
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BORİK ASİT KATKILI SPEEK/PVA KOMPOZİT MEMBRANI SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Tuğçe Nur KARAMETE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2019

Tuğçe Nur KARAMETE tarafından hazırlanan BORİK ASİT KATKILI SPEEK/PVA KOMPOZİT MEMBRANI SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Profesör Doktor İrfan AR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. .....

Başkan: Profesör Doktor Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, "Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum. .....

Üye: Profesör Doktor Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum. .....

Tez Savunma Tarihi: 09/07/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İmza

Tuğçe Nur KARAMETE

09/07/2019

BORİK ASİT KATKILI SPEEK/PVA KOMPOZİT MEMBRANI SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Tuğçe Nur KARAMETE

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Bu çalışma, PDMYH' de kullanılmak üzere kimyasal ve termal olarak kararlı, mekanik dayanımı yüksek, iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliği yüksek, ticari Nafion'a alternatif membran sentezini, karakterizasyon çalışmasını içermektedir. Membran matrisinin ana malzemesi olarak poli-eter-eter-keton (PEEK) ve poli vinil alkol (PVA) kullanılmıştır. PEEK, yüksek sıcaklıklarda kararlı, mekanik dayanımı yüksek ve iyi film oluşturması gibi özellikleri sebebiyle kullanılmıştır. PVA ise yapısındaki tekrarlayan $–OH^-$ gruplarından dolayı kolay modifiye edilebilen ve iyi film oluşturabilmesi özellikleri sebebiyle seçilmiştir. Proton iletkenliğini artırmak amacıyla PEEK polimeri sülfonasyon işlemine tabii tutulmuştur. Sülfolanmış polimer çubukları dimetilasetamid (DMAc) ve dimetilformamid (DMF) çözücüleri içerisinde çözdürülmüştür. Çözdükten sonra, kompozit yapı oluşturması için yapıya kütlece %0-20 PVA eklenmiştir. Membranın performans ve proton iletkenlik özelliklerini artırmak, su tutma ve şişme özelliklerini dengelemek amacı ile bir esnek bağlayıcı olan borik asit yapıya kütlece % 0-20 aralığında eklenmiştir. Membran sentezinde klasik döküm yöntemi kullanılmış, sentezlenen membranda şişme, su tutma, iyon değişim kapasitesi, empedans ölçümleri, termal gravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), hidrolik dayanım, X-ışınımı kırılım analizi (XRD), taramalı elektron analizi (SEM) karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. En iyi sonuç veren membran sp80/pv20/ba10-T kodlu membrandır. Bu membranın şişmesi %12,96, su tutma kapasitesi %36,73, iyon değişim kapasitesi 0,80meq.g^{-1} (25 °C), Proton iletkenlik değerleri 0,092 S.cm^{-1} (30°C) ve 0,206 S.cm^{-1} (80 °C) olup, membran 600ºC' ye kadar termal olarak dayanıklıdır. 1500 saatlik hidrolik dayanım testi sonucundaysa yapısını korumuştur. Bu sonuçlar, PEMFC uygulamaları açısından söz konusu membranın ticari Nafion membrana alternatif olabileceğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 91205
Anahtar Kelimeler : PDMYH, yakıt pili, membran, SPEEK, PVA, borik asit
Sayfa Adedi : 81
Danışman : Prof. Dr. İrfan AR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION STUDIES FOR BORIC ACID DOPPED SPEEK/PVA COMPOSITE MEMBRANE

(M. Sc. Thesis)

Tuğçe Nur KARAMETE

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

This study includes synthesis and characterization methods of membrane which are used in PEMFC, with high thermal, chemical and mechanical strength, high proton conductivity and ion exchange capacity and will be an alternative to the commercial Nafion. The poly-ether-ether-ketone (PEEK) was used as the main material of the membrane matrix due to its high temperature and mechanical resistance and it has good film formation ability. Polyvinyl alcohol (PVA) was chosen as co-polymer since it can be easily modified due to the recurrent $-OH^-$ groups in its structure. PEEK polymers sulphonated to increase the proton conduction. Sulphonated membranes were dissolved in DMAc and DMF solvents. After it has been solved, polyvinyl alcohol (PVA) was added with different ratios (0-20% by mass). For increase the performance and proton conductivity of membrane and to stabilize its water up take and swelling properties, boric acid was added to the structure in the range 0-20% by weight. Classical casting method was used for membrane synthesis, swelling, water up take, ion exchange capacity, impedance measurements, thermal gravimetric analysis (TGA), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), hydraulic strength, X-ray refraction analysis (XRD), scanning electron analysis (SEM) characterization methods were applied. The most significant membrane is the sp80/pv20/ba10-T coded membrane. Swelling of this membrane is 12.96%, water holding capacity is 36.73%, ion exchange capacity is 0.80meq.g^{-1} (25°C), Proton conductivity values are 0.092 S.cm^{-1} (30°C) and 0.206 S.cm^{-1} (80°C) and the membrane is thermally stable up to 600ºC. It has maintained its structure after 1500 hours of hydraulic strength test. These results showed that the membrane in question could be an alternative to the commercial Nafion membrane for PEMFC applications.

Science Code : 91205
Key Words : PEMFC, fuel cell, membrane, SPEEK, PVA, boric acid
Page Number : 81
Supervisor : Prof. Dr. İrfan AR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımda yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. İrfan AR'a ve değerli tecrübelerinden yararlandığım Dr. Alpay ŞAHİN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan annem Zekiye KARAMETE, babam Nazım KARAMETE ve tüm aileme, nişanlım Tolga EYŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamındaki BAP 06/2018-02 projesi ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii

RESİMLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiii

1. GİRİŞ 1

2. YAKIT HÜCRESİ 5

2.1. Yakıt Hücresi Nedir? 5

2.2. Yakıt Hücresi Tarihçesi ve Uygulama Alanları 6

2.3. Yakıt Hücresinin Önemi 9

2.4.Yakıt Hücresi Çeşitleri 10

2.4.1. Alkali yakıt hücresi 11

2.4.2. Fosforik asit yakıt hücresi 12

2.4.3. Katı oksit yakıt hücresi 13

2.4.4. Doğrudan metanol yakıt hücresi 14

2.4.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi 15

2.4.6. Proton değişimli membran yakıt hücresi 15

2.5. PDMYH Çalışma Prensibi 16

2.6. Yakıt Hücresi Verimi 19

2.7. Proton Değişimli Membran Yakıt Hücresi Bileşenleri 20

2.7.1. Elektrot 20

Sayfa

2.7.2. Gaz difüzyon tabakası 21
2.7.3. Katalizör 22
2.7.4. Membran 22
3. MEMBRAN 25
3.1. Membranda Olması Gereken Özellikler 26
3.1.1. Proton iletkenliği 26
3.1.2. Kimyasal kararlılık 26
3.1.3. Mekanik dayanıklılık 27
3.1.4. Su tutma kapasitesi 27
3.1.5. Termal kararlılık 27
3.2. PDMYH Üzerine Yapılan Çalışmalar 28
3.2.1. İnorganik-organik kompozit membranlar 28
3.2.2. Polimer karışım membranları 30
3.2.3. Polibenzimidazol bazlı asit-baz membranlar 31
3.2.4. Sülfolanmış aromatik hidrokarbon polimerleri 32
4. MATERİYAL VE YÖNTEM 37
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 38
4.2. Membran Sentez Yöntemi 38
4.3. PEEK Polimerinin Sülfolanması 39
4.4. Membran Üzerine Katkı Maddesi Ekleme 40
4.5. Termal Çaprazlama İşlemi 41
4.6. MEA Hazırlama 41
4.7. Yakıt Pili Performans Testi 42
5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 43
5.1. Şişme Özelliği 43
5.2. Su Tutma Kapasitesi 43

Sayfa

5.3. Hidrolik Stabilite Analizi 44
5.4. İyon Değişim Kapasitesi 44
5.5. Empedans Analizi 45
5.5.1. 4 proplu teknik 45
5.6. FT-IR Analizi 46
5.7. TGA Analizi 47
5.8. SEM ve XRD Analizi 47
6. DENEYSEL SONUÇ VE TARTIŞMA 49
6.1. Su Tutma Kapasitesi 49
6.2. Şişme Özelliği 52
6.3. Hidrolik Stabilite Analizi 54
6.4. İyon Değişim Kapasitesi 54
6.5. Empedans Analizi 55
6.6. Termal kararlılık 58
6.7. FT-IR Analizi 59
6.8. XRD 61
6.9. SEM 62
6.10. Yakıt Pili Performans Testi 63
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 65
KAYNAKLAR 67
EK-1. sp80/pv20 membranının 25ºC'deki cole-cole diyagramı 74
EK-2 sp80/pv20 membranının 60ºC'deki cole-cole diyagramı 75
EK-3. sp80/pv20/ba20 membranının 30ºC'deki cole-cole diyagramı 76
EK-4. sp80/pv20/ba20 membranının 50ºC'deki cole-cole diyagramı 77
EK-5. sp95/pv5-T membranının 25ºC'deki cole-cole diyagramı 78
EK-6. sp95/pv5-T membranının 45ºC'deki cole-cole diyagramı 79

Sayfa

EK-7. sp80/pv20/ba10-T membranının 55ºC'deki cole-cole diyagramı 80

ÖZGEÇMİŞ 81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Yakıt hücreleri aralarındaki farklar 11

Çizelge 2.2. Yakıt hücresi tepkimelerinin termodinamik verileri..... 19

Çizelge 6.1. Sentezlenen membran kodlamaları..... 49

Çizelge 6.2. Membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri, proton derişimi ve hidrotasyon derecesi 50

Çizelge 6.3. Sentezlenen membranların proton iletkenlikleri..... 56

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Yakıt hücresi şematik gösterimi 6

Şekil 4.1. Çalışma basamakları özeti 37

Şekil 4.2. Çalışma basamakları-2..... 39

Şekil 6.1. Membranların su tutma kapasiteleri 51

Şekil 6.2. PVA oranının ve borik asidin su tutma kapasitesine etkisi 51

Şekil 6.3. Termal çaprazlamanın su tutma üzerine etkisi 52

Şekil 6.4. PVA' nın şişme üzerine etkisi (A), borik asidin şişme üzerine etkisi (B)..... 53

Şekil 6.5. Termal çaprazlamanın şişme üzerine etkisi..... 53

Şekil 6.6. Membranların 1500 saatlik %100 nemlilikteki hidrolik dayanımları..... 54

Şekil 6.7. İyon değişim kapasiteleri..... 54

Şekil 6.8. Borik asit katkısının IEC' ye etkisi..... 55

Şekil 6.9. PVA' nın (A) ve Borik asidin (B) proton iletkenliğe etkisi..... 57

Şekil 6.10. Termal Çaprazlamanın proton iletkenliğe sıcaklığa bağlı etkisi 57

Şekil 6.11. sp80/pv20/ba5 kodlu membrana ait Cole-Cole diyagramı 58

Şekil 6.12. TGA Analiz Sonuçları..... 59

Şekil 6.13. A: sp80/pv20/ba10, B: sp90/pv10/ba10, C: sp95/pv5/ba10 kodlu membranların FT-IR sonuçları..... 60

Şekil 6.14. A:sp80/pv20-T B:sp80/pv20/ba05-T, C:sp80/pv20/ba10-T, D: sp80/pv20/ba15-T, E: sp80/pv20/ba20-T kodlu membranların FT-IR sonuçları 61

Şekil 6.15. Sp80/pv20-T ve sp80/pv20/ba10-T kodlu membranların XRD analizleri ... 62

Şekil 6.16. sp80/pv/20/ba20-T kodlu membranın SEM görüntüleri..... 62

Şekil 6.17. sp80/pv20/ba10-T kodlu membranın yüzey ve kesit SEM görüntüleri..... 63

Şekil 6.18. 18. sp80/pv20/ba10-T kodlu membranın ve Nafyon 117'nın yakıt pili performans verileri 64

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. 1839 yılında Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi 7

Resim 2.2. Gemini uzay aracında kullanılan yakıt hücresi..... 8

Resim 4.1. PEEK pelletlerinin %98 derişik H_2SO_4 içerisinde 4 saat sülfolanması..... 40

Resim 4.2. Nötr SPEEK polimeri 40

Resim 4.3. DMF ya da DMAc içinde PVA ve borik asit katkılı çözünmüş SPEEK polimeri 40

Resim 4.4. Petri kabına döküm alınmış katkı maddesi eklenmiş kompozit membran ... 41

Resim 5.1. Empedans ölçüm düzeneği 46

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
%	Yüzde
µm	Mikro metre
A	Amper
cm	Santimetre
C^{o}	Celcius Derecesi
e^{-}	Elektron
E_{p}	Sabit Basınçtaki Hücre Potansiyeli
E_{p0}	Standart Şartlardaki Hücre Potansiyeli
E_{r}	Tersinir Potansiyel
Et	Termonötral Potansiyel
F	Faraday Sabiti
g	Gram
J	Joule
kJ	Kilo Joule
kW	Kilo Watt
L	Litre
mA	Mili Amper
meq	Mili Ekivalan
mL	Mili Litre
mol	Mol
MW	Mega Watt
Mw	Molekül ağırlığı
n	Transfer Olan Elektron Sayısı
P	Basınç
Po	Basınçtaki Hücre Potansiyeli
ppm	Milyonda Bir

Simgeler	Açıklamalar
S	Siemens
T	Sıcaklık
V	Volt
W	Watt
ΔG	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ΔH	Entalpi Değişimi
ΔHf	Oluşum Entalpisi
ΔS	Entropi Değişimi
ΔT	Sıcaklık Değişimi
ΔV	Hacim Değişimi
η	Verim

Kısaltmalar	Açıklamalar
AFC	Alkali Yakıt Pili
AMS	Amino Mezo Gözenekli Silika
CNT	Karbon Nano Tüp
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DMAc	Dimetil Asetamid
DMF	Dimetil Formamid
DMYH	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
DS	Sülfonasyon Derecesi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EKYP	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili
FE-SEM	Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen Oksit
HHV	Üst Isıl Değer
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
LHV	Alt Isıl Değer

Kısaltmalar	Açıklamalar
MEA	Membran Elektrot Düzeneği
NASA	Amerika Birleşik Devletleri Uzay Ajansı
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PA	Fosforik Asit
PAA	Poli Akrilik Asit
PAES	Poli Arilen Eter Sülfon
PBI	Poli Benzimidazol
PDMYH	Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
PEEK	Poli Eter Eter Keton
PEI	Poli Eter İmid
PEK	Poli Eter Keton
PES	Poli Eter Sülfon
PI	Poli İmid
PPS	Poli Fenilen Sülfit
PS	Poli Sülfon
PTFE	Poli Tetra Floro Etilen
PVA	Poli Vinil Alkol
PWA	Fosforik Tungustik Asit
SEM	Taramalı Elektron Analizi
SFBC	Sülfolanmış Florin Blok Kopolimeri
SPAEKS	Sülfolanmış Poli Arilen Eter Keton
SPEEK	Sülfolanmış Poli Eter Eter Keton
SPES	Sülfolanmış Poli Etilen Sülfon
TAP	Triamino Pridin
TBP	Tribütil Fosfonyum
TEOS	Tetra Etil Orto Silikat
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TPAT	Trifosfonik Asit Triazini
XRD	X-Işınımı Kırılımı Analizi

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfus artışı, teknoloji gelişimi ve artan hayat standartları nedeniyle enerji ihtiyacı da artmaktadır. Dünya genelinde enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla çoğunlukla petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlar veya türevleri kullanılmaktadır. Bu kaynakların kullanılmasıyla açığa çıkan karbondioksit, karbonmonoksit, metan ve hidrokarbon gibi sera etkisine neden olan gazlar canlı sağlığına büyük ölçüde zarar vermektedir. Bu zararların yanı sıra; kullanılan fosil yakıtların gün geçtikçe azalması ve bu kaynaklara sahip olmayan ülkelerin ekonomik olarak dışa bağımlı olmasından dolayı Bu durum araştırmacıları alternatif enerji teknolojileri bulmaya yönlendirmiştir. Yapılan araştırmalar sonucu hidrojeni yakıt olarak kullanan proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PDMYH) umut vaat eden alternatif bir enerji teknolojisi olarak öne çıkmaktadır [1].

Alternatif enerji kaynaklarından birisi olarak görülen hidrojen, en basit element olarak bilinir ve doğada bulunurluğu çok fazladır. Hidrojen, diğer fosil yakıtlara kıyasla birim kütle başına en yüksek enerjiye sahiptir. Hidrojeni enerji kaynağı olarak kullanmak için çalışmalar devam ederken bir yandan da bu kaynağı kullanacak teknolojiler de geliştirilmektedir. Hidrojeni enerji taşıyıcısı olarak kullanılan yakıt pilleri; kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir teknolojidir. Bu çevirim esnasında çevreye sera gazı salınmadığı için temiz alternatif enerji kaynağı olarak bilinir.

Yakıt hücreleri; hidrojeni enerji kaynağı olarak kullanabilmeleri, fosil yakıt kaynaklarının verimden daha yüksek verime sahip olmaları, çabuk başlatılabilmeleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilmeleri, hareketli parçaları olmaması nedeniyle düşük bakım maliyetleri ve düşük emisyon gibi özellikleriyle günümüzde gittikçe artan bir öneme sahiptir.

PDMYH' leri diğerlerinden ayıran önemli özellikleri arasında; uzun işletme ömrü, yüksek enerji verimliliği, akışkan olmayan elektroliti ve plastik yapısı sebebiyle mekanik dayanımı yüksek oluşu sayesinde otomobil sektörüne adapte olması gibi özellikleri bulunmaktadır [2].

PDMYH, proton iletken özelliğine sahip membranları elektrolit olarak kullanırlar ve bu membranlar iki elektrot arasında bulunur. Hidrojenin atomlarına ayrılması ile oluşan elektronlar, membranın bir dış devre ile anottan katoda taşınırken, protonlar da membran içerisinden geçerek anot bölgesinden katot bölgesine doğru taşınır.

PDMYH için yapılan araştırmalar genellikle membran için uygun polimer, uygun kompozit yapı, yapı içinde kullanılacak oranları, katkı malzemesi seçimi ve farklı sentez yöntemleri ile membran üretimine dayanır. Günümüzde en çok kullanılan membranlar perflorosülfonik asit membranlardır. Ticari Nafyon' da bu tür bir membrandır. PDMYH için kullanıldıklarında bu membranların en önemli dezavantajları; 80ºC'den yüksek sıcaklıklarda suyun buharlaşması nedeniyle proton iletkenliğinin ve dolayısıyla verimin azalmasıdır. Ayrıca mekanik dayanıklılıklarının düşük olması, hizmet ömürlerinin kısa olması ve maliyetlerinin yüksek olması da diğer dezavantajlarındandır [3].

PDMYH' de kullanılan platin katalizörü CO tarafından zehirlenmektedir. Platin katalizör 80ºC' de 10-20 ppm CO adsorpsiyonu tolere edebilirken 130ºC' tolerans 1000 ppm' e, 200ºC'de ise 30000 ppm' e çıkmaktadır [4]. Dolayısıyla yeni araştırılacak olan membran katalizör zehirlenmesinin önüne geçebilmek için yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olmalıdır. Bu sayede alternatif yakıt kaynaklarını da katalizörü zehirlemeden kullanabilecektir. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın bir diğer faydası ise elektron kinetiğinin hızlanması ve dolayısıyla platin katalizörüne alternatif uygun maliyetli katalizörlerin kullanımına olanak sağlayabilmektir [5].

Araştırmacılar tüm bu durumları aşmak için yüksek sıcaklıkta çalışabilecek, kimyasal ve termal olarak kararlı, mekanik dayanımı ve proton iletkenliği yüksek, çevre dostu ve ekonomik bir membran arayışlarına girmişlerdir [6].

Membran elektrot düzeneğinin (MEA) hazırlanması için pek çok farklı yöntem bulunmaktadır. Katalizör çözeltisi püskürtme yöntemi kullanılarak, fırça ile sürülerek ya da emdirme yöntemi uygulanarak elektrot gaz difüzyon tabakası üzerine yüklenmektedir. Katalizör ile yüklenmiş difüzyon tabakası sıcak pres ile membran ile birleştirilerek MEA oluşturulmaktadır.

Bu çalışmada, PEEK polimeri proton iletkenliğini artırmak amacıyla sülfolanmıştır. İçerisindeki OH^- dallarının varlığı sebebiyle kolay modifiye olması, iyi film yapı sağlayabilmesi, maliyeti düşürmesi amacıyla PVA kompozit yapı oluşturmak üzere kullanılmış olup, katkı malzemesi olarak borik asit esnek çapraz bağlayıcı özelliği ile su tutma ve şişme özelliklerini dengeleyebilmek ve yapıdaki proton miktarını artırmak amacıyla kullanılmıştır. Bu sayede yüksek sıcaklığa dayanıklı, termal ve kimyasal olarak kararlı, mekanik direnci yüksek, proton iletkenlik değerleri yüksek, ticari Nafyon' a alternatif uygun maliyetli membran sentezi amaçlanmıştır.

2. YAKIT HÜCRESİ

Yakıt hücresi, yakıt olarak bir enerji taşıyıcısı olan hidrojeni kullanan, hareketli parçaları olmaması sebebiyle bakım masrafları düşük olan, sistem atığı olarak su açığa çıkaran bir teknolojidir. Sera gazı oluşturmaması ve yüksek verimi sebebiyle ilerleyen yıllarda daha sık kullanılacağı tahmin edilmektedir.

2.1. Yakıt Hücresi Nedir?

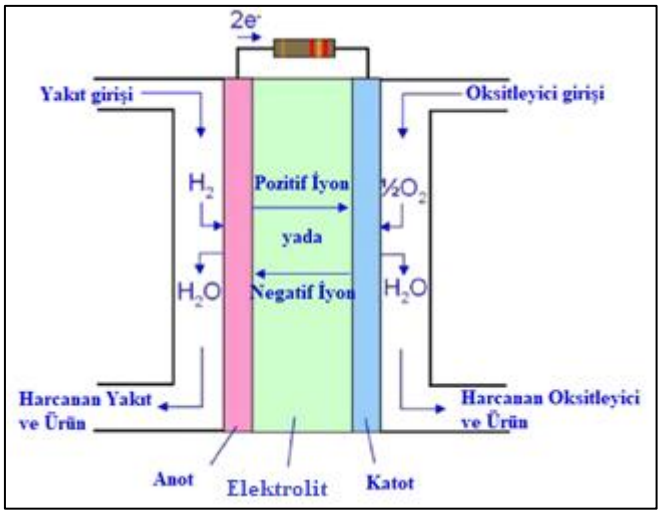
Yakıt hücreleri, farklı çalışma sıcaklıklarında çalışabilir, farklı yakıt ve oksitleyici kullanılabilir ve kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirebilirler.

Biri yakıt diğeri oksitleyici olmak üzere iki reaktant ile kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirir [7]. Yakıt olarak genellikle hidrojen, oksitleyici olarak ise genellikle oksijen ya da hava kullanılmaktadır. Sistemde yan ürün olarak su ve ısı oluşmaktadır [8].

Gaz halindeki yakıt negatif elektrot olan anoda sürekli olarak gönderilirken aynı esnada oksidant pozitif elektrot olan katoda gönderilir. Elektrokimyasal tepkimeler sonucu elektrik akımı oluşur [9].

Yakıt hücreleri yapılarında elektrolit, katot ve anot kısımlarının varlığı ve elektrokimyasal tepkime gerçekleşmesi açılarından piller ile benzerlik göstermektedirler. Fakat yakıt hücreleri ile piller arasında önemli ayrımlar bulunmaktadır. Yakıt hücreleri enerjiyi piller gibi depolayamaz doğrudan üretirler. Piller elektriği yapısındaki kimyasallar sayesinde elde ettiklerinden elektriksel yük boşalımları gerçekleşebilirken yakıt pillerinde yük boşalmaları gerçekleşmez. Bununla birlikte yakıt pillerine yakıt ve oksidant beslenmeye devam edildiği sürece elektrik üretimi devam edebilmektedir.

Yakıt hücresi temel olarak dört ana bölümden oluşmaktadır; Anot, katot, elektrolit, elektriği ileten dış devre. Tek bir yakıt hücresinin şematik gösterimi Şekil 2. 1.’ de verilmiştir.



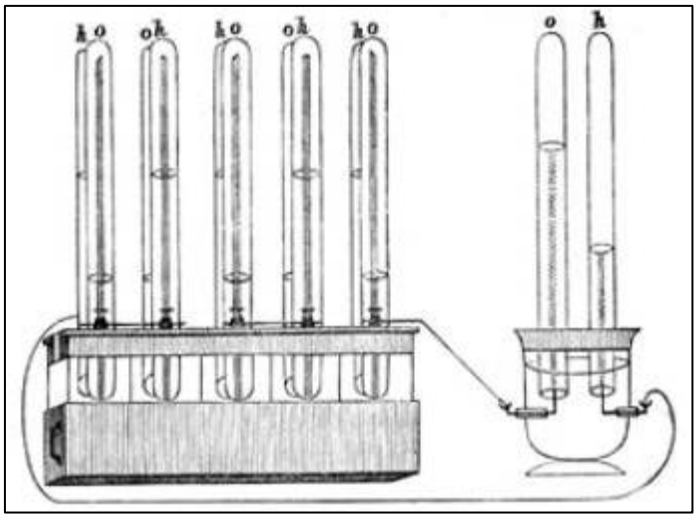
Şekil 2.1. Yakıt hücresi şematik gösterimi [7]

- Yakıtın beslendiği elektriksel olarak negatif olan bölge anot,
- Oksidantın beslendiği elektriksel olarak pozitif bölge katot,
- İyon değişiminin gerçekleştiği elektrolit,
- Elektriği ileten ve iki elektrotu birbirine bağlayan dış devre [8].

İstenilen miktarda enerji eldesi için yakıt hücreleri seri ve paralel şekilde birbirlerine bağlanabilirler. Seri bağlanan hücrelerden daha yüksek voltaj, paralel bağlanan hücrelerden ise daha yüksek akım elde edilebilmektedir. Bu yapılara "yakıt hücresi yığını" adı verilir. Uygulamada yakıt hücreleri yığın hale getirilerek kullanılırlar.

2.2. Yakıt Hücresi Tarihçesi ve Uygulama Alanları

1839 yılında birbirlerinden bağımsız olarak Sir William Grove [10] ve Christian F. Shoenbein [11] tarafından gaz yakıtları kullanarak yakıt hücresi ile elektrik üretimi icat edilmiştir. Sir William Grove ilk çalışmasında seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşan sistemi ile hidrojen ve oksijen üretmiştir. Daha sonraki yıllarda bu sistemden elli tanesinin birleşiminden oluşan bir sistem kurarak elektrik akımı üretmiştir [12]. Grove tarafından geliştirilen sistem Resim 2. 1.' de görülmektedir.



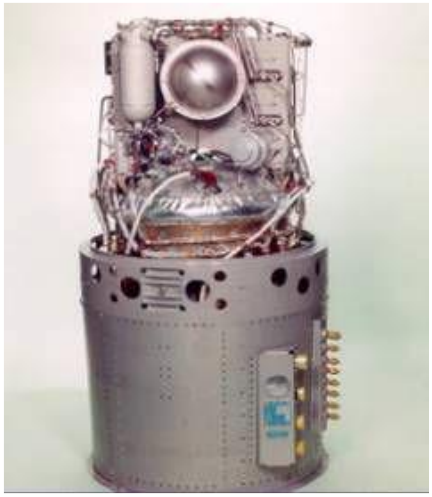
Resim 2.1. 1839 yılında Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi [3].

1889'da Ludwing Mond ve Charles Langer yakıt hücresi terimini ortaya çıkarmışlardır. Oksitleyici olarak hava, yakıt olarak ise kömür gazı kullanarak 1,5 watt güç üreten %50 verime sahip yakıt hücresini geliştirmişlerdir.

1950 yılında Francis T. Bacon çalışmaları sonucu 5kW'lık yakıt hücresini gerçekleştirmiştir.

1952 yılında Harry Karl Thring, yakıt hücresi ile çalışan traktörü tasarlamıştır [13].

1960 yıllarında yakıt hücresi araştırmaları ABD Uzay Ajansı (NASA) tarafından desteklenmeye başlanmıştır. NASA bu teknolojiyi "Apollo" ve "Space Shuttle" programlarında kullanmıştır. NASA yakıt hücrelerini mekiklerin elektrik ve su ihtiyaçları için kullanmıştır. General Electric, "Gemini" mekiğinde kullanılmak üzere ilk polimer membran içeren yakıt hücresini 1960 yılında üretmiştir.



Resim 2.2. Gemini uzay aracında kullanılan yakıt hücresi [12].

1970 yılında General Motor “Elektrovan” isimli aracı üretmiştir.

1970’de Los Alamos ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları yakıt hücresinin daha fazla araştırılması için kurulmuştur [13].

1989 yılında, polimer elektrolit membran ile çalışan ilk denizaltıyı Perry Enerji Sistemleri üretmiştir.

1993’de Ballard Güç sistemleri, yakıt hücresiyle çalışan ilk otomobili ve otobüsü üretmiştir. Bu üretim sonucunda neredeyse bütün otomobil şirketleri kendi markalarına ait yakıt hücresi ile çalışan araçları üretmeye başlamışlardır.

Yakıt hücresi kullanımı uzay araçları ve otomobillerle ivme kazanmıştır. Otomobil firmaları gibi pek çok otobüs firması da yakıt pilli araç teknolojisi üzerinde çalışmalarına devam etmektedirler. Bunlardan birkaçı Daimler AG, Ballad Power Systems, Thor Industries, Iris Bus, TATA Motors gibi firmalardır. Brezilyalı hidrojen yakıt hücresi otobüs prototipi ilk olarak 2009 yılında São Paulo' da faaliyete başladı. 32 ayakta, 29 oturan yolcu kapasiteli bu otobüs 15 kg’lık yakıt ile 100 km yol gidebilmektedir.

Hidrojen kullanan trenlere genel olarak Hydrail ismi verilmiştir. Bu teknolojiler genel olarak hibrit teknolojilerdir. Yakıt pilleri, süper kapasitörler, elektrik bataryaları ile beraber kullanılmaktadırlar. Rail Engineer ve Alstom'a göre, 10 MW'lık bir rüzgar santrali günde

2,5 ton hidrojen üretebilmekte; bu miktar, günde 600km'lik bir mesafe boyunca 14 iLint tren filosuna güç vermek için yeterli bir miktar olduğu belirtilmektedir.

2007 yılında, Şangay, Çin'de 9. Çin Uluslararası Gaz Teknolojisi Ekipmanları ve Uygulamaları Fuarı'nda Pearl Hydrogen Power Sources of Shanghai araştırma ekibi bir hidrojen bisikletini piyasaya sürdü. Aynı zamanda Linde Grup' da hidrojen ile çalışan elektrikli bisikleti piyasaya sürmüştür [14].

Yakıt pilleri taşıma araçlarında kullanıldığı gibi yerleşik tesislerin ısıtma sistemlerinde de kullanılmaktadırlar.

2.3. Yakıt Hücresinin Önemi

Fosil yakıtların önümüzdeki yılarda tükeneceği bilinen bir gerçektir. Bu sebeple var olan enerji stoklarını korumak ve ekolojiye dost teknolojiler kullanmak önceliğimiz haline gelmiştir. Yakıt hücreleri de çevreye dost, geleneksel enerji üreten teknolojilere bir alternatiftir. Bu teknolojinin avantajları aşağıda sıralanmıştır:

- Enerji verimleri yüksektir. Türbin ya da piston bazlı içten yanmalı motorlara göre genellikle daha yüksek çalışma verimine sahiptirler. Ufak yakıt pili sistemleri büyük sistemler kadar verimli çalışabilmektedir.
- Çevre dostudurlar. Yakıt hücreleri, yakıt olarak çoğunlukla hidrojen kullanmaktadır. Diğer sistemlerin aksine atmosfere sera gazları salmak yerine elektrik üretimi sonucu sistemden dışarı çıkan tek şey saf su ve ısıdır.
- Dışa bağımlılığı azaltırlar. Yakıt hücreleri yakıt olarak fosil kaynakları kullanmamaları sebebiyle, bu kaynaklara erişimi kısıtlı ülkeler için dışa bağımlılığı azaltırlar. Bunun yanı sıra bu teknoloji pek çok farklı malzeme ile üretilebilmesi ile her ülkenin kendi kaynaklarını kullanması açısından gelişime açık bir teknolojidir.
- Sistemlerinde hareketli parça olamaması sebebiyle tasarımları basittir. Montaj süreleri kısadır. Bakım maliyeti de buna bağlı olarak düşüktür.
- Düşük maliyetlidirler. Tasarımlarındaki basitlik sebebiyle maliyetleri düşüktür. Fakat katalizör olarak platin, paladyum, rutenyum gibi değerli malzemelerin kullanılması ve membran için seçilecek malzemeler maliyetlerini etkilemektedir.
- Hareketli aksamları olmadığından oldukça sessiz çalışırlar.

- Enerji üretimi yakıt ve oksidant beslemesi devam ettiği sürece devam eder.
- İşletim özellikleri kolaylıkla sağlanabilir.
- Güvenilir sistem: Hidrojen, patlayıcı özelliği olmadığından ve havada difüzyon hızı oldukça yüksek olduğundan dolayı herhangi bir kaza halinde oldukça güvenlidirler.
- Yakıt olarak pek çok alternatif yakıt kullanabilirler ve bu yakıtlar günümüzde temin edilebilir durumdadır.
- Çok yüksek miktarda soğutma suyuna ihtiyaç duymazlar.

Her teknoloji gibi yakıt pillerinin de avantajları olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar aşağıda belirtilmektedir:

- Hidrojenden farklı yakıt kullanıldığında pil performansı düşmektedir, katalizör ve elektrolit bozulması ile karşılaşılabilmektedir.
- Saf yakıt ve oksidantın tedarik edilmesi, depolanması ve taşınması maliyetlidir. Ayrıca saf yakıt ve oksidant üretilmesi sırasında çevreye sera gazları salınımı önlenmelidir.

2.4. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücreleri çalışma sıcaklıklarına, kullanılan elektrolite, uygulama alanlarına, işletme şartlarına ve kullanılan yakıtlara göre sınıflandırılabilirler. En yaygın sınıflandırma biçimi ise hücre içinde kullanılan elektrolit çeşidine göredir. [9] Çizelge 2.1'de yakıt hücreleri arasındaki farklar verilmiştir.

- Alkali yakıt hücreleri (AYH)
- Katı oksit yakıt pilleri (KOYP)
- Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYP)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)
- Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYP)
- Proton değişimli membran yakıt hücresi (PDMYH)

Çizelge 2.1. Yakıt hücreleri aralarındaki farklar [15]

	AYH	KOYP	FAYP	EKYP	PDMYH
Elektrolit	Asbest içerisinde yer alan hareketli ya da hareketsiz potasyum hidroksit	Perofskitler (Seramikler)	SiC içerisinde sabit sıvı Fosforik Asit	$LiA10_2$ içerisinde sabit sıvı erimiş karbonat	Hidratlanmış Polimerik İyon Değişim Membranları
Elektrot	Geçiş Metalleri	Perofskit	Karbon	Nikel veya Nikel Oksit	Karbon
Katalizör	Platinyum	Elektrot malzemesi	Platinyum	Elektrot malzemesi	Platinyum
Çalışma Sıcaklığı	65°C - 220°C	600 - 1000 °C	205 °C	650 °C	40 - 80°C
Yük taşıyıcı	OH^-	O^-	H^+	$CO3^-$	H^+
Ana hücre bileşeni	Karbon bazlı	Seramik	Grafit bazlı	Paslanmaz Bazlı	Karbon bazlı
Ürün su yöntemi	Buharlaştırıcı	Gaz Ürün	Buharlaştırıcı	Gaz Ürün	Buharlaştırıcı
Ürün Isı yöntemi	Proses Gazı + Elektrolit Sirkülasyonu	İç Reforming + Proses Gaz	Proses Gazı + Sıvı Soğutma Ortamı veya Buhar Üretimi	İç Reforming + Proses Gaz	Proses gazı + Sıvı Soğutma Ortamı

2.4.1. Alkali yakıt hücresi

Alkali yakıt hücreleri geliştirilen ilk yakıt hücresidir ve uzay programlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. 250oC yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri için elektrolit olarak kütlece %85'lik, 120oC ve daha düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt hücreleri için ise kütlece %35-50 KOH kullanılmaktadır. Elektrolit genellikle aspes bir ana yapı içerisinde saklanır.

Ni, Ag, metal oksit ve soy metaller katalizör olarak kullanılabilir. CO_2 KOH ile tepkimeye girerek K_2CO_3 oluşturup elektroliti zehirler [15].

Anot tepkimesi: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow H_2O + 2e^-$ (2.1)

Katot tepkimesi: $½\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$ (2.2)

Toplam tepkime: $H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$ (2.3)

Avantajları

- Yüksek sıcaklıklarda çalışabilirler.
- Elektrot-katalizör arasındaki esneklikten dolayı verimi yüksektir.
- Düşük sıcaklıkta verim %60'a kadar çıkabilir.
- Kullanılan yakıt diğer yakıt hücrelerine göre daha ucuzdur [15].

Dezavantajları

- Katotta kullanılan gümüş ve anotta kullanılan nikel katalizörleri sebebiyle güç üretimi düşüktür.
- Tepkime sonucu oluşan su elektroliti zayıflatmaktadır
- Elektrolit CO2' e karşı hassastır. Yakıt olarak aşırı saf hidrojen gerektirmektedir. CO ve CO2'nin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir [15].

2.4.2. Fosforik asit yakıt hücresi

Fosforik asit yakıt hücrelerinde (FAYP) elektrolit olarak %100 derişik fosforik asit çözeltisi kullanılır. Anotta oluşan hidrojen iyonları katoda fosforik asit yardımı ile ulaşırlar. Ticari kullanım sıralaması açısından fosforik asit yakıt hücreleri alkalin yakıt hücrelerinden sonra yer almaktadırlar. Çalışma sıcaklıkları 150-200oC aralığında olup tek bir hücre için çıkış gerilimleri 0,5-0,8V arasında değişmektedir.

- Anot Tepkimesi: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (2.4)
- Katot Tepkimesi: $½\ O_2 + 2H+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (2.5)
- Toplam Tepkime: $2H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$ (2.6)

Avantajları

- Elektrolit asit olduğundan dolayı CO_2 zehirlenmesi gerçekleşmez.
- Fosil yakıtlardan elde edilen doğal gaz, metanol gibi hidrojence zengin gazlar yakıt olarak kullanılabilir.

- Derişik fosforik asidin bağıl kararlılığı diğer asitlere kıyasla daha fazladır. Bu özellik FAYP' lerin çalışma sıcaklıklarını, asit çalışma sıcaklığı olan 100-200^{o}C aralığının uç noktalarına taşıyabilmektedir.
- %100 derişik asit kullanımı su buharı basıncını düşürerek yakıt hücresindeki su yönetimini kolaylaştırmaktadır [15].

Dezavantajları

- Katottaki indirgenme tepkimesi alkali yakıt hücrelerine kıyasla daha yavaştır. Yavaşlığın dengelenmesi için platinyum gibi katalizörler kullanılmalıdır ve dolayısıyla maliyet artmaktadır.
- Fosforik asidin yüksek korozif özelliği sebebiyle korozyona dayanıklı grafit ayırıcı levhalar gibi maliyeti yüksek malzemelerin kullanımını gerektirirler.
- FAYP güç yoğunluğu diğerlerine öre daha azdır. Bu durum hücrenin ağır olmasına ve yüksek hacimli olmasına sebep olur [15].

2.4.3. Katı oksit yakıt hücresi

Elektrolit olarak, gözenekli olmayan bir katı metal oksit olan Y_2O_3 veya ZrO_2 gibi metal oksitler kullanılmaktadır. Elektrolitteki iyonik iletim oksijen iyonları tarafından gerçekleştirilir. Çalışma sıcaklığı 600-1000^{o}C aralığındadır.

Anot Tepkimesi: $a\ H_2 + b\ CO + (a+b)\ O_2^- \rightarrow b\ CO_2 + a\ H_2O + 2(a+b)\ e^-$ (2.7)

Katot Tepkimesi: $\frac{1}{2}(a+b)\ O_2 + 2(a+b)\ e^- \rightarrow (a+b)\ O_2^-$ (2.8)

Toplam Tepkime: $\frac{1}{2}\ (a+b)\ O_2 + a\ H_2 + b\ CO \rightarrow a\ H_2O + b\ CO_2$ (2.9)

Avantajları

- Elektrolitin katı olmasından dolayı yakıt hücresi tasarımı pek çok farklı şekilde yapılabilmektedir.
- Elektrolitin katı yapısı hücredeki korozyon sorununu hafifletmektedir.
- Katı elektrolit, elektrolit hareketini veya taşma olasılığını engellemektedir.
- Diğer hücrelere kıyasla hücre kinetiği daha hızlıdır.

- Hücre verimi kojenaratif uygulamalar ile %80'e ulaşabilir.
- CO doğrudan yakıt olarak kullanılabilir.
- Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için soy metal katalizörler dışında maliyeti daha düşük katalizörlerin kullanımına uygundur [15].

Dezavantajları

- Yüksek sıcaklıkta çalıştığı için kullanılan tüm malzemelerin yüksek sıcaklığa dayanıklı olması gerekmektedir.
- Yakıt hücrelerinin birbirlerine mühürlenmeleri yüksek sıcaklıktan dolayı zorlaşır.

2.4.4. Doğrudan metanol yakıt hücresi

Çalışma prensibi açısından PDMYH' lerine benzerlik gösterirler. DMYH' lerinde elektrolit olarak katı polimerler kullanılır. Yakıt olarak ise metanol kullanılmaktadır. Metanol, anotta hidrojen ve CO_2 iyonlarına dönüşür. Hidrojen iyonları oksijen ile tepkimeye girer. Yakıt olarak gönderilen su-metanol karışımı hem sistemin nemlendirilmesinde hem de soğutulmasında kullanılır. Çalışma sıcaklığı 120^{o}C civarındadır. Performans verimi ise %40lara kadar ulaşabilmektedir. Genellikle cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar gibi taşınabilir cihazlarda kullanılmaktadır.

Avantajları

- Sıvı yakıt kullanılmasına imkân sağlaması sistem için büyük kolaylık sağlamaktadır.
- Reformlama ünitesi olmadan çalışabilmektedir.

Dezavantajları

- PDMYH ile kıyaslandığında daha düşük sıcaklıklarda çalıştıklarından dolayı daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyarlar.
- Yakıt hücresi verimi membranın geçişine bağlı olarak değişmektedir.

2.4.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi

Yakıt olarak çoğunlukla doğal gaz kullanan erimiş karbonat yakıt pilleri askeri uygulamalarda ve endüstriyel olarak kullanılmaktadırlar. Alkali karbonat çeşitlerini elektrolit olarak kullanırlar. Çalışma sıcaklıkları 600-700^{o}C aralığındadır. Bu aralıkta oldukça iletken olan karbonatlar erimiş tuz oluştururlar.

Anot tepkimesi: $H_2 + CO_3^{-2} \rightarrow CO_2 + H_2O + 2e^-$ (2.10)

Anot tepkimesi: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (2.11)

Katot tepkimesi: $½\ O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_2^{-3}$ (2.12)

Toplam tepkime: $2H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$ (2.13)

Avantajlar

- Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için soy metal katalizörler çalışma için gerekli değildir.
- CO ve bazı hidrokarbonlar hücre içerisinde hidrojene dönüştükleri için EKYP için yakıt olarak kullanılabilmektedirler. [15]

Dezavantajlar

- Elektroliti oldukça hareketli ve koroziftir. Hücre yapısında paslanmaz çelik kullanılması gerekmektedir.
- Yüksek sıcaklık mekanik dayanımı ve sistem ömrünü azaltmaktadır.

2.4.6. Proton değişimli membran yakıt hücresi

Yakıt olarak Hidrojen Oksitleyici olarak ise hava ya da oksijen kullanırlar. Elektrolit olarak çok çeşitli yapılar kullanılabilmektedir. Platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına preslenen katı elektrolit hidrojen iyonlarını anottan katot tarafına aktarılır. Çalışma sıcaklığı 80-90^{o}C gibi düşük sıcaklıklarıdır. Çalışma basınçları ise 1-8 atm arasındadır.

Çalışma prensipleri suyun elektrolizini tersi şeklindedir. Tepkime sonucu ürün olarak su ve ısı oluşur.

Anot Tepkimesi: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (2.14)

Katot Tepkimesi: $½\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (2.15)

Toplam Tepkime: $H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$ (2.16)

Avantajları

- Elektrolit olarak çeşitli kimyasallar kullanılmasına olanak sağlar. Her ülkenin kendi doğal kaynaklarını araştırması için bir fırsat yaratmaktadır.
- Ürün olarak su oluştururlar.
- Yüksek güç yoğunluğu, değişken güç çıkışlarına uygun olması PDMYH' lerinin ulaşım alanında kullanımını artırmıştır.

Dezavantajlar

- Düşük sıcaklıklarda çalışıldığından kullanılan platin katalizörünün zehirlenme riski vardır.

2.5. PDMYH Çalışma Prensibi

Kullanılacak olan yakıt akış kanallarından elektrot katmanıyla karşılaşır ve gözenekli elektrot veya gaz difüzyon tabakasında difüzlenir. Tepkimeye girecek olan türler katalizöre ulaşır ve burada iyon ve elektronlarına ayrılırlar. Elektronlar bir dış devre ile sistem dışından güç üretirler. İyonlar ise elektrolitten geçerek diğer taraftaki elektrota ulaşıp, dış devreden geri sisteme beslenen elektronlar ile birleşip ısı ve su oluştururlar.

Tepkimeye girecek olan oksidant ve yakıt hücreye giriş yaparlarken, tepkime ürünleri hücreden çıkış yaparlar, elektrolit ise hücrede sabit kalır. Toplam tepkime eşitlik 2.16'da verilmiştir.

Tepkimelerin sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilmesi, sabit sıcaklık ve sabit hacimde gerçekleştirilmesinden daha pratiktir. Bu sebeple Helmholtz Serbest Enerjisinin kullanılmasındansa Gibbs Serbest Enerjisinin kullanılması daha uygundur [9].

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \quad (2.17)$$

Kimyasal bir tepkimenin serbest enerji değişimi o tepkimeden alınabilen maksimum net işin bir ölçüsüdür. Eğer entropi değişimi ΔS, sıfıra eşitse o tepkimenin serbest enerji değişimi entalpi değişimine eşittir [9].

Eğer bir kimyasal tepkimede gaz fazındaki ürünler ve girenlerin mol sayıları eşitse bu tepkimenin entropi değişimi yaklaşık sıfır olacaktır. Tepkimedeki entropi değişimi, çevrilen entropinin değişimidir ve tepkime boyunca entropi değişimi gaz fazındaki molekül sayısında değişim olmadığından sıfıra eşittir [9].

Gaz fazındaki girenlerin mol sayısı, ürünlerin mol sayısından daha fazla olduğunda entropi değişimi negatiftir. Serbest enerji değişimi bu tipteki tepkimelerde entalpi değişiminden daha büyüktür [9].

ΔG, tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini gösterir. Pozitif ise tepkime gerçekleşmez. Negatif ise tepkime gerçekleşir. Eşitlik 2.16'daki tepkime kendiliğinden gelişen bir tepkimedir. Ürünlerin serbest enerjisi girenlerin serbest enerjisinden daha az olduğu için termodinamik olarak uygundur.

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow H_2O,\ \Delta G = -237{,}3\ kJ.mol^{-1} \quad (2.17)$$

Yakıt hücresi tepkimesinde standart serbest enerji değişimi eşitlik 2.18'de verilmiştir.

$$\Delta G = -n.F.Er \quad (2.18)$$

ΔG: serbest enerji değişimi, n: Transfer olan elektron sayısı, F: Faraday sabiti, Er: Tersinir potansiyeldir.

Tepkime 25 ºC sıcaklık, 1 atm basınçta gerçekleşirse denklem 2.19 eşitliğine dönüşecektir.

$\Delta G^o = -n.F.E^o r$ (2.19)

Yakıt hücresi tepkimesindeki entalpi değişimi, tepkime sabit basınç altına olduğu zaman ortaya çıkan ısıyı tanımlar.

$\Delta H = -n.F.Et$ (2.20)

Et: Potansiyel entalpi değişimine bağlı olan hücre potansiyeli termonötral potansiyelidir.

Er değeri doğrudan yakıt hücresindeki Gibbs serbest enerjisine bağlıdır. Sıcaklık ve basınç etkisi eşitlik 2.17 ile açıklanabilir. Sabit basınç altında serbest enerjinin sıcaklık ile değişimi aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$\partial\Delta G/\partial T = -\Delta S$ (2.21)

Sıcaklık değişiminden kaynaklanan ΔH ihmal edilebilir.

$\Delta G = \Delta H + T(\partial\Delta G/\partial T)$ (2.22)

Eşitlik 2.18 ve eşitlik 2.22 beraber kullanıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$(\partial E_r/\partial T) = (\Delta S/nF) \quad (2.23)$$

Termodinamik hücre potansiyeli, basıncın bir fonksiyonu olarak eşitlik 2.24'de olduğu gibi belirtilebilir:

$$E_p = E_{po} - \int_{p0}^{p} \Delta V dP \quad (2.24)$$

E_p, $E_p{}^0$, P ve $P^{0:}$ basınçtaki hücre potansiyeli, ΔV: tepkimedeki hacim değişimi.

Yakıt hücrelerinde kimyasal tepkimelerde ürün ya da giren gaz ise basınç etkisi önemli olmaktadır.

Çizelge 2.2. Yakıt hücresi tepkimelerinin termodinamik verileri [9].

Tepkime	$-\Delta G^0$ kJ/mol	$-\Delta H^0$ kJ/mol	n	Er^0 V	∂Er∂T mV/°C	∂Er∂logP mV
$H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O$	237	285,58	2	1,23	-0,84	45
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	817,19	889,50	8	1,06	-0,31	15
$CH_3OH_{(l)} + 3/2\ O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	701,86	725,94	6	1,21	-0,13	5
$C + ½\ O_2 \rightarrow CO$	137,12	110,43	2	0,71	0,46	-15
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	394	393,13	4	1,02	0	0
$CO + ½\ O_2 \rightarrow CO_2$	256,86	282,69	2	1,33	-0,44	15

Standart potansiyelin sıcaklık ve basınç katsayıları eşitlik 2.24'ten hesaplanabilir.

2.6. Yakıt Hücresi Verimi

Herhangi bir enerji dönüşüm cihazının teorik verimi; yararlı enerji çıkışı ve enerji girişinin oranlanması ile hesaplanır [16]. Yakıt hücreleri için enerji girişi, hidrojenin entalpisidir, yararlı enerji çıkışı ise üretilen elektrik enerjisidir. Yakıt hücreleri için verim genel olarak aşağıdaki denklikle ifade edilebilir:

Verim = (her mol yakıt için üretilen elektrik enerjisi)/($-\Delta H_f$) (2.25)

Entalpi için iki değer verilebilir. Bunlardan birincisi yakıtın alt ısıl değeridir. Yanma tepkimesi sonucu oluşan su buhar halindedir ve yanma sonucu açığa çıkan enerjinin bir kısmı suyun buharlaşması için harcanmıştır. ΔH_f:-241,83 kj.mol^{-1} (LHV). Diğer değer ise yakıtın üst ısıl değeridir. Yanma sonucu oluşan su sıvı haldedir. ΔH_f:-285,84 kj.mol^{-1} (HHV) [17].

Gibbs serbest enerjinin hepsinin elektrik enerjisine dönüştüğü varsayımı yapılırsa, yakıt hücreleri için teorik olarak maksimum verim:

$\eta = \Delta G / \Delta H * 100$ (2.26)

η=237,34 /286,02*100= %83'tür.

Yakıt hücresinin verimi, çalışma gerilimi ile ilişkilendirilebilir. Eğer hidrojen yakıttan gelen tüm enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilseydi:

$E= (-\Delta H_f)/2F$ (2.27)

=1,48 V (HHV kullanılırsa)
=1,25 V (LHV kullanılırsa)

Eşitlik 2.26'daki ΔG ve ΔH değerleri nF ile bölündüğünde yakıt hücresinin verimi bu potansiyellerin oranı olmaktadır.

$\eta= (-\Delta G/nF)/ (-\Delta H/nF)$ =1,23/1,482 %83'tür.

$-\Delta G/nF$= 1,23 V, Teorik hücre potansiyeli (2.28)

$-\Delta H/nF$= 1,482 V, Hidrojenin üst ısıl değerinin potansiyel karşılığı (2.29)

Bu değerler %100 verimde çalışan bir sistem için elde edilebilecek sistemlerdir. Gerçek verim için aşağıdaki denklem kullanılabilir:

Hücre verimi=V/1,48 x100 (HHV' ye göre) [17]. (2.30)

2.7. Proton Değişimli Membran Yakıt Hücresi Bileşenleri

PDMYH bileşenleri basitçe elektrot, elektrolit, gaz difüzyon tabakası ve katalizörden oluşmaktadır. Sırasıyla tek bir hücre anot (katalizör), yakıt hücrelerinin kalbi olarak nitelendirilen membran elektrolit düzeneği (MEA), katottan (katalizör) oluşur. Her bir bileşenin tek tek performansı ve bütün bir sistem halindeki performansları yakıt pili performansı için büyük önem taşımaktadır.

2.7.1. Elektrot

Elektrokimyasal tepkimeler bu katmanda gerçekleşir. Yakıt hücrelerinin elektrotu temelde katalizör katmanıdır ve elektrokimyasal tepkimeler katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. 5-50 μm kalınlığında hazırlanan katalizörler elektrotlar ile birleştirilir ve iki elektrot

arasına elektrolit (membran) yerleştirilir. Kullanılan katalizör genellikle platinyum kullanılarak hazırlanmaktadır ve maliyeti artırdığından dolayı araştırmacılar alternatif katalizör çeşidi sentezlemek üzerinde çalışmaktadırlar.

Yakıt hücresi çeşitlerinden bağımsız olarak molekülleri proton ve iyonlarına ayırmakta etkili, geniş yüzey alanına sahip ve uygun maliyetli olmalıdır [9]. Ayrıca:

- Kimyasal olarak kararlı,
- Mekanik olarak dayanıklı,
- Yüksek elektronik iletkenliğe sahip,
- Kolay üretilebilir,
- Yeterli derecede gözenekli,
- Diğer yakıt hücresi bileşenleriyle iyi etkileşimli,
- Uygun maliyetli olmalıdır.

2.7.2. Gaz difüzyon tabakası

Gaz difüzyon tabakası bipolar tabaka ve katalizör tabakası arasında yer almaktadır. Gaz difüzyon tabakasında en çok karbon kağıt ve karbon kumaş kullanılmaktadır.

Gaz difüzon tabakaları

- Elektron taşınımı ile oksijen ve hidrojenin gazlarının katalizör tabakasına ulaşması için uygun gözenekli yapıda olmalıdır.
- Katalizör bölgesindeki küçük parçacıklardan ötürü bu bölge ile karşılaşan bölgesindeki gözeneklerinin yeterli küçüklükte olması gerekmektedir.
- Floro polimer ve karbon siyahı ile muamele edilerek elektriksel özellikleri ve su yönetimini geliştirebilir. Su buharı ile membranı nemli tutmak için MEA ile temas halindedir.
- MEA' ye mekanik destek sağlar ve bu desteği sağlayabilmesi için gerekli sertliğe ve esnekliğe sahip olmalıdır.
- Gözeneklerin su ile tıkanmasını önlemek amacıyla ıslanmaya karşı korunmalıdır [9].

2.7.3. Katalizör

Katot bölgesindeki tepkime hidrojen oksidasyonu tepkimesine göre oldukça yavaştır. Tepkimenin hızını artırmak amacıyla platin ve paladyum gibi güçlü malzemeler kullanılmaktadır. Ancak bu katalizörler CO gazına karşı duyarlıdır. Hidrojendense karbonmonoksidi absorbe etme eğilimindedirler. Bu da katalizör gözeneklerini tıkayarak katalizörün zehirlenmesine dolayısıyla tepkimenin yavaşlamasına sebep olmaktadır. 120ºC'den yüksek sıcaklıklarda hidrojenin platine olan seçici absorbsiyonu bu zehirlenmeyi önler fakat düşük sıcaklıklarda gerçekleşen katalizör zehirlenmesinin önüne geçilmelidir [18].

Platin temelli katalizörler çok küçük parçacıklar halinde daha büyük parçacıklardan oluşan karbon tozları yüzeyinde bulunmaktadırlar. Genellikle karbon temelli bir toz olan XC72 yaygın olarak kullanılmaktadır. Platin yüksek oranda bölünmüş ve yayılmıştır. Bu sayede yüzey alanının büyük bir bölümü reaktantlar ile temas halinde bulunabilmektedir [19].

Yeni geliştirilecek membranlar, yakıt hücresi performansını etkilemeden tepkimeyi hızlandırmalı, düşük sıcaklıklarda CO zehirlenmesinin önüne geçebilmeli ve uygun maliyetli olmalıdır.

2.7.4. Membran

PDMYH için kullanılan membranlar elektrolit görevindedir. Membranın yakıt pilindeki görevi anot ile katot arasında bir gaz bariyeri oluşturarak anottan katoda doğru iyonlarının taşınmasını sağlamaktır. Elektrolit, mümkün olduğunca gözeneksiz olmalıdır. Gözenekli membran kullanılması halinde hücrede anot ile katot arasında gaz geçişi olur ve sistem çalışmaz hale gelir. Membran tabakası sadece anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının iletimini sağlayacak yapıya sahip polimerlerden oluşmalıdır.

Malzemelerin proton iletkenliklerini artırmak için malzeme yapısına HSO_3^- eklenir. Bu işleme sülfolama denir. Aynı şekilde yapıya sülfürik asit yerine HPO_4^- eklenerek fosfonasyon işlemi de gerçekleştirilebilir [18].

Polimer membranın asidik içeriğinin artması proton iletkenliğini artırırken membran yapısının kırılganlaşmasına neden olmaktadır. Bu durumu önlemek amacıyla membran

çapraz bağlama yöntemleri ile güçlendirilir. Membran yüksek sıcaklık ile çapraz bağlandığında polimer zincirine bağlanmamış bağlar sıcaklığın etkisi ile zincire bağlanır. Membran termal ve mekanik olarak dayanıklı olması sağlanır.

PDMYH için çeşitli yapılarda membran sentezlenebilmektedir. 1960'larda geliştirilen ve en bilinen polimerlerden biri olan Nafyon© polietilen yapıdadır ve yapıdaki hidrojen flor ile değiştirilerek modifiye edilir. Oluşan polimer politetrafloroetilen (PTFE) olarak adlandırılır. Aynı zamanda bu malzemeye Teflon adı da verilmektedir [19].

Flor ve karbon arasındaki bağlar malzemeyi sağlam ve dış etkenlere karşı dirençli hale getirmektedir. Ayrıca bu yapı hidrofobik özellik göstermektedir. Bu sayede yakıt hücresinde ürün olarak ortaya çıkan suyun uzaklaştırılmasında kullanılır ve taşmayı önler [19].

Aromatik hidrokarbon polimer membranlar Nafyon©'a göre daha az polar fonksiyonel gruba sahiptirler ve daha az hidrofobiktirler. Nemliliğin artırılabilmesi hidrokarbon membranlar için bir avantaj oluştururken proton iletkenlikleri Nafyon© kadar yüksek değildir.

Ana zincirde bütünleşik gruplar olarak ya da doğrudan ana zincir içerisine eklenerek proton iletkenliğini artırmak amacıyla değişikliğe uğratılırlar. Sentez yapılarında kullanılan polimerlere göre pek çok membran kullanılmaktadır. Bunlara polibenzimidazoller (PBI), sıvı kristal aromatik poliesterler, poliimidler (PI), polieterimidler (PEI), polifenilen sülfitler (PPS), polisülfonlar (PS), polieter sülfonlar (PES), polieterketonlar (PEK), polietereterketonlar (PEEK) örnek olarak verilebilir. Ayrıca inorganik-organik kompozit membran yapıları, asit-baz yapıları da ana yapı görevi görebilirler [20].

3. MEMBRAN

Membranlar sanayide çoğunlukla ayırma ünitelerinde kullanılırken yakıt hücrelerinde iyon iletimi amacıyla kullanılmaktadırlar. Membranlar hücre performansını büyük oranda etkileyen proton iletiminin gerçekleştiği bölgedir. Bu sebeple yakıt hücrelerinde büyük bir öneme sahiptirler [21].

Hidrojen elektronlarını, membran üzerindeki aktif siteler ile platin katalizörün temas ettiği yerlere verir. Membrandaki bu aktif siteler çoğunlukla asidik ve sülfon ($-SO_3H^+$) yapıdadırlar. Proton iyonları membran bünyesinde bulunan su molekülleri ile zayıf bağlar oluşturarak anottan katoda taşınırlar. Membran üzerindeki aktif siteler hidrojenin koparılmasından, membran bünyesindeki su ise iyonların katoda iletilmesinden sorumludur.

Yakıt pillerinde kullanılan membranların ayrıştırma proseslerinde kullanılan membranlar gibi gazları geçirmeleri istenmez. Sadece iyonları iletip elektrik enerjisi elde edilmesi istenmektedir.

Günümüzde en yaygın kullanılan membran DuPond firmasının ürettiği perfloro sülfonik asit kopolimer yapıdaki Nafyon©' dur. Nafyon' un yakıt hücresi uygulamaları kimyasal ve fiziksel açıdan iyi olsa da yüksek maliyetinin oluşu, düşük nem ya da yüksek sıcaklıkta iletkenliğinin düşmesi, yüksek metanol geçirgenliği sebebiyle hücre verimini düşürmesi Nafyon' un olumsuz özellikleridir. Bu sebeplerle araştırmacılar Nafyon' a alternatif ve daha üstün özelliklere sahip membran geliştirilmesine yönelmişlerdir.

Yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar genel olarak üçe ayrılabilirler; inorganik, organik ve kompozit membranlar.

İnorganik membranların avantajları arasında bu membranların; yüksek basınçta mekanik dayanıklılıklarının iyi olması, organik çözücülere karşı kimyasal olarak dayanıklı olmaları, gözenek boyut dağılımlarının kontrol edilebilir oluşu, kullanım ömürlerinin uzun oluşu yer almaktadır. Bunlarla beraber yapılarının gevrek oluşu ve maliyetlerinin yüksek olması dezavantajlarındandır.

Organik membranların ise; ucuz ve kolay işlenebilir olmaları avantajları iken termal ve mekanik dayanıklılıklarının düşük olması dezavantajlarındandır.

Kompozit membranlar ise hem inorganik hem de organik yapıyı bünyelerinde bulundurduklarından iki grubun da avantajlarına sahiptirler. Ayrıca istenilen özelliklerin artırılması için modifiye edilmeye de uygunlardır.

3.1. Membranda Olması Gereken Özellikler

PDMYH için kullanılan elektrolit görevi gören membranların özellikleri yakıt hücresi performansını ve proton iletkenliğini önemli ölçüde etkiler. Bu sebeple PDMYH için üretilen membranların kimyasal ve termal olarak kararlı olması sisteme giren kimyasallar ile tepkimeye girmemesi, termal olarak kararlı, mekanik olarak dayanıklı olması ve bu özelliklerini sürdürebilmeleri gerekmektedir. Uzun ömürlü olması, sistem basınç ve sıcaklığına karşı dayanıklı olmalıdır. Proton iletimi membran bünyesindeki su molekülleri sayesinde gerçekleştiği için membran yüksek su tutma kapasitesine ve düşük şişme özelliğine sahip olmalıdır. Membranda proton taşınımı için en önemli özellikler ise membranın yüksek iyon değişim kapasitesine ve yüksek proton iletkenliğine sahip olmasıdır. Sentezlenen membran elektriği iletmemeli, kısa devreye neden olmamalıdır. Bunlarla beraber membran, uygun maliyetli olmalı, kullanılan kimyasallar kolay ulaşılabilir olmalı ve zehirli olmamalıdır [22].

3.1.1. Proton iletkenliği

Proton iletkenliği PDMYH performansını doğrudan etkiledikleri için en önemli özelliklerden biridir. İyon değiştiren membranların iyon iletkenliklerini etkileyen faktörler; iyon tipi, iyon boyutu ve membranın taşıyıcı kısmıdır. PDMYH için en iyi membran, hareketli iyonu olan ve iyon taşıyıcısı su molekülü olan membranlardır [23]. Bu sebeple membran matrisinde kolay modifiye edilebilen grupların varlığı proton iletiminde büyük önem kazanmaktadır.

3.1.2. Kimyasal kararlılık

Yakıt hücrelerinde kullanılan membranların anot ve katot bölgelerindeki kimyasallar ile tepkimeye girmemesi gerekmektedir. Bununla beraber oluşan ürünlere karşı kimyasal

kararlılığını korumalıdır. PDMYH' nde membranlar, yakıt olarak hidrojen ile ve oksidant olarak oksijen ile tepkimeye girmemelidir. Aynı zamanda katalizör olarak platin kullanıldığında, platin, CO veya CO_2'i seçici olarak difüzlediğinden dolayı katalizör gözenekleri tıkanmakta ve katalizör zehirlenmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple yüksek sıcaklıklarda ve yakıt olarak saf hidrojen kullanılmadığı durumlarda ortaya çıkan CO veya CO_2 gazlarına karşı da kararlılıklarını korumalılardır.

3.1.3. Mekanik dayanıklılık

PDMYH için sentezlenen membranlar, sülfürik asit ve fosforik asit gibi aktif kimyasallarla etkileşime girdikleri için mekanik dayanıklılıkları azalmaktadır. Sülfolanma ya da fosfolanma derecesi artan membranlar kırılganlaşmaktadırlar. Sentezlenen membranlar bu tür etkileşimlere karşı dayanıklı olmalıdır.

Ayrıca sentezlenen membranlar uygulamada sık sık kullanılacağı için uzun kullanıma karşı da dayanıklı olmalıdır.

3.1.4. Su tutma kapasitesi

Membranlardaki proton iletimi membranın yapısına bağlı olduğu gibi membran matrisi içindeki suya da bağlıdır. Grotthuss mekanizması ile proton iyonları su molekülleri üzerinden anot ve katot arasında oluşan derişim farkı ile oluşan difüzyon farkıyla yer değiştirerek anottan katoda aktarılır. İyonlar osmotik geçiş ile taşınırlar. Suyun az olduğu bölgeler daha yüksek dirence sahiplerdir. Membranda su tutma kapasitesi ne kadar iyi ise protonların geçişleri daha fazla olacağı için proton iletkenliği o kadar fazladır. Fakat membran belirli bir süre sonra şişmeye başlar ve protonların iletilmesi için gereken yol uzar ve bu durum proton iletiminde dirence sebep olur. Bu durum proton iletkenliğinin azalmasına neden olur. Dolayısıyla su tutmanın yüksek, şişmenin direnç oluşturmayacak şekilde sınırlandırılmış olması gerekmektedir.

3.1.5. Termal kararlılık

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolitin yapısına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda çalışmaktadırlar. PDMYH'lerinin çalışma sıcaklıkları 25-100℃ aralığındadır. Kullanılacak olan membranların bu sıcaklık aralığında yapılarını korumaları, mekanik olarak dayanıklı

olmaları ve proton iletkenliklerini kaybetmemeleri beklenmektedir. Ayrıca PDMYH için sentezlenen membranlarda en önemli özellik düşük nemlilikte sıcaklık arttıkça proton iletkenliğin artmasıdır.

3.2. PDMYH Üzerine Yapılan Çalışmalar

PDMYH üzerinde yapılan çalışmaların çoğu hücre performansını etkileyen proton iletiminin gerçekleştiği elektrolitler üzerinedir. Bu çalışmalar sentezlenecek membran için uygun polimer ve katkı malzemesi seçimi ve sentez yöntemi üzerine yoğunlaşmıştır. Membranlar yapısındaki polimer çeşitlerine göre dörde ayrılmışlardır:

- İnorganik-organik kompozit,
- Polimer karışım,
- PBI bazlı asit-baz,
- Sülfolanmış aromatik membranlar.

3.2.1. İnorganik-organik kompozit membranlar

Chanmin Lee ve arkadaşları elektrospining yöntemi ile polieterimid (PEI) hazırlamışlardır. Kompozit membranı Aquivion iyonomerinin PEI' ye emdirilmesi ile hazırlamışlardır. Sonrasında mikro emülsiyon işlemi ile inorganik proton iletkeni olan SiO_2/heteropoliasiti hazırlayıp Aquivion iyonomerine eklemişlerdir. Hazırladıkları membranların emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FE-SEM) ile karakterizasyon çalışmalarını yapıp PDMYH için tek hücre düzeneğinde performans testini gerçekleştirmişlerdir. İyonomer emdirilmiş membranın termal olarak dayanımının iyi ve mekanik özellikler açısından tatmin edici olduğunu gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda yüksek proton iletkenliği olduğunu da belirtmişlerdir. SiO_2/HPA nano parçacıklarının eklenmesi kompozit membranın proton iletkenliğini artırdığını, böylece düşük nemli ortamlarda çalışma sıcaklığının uzamasına olanak tanıdığı belirtilmiştir [24].

Alpay Şahin ve çalışma arkadaşları karıştırma ve döküm yöntemi kullanarak SPEEK/PVA ve tetra etil orto silikattan (TEOS) oluşan üçlü bir kompozit membran hazırlamışlardır. Sentezlenen memranları FT-IR, dinamik mekanik analiz (DMA), elektrokimyasal empedans (EIS), oksidatif ve hidrolik stabilite, su tutma ve şişme kapasitesi, iyon değişim

kapasitesi gibi testler ile analiz etmişlerdir. Analiz sonucuna göre PVA eklenmesi membranda mekanik mukavemeti artırmıştır ve PVA içerisindeki değiştirilebilir grupların varlığı sayesinde TEOS yapıya kolayca eklenebilmiştir. TEOS ilavesi yüksek sıcaklıklarda membran içindeki su kaybının önüne geçmiş ve proton iletkenliğini dolaylı yoldan artırmış olduğu araştırmacılar tarafından gözlenmiştir. En yüksek performans 0,6V'luk hücre potansiyelinde 600mA.cm^{-1}'lik akım ile SP90/PV10/TE kodlu membranda gözlenmiştir [25].

Yuanyuan Wang ve arkadaşları çalışmalarında organik-inorganik membran sentezlemişlerdir. Amino grupları içeren sülfolanmış poli (arilen eter keton sülfon) (Ar-SPAEKS) nükleofilik poli kondenzasyon ile sentezlenmiştir. Fonksiyonel titanyum inorganik parçaları (L-TiO_2) sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır. NMR ve FT-IR analizleri L-TiO_2 yapısını doğrulamak için kullanılmıştır. Hibrit membranların hem termal hem de mekanik olarak Am-PEAEKS membranına göre daha üstün özelliklere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. L-Am-%15 kodlu membranın en yüksek Young modülü değerine (2262,71 MPa) sahip olduğunu belirtmişlerdir. Am-SPAEKS ile karşılaştırıldığında L-Am-%15 membranının daha yüksek proton iletkenliğinin olduğunu gözlemlemişlerdir. 90C°'de 0,0879S.cm^{-1} ile en yüksek proton iletkenliğini L-Am-%15 kodlu membran yakalamıştır [26].

Ae Rhan Kim ve arkadaşları %50 sülfonasyon derecesine sahip olan sülfolanmış florin blok kopolimerden (SFBC-50) oluşan ve kütlece %3, 6, 9, 12 ve 15 fonksiyonel silika (FSiO_2) içeren kompozit membranları çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. SFBC-50'ni nükleofilik yer değiştirme polimerizasyon yöntemi ile hazırlamışlardır. Buradaki hidrofilik birimler di-sülfolanmış poli arilen perfloropropan bifenildir. SiO_2 yüzeyinde her bir sülfonat grubunun varlığını (-SO3H) artırmak için SiO2, kloro sülfonik asit ile tütsülenmiştir. FE-SEM, H-NMR, XRD, DMA gibi analiz yöntemleri ile karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. SFBC-50 membranının %40 bağıl nemlilikte 90^{o}C'deki proton iletkenliği 6,9mS/cm olarak bulunmuştur. Bu değer içinde kütlece %12 FSiO_2 içeren membrandan 1,91 kat daha düşük olduğunu bulmuşlardır [27].

3.2.2. Polimer karışım membranları

Tiffany Thompson ve arkadaşları çalışmalarında PDMYH için 2,4,6-trifosfonik asit -1,3,4-triazini (TPAT) katkı malzemesi olarak kullanıp, poli (arilen eter sülfon) (PAES) kopolimerini sentezlemiş ve karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. TPAT kütlece belirli yüzdelerde asitleştirilmiş disülfatlanmış bifenol bazlı PAES içine eklenerek BPSH-35/TPAT membranı elde edilmiştir. %90 bağıl nemlilikte %1 TPAT eklenen membran en yüksek iletkenliği göstermiştir. %100 nemlilikte kütlece %5 TPAT içeren membran 0,015 $S.cm^{-1}$, %3 TPAT içeren membran ise 0,032 $S.cm^{-1}$ proton iletkenlik değerlerini vermiştir [28].

Fátima C. Teixeira ve arkadaşları çalışmalarında Nafyon membranına yeni katkılar ekleyerek daha gelişmiş proton iletkenliğe sahip membran elde etmeyi amaçlamışlardır. Yeni katkıları aril mono ya da difosfonik asitten hazırlayıp emdirme ve döküm yöntemleri kullanarak membranlara eklemişlerdir. Farklı sıcaklık ve bağıl nemlilik değerlerinde proton iletkenlikleri elektron empedans spektroskopisi (EIS) ile ölçmüşlerdir. Döküm yöntemi ile hazırlanan membranların, emdirilme yöntemiyle hazırlanan membranlardan daha yüksek proton iletkenliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. En iyi sonucu veren [1,4-henilenebis (hidro metan etril)] tetrakis fosforik asit (BP2) membranı olup, proton iletkenlik değerini $87mS.cm^{-1}$ olarak bulmuşlardır [29].

Alphonse Haragirimana ve çalışma arkadaşları PDMYH'lerinde kullanılmak üzere dört polimerden oluşan bir karışım membranı hazırlamışlardır. Sırasıyla %20, %30, %40 ve %50 sülfolanma derecesine sahip, SPAES-20, SPAES-30, SPAES-40, SPAES-50 kodlu dört sülfolanmış poli (aril eter sülfon) (SPAES) kopolimerini üretmişlerdir. Membranları ayrı ayrı hazırlanıp tek fazlı çözelti olarak birleştirmişlerdir. B4 kodlu membran (0,5:1:2:2) en yüksek proton iletkenliğini göstermiştir. %94 bağıl nemlilikte $169,2mS.cm^{-1}$ değerinde iken 90^oC'de ise $203,1mS.cm^{-1}$ değerine ulaşmışlardır. Bu membranın oksidatif direncini Fenton düzeneği ile 1 saatte 80^oC'de %5,1 kütle kaybı olarak bulmuşlardır. Yakıt pilinde membranın ulaştığı en yüksek güç değeri $1050mA.cm^{-2}$'de $467.98mW.cm^{-2}$ olarak ölçülmüştür [30].

3.2.3. Polibenzimidazol bazlı asit-baz membranlar

Çağla Gül Tosun çalışmasında çözelti polimerizasyonu yöntemiyle polibenzimidazol (PBI) sentezleyerek 80^{o}C'den yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek membran sentezi yapmıştır. Karakterizasyon çalışmalarını H-NMR, TGA, FT-IR yöntemleriyle yapmış olup TGA sonuçlarına göre sentezledikleri membranların 800^{o}C'ye kadar dayanıklılığını koruduğunu gözlemlemişlerdir. Membranlarını çözelti döküm yöntemiyle hazırlayan araştırmacı, memranlarına fosforik asit yüklemesi yapmıştır. Tek hücreli yakıt hücresi test istasyonunda performans testini gerçekleştirmiştir. En yüksek güç yoğunluğu 63 μm kalınlığındaki membranda 80^{o}C'de 163,0mW.cm^{-2}, 130 μm kalınlığındaki membranda 90^{o}C'de 119,7mW.cm^{-2}, 100^{o}C'de 118,5mW.cm^{-2} ve 110^{o}C'de 139mW.cm^{-2} değerlerini ölçmüşlerdir. [31]

Zohre Taherkhani ve çalışma arkadaşları farklı poli akrilik asit (PAA) oranları, farklı molekül ağırlıkları ve değişik PBI: PAA oranına göre proton değişim membranları sentezlemişlerdir. Yapılan titrasyon sonuçlarına göre PPA' nın molekül ağırlığının artmasıyla asiditenin azalmış olduğunu gözlemlemişlerdir. PBI ve PAA arasındaki ilişki FT-IR ve DSC analizleri ile tescillemişlerdir. Membranların kesitlerinde SEM analizi ile görüntüleme yapmışlardır. SEM analizine göre gözenekli yapı membranda PAA' nın molekül ağırlığının artırılması ile artmıştır. Proton iletkenlik PAA' nın molekül ağırlığının artması ve membran içerisindeki PAA oranının artması ile de artış göstermiştir. Aynı davranış su tutma kapasitesinde de gerçekleşmiştir. PAA molekül ağırlığı 100000g.mol^{-1} ve PBI: PAA oranı 1: 4 olan membran en yüksek proton iletkenliği göstermiş olup, araştırmacıların ulaştıkları değerler 150^{o}C'de 5,0mS.cm^{-1}, 80^{o}C'de 7,5mS.cm^{-1} ve 150^{o}C'deki H_3PO_4 katkılı membranda ise 500,0mS.cm^{-1} olarak hesaplanmıştır [32].

Shuvra Singha ve arkadaşları, montmorilonit kilini dimetil dihidrojenlenmiş amonyum klorit mumu (DDACT) ve tribütil fosfonyum (TBP) ile modifiye etmişlerdir. Çalışmalarının odak noktası bu modifiye kilin PDMYH içindeki PBI özelliklerine olan etkisinin incelenmesidir. Morfoloji XRD ve TEM ile analiz edilmiştir. Asit katkısı ve sızdırma sonuçlarına göre potasyum iyonu içeren kil kullanılmış membranlar daha yüksek fosforik asit seviyesi göstermiştir. Katkısız O-PBI membrana kıyasla kil kullanılan membranın proton iletkenliğini daha düşük bulmuşlardır [33].

Lee Wang ve arkadaşları çalışmalarında yüksek sıcaklık PDMYH için farklı dallanma derecelerine sahip üç çeşit PBI sentezi ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. En yüksek dallanmaya sahip membranı büyük hacimli ve sert yapılı katkı maddesi ile sentezlemişlerdir. Membranları fosforik asit içeriklerine, proton iletkenliği ve oksidatif dirençlerine göre karakterize etmişlerdir. En yüksek dallanma derecesine sahip olan membran (%9) en yüksek proton iletkenliğini (0,053S.cm^{-1}) ve oksidatif direncini (Fenton reaktifine 180 sat dallandırmanın ardından ağırlıkta %6,9 azalma) göstermiştir. Ayrıca membranların proton iletkenliklerinin ve oksidatif dirençlerinin dallanma artışı ile birlikte arttığını gözlemlemişlerdir [34].

N. Nambi Krishnan ve çalışma arkadaşları PBI-OO ve fenilen sülfolanmış TiO2 (s-TiO_2) karışım membranını, çapraz bağlayıcı metal oksit membranlar kullanarak hazırlamışlardır. Termal çaprazlama işlemi iyonik bağlı sistemi kovalent bağlı sistem haline getirmiştir. Sentezlenmiş s-TiO_2 nano parçacıkları TGA ile analiz edilmiştir. Kovalent çapraz bağlanmış membranlara (c-sTiO_2-PBI-OO) fosforik asit (PA) katkısı eklenmiştir. PA tutma kapasitesi, boyutsal değişim, jel yapı, proton iletkenliği, mekanik özellikler ve tek hücreli yaıt pilinde performans testi gibi karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. PA katkılı 6-c-sTiO_2-PBI-OO (kütlece %6 sTiO_2 içeren) membran kütlece %392 ile en yüksek PA tutma kapasitesini göstermiştir. Proton iletkenliği ise 160^{o}C'de 98mS.cm^{-1} olarak bulunmuştur. Yakıt pili içerisinde en yüksek nokta olarak 356mW.cm-2 değerini elde etmişlerdir ki bu değer c-PBI-OO membranından %76 daha fazladır. Membran 700 saatlik test sonunda kararlılığını korumuştur [35].

3.2.4. Sülfolanmış aromatik hidrokarbon polimerleri

Cuicui Li ve arkadaşları DMFC için SPEEK'in en önemli problemlerinden biri olan sızdırmanın önüne geçme amacıyla tam aromatik poli amid (fa-PA) ile SPEEK membranını birleştirmişlerdir. Fa-PA' nın boyutsal kararlılığı, sentezledikleri yeni fa-PASP membranında da gözlemlemişlerdir. Yüzey morfolojisi olarak düzgün ve pürüzsüz bir yapıya sahip olan bu membran metanol geçişini de artırmıştır. [36].

Muhammad Taufiq Salleh ve çalışma arkadaşları çalışmalarında SPEEK/Cloisite©/ triaminopridinin (SP/CL/TAP) DMFC uygulamalarında radikal ataklara karşı dayanımını Fenton testi ile aydınlatmışlardır. Hazırladıkları nano kompozit membran 0,8-50ppm demir

tuzu içeren Fenton çözeltisi içerisinde 96 saat bekletilmiştir. Sonucunda Cloisite© inorganik parçacıklarının varlığı SP/CL/TAP membranının radikal ataklara karşı dayanımını artırmıştır. Membranın kimyasal yapısındaki değişim su tutma kapasitesini, proton iletkenliğini ve metanol geçirgenlik özelliklerini Nafyon117 membranına oranla 2 kat düşürmektedir. Bununla birlikte SP/CL/TAP yapısı korunduğunda membranın seçiciliği 27037 $S.s.cm^{-3}$ iken Nafyonunki 3292 $S.s.cm^{-3}$'dür. Metanol geçirgenlik özelliği ise yapı korunduğunda $2.72x10^{-7}$ $cm^2.s^{-1}$ iken Nafyonun değeri ise $2,95x10^{-6}$ $cm^2.s^{-1}$'dir. SP/CL/TAP membranını DMFC içerisinde 9800 saat çalıştırmışlar ve yapısını koruduğunu gözlemlemişlerdir [37].

A. Muthumeenal ve arkadaşları DMFC uygulamalarında kullanılmak üzere sülfolanmış poli eter sülfon (SPES) bazlı proton değişim membranı sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu membrana grafen oksiti (GO) belirli oranlarda membrana eklemişlerdir. Kütlece %1 katkı maddesi içeren SPES/GO membranı en yüksek su tutma kapasitesine sahip olmuştur (%40,1), proton iletkenliği 4,3x10-3$S.cm^{-1}$ ve metanol geçirgenliği ise 4,923x10-8$cm^2.s^{-1}$'dir. Araştırmacılar SPES membranında GO eklentisi membranın su tutma, proton iletkenlik gibi özelliklerini artırdığı gibi aynı zamanda metanol seçiciliğini de artırdığını gözlemlemişlerdir. [38].

Sheng Wen ve arkadaşları PDMYH için poli etilen sülfon (SPES)/boron fosfat (BPO_4) kompozit membranı sentezlemişlerdir. BPO4 içeriğini %40'a kadar çıkarttıkları membranları tripropil borat ve fosforik asit kullanarak sol-jel metodu ile sentezlemişlerdir. Saf SPES membranına göre BPO_4 katkılı membran daha yüksek termal dayanım ve camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahiptir. TGA, FT-IR, DSC ve DMTA ile karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. BPO_4 katkılı membranda su tutma kapasitesi ve oksidatif direnç, katkısız membrana kıyasla belirgin oranla yüksektir. 20ºC ve 100ºC çalışma sıcaklıklarında gerilme direnci SPES membranınkinden daha düşüktür. Bununla beraber katkılı membranın gerilme direnci Nafyon 112'nin değerinden daha yüksektir. Proton iletkenliği %0 katkılı membranda 0,0065Scm^{-1} iken %40 katkılı membranda 0,022 $S.cm^{-1}$'dir. Araştırmacılar SPES/ BPO_4 membranının özellikle yüksek sıcaklıklarda PDMYH uygulamalarında kullanılabileceğini göstermişlerdir [39].

Xiaoyu Zhang ve arkadaşları çalışmalarında amino ile işlevselleştirilmiş mezo gözenekli silika (AMS) katkılı yeni SP/IL/AMS membranı hazırlamışlardır. Sülfolanmış poli eter eter

keton (SPEEK) membranın ana matrisini, iyonik sıvı (IL) olarak N-etil imidazolyum trifloro metan sülfonat (EIm[Tfo]) kullanılmıştır. Hazırlanan membranın değerleri işlevselleştirilmemiş mezo gözenekli silika (NMS) katkılı membran ile karşılaştırılmıştır. SP/IL/3-AMS-7,5 membranının susuz proton iletkenliği SP/IL/NMS-7,5 membranına kıyasla 4 kat fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Termal gravimetrik analiz hazırlanan membranların 270^{o}C'de dayanımlarını koruklarını göstermiştir. Araştırmacılar hazırladıkları SP/IL/AMS membranın susuz ortamda ve orta sıcaklıklarda uygulanabilir olduğunu söylemektedirler [40].

Carlo Boaretti ve çalışma arkadaşları SPEEK/Aquivion© kompozit membranını elektro spining ve emdirme yöntemleri ile hazırlamışlardır. Proton iletkenlikleri, su tutma kapasitesi, boyutsal sızma ve mekanik direnç SPEEK polimeri ve SPEEK/Aquivion© kompozit membranı ile karşılaştırılmıştır. Kompozit membranın proton iletkenliğinin saf membrana göre azaldığı fakat mekanik özelliklerin, boyutsal dayanımın arttığını gözlemlemişlerdir [41].

Ae Rhan Kim ve arkadaşları çalışmalarında poli eter sülfon (PES) ile fosforik tungustik asidi (PWA) farklı oranlarda birleştirerek hibrit membran üretmişlerdir. SPES içerisindeki PWA derişimi %30 olan membranın iyon iletkenliği oda sıcaklığında 19mS.cm^{-1}'na ulaşmıştır. Aynı membranın iyon değişim kapasitesi 1,74meq.g^{-1} iken maksimum iyonik iletkenlik %100 bağıl nemlilikte ve 90^{o}C'de 116mS.cm^{-1} olarak ölçülmüştür. En yüksek güç yoğunluğuysa 305mW.cm^{-2} olmuştur. Araştırmacılar bu değerlerle sentezledikleri membranın PDMYH uygulamalarında kullanılabileceğini söylemektedirler [42].

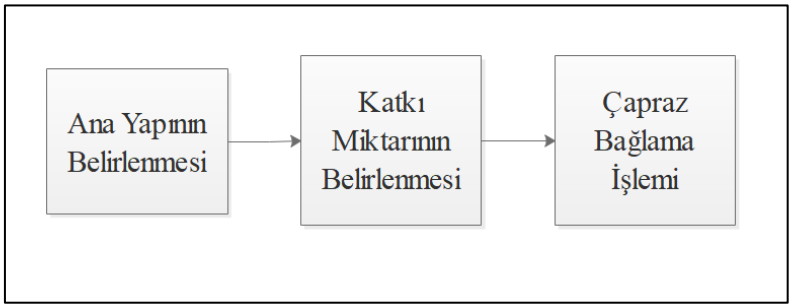
P. Ghosh ve arkadaşları düşük sıcaklık aralığında fosforik asit ile SPEEK kompozit membranını sentezlemişlerdir. Membranları SEM, FT-IR, NMR ile karakterize etmişlerdir. Su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliği değerlerini incelemişlerdir. En iyi performans sonuçları 70^{o}C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Membran performansı fosforik asit jeli katkısı ile artmıştır. 50^{o}C ile 70^{o}C arasında 1,83 kat fark olduğunu gözlemlemişlerdir [43].

Mawlood Maajal Ali ve çalışma arkadaşları çalışmalarında SPEEK membranı sentezlemişlerdir. Ayrıca çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT) ve SPEEK kompozit membranını çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. IEC değerleri SPEEK ve

SPEEK/0,7%CNT kompoziti için sırasıyla 1,426mmol.g^{-1} ve 1,502mmol.g^{-1}'dir. Sülfonasyon derecesi titrasyon %46 ve %49 olarak hesaplanmıştır. SPEEK membranının iletkenliği 9,93mS.cm^{-1} iken kompozit membranın iletkenliğini yaklaşık iki kat fazla olarak 22,44mS.cm^{-1} olarak bulmuşlardır. Su tutma kapasitesi ve şişme özelliği kompozit membranın SPEEK membranından daha üstün olduğunu gözlemlemişlerdir [44].

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

Çalışma temel olarak üç basamaktan oluşmaktadır: polimer matrisin ana yapısının belirlenmesi, yapıya eklenecek katkı miktarının belirlenmesi, çaprazlama işleminin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği.



Şekil 4.1. Çalışma basamakları özeti

PDMYH için sentezlenen membranların en önemli aşaması ana matris içindeki kimyasalların ve oranlarının belirlenmesidir. PEEK ticari Nafyona kıyasla düşük maliyeti, kimyasal, termal kararlılığı, mekanik dayanımın iyi olması ve çevre dostu olması ve iyi film yapısı oluşturabilmesi gibi özellikleri sayesinde yakıt pili çalışmalarında literatürde çokça yer almaktadır [45-51]. PEEK polimerleri sülfolanarak proton iletiminin artırılması hedeflenmiştir. Literatür araştırmaları sülfolanmış PEEK polimerinde serbest dallanma sayısı arttığını göstermektedir. Serbest dallanmanın artması ile eklenecek katkı maddelerinin yapıya bağlanması ve dolayısıyla proton iletiminin artması beklenmektedir.

Yapısındaki OH^- grupları sayesinde kolayca modifiye edilebilmesi, iyi film yapısı oluşturabilmesi, kimyasal ve termal olarak kararlı, mekanik dayanımının iyi olması sebebiyle PVA kompozit membran yapısında kullanılmıştır [52-56].

Katkı malzemesi olarak borik asit yerli bir kaynak olması, aktif gruplarının varlığı, esnek bağlayıcı özellikleri sebebiyle yapının şişme ve su tutma özelliklerini kontrol edebilme ve yapıya bol miktarda proton katılmasından ötürü proton iletimini artırması amacıyla yapıya eklenmiştir. Katkı miktarı belirli bir seviyeye kadar arttıkça membranın özelliklerini geliştirdiği fakat katkı maddesinin miktarı artırılmaya devam edilmesiyle katkının özelliklerinin ana yapının özelliklerinin önüne geçtiği farklı çalışmalarla ortaya

konulmuştur [53]. Bu sebeple borik asit katkı miktarının, ana matris kimyasallarının miktarlarından daha az olmasına dikkat edilmiştir.

SPEEK-PVA kompozit yapısının üzerine farklı oranlarda (%0-20) borik asit katkıları eklenmiştir. Çalışmada öncelikle borik asit katkı miktarı sabit tutulup (%10) membranın ana yapısındaki kimyasalların yüzdeleri değiştirilmiştir.

En iyi sonuç veren PVA yüzdesi belirlendikten sonra kompozit membran üzerine eklenen katkı oranları değiştirilmiştir.

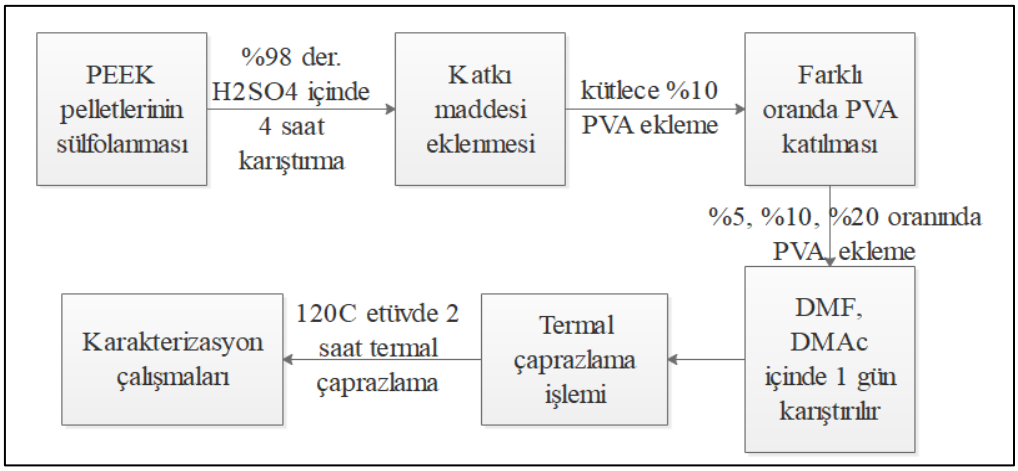
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentezlenecek membranların ana malzemesi olarak poli-eter-eter-keton (PEEK) malzemesi belirlenmiştir. (Sigma Aldrich %99, Mw:20800). Sülfolama işlemi için sülfürik asit (Sigma Aldrich %99,8 saf çözelti) kullanılmıştır. Elde edilen sülfolanmış PEEK polimeri (SPEEK) N-N-dimetilasetamin (Sigma Aldrich %99) ve dimetilformamid (Sigma Aldrich %99) çözücüleri ile çözülmüştür. kompozit yapı olması için membrana poli vinil alkol (PVA) (Sigma Aldrich, %98-99, Mw: 85000-124000) çözeltisi eklenmiştir. Katkı malzemesi olarak borik asit (Sigma Aldrich %99) eklenmiştir.

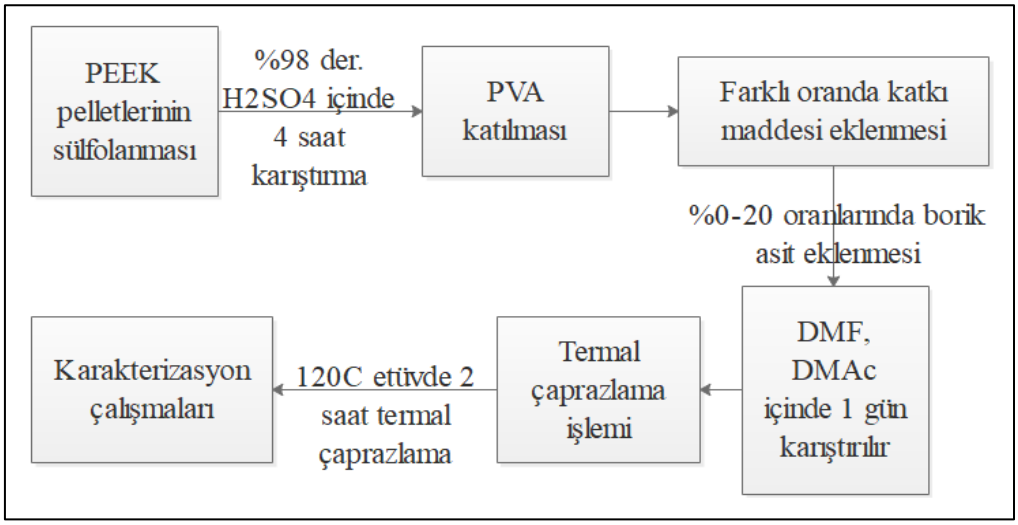
Karakterizasyon işlemleri sırasında 0,1M sülfürik asit (Sigma Aldrich %99,8 saf çözelti) ve 2M Sodyum klorür (NaCl) (Sigma Aldrich %97) çözeltisi hazırlanmıştır.

4.2. Membran Sentez Yöntemi

Sülfolama işleminin PDMYH'nde proton iletkenliği ve dolayısıyla performansı artırdığı literatür çalışmalarında yer bulunmaktadır [21,57-58]. Sülfonik asit grupları, protonları su molekülleriyle birbirinden ayırır ve proton iletkenliğini sağlar [59]. Bu sebeple PEEK pelletleri uygun sıcaklıkta H_2SO_4 ile sülfolanarak polimere SO_3^- fonksiyonel grubu eklenmiştir. Polimerler buz banyosunda nötr olana kadar deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuşlardır. Hazırlanan polimerler dimetilformamid (DMF) ve dimetilasetamid (DMAc) çözücüleri yardımı ile çözüldükten sonra kütlece farklı oranlarda PVA ve borik asit eklenmiştir. Klasik döküm yöntemi ile petri kaplarına döküm alınıp, etüvde kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 4. 2. Çalışma basamakları-1

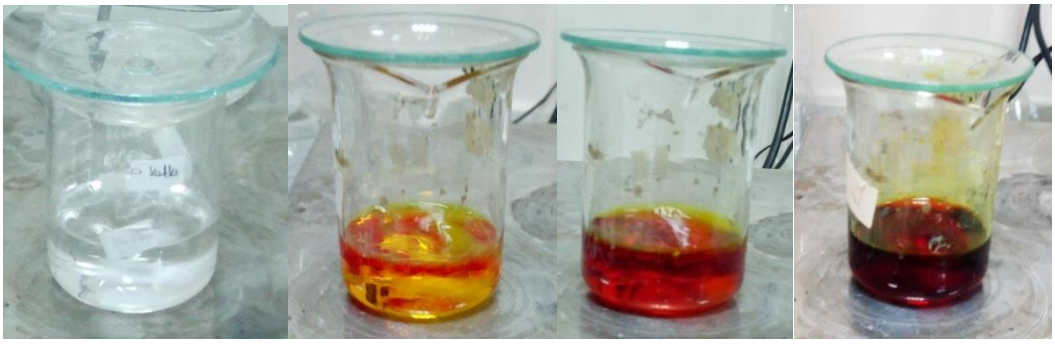


Şekil 4.2. Çalışma basamakları-2

4.3. PEEK Polimerinin Sülfolanması

H_2SO_4, 50^oC oluncaya kadar ısıtıcıda ısıtılmıştır. PEEK polimerleri 1:20 kütle: hacim oranında H_2SO_4 üzerine eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı yardımı ile 50^oC'de 4 saat 15 dakika Multimatic-5N markalı manyetik karıştırıcı yardımı ile çözünmeye bırakılmıştır. Homojen koyu kırmızı renkli viskoz sıvı çözelti sülfonasyon işleminin sona ermesi için buz banyosuna yatırılmıştır.

Daha farklı sülfolanma prosesleri denenmiştir. (60 ^oC- 5 saat, 75 ^oC- 4saat, 50 ^oC- 5 saat) Fakat istenilen yapı 50 ^oC'de 4 saat süren proseste elde edildiği için başka sülfolanma derecesi ile çalışılmamıştır.



Resim 4.1. PEEK pelletlerinin %98 derişik H_2SO_4 içerisinde 4 saat sülfolanması

Yapı nötralleşene kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Nötr olan beyaz köpük formundaki yapı etüvde 50ºC'de 1 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır.



Resim 4.2. Nötr SPEEK polimeri

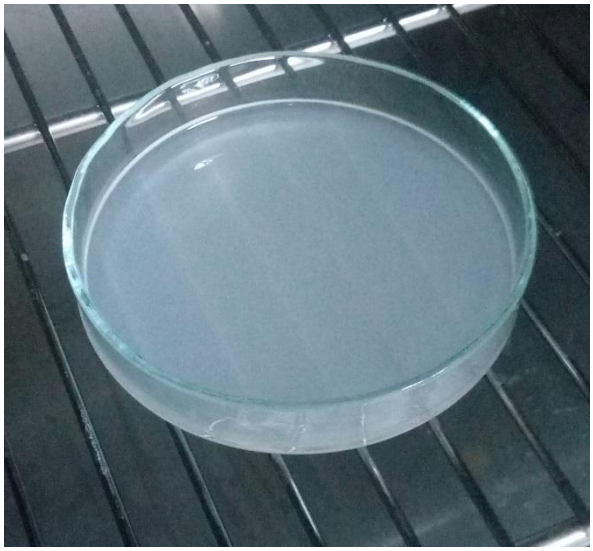
4.4. Membran Üzerine Katkı Maddesi Ekleme

SPEEK polimerleri DMAc ve DMF çözücüleri içerisinde 50ºC'de çözünmüştür. Üzerlerine kütlece %5-20 oranında %5'lik PVA çözeltisi ve kütlece %0-20 oranında borik asit eklenmiştir. Karışımın homojenliğinin sağlanması için 1 gün boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile karışmaya bırakılmıştır.



Resim 4.3. DMF ya da DMAc içinde PVA ve borik asit katkılı çözünmüş SPEEK polimeri

Klasik döküm yöntemi ile cam petri ve teflon petri kaplarına döküm alınıp çözücü uzaklaşıp film membran haline gelene kadar yaklaşık 4 gün boyunca etüvde 50ºC'de kurumaya bırakılmıştır. Cam petri kabına döküm alınmış membran Resim 4. 4.'de gösterilmektedir.



Resim 4.4. Petri kabına döküm alınmış katkı maddesi eklenmiş kompozit membran

4.5. Termal Çaprazlama İşlemi

Membranların termal, kimyasal kararlılığını ve mekanik dayanımlarının artması için termal çaprazlama işlemi uygulanmıştır. Termal olarak birbirleri ile çapraz bağlanan kimyasallar, yapı içerisindeki serbest boşluğu daraltmaktadır. Yapı içerisindeki serbest boşluklar azaldığında bu boşluklara girebilen su molekülleri de azalacaktır ve membran yapısının şişmesi kontrol altına alınabilecektir. Film yapısındaki kompozit membranlar 120ºC'de etüvde iki cam plaka arasına yerleştirilerek 3 saat boyunca termal çaprazlama işlemi uygulanmıştır.

4.6. MEA Hazırlama

İstenilen özelliklere sahip membran sentezi gerçekleştirildikten sonra membran elektrot düzeneği (MEA) hazırlanması aşamasına geçilmiştir. Performans testi yapılacak membran, protonlama işlemi için 0,1 M H_2SO_4 içerisinde 1 hafta boyunca bekletilmiştir. Protonlanan membran, iki adet teflon emdirilmiş ve 0,3 $mg.cm^{-2}$ katalizör içeren karbon kağıt arasına yerleştirilerek 2mton basınç ile preslenmiştir.

4.7. Yakıt Pili Performans Testi

Yakıt hücresi performans testleri akış hızı 0,4 L/dak H_2 ve 0,4 L/dak kuru hava olacak şekilde ölçülmüştür. Ölçümler sırasında yakıt hücresi sıcaklığı 80°C olarak ayarlanmış ve nemlendirici sıcaklığı aynı sıcaklığa ayarlanmıştır. Ölçümler $5cm^2$'lik tekli yakıt hücresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hücre potansiyeli- akım yoğunluğu grafik olarak elde edilmiş ve sonuçlar aynı şartlarda hazırlanan Nafion 117 membranı ile karşılaştırılmıştır.

5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Sentezlenen membranların yapısal özelliklerinin belirlenmesi, kimyasal, termal ve mekanik dayanımları için çeşitli karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalar aşağıda detaylı olarak belirtilmiştir.

5.1. Şişme Özelliği

Membranların %100 nemlilikte, yapılarında meydana gelen şişme kalınlık ve yüzey alanı boyunca gözlenmiştir. 2cm^2 ölçüsünde kesilen membranlar 24 saat boyunca deiyonize su içinde bırakılmıştır. Membranların ıslak ve kuru ölçümleri alınırken SHEEN marka kalınlık ölçer cihazı ile membran yüzeylerinin 10 farklı noktasından ölçülüp, ölçümlerin ortalamaları alınmıştır. Kuru ve yaş ölçümler arasındaki fark yüzdece şişmeyi vermektedir.

$$Şişme\ (\%) = \frac{Kalınlık_{ıslak} - Kalınlık_{kuru}}{Kalınlık_{kuru}} x100 \quad (5.1)$$

Kalınlık$_{kuru}$: kuru membran kalınlığı (µm), Kalınlık$_{ıslak}$: yaş membran kalınlığı (µm)

5.2. Su Tutma Kapasitesi

Membranların %100 nemlilikteki yapılarındaki su tutma özelliklerinin takibi için yapılan bir analizdir. Membran içerisinden protonlar su molekülleri yardımı ile anottan katoda taşındığından dolayı bu taşınımın daha kolay gerçekleşmesi için membranların su tutma kapasitesinin yüksek olması beklenir. Membranlar 2 cm^2 ölçüsünde kesilir. Kuru ağırlıkları ölçülüp not edilir. Daha sonra 24 saat boyunca deiyonize su içinde bırakılan membranların 24 saat sonunda üzerlerindeki fazla su silinerek tartım tekrarlanır aradaki fark, membranların yüzdece su tutma kapasitesini belirlemektedir.

$$Su\ Tutma\ (\%) = \frac{Ağırlık_{ıslak} - Ağırlık_{kuru}}{Ağırlık_{kuru}} x100 \quad (5.2)$$

Ağırlık$_{kuru}$: kuru membran ağırlığı (g), Ağırlık$_{ıslak}$: yaş membran ağırlığı (g)

5.3. Hidrolik Stabilite Analizi

Sentezlenen membranlar yakıt hücresi uygulamasına geçildiğinde hücrenin katot kısmından tepkime sonucu sürekli olarak su açığa çıkacaktır ve membranlar sürekli olarak su ile temas edeceklerdir. Bu sebeple membranların uzun süreli olarak suya karşı dayanımlarını korumaları gerekmektedir. Sentezlenen membranlar 1 cm^2 ölçüsünde kesilip kuru ağırlıkları ölçülmüştür. 1500 saat boyunca deiyonize su içerisine bırakılan membranların belirli zaman aralıklarında üzerlerindeki fazla su silinip ağırlıkları ölçülmüştür ve not edilmiştir.

5.4. İyon Değişim Kapasitesi

Sentezlenen membranlar 30 mL 1M NaCl çözeltisi içerisinde 4 gün boyunca oda sıcaklığında iyon değişiminin gerçekleşmesi amacıyla bekletilmiştir. H^+ iyonu içeren NaCl çözeltisi 0,01 M NaOH çözeltisi ile fenol ftalein indikatörü yardımıyla geri titrasyon gerçekleştirilmiştir. Nötr olana kadar harcanan NaOH miktarı kaydedilmiştir ve aşağıdaki eşitlik ile membranların iyon değişim kapasitesi ölçülmüştür.

$$IEC = \frac{(M_{NaOH} * V_{NaOH})}{m_{membran}} \quad (5.3)$$

V_{NaOH}: NaOH hacmi (mL), M_{NaOH}: NaOH molaritesi ($mol.L^{-1}$) $m_{membran}$: membran ağırlığı (g), IEC: iyon değişim kapasitesi ($meq.g^{-1}$)

İyon değişim kapasitesinden yola çıkılarak etkin proton derişimi ve hidrotasyon sayısı aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\lambda = \frac{10\ x\ WU}{IECxM_{H2O}} \quad (5.4)$$

$$C^+ = \frac{IECxd_m}{(1+0{,}01xWUxd_m)} \quad (5.5)$$

λ:hidratasyon derecesi, WU: su tutma kapasitesi (%), d_m: kuru membran öz kütlesi, M_{H2O}: Suyun moleküler ağırlığı

Hidrotasyon sayısı; yapıdaki sülfon gruplarına bağlı olan hidrojen sayısı ile sülfon gruplarının oranıdır. Yapıya katılan katkı maddelerinin sülfon gruplarına bağlanıp bağlanmadığının anlaşılmasının bir yoludur.

Etkin proton derişimini ise yapı içerisindeki toplam etkin H^+ sayısı olarak tanımlayabiliriz. Yapıya katılan hidrojen miktarının artması ile etkin proton derişiminin artması beklenmektedir.

5.5. Empedans Analizi

Empedans analizi malzemelerin elektriksel ve ara yüzey özelliklerini belirleyen bir karakterizasyon yöntemidir. Membrana ait direnç yapısının gözlenebilmesi için gerçekleştirilmektedir. Elektrik devresi modeli çıkartılmasında kullanılmaktadır. Membranı etkileyen dirençlerin gözlenmesi ve anlaşılmasını sağlamaktadır.

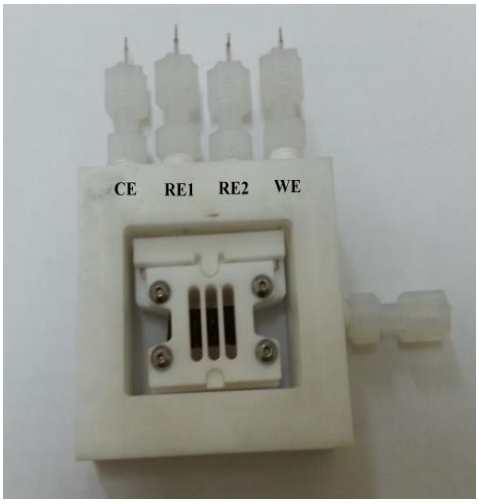
Empedans ölçümleri elektrokimya, elektrot kinetiği, çift katmanlı çalışmalar, bataryalar, korozyon, katı hal elektrokimya ve biyoelektrokimya gibi birçok alanda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Doğrusal tepki metotlarından biridir.

Elektrokimyasal empedans genellikle doğru akımın uygulandığı elektrokimyasal hücrelerde ölçülebilmektedir. Empedans analizi için membranlar 1x4 cm şeritler halinde kesilip 0,1M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca proton değişimi gerçekleşmesi için oda sıcaklığında bekletilmiştir. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 4 proplu teknik yardımıyla empedans analizi Solarton 1287 ve Solarton 1260 cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Tarama farklı frekans aralıklarında denenmiştir. Membran direncinin gözlemlenebildiği aralıkta ölçümler alınmıştır. 4 proplu teknik aşağıda açıklanmıştır.

5.5.1. 4 proplu teknik

1x4 cm şeritler halinde kesilip 0,1M H_2SO_3 çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca bekletilen membranlar Solarton 1287 ve Solarton 1260 cihazları yardımı ile 0-80^oC aralığında her 10^oC'de ölçüm yapılmıştır. 1x4 cm şeritler halinde kesilen membranlar deney düzeneği içerisine yerleştirilmiştir. Düzenek içerisindeki platin kablolar membranın altından ve üstünden geçmektedir. Böylece empedans ölçümleri sırasında gerçekleşen kablo direncin

önüne geçilmiş ve membrana ait olan dirençlerin kablo direncinden ayrı bir şekilde gözlemlenebilmesi sağlanmıştır.



Resim 5.1. Empedans ölçüm düzeneği [60]

Resim 5. 1.'de görülen düzenekte CE karşıt elektrotu, RE1 referans elektrot 1, RE2 referans elektrot 2, WE çalışma elektrotu göstermektedir. Düzenek, cihaza bağlanacağı zaman ilgili uçlar birbirlerine bağlanıp analiz düzeneği hazırlanmıştır. Her 10°C'de bir doğruluğu sağlamak amacı ile üçer ölçüm alınmıştır ve her derece için üç ölçümün ortalamaları alınmıştır.

$$\sigma = \frac{kalınlık_{membran}}{R.A} x100 \qquad (5.6)$$

σ: proton iletkenlik ($S.cm^{-1}$), $kalınlık_{membran}$: membran kalınlığı (cm), R: Direnç (ohm), A: Membran alanı, cm^2

5.6. FT-IR Analizi

Membranlar $2cm^2$ ölçüsünde kesilip Jasco FT/IR-480+ cihazında FT-IR ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 4000-400cm^{-1} dalga boyu ve 16-4cm^{-1} tarama hızı aralığında yapılmıştır. Absorbansa karşı dalga boyu grafikleri elde edilmiştir. Analiz sonucu oluşan grafikteki pikler literatürdeki aynı bantlardaki pikler ile karşılaştırılmıştır ve membran yapısı incelenmiştir.

5.7. TGA Analizi

Sentezlenen membranların yüksek sıcaklıklara dayanıklılıkları, yüksek sıcaklıkta iyonik mobilitenin, difüzyon hızının, anot ve katot elektrokimyasal tepkimelerinin hızı artacağından dolayısıyla yakıt hücresi verimini artıracağından dolayı önemlidir. Ayrıca platin katalizörlerinin yüksek sıcaklıklarda CO yerine hidrojen seçici adsorbsiyonu nedeniyle pahalı platin katalizörlerinin aktivitesinin korunması açısından da yüksek sıcaklıklarda çalışmak önemlidir. Bütün bu nedenlerden membranların yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olması istenmektedir. Termal dayanımları TGA cihazı ile 0-600^{o}C aralığında 10^{o}C.dak^{-1} hızı ile ölçümler alınmıştır ve termal dayanım eğrileri çizilmiştir.

5.8. SEM ve XRD Analizi

Membranların yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Analiz için hazırlanan numuneler ODTÜ merkez laboratuvarına gönderilmiştir. SEM analizinde membranların yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. SEM analizlerinde 500 ve 1000 kat büyütme ile membranların yüzey ve kesitleri görüntülenmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇ VE TARTIŞMA

Yapılan sentez ve karakterizasyon çalışmaları ve bunlara bağlı tartışmalar aşağıda ayrı başlıklar halinde yer almaktadır. Sentezlenen membranlar ve yapılan çalışmaların daha iyi kavranması adına membran kodları Çizelge 6. 1.'de verilmiştir. Örnek olarak "sp80/pv20/ba20-T" kodlu membran içerisinde: %80 SPEEK, %20 PVA, %20 borik asit bulunmaktadır ve termal çaprazlama işlemine tabii tutulmuştur. Kodların sonunda "T" harfi yer almayan membranlara termal çaprazlama işlemi yapılmamıştır.

Çizelge 6.1. Sentezlenen membran kodlamaları

Membran kodu	Membran içeriği
sp95/pv5	%95 SPEEK, %5 PVA
sp95/pv5-T	%95 SPEEK, %5 PVA, termal çaprazlama yapılmış.
sp95/pv5/ba10	%95 SPEEK, %5 PVA, %10 H_3BO_3
sp95/pv5/ba10-T	%95 SPEEK, %5 PVA, %10 H_3BO_3, termal çaprazlama yapılmış.
sp90/pv10/ba10	%90 SPEEK, %10 PVA, %10 H_3BO_3
sp90/pv10/ba10-T	%90 SPEEK, %10 PVA, %10 H_3BO_3, termal çaprazlama yapılmış.
sp80/pv20/ba10	%80 SPEEK, %20 PVA, %10 H_3BO_3
sp80/pv20/ba10-T	%80 SPEEK, %20 PVA, %10 H_3BO_3, termal çaprazlama yapılmış.
sp80/pv20/ba5-T	%80 SPEEK, %20 PVA, %5 H_3BO_3, termal çaprazlama yapılmış.
sp80/pv20/ba15-T	%80 SPEEK, %20 PVA, %15 H_3BO_3, termal çaprazlama yapılmış.
sp80/pv20/ba20-T	%80 SPEEK, %20 PVA, %20 H_3BO_3, termal çaprazlama yapılmış.
sp80/pv20-T	%80 SPEEK, %20 PVA, termal çaprazlama yapılmış.

6.1. Su Tutma Kapasitesi

Anot ve katot elektrotları arasında iyon iletimi, membran içerisindeki su molekülleri aracılığı ile gerçekleştirilir [61]. Grotthuss mekanizması ile protonlar su molekülleri üzerinden anot ve katot arasında oluşan derişim farkından kaynaklanan moleküler difüzyon ile yer değiştirerek anottan katoda aktarılır. İyonlar osmotik geçiş ile taşınırlar. Suyun az olduğu bölgeler daha yüksek dirence sahiplerdir. Membranda su tutma kapasitesi ne kadar iyi ise protonların geçişleri daha fazla olacağı için proton iletkenliği o kadar fazladır. Fakat membran belirli bir süre sonra şişmeye başlar ve protonların iletilmesi için gereken yol uzar ve bu durum proton iletiminde dirence sebep olur. Bu durum proton iletkenliğinin

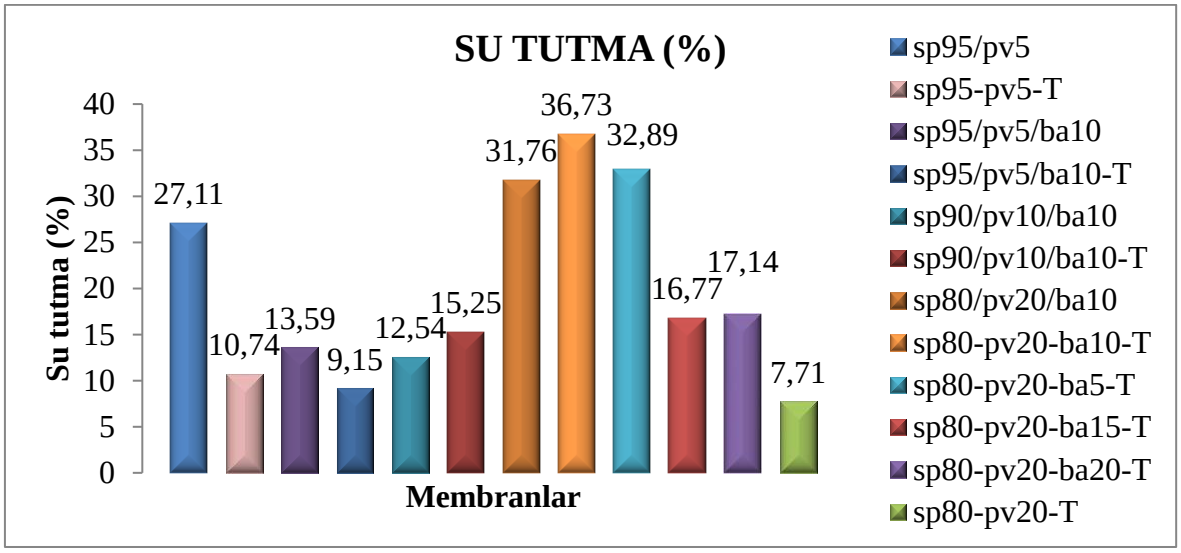
azalmasına neden olur. Membran içerisine az miktarda su alırsa proton iletimi yavaşlar ve direnç artar fakat gereğinden fazla miktarda su alırsa da osmotik direnç gösterip proton iletkenliğini düşürebilir [60]. Dolayısıyla su tutmanın yüksek ancak membranda şişmeye dolayısıyla difüzyon direnci oluşturmayacak şekilde sınırlandırılmış olması gerekmektedir.

Borik asit katkısının eklenmesi su tutma kapasitesini artırırken, borik asit miktarındaki artış su tutma kapasitesini düşürmüştür. Membran matrisinde SPEEK' in yüzdesi düşürülüp PVA' nın yüzdesi artırıldığında su tutma ve şişme özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Membranların yüzde su tutma, şişme, iyon değişim kapasitesi ve proton derişim değerleri Çizelge 6. 2' de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri, proton derişimi ve hidrotasyon derecesi

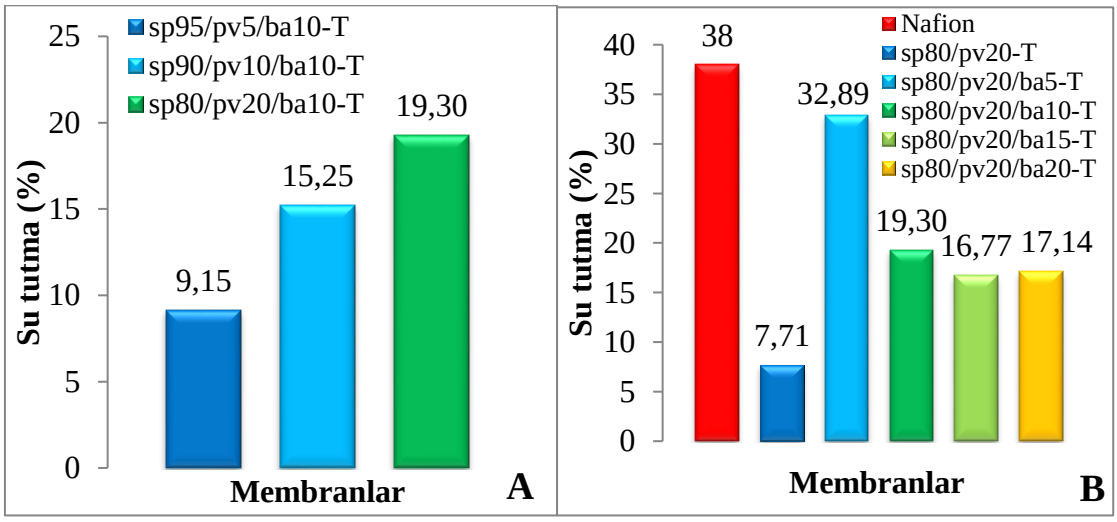
Polimer	Su Tutma (%)	Şişme (%)	IEC (meq.g^{-1})	Proton derişimi (C_{H+})	Hidrotasyon derecesi (λ)
sp95/pv5	27,11	24,02	0,127	0,104	118,56
sp95/pv5-T	10,74	24,36	0,195	0,144	30,59
sp95/pv5/ba10	13,59	9,03	0,488	0,393	15,47
sp95/pv5/ba10-T	9,15	16,54	0,412	0,333	12,34
sp90/pv10/ba10	12,54	21,73	-	-	-
sp90/pv10/ba10-T	15,25	23,62	-	-	-
sp80/pv20/ba10	31,76	23,92	0,338	0,354	52,24
sp80/pv20/ba5-T	32,89	13,85	0,296	0,234	61,71
sp80/pv20/ba10-T	36,73	12,96	0,8	0,647	20,26
sp80/pv20/ba15-T	11,52	19,07	0,378	0,308	16,90
sp80/pv20/ba20-T	17,14	1,41	0,657	0,539	14,82
sp80/pv20-T	7,71	7,67	0,170	0,178	25,12
Nafyon	38,00	7	0,89		

Bütün sentezlenen membranların su tutma özellikleri Şekil 6. 1.'de verilmiştir. Şekle göre en yüksek su tutma kapasitesi %36,73 ile sp80/pv20/ba10-T kodlu membrandır.



Şekil 6.1. Membranların su tutma kapasiteleri

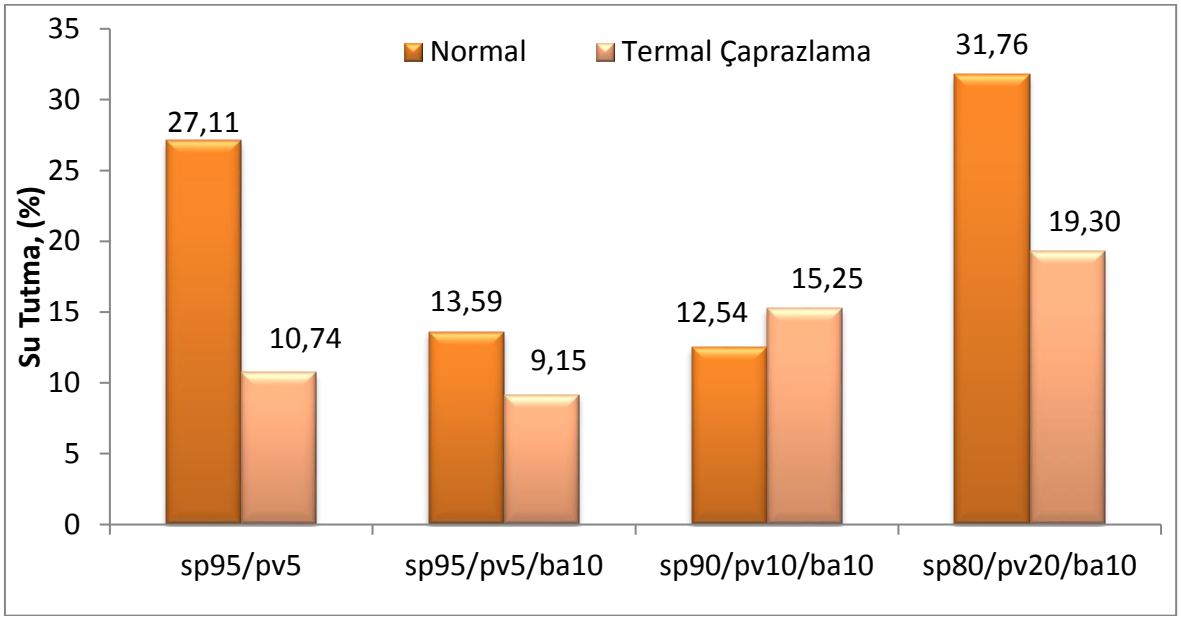
Membran içerisindeki katkı malzemesinin yüzdesi sabit tutulup SPEEK - PVA oranları değiştirildiğinde PVA' nın su tutma özelliği sayesinde membranın da su tutma kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte SPEEK - PVA oranı sabit tutulup katkı miktarı değiştirildiğinde ise katkı miktarının varlığı ile su tutma kapasitesinin radikal bir şekilde arttığı fakat borik asit katkı miktarı artırıldıkça yapı içerisindeki serbest boşlukların azalması ve borik asidin çapraz bağlayıcı olması nedeniyle su tutma kapasitesinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 6.2. PVA oranının ve borik asidin su tutma kapasitesine etkisi

Termal çaprazlama işlemi yapıldığında matris içindeki su moleküllerinin bağlanabileceği moleküler boşluklar azaldığı için su tutma yüzdesinin düşmesi beklenmektedir. Yapılan

deneylerden elde edilen bulgulardan da beklenildiği gibi termal çaprazlama işlemi yapıldığında su tutma kapasitelerinin termal çaprazlama yapılmamış olanlara göre düştüğü gözlenmiştir. Termal çaprazlamanın membranlardaki su tutma yüzdeleri üzerine etkisi Şekil 6. 3.'de görülmektedir.

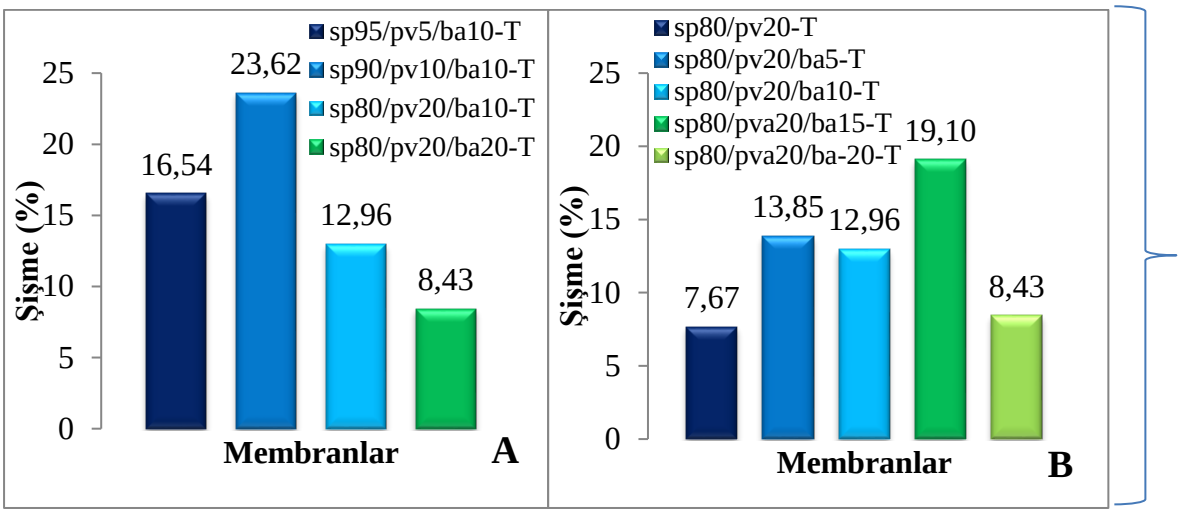


Şekil 6.3. Termal çaprazlamanın su tutma üzerine etkisi

Bu deneylerin sonuçlarından gözlenen bir diğer önemli bulgu da çaprazlama yapılmış membranların membran matrisi içerisinde PVA oranı arttıkça su tutma oranının artmış olmasıdır. Bu sonuç PVA'nın hidrofilik özelliğe sahip olması ile açıklanabilir.

6.2. Şişme Özelliği

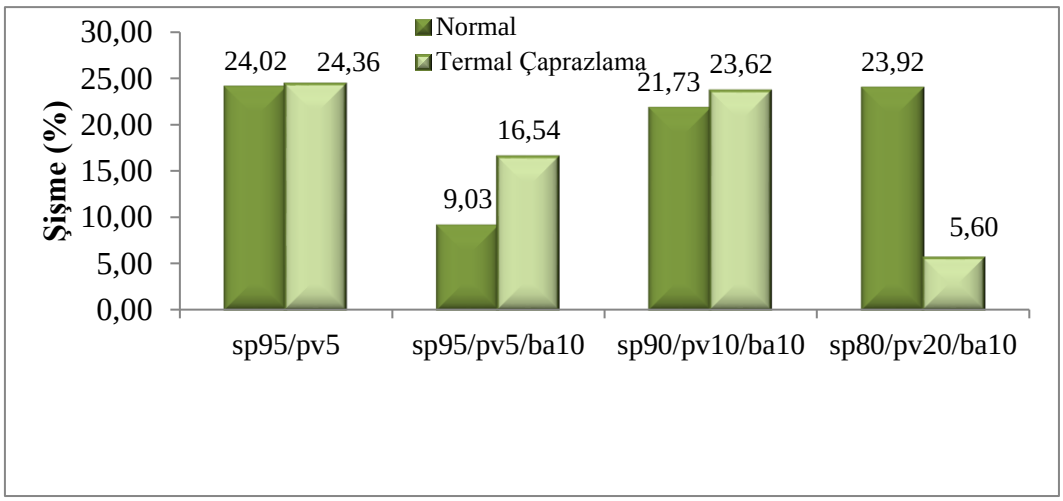
Membranların yüksek yüzdelerde su tutması önemli olduğu gibi aynı zamanda yüzde şişme miktarları da proton iletkenliği açısından önemlidir. PVA' nın su tutma özelliği yüzünden membranların şişme özelliklerinin artacağı ve bu artışın proton iletkenliğini olumsuz etkileyen difüzyon direncini de artıracağı önceden tahmin edilmişti. Bu nedenle su tutulması nedeniyle membranların şişmesini önlemek amacıyla esnek bir çapraz bağlayıcı olan borik asit yapıya eklenmiştir.



Şekil 6.4. PVA' nın şişme üzerine etkisi (A), borik asidin şişme üzerine etkisi (B)

Şekil 6. 4.'de görüldüğü gibi yapıya katılan kimyasalların varlığı ile birlikte membran matrisindeki su moleküllerinin girebileceği boşluklar azalmış ve tutulan su miktarı ile birlikte membranın şişmesi de azalmıştır. Ayrıca yapıya eklenen borik asit esnek çapraz bağlayıcı özelliği gösterip yapının şişmesini azaltmıştır.

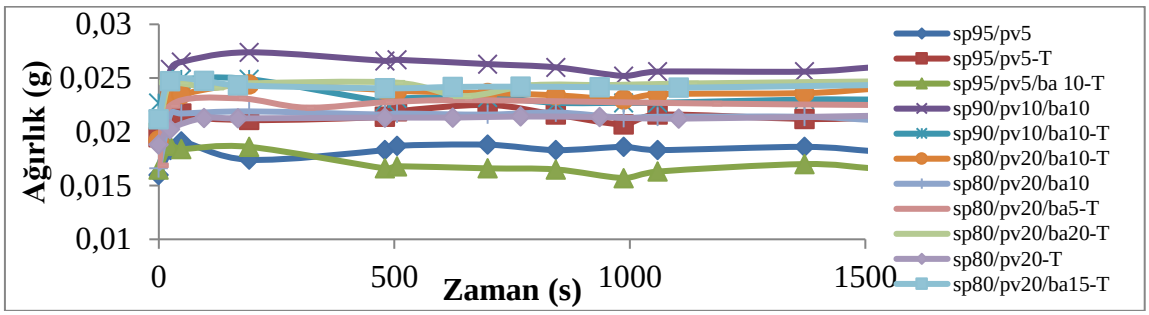
Termal çaprazlamanın membranlardaki yüzde şişme üzerine etkileri incelendiğinde yüzde şişmenin termal çaprazlamayla birlikte arttığı fakat bu artışın kayda değer bir miktar olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.5. Termal çaprazlamanın şişme üzerine etkisi

6.3. Hidrolik Stabilite Analizi

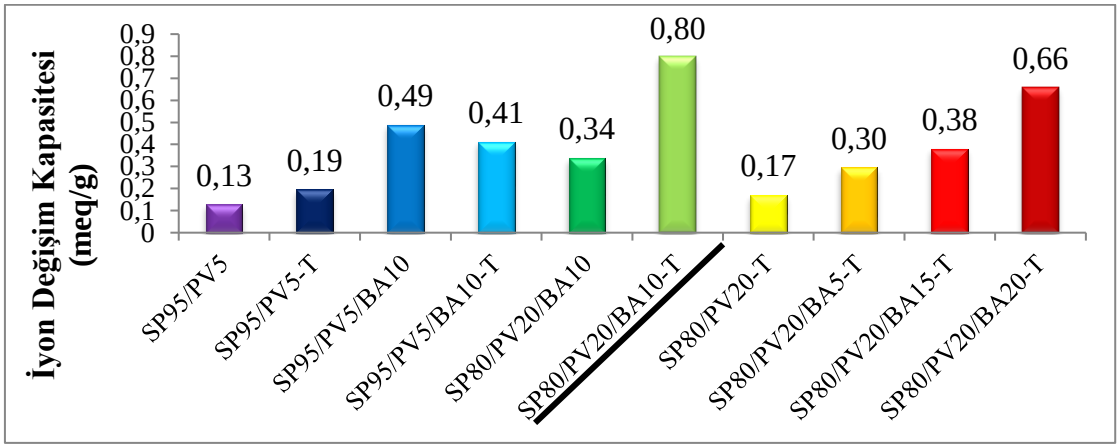
Membranlar yakıt pili içerisinde %100 bağıl nemlilikte çalışacakları ve sürekli yakıt hücresinde katot tarafında gerçekleşen tepkime sonucu oluşan suyla temas halinde olacaklarından suya dayanım süreleri uzun süreli kullanılabilirlik açısından büyük öneme sahiptir. Şekil 6. 6.'da 1500 saat süren hidrolik dayanım testine göre membranlar ilk 50 saat içerisinde yapılarında su tutup ağırlıklarını artırırken, doyma noktasına geldikten sonra ağırlıklarında önemli bir değişim olmadığı, kararlı hale geldikleri görülmektedir.



Şekil 6.6. Membranların 1500 saatlik %100 nemlilikteki hidrolik dayanımları

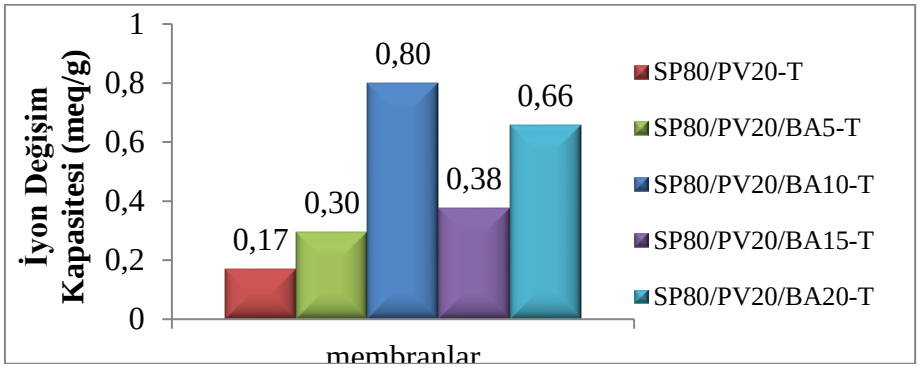
6.4. İyon Değişim Kapasitesi

Membranlarda iyon değişim kapasitesi proton iletkenliğinin bir ölçüsüdür. Şekil 6. 7.'den görüleceği gibi en yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olan membran 0,8meq.g^{-1} ile sp80/pv/20/ba10-T kodlu membrandır.



Şekil 6.7. İyon değişim kapasiteleri

Ana membran matrisinde borik asit katkısız membranların IEC değerleri, borik asit katkılı membranlara göre oldukça düşüktür. Borik asit, matristeki sülfon gruplarına bağlanıp içerisindeki H^+ iyonları proton iletimini artırdığı için borik asidin varlığı iyon değişim kapasitesini yükseltmiştir. SPEEK yüzdesi artırılıp, PVA yüzdesi azaldığında iyon değişim kapasiteleri artmaktadır. Borik asit katkısının iyon değişim kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen bulgular Şekil 6. 8' de sunulmuştur. Ana matristeki kimyasalların yüzdeleri sabit tutulup borik asit katkısı artması ile iyon değişim kapasitesinde artış olduğu gözlenmiştir. Borik asit katkısı ile yapıya eklenen proton sayısı da artmıştır.



Şekil 6.8. Borik asit katkısının IEC' ye etkisi

Çizelge 6. 2' deki λ değerleri, yapıdaki sülfon gruplarına bağlı olan hidrojen ile sülfon gruplarının oranıdır. Membran içerisindeki katkı maddesinin artmasıyla azalmaktadır. Katkı maddesi eklendikçe yapıdaki sülfon gruplarına borik asidin bağlandığının göstergesidir. H^+ yerine bağlanan borik asit λ değerini azaltmıştır. C_{H^+} değerleri, IEC ve membranların yoğunluğuna bağlı olarak artan katkı maddesi miktarı ile artar. Yapıya her eklenen H^+ proton iletimine katkıda bulunacağından etkin proton derişimi de katkı miktarlarıyla birlikte artmıştır. Bu değer, etkili proton taşınması hakkında ipucu verir ve proton iletkenlik ölçümlerinin sonuçları ile paralellik göstermektedir.

6.5. Empedans Analizi

Membranların empedans analizleri yapılarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Empedans analiz sonuçları Çizelge 6. 3.'de verilmiştir. Her sıcaklıkta üçer ölçüm alınıp bu ölçümlerin ortalamaları kaydedilmiştir.

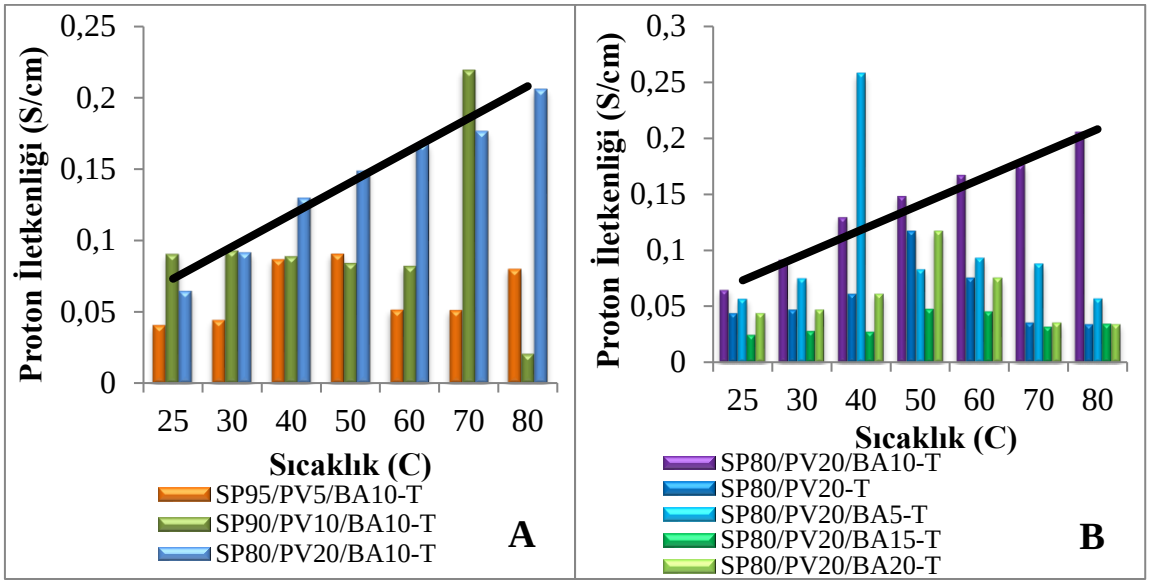
Çizelge 6.3. Sentezlenen membranların proton iletkenlikleri

Polimer	Proton İletkenliği ($S.cm^{-1}$)						
	25C°	30 C°	40 C°	50 C°	60 C°	70 C°	80 C°
sp95/pv5	0,087	0,098	0,131	0,118	0,082	0,026	0,010
sp95/pv5-T	0,130	0,134	0,071	0,061	0,050	0,042	0,050
sp95/pv5/ba10	-	0,220	0,301	0,183	0,084	0,071	0,029
sp95/pv5/ba10-T	0,041	0,044	0,087	0,090	0,052	0,051	0,080
sp90/pv10/ba10	0,076	0,132	0,106	0,080	0,119	0,178	0,248
sp90/pv10/ba10-T	0,090	0,093	0,089	0,084	0,082	0,219	0,021
sp80/pv20/ba10	-	0,246	0,180	0,265	0,109	0,104	0,075
sp80/pv20/ba10-T	0,065	0,092	0,130	0,297	0,167	0,176	0,206
sp80/pv20/ba5-T	0,057	0,075	0,258	0,083	0,093	0,088	0,057
sp80/pv20/ba15-T	0,024	0,027	0,027	0,047	0,045	0,031	0,034
sp80/pv20/ba20-T	0,023	0,031	0,030	0,025	0,025	0,039	0,037
sp80/pv20-T	0,044	0,047	0,061	0,116	0,075	0,035	0,034

Membran ana matrisinde SPEEK' in yüzdesi düşürülüp PVA' nın yüzdesi artırıldığında membran iyon iletkenliği açısından daha kararlı bir hale gelmiştir. Sıcaklık artırıldıkça proton iletkenliği artmıştır.(Şekil 6. 9.A.) Sıcaklık arttıkça iyonik mobilite, difüzyon hızı ve anot ve katotta yer alan elektrokimyasal reaksiyonların hızı artmaktadır. Bu nedenle sıcaklık arttıkça proton iletkenliğinin artması beklenen bir durumdur.

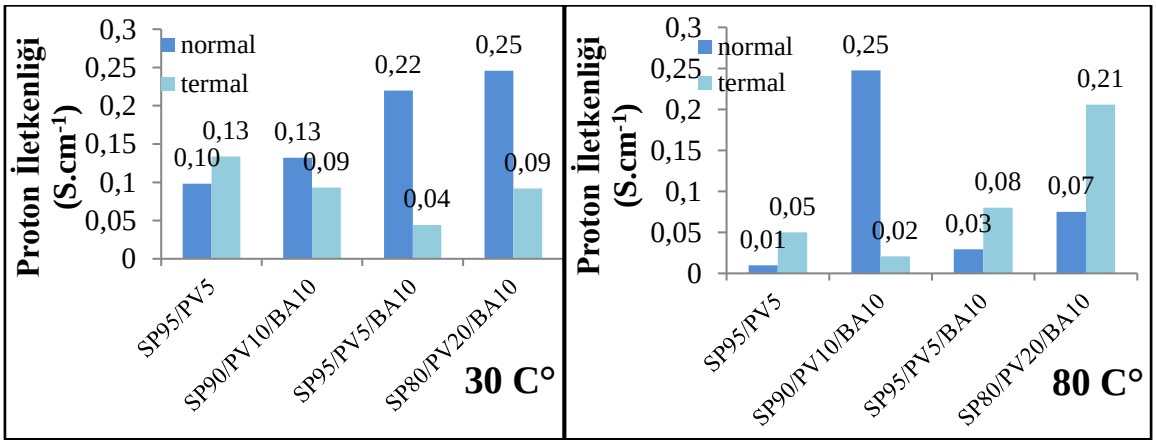
Diğer taraftan borik asit katkı miktarının artması ile membranın proton iletkenliği sıcaklık artışıyla azalmıştır. (Şekil 6. 9.B.)

Yakıt hücrelerinde proton iletkenliğinin sıcaklık arttıkça artması istenmektedir. Şekil 6. 9. A ve şekil 6. 9. B'den de görüleceği gibi istenilen rejime sahip olan tek membran sp80/pv20/ba10-T kodlu membrandır.



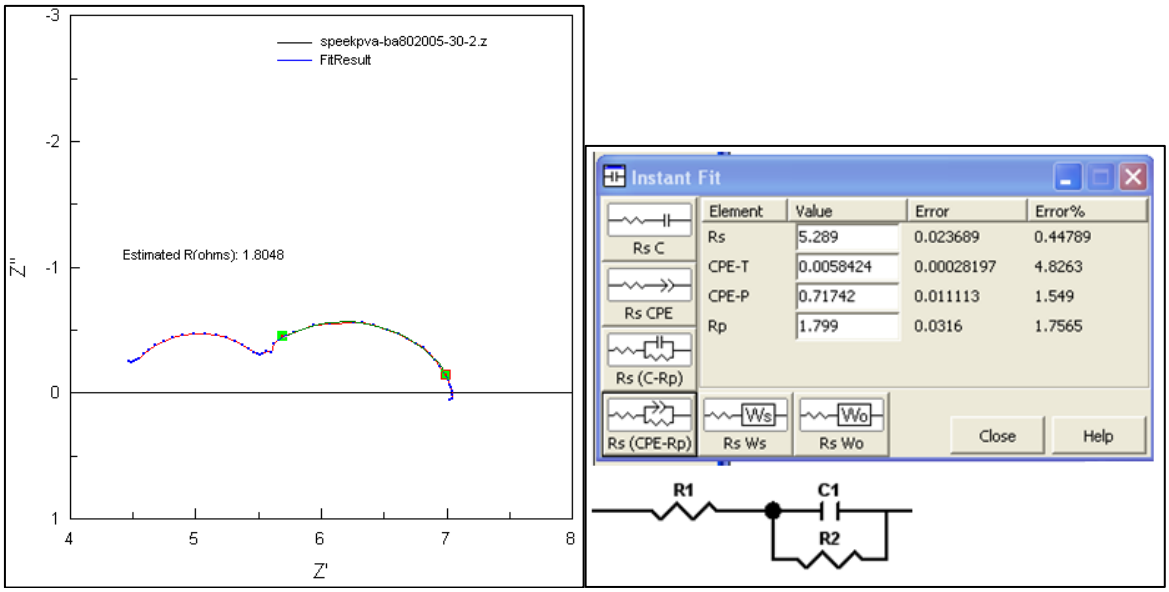
Şekil 6.9. PVA' nın (A) ve Borik asidin (B) proton iletkenliğe etkisi

Proton iletkenliğinde termal çaprazlamanın etkisi ise farklı sıcaklıklarda değişiklik göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda (30°C) proton iletkenliği termal çaprazlama ile düşerken yüksek sıcaklıklarda (80°C) termal çaprazlama ile proton iletkenlik artmıştır (Şekil 6. 10).



Şekil 6.10. Termal Çaprazlamanın proton iletkenliğe sıcaklığa bağlı etkisi

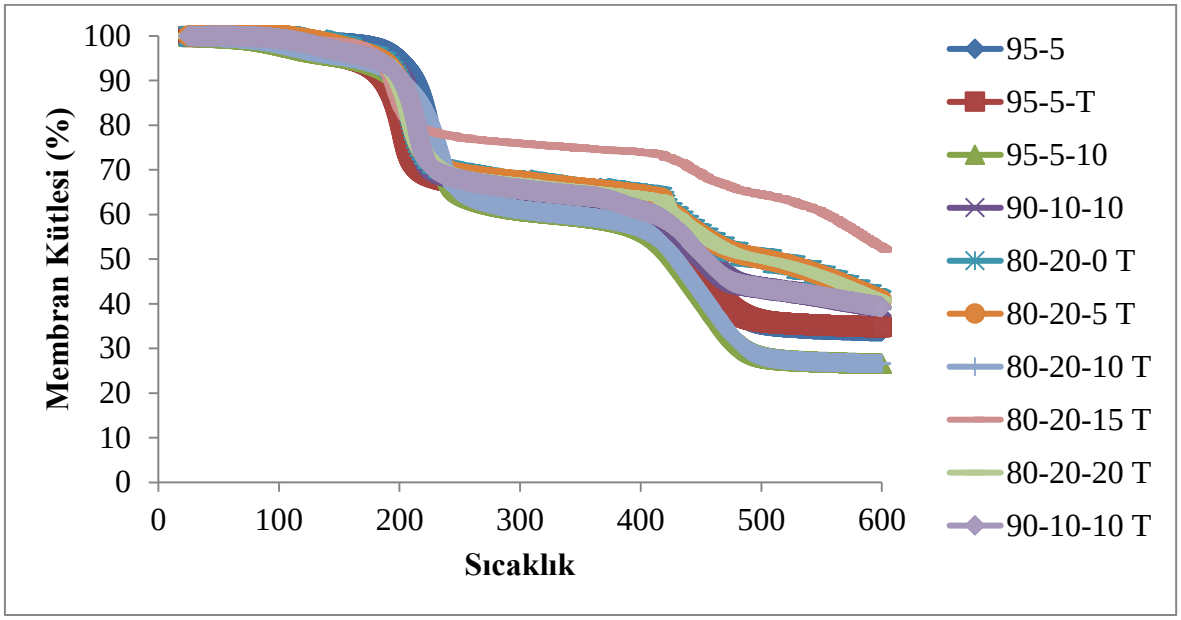
Empedans analizi yapıldığında sentezlenen membranların Cole-Cole diyagramlarında iki yarım daire şeklinde sonuçlar çıkmıştır. Örnek olarak aşağıda yer alan Şekil 6. 11'de yer alan ilk daire sistemde yer alan kabloların direncine ait olup, ikinci yarım daire sentezlenen membrana ait direnci göstermektedir. Şekil 6.11'de aynı membrana ait ikinci daireye ait olan direnç değerleri analiz programı içerisinde teorik direnç ve gerçek direnç arasında en az sapmayı veren eş değer devre modeli verilmiştir.



Şekil 6.11. sp80/pv20/ba5 kodlu membrana ait Cole-Cole diyagramı

6.6. Termal kararlılık

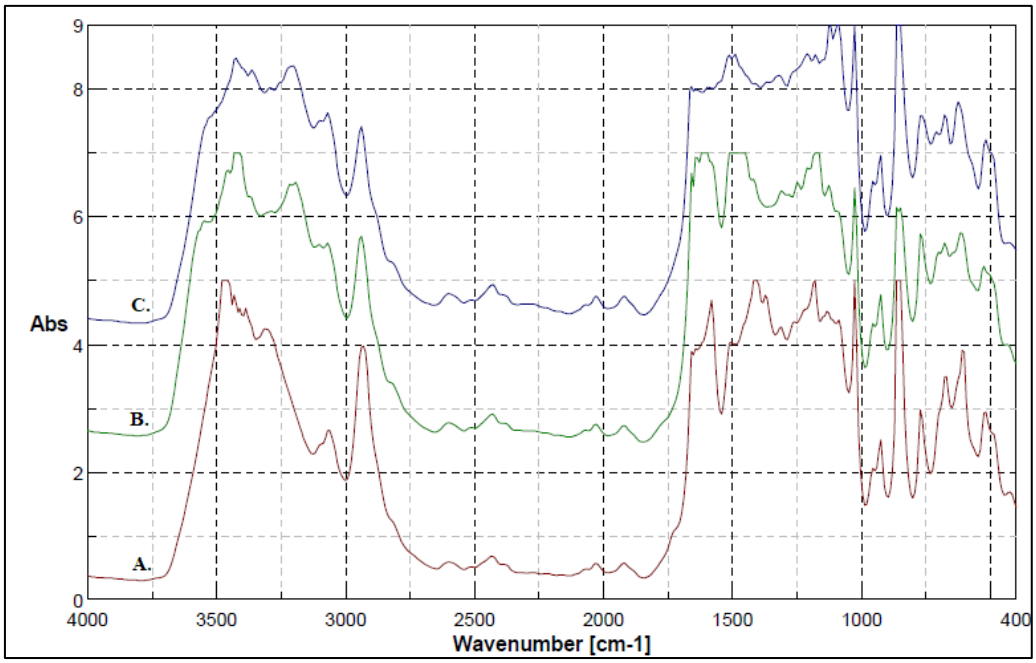
Membranlardaki sıcaklığa bağlı kütle kayıpları Şekil 6. 12'de gösterilmiştir. Şekilde görülen ilk kütle kayıpları membran içinde bulunan su moleküllerinin ortamdan uzaklaşmasıyla meydana gelmiştir. Yaklaşık 200ºC civarında meydana gelen kütle kayıpları yapıdaki sülfonik asit gruplarının bozunmasıyla meydana gelmiştir. PVA' nın camsı geçiş sıcaklığından (80ºC) sonra PVA yapısı bozulmuş ve kütle kaybına yol açmıştır. Yaklaşık 140ºC civarında başlayan kütle kaybı ise PEEK polimerinin camsı geçiş sıcaklığına ulaşmasından kaynaklıdır. 350ºC'den sonra başlayan kütle kayıpları ise PEEK polimerinin erimesinden kaynaklanmaktadır. Yapıdaki değişiklikler ile sıcaklığa karşı dayanımda radikal bir fark olmadığı gözlenmiş olup genel olarak sentezlenen tüm membranlar aynı düzende eğriler vermiştir. Literatür araştırmaları, SPEEK' in yapısını 600 dereceye kadar koruduğu göstermektedir. Yapmış olduğumuz çalışma da bu literatür araştırmalarını destekler niteliktedir. 600 dereceye ulaşan sıcaklığa rağmen membran kütleleri %25-50 kadar kütlelerini korumuşlardır.



Şekil 6.12. TGA Analiz Sonuçları

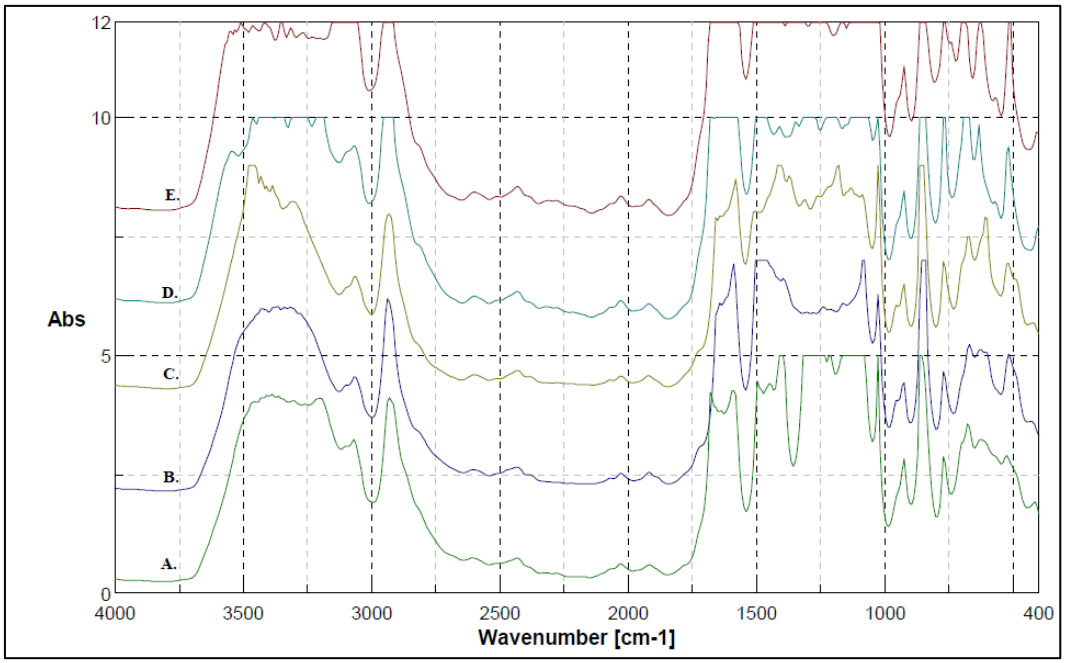
6.7. FT-IR Analizi

Membranların yapılarındaki fonksiyonların belirlenmesi amacıyla Jasco FT/IR-480+ markalı cihazda FT-IR analizi yapılmıştır. Analiz 4000-400 cm^{-1} dalga boyunda, 16 cm^{-1}-4cm^{-1} tarama hızında yapılmıştır ve absorbansa karşı dalga boyu grafikleri elde edilmiştir. Sentezlenen membranların FT-IR analizleri Şekil 6.13. ve Şekil 6.14. de gösterilmiştir. FT-IR analizi yapılan bütün membranlar aynı sülfolanma derecesine sahip membranlardır. Dolayısıyla sülfon gruplarının yerleri ve şiddetleri pek değişmemiştir. Yapıya katılması istenilen grupların da yerleri değişmemiştir.



Şekil 6.13. A: sp80/pv20/ba10, B: sp90/pv10/ba10, C: sp95/pv5/ba10 kodlu membranların FT-IR sonuçları

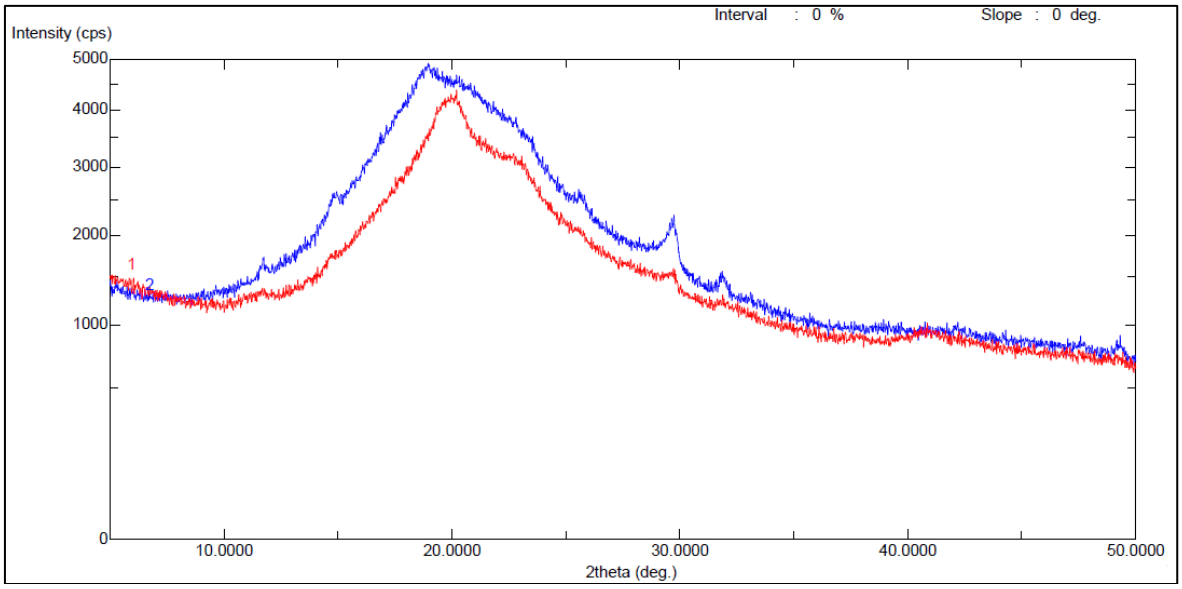
Membranın yapısındaki 2900cm^{-1} dalga boyu civarındaki pikler C-H bağına aittir [20]. 3400 cm^{-1}'de gözlenen pikler PVA içerisindeki O-H bağlarıdır. PVA yapısındaki CH-CH_2, (OH)-C-(OH), C-O-C, (C-O)-C-OH, sırasıyla 1500, 1400, 1350-1300, 1000-1200 cm^{-1} dalga boyları ve aralıklarında gözlemlenmiştir. Sülfonasyon 1200 cm^{-1} ile 900 cm^{-1} aralığında gözükmektedir. Simetrik O=S=O bağı 1200 cm^{-1} dalga boyu civarında gözlenirken asimetrik O=S=O bağı 900 cm^{-1} dalga boyu çevresinde gözlenmiştir. C=O bağları 1700-1600cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. C-O bağlarına ait dalgalanmalar 1600cm^{-1}'de yer almaktadır [54-55].



Şekil 6.14. A:sp80/pv20-T B:sp80/pv20/ba05-T, C:sp80/pv20/ba10-T, D: sp80/pv20/ba15-T, E: sp80/pv20/ba20-T kodlu membranların FT-IR sonuçları

6.8. XRD

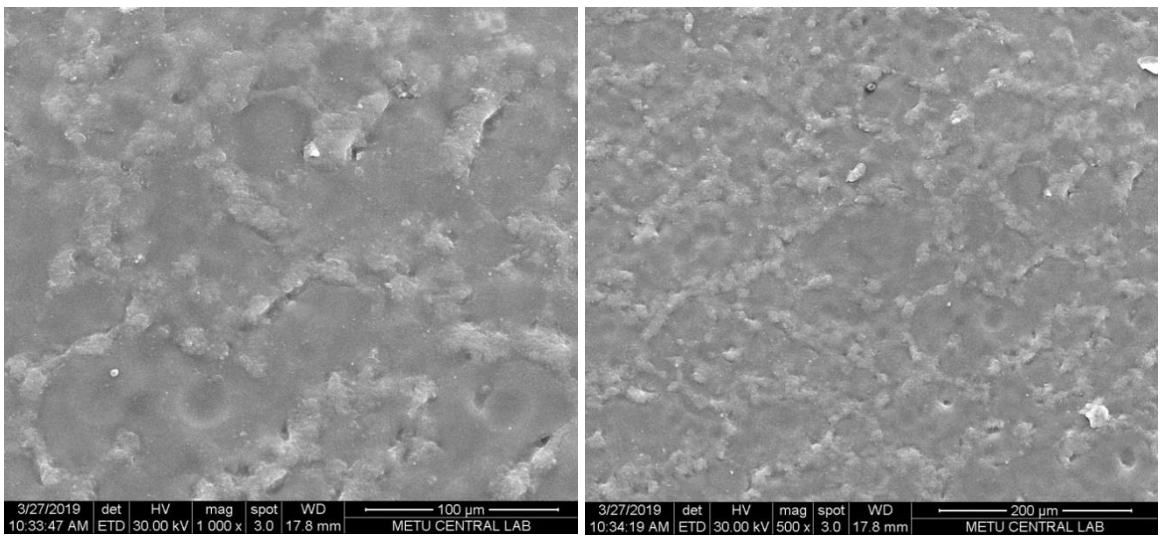
X-ışını kırılımı spektroskopisi membranın kristalleşme fazını belirlemede kullanılmaktadır. Sentezlenen sp80/pv20-T ve sp80/pv20/ba10-T kodlu membranın XRD analiz sonuçları Şekil 6.15'de görülmektedir. Mavi olan eğri borik asit katkılı membrandır. 30 2θ açısı civarında gözlenen kırılım artışı eklenen borik asit katkısını göstermektedir.



Şekil 6.15. Sp80/pv20-T ve sp80/pv20/ba10-T kodlu membranların XRD analizleri

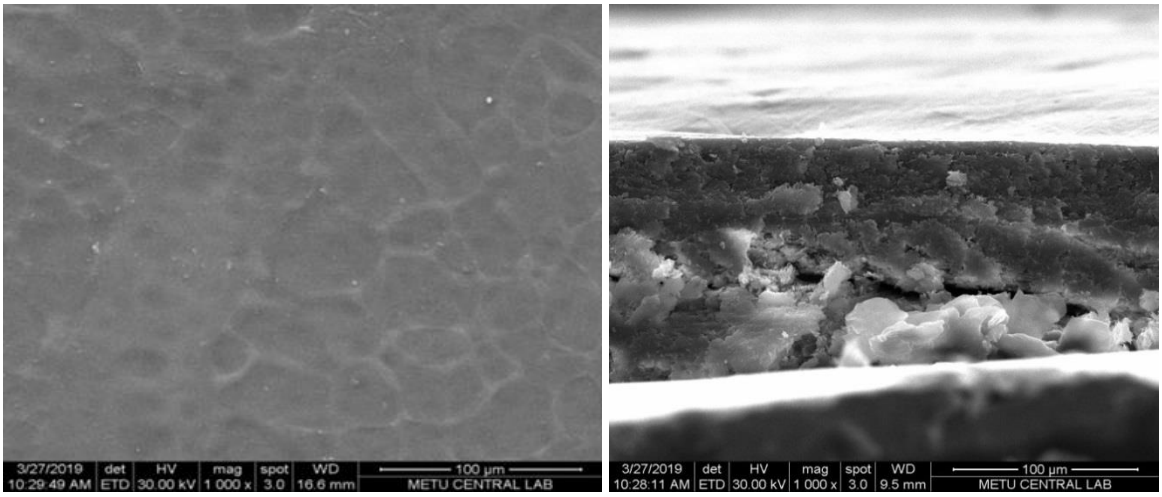
6.9. SEM

Membranların yüzey morfolojileri Şekil 6.16'da verilmiştir. 500 ve 1000 kat büyüme ile membranların yüzey ve kesitleri incelenmiştir. Analiz sonuçları SPEEK/PVA kompozit membranının homojen şekilde sentezlenebildiğini göstermiştir. Borik asit katkısı membran içinde eşit şekilde dağıldığı görülmektedir. (Şekil 6.16)



Şekil 6.16. sp80/pv/20/ba20-T kodlu membranın SEM görüntüleri

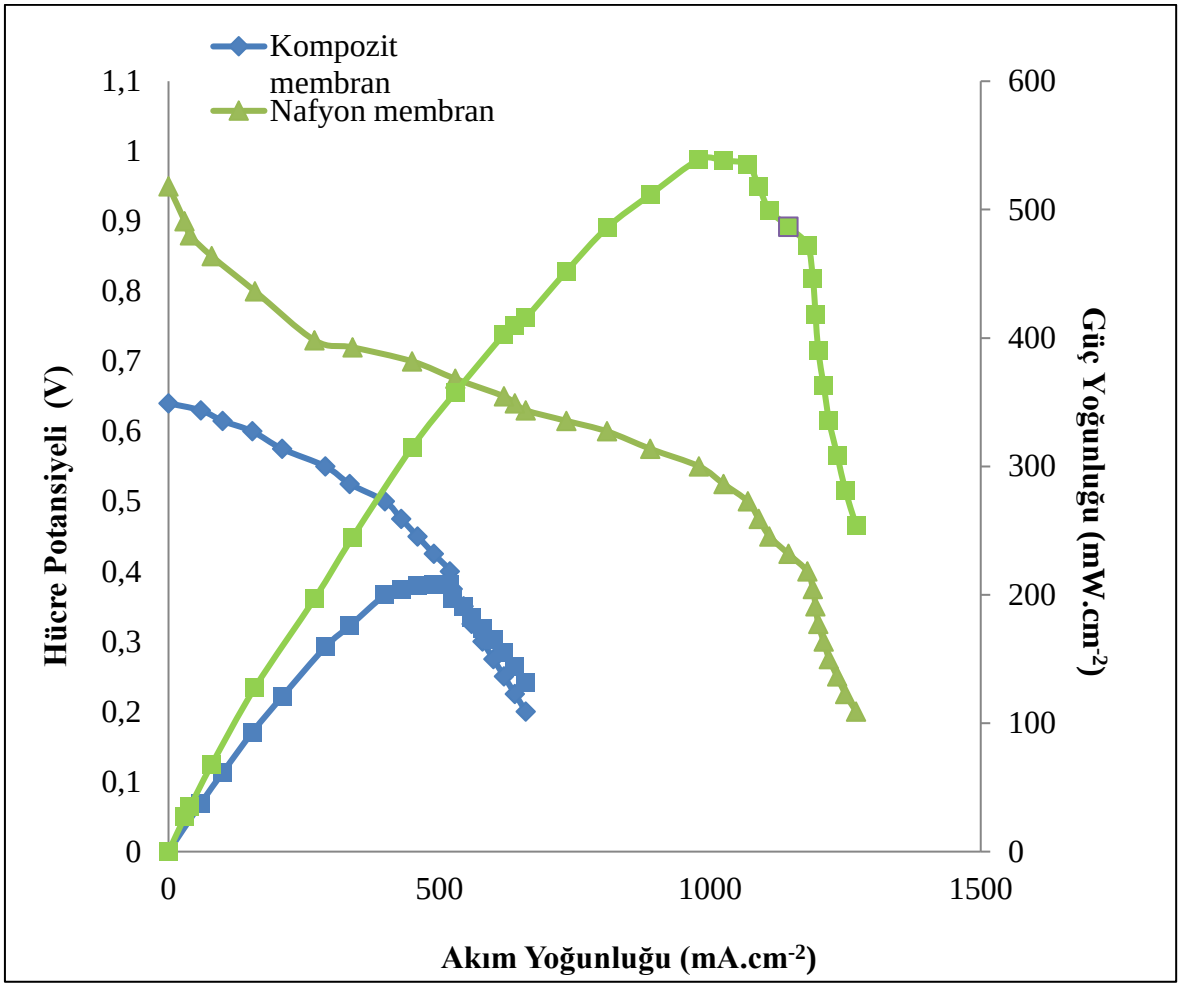
Membranın kesit alanına bakılacak olursa eklenen katkı maddesi membran kururken yer çekiminin etkisi ile membranın alt kısımlarına doğru kaydığı görülmektedir. (Şekil 6. 17)



Şekil 6.17. sp80/pv20/ba10-T kodlu membranın yüzey ve kesit SEM görüntüleri

6.10. Yakıt Pili Performans Testi

Karakterizasyon çalışmaları sonucu performans testine en uygun bulunan membran sp80pv20ba10-T kodlu membran olmuştur. Bu membran öncelikle MEA için hazırlanmıştır. Sonrasında tek hücreli yakıt pili performans testi düzeneğinde hücre potansiyeli ve akım yoğunlukları ölçülerek kaydedilmiştir ve Nafyon 117 ile değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil 6.18'de akım yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu ve hücre potansiyeli verilmiştir.



Şekil 6.18. 18. sp80/pv20/ba10-T kodlu membranın ve Nafyon 117'nın yakıt pili performans verileri

0,6 V' luk hücre potansiyelinde kompozit membran değeri 155mA.cm^{-1} iken Nafyon 117 membranı bu hücre potansiyelinde 486mA.cm^{-1} değerine ulaşmıştır.

Şekil 6.18'deki iki membranında ohmik platodaki eğimlerinin birbirlerine benzer olduğu gözlemlenmiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada PDMYH' de kullanılmak üzere ticari Nafyona alternatif membran sentezlenmiştir. Membranın ana yapısı PEEK-PVA, eklenecek katkı maddesi borik asit olarak belirlenmiştir. Sülfolama işleminin proton iletkenliğini artırması sebebiyle PEEK pelletleri 50°'de sülfolanmıştır. Termal çaprazlamanın membran özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Karakterizasyon çalışması olarak su tutma kapasitesi, şişme özelliği, empedans analizi, IEC, FT-IR, TGA, SEM ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında membranlar termal çaprazlama işlemi sonrası kırılganlaştıkları gözlenmiştir. Ayıca membranlarda borik asit katkı miktarının artması ile döküm sırasında kullanılan cam petri kaplarına membranların tutunumları artmıştır. Döküm kaplarının teflon petri kapları ile değiştirilmesinin ardından membranları kaplardan ayırma güçlüğü ortadan kalkmıştır.

Yapı içerisindeki PVA oranının artmasıyla birlikte su tutma kapasitesi ve proton iletkenliği artmaktadır. PVA' nın hidrofilik özellik göstermesi ve yapısına OH^- gruplarının bağlanabilmesi sebebiyle bu sonuçlar birbirleri ile paralellik göstermektedir.

Membran matrisine borik asit katkısı %5-10 aralığında tutulduğunda membranın su tutma ve şişme özelliği artarken daha yüksek oranlarda katılmasının su tutma kapasitesini azalttığı gözlenmiştir. Bu durum borik asidin membran üzerindeki etkisinin baskınlaşması ve ana malzemelerin özelliklerinin üstüne çıkması ile açıklanabilir.

Hidrotasyon ve etkin proton derişimi, iyon değişim kapasitesi ile doğrudan ilgilidir. λ değerlerinin borik asit eklenmesiyle azalması borik asidin sülfonik asit gruplarındaki serbest dallanmalara yerleştiğini göstermektedir. Dolayısıyla katkı miktarının artmasıyla hidrotasyon değerleri azalmaktadır. İyon değişimi protonlar sayesinde gerçekleştiği için etkin proton derişimi ve IEC birbirlerine paralellik göstermektedir. Katkı miktarının artması ile yapıya eklenen proton miktarı da artmaktadır. Buna bağlı olarak etkin proton derişimi ve IEC artmaktadır.

Sentezlenen membranlar 1500 saatlik hidrolik kararlılık testine tabi tutulmuştur. İlk 50 saat içerisinde membran ağırlıkları hızlı bir şekilde artmıştır. Sonrasında bir miktar ağırlık kaybına uğrayan membranlar 1500 saat boyunca yapılarını dağılmadan koruyabilmişlerdir.

TGA analizi sonucunda membranlar 600^{o}C sıcaklığında ağırlıklarının %25-45 oranında korumuştur. PVA' nın yapısı 80^{o}C'den sonra bozulmuş ve kütle kaybına yol açmıştır. 100^{o}C civarında yapıdaki su uzaklaşmış olup, yaklaşık 200^{o}C civarında yapıdaki kütle kayıpları sülfonik asit gruplarının bozunmasıyla meydana gelmiştir. Yaklaşık 140^{o}C'de PEEK polimerinin camsı geçiş sıcaklığına ulaşılmıştır. 350^{o}C'den sonra başlayan kütle kayıpları ise PEEK polimerinin erimesinden kaynaklanmaktadır. SEM analizi sonucu membrana katılan katkı maddesinin yapıda homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.

Yapılan karakterizasyon deneylerinin sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi sonucunda en iyi değerlere sahip olan membran sp80/pv20/ba10-T kodlu membran olarak belirlenmiştir. Bu membranın su tutma kapasitesi, yüzde şişme değeri, empedans sonuçları ve IEC değerleri sırasıyla %36,73, %12,96, 0,092 S.cm^{-1} (30°C), 0,206 S.cm^{-1} (80 °C), 0,80 meq.g^{-1} (25 °C' de) olarak gözlenmiştir.

Yakıt pili performans testindeki 0,6V değerinde kompozit membranın akım yoğunluğu değeri 155 mA.cm^{-2} iken Nafyon 117'nin aynı hücre potansiyeli değerindeki akım yoğunluğu 486'dır. Aralarındaki bu farkın birkaç sebebi bulunmaktadır. Bunlardan ilki açık hücre potansiyelleri arasındaki farktır. Bu fark kompozit membranın hazırlık aşamasında kullanılan karbon kağıdında 0,3 mg.cm^{-2} katalizör yüklü iken, ticari Nafyon 117'de kullanılan karbon kağıdın 0,5 mg.cm^{-2} katalizör yüklü olmasıdır. Diğer bir fark ise yine membran hazırlıkları aşamasındaki protonlama işlemleri arasındaki farktır. Nafyon 117 membranı 0,5 M H_2SO_4 ile 80^{o}C'de 6 saat boyunca protonlanırken, sp80pv20ba10-T kodlu membran 0,1 M H_2SO_4 içerisinde 1 hafta boyunca protonlanmıştır. Kompozit membranın yapısının yüksek sıcaklıktaki derişik sülfürik asitte dayanamayıp dağılması nedeniyle protonlama işlemi 0,1 M H_2SO_4 ile gerçekleştirilmiştir.

Kompozit membranın karakterizasyon sonuçları Nafyon ile benzer değerlerdedir. Membran hazırlığı aşamasındaki farklar giderildiğinde kompozit membranın akım yoğunluğu değerleri de artacaktır.

Bu sonuçlar borik asit katkılı SPEEK/PVA membranının ticari Nafyona alternatif olabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Alaswad, A., Baroutaji, A., Achour, H., Carton, J., Al, M. A. and Olabi, A. G. (2016). Developments in fuel cell technologies in the transport sector, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(37), 16499–16508.

2. Scott, K., Taama, W. M. and Argyropoulos, P. (2000). Performance of the direct methanol fuel cell with radiation-grafted polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, *171*(1), 119-130.

3. Wiles, K. B., De Diego, C. M., De Abajo, J. and McGrath, J. E. (2007). Directly copolymerized partially fluorinated disulfonated poly (arylene ether sulfone) random copolymers for PEM fuel cell systems: synthesis, fabrication and characterization of membranes and membrane–electrode assemblies for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, *294*(1-2), 22-29.

4. Mehta, V. and Cooper, J. S. (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, *114*(1), 32-53.

5. Zhang, L., Zhang, J., Wilkinson, D. P. and Wang, H. (2006). Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *Journal of Power Sources*, *156*(2), 171-182.

6. Beauger, C., Lainé, G., Burr, A., Taguet, A. and Otazaghine, B. (2015). Improvement of Nafion®-sepiolite composite membranes for PEMFC with sulfo-fluorinated sepiolite. *Journal of Membrane Science*, *495*, 392-403.

7. Behling N. H. (2012). *Fuel cells current technology challenges and future research needs*, Chapter 2, 8.

8. Frano, B. (Editor). (2005). PEM Fuel Cells: Theory and Practice. (Second edition). *Burlington*: Elsevier, 100, 102.

9. Spiegel, C. (2007). *Designing and building fuel cells* New York: Mcgraw-Hill, 87.

10. Grove, W. R. (1839). On voltaic series and the combination of gases by platinum. The *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science,* 14(86-87), 127-130.

11. Bossel, U., Schönbein, C. F., & Grove, W. R. (2000). *The Birth of the Fuel Cell: 1835-1945: Including the First Publication of the Complete Correspondence from 1839 to 1868 Between Christian Friedrich Schoenbein (discoverer of the Fuel Cell Effect) and William Robert Grove (inventor of the Fuel Cell*). European Fuel Cell Forum.

12. Sahin, A., Aktan, H., Ar, I. and Balbasi, M. (2010). Synthesis and Characterization of Phosphonated Poly (Vinyl Alcohol) Based Membrane with Silica Support. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, *25*(4), 693-699.

13. Mader, J. A. and Benicewicz, B. C. (2010). Sulfonated polybenzimidazoles for high temperature PEM fuel cells. *Macromolecules*, *43*(16), 6706-6715.

14. İnternet: URL: https://www.the-lindegroup.com/en/clean_technology/clean_technology_portfolio/hydrogen_energy_h2/experience_h2/h2_bike/index.html, Son Erişim Tarihi: 31/12/2018.

15. Handbook, F. C. (2004). EG&G technical services, Inc. *US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory-Morgantown*, West Virginia.

16. Kim, Y. M., Choi, S. H., Lee, H. C., Hong, M. Z., Kim, K. and Lee, H. I. (2004). Organic–inorganic composite membranes as addition of SiO2 for high temperature-operation in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). *Electrochimica Acta*, *49*(26), 4787-4796.

17. Yazaydın, A. (2003). *H2/O2 Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücrelerinde Yeni Ufukların Araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

18. Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T. X. H., Kim, N. H., Lau, K. T. and Lee, J. H. (2011). Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, *36*(6), 813-843. Larmine, J and Dicks A., Fuel Cell Systems Explained, Oxford Brookes University, UK, (2003).

19. Yurdakul, A. Ö. (2007). *Yüksek sıcaklıkta çalışan proton geçirgen zarlı yakıt pilleri için asit yüklü polibenzimidazol zarlar,* Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Temmuz, (2007).

20. Şahin, A. and Ar, İ. (2015). Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly (vinyl alcohol) based composite membranes. *Journal of Power Sources*, *288*, 426-433.

21. Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S. and Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(17), 9349-9384.

22. Sammes, N. (2005). *Fuel cell technology – reaching towards commercialization*, British Library Cataloguing in Publication Data, UK.

23. Lee, C., Na, H., Jeon, Y., Hwang, H. J., Kim, H. J., Mochida, I., and Shul, Y. G. (2019). Poly (ether imide) nanofibrous web composite membrane with SiO2/heteropolyacid ionomer for durable and high-temperature polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *74*, 7-13.

24. Sahin, A. (2018). The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, *271*, 127-136.

25. Wang, Y., Xu, J., Zang, H. and Wang, Z. (2019). Synthesis and properties of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) containing amino groups/functional titania inorganic particles hybrid membranes for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12): 6136-6147.

26. Kim, A. R., Vinothkannan, M. and Yoo, D. J. (2017). Artificially designed, low humidifying organic–inorganic (SFBC-50/FSiO2) composite membrane for electrolyte applications of fuel cells. *Composites Part B: Engineering*, *130*, 103-118.

27. Thompson, T. N. and Arnett, N. Y. (2019). Effect of phosphonated triazine monomer additive in disulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Polymer*, *171*, 34-44.

28. Teixeira, F. C., de Sá, A. I., Teixeira, A. P. and Rangel, C. M. (2019). Nafion phosphonic acid composite membranes for proton exchange membranes fuel cells. *Applied Surface Science*, *487*, 889-897.

29. Haragirimana, A., Ingabire, P. B., Zhu, Y., Lu, Y., Li, N., Hu, Z. and Chen, S. (2019). Four-polymer blend proton exchange membranes derived from sulfonated poly (aryl ether sulfone) s with various sulfonation degrees for application in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, *583*, 209-219.

30. Çağla, G.T. (2015). *Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri için polibenzimidazol (pbı) membran üretimi ve geliştirilmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

31. Taherkhani, Z., Abdollahi, M. and Sharif, A. (2019). Proton conducting porous membranes based on poly (benzimidazole) and poly (acrylic acid) blends for high temperature proton exchange membranes. *Solid State Ionics*, *337*, 122-131.

32. Singha, S., Koyilapu, R., Dana, K. and Jana, T. (2019). Polybenzimidazole-clay nanocomposite membrane for PEM fuel cell: Effect of organomodifier structure. *Polymer*, *167*, 13-20.

33. Wang, L., Ni, J., Liu, D., Gong, C. and Wang, L. (2018). Effects of branching structures on the properties of phosphoric acid-doped polybenzimidazole as a membrane material for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(34), 16694-16703.

34. Krishnan, N. N., Lee, S., Ghorpade, R. V., Konovalova, A., Jang, J. H., Kim, H.-J., Han, J., Henkensmeier, D. and Han, H. (2018). Polybenzimidazole (PBI-OO) based composite membranes using sulfophenylated TiO2 as both filler and crosslinker, and their use in the HT-PEM fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 560, 11-20.

35. Li, C., Yang, Z., Liu, X., Zhang, Y., Dong, J., Zhang, Q. and Cheng, H. 2017. Enhanced performance of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes by blending fully aromatic polyamide for practical application in direct methanol fuel cells (DMFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(47), 28567-28577.

36. Salleh, M. T., Jaafar, J., Mohamed, M. A., Norddin, M. N. A. M., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Yusof, N., Aziz, F. and Salleh, W. N. W.(2017). Stability of SPEEK/Cloisite®/TAP nanocomposite membrane under Fenton reagent condition for direct methanol fuel cell application. *Polymer Degradation and Stability*, 137, 83-99.

37. Muthumeenal, A., Saraswathi, M. S. A., Rana, D. and Nagendran, A. (2017). Fabrication and electrochemical properties of highly selective SPES/GO composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3828-3833.

38. Wen, S., Gong, C., Tsen, W.-C., Shu, Y.-C. and Tsai, F.-C. (2009). Sulfonated poly(ether sulfone) (SPES)/boron phosphate (BPO4) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(21), 8982-8991.

39. Zhang, X., Yu, S., Zhu, Q. and Zhao, L. (2019). Enhanced anhydrous proton conductivity of SPEEK/IL composite membrane embedded with amino functionalized mesoporous silica. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 6148-6159.

40. Boaretti, C., Pasquini, L., Sood, R., Giancola, S., Donnadio, A., Roso, M., Modesti, M. and Cavaliere, S. (2018). Mechanically stable nanofibrous sPEEK/Aquivion® composite membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 545, 66-74.

41. Kim, A. R., Park, C. J., Vinothkannan, M. and Yoo, D. J. (2018). Sulfonated poly ether sulfone/heteropoly acid composite membranes as electrolytes for the improved power generation of proton exchange membrane fuel cells. *Composites Part B: Engineering*, *155*, 272-281.

42. Ghosh, P., Dhole, C. K., Ganguly, S., Banerjee, D. and Kargupta, K. (2018). Phosphosilicate Gel-Sulfonated Poly (ether ether ketone) Nanocomposite Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Materials Today: Proceedings*, *5*(1), 2186-2192.

43. Ali, M. M., Azam, A. and Rizvi, S. J. A. (2018). Synthesis and characterization of sulfonated poly ether ether ketone (SPEEK)/CNTs composite proton exchange membrane for application in fuel cells. *Materials Today: Proceedings*, *5*(9), 17901-17905.

44. Sinirlioglu, D., Celik, S. U., Muftuoglu, A. E. and Bozkurt, A. (2014). Novel membranes based on poly (5-(methacrylamido) tetrazole) and sulfonated polysulfone for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, *131*(7), 1-10.

45. Dong, C., Hao, Z., Wang, Q., Zhu, B., Cong, C., Meng, X. and Zhou, Q. (2017). Facile synthesis of metal oxide nanofibers and construction of continuous proton-conducting pathways in SPEEK composite membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(40), 25388-25400.

46. Gashoul, F., Parnian, M. J. and Rowshanzamir, S. (2017). A new study on improving the physicochemical and electrochemical properties of SPEEK nanocomposite membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cells using different loading of zirconium oxide nanoparticles. *İnternational Journal of Hydrogen Energy*, *42*(1), 590-602.

47. Salarizadeh, P., Javanbakht, M., Pourmahdian, S. and Beydaghi, H. (2016). Influence of amine-functionalized iron titanate as filler for improving conductivity and electrochemical properties of SPEEK nanocomposite membranes. *Chemical Engineering Journal*, *299*, 320-331.

48. Mollá, S. and Compañ, V. (2015). Nanocomposite SPEEK-based membranes for direct methanol fuel cells at intermediate temperatures. *Journal of Membrane Science*, *492*, 123-136.

49. Liu, X., Zhang, Y., Chen, Y., Li, C., Dong, J., Zhang, Q. And Cheng, H. (2017). A superhydrophobic bromomethylated poly (phenylene oxide) as a multifunctional polymer filler in SPEEK membrane towards neat methanol operation of direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, *544*, 58-67.

50. Liu, X., Yang, Z., Zhang, Y., Li, C., Dong, J., Liu, Y. and Cheng, H. (2017). Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(15), 10275-10284.

51. Ebenezer, D., Deshpande, A. P. and Haridoss, P. (2016). Cross-linked poly (vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid polymer as an electrolyte/electrode material for H2–O2 proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, *304*, 282-292.

52. Attaran, A. M., Javanbakht, M., Hooshyari, K. and Enhessari, M. (2015). New proton conducting nanocomposite membranes based on poly vinyl alcohol/poly vinyl pyrrolidone/BaZrO3 for proton exchange membrane fuel cells. *Solid State Ionics*, *269*, 98-105.

53. Ebenezer, D. and Haridoss, P. (2017). Effect of crosslinked poly (vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid ionomer loading on PEMFC electrode performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(7), 4302-4310.

54. Erkartal, M., Aslam, A., Erkilic, U., Dadi, S., Yazaydin, O., Usta, H. and Sen, U.(2016). Anhydrous proton conducting poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS)/1,2,4-triazole composite membrane, *International Journal Hydrogen Energy*, 41, 11321-11330.

55. Mollá, S., Compañ, V., Gimenez, E., Blazquez, A. and Urdanpilleta, I. (2011). Novel ultrathin composite membranes of Nafion/PVA for PEMFCs. *İnternational Journal of Hydrogen Energy*, *36*(16), 9886-9895.

56. Iulianelli, A. and Basile, A. (2012). Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, *37*(20), 15241-15255.

57. Seyb, C. and Kerres, J. (2013). Novel partially fluorinated sulfonated poly (arylenethioether) s and poly (aryleneether) s prepared from octafluorotoluene and pentafluoropyridine, and their blends with PBI-Celazol. *European Polymer Journal*, *49*(2), 518-531.

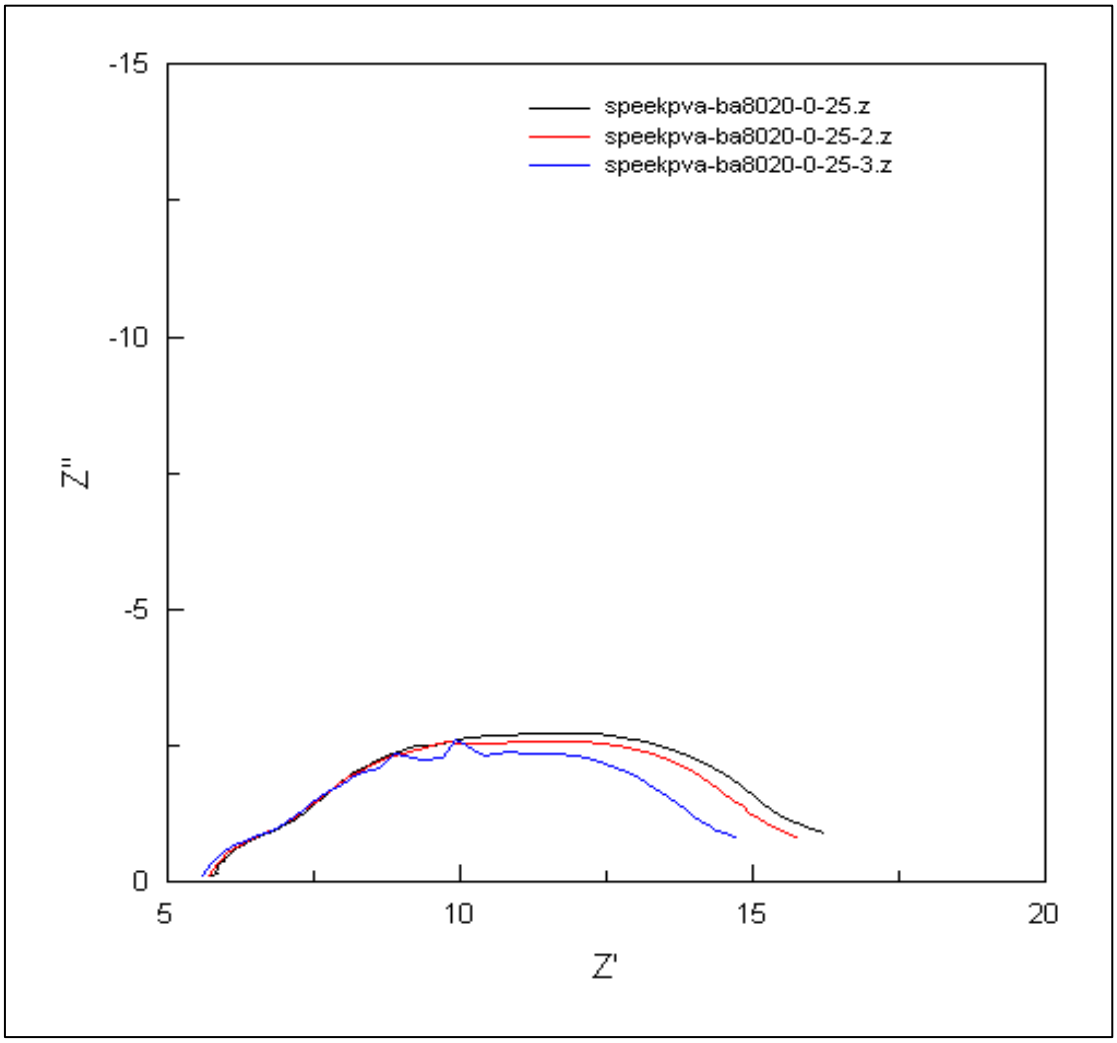
58. Qian, W., Shang, Y., Fang, M., Wang, S., Xie, X., Wang, J., ... & Mao, Z. (2012). Sulfonated polybenzimidazole/zirconium phosphate composite membranes for high temperature applications. *İnternational Journal of Hydrogen Energy*, *37*(17), 12919-12924.

59. Şahin, A. (2013). *Yakıt hücrelerinde kullanmak üzere nanokompozit membran sentezi ve karakterizasyonu.* Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

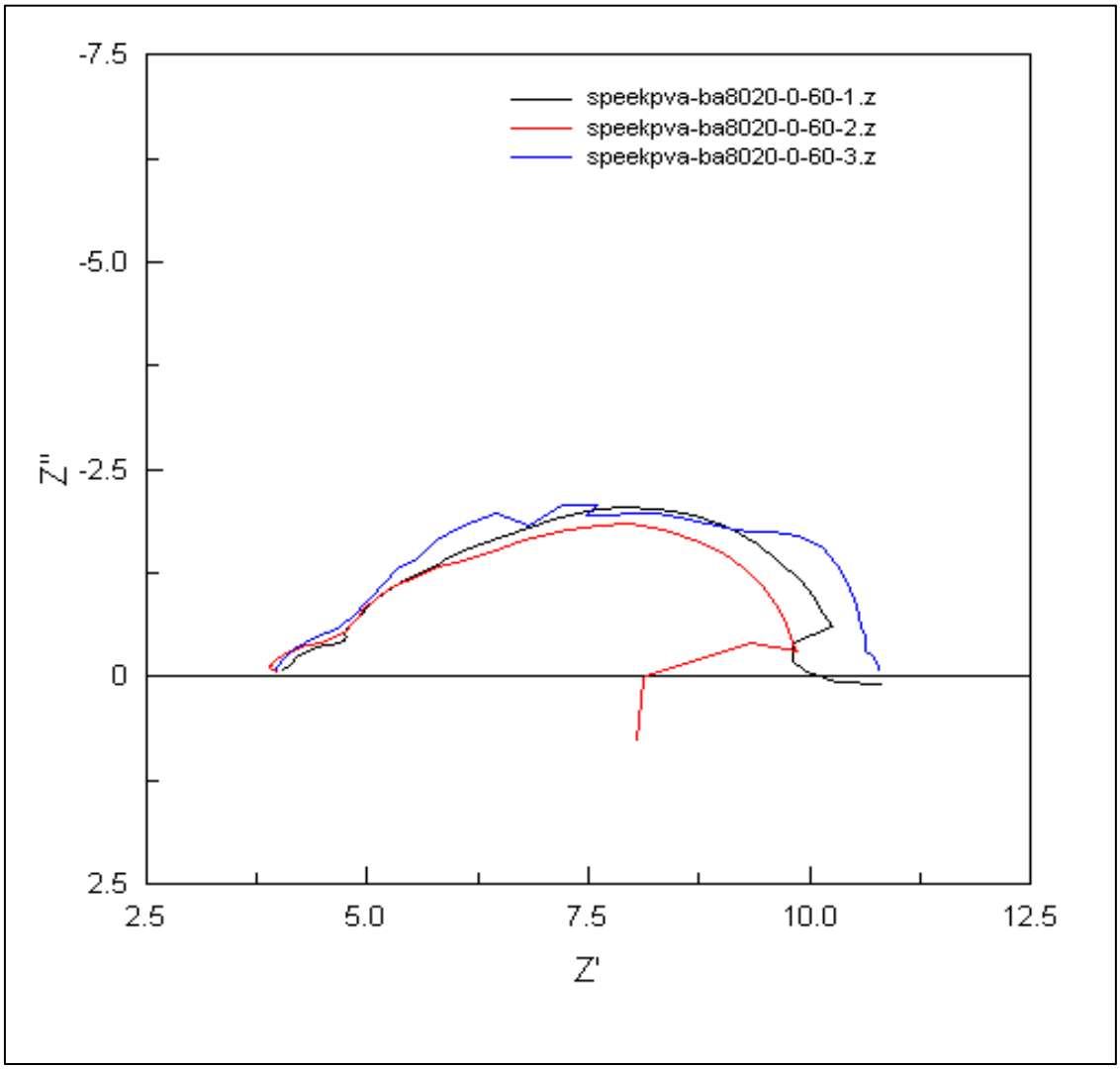
60. Şengül, E., Erdener, H., Akay, R. G., Yücel, H., Bac, N. and Eroğlu, İ. (2009). Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(10), 4645-4652.

EKLER

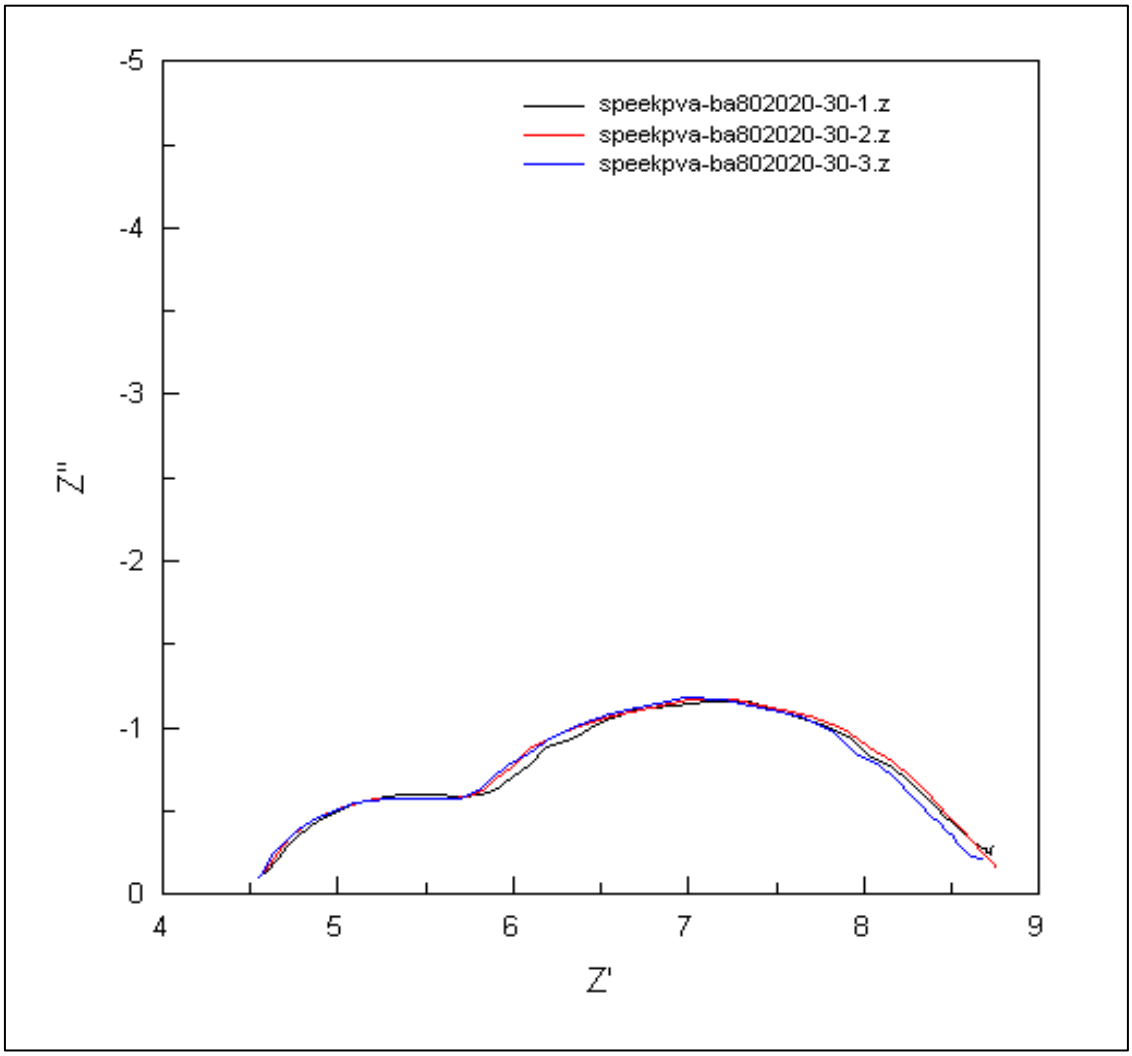
EK-1. sp80/pv20 membranının 25ºC'deki cole-cole diyagramı



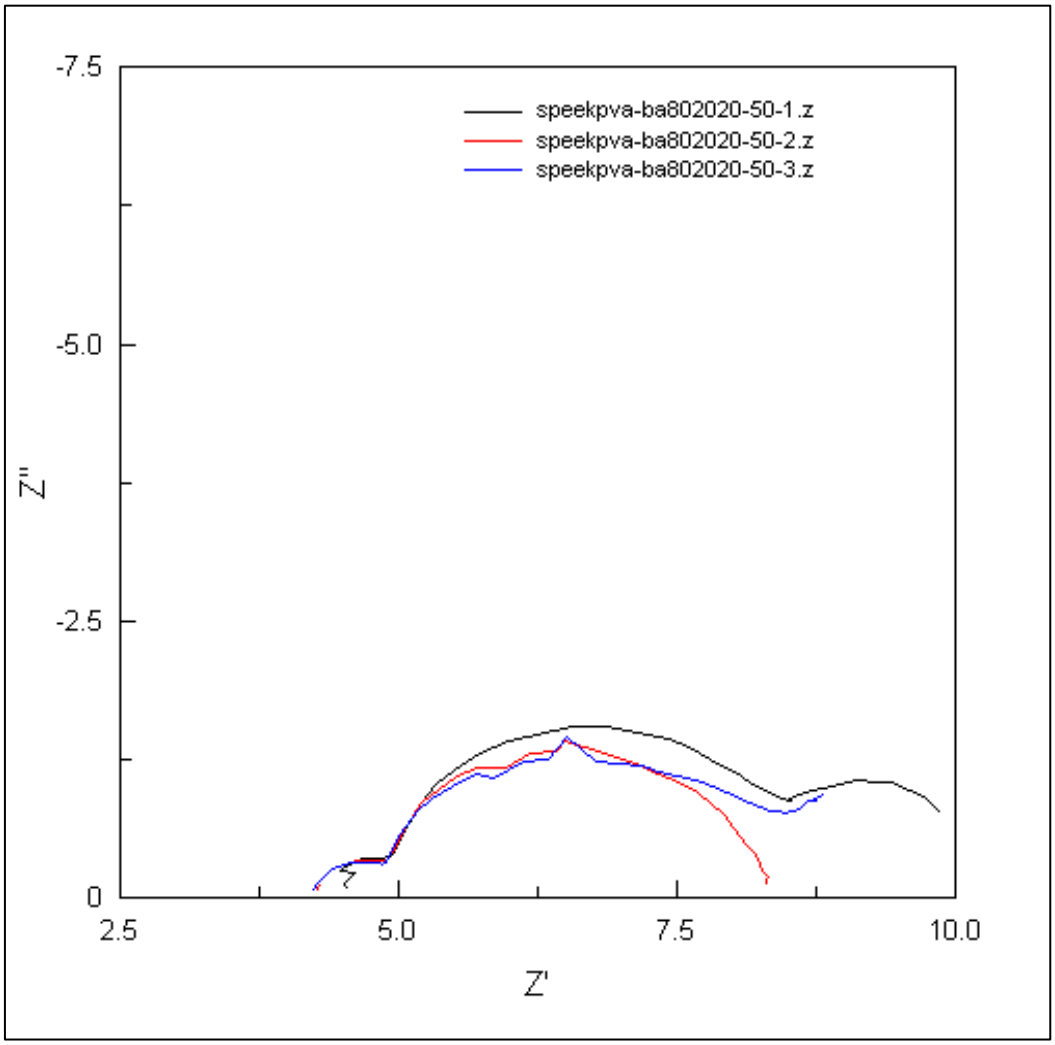
EK-2 sp80/pv20 membranının 60ºC'deki cole-cole diyagramı



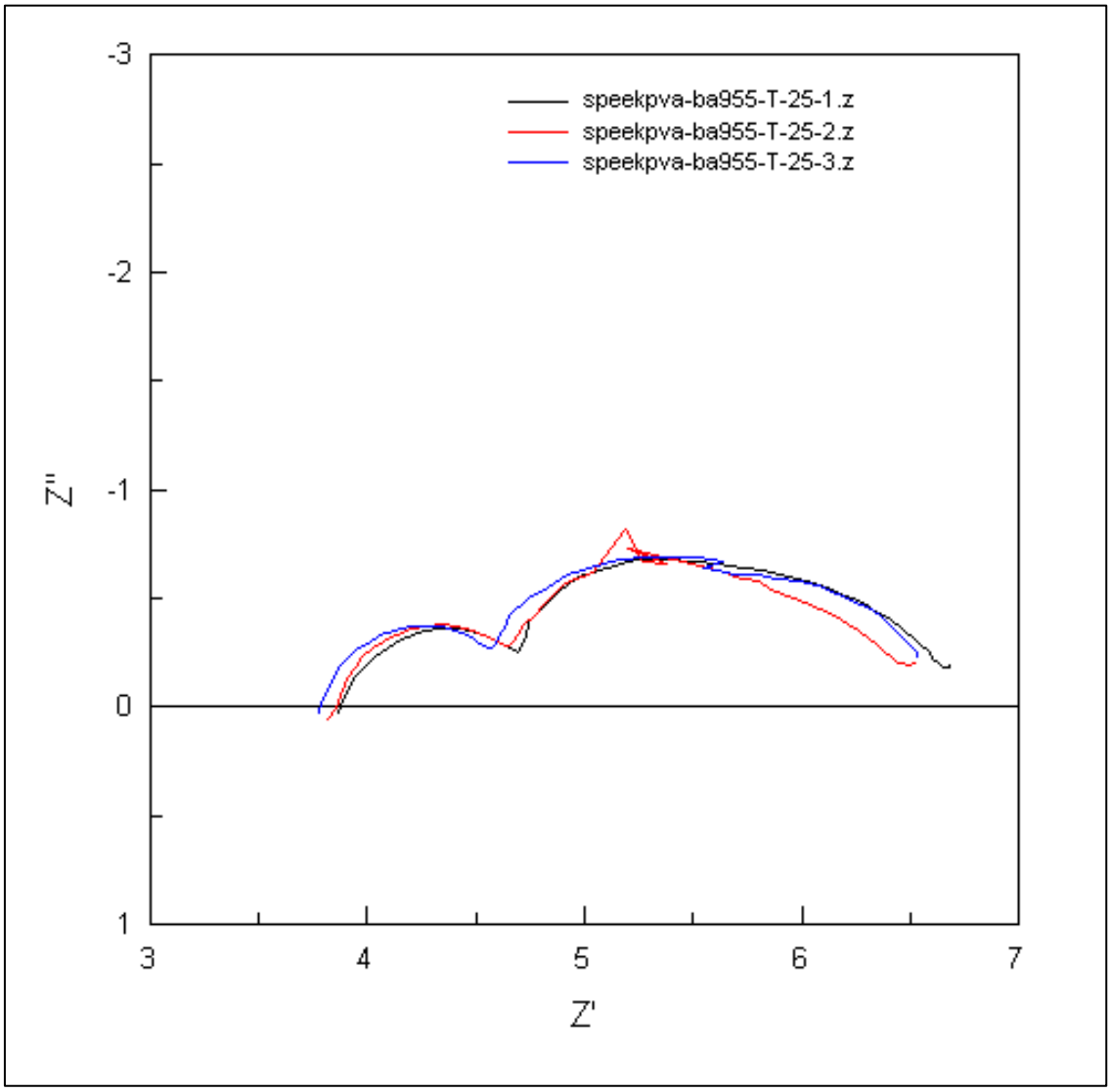
EK-3. sp80/pv20/ba20 membranının 30ºC'deki cole-cole diyagramı



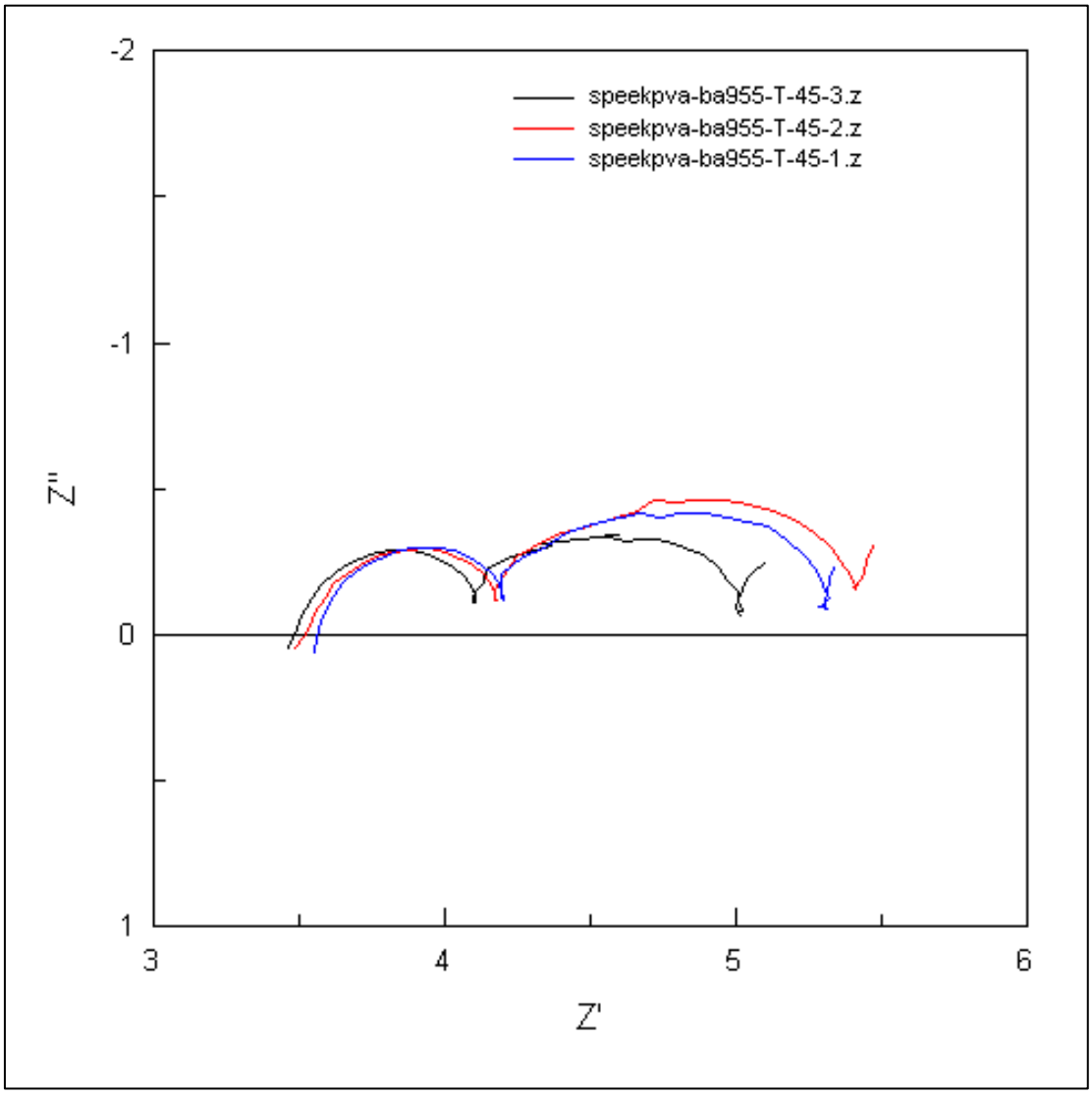
EK-4. sp80/pv20/ba20 membranının 50ºC'deki cole-cole diyagramı



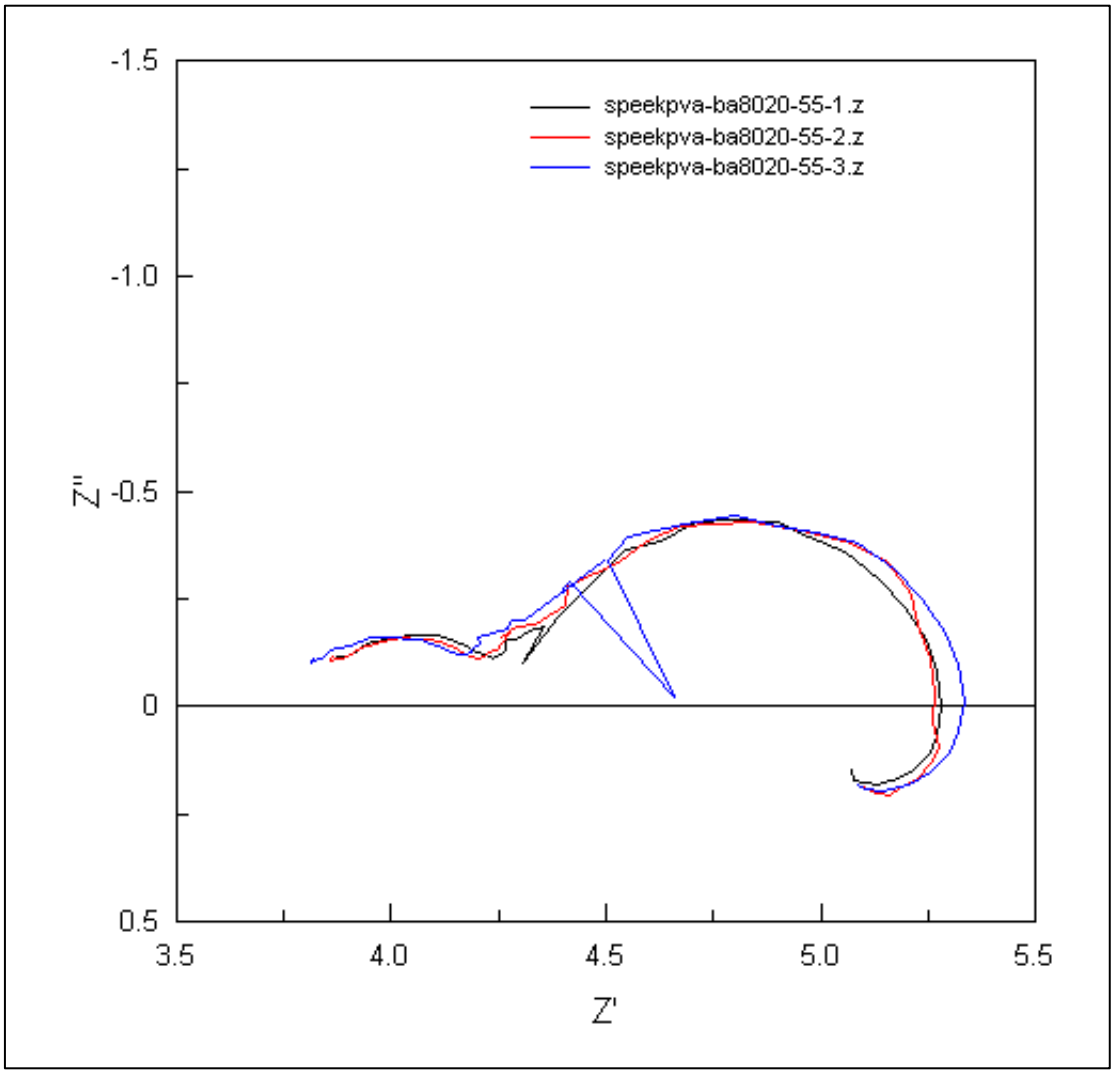
EK-5. sp95/pv5-T membranının 25ºC'deki cole-cole diyagramı



EK-6. sp95/pv5-T membranının 45ºC'deki cole-cole diyagramı



EK-7. sp80/pv20/ba10-T membranının 55ºC'deki cole-cole diyagramı



ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARAMETE Tuğçe Nur

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 16.04.1991, Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (543) 677 93 15

e-mail : tugce.nur.karamete@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2015
Lise	Yıldırım Beyazıt Anadolu Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017-2017	Abdi İbrahim İlaç San. Tic.	Tıbbi Tanıtım Tems.
2017-2017	NASE Uluslararası Danışmanlık Şirketi	Danışman
2015-2016	Osmanlı Reklam A.Ş.	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Karamete, T. N. (2019). *Pem Yakıt Pilleri İçin Borik Asit Katkılı Speek-Pva Kompozit Membran Geliştirilmesi*, Uluslararası Bor Sempozyumu, Niğde.

Hobiler

Alpinizm, Kaya Tırmanışı, Analog Fotoğrafçılık



GAZİ GELECEKTİR..