly throughout the cell by forming a gas barrier between the anode and cathode and also serves the transportation of protons which form as a result of the decomposition of hydrogen in the anode, from anode to cathode through it. Electrones which are not pass through the membrane, flow through an external path with the aid of an electrical carrier or a motor and create the electrical current when they travel from anode to cathode. In this study, it has been tried to synthesis flexible, homogeneous membranes having high proton conductivity by using polystyrene due to its lower price, more easily availability and ability to withstand the higher temperatures than the customary (Nafion)

membranes. In this study, membranes produced from the polystyrene by sulfonation, drying and molding methods, and also their properties were investigated by making characterization analysis. It is expected that fuel cells will have a very wide application areas and will have a very big share especially in automobile industry when to increase their efficiency and decrease their cost objectives are realized.

Science Code : 948
Key words : PEMYH, Membrane synthesis, polystyrene based membranes
Page Number : 95
Adviser : Doç. Dr. İrfan Ar

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Doç. Dr. İrfan Ar' a yine literatür araştırmamda yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Edith Stabentheiner'e, laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme ve çok değerli arkadaşlarım Lütfü Gölpınar, Serkan Uğurlu' ya teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT HÜCRELERİ.....	5
2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi.....	5
2.2. Yakıt Hücreleri Teknolojisi.....	7
2.2.1. Yakıt hücresi çeşitleri.....	9
2.3. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH).....	13
2.3.1. Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin çalışma prensibi.....	17
2.4. Yakıt Hücrelerinde İdeal Verim.....	19
2.5. Yakıt Hücrelerinde Polarizasyonlar.....	21
2.5.1. Direnç polarizasyonu.....	22
2.5.2. Aktivasyon polarizasyonu.....	22
2.5.3. Konsantrasyon polarizasyonu.....	23

3. MEMBRAN.....	24
3.1. Membranların Sınıflandırılması.....	25
4. İYON DEĞİŞTİREN MEMBRANLAR.....	27
4.1. Katyon Değiştiren Membranlar.....	27
4.1.1. Su geçirgenliği.....	28
4.1.2. Mekanik özellikler.....	28
4.1.3. İletkenlik.....	28
4.1.4. Kimyasal dayanıklılık.....	29
4.2. PEMYH' inde Membran.....	29
5. MEMBRANDA İYON TAŞINIM MEKANİZMASI.....	34
5.1. Membranda Madde Transferi.....	35
5.2. Yüklü Membranlarda Taşınım.....	36
6. POLİSİTİRENİN ÖZELLİKLERİ.....	39
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
7.1. Sülfonasyon.....	42
7.2. Membranların Sentezi.....	43
7.3. Membran Karakterizasyon Çalışmaları.....	46
7.3.1. Su tutma özelliği.....	46
7.3.2. İyon değişim kapasitesi.....	46
7.3.3. İletkenlik ölçümü.....	47
7.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	47
7.3.5. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	48
8. DENEY SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRİLMESİ.....	49
9. ÖNERİLER.....	53

KAYNAKLAR.....	54
EKLER.....	56
EK-1. Membranların Akım-Gerilim Değerleri.....	57
EK-2. Membranların Akım-Gerilim Grafikleri.....	59
EK-3. Membranların Fotoğrafları.....	63
EK-4. Membranların DSC Grafikleri.....	64
EK-5. Membranların TGA Grafikleri.....	68
EK-6. Membranların SEM Fotoğrafları.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	76



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yakıt Hücresi çeşitleri ve özellikleri.....	12
Çizelge 8.1. Membranların su tutma özellikleri.....	50
Çizelge 8.2. Membranların iyon değişim kapasiteleri.....	50
Çizelge 8.3. Membranların iletkenlik ölçüm deneylerinin sonuçları.....	51
Çizelge 8.4. Membranların özelliklerinin karşılaştırılması.....	51



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yakıt hücresi şeması.....	9
Şekil 2.2. Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin yapısı.....	13
Şekil 2.3. Şekil 2.3.Nafion' un kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.4. Yakıt hücrelerinde ideal ve gerçek voltage- akım grafiği.....	21
Şekil 2.5. Tafel eğrisi.....	22
Şekil 3.1. Tipik membran modeli.....	24
Şekil 3.2. Membranların sınıflandırılması.....	25
Şekil 5.1. Katyon ve anyon değiştirici membranların şekli.....	34
Şekil 5.2. İyon değiştirici membranın iyon transferi.....	34
Şekil 6.1. Polistirenin kimyasal yapısı.....	39
Şekil 7.1. Membrana şekil vermek için kullanılan kalıp sisteminin şekli.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
A	Tafel sabiti
A_{elek}	Bir elektrotun alanı, mm ²
A_k	İyon değişim kapasitesi meq/g
b	Tafel eğimi
d	Elektrot çapı, mm
E	Potansiyel, V
E°	Standart şartlarda potansiyel, V
F	Faraday sabiti (96487coulomb/mol elektron)
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi , kJ/mol
ΔG°	Standart şartlarda Gibbs serbest enerji değişimi , kJ/mol
h_{elek}	Elektrot kalınlığı, mm
i	Akım
i₀	Ulaşılabilecek maksimum akım yoğunluğu
I_L	Limit akım
H	Entalpi değişimi, kJ/mol
ΔH°	Standart şartlarda entalpi değişimi, kJ/mol
n	Elektron sayısı
M_{NaOH}	Sodyum hidroksitin molaritesi
M_{HCl}	Hidroklorik asitin molaritesi
R_D	Toplam hücre direnci, Ω
R	Evrensel gaz sabiti
ΔS	Entropi, J/mol.K
ΔS°	Standart şartlarda entropi, J/mol.K
T	Mutlak sıcaklık, K
V_{NaOH}	Sodyum hidroksit hacmi, mL
V_{NaOH}	Hidroklorik asit hacmi, mL
V_{elek}	Bir elektrot hacmi, mL

W	Membran ağırlığı, g
W_{el}	Elektrik işi, kJ
A	Elektron transfer sabiti
η	Yakıt hücresi verimi
σ_{akt}	Aktivasyon polarizasyon
σ_{ohm}	Direnç polarizasyon
σ_{kon}	Derişim polarizasyon
π	Pi sayısı: 3.1416

Kısaltmalar

AYH	Alkali Yakıt Hücresi
EKYH	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
FAYH	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
MEY	Membran-Elektrot Yapısı (Membrane-Electrode Assembly)
PEMYH	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PSSA	Polisitiren Sülfonik Asit
PC	Polikarbonat
PS	Polisitiren
NASA	National Aeronautics and Space Administration

1. GİRİŞ

Enerji, insanoğlunun temel girdilerinin karşılanmasında, ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasında en önemli gereksinimlerden biridir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta buna karşın fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık % 4-5 oranında artmaktadır (1). En iyimser tahminler bile, en geç 2030 - 2050 yılları arasında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceğini ve ihtiyacı karşılayamayacağını göstermektedir. En son istatistiksel değerlendirmelere göre; dünya enerji ihtiyacının % 38.5' ini karşılayan petrolün 41, % 23.7' sini karşılayan doğal gazın 62, % 22.47' sini karşılayan kömürün ise 230 yıl kadar rezerv kullanım süresi bulunmaktadır (2).

Fosil yakıt rezervlerinin kısıtlı olması, yakıt fiyat artışları, nüfus artışı, endüstrileşme, ulusal kaynakların değerlendirilmesi zorunluluğu, 21. yüzyılın sosyo-ekonomik yapılanması, mevcut yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (küresel ısınma, iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları, sağlık problemleri gibi) özellikle gelişmiş ülkeleri yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları bulmaya ve temiz enerji teknolojilerini geliştirmeye yöneltmiştir. Dünya genelinde, enerji kaynaklarının en uygun şekilde kullanımı ve yeni enerji teknolojilerinin gerekliliği açıkça ortaya konmuştur.

Günümüzde enerji, büyük oranda fosil yakıtların yakılması ile elde edilmektedir. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını da son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmıştır (2). Bu durum ise, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyonlarca dolar zarara yol açan sel, fırtına gibi doğal felaketlerin gözle görülür şekilde artmasına neden olmuştur. Önlem alınmaması durumunda yakın gelecekte deniz kenarındaki birçok şehir sular altında kalacak ve birçok hayvan, bitki soyu tükenecektir. Havadaki kurşunun neden olduğu zihinsel özürlü çocuk sayısı her geçen gün artmakta hava

kirliliğinin tehdidi altındaki büyük şehirlerde yüzlerce insan hava kirliliği nedeniyle dolaylı olarak hayatını kaybetmektedir. Asit yağmurları yüzünden birçok doğal ekosistemler tamamen ölmüş, doğadaki gıda ve madde zinciri ile ağır metaller insan vücuduna aldıkları besinler ile birlikte girmeye başlamıştır (3).

Fosil yakıtların hızla tükenmesi ve dünyanın geleceğini tehdit etmesi nedeniyle yapılan yeni enerji kaynağı arayışlarının sonucunda, bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen (doğada en bol bulunan elementlerden biri olması, yanma ürünlerinin çevreyi kirletmemesi ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle), bilim adamlarınca 21. yüzyılın enerji kaynağı olmaya en kuvvetli aday olarak gösterilmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları içinde hidrojenin önemi her geçen gün hızla artmaktadır. Hidrojen, dünyada fazla miktarda bulunmasına rağmen, serbest halde bulunmamaktadır. Kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan, sudan elde edilebilir. Gaz haldeki hidrojen renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Hafif olan kütlesi nedeniyle çok yüksek yayılma özelliğine sahiptir. Gaz haldeki hidrojen aynı hacimdeki havadan 15 kat daha hafiftir. Hidrojen, alevli yanma, doğrudan buhar üretimi, katalitik yanma, kimyasal dönüştürme, elektrokimyasal dönüştürme uygulamalarında yakıt olarak kullanılabilirken, fosil yakıtlar sadece alevli yanma uygulamalarında kullanılabilirler. Böylelikle hidrojenin fosil yakıtlara göre oldukça fazla alanda kullanılabileceği ortaya çıkmaktadır. Günümüzde, hidrojen, sıvı veya yüksek basınç altında gaz halde depolanmaktadır.

Hidrojenin yakıt özelliklerine bakıldığında motorlarda yakıt olarak kullanılması durumunda petrol kökenli motor yakıtlarına oranla bir çok avantaja sahip olduğu görülmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının, yanma ürünü olarak su buharı açığa çıkarması nedeniyle, çevreye hiçbir zararı yoktur. Yüksek alev hızı ve tutuşma yeteneği, düşük ateşleme enerjisi gerektirmesi, geniş tutuşturma ve yanma sınırları, yüksek ısı değeri ve ısı

verimi, kirletici egsoz gazı emisyonlarının azlığı hidrojeni çekici kılmaktadır (1).

Yakıt Hücreleri, hidrojen enerjisinden, bir yakma çevrimi olmaksızın elektrik enerjisi elde etmeye yarayan teknolojidir. Temiz, çevre dostu ve yüksek verime sahip olan yakıt hücreleri, uygun fiyat uygulamalarıyla gelecekte enerji ihtiyacını karşılamada ilk sırayı alacaktır. Yakıt hücreleri, sisteme dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan yükseltgenin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanlarıdır. Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal madde kullanılarak elektrik enerjisi elde edilir. Hidrojen (H_2) ve Oksijen (O_2) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri % 80' lere ulaşabilen yakıt hücreleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makineler olarak da bilinir. Hareketli parçası olmayan yakıt pilleri kullanımı, taşıt gürültü kirliliğini de önemli ölçüde azaltmaktadır. Bir diğer avantaj ise, yakıt olarak hidrojen kullanıldığında araçlarda emisyon olarak sadece su oluşmasıdır.

Sınırsız kaynağa sahip olan ve havayı kirletmesi açısından içten yanmalı motorlarda kullanılan diğer alternatif yakıtlara göre pek çok avantaja sahip olan hidrojenin, içten yanmalı motorlarda kullanımı çalışmalarına 1900' lü yılların başında başlanmıştır ve günümüzde de bu çalışmalar çok yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Günümüzde yakıt hücrelerinin veriminin daha da artırılması ve maliyetinin düşürülmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Verimi artırıcı önlemler maliyeti artırmaktadır. Sonuç olarak, yakıt pilleri gerek taşıt gerek güç istasyonları uygulamalarında gelecekte çok önemli kullanım alanına ve sektörde büyük bir paya sahip olacaktır. Dünyada önde gelen otomotiv şirketleri ve devletler, yakıt pillerinin geliştirilmesi ve araştırılması için çok yüksek miktarlarda para ve zaman harcamaktadır (2).

Kullanılan membranın tipine göre adlandırılan Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH) diğer adıyla Proton Değiştiren Membran Yakıt Hücreleri, çalışma koşulları, uygulanabilirliği, yüksek verimi, maliyeti gibi özellikleriyle en çok araştırılan yakıt hücresi çeşididir. Bu nedenle Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri için daha ucuz membran sentezlenerek, bu membranların özellikleri incelenmiştir.

Bu amaçla ticari olarak elde edilebilen polisitirenin seçiciliğini artırmak amacıyla sülfonasyon işlemi uygulanarak alternatif membranlar elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen bazı membranlara mekanik dayanıklılığı ve esnekliği artırmak amacıyla polivinilalkol (PVA) ve sıvı teflon çözeltisi katılarak ve farklı kurutma teknikleri uygulanarak farklı membranlar elde edilmiştir. Bu membranların su tutma özelliği, iyon değiştirme kapasitesi ve direnç ölçümleri yapılarak iletkenlik özellikleri incelenmiştir.

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir. Yakıt hücresi, yakma çevrimi olmaksızın hidrojenin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir sistemdir. Hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon sonucunda elektrik ve atık olarak da su ve ısı elde edilir.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMFC) yığınları hafif, kolay taşınabilen ve güç jenerasyonunu karşılayabilen güvenli cihazlardır. PEMFC ürünleri ev ve büro kullanımı için elektrik ve ısınmada yüksek enerji özelliğiyle idealdir. Her geçen gün yaşam standartımızın ve insan nüfusunun artması enerjiye olan ihtiyacımızı artırır.

2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

1802 yılında Humphrey Davy hidrojen ve oksijen kullanabilen galvonik hücreleri inceledi. Buradan yakıt hücreleri fikri, ilk olarak 1839 yılında, suyun elektrolizi konusunda çalışmalar yapan William Groove tarafından ortaya atılmıştır. Groove, elektrik üretmek amacıyla, hidrojeni oksijen ile reaksiyon sokarak, elektroliz prosesinin tersine çevrilebileceğini göstermiştir (4). Groove, PEMFC'lerinin gelişiminde elektrolit, elektrokatalizör ve reaktif gaz arasındaki temas yüzeyinin çok önemli olduğunu gözlemlemiştir.

Proton değiştiren membran yakıt hücreleri (PEMFC) yaklaşık 200 yıl sonra değişik uygulamalar için elektrik enerjisinin üretiminde hem endüstriyel hem de akademik çalışmalarda pratik ve çevresel uygunluk özellikleriyle kendini kanıtlamıştır.

1889 yılında Ludwig Mond ve Charles Langer temas yüzeyini artırmak için 3 boyutlu gözenekli elektrot geliştirmiştir. Bu çalışmalarda aynı zamanda kömürün buharlaşmasıyla elde edilen H_2 ve havadaki O_2 kullanılarak elektrik

üretilmiştir. Bundan başka onlar yakıt hücrelerinde stack (yığın) lerin içine reaktant gazın gönderilmesiyle stack hücrelerinde yüksek verim elde edilebileceğini kanıtlamışlardır (5).

İlk başarılı yakıt hücresi 1932' de Francis Bacon'un çalışmaları sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Bacon, yakıtlardan hidrojen elde etmek yerine elektrolizle hidrojen elde edilebileceğini ve yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklıkta kullanımında performans düşmesinden kaçınmak için malzemelerin dikkatli seçilmesi gerektiğini iddia etmiştir. Bacon, Mond ve Langer tarafından gerçekleştirilen bir hidrojen-oksijen hücresi pahalı bir platin katalizör, az korozif olan bir alkali elektrolit ve pahalı olmayan nikel elektrot kullanılarak oluşturulmuştur (5).

1959 yılında Williard Grubb, General Elektrik (GE) çalışmalarının sonucunda ilk kez elektrolit (katı elektrolit) olarak iyon değiştirici reçinelerin kullanılmasıyla patent alınmıştır (5).

Başlangıçta kimyacılar polimer elektrolit membran (PEM) için yüksek çapraz bağlı polisitiren bazlı iyonomer inert polimer karışımı olan çapraz bağlı sülfonlanmış heterojen divinilbenzen polisitiren ve sülfonlanmış fenol-formaldehiti seçtiler. Bu maddeler yakıt hücrelerinde PEM olarak kullanıldığında mekanik küçülme ve kimyasal eğilimliydi. Küçültmeyi azaltmak için elektrot maddelere antioksidanlar ve teflon maddesi katıldı. En önemli gelişme sülfonlanmış poli (α , β , β – triflorostiren) bazlı PEM'lerle sağlanmıştır. Bu membranın mekanik dayanıklılığı düşüktü. En sonunda 1960' ların ortasında GE ve DuPont` un katılmasıyla bugün halen tercih edilen perflorosülfonik asit proton değiştirici Nafion membranı geliştirilmiştir (6).

1950' lerin sonlarında Amerikan Ulusal Uzay Dairesi, NASA, insanlı uzay araştırmaları için panellerle güç sağlamak üzere araştırmalar başlatmıştır. Nükleer reaktörlerin riskli olması, pilerin ve akülerin çok ağır ve kısa ömürlü

olmaları ve güneş enerjisinin hantal olması nedeniyle NASA tarafından enerji kaynağı olarak yakıt hücrelerine önem verilmiştir. 1980' den sonra perflorosülfonik asitlerin pahalı olduğu düşünülerek, güç yoğunluğu fazla ve maliyeti düşük, mekanik dayanıklılığı ve iletkenliği yüksek yeni, ucuz PEM arayışları içine girildi (6).

Dow Chemical' in perflorosülfonik membranlar üzerinde çalışmasıyla, Dow membranı elde edildi. Standart Nafion117' le karşılaştırıldığında daha fazla sülfonik asit derişimine, verilen sıcaklıkta daha fazla su içeriğine sahip olduğu görülmüştür.

1992 yılında Ballard, proton değıştiren membran yakıt hücreli (PEMFC) motor yaparak, bu motorların dizel motorla aynı performans sergilediğini gözlemlemiştir. Daha sonra Ballard tarafından 200kW güç üreten yüksek yoğunluklu ticari stack PEMFC bazlı otobüs üretildi. Böylelikle yakıt hücreleri başarısını kanıtlayarak, ulaşım, havalandırma, ışıklandırma alanlarında kullanılmaya başlanmıştır (5).

Ford Motor ve William C. Ford, yakıt hücrelerinin geleceği konusunda ise; milenyumun ilk çeyreğinin sonunda hidrojen güçlü PEMFC ile çalışan otomotiv üretileceğini söylemektedirler. Mikro yakıt hücresinin maliyetinin düşmesi taşınabilir olması ve her yerde çalışabilmeleri yakın süreçte proton değıştiren membranların üretimi ve kullanımında artışa neden olacaktır .

2.2. Yakıt Hücreleri Teknolojisi

Yakıt hücrelerinde, hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu elektrik elde edilir. Yakıt olarak metanol, etanol, doğalgaz, LPG ya da hidrojen kullanılabilir. Ama hidrojen tüm yakıtlar arasında enerji verimi en yüksek olanıdır (4). Ayrıca hidrojen yan ürün olarak yalnızca su buharı çıkartır. Diğer yakıtlarda ise yanma sonucunda az da olsa zehirli ya da sera etkisine yol açan gazlar çıkmaktadır. Hidrojen, doğal gaz, metanol,

kömür gibi çeşitli yakıtlardan veya doğrudan tüpten de elde edilebilir. Oksijen kaynağı olarak da genelde hava kullanılmaktadır.

Yakıt hücreleri, yanma olmaksızın ve herhangi bir ara eleman kullanmaksızın, yakıtın kimyasal enerjisini elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç elemanlarıdır. Hareketli parçaları ve içten yanmalı motorla çalışan taşıtlarda olduğu gibi bir yanma evresi de yoktur. Bu nedenle temiz bir çevre ve insan sağlığı açısından eşsiz bir teknolojidir.

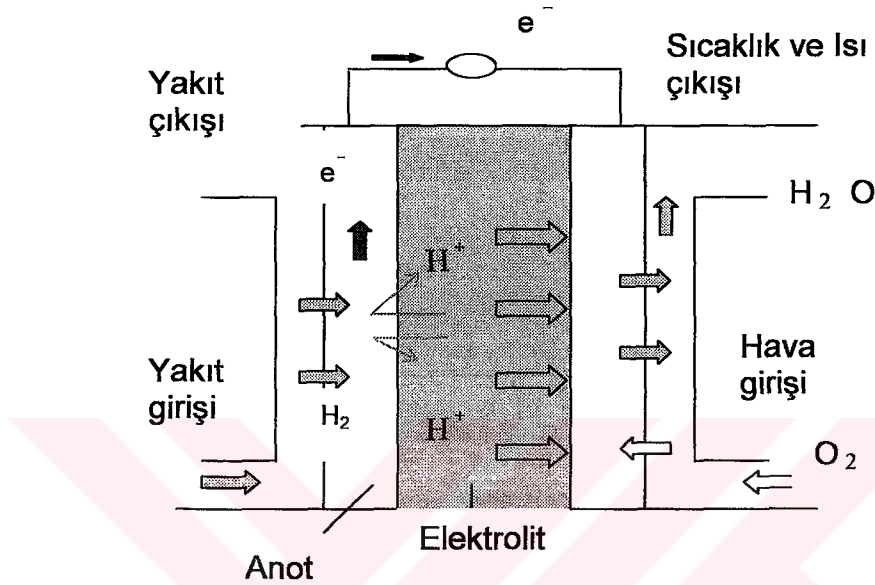
Hidrojen, havanın oksijeni ile yanarak aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi suyu oluşturur. Ekzotermik olan bu reaksiyon sonucu, suyun yanında ısı da açığa çıkar.



Yakıt hücresi, indirgenme reaksiyonunun olduğu anot (pozitif elektrot), yükseltgenme reaksiyonunun olduğu katot (negatif elektrot) ve bunları birbirinden ayıran bir elektrolitten oluşmuştur. Oksijenin, katot yüzeyi üzerinden geçişi sırasında, hidrojen zengin gaz da anot yüzeyinden geçer ve aşağıda sıralanan işlemler gerçekleşir (7).

- Anotta, hidrojen molekülleri elektron verir ve hidrojen iyonları (H^+) formuna dönüşür.
- Elektronlar bir dış devre ile katota doğru hareket ederken elektrik enerjisi açığa çıkar (Bkz. Şekil 2.1).
- Hidrojen iyonları, yakıt hücresinin tipine göre farklılık gösteren elektrolitten geçerek katota ulaşır.

- Katoda geçen hidrojen burada oksijen ve dış devreden gelen elektronlarla birleşerek suyu oluşturur.



Şekil 2.1. Yakıt hücresi şeması

Yakıt hücrelerinin paralel ya da seri bağlanarak yığın haline getirilmesiyle daha fazla gerilim elde edilebilir.

2.2.1. Yakıt hücresi çeşitleri

Yakıt hücresi, bünyesinde kullanılan elektrolitin cinsine ve çalışma sıcaklıklarına göre çeşitli isimler alır. Yakıt hücrelerinin her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık gösterir. Başlıca beş çeşit yakıt hücresi bulunmaktadır. Yakıt hücresi çeşitleri aşağıda özetlenmiştir. Ayrıca yakıt hücresi ve temel özellikleri Çizelge 2.1' de ayrıntılı olarak görülmektedir.

- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)

Elektrolit olarak % 100 derişik fosforik asit kullanılan 150-200 °C arası sıcaklıkta ve 1-10 bar basınç aralığında çalışan bir hücre tipidir. Katalizör olarak anot ve katotta platin (Pt) veya paladyum (Pd) kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta çalışması nedeniyle, atık ısılarının kullanımı sınırlıdır. Güç üretim verimi % 37-42`dir (7).

- Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

Elektrolit olarak, derişimi % 85 civarında olan potasyum hidroksit (KOH) kullanılır ve bu derişimde yaklaşık çalışma sıcaklığı 80 °C olduğundan atık ısı kullanımı mümkün değildir. Katalizör olarak nikel (Ni), gümüş (Ag) veya metal oksitler gibi metaller kullanılır. Güç üretim verimlilikleri % 42-73 arasındadır. NASA 1960`lı yıllarda uzay gemilerinde elektrik akımını üretmek için bu yakıt hücrelerini kullanmıştır (4).

- Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

Elektrolit olarak katı, gözeneksiz metal oksitler, genellikle Y_2O_3 ile desteklenmiş ZrO_3 kullanılır. Bu hücreler ısıya karşı çok dayanıklı olup, çalışma sıcaklığı 650-1000 °C arasındadır. Bu yüzden atık ısı verimli şekilde kullanılabilir. Katalizör olarak anotta Co- ZrO_3 veya Ni- ZrO_3 , katotta ise Sr desteklenmiş $LaMnO_3$ kullanılır. Güç üretim verimlilikleri % 45-60 arasındadır. Ağırlıkları açısından endüstriyel enerji üretiminde kullanılmaları çok daha uygundur (7).

- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

Elektrolit olarak, alkali karbonatları veya sodyum (Na) ve potasyum (K) kombinasyonunun $LiAlO_2$ biçimindeki seramikleri kullanılır. Çalışma sıcaklığı 600-700 °C civarındadır. Fakat karbonat tuzları 680 °C gibi yüksek derecedeki ısıda sıvı haline geçerler. Katalizör olarak anotta nikel

(Ni) ve katotta ise nikel oksitler kullanılmaktadır. Deniz araçlarında kullanılan dizel makinelerde bu üreteçten yararlanılır (7).

- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)

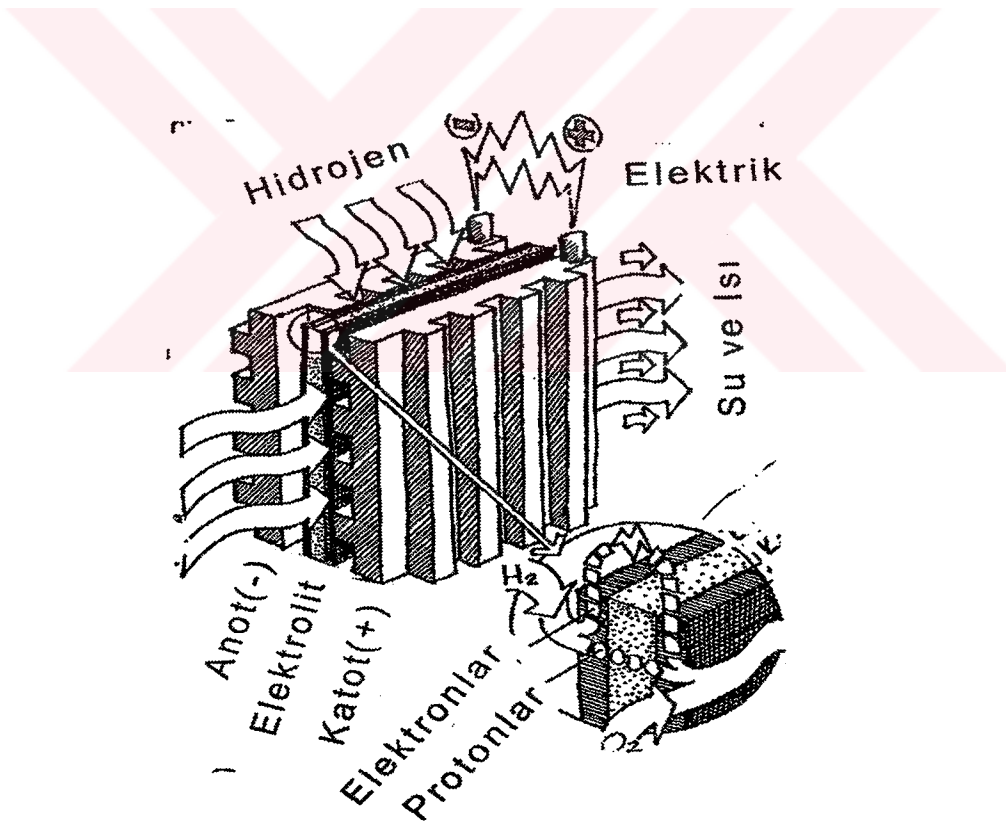
Çok ince olmaları (bu nedenle “membran” da denilmektedir) ve hidrojen iyonlarının proton etkisi göstermeleri nedeniyle proton değişim yakıt hücreleri (PDYH) de denilir. Elektrolit olarak yapısında flor bulunduran sülfonik asit polimerleri gibi iyon değiştirebilen membranlar bulunmaktadır. Çalışma sıcaklıkları 50-80 °C arasındadır. Katalizör olarak anot ve katotta platin (Pt), paladyum (Pd) gibi metaller kullanılmaktadır. Güç verimliliği % 60` lara ulaşmıştır. Dizel makinelerle otobüs ve arabaları çalıştırmada en iyi üreteçler olarak bilinirler (4).

Çizelge 2.1 Yakıt Hücresi çeşitleri ve özellikleri

Yakıt Hücresi	Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Alkali Yakıt Hücresi	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Katı Oksit Yakıt Hücresi	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
Elektrolit	Fosforik asit	Potasyum Hidroksit	Karbonat	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	lyon değiştirici polimer membran
Çalışma Sıcaklığı (°C)	200	100-250	600-700	650-1000	50-80
Yük Taşıyıcı	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	O^{2-}	H^+
Hücre Materyali	Karbon	Karbon	Seramik vb	Nikel, Paslanmaz çelik vb	Karbon
Katalizör	Platin	Nikel, Gümüş	Nikel	Perovskites	Platin
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	35-105	30-40	15-20	350-1500
Güç Üretim Verimi	%37-42	% 60-70	% 45-60	% 60	% 42-73

2.3. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)

Proton Değiştiren Membran Yakıt Hücresi, platin emdirilmiş gözenekli iki elektrot (anot ve katot) ve ortasında preslenmiş bir membrandan (MEY veya MEA) oluşmaktadır (Bkz. Şekil 2.2). Membran hidrojen yakıtıyla oksidant havayı ayırır. Su geçirmemesi için elektrotların arka tarafı Teflon gibi hidrofobik maddeyle kaplanmıştır. Yakıt hücresinin, her iki yanında elektrotlar ve her iki elektrotun ardındaki gaz difüzyon kanalcıklarının ardında da hem yakıt hücresinin bütünlüğünü sağlayan hem de yakıtın ve ürünlerin giriş çıkış manifoldlarını bulunduran gövde levhaları bulunur. Yakıt hücreye gaz difüzyon kanalcıklarından verilir.



Şekil 2.2. Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin yapısı

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde, membran indirgenme ve oksidasyon tepkimesini ayırır. Membran, anot ile katot arasında bir gaz

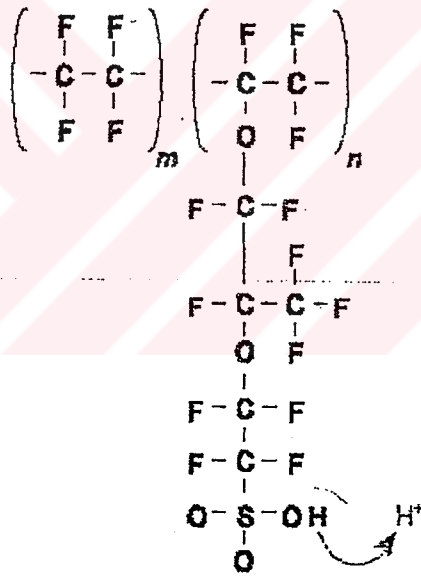
bariyeri oluşturarak reaksiyonun her yerde gerçekleşmesini ve oluşan protonların anottan katoda doğru içinden geçmesini sağlar.

PEMYH'inde elektrolit, anot ve katot arasında gaz geçişinin olmaması için gözeneksiz olmalıdır. Yakıt hücrelerinde Nafion 117 ve Dow en çok kullanılan membranlardır.

Dow membranının kimyasal yapısı:



Nafion membranının kimyasal yapısı:



Şekil 2.3. Nafion` un kimyasal yapısı

Burada n ve m oranları elektrolitin asiditesini belirler.

Yakıt hücrelerinde elektrolit olarak genellikle perflorosülfonik asit polimer membranlar kullanılır. DuPont De Numerous tarafından geliştirilen Nafion® ticari isimli perflorlanmış sülfonik asit membran şimdiye kadar yakıt hücresinde kullanmak için geliştirilen, en iyi membrandır (8).

Nafion'da karbonlara bağlı hidrojenlerin yerini hidrojenden daha elektronegatif olan flor atomları alarak, membranın iyon iletme kapasitesi artırılmış olur .

Nafion yukarıda görüldüğü gibi 3 bölgeden oluşmaktadır.

- 1) Politetrafloro etilen (PTFE Du Pont's Teflon TM) zincirleri
- 2) O-CF₂-CF-O-CF₂-CF₂ zincirleri molekülleri üçüncü bölgeye bağlar.
- 3) Sülfonik asit iyonları SO₃⁻H⁺ içeren kısım. H⁺ iyonları membran hidratlanırsa yer değiştirir ve sülfonik asit sitelerinin arasına hareket eder.

PTFE zincirlerinden oluşan PFSA (Perflorosülfonikasit) membranları güçlü ve hem oksidatif hem de indirgenme ortamında kararlıdır.

Nafionun yüksek hücre performansı, kimyasal ve elektrokimyasal dayanımı (hücre dayanım süresi 57000 saat üzerinde) ve içeriğinin kimyasal uygunluğu avantaj sağlamaktadır. Fakat uzun işlem sonunda elde edilmesi, destekleyici araç gereç gereksinimleri ve sıcaklık sınırlaması Nafion' un dezavantajı arasındadır. Destekleyici araç-gereçler fiyatının artışı ve karışıklığa neden olmaktadır. Bu da yakıt hücrelerinde ticari olarak seri üretimi engellemektedir. Bu nedenle düşük maliyetli, ısı ve kimyasal kararlılığa sahip, yüksek sıcaklığa dayanıklı, iyon iletkenliği yüksek yeni perflorlanmış polimer elektrolitler dizayn edilme arayışları içine girilmiştir (6).

Membranın aktif bölgesi $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ grubunu bulunduran bölgedir. Burada $-\text{SO}_3^-$ grubu membrana bağlı ve sabit iken H^+ iyonu, sulu ortamda buradan ayrılarak çözeltide proton olarak bulunur.

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde reaksiyonlar, elektrot (Pt) ve elektrolitin temas ettiği bölgelerde gerçekleşmektedir. Bundan dolayı, hücreye beslenen gazların önce elektrot gözeneklerinden geçerek bu ara bölgeye ulaşması gerekir.

Madde iletimi sadece anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının iletimi şeklinde olmalıdır. Bu yüzden elektrolit mümkün olduğu kadar gözeneksiz olmalıdır. Elektrolit bünyesinde bulunan $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ grubundaki H^+ ve sisteme verilen hidrojen gazının iyonlaşmasıyla oluşan H^+ arasında iyon değişimi gerçekleşmektedir. Bu benzer iyonların yer değiştirebilmesi katalizör olarak kullanılan platin tarafından sağlanır. Katalizör tabaka her bir reaksiyonu harekete geçirir.

MEA (membrane-electrode assembly), yakıt oksidasyonunun olduğu bir anot, oksijenin azaldığı bir katot ve proton transfer eden iyon ileten membrandan oluşur. Yakıt oksidasyon reaksiyonu ve oksijen azalması reaksiyonları kinetiği yavaştır ve platin gibi metal katalizörler bu reaksiyon katalizlenir.

Polimer elektrolit yakıt hücresinde reaksiyonlar, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde ve hücreye beslenen hidrojen gazının, elektrot bünyesindeki platinin ve elektrolit bünyesindeki $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ gruplarının temas ettiği bölgelerde gerçekleşmektedir. Aktif bölgeler ne kadar çok ise hücreden elde edilebilecek akım da o kadar çok olacaktır.

2.3.1. Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin çalışma prensibi

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinden elektrik üretimi şu şekilde gerçekleşmektedir.

Hidrojen, anot tarafında gaz difüzyon kanalcıklarından geçerek elektrot yüzeyine ulaşır. Difüzyon ve kapiler kuvvet yardımıyla gözenekli elektrottan geçer. Ve elektrot-membran ara bölgesine ulaşır. Burada hidrojen, membran-platin aktif yüzeyiyle temas ederek aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi elektronunu vererek iyon haline dönüşür.



İyon haline dönüşen hidrojen, membranın içinden geçerek katoda ulaşır. Membran içinden geçemeyen elektron ise bir motor ya da elektrik taşıyıcısı yardımıyla anottan katoda giderken elektrik akımını açığa çıkarır.

Oksijen (veya hava), katotta gaz difüzyon kanalcıklarından elektrotlara oradan da membran-elektrot ara yüzeyine ulaşır ve burada membran-platin aktif yüzeyinde, membrandan içinden geçen elektronlarla birleşerek aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi suyu oluşturur.



Toplam reaksiyon ise Eşitlik 2.4' de verilen reaksiyondur. Reaksiyon sonunda su ve ısı açığa çıkmaktadır. Isı, reaksiyonla üretilen su ile sistemden uzaklaştırılarak, ısınmak amacıyla binalarda kullanılabilir. Ayrıca artık ısıyı sistemden uzaklaştırmak için soğutma sistemlerine de ihtiyaç vardır.

Reaksiyon sonunda oluşan su ise tekrar elementlerine ayrıştırılarak yakıt hücresine yakıt olarak beslenebilir.

Hidrojen, platin ile asidik membran üzerindeki aktif sitelere temas ettiğinde elektron vererek proton haline dönüşür. Membran bünyesindeki su molekülleri, bu proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlar. Yani, membran üzerindeki aktif siteler hidrojenden elektronun kopartılmasını, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonun katottan anota iletilmesini sağlamaktadır.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde termodinamik olarak elde edilebilecek maksimum potansiyel, Gibbs denkleminde standart şartlarda (1atm, 25°C) 1.229V' tur. Sıcaklık arttıkça bu değer belli bir değere kadar artıp sonra düşmekte ve basınç arttıkça artmaktadır. Pratikte ortalama olarak 0.7 V elde edilir. Bu voltaj düşmeleri hücre içinde oluşan polarizasyonlar (aktivasyon, direnç ve konsantrasyon) sebebiyle oluşmaktadır. Elektrot-membran-elektrot sandviç (MEY) yapıları seri halde bağlanarak voltaj miktarı artırılır.

PEMYH'nin atmosferik koşullarda düşük sıcaklıkta çalışması ve özellikle saf hidrojen yakıt olarak sağlandığında hızlı bir şekilde çalışmaya başlayabilmesi avantaj sağlamaktadır. Fakat yüksek sıcaklığın işletim reaksiyon hızını arttırması, katalizör tarafından oluşan CO zehirlenmesi ve pahalı katalizörlerin kullanımının azalması için önemlidir. Çünkü platin elektrotların elektrokimyasal reaksiyonu iletebilmesi için sıcaklık gerekmektedir. 100°C'den düşük sıcaklıkta karbonmonoksit (CO) platin üzerini kaplayarak hidrojenin aktif sitelere kimyasal adsorplanmasına ve elektro-oksidasyonuna engel olmaktadır.

Hücrenin performansı üzerine hem sıcaklığın hem de basıncın etkisi çok fazladır. Özellikle hidratlanmış membranda suyun buharlaşmaması için işletim sıcaklığı suyun buharlaşma sıcaklığından düşük olmalıdır.

Günümüzdeki PEMYH'leri 80 °C ve genellikle 0.285 mPa (Psig) civarında çalışmaktadır. Çalışma basınç aralığı 0.1-1.0 Mpa (10-100psig) arasındadır. Bazı artırılmış işletim sıcaklıkları 120 °C'nin üzerindedir. Fakat bu, basınç buharı altında pahalı işletimle mümkün olabilir. Bu da hücrenin daha az ömürlü olmasına yol açmaktadır.

2.4. Yakıt Hücrelerinde İdeal Verim

Yakıt hücrelerinde kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştüğünden yakıt hücrelerinde büyük verimlere ulaşılabilir.

Maksimum elektrik işi (W_{el}), sabit sıcaklık ve basınçta çalışan bir yakıt hücresinden elde edilebilecek Gibbs serbest enerjisindeki değişimle (ΔG) aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (8).

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (2.5)$$

$F = 96\,487 \text{ coulombs/gmol elektron}$

Eğer sistem standart şartlarda ise (298K ve 1atm)

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.6)$$

'dir. Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde elde edilebilecek maksimum potansiyel, hidrojenin toplam entalpi değişimi kadardır. Ama toplam entalpi değişiminin sadece Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) kısmi tersinmez entropi değişimleri nedeniyle elektriğe çevrilebilir. Yani,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.7) \text{dir.}$$

Standart şartlarda yakıt hücresinde elde edilebilecek maksimum potansiyel, hidrojenin standart koşullardaki entalpi değişimi ve entropi değişimi için;

$$\Delta H^{\circ} = -2255 \text{ kJ/ mol} \quad (2.8)$$

$$\Delta S^{\circ} = -6,772 \text{ kJ/ molK} \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.6' dan

$$\Delta G^{\circ} = -236,944 \text{ kJ/ mol} \quad (2.10)$$



denkleminde hesaplanırsa

$$E^{\circ} = 1.229 \quad (2.11)$$

bulunur. Verim ise kullanılabilir enerji maksimum enerjiye oranıdır. Yakıt hücresinde kullanılabilir enerji Eşitlik 2.4' den serbest enerjiye eşittir. Benzer şekilde eğer tersinmez işlem olsaydı elde edilebilecek maksimum enerji toplam entalpiye (ΔH) eşit olacağından verim;

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.12)$$

'dir. Standart şartlarda

$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ reaksiyonun toplam entalpi değişimi ve serbest enerji değişiminden yakıt hücresinin verimi;

$$\Delta H^{\circ} = -285,830 \text{ kJ/mol} \quad (2.13)$$

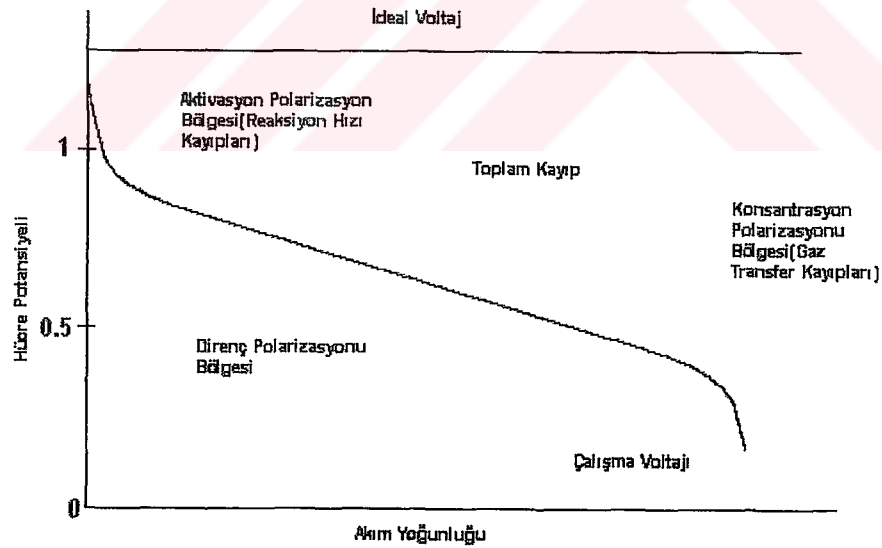
$$\Delta G^{\circ} = -237,141 \text{ kJ/mol} \quad (2.14)$$

$$\eta = \frac{-237,141}{-285,830} = 0.83 \quad (2.15)$$

bulunur. Burada da görüldüğü gibi yakıt hücrelerinde standart koşullarda maksimum % 83 verim elde edilebilmektedir. Halbuki ısı makinesiyle bu kadar verimli çalışmak mümkün değildir. Buradan yakıt hücresinin ne kadar yüksek verime sahip olduğu görülmektedir.

2.5. Yakıt Hücrelerinde Polarizasyonlar

Yakıt hücrelerinde standart şartlarda teorik olarak 1.229 V elde edilir. Fakat polarizasyon olarak adlandırılan tersine çevrilemez kayıplar nedeniyle hücrenin voltajı Şekil 2.4' de görüldüğü gibi devamlı düşmektedir. Bu voltaj değişimine üç tür polarizasyon yol açmaktadır.



Şekil 2. 4. Yakıt hücrelerinde ideal ve gerçek voltaj- akım grafiği

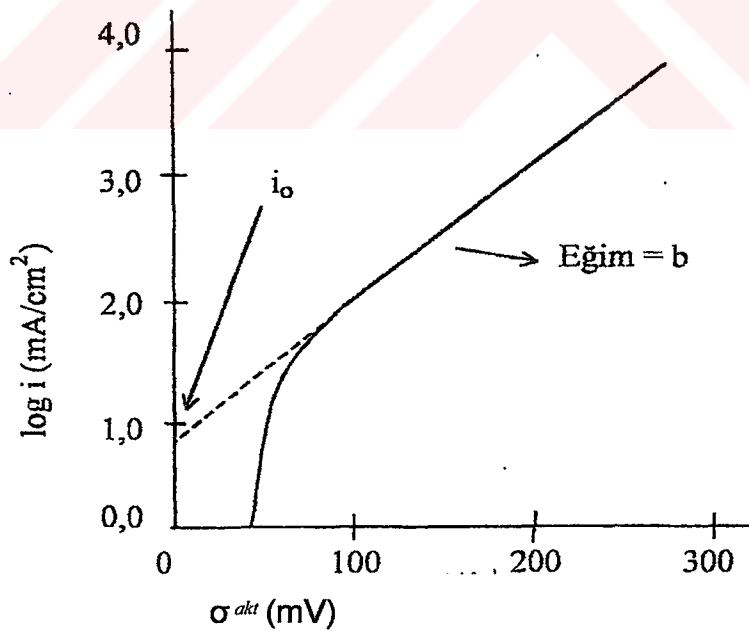
2.5.1. Direnç polarizasyonu

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

$$\sigma_{ohm} = i R_D \quad (2.16)$$

2.5.2. Aktivasyon polarizasyonu

Elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlarda moleküllerin aşması gereken bir aktivasyon bariyeri vardır. Aktivasyon polarizasyonu, tafel denkleminde hesaplanabilir. (Bkz. Eşitlik 2.17)



Şekil 2.5. Tafel eğrisi

$$\sigma_{akt} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.17)$$

Tafel eğrisi aktivasyon polarizasyonunun (σ_{akt}), $\log(i)$ ' ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilir. Elde edilen doğrunun eğimi (b); tafel eğimidir.

Tafel eğrisi ile hücrede polarizasyonlar olmadığı takdirde ölçülebilecek maksimum akım (i_0) hesaplanır (9). Tafel denklemi aşağıdaki eşitlikteki gibi düzenlenir.

$$\sigma_{akt} = a + b \log i \quad (2.18)$$

$$a = \frac{2,303RT}{\alpha nF} \log i_0$$

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha nF}$$

Tafel eğiminin azalması demek hücreden elde edilebilecek maksimum akımın artması anlamına geldiğinden, mümkün olduğunca küçük Tafel eğimine sahip elektrokatalizörleri elde etme çalışmaları devam etmektedir.

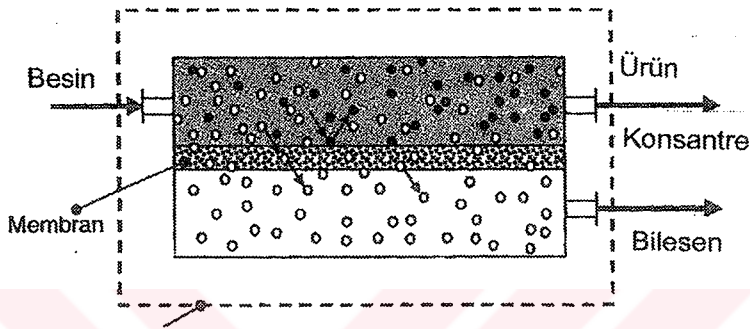
2.5.3. Konsantrasyon polarizasyonu

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

$$\sigma_{kon} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (2.19)$$

3. MEMBRAN

Şekilde görüldüğü gibi membran (zar) sıvı veya gaz en azından bir bileşen için kısmen geçirgen, diğer bileşenlere karşı ise geçirgen olmayan yapıya sahiptir.



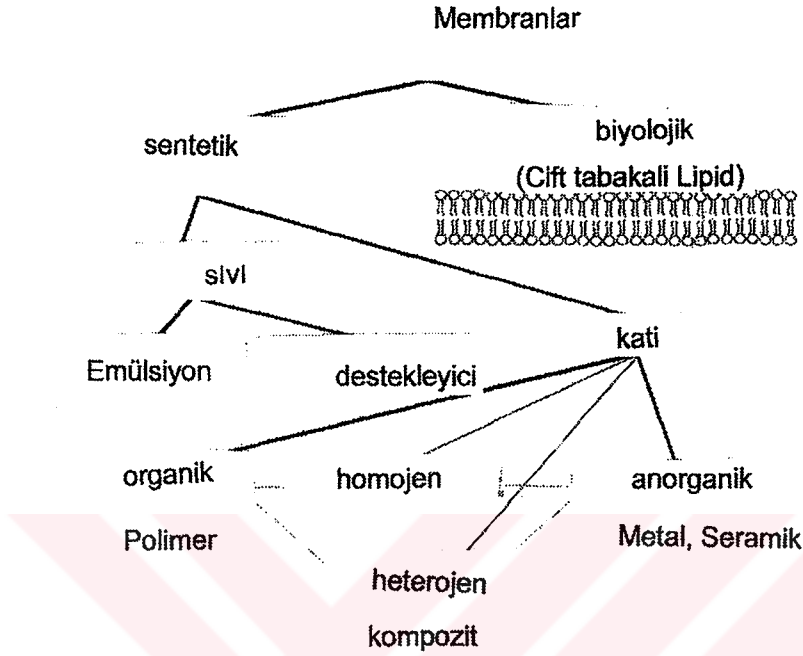
Şekil 3.1. Tipik membran modeli

Membransız insan yaşamının varlığı düşünülemez. Bir çok bitki, hayvan ve insan hücresi, hücre duvarı ve membranlarla çevrilmiştir. İyi bir membranın yüksek seçicilik ve verim özelliklerine sahip olması gerekir (10).

Membranın seçiciliği : Bir karışımı bileşenlerine ayırma yeteneği ve

Membranın verimi : İstenilen geçirgenliğe karşı elde edilen geçirgenlik olarak tanımlanır.

3.1. Membranların Sınıflandırılması



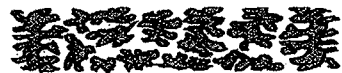
Şekil 3.2. Membranların sınıflandırılması

Membranlar en genel olarak doğada bulunan biyolojik membranlar ve sentetik membranlar olarak sınıflandırılır. Biyolojik membranlar bir yandan hücreyi çevrelerken diğer yandan yaşam için gerekli maddeleri seçerler. Sentetik membranlar da sıvı ve katı olmak üzere ikiye ayrılır. Partikül büyüklükleri 0,1-10 μm arasındadır. Sentetik katı membranlar ise anorganik ya da organik malzemelerden üretilir. Membranlar yapısına göre simetrik (izotop) ve asimetrik (anizotop) ve seramik olmak üzere sınıflandırılır (10).

gözenekli(sünger sekili)



simetrik



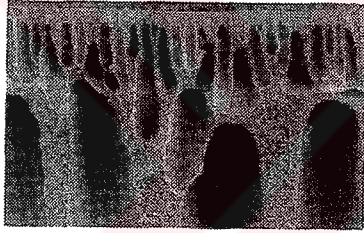
asimetrik



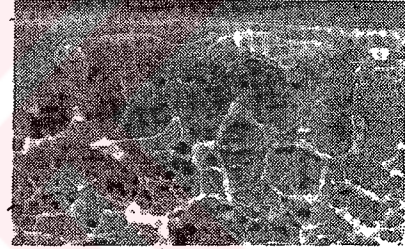
Gözenekli membranlar temel olarak ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve diyalizde, kalın gözenekli membransa nanofiltrasyon, elektroliz ve geri osmoz' da kullanılır.

Membranlar nem tutma özelliğine göre hidrofilik ve hidrofobik son olarak da elektrokimyasal davranışına göre elektrik ileten ve elektrik iletmeyen olarak ayrılır.

Membran üretiminde bir çok polimer ya da polimer karışımından faydalanılır. Doğal ürünler olarak selülozasetobutilat, selüloznitro sentetik ürünler ise polietilen, polipropilen, poliakrilonitrat, polivinilalkol, polivinil klorür, polivinil asetat, ve polisülfondan elde edilir.



Integral asimetrik
(bir polimer)



birleştirilmiş asimetrik
(birden fazla polimer)

elde edilir. İnorganik membranlar , organik membranların yanında son yıllarda önem kazanmıştır. Yüksek sıcaklığa dayanabilmeleri ($>140^{\circ}\text{C}$), pH 1-13 aralığı, düzeltilmiş kimyasal yapısı (oksidasyona etkili olmuştur. İnorganik membranların en önemli temsilcisi seramik membranlardır. Seramik membranlar alüminyumoksit, karşı hassas olmama) gibi özellikleri önem kazanmalarında zirkonyumoksit ya da karbon tozlarının basınç etkisiyle üretilir (10).

4. İYON DEĞİŞTİREN MEMBRANLAR

İyon değıştiren membranlar, bünyelerinde iyon veya yüklü grupları bulundurur. Membran bünyesindeki sabit iyonla zıt yüklü iyonları geçirerek benzer yüklü iyonları geçirmez. Yapısında negatif yüklü sabit aktif siteler bulunduran membranlar katyon değıştiren membranlar, pozitif yüklü sabit aktif siteler bulunduran ise anyon değıştiren membranlar denilmektedir. Membranın yüksek iyon değışim kapasitesine ve düşük dirence sahip olması istenmektedir.

4.1. Katyon Değıştiren Membranlar

Katyon değıştiren membranda olması gereken özellikleri sıralamak gerekirse

1. Membran yüksek akım iletkenliği ve düşük elektrik dirence sahip olmalı.

Membran bünyesindeki su molekülleri, protonların anottan katoda doğru ilerlemesini, aktif sitelerse ($-\text{SO}_3\text{H}^+$ grupları) elektronların kopartılmasını sağlar. Dolayısıyla membranın yüksek akım iletkenliğine sahip olması için, yüksek miktarda iyon değıştirme kapasitesinin olması yani bol miktarda aktif site gruplarının olması, düşük elektrik direncinin olması için de membran bünyesindeki su miktarının fazla olması istenir. Bu sebeple, membranda uygun proton iletimi sağlamak ve hücrede direnç kaybından sakınmak için uygun su kapasitesini korumak önemlidir.

2. Katyon değıştiren membran yüksek mekanik dayanıklılık özelliğine sahip, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşullarında çalışmaya elverişli olmalıdır.

Yüksek akım elde edebilmek için iyon değıştiren grupların membranda fazla olması istenir. Sülfonasyon konsantrasyonunun artması iyon iletme kapasitesini artırır. Fakat aktif site gruplarının membranda fazla olması membranın su ile etkileşiminin orantılı olarak artmasına ve sonunda

yüksek sülfonasyon değerinde polimerin suda çözünmesine neden olur. Mekanik dayanıklılığını düşürür. Bundan dolayı, membran belirlenirken bu faktörlerin bir optimum kombinasyonu seçilmelidir .

3. Katyon değiştiren membran, sisteme verilen kimyasallarla tepkimeye girmemelidir.

4. Katyon değiştiren membranda yapıyı oluşturan maddeler ucuz ve kolayca sağlanabilmelidir. Aynı zamanda membran üretim prosesi ucuz olmalıdır.

4.1.1. Su geçirgenliği

Su geçirgenliği verimi etkileyen önemli etkenlerden biridir. Su, elektro-ozmatik geçişle ve elektrotlardaki konsantrasyon farkından dolayı difüzyon ile iletilir. Suyun az olduğu bölgelerde daha yüksek direnç olmaktadır. İyon değiştiren membranların elektrolit olarak kullanılmasında, membranın fiziksel boyutları ve elektrolitik direnç fazladır.

4.1.2. Mekanik özellikler

Çalışmalar sonunda iyonlaşmayı sağlayan aktif sitelerin fazla miktarda olması membranın mekanik dayanıklılığını azaltmaktadır. Bu yüzden yüksek yoğunlukta aktif sitelere sahip membranlara mekanik dayanıklılığı arttıran maddeler katılarak mekanik dayanıklılık artırılır.

4.1.3. İletkenlik

Membranın iletkenliği, iyon boyutu, iyon tipi ve membranın taşıyıcı kısmına bağlıdır. Şimdiye kadar yakıt hücrelerinde iletkenliği en yüksek olan membran elektrolit, hareketli iyonu hidrojen olan ve taşıyıcısı su olan membran elektrolitlerdir.

4.1.4. Kimyasal dayanıklılık

Membran, hidrolitik ve oksitleyicilere karşı dayanıklı olmalıdır. Hücrede, yakıt olarak saf hidrojen kullanılmayan sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan CO ve CO₂ gibi gazlar çıkmakta ve bu gazlarda membranın aktivitesini azaltmaktadır.

4.2. PEMYH' inde Membran

1959 yılında Williard Grubb, General Elektrik (GE) çalışmalarının sonucunda yakıt hücrelerinde ilk kez elektrolit (katı elektrolit) olarak iyon değiştirici reçinelerin kullanılmasıyla patent almıştır. Membranın görevi, anot ile katot arasında bir gaz bariyeri oluşturarak reaksiyon sonunda oluşan protonların anottan katota doğru geçişini sağlamaktır. Son yıllarda polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde, membran olarak bünyesinde su bulunan membranlar kullanılmaktadır (7).

Nafion'nun gelişimi 1960' larda DuPont Company's Plastics Expolaration Araştırma Grubu'nun Teflon florokarbon reçileneri ve Viton floroelastik gelişimiyle sonuçlanan florin teknolojisindeki araştırmaları genişletmesiyle başlamıştır. Onlar perforlanmış asit floridlerinden perflorlanmış vinileter sentezlemek için genel bir yöntem geliştirmişler ve alışılmış diğer ticari polimerlerden daha iyi Nafion için başlama noktası olduğunu gözlemlemişlerdir.

Gerek Nafion ve gerekse Dow membranların maliyetinin yüksek ve 150°C' den daha yüksek yukarısı sıcaklıklarda serbest oksit ve korozyif gazlarının güvenlik açısından kaygılandırır olması nedeniyle alternatif maddelerden iletkenliği ve mekanik dayanıklılığı yüksek, direnci düşük, ucuz perflorlanmış polimer elektrolit membran arayışları içine girilmiştir.

Son yıllardaki çalışmalarda ucuz ve kolay temin edilebilen polikarbonat (PC) ve polisitiren (PS) adındaki ticari polimerlerin sülfonasyon işleminden sonra yüksek sıcaklığa dayandığı ve sülfonasyon arttıkça seçiciliğin azalıp, yüksek sülfonasyon değerlerinde aromatik sülfonat membranlarla yüksek iletkenlik elde edildiği gözlemlenmiştir (12).

Sonradan sülfonlanmış polilvinilflorür membranlar bir alternatif olarak düşünülmüş ve yakıt hücrelerinde performansı incelenmiştir (13). Bu araştırma sonunda PVS-SA membranların Nafion membranların hemen hemen iki katı kadar iyon iletkenliği kapasitesine sahip olmasına rağmen Nafion membranlardan daha az su tutma özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

Heung Chan Lee ve arkadaşları yaptıkları sülfonlanmış-florlanmış poliarileter membranların yakıt hücresinde performansını incelemiş ve membranların iletkenliğinin Nafion'la aynı olduğu fakat zayıf mekanik dayanıklılığa sahip olduğunu görmüşlerdir (14).

Yüksek iyonik iletkenlik, iyi mekanik dayanım, su ve metanole en düşük etkileşme özellikleri sergileme eğiliminde olan PSSA (Polisitiren sülfonikası) membranlarının küçülme davranışı hakkında bilgilenmek için PEM yakıt hücresinde H_2/O_2 davranışı araştırılmış ve PSSA membranlarda $-SO_3$ grupların ve aromatik zincirlerin azalması aynı zamanda meydana geldiğinden membran küçülmesi hücrenin katot tarafında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Yakıt hücrelerinde PSSA membranların küçülmesine engel olmak için yeni bir kompozit çeşidi olan PSSA-Nafion membranları üretilmiş ve yakıt hücresinde performansı incelenmiştir (15) .

Bir diğer membran çeşidi de inorganik-organik hibrit kopolorimer membranlardır. Siwen Li ve arkadaşları 3 glikodioksipropiltrimetoksilan (GPTS), sülfonlanmış feniltri sisilan (SPS), tetraetoksisisilan (TEOS) ve H_3PO_4 sentezlenen hibrit inorganik membranların iyi mekanik özelliğe sahip olduğu

özellikle yüksek sıcaklık dengesine sahip olduğu gözlenmiştir (16). Bu sebeple yüksek sıcaklıkta DM (Direkt Metanol) yakıt hücreleri uygulamalarında potansiyele sahiptir.

Membranın kalın olması hücrede dirence sebep olmaktadır. Membranın ince, homojen ve esnek olması istenmektedir. Nafiondan elde edilen farklı kalınlıklarda N-1135 (3,5 mil) N-105 (5 mil) ve N-112 (2 mil) membranların en ince olanın hücrede daha iyi performans gösterdiği gözlenmiştir (6). Membranın bu özelliklere sahip olması için polimere bu özelliği sağlayacak madde katılır. PVA (Polivinilalkol) bitişik hidrojen bağlar arasında etkili olduğundan dolayı inanılmaz reolojik özellikler sergilerler. Song Le Song yaptığı çalışmada PVA (Polivinilalkol) solüsyonlarının proses üretiminde filmleşme estetik gibi özelliklerde etkili olduğunu görmüşlerdir (17). Bu sebeple polimerlerin mekanik dayanıklılığında önemli etkiye sahiptirler.

PEMYH'inde kullanılan membranların performansı membran bünyesinde bulunan su miktarına da bağlıdır. Yarı reaksiyon sonunda oluşan H^+ iyonları membran bünyesindeki su molekülleri sayesinde anottan katoda doğru iletilmektedir. Katotta kimyasal reaksiyon sonucu su açığa çıkmaktadır. Bu su katottan beslenen oksijenin, membrandaki aktif siteye ulaşmasında bir direnç oluşturur. Bu yüzden katotta oluşan su moleküllerin uzaklaştırılması gerekir.

PEMYH'lerinde işletim sıcaklığı önemli bir etkiye sahiptir. Sıcaklık artışının etkisi esas olarak elektrolitin direnç polarizasyonunu azaltmak suretiyle hücrenin iç direncini azaltmaktadır. Sıcaklık arttıkça difüzyon sabiti ve iyonik iletkenlik arttığından hücreden elde edilecek verim de artar. Hücrenin performansı üzerine hem sıcaklığın hem de basıncın etkisi çok fazladır. Özellikle hidratlanmış membranda suyun buharlaşmaması için işletim sıcaklığı suyun buharlaşma sıcaklığından düşük olmalıdır. Lin Wag ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PEM yakıt hücresinin farklı hücre sıcaklıkları, nemlilik sıcaklıkları ve basıncında performansını incelemişlerdir (18).

Hücrenin işletim sıcaklığı nemlendirme sıcaklığından düşükse, hücre performansının azaldığını, basıncın artması ile de yakıt hücresi performansının arttığı gözlemlenmiştir. 100°C' den düşük sıcaklıkta karbonmonoksit (CO) platin üzerini kaplayarak hidrojenin aktif sitelere kimyasal adsorpsiyonlanmasına ve elektro-oksidasyonuna engel olmaktadır. PEM yakıt hücrelerinde sıcaklığın artışı platin katalizörünün aktifliğini artırırken CO zehirlenmesini azaltır. Fakat yüksek sıcaklık membranda su kaybına yol açar. Bu dehidrasyon elektrot arasında membranın küçülmesine neden olur. Yüksek sıcaklık ve düşük su buhar basıncında PFSA membranların proton iletkenliği artırmak amacıyla PFSA membranların içine silikonaksit ve PWA (fosfotungstikaksit asit) katılarak elde edilen kompozit membranlar Nafion membrandan yüksek sıcaklıkta daha yüksek akım yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür (19).

Son zamanlarda PEMYH için özellikle yüksek sıcaklıklarda işletimi görüşü için katı asit membranlar aday gösterilmektedir. Hogarth ve arkadaşları yüksek sıcaklıkta (>140°C) katı asit membranları incelemişler. Araştırma sonucunda metal fosfat asitlerin 140 °C yukarısında kararlı işletilebildiğini ve hidrasyon düzeyinin azaldığını görmüşlerdir (20).

G. Alberti ve arkadaşları ise orta sıcaklıkta (80 °C— 160 °C) işletim için Nafion ve daha ucuz olan sülfonlanmış polieterketon (S-PEEK)' un nemliliğe ve sıcaklıklarına bağlı olarak iletkenlikleri incelemişler. Düşük nemlilikte ve 120°C den düşük sıcaklıklarda Nafion'un, (S-PEEK)' dan daha iyi iletkenliğe sahip olduğu, fakat 160 °C'de ise Nafion'un iletkenliğinin azalmasına rağmen, (S-PEEK)' un iletkenliğinin arttığını gözlemlemişlerdir (21).

Mohamed Mahmoud Nasef ve Hamdani Saidi poli (tetra floroetilen—co-hekzafloropropilen) filmleri içine radyasyon tarafından sitirenin aşılınması yöntemiyle PTFE-g- polisitiren sülfonik asit membranların sıcaklıkla küçülme davranışını incelemişler ve katılan maddenin miktarının membranda ağırlık

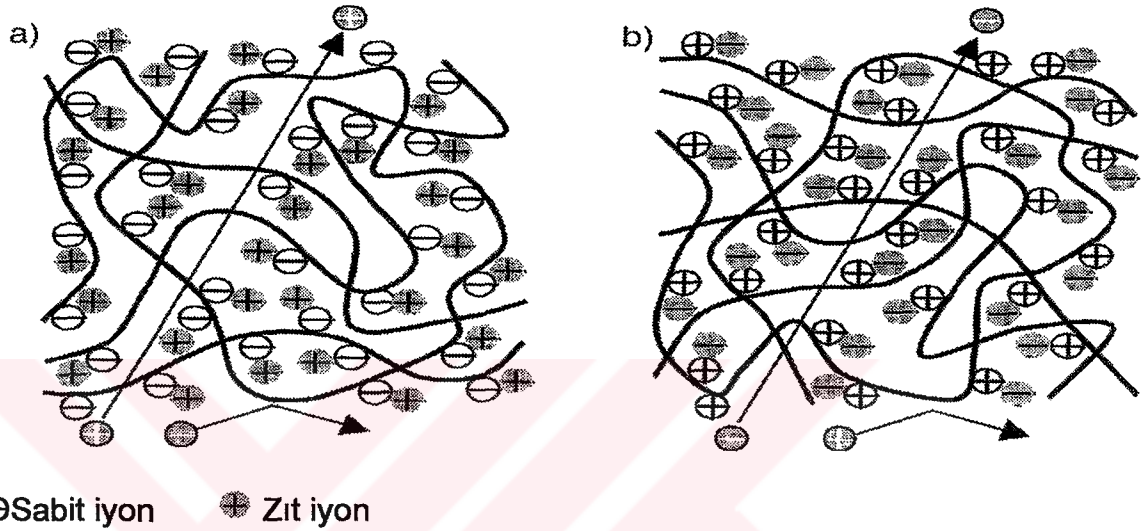
kaybında çok etkiye sahip olduğu, fakat membranın sıcaklıkta küçölmesini etkilemediğini gözlemlemişlerdir (22).

Şimdilerde esnek yapıya sahip plastiğe benzer membranların gelişimi ve bunların avantaj ve dezavantajları üzerine çalışmalar sürdürölmektedir. Zukowska poli(metilmetakrilat) (PMMA) içine polioksimetalat ilavesiyle silikongstik asitli jel elektrolitlerin iletkenliğinin çözücünün protofilğe bağı olduğunu, jel elektrolitlerin iletkenlik, sıcaklık kararlılığı gibi özelliklerinin hem plastiksel solvent ve heteropoliasit içeriğine bağı olduğunu görmüşdür (3).

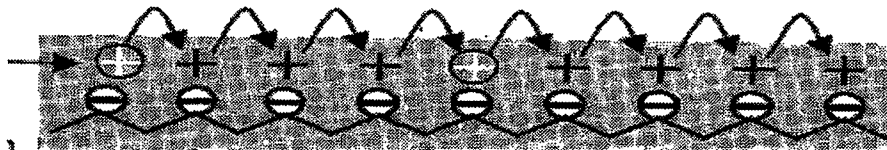
Tohomisa Noorisuye ve arkadaşları homojen bir ağı oluşturmak için polimerde çapraz bağların etkisini RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer)' li monomer çapraz bağ yöntemiyle incelemişlerdir. Polimerizasyonda RAFT yapısını elde etmek için reaksiyon prosesi, polimerizasyon aşamasında ana zincirlerin sayısının yavaş ve aynı zamanda büyümesiyle karakterize edilebilir. RAFT yöntemiyle polimerizasyon eldesi geleneksel radikal polimerizasyon metoduna göre çapraz bağların rastgele dağılımına sebep olduğunu gözlemlenmiştir (23).

5. MEMBRANDA İYON TAŞINIM MEKANİZMASI

İyon değıştirci membranlar sıkı bağlanmış pozitif veya negatif gruplar bulunduran polimer karışımından oluşur.

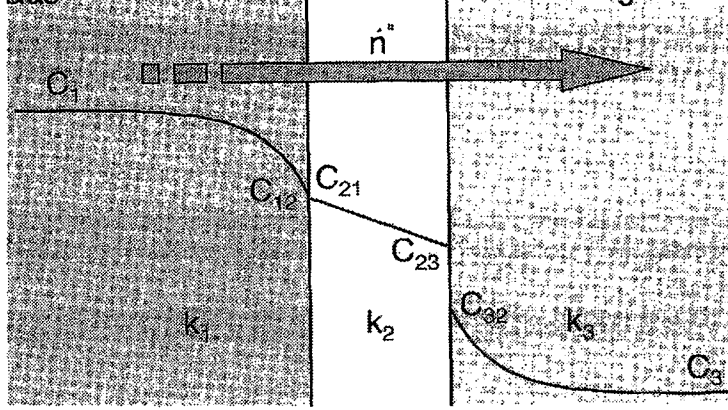


Katyon değıştiren membranlar, Şekil 5.1.a' da görüldüğü gibi polimer karışımına sıkıca bağlanmış yüksek konsantrasyonda negatif gruplar içerirler. Bu negatif kısımlar elektro-nötralizasyondan dolayı zıt (pozitif) iyonları kendine doğru çekerken, aynı (negatif) yüklü iyonların membran içine girmesine engel olurlar. Membran içine giren pozitif iyonlar elektrostatik itme vasıtasıyla yandaki iyonlarla yer değıştirmek suretiyle sarkaç misali aktarılır (10).



Şekil 5.2. İyon değıştirci membranın iyon transferi

5.1. Membrandan Madde Transferi



Madde iletimi, konsantrasyon farkı nedeniyle yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru gerçekleşir.

Fick'scher denkliği olarak adlandırılan denklem aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dS}{dt} = D \cdot A \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{d} \quad (5.1)$$

dS/dt : Birim zamanda geçen madde miktarı

A: Difüzyon miktarı(cm^3)

D: Difüzyon katsayısı (cm^2 / s)

$(C_1 - C_2)$: Konsantrasyon farkı (mol / cm^3)

d: Membran kalınlığı

İyonların iletiminde elektrik potansiyel farkı da etkilidir. Membran tarafından bir (i) bileşenin aktarım gücü elektrokimyasal potansiyel farkına eşittir. Kimyasal potansiyel, izobar-izoterm proses için molar serbest entalpinin (Gibbs'den) bu bileşenin konsantrasyon değişimine oranını tanımlar.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial X_i} \right)_{p, T, X_j \neq X_i} \quad (5.2)$$

Karışımındaki (i) bileşiminin kimyasal potansiyeli standart şart ve sıcaklıkta konsantrasyon ve basınca bağlıdır.

$$\mu_i(T, P, X_i) = \mu_i^\circ(T, P^\circ) + RT \ln a_i(T, P^\circ, X_i) + V_i(P - P^\circ) \quad (5.3)$$

İdeal gaz karışımında konsantrasyon ve basınç etkisi terimleri ihmal edilirse,

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ_i} \quad (5.4)$$

5.2. Yüklü Membranlarda Taşınım

Membran içinde iyon konveksiyon, difüzyon ve elektron aktarımı ile gelen toplam (i) bileşenin madde miktarı (J_i) :

$$J_i = (J_i)_{kon} + (J_i)_{dif} + (J_i)_{el} \quad (5.5)$$

Nernst-Planck denklemiyle gözenekler vasıtasıyla konveksiyonla aktarılan toplam (i) bileşenin madde miktarı:

$$J_i = D_i \frac{dC_i}{dx} - z_i F u_i c_i \frac{d\psi}{dx} \quad (5.6)$$

Nernst-Einstein denkleminde

$$D_i = u_i \frac{RT}{F} \quad (5.7)$$

Eşitlik 5.6' da yerleştirildiğinde

$$J_i = \frac{u_i c_i (RT d \ln c_i + z_i F d \Psi)}{d x} \quad (5.8)$$

Membran içinde iyon yüklü bileşenin elektrokimyasal potansiyeli:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln m_i + RT \ln \Psi_i + z_i F \Psi \quad (5.9)$$

Membranın çözeltiyle temas ettiği yüzeyde denge olduğu düşünüldüğünden $m_i^o = m_i^o$

Donnan-Potansiyel $E_D = \Psi - \Psi'$ konulduğunda,

$$\frac{m_i}{m_i'} = \frac{\gamma_i'}{\gamma_i} e^{\frac{-z_i F E_D}{RT}} \quad (5.10)$$

ve zıt iyonlar için de formüle edilirse,

$$\frac{m_c}{m_c'} = \frac{\gamma_c'}{\gamma_c} e^{\frac{-z_i F E_D}{RT}} \quad (5.11)$$

ve

$$m^{v_c} \left(m + \frac{M v_g}{v_c} \right)^{v_g} = \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}'} \right)^v (m')^v \quad (5.12)$$

bulunur. Burada

M : membranda sabit iyon konsantrasyonu

v_c, v_g : iyon miktarı

$v = v_c + v_g$

m' : çözeltideki elektrolitin molaritesi

$\gamma_{\pm}$: ortalama aktivite faktörü

6. POLİSİTİRENİN ÖZELLİKLERİ

Polisitiren saf halde renksiz, katı, saydam, özgül ağırlığı düşük, kırılma indisi yüksek, nem absorpsiyonu düşük, UV ışınlarına ve alkali ve tuzlara karşı dirençli, düşük fiyat ve işleme kolaylığı özelliklerine sahip bir polimerdir. Su ve, alkollerde (metanol, etanol vb.) genel olarak, normal heptan ve asetonda çözünmez. Polisitirenin gaz geçirgenliği yüksek olmakla birlikte, seçiciliği çok düşüktür. Kimyasal bir modifikasyon olan sülfonasyon, ayrılmak istenen gazın cinsine göre seçiciliği artırmak amacıyla kullanılır. Polisülfon yüksek iletkenlik, iyi mekanik dayanım, su ve metanolla en düşük etkileşme özellikleri sergileme eğilimindedir (24).

İşleme sıcaklığı : 190-500 °C

Su absorpsiyonu : %0-0,1

Vicat yumuşama noktası : 1,1-110 °C

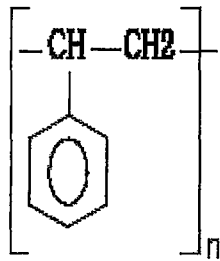
Isı kapasitesi : 1,2016-2,1018 kJ/ kg-K

Termal iletkenliği : 4,73-7,609 W/ m²-K

Stiren molekül ağırlığı : 104,15

M_w = 186700, M_n = 186000

Polisitirenin Türkiye’de üretim kapasitesi : 33000 ton/yıl



Şekil 6.1. Polisitirenin kimyasal yapısı

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Günümüzde polimerlerin kullanım alanları giderek genişlemekte ve bunun sonucu olarak da önemleri artmaktadır. Membran olarak düşük sıcaklık ve kimyasal dayanıklılığından dolayı polimer hidrokarbonlar membran üretiminde alternatif olarak düşünülmüştür. Hidrokarbonların daha ucuz ve bir çok tipinin ticari olması avantaj sağlamaktadır. Yüksek sıcaklıkta polimer zincirlerin polar gruplarına absorplanan su miktarı azaltılarak, yüksek su tutma özelliğine sahip olması sağlanır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ucuz ve uygun olan polikarbonat (PC) ve polisitiren (PS) adındaki ticari polimerlerin sülfonasyon işleminden sonra yüksek sıcaklığa dayandığı görülmüştür (12).

Polivinilalkol (PVA) yüksek hidrofilik, toksik olmayan ve mükemmel film tabakası oluşturma özelliğine sahiptir. PVA filmleri yüksek mekanik dayanıklılığa, düşük kirlilik potansiyele ve uzun süre sıcaklık ve pH kararlılığına sahiptir (15).

Teflon; politetrafloroetilen $[(C_2F_4)_n]$ oksidasyona, kuvvetli asitler, alkaliler, ve oksidasyon maddelerin kimyasal etkilerine karşı dayanıklıdır. Nem adsorpsiyonu ve dielektrik gücü düşük, kimyasal maddelere karşı ve yüksek sıcaklığa dayanıklıdır (6).

Bu her iki madde bu özellikleri göz önüne alınarak hem yüzey gerilimini azaltmak hem de mekanik dayanıklılığı artırmak amacıyla membrana katılarak alternatif membranlar elde edilmiştir.

Bu çalışmada PEMYH' inde katyon değiştiren membran olarak seçiciliğini artırmak amacıyla sülfonasyon işlemine tabi tutulmuş ticari olarak elde edilebilen polisitirene sülfonasyon işlemi uygulanarak değişik kurutma ve yöntemlerle alternatif membranlar elde edilmiş ve membranların su tutma

özelliği, iyon değiştirme kapasitesi ve direnç ölçümleri yapılarak karakterizasyon deneyleri yapılmıştır.

Membranın düşük maliyetli, yüksek sıcaklığa dayanıklı, yüksek iyonik iletkenliği ve yüksek basınçta çalışmaya elverişli olması istenmektedir.

Membran hazırlanması üç aşamada gerçekleşmektedir.

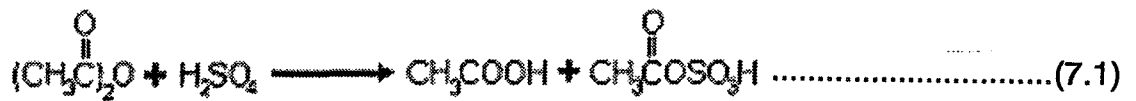
1. Sülfonasyon
2. Membran sentezi
3. Kurutma ve şekil verme

Sülfonasyon

Bu çalışmada sülfonasyon çözeltisi olarak asetilsülfat çözeltisi kullanılmıştır. Asetil sülfat, Wang S. ve arkadaşlarının yöntemiyle üretilmiş ve membranın sülfonasyonu için kullanılmıştır (25).

Asetil sülfat çözeltisi hazırlanışı:

79 mL 1,2-dikloroetan içinde 5,6 mL sülfürik asit çözeltisi ilave edilerek 15,3 mL asetik anhidrit ilave edilmesiyle asetil sülfat çözeltisi elde edilir (12).

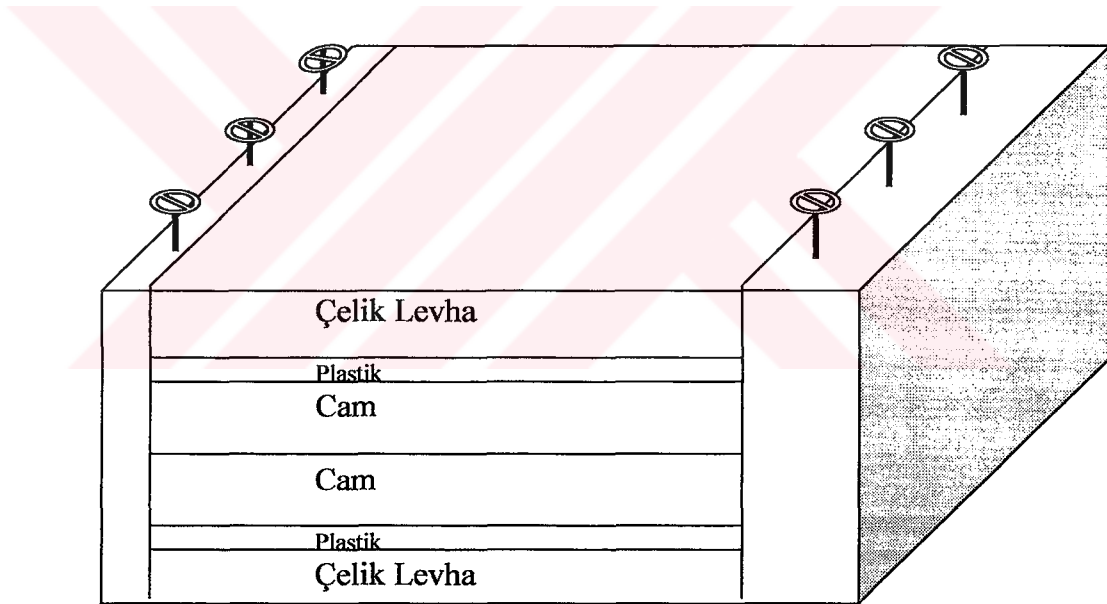


Membran Sentezi

Membranlar çözeltinin kalıplanması ve çözücünün buharlaştırılması yöntemiyle hazırlanmıştır. Sülfonasyon işlemine tabi tutulmuş membrana farklı maddeler katılarak ve farklı kurutma teknikleri uygulanarak alternatif membranlar elde edilmiştir.

Kurutma ve şekil verme

Kurutma aracı olarak vakumlu fırın ve etüv kullanılır. Membranın, kalınlığı her noktada aynı olan homojen bir film tabakası haline getirilmesi amacıyla membran çözeltisinin birisinin üzerine döküldükten sonra diğeri ile üzerinin kapatıldığı iki cam levha, sıkıştırma sırasında çelik levhalarla temas ederek kırılmalarını önlemek üzere bu cam levhaların üzerine konulan lastik contalar, membranın her yerinde kalınlığın aynı olması için kullanılan sıkıştırma amaçlı iki çelik levha ve bütün bu levhaların içerisine yerleştirildiği, üzerinde sıkıştırma vidaları bulunan u-kesitli çelik iki çeneden oluşan bir kalıplama sistemi kullanıldı (Bkz. Şekil 7.1).



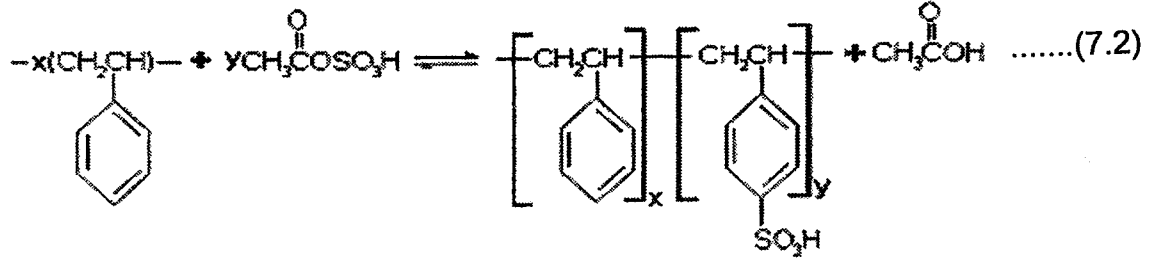
Şekil 7.1. Membrana şekil vermek için kullanılan kalıp sisteminin şekli

7.1. Sülfonasyon

Taze hazırlanmış asetil sülfat kullanılarak sülfonlama işlemi yapılır.

- 90,8g 1,2-dikloroetan içinde çözünmüş 20,8 g polisitiren bulunan cam balona hazırlanan asetil sülfat, % 3 sülfat içerecek miktarlarda ilave edilerek 1 saat süreyle 50 °C' de bırakıldı.

- Reaksiyon 15mL metanol eklenerek sonlandırıldı.



SPS(Sülfonlanmış polisitiren)

7.2. Membranların Sentezi

MEM1

- Sülfonlanan polimer çözeltiden süzülerek ayrıldı.
- Kurutulan polimer 5 mL N,N dimetilformamid içerisinde çözöldü.
- Elde edilen çözelti toplamı 12 mL (içerisinde 32g/ L'lik olacak şekilde) 7:3 hacimsel oranındaki toluen/n-bütanol karışımı ilave edildi.
- Karışım iyice karıştırıldıktan sonra süzülerek temiz cam levha üzerine dököldü (yüzey gerilimi fazla olduğundan kenarlarından gerdirilerek açılır) ve oda sıcaklığında 30-35 °C' de kurutuldu.
- Membran işkenceye konarak şekillendirildi.
- 12 saat vakum fırınında kurutuldu.

MEM2

- Sülfonlanan polimere yüzey gerilimini azaltmak için 1,5 gr. PVA (Polivinil alkol) katıldı.
- Çözelti ayırma hunisinde 1 gün bekletilerek ayrılması sağlandı.
- Üstteki çözelti alınarak saat camında kurutuldu.

- Toplam çözelti 248 mL olacak şekilde 170 mL N,N-dimetilformamid'de çözüldü.
- 7:3 hacimsel oranındaki 50 mL toluen + 20 mL bütanol karışımı ilave edilerek dinlendirildi.
- Çözelti saat camına dökülerek oda sıcaklığında kurutuldu.
- İşkenceye konularak 90 °C' de 3 saat etüvde, sonra 12 saat 400 mPa'da 40°C' de vakumlu fırında kurutuldu.

MEM3

- Membran 2' deki ayırma hunisinden ayrılan alttaki polimer çözelti buharlaştırıldı.
- Bu çözelti N,N dimetilformamid' de çözülerek cam üzerine yayılarak oda sıcaklığında kurutuldu.
- 90 °C 'de 3 saat etüvde kurutuldu.
- İşkenceye konarak 400mPa 40 °C de vakumlu fırında kurutuldu.

MEM4

Membran 2' nin işkenceden çıkarılması sırasında membranın bazı yerlerinde şekil bozukluğu oluşmuştur. Bu şekli bozulan membran parçaları alınarak N,N dimetilformamid ile çözüldü. Homojen film tabakasının oluşması için farklı şekillendirme işlemleri uygulandı.

- Bu çözelti saat camında kurutuldu.
- Oluşan jel cam üzerinde bagetle açılarak yayıldı.
- Kurumadan işkenceye konularak 90 °C de etüvde pişirildi.
- Vakumlu fırında 40 °C' de 400 mPa basınçta 12 saat ısıtıldı.

MEM5

- Sülfonlanan polisitirene 1,5 gr. PVA katılıp iyice karıştırılarak homojen olması sağlandı.
- 10 mL sıvı Teflon çözeltisi ilave edildi.
- 1 gün ayırma hunisinde bekletildi.
- Alt ve üstteki çözelti saat camında kurutuldu. Üst çözeltiden 1,6557gr. çözelti elde edildi. 32 g/ L olacak şekilde hesaplandığında toplam 52mL N,N dimetilformamid' de çözüldü. 14 mL toluen+ 6 mL bütanol eklendi. Saat camında bekletildi.
- Oluşan jel işkenceye konularak 90 °C de etüvde ısıtıldı.

MEM6

- MEM 5' de altan ayrılan teflonlu çözelti kurutuldu ve tartıldı.
- Toplam çözelti 32g/L olacak şekilde toplam çözelti 59 mL olması gerektiği hesaplandı. 45 mL N,N dimetilformamid'de çözüldü. 14 mL (3:7oranındaki toluen+bütanol) karışım ilave edilerek beklendi.
- İşkenceye konularak vakumlu fırında önce 90 °C de 1 saat, 100 °C ½ saat, 110 °C ½ saat ve 120 °C 13 saat kurutuldu.

MEM7

- 98 mL 1,2-diklorometan içerisinde 20,8 g polisitiren çözüldü.
- 10 mL sıvı teflon çözeltisi 30 mL 1,2-diklorometan içerisinde çözüldü.
- Teflon çözeltisi polisitiren çözeltisine ilave edilerek karıştırıldı.
- 3,6 mL asetil sülfat ilave edilerek 1 saat 50°C de ısıtıldı.
- 1,5g PVA katılıp iyice karıştırılarak homojen olması sağlandı.
- Reaksiyon 15 mL metanol eklenerek sonlandırıldı.
- 1 gün ayırma hunisinde bekletildi.

- Alta çöken teflonlu çözelti dışındaki çözeltinin yarısı N,N dimetilformamid' te çözülerek toluen+bütanol ilave edildi.
- Bu çözelti Teflon çözeltisinin yol açtığı beyazlıkları gidermek, homojen yapmak amacıyla ısıtılarak süzüldü.
- İşkenceye konarak önce 90 °C de 1 saat, 100 °C ½ saat , 110 °C ½ saat ve 120 °C 13 saat kurutuldu.

MEM8

- MEM 7' de elde edilen N,N dimetilformamid katılmayan diğer kısım saat camında oda sıcaklığında kurutuldu.

7.3. Membran Karakterizasyon Çalışmaları

7.3.1. Su tutma özelliği

HSO₃ formundaki membran (0,5-1,0) suda oda sıcaklığında dengeye ulaşınca kadar bekletildi. Dengeye ulaştıktan sonra, membranın ıslak ağırlığı ($M_{\text{ıslak}}$) tartılarak bulundu. Islak membran 100 °C' de 48 saat (denge süresi kadar) kurutuldu ve tekrar tartıldı. Aşağıdaki formülle membranın su tutma ölçümü (S_w) yapıldı.

$$S^w = [(M_{\text{ıslak}} - M_{\text{kuru}}) / M_{\text{kuru}}] \times 100$$

7.3.2. İyon değişim kapasitesi

Yaklaşık 0,1M' lik NaOH ve HCl çözeltileri hazırlandı. Membran V_{OH} mL 0,1M NaOH çözeltisinde 70 °C' de 1 saat bekletildi. Daha sonra NaOH çözeltisi 0,1M HCl (V_{HCl}) ile titre edildi. İyon değişim kapasitesi (A_k) şu şekilde hesaplandı. (W; membran kütlesi (g), V(mL))

$$M_{\text{HCl}} = 0,1005955$$

$$M_{\text{NaOH}} = 0,1047869$$

$$A_k \text{ (meq/g)} = (M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) / W$$

7.3.3. İletkenlik ölçümü

AC impedans spektroskopisi cihazıyla ölçülmektedir. Membranlara verilen gerilim ve akım değerleri için grafikler çizilip, bunların eğiminden dirençler hesaplanmıştır (Ek 1' de verilmiştir). Ölçümlerden önce membranlar 125 °C' da vakumla kurutulur ve suda ıslatılarak hidratlanır.

Proton iletimi aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\sigma = d/RS$$

$$\sigma = \text{Proton iletkenliği (S/cm)}$$

$$d = \text{Membran kalınlığı (cm)}$$

$$S = \text{Membran kalınlığı (cm}^2\text{)}$$

$$R = \text{Membran direnci (1/S)}$$

7.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

En çok başvurulan termal yöntemlerden olan DSC, genellikle reaksiyon sıcaklığının, reaksiyon ısısının ve reaksiyonun endotermik mi yoksa egzotermik mi olduğunun belirlenmesi amacı ile kullanılır. Bu nedenle karakterizasyon çalışmalarında ve reaksiyon kinetik parametrelerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılırlar. Bu çalışmada ise sülfonasyon sonucu polisitiren membranın camsı geçiş sıcaklığındaki (T_g) değişimi gözlemek amacıyla kullanılmıştır. Bilindiği gibi polisitirenin camsı geçiş sıcaklığı 90 °C ve bozunma sıcaklığı 230 °C civarındadır. Sülfonasyon sonucu membran yapısındaki değişim nedeniyle bu sıcaklıklarda kayma görülmesi gerekir. Bu nedenle DSC deneyleri 50 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

7.3.5.Termal gravimetrik analiz (TGA)

Belli bir sıcaklık programı uygulayarak örnek ağırlığında meydana gelen değişimin incelendiği termal metoda termogravimetrik analiz yöntemi denir. İstenilen bir hızda (örneğin 10K/ dk.) önce sıcaklık artırılır, istenilen sıcaklığa ulaşıldığında istenilen süre sıcaklık sabit tutulur veya hemen belli bir hızdaki soğutma periyoduna geçilir. Bütün bu işlemler sırasında örnek ağırlığı elektro mikroteraziden gönderilen mV büyüklüğündeki sinyallerle bilgisayara kaydedilir. Böylece reaksiyon hızını belirlemek amacıyla (dm/dt) verileri elde edilmiş olur. İstenirse aynı deney farklı sıcaklıklarda tekrarlanarak kinetik parametreler de (reaksiyon hız sabiti, aktivasyon enerjisi, vb) elde edilebilir. Bu çalışmada ise TGA verileri, yakıt hücresi membranlarında aranan en önemli özelliklerden olan membranın termal kararlılığını belirlemede kullanılmıştır. TGA deneyleri 0-600 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

8. DENEY SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, polimer elektrolit yakıt hücresinde kullanılmak üzere polisitiren bazlı membranlar elde edilmiş ve bu membranların özellikleri incelenmiştir. Yakıt hücresinde yapılan araştırmalar sonucunda membran üretiminde, hem ucuz ve kolay temin edilebilmesi hem de yüksek sıcaklığa dayanması ve işleme kolaylığı özelliğine sahip olması nedeniyle polisitiren tercih edilmiştir (12). Organik membranlar esnek ve ucuz olmaları sebebiyle tercih edilir. İnorganik membranlara ise şekil vermek oldukça zordur.

Membran hazırlarken önce, 1, 2-dikloroetan içinde çözünen polisitiren Smitha B. ve arkadaşlarının (12) yöntemiyle hazırlanan asetilsülfat çözeltisiyle, sülfonasyona tabi tutulmuştur. Ancak bu yöntemle elde edilen membranın (MEM 1) çok kırılgan ve homojen olmadığı olduğu görülmüştür (Bkz. Ek 3). Amaç homojen ve esnek membran elde etmektir. Homojen olmamasına neden olarak, süzme işleminde süzgeç kağıdının kullanılması ve polimerlerle birlikte kağıt parçalarının geçmiş olabileceği düşünülmüştür. Bunu önlemek amacıyla süzme işleminde ayırma hunisi kullanılmıştır.

Membrana yüzey gerilimini azaltarak esnekliği sağlamak için PVA, mekanik dayanıklılığını artırmak için ise sıvı teflon çözeltisi katılarak alternatif membranlar elde edilmiştir (PVA ve teflon' un bazı önemli özellikleri Bölüm 7' de verilmektedir). Ancak PVA' nın membranlarda esneklik ve mekanik dayanım sağlamasına rağmen, çözeltide çözünmediği için membranın homojen olmamasına neden olduğu görülmüştür. Bu sorun, membranlara şekil verilmeden önce ortamdaki çözünmemiş PVA' nın süzülerek uzaklaştırılmasıyla aşılmaya çalışılmıştır.

Kurutma ve şekillendirme sırasında membranın yapısında kabarcıklar görülmüş ve deneme-yanılma yöntemiyle farklı kurutma teknikleriyle farklı membranlar elde edilmiştir.

Her bir membran için yapılan karakterizasyon deneylerinin sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 8.1. Membranların su tutma özellikleri

Membran	M_{kuru}	$M_{\text{ıslak}}$	$S_{\text{ıslak}}$
MEM1	0,0228	0,0235	3,07
MEM2	0,0805	0,0853	5,96
MEM3	0,0170	0,0174	2,35
MEM4	0,0425	0,0480	12,39
MEM5	0,0155	0,0177	14,1
MEM6	0,0613	0,0654	6,68
MEM7	0,0016	0,0049	20,6
MEM8	0,0805	0,0853	40,7

Çizelge 8.2. Membranların iyon değişim kapasiteleri

Membran	V_{NaOH}	V_{HCl}	W(g)	A^k (meq/g)
MEM1	20	18,2	0,0310	5,8
MEM2	20	14,6	0,0921	6,81
MEM3	25	23,6	0,0324	4,32
MEM4	20	16	0,0339	11,7
MEM5	20	16,7	0,0248	16,76
MEM6	20	14,6	0,0921	8,9
MEM7	20	15,1	0,0336	17,15
MEM8	20	17,6	0,0190	17,18

Çizelge 8.3. Membranların iletkenlik ölçüm deneylerinin sonuçları

Membran	d (cm)	S (cm ²)	R ($\Omega=1/S$)	σ (S/cm)
MEM1	0,02	0,25	4,44444E9	1,81E-11
MEM2	0,02	0,25	3,57147E9	2,24E-11
MEM3	0,02	0,25	4,25897E9	1,75E-11
MEM4	0,02	0,25	2.52985E9	3,17E-11
MEM5	0,02	0,25	1,17563E9	6,82E-11
MEM6	0,02	0,25	3,33333E9	2,44E-11
MEM7	0,02	0,25	1,42878E9	5,65E-11
MEM8	0,02	0,25	1,41464E9	5,67E-11

Çizelge 8.4. Membranların özelliklerinin karşılaştırılması

Membranlar	Su tutma özelliği	İyon değişim kapasitesi	İletkenlik
MEM1	3.07	5,8	1,81E-11
MEM2	5.96	6,81	2,24E-11
MEM3	2.35 ↓	4,32↓	1,75E-11↓
MEM4	12.39	11,7	3,17E-11
MEM5	14.1↔	16,76↔	6,82E-11↔
MEM6	6.68	8,9	2,44E-11
MEM7	20.6	17,15	5,65E-11
MEM8	40.7 ↑	17,18↑	5,67E-11↑
Nafion117	28,51	0,91	$2,95 \times 10^{-2}$

MEM3' ün karakteristik özelliklerinin en düşük, MEM5' in ortada ve en son elde edilen membranın (MEM8) ise en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. Ancak tablodan görüleceği gibi elde edilen membranların su tutma özelliği ve iyon değişim kapasitesi Nafion membrana göre fazla olmasına rağmen iletkenliği çok düşüktür. Buna neden olarak sülfonasyon oranının düşük olması ve kullanılan PVA' nın membranda aktif siteleri kapatarak membrandaki aktif bölgelerinin oranını düşürdüğü dolayısıyla iletkenliği düşürdüğü söylenebilir.

Literatürde Lee H. C. (5) ve arkadaşları yaptıkları çalışmada membranın su tutma oranının artmasının, membranın iyon değişimi ve proton iletkenliğiyle orantılı olduğunu gösteren veriler elde etmişlerdir. Bu da yapılan çalışmayla ilgili yorumları doğrular niteliktedir.

Smitha B. ve arkadaşları (12) ise yaptıkları çalışmada polisitirenin su tutma miktarını sülfonlanmadan önce % 0,16 ve sülfonasyondan sonra % 10,78 olarak bulmuştur. Bu çalışmada ise elde edilen ilk membranda (MEM 1) ise sülfonasyondan sonra su tutma miktarı % 3,07 dur. Bu sonuçlar incelendiğinde membrana hidrofilik yapıdaki polivinilalkol (PVA) katılımıyla da membranın su tutma kapasitesi artmaktadır.

Membranın direncinin düşük, iyon iletme kapasitesinin ve su tutma özelliğinin yüksek olması istenir. Membran direncinin yüksek olması membranın proton iletkenliğinin düşük olmasına yol açar. Bu da hidrojen iyonlarının aktarımını zorlaştırmakta ve membrandan geçen akım miktarının azalmasına neden olmaktadır.

9. ÖNERİLER

- Polisitirenden membran eldesinde farklı alternatif katkı maddeleri ve alternatif yöntemler kullanarak mekanik dayanıklılığı yüksek membranlar elde edilebilir. Bu yöntemlerin membran verimi üzerindeki etkisi incelenebilir.
- Membranın sülfonasyon miktarı yaklaşık %17' i aşmayacak şekilde artırılarak, özelliklerinin değişimi incelenebilir(Sülfonasyon oranının belli bir değeri aşması halinde- yaklaşık %17 - membranın çözünürlüğü artarki, yakıt hücrelerinde daima nem oranı yüksek olduğundan istenmeyen bir durumdur).
- Membranı şekillendirmek amacıyla tasarladığımız şekillendirme kalıbından çıkarılması esnasında membran deforme olmuştur. Daha farklı bir yöntemle ve cihazla şekil verilebilir.
- Kurutma sırasında membranın yapısında kabarcıklar oluşmuş ve bu da membranın homojen olmamasına neden olmuştur. Homojenliği sağlayacak farklı kurutma teknikleri denenebilir.
- İyonik iletkenliği yüksek inorganik maddeler (örneğin katyon değiştirici reçineler gibi) destek maddesi olarak kullanılarak polisitiren kompozit membranlar üretilip, denenebilir.
- Yine membranın mekanik dayanıklılığını artırmak üzere polisitiren ile çapraz bağ oluşturabilen ikinci bir polimer kullanılarak kompozit membran üretilir.

KAYNAKLAR

1. Çetinkaya M., Karaosmanoğlu F., " Türkiye Enerji Profili ve Hidrojen" http://www.hidrojenforumu.com/kongre2konusma/ozet_fkaraosmanoglu.htm (2004).
2. İstanbul Teknik Üniversitesi, " Neden Alternatif Enerji " www.yildiz.edu.tr/kanat/temiz.html (2004).
3. Zukowska G., Stevens, J.R., Jeffrey K.R., , "Anhydrous gel electrolytes doped with silicotungstic acid", **Electrochimica Acta**, 48: 2157-2164 (2003).
4. Ar F., "Yakıt Hücreleri: Tarihsel Gelişimi, Teknolojisi, Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları", **Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni**, 1-20 (1998).
5. Charles Stone, Morrison Anne E., "From curiosity to power to change the world", **Solid State Ionics**, 152-153: 1-13 (2002).
6. Banerjee S., Curtin D.E., "Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells", **Journal of Chemistry**, 125: 1211-1216 (2004).
7. National Museum of American History, "Fuel Cells" <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm> (2005).
8. Şenol O. İ., "Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi için Dowex Reçinesinin ve HZSM5 Zeolitinin Elektrolit Olarak Denenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 1-40 (2001).
9. Hirschenhofer, J.H., Stauffer, D.B., Engleman R.R., Klett M.G., "Fuel cell Handbook", **Department of Energy of United State**, November (1998).
10. Melin T., Rautenbach R., "Membranverfahren", Springer-Verlag Berlin 2nd ed. , **Verfahrenstechnik**, Newyork, 19-66 (2004).
11. Grune H., Fuel cell Seminar Program and abstracts, **The Fuel cell Organization Committee**, Arizona, 161 (1992).
12. Smitha B., Sridhar S., Khan A.A., "Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells", **Journal of Membrane Science**, 225: 63-76 (2003).
13. Preben Vie, Paronen M., Stromgard M., Rauhala E., Sundholm F., "Fuel cell performance of proton irradiated and subsequently sulfonated poly(vinyl fluoride) membranes", **Journal of Membrane Science**, 204: 295-301 (2002).

14. Lee H.C., Hong H. S., Kim M-Y, Choi S.H., Hong M.Z., Lee H.S., Kim K., "Preparation and evaluation of sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s membranes for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)", ***Electrochimica Acta***, 49: 2315-2323 (2004).
15. Yu Jingrong, Yi B., Xing D., Liu F., Shao Z., Fu Y., Zhang H., "Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes fuel cells", ***Journal of Power Sources***, 4937: 1–6 (2002).
16. Li Siwen, Liu Meilin, "Synthesis and conductivity of proton-electrolyte membranes based on hybrid inorganic-organic copolymers", ***Electrochimica Acta***, 48: 4271-4276 (2003).
17. Song S.L., Kim B.C., "Characteristic rheological features of PVA solutions in water-containing solvents with different hydration states", ***Polymer***, 45: 2381-2386 (2004).
18. Wang Lin, Husar Atilla, Tianhong Z., Liu H., "A parametric study of PEM fuel cell performances", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 28: 1263-1272 (2003).
19. Zhigang Qi, Kaufman Arthur, "Activation of low temperature PEM fuel cells", ***Journal of Power Sources***, 111: 181-184 (2004).
20. Hogarth W.H.J., Costa, J.C. Diniz da G.Q.(Max) Lu, "Solid acid membranes for high temperature (>140 °C) proton exchange membrane fuel cells", ***Journal of Power Sources***, 142: 223–237 (2005).
21. Alberti G. a, Casciola a, L. M., Massinelli a, Bauer B. , "Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160-°C)", ***Journal of Membrane Science***, 185 : 73–81 (2001).
22. Nasef Mohamed Mahmoud and Saidi Hamdani, "Thermal degradation behaviour of radiation grafted FEP-g-polystyrene sulfonic acid membranes", ***Polymer Degradation and Stability***, 70 (3) : 497-504 (2000).
23. Tomohisa Norisuyea, Takashi Morinagab, Qui Tran-Cong, "Comparison of the gelation dynamics for polystyrenes prepared by conventional and living radical polymerizations: a time-resolved dynamic light scattering study", ***Polymer***, 46: 1982–1994 (2005).
24. DPT, "Sekizinci beş yıllık kalkınma raporu", ***Petrokimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu***, ISBN 975-19-2644-0, Ankara, 358-374 (2001).



EK-1 Membranların Akım-Gerilim Değerleri

MEMBRAN 1

MEMBRAN 2

MEMBRAN 3

MEMBRAN 4

SMU1 Voltaj	SMU1 Akım	SMU1 Voltaj	SMU1 Akım	SMU1 Voltaj	SMU1 Akım	SMU1 Voltaj	SMU1 Akım
-4.9999	-2.26E-10	-5.0000	1.21E-10	-5.0000	2.78E-10	-4.9999	-8.38E-11
-4.499	-2.23E-10	-4.4993	4.60E-11	-4.499	1.07E-09	-4.4993	-1.81E-10
-3.998	1.16E-10	-3.9986	5.50E-10	-3.998	9.44E-10	-3.9986	1.55E-10
-3.492	2.72E-10	-3.4993	1.18E-10	-3.499	7.79E-10	-3.4993	2.35E-10
-2.999	2.02E-10	-2.9996	1.20E-10	-2.999	5.18E-10	-2.9996	6.09E-10
-2.500	-8.40E-11	-2.5000	3.52E-11	-2.500	4.09E-10	-2.5000	5.55E-10
-1.999	-3.98E-12	-1.9993	5.21E-10	-1.999	2.27E-10	-1.9993	9.22E-10
-1.499	-3.45E-11	-1.4990	2.87E-10	-1.499	2.88E-10	-1.4990	7.97E-10
-0.998	2.22E-11	-0.9989	4.83E-10	-0.998	5.96E-10	-0.9988	5.70E-10
-0.499	-3.01E-10	-0.4992	3.80E-10	-0.4992	4.90E-10	-0.4992	4.66E-10
0.0001	2.32E-10	8.90E-5	2.25E-10	8.06E-5	5.04E-10	0.0001	6.27E-10
0.4987	-2.22E-10	0.4988	5.52E-10	0.4987	4.39E-10	0.4988	4.61E-10
0.9983	-1.65E-10	0.9984	7.13E-11	0.9983	6.00E-10	0.9983	1.58E-10
1.4981	5.36E-11	1.4981	3.14E-10	1.4981	5.40E-10	1.4981	5.51E-10
1.9987	-3.16E-11	1.9987	1.89E-10	1.9987	3.33E-10	1.9987	6.45E-10
2.4994	3.66E-10	2.4994	6.25E-10	2.4994	3.45E-10	2.4994	6.33E-10
2.9990	-2.59E-11	2.9990	1.55E-10	2.9990	1.27E-09	2.9990	7.83E-10
3.4986	-4.54E-10	3.4986	5.52E-10	3.4986	1.17E-09	3.4986	1.35E-09
3.9979	1.41E-10	3.9979	1.98E-10	3.9979	8.65E-10	3.9979	1.11E-09
4.4986	-1.71E-11	4.4986	2.35E-10	4.4986	6.56E-10	4.4986	5.36E-10
4.9992	-1.84E-10	4.9992	1.53E-10	4.9992	8.94E-10	4.9992	4.999286

MEMBRAN 5

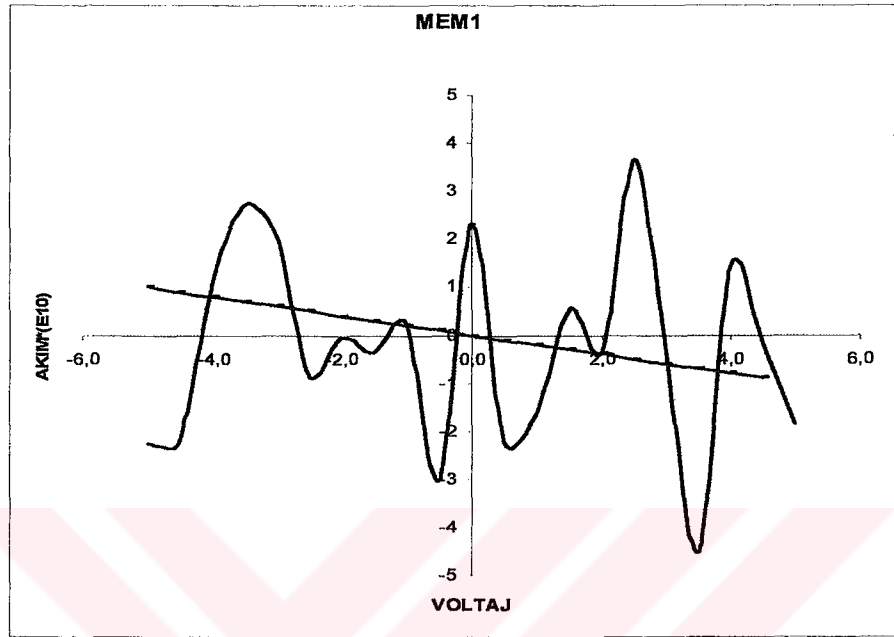
MEMBRAN 6

MEMBRAN 7

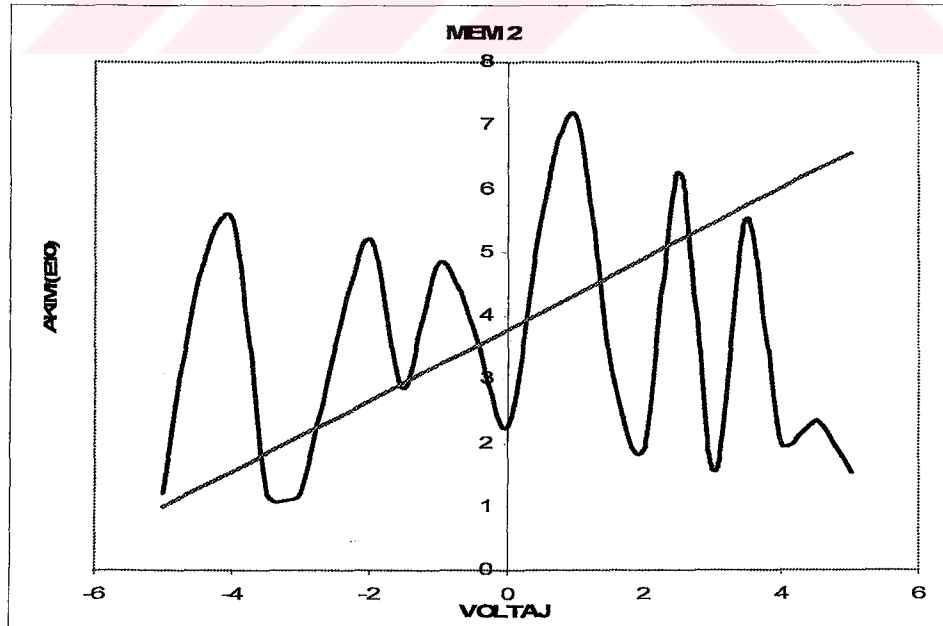
MEMBRAN 8

SMU1 Voltaj	SMU1 Akım	SMU1 Voltaj	SMU1 Akım	SMU1 Voltaj	SMU1 Akım	SMU1 Voltaj	SMU1 Akım
-4.9999	-4.35E-10	-4.9999	-7.16E-10	-4.999	-1.10E-09	-4.9999	-1.08E-09
-4.4961	-6.10E-10	-4.4993	-3.66E-10	-4.499	-9.31E-10	-4.4993	-9.95E-10
-3.9986	-1.14E-10	-3.9986	-1.79E-10	-3.998	-2.50E-10	-3.9986	-1.11E-09
-3.4993	-2.89E-10	-3.4993	-1.42E-10	-3.499	9.25E-11	-3.4993	-5.74E-10
-2.9996	-3.75E-10	-2.9996	-2.59E-10	-2.999	-6.06E-10	-2.9996	-4.87E-10
-2.5000	-4.87E-10	-2.5000	-3.45E-10	-2.500	-1.22E-09	-2.5000	-4.76E-10
-1.9993	-2.49E-10	-1.9993	-3.33E-10	-1.999	-1.12E-09	-1.9993	-3.50E-10
-1.4990	-1.05E-10	-1.4990	-5.57E-10	-1.499	-7.42E-10	-1.4990	1.42E-10
-0.9989	-1.59E-10	-0.9988	-3.19E-10	-0.998	-4.72E-10	-0.9988	2.35E-10
-0.4992	-1.02E-10	-0.4992	-3.16E-10	-0.499	2.30E-11	-0.4992	-3.71E-10
9.32E-5	1.22E-10	9.15E-0	-2.69E-10	0.0001	4.69E-10	9.74E-5	-4.20E-10
0.49879	3.48E-10	0.49877	-3.39E-10	0.4988	7.24E-10	0.49879	-1.96E-10
0.99839	1.42E-10	0.99837	-7.06E-11	0.9983	5.72E-10	0.99837	3.64E-10
1.49818	3.66E-10	1.49816	1.09E-10	1.4981	8.01E-10	1.49816	3.34E-10
1.99876	2.98E-10	1.99874	3.18E-10	1.9987	8.51E-10	1.99876	6.72E-10
2.49945	1.23E-10	2.49943	6.71E-10	2.4994	5.07E-10	2.49946	7.24E-10
2.99906	1.17E-10	2.99905	8.46E-10	2.9990	5.35E-11	2.99904	7.38E-10
3.49867	4.67E-10	3.49865	1.01E-09	3.4986	2.30E-10	3.49866	8.91E-10
3.99796	4.56E-10	3.99795	1.01E-09	3.9979	6.81E-10	3.99795	1.37E-09
4.49865	4.87E-10	4.49865	1.26E-09	4.4986	8.38E-10	4.49866	1.71E-09
4.99928	5.98E-10	4.99926	1.32E-09	4.9992	7.15E-10	4.99928	1.94E-09

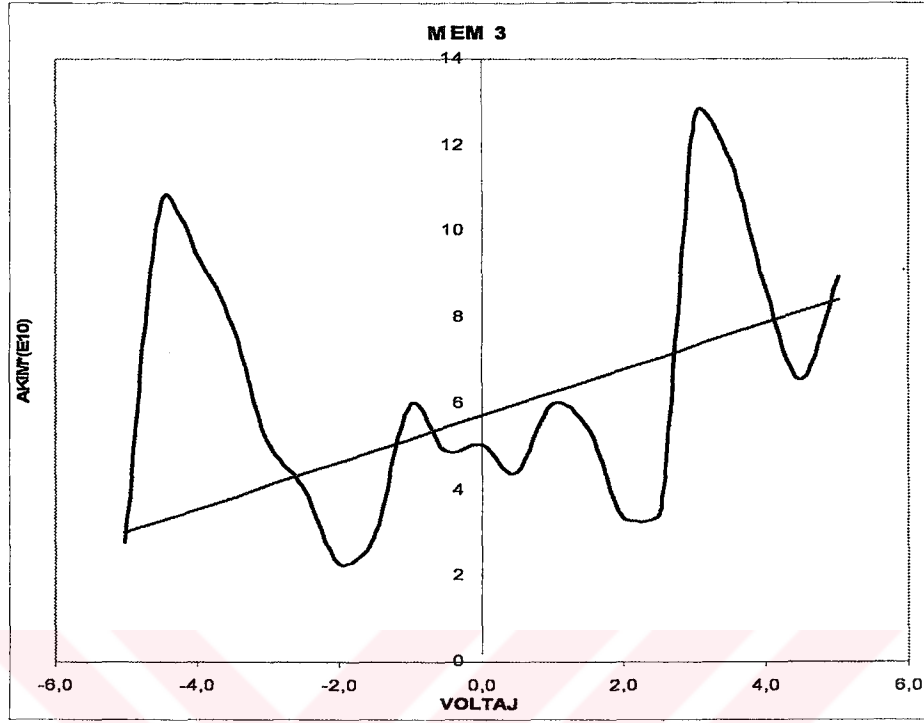
EK-2 Membranların Akım-Gerilim Grafikleri



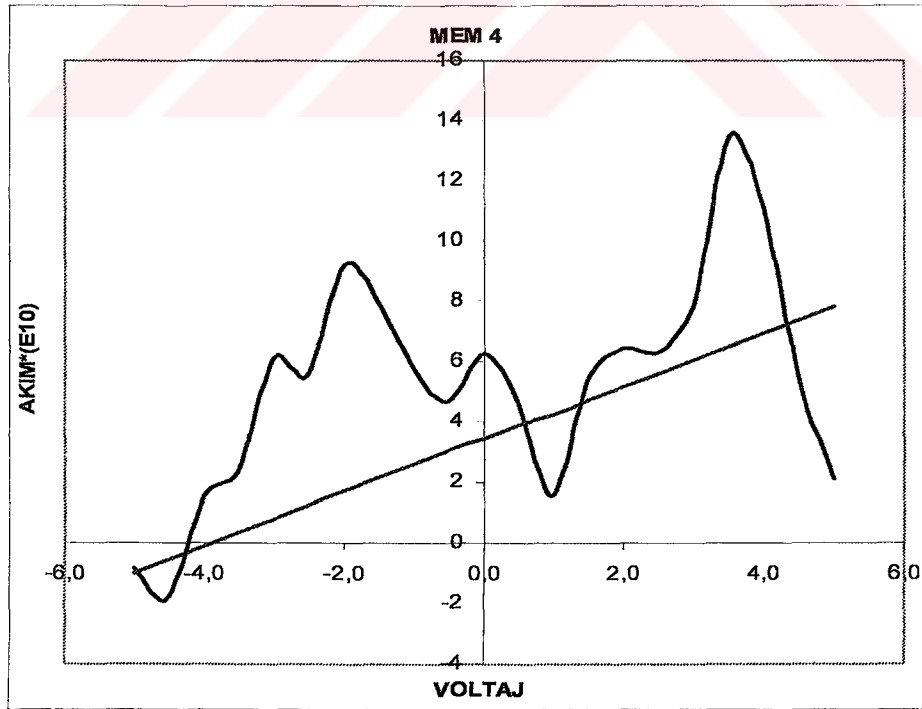
Şekil E2.1. MEM1' in gerilim-akım grafiği



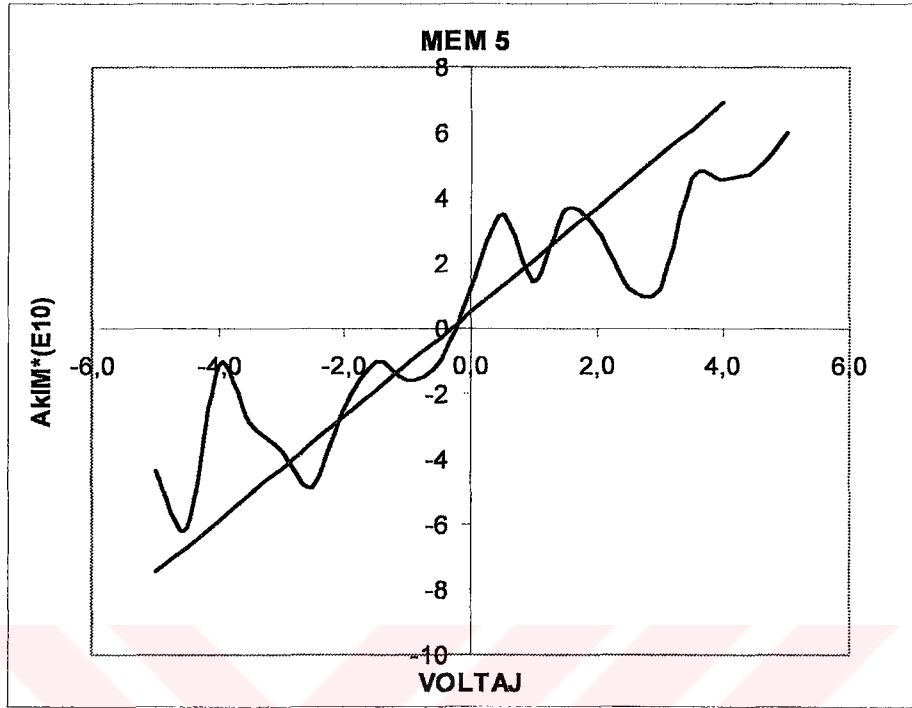
Şekil E2.2. MEM2' nin gerilim-akım grafiği



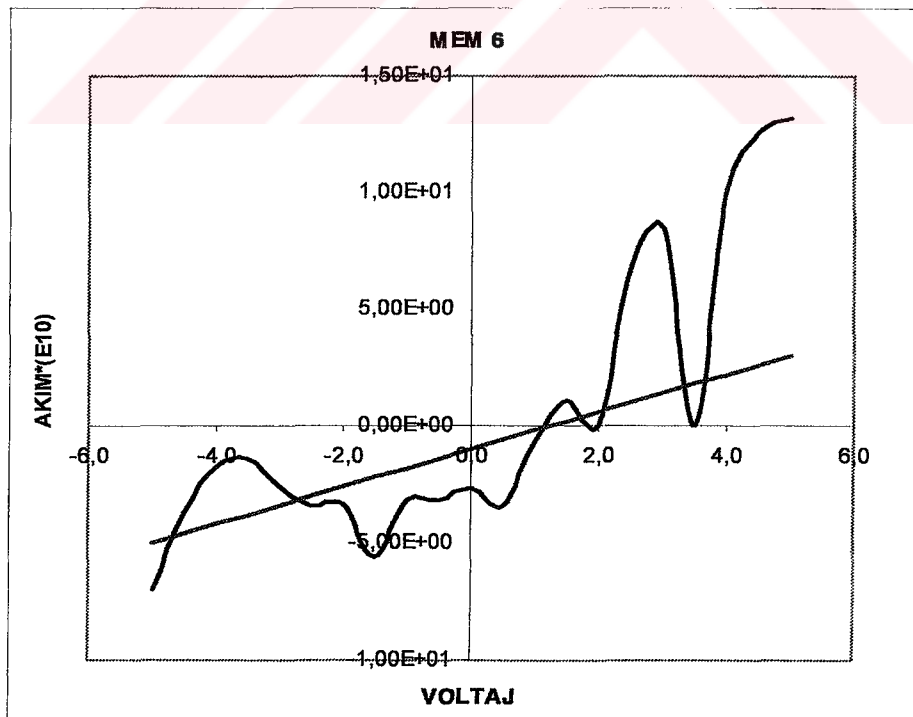
Şekil E2.3. MEM3'ün gerilim-akım grafiği



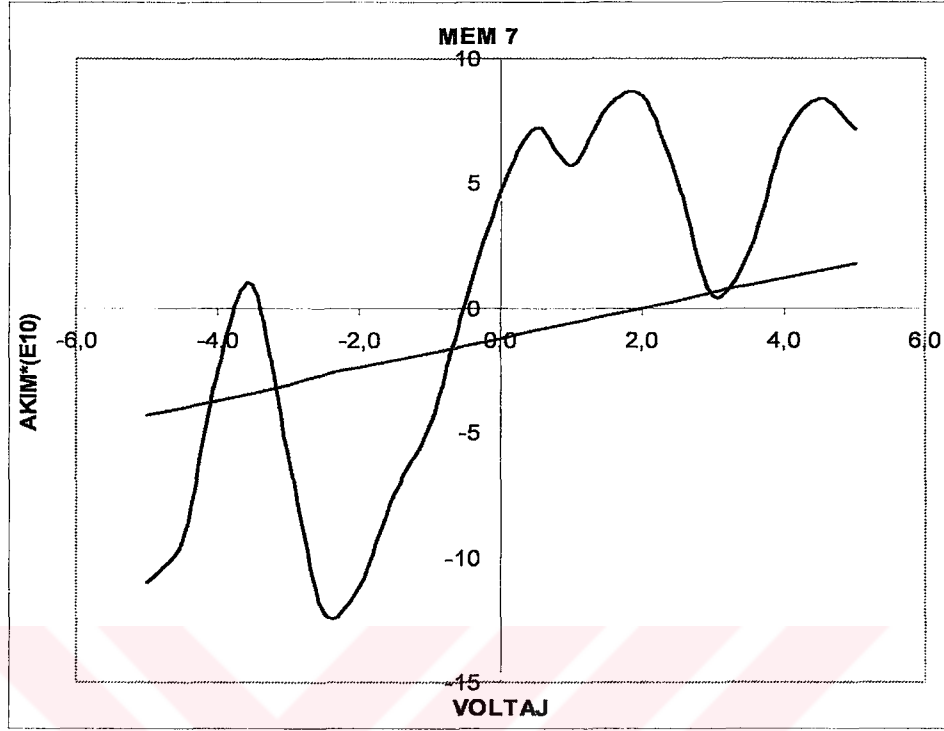
Şekil E2.4. MEM4' ün gerilim-akım grafiği



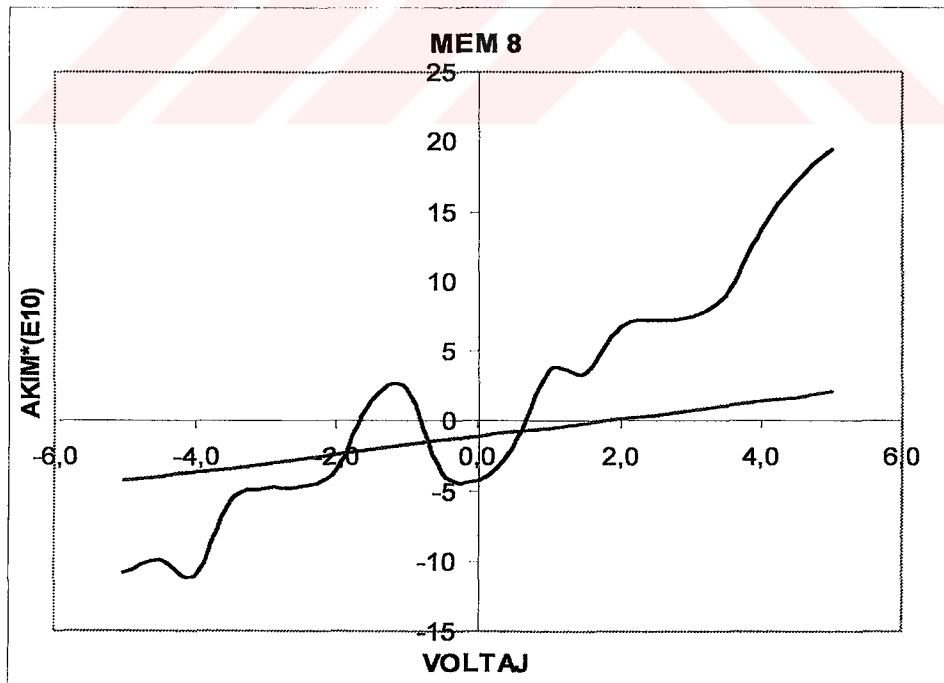
Şekil E2.5. MEM5' in gerilim-akım grafiği



Şekil E2.6. MEM6' nın gerilim-akım grafiği



Şekil E2.7. MEM7' nin gerilim-akım grafiği

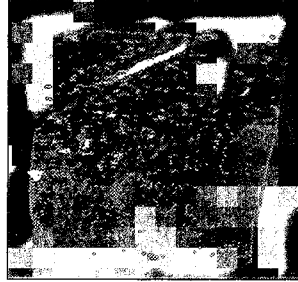


Şekil E2.8. MEM8' in gerilim-akım grafiği

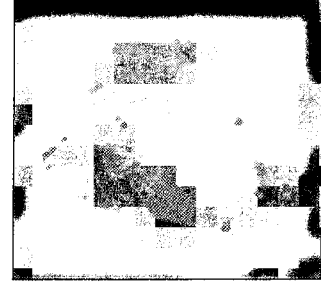
EK-3 Membranların Fotoğrafları



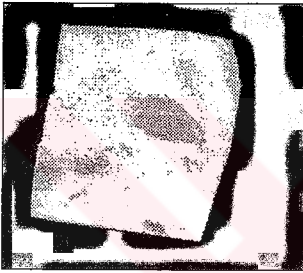
Resim E3.1. MEM1



Resim E3.2. MEM2



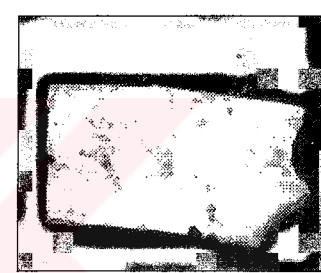
Resim E3.3. MEM3



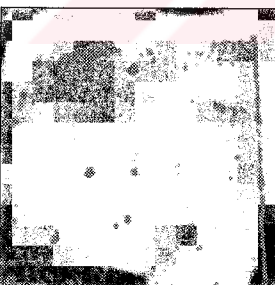
Resim E3.4. MEM4



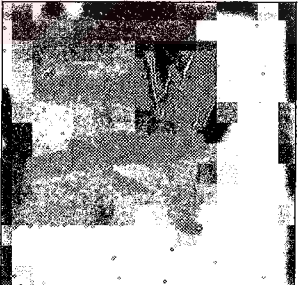
Resim E3.5. MEM5



Resim E3.6. MEM6

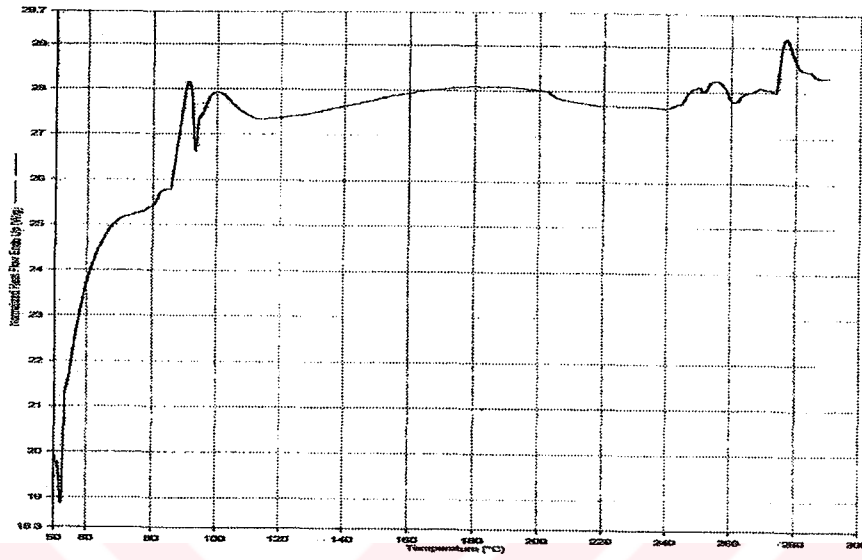


Resim E3.7. MEM7

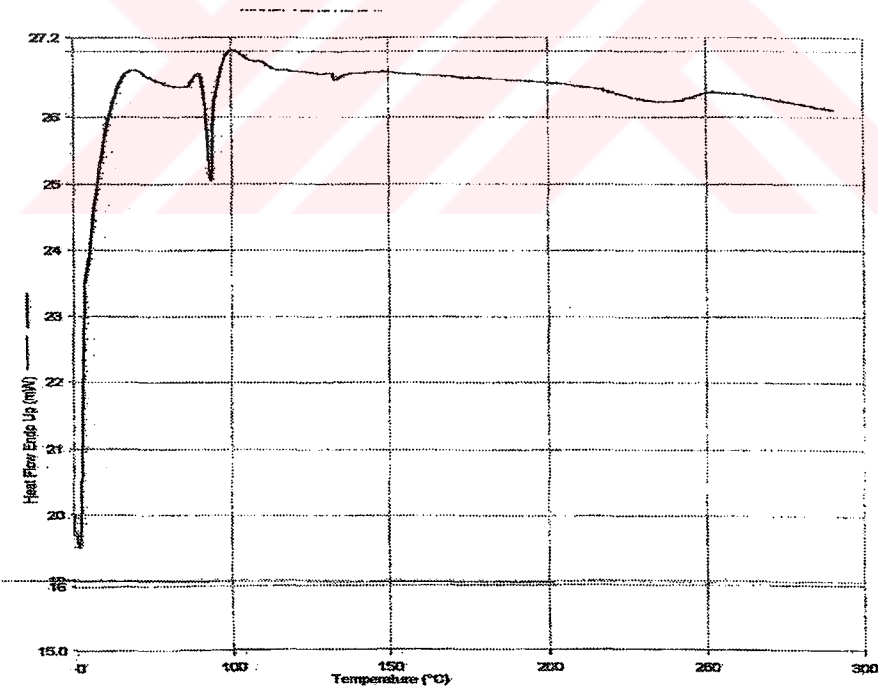


Resim E3.8. MEM8

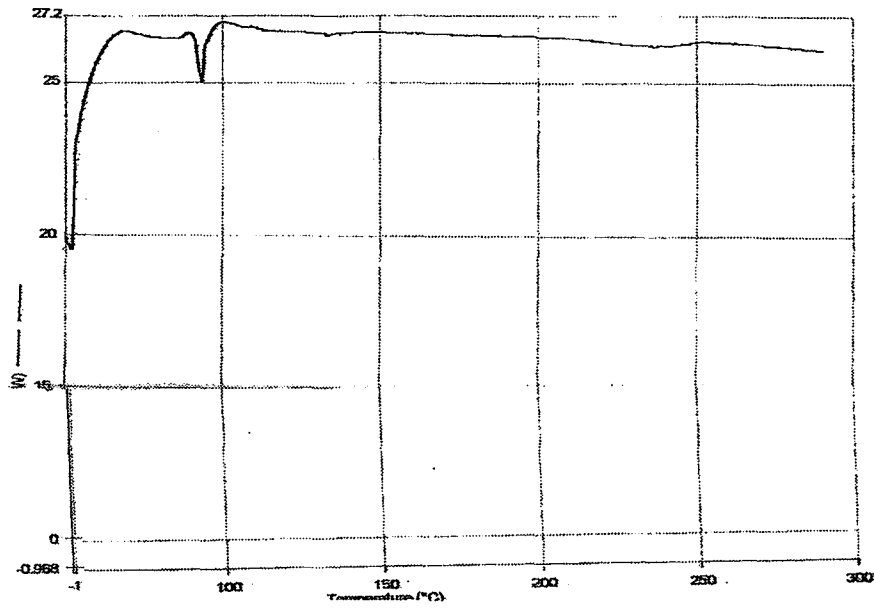
EK-4 Membranların DSC grafikleri



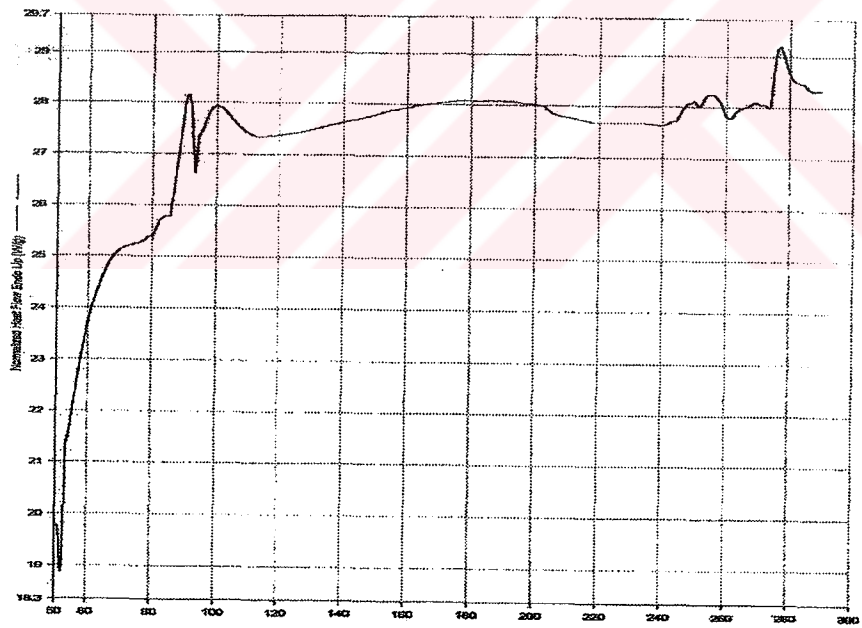
Şekil E4.1. MEM1' in DSC grafiği



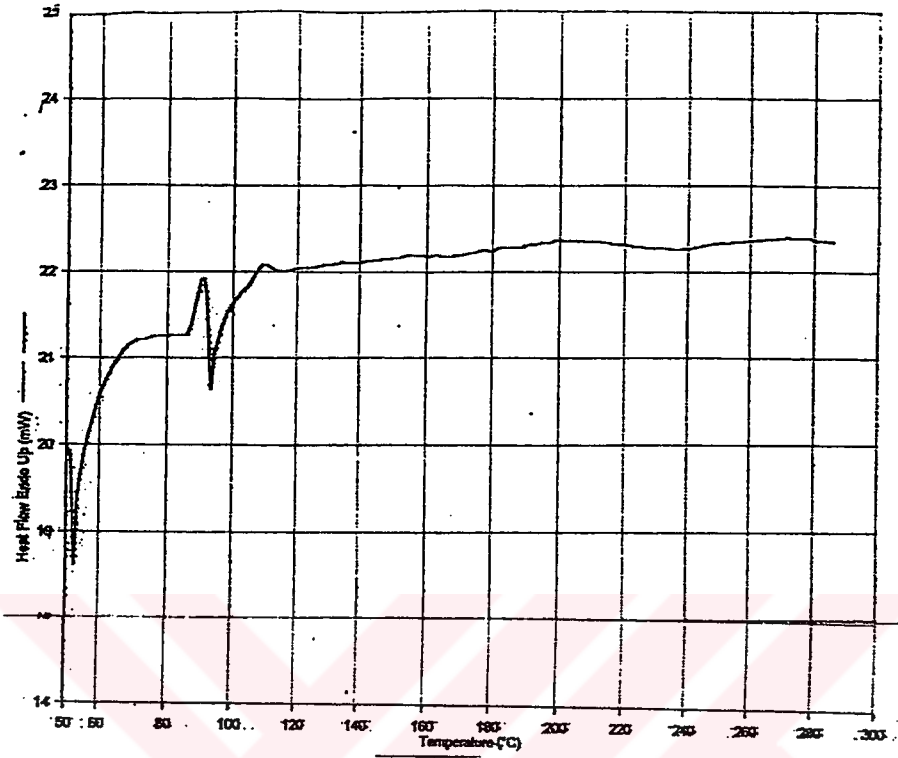
Şekil E4.2. MEM2' nin DSC grafiği



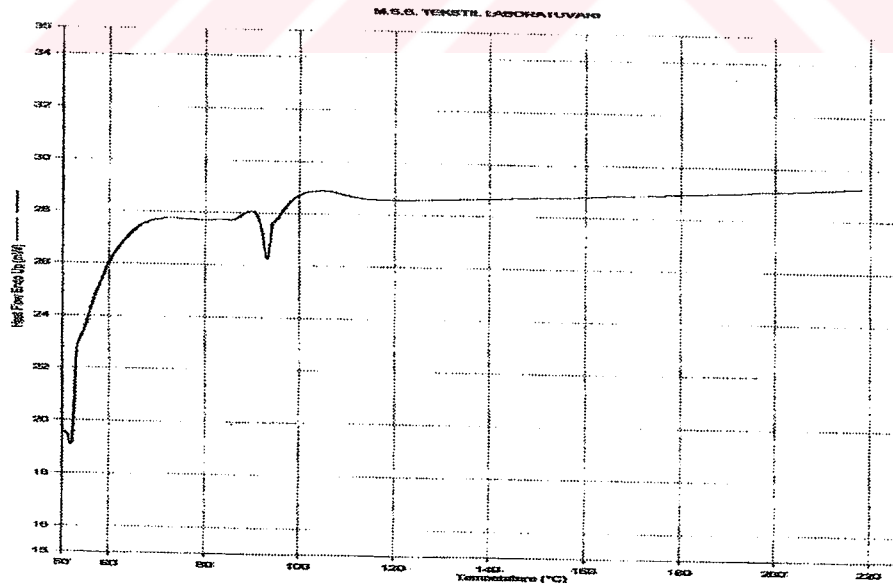
Şekil E4.3. MEM3' ün DSC grafiği



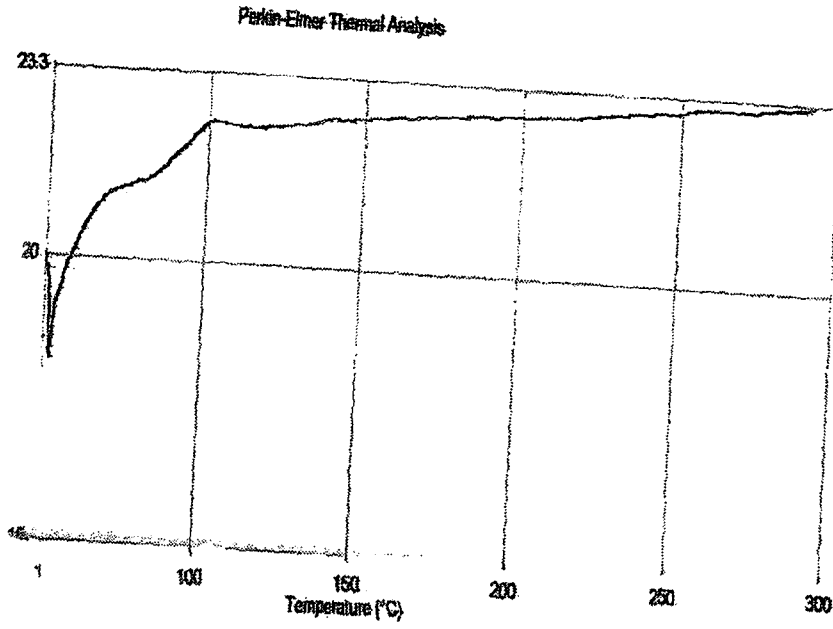
Şekil E4.4. MEM4' ün DSC grafiği



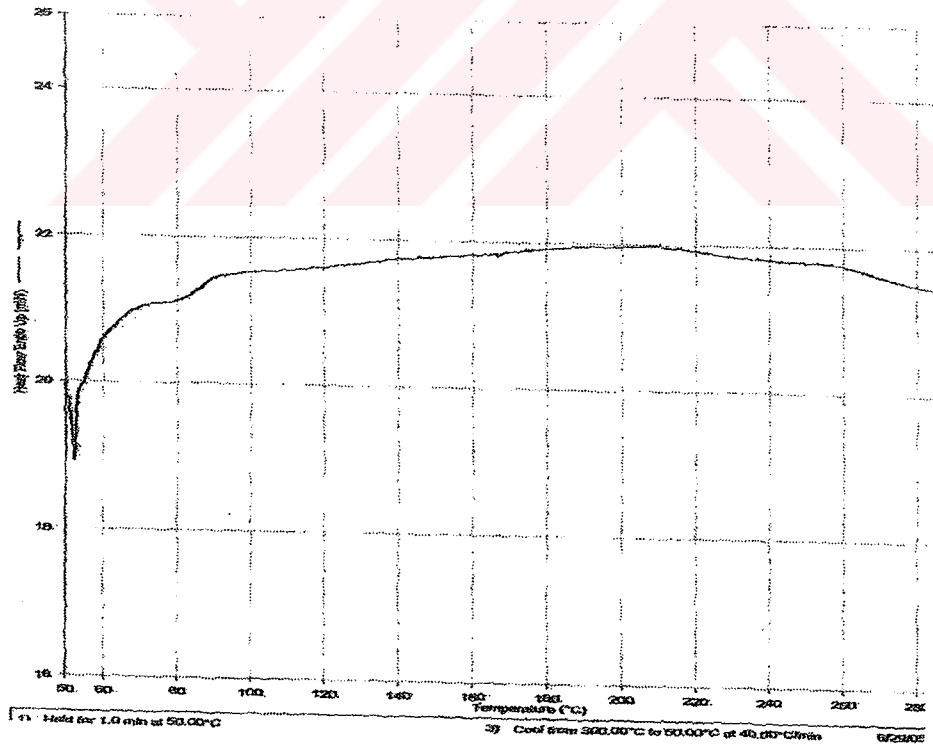
Şekil E4.5. MEM5' in DSC grafiği



Şekil E4.6. MEM6' nın DSC grafiği

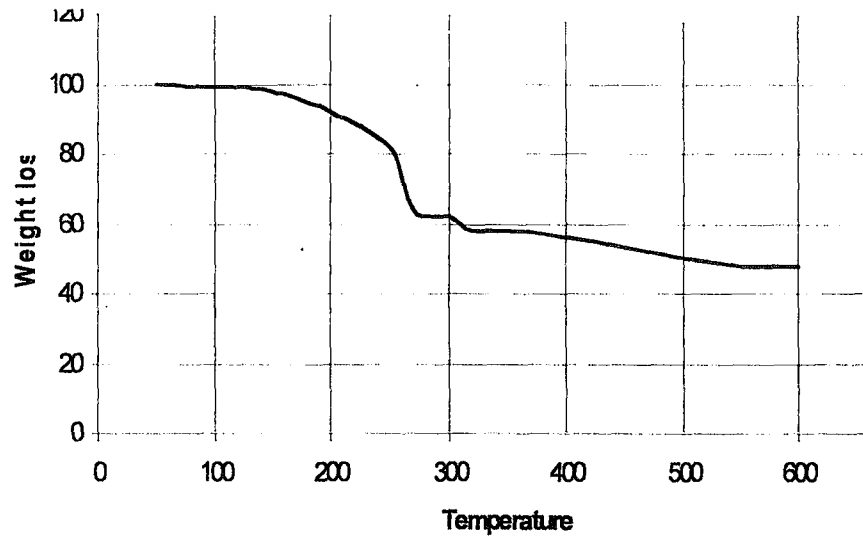


Şekil E4.7. MEM7' nin DSC grafiği

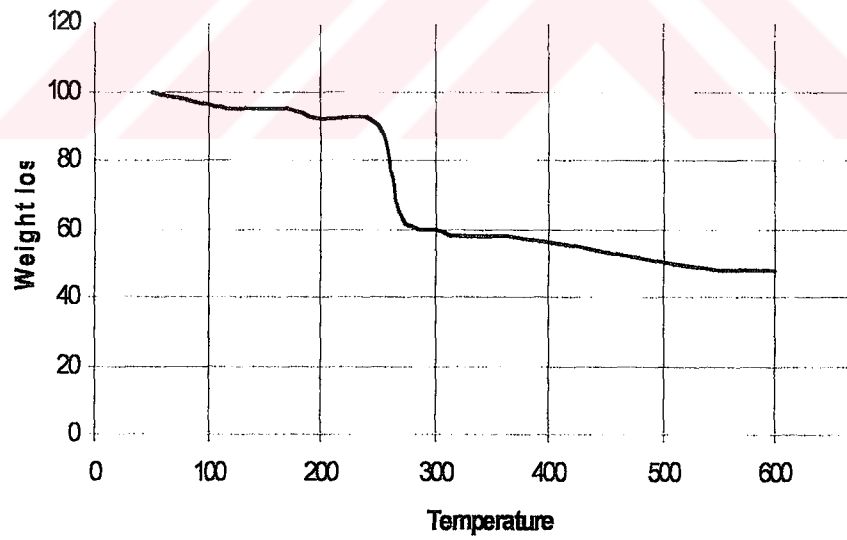


Şekil E4.8.MEM8' in DSC grafiği

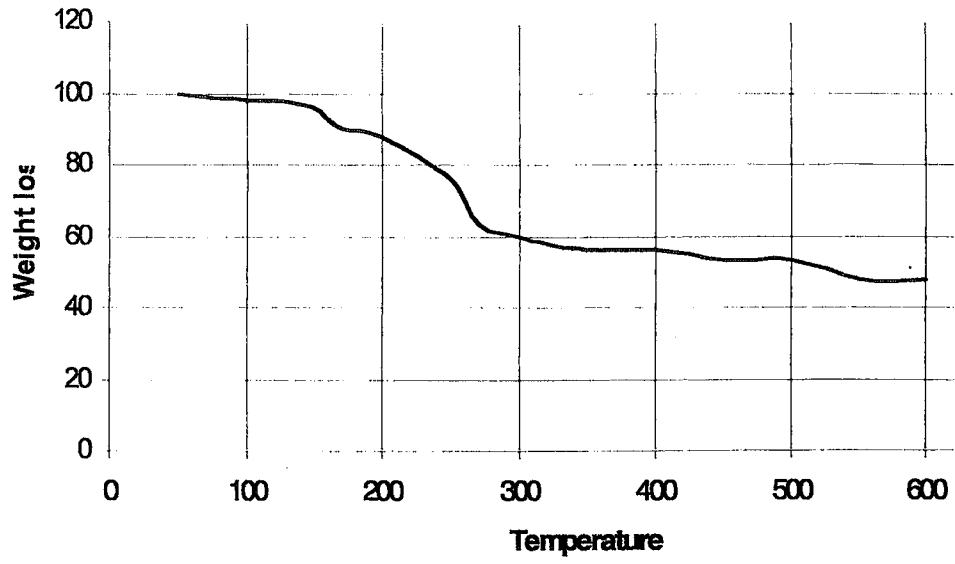
EK-5 Membranların TGA grafikleri



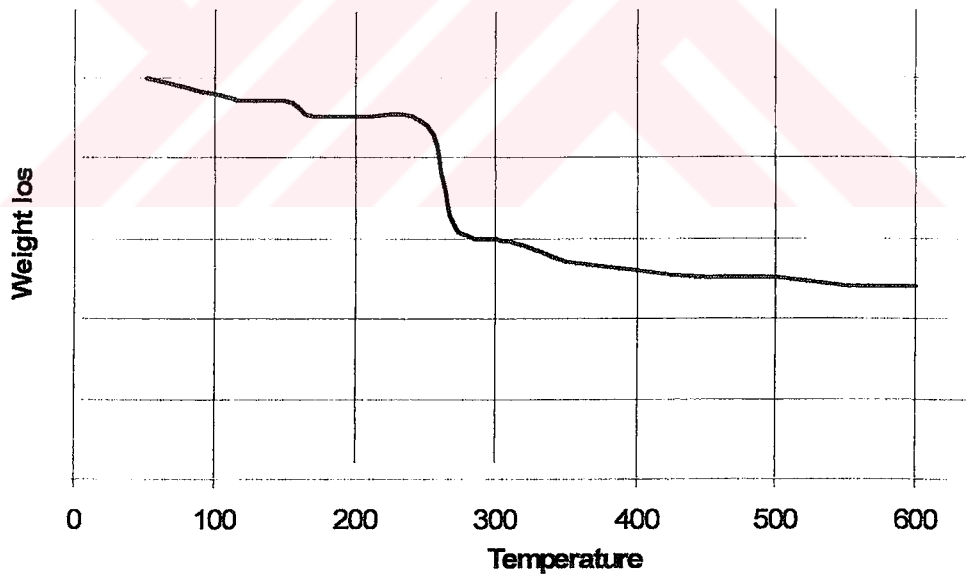
Şekil E5.1. MEM1' inTGA grafiği



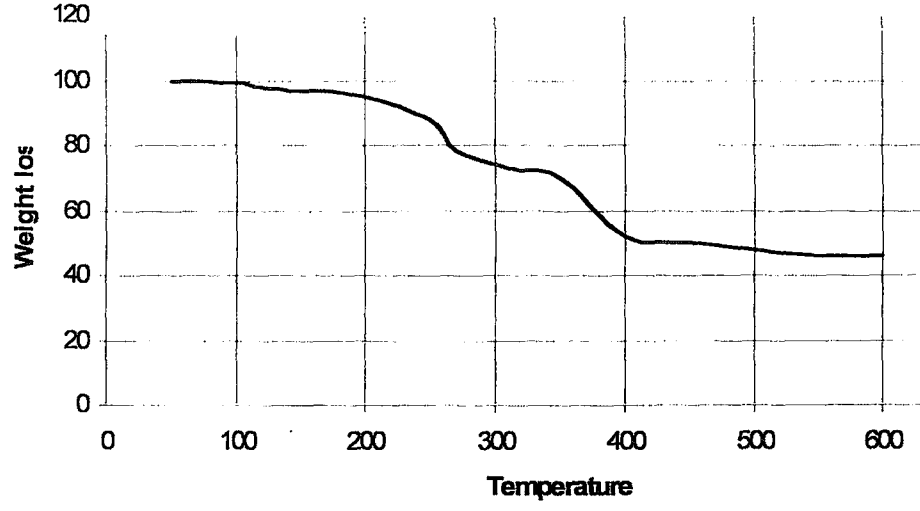
Şekil E5.2. MEM2' ninTGA grafiği



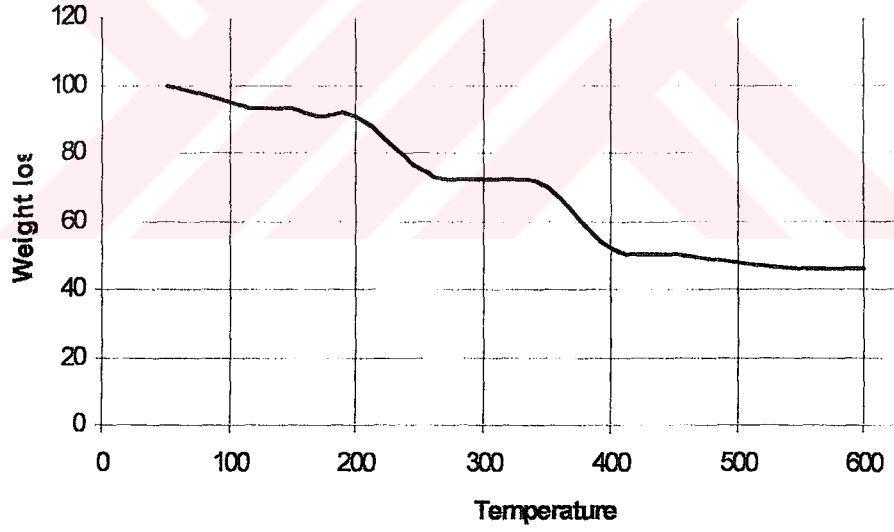
Şekil E5.3. MEM3' ün TGA grafiği



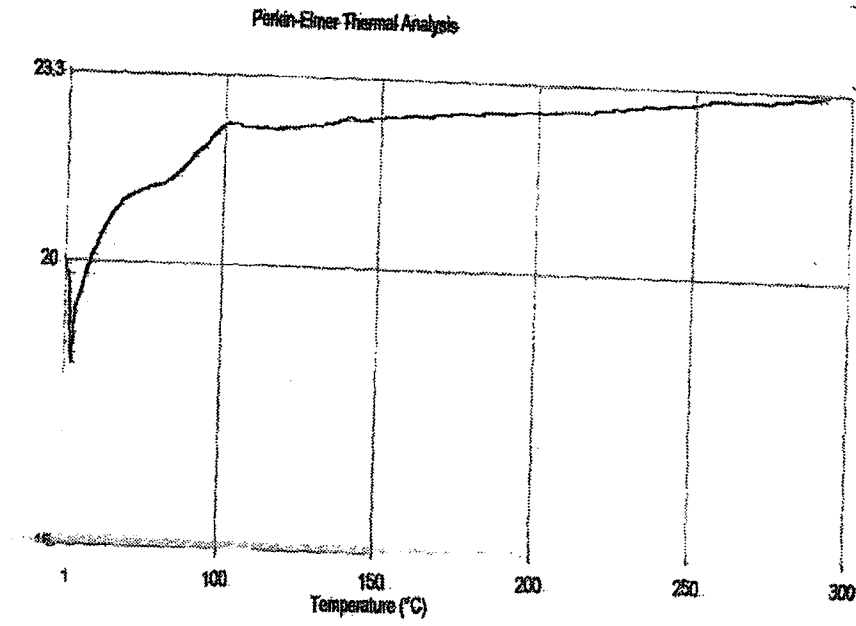
Şekil E5.4. MEM4' ün TGA grafiği



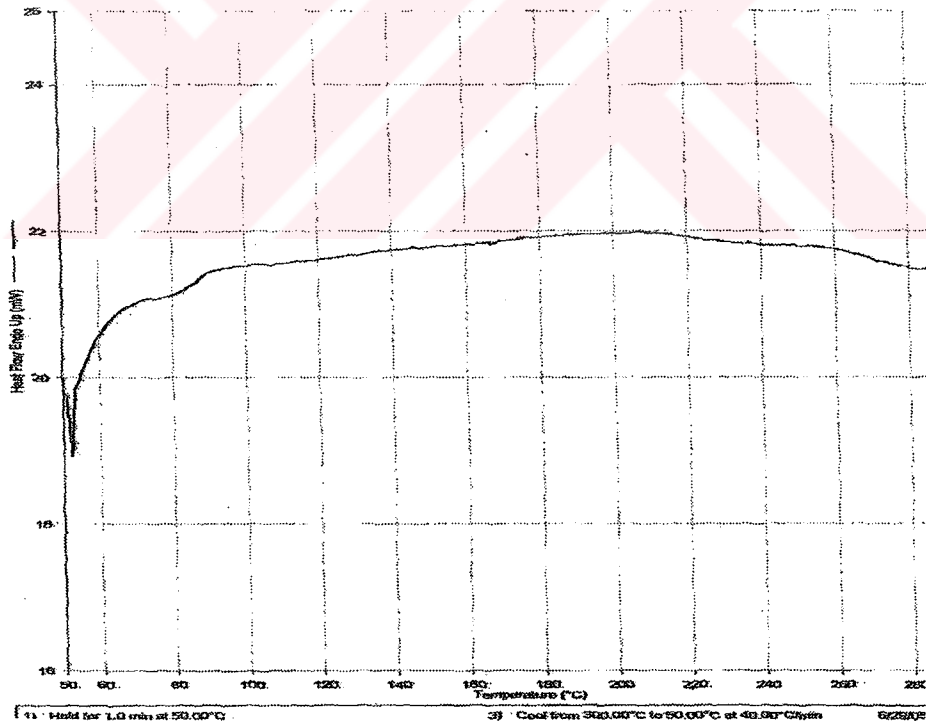
Şekil E5.5. MEM5' inTGA grafiği



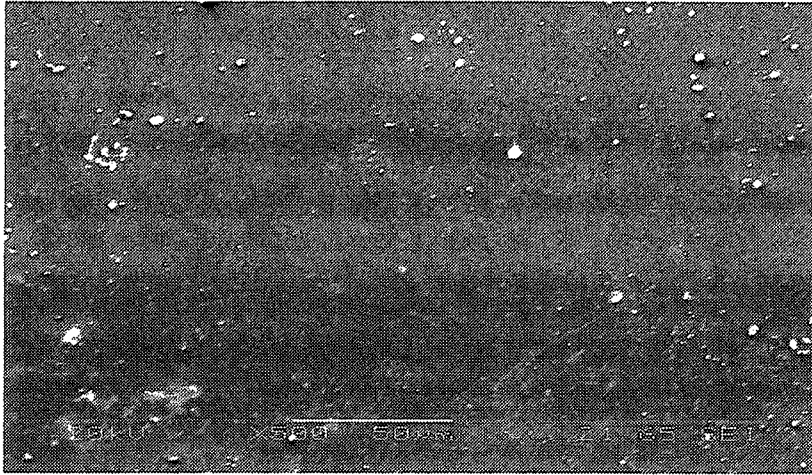
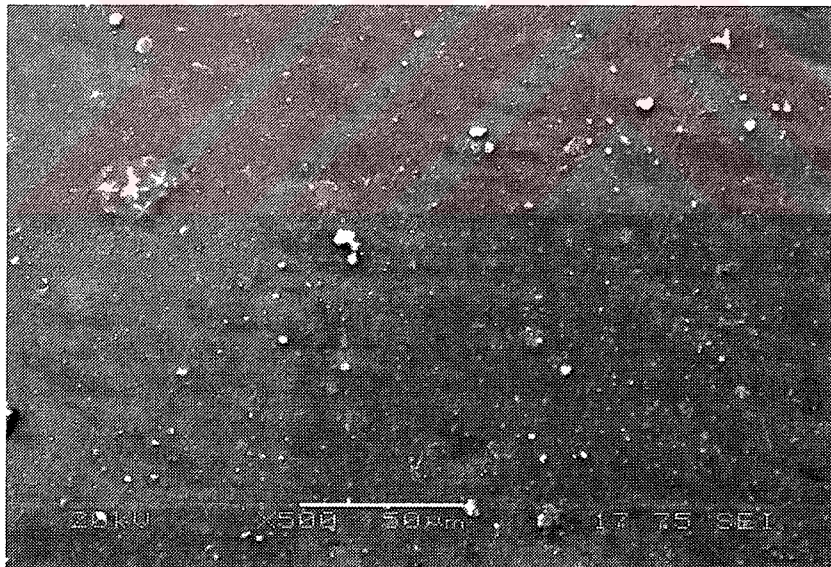
Şekil E5.6. MEM6' nınTGA grafiği

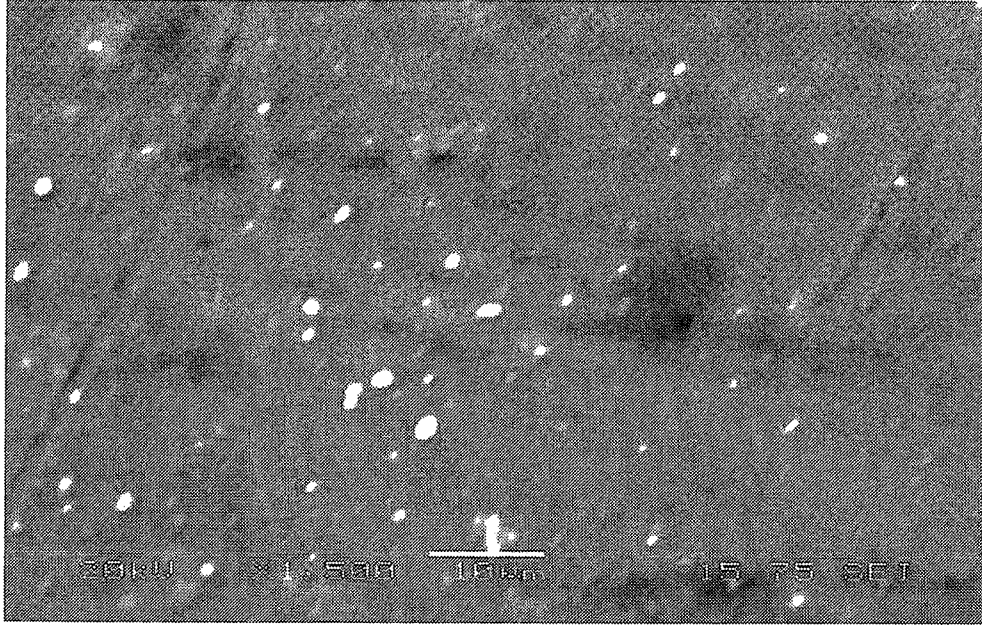


Şekil E4.7. MEM7' nin DSC grafiği

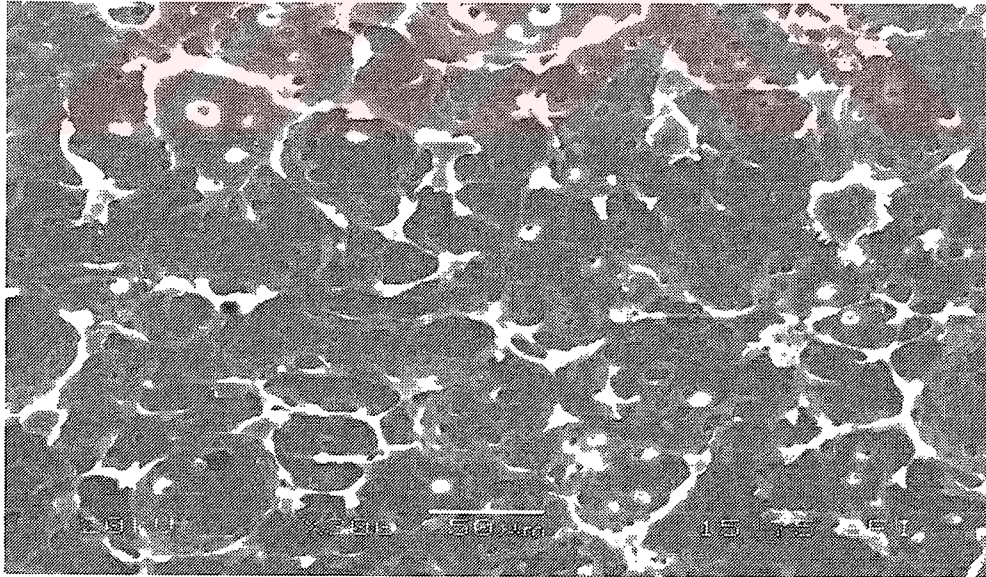


Şekil E4.8.MEM8' in DSC grafiği

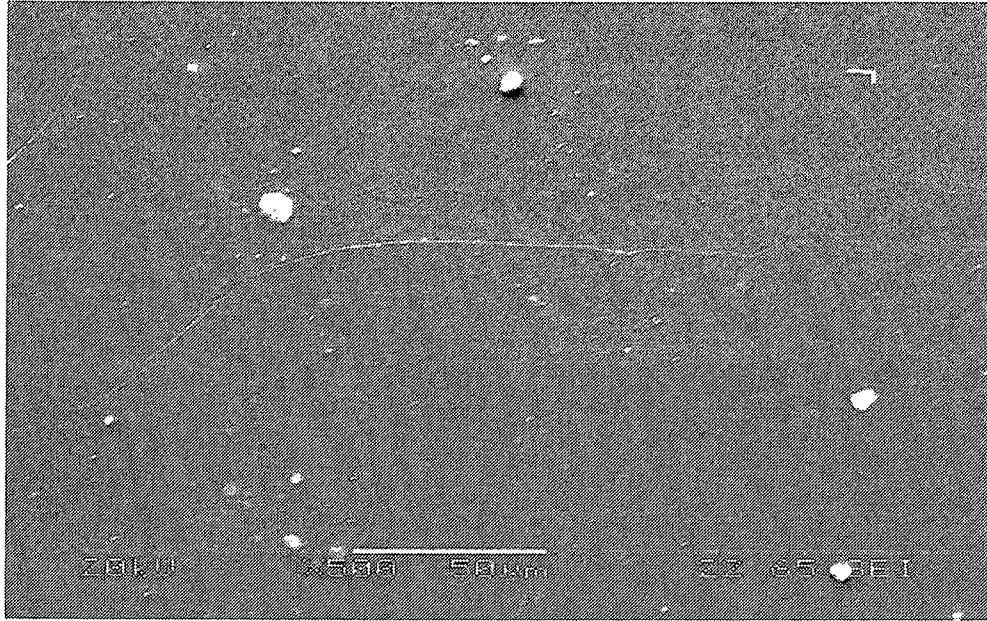
Ek- 6 Membranların SEM fotoğrafları**Resim E6.1.MEM1' in SEM fotoğrafı****Resim E6.2.MEM2' nin SEM fotoğrafı**



Resim E6.3.MEM3' ün SEM fotoğrafı



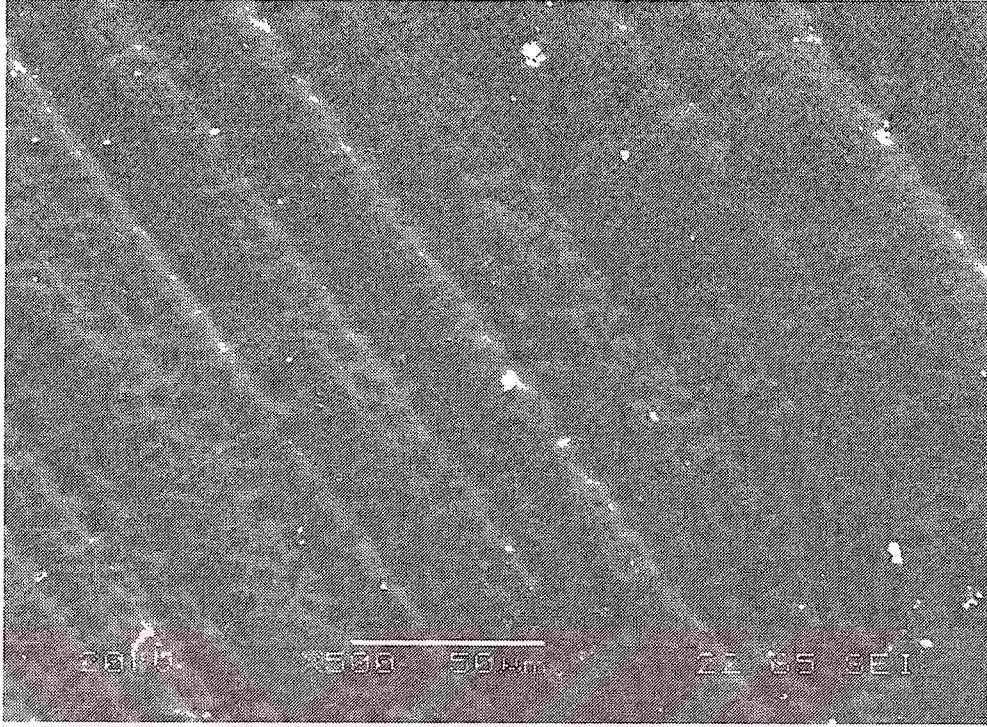
Resim E6.4.MEM4' ün SEM fotoğrafı



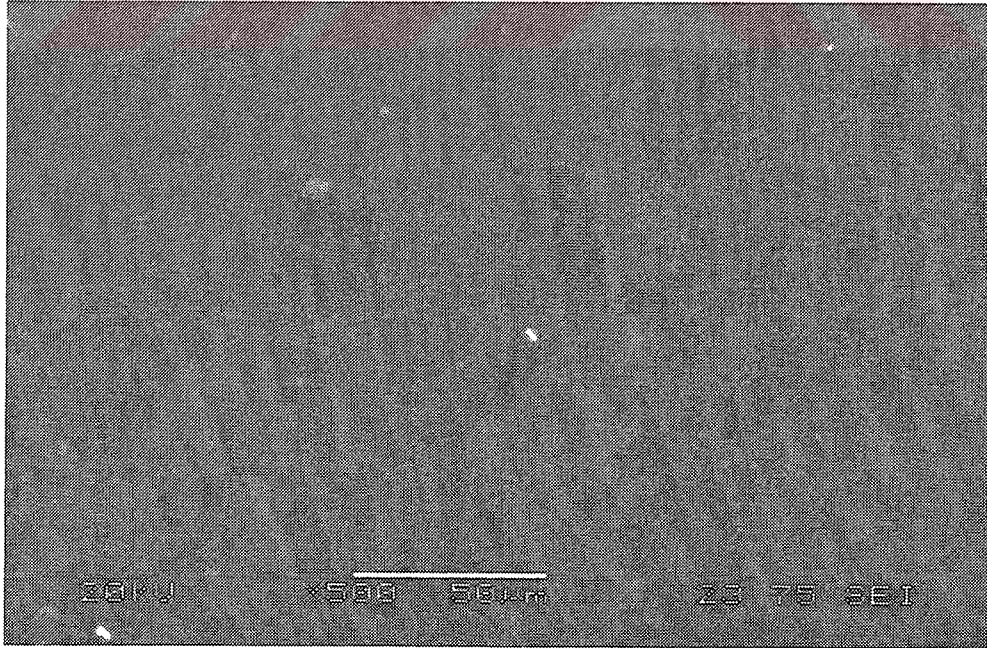
Resim E6.5.MEM5' in SEM fotoğrafı



Resim E6.6.MEM6' nin SEM fotoğrafı



Resim E6.7.MEM7' nin SEM fotoğrafı



Resim E6.8.MEM8' in SEM fotoğrafı

ÖZGEÇMİŞ

Ümmühan Aktaş, 1974 Konya doğumludur. İlk, orta, lise öğrenimini Ankara'da tamamlamıştır. 1995 yılında Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans öğretimine başlamış ve 1999 yılında mezun olmuştur. 2002 yılında Gazi üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde Doç. Dr. İrfan Ar danışmanlığında yüksek lisans başlamıştır.

