

**POLİVİNİL ALKOL BAZLI PROTON İLETKEN MEMBRAN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASTONU**

Derya ORUÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2010

ANKARA

Derya ORUÇ tarafından hazırlanan POLİVİNİL ALKOL BAZLI PROTON İLETKEN MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

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

Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

Malzeme Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih : 17.02.2010

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Derya ORUÇ

**POLİVİNİL ALKOL BAZLI PROTON İLETKEN MEMBRAN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**
(Yüksek Lisans Tezi)

Derya ORUÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2010

ÖZET

Proton iletken membranlar polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH'leri)'nin anahtar bileşeni olmaları sebebi ile oldukça ilgi görmektedirler. PEMYH çevre dostu olması ve birçok uygulama için etkin güç kaynağı olması açısından ilgi görmektedir. Bu çalışmada, PEMYH için proton iletken kompozit membranlar elde edilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada polivinil alkol (PVA) bazlı, hipofosforöz asit (H_3PO_2) katkılı proton iletken membranlar sentezlendi. Mekanik ve kimyasal olarak kararlı membranlar elde etmek amacıyla glutar dialdehit (GA) ile membranlara değişen zamanlarda çapraz bağlama işlemi uygulandı. Membran sentezinden sonra Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), termal gravimetrik analiz (TGA), su tutma kapasitesi ve şişme derecesi, iyon değiştirme kapasitesi (IEC) ve elektrokimyasal empedans ölçümleri (EIM), gerilme mukavemet testleri ve kimyasal kararlılık için Fenton testi gibi bazı karakteristik özellik testleri yapıldı. En yüksek proton iletkenlik değeri PVA/40HPA+ISI kodlu membranda $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve $0,01\text{ M H}_2\text{SO}_4$ varlığında $1,89 \times 10^{-2}\text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçüldü.

PVA/40HPA+ISI membranı ve 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının kimyasal ve mekanik kararlılıkları karşılaştırıldığında PVA/40HPA+ISI membranının daha iyi mekanik dayanım göstermesine karşılık 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının kimyasal dayanımının daha iyi olduğu görüldü. Bu nedenle 15GA/PVA/40HPA+ISI membranı membran elektrot birimi (MEB) haline getirilmek üzere seçildi. Fakat membran üzerine uygulanan ön işlemler membran kararlılığını azaltmıştır.

Karakterizasyon testlerinin sonuçları sentezlenen membranların yakıt hücrelerinde kullanılabileceklerini göstermiştir. Fakat bu membranların mekanik ve kimyasal özellikleri PEMYH sistemlerinde kullanım için zayıftır. Bu membranların mekanik ve kimyasal kararlılıkları farklı çapraz bağlama ajanları ve sentez metotları ile geliştirilebilir.

Bilim Kodu : 912.1.092

Anahtar Kelimeler : PEMYH, membran

Sayfa Adedi : 135

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

**POLYVINYL ALCOHOL BASED PROTON CONDUCTOR MEMBRANE
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS**

(M.Sc. Thesis)

Derya ORUÇ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2010

ABSTRACT

Proton conducting polymer electrolyte membranes attract considerable attention because they are key-components in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) are promising environmentally friendly and efficient power sources for a wide range of different applications. In this study, it is aimed to obtain proton conductive membranes for PEMFCs.

In this study, polyvinyl alcohol (PVA) based, H₃PO₂ doped, composite membranes were synthesized. To obtain chemical and mechanical stable membranes glutar dialdehyde (GA) was used by treating different crosslinking times. After membranes were synthesized, some characterization property tests such as; Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA), capacity of water uptake and swelling degree, capacity of ion exchange (IEC), electrochemical impedance measurements (EIM), tensile strength tests and Fenton test for chemical stability were performed. The highest proton conductivity value was obtained from the membrane coded as PVA/40HPA+HEAT under the experimental conditions of 70 °C at absence of 0,01 M H₂SO₄. This value is $1,89 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$.

Chemical and mechanical stabilities of PVA/40HPA+HEAT and 15GA/PVA/40HPA+HEAT membranes were compared and it was seen that PVA/40HPA+HEAT membrane showed good mechanical stability but 15GA/PVA/40HPA+HEAT membrane showed good chemical stability. So 15GA/PVA/40HPA+HEAT membrane choosed for membran electrode assembly (MEA). But pretreatments done on membrane decreased the stability of membrane.

The properties those are the results of the characterization tests show that synthesized membranes can be used in fuel cells. But their mechanical and chemical properties are poor for using PEMYH systems. Mechanical and chemical stabilities of these membranes can be improved by using different crosslinking agents and synthesis methods.

Science Code : 912.1.092
Key Words : PEMFC, membrane
Page Number : 135
Adviser : Asist. Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca beni yönlendiren, değerli yardım ve katkılarını esirgemeyen Hocam Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI'ya, kıymetli tecrübelerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. İrfan AR'a, yardımlarını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Alpay ŞAHİN'e, teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. POLİVİNİL ALKOL	3
2.1. Fiziksel Özellikler	3
2.1.1. Kristalleşme, erime noktası ve camsı geçiş sıcaklığı.....	4
2.1.2. Çözünürlük.....	4
2.2. Mekanik Özellikler	5
2.2.2. Gaz bariyer özellikleri.....	5
2.3. Kimyasal Özellikler.....	5
2.3.1. Çapraz bağlama	6
2.4. Spesifikasyonlar ve Standartlar	6
2.5. Polivinil Alkolün İşlenmesi	7
2.5.1. Çözelti hazırlama ve işleme.....	7
2.6. Kullanım Alanları.....	8
3. YAKIT HÜCRELERİ	9

Sayfa

3.1. Yakıt Hücresi Türleri.....	11
4. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİ	13
4.1. Hücre Bileşenleri.....	13
4.2. Performans	17
4.3. Geliştirme Çalışmaları	18
4.4. PEMYH'nin Avantajları ve Dezavantajları	19
4.5. PEMYH'nin Kullanım Alanları	19
5. PROTON İLETKEN MEMBRANLAR	20
5.1. Membranlarda Aranılan Özellikler ve Kimyasal Yapı.....	21
5.1.1. Su tutma.....	22
5.1.2. Protonik iletkenlik.....	23
5.1.3. Su taşınımı.....	23
5.1.4. Kimyasal dayanıklılık	24
5.1.5. Mekanik özellikler	24
6. PVA BAZLI PROTON İLETKEN MEMBRANLAR ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
7. DENEYSEL YÖNTEM	37
7.1. Kullanılan Malzemeler	37
7.2. Membran Hazırlanması.....	38
7.2.1. Materyal	38
7.2.2. Metot	38
7.3. Membran Karakterizasyonu	39
7.3.1. FTIR spektroskopisi analizleri.....	40

	Sayfa
7.3.2. Su tutma kapasitesi ve şişme deneyleri.....	40
7.3.3. İyon değiştirme kapasitesi (IEC) deneyleri.....	41
7.3.4. Empedans analizleri.....	42
7.3.5. TGA-DSC analizleri.....	43
7.3.6. Mekanik dayanım testi.....	44
7.3.7. Kimyasal dayanım testi.....	44
7.4. MEB Yapımı Ön Hazırlık İşlemleri.....	45
8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
8.1. FTIR Spektroskopisi Bulguları.....	49
8.2. Su Tutma Kapasitesi ve Şişme Deneyleri Bulguları.....	52
8.3. İyon Değiştirme Kapasitesi Deneyleri Bulguları.....	55
8.4. Empedans Analizleri Bulguları.....	56
8.5. TGA+DSC Analizleri Bulguları.....	63
8.6. Mekanik Dayanım Testi Bulguları.....	66
8.7. Kimyasal Dayanım Testi Bulguları.....	70
8.8. Membranın Yakıt Hücresinde Kullanımı İçin Ön Hazırlık İşlemleri.....	73
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR.....	76
EKLER.....	84
EK-1 Hipofosforöz Asit, H ₃ PO ₂	85
EK-2 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aparatlar.....	86
EK-3 Örnek Hesaplamalar.....	89
EK-4 Membran Kalınlıkları.....	91
EK-5 Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları.....	94
EK-6 İyon Değiştirme Kapasitesi Hesapları Titrasyon Grafikleri.....	104
EK-7 Membranların Empedans Analizleri.....	110
EK-8 Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları.....	114

	Sayfa
EK-9 TGA Sonuçları	129
EK-10 Mekanik Dayanım Test Sonuçları	131
EK-11 Polipirol ve Pt Kaplanan 15GA/PVA/40HPA+ISI Membranı.....	134
ÖZGEÇMİŞ.....	135

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Ticari PVA çeşitleri ve hidroliz dereceleri	7
Çizelge 8.1. Hazırlanan membranlar	47
Çizelge 8.2. H ₃ PO ₂ katkılı membranlara ve Nafyon 117'ye ait 20-80 °C sıcaklık aralığında proton iletkenliği değerleri	59
Çizelge 8.3. PVA/10HPA+ISI membranına ait parametreler	62
Çizelge 8.4. Membranların aktivasyon enerjileri	63
Çizelge 8.5. Fenton testinden sonra membranlardaki ağırlık kaybı yüzdeleri	70
Çizelge 8.6. 70 °C, 150 dakika Fenton testinden önce ve sonra membranların iyon değiştirme kapasiteleri	72
Çizelge 8.7. 70 °C, 150 dakika Fenton testinden önce ve sonra membranların 20 °C ortam sıcaklığında proton iletkenlikleri	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidroliz derecesi ve molekül ağırlığının PVA'nın özellikleri üzerine etkileri	3
Şekil 2.2. Polivinil alkolün kimyasal yapısı	5
Şekil 3.1. Tek bir yakıt hücresinin şematik gösterimi	10
Şekil 3.2. Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması	11
Şekil 4.1. PEM yakıt hücresinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 5.1. PFSA polimerin yapısı (Nafion™)	29
Şekil 8.1. Seri-1a membranlarının IR spektrumları: Yukarıdan aşağıya doğru PVA, PVA/30HPA, PVA/20HPA, PVA/10HPA, PVA/40HPA	49
Şekil 8.2. Seri-1b membranlarının IR spektrumları: Yukarıdan aşağıya doğru PVA+ISI, PVA/30HPA+ISI, PVA/20HPA+ISI, PVA/10HPA+ISI, PVA/40HPA+ISI.....	50
Şekil 8.3. Isıl işlem uygulanmamış PVA ve ısıl işlem uygulanmış PVA'nın IR spektrumları: Yukarıda aşağıya doğru PVA, PVA+ISI.....	51
Şekil 8.4. H ₃ PO ₂ içeriği ile su tutma kapasitesinin değişimi	53
Şekil 8.5. H ₃ PO ₂ içeriği ile şişme derecesinin değişimi	54
Şekil 8.6. Membranların iyon değiştirme kapasitelerinin H ₃ PO ₂ içeriği ile değişimi	55
Şekil 8.7. PVA/10HPA+ISI membranına ait empedans analiz sonuçları.....	57
Şekil 8.8. PVA/10HPA+ISI membranına ait 80 °C'de empedans analiz sonucunun doğruya uydurulması ve yukarıdan aşağıya doğru 20-80 °C aralığında elde edilen eğrilerin x ve y eksenlerini kestiği noktalar ve eğimleri.....	58
Şekil 8.9. Seri-1b membranlarının TGA sonuçları: Yeşil; PVA+ISI, kahve; PVA/10HPA+ISI, pembe; PVA/20HPA+ISI, kırmızı; PVA/30HPA+ISI, siyah; PVA/40HPA+ISI	64
Şekil 8.10. PVA+ISI membranının TG/DTG analiz sonuçları	64
Şekil 8.11. PVA/40HPA+ISI. membranının TG/DTG analiz sonuçları.....	65

Şekil	Sayfa
Şekil 8.12. Seri-1a ve Seri-1b membranlarının çekme mukavemetleri	66
Şekil 8.13. Seri-1a ve Seri-1b membranlarının çekme gerilimleri	67
Şekil 8.14. Seri-2a ve Seri-2b membranlarının çekme mukavemetleri	69
Şekil 8.15. Seri-2a ve Seri-2b membranlarının akma gerilimleri.....	69
Şekil 8.16. PVA'nın aldehitler ile muhtemel reaksiyonu	71

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. PEM yakıt hücresi ile çalışan ilk araba	9

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	elektrot yüzey alanı, cm^2
A_{kuru}	kuru membran alanı, cm^2
A_{nemli}	nemli membran alanı, cm^2
a_{H2O}	buhar aktivitesi
B	aktivasyon enerjisi, eV (VTF eşitliği)
DP	polimerizasyon derecesi
Ea	aktivasyon enerjisi, eV
k	boltzmann sabiti, eV/K
m₁	ilk membran ağırlığı, g
m₂	fenton testinden sonra membran ağırlığı, g
M_a	molekül ağırlığı
m_{ıslak}	nemli membranın ağırlığı, g
m_{kuru}	kuru membranın ağırlığı, g
m_{membran}	membranın ağırlığı, g
N_{HCl}	hidroklorik asidin normalitesi, N
N_{NaOH}	sodyum hidroksitin normalitesi, N
R	direnç, ohm
T	sıcaklık, K
T₀	iyonik taşınımın sıfırlandığı referans sıcaklık, K
T_g	camsı geçiş sıcaklığı, K
T_{hücre}	hücre sıcaklığı, °C
L	membranın kalınlığı, μm
T_{nemlendirici}	nemlendirici sıcaklığı, °C
V_{HCl}	hidroklorik asidin hacmi, mL

Simgeler**Açıklama** V_{NaOH}

sodyum hidroksitin hacmi, mL

 σ proton iletkenliği, $S\text{cm}^{-1}$ σ_0

frekans faktörü

Kısaltmalar**Açıklama****ANSI 2129.1-1976**

amerikan uyarı sınıflandırma standardı

APDSPSbis(4- γ -aminopropildietoksisililfenil)sülfon**ARGE**

araştırma geliştirme

AYH

alkali yakıt hücresi

DMA

dinamik mekanik analiz

DMYH

doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi

DSC

diferansiyel taramalı kalorimetre

EKYH

erimiş karbonat yakıt hücresi

EW

eşdeğer ağırlık

FAYH

fosforik asit yakıt hücresi

FTIR

fourier transform infrared spektroskopisi

GA

glutar dialdehit

HPA

heteropoli asit

IEC

iyon değiştirme kapasitesi

IR

infrared bölge

KOYH

katı oksit yakıt hücresi

MEB

membran elektrot birimi

MMT

montmorillonit

PAA

poliakrilik asit

PAMPS

poli-2-akrilamit-2-metil propan sülfonik asit

PEMYH

polimer elektrolit membran yakıt hücresi

PEM

polimer elektrolit membran

PEG

polietilen glikol

PFSA

perfloro sülfonik asit

Kısaltmalar**Açıklama**

PSEPVE	perfloro-sülfonilflorid etil-propil- vinil eter
PSSA	polistiren sülfonik asit
PSSA-MA	poli(sitiren sülfonik asit- <i>ko</i> -maleik asit)
PTFE	politetrafloroetilen (teflon)
PWA	fosfotungustik asit
PVA	polivinil alkol
SEM	taramalı elektron mikroskop
SPE	katı polimer elektrolit
SSA	sülfosüksinik asit
TEOS	tetraetilortosilikat
TFE	tetrafloroetilen
TGA	termal gravimetrik analiz
TG-DTA	termogravimetri-diferansiyel termal analiz
UV	görünür bölge
XRD	x ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde dünya nüfusundaki hızlı artışın bir sonucu olarak, sanayii ve teknolojideki ilerlemeler enerji tüketiminde büyük artışları da beraberinde getirmektedir. Bu enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların yoğun şekilde kullanımı, küresel ısınmaya sebep olmakta ve bunun sonucu olarak meydana gelen iklim değişiklikleri, deniz seviyelerindeki artış, hava kirliliği, asit yağmurları, ozon tabakasının incilmesi vb. ciddi küresel çevre problemlerini de tetiklemektedir.

Ne yazık ki, dünya ülkeleri sahip oldukları doğal enerji kaynakları bakımından aynı imkanlara sahip değildir. Dünya ham petrolünün % 81'i sekiz ülke tarafından, doğal gaz rezervlerinin % 70'i altı ülke tarafından ve kömür rezervlerinin % 89'u ise sekiz ülke tarafından paylaşılmaktadır. Bu durum ise birçok ülkeyi enerji ihtiyacının karşılanmasında dış ülkelere bağımlı hale getirmektedir.

Enerji ihtiyacının karşılanmasında oluşan bu dengesiz yapı yanında, fosil yakıtların sınırlı bir süre içinde tükenme ihtimali ve kullanımından ötürü çevreye verdiği zararlar nedeniyle dünya çapında enerji ihtiyacını karşılayabilmek için, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları arayışı büyük önem kazanmıştır. "Hidrojen enerjisi" bu arayışta öne çıkan enerji kaynaklarının başında gelmektedir.

Hidrojen doğadaki en basit atom yapısına sahiptir. Aktivitesi yüksektir ve yanıcıdır. Yanarken doğaya zararlı gazları çıkartmadığı gibi, temiz, yenilenebilir ve aynı zamanda çok yakın bir gelecekte mevcut enerji kaynaklarından daha ekonomik hale geleceği öngörülen bir enerjidir.

Hidrojen yüksek verimle yakıt hücrelerinde elektriğe dönüştürülebilir. Bir yakıt hücresi kendi içerisinde hidrojen ve oksijeni suya dönüştürürken elektrokimyasal reaksiyon sonucu elektrik akımı üretildiğinden, verim mekanik sistemlerle elde edilenlere oranla çok daha yüksek olmaktadır.

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolite göre; fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), alkali yakıt hücresi (AYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH), polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) olmak üzere beş çeşittir [1]. Yakıt hücreleri büyük güç ünitelerinden araba ve evlere, bilgisayarlardan cep telefonlarına pekçok alanda kullanılabilir.

PEM yakıt hücreleri diğer yakıt hücrelerine göre düşük sıcaklıklarda çalışırlar. Yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Aynı zamanda hacim olarak küçük ve hafiftirler. Bu özellikler PEM yakıt hücrelerini taşınabilir uygulamalar ve otomotiv sektörü için cazip hale getirir.

PEM yakıt hücrelerinde elektrolit ince bir proton iletken polimer membrandan oluşmaktadır. Bu membran protonlara karşı geçirgen olmasına karşın elektronları iletmemektedir. Günümüzde ticari olarak kullanılan membranların çeşitliliğinin az ve fiyatlarının çok yüksek olmasından dolayı, alternatif katı polimer elektrolit (SPE) membranların geliştirilmesi ile ilgili bilimsel çalışmalar da hız kazanmıştır. Bu çalışmanın amacı da, polimer esaslı proton iletken bir membran geliştirilmesi ve bu membranın su tutma kapasitesi, şişme derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve proton iletkenliği gibi önemli özelliklerinin belirlenmesi yanında, termal, mekanik ve kimyasal dayanımı yüksek alternatif bir membran geliştirmeye yöneliktir.

Bu çalışmada, temel polimerik madde olarak PVA kullanılmıştır. Proton iletkenlik özelliği sağlamak amacıyla H_3PO_2 ile katkılandırılmıştır. Karakterizasyon deneyleri sonucunda en uygun özelliklere sahip olduğu düşünülen membran, membran/elektrod birimi (MEB) haline getirilmek amacıyla bazı ön işlemlerden geçirilmiş ve membranın yakıt pillerinde MEB olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

2. POLİVİNİL ALKOL

PVA suda çözünen sentetik reçinelerin içinde en geniş hacimli polihidroksi polimerdir. Ticari olarak polivinil asetatın hidrolizi ile üretilir. PVA terimi vinil asetat ve vinil alkolün kopolimerleri olarak düşünülebilecek olan ürünlerin dizilimini ifade eder.

2.1. Fiziksel Özellikler

PVA'nın fiziksel özellikleri üretiliş metoduna göre değişiklik gösterir. Son özellikleri polivinil asetatın polimerizasyon koşulları, hidroliz koşulları, kurutma ve öğütme işlemleriyle etkilenir. Hidroliz derecesi ve molekül ağırlığının PVA'nın özellikleri üzerine etkileri Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Şekil 2.1'de, hidroliz derecesinin PVA özellikleri üzerine etkileri sabit molekül ağırlığı için geçerlidir. Aynı şekilde; molekül ağırlığı değişirken PVA özelliklerindeki değişimler sabit hidroliz derecesi için geçerlidir.



Şekil 2.1. Hidroliz derecesi ve molekül ağırlığının PVA'nın özellikleri üzerine etkileri [2]

2.1.1. Kristalleşme, erime noktası ve camsı geçiş sıcaklığı

PVA'nın kristalleşme kabiliyeti tek başına, en önemli fiziksel özelliğidir. Bu özellik suda çözünürlüğünü, su duyarlılığını, gerilme kuvvetini, oksijen bariyer özelliklerini ve termoplastik özelliklerini kontrol eder. Kristallerin boyutu erime noktasını belirler. Tamamen hidroliz edilmiş PVA için rapor edilen erime noktası değerleri 220 ile 267 °C aralığındadır. 140 °C üzerindeki sıcaklıklarda PVA'da bozunma meydana geldiği için kristalin tam erime noktasının belirlenmesi çok zordur.

Tamamen hidroliz edilmiş yüksek moleköl ağırlıklı PVA'nın camsı geçiş sıcaklığı 85 °C olarak belirlenmiştir [2].

2.1.2. Çözünürlük

PVA sadece su, dimetilsülfoksit, asetamit, glikoller ve dimetilformamit gibi yüksek polar çözücüler içinde çözünür. Sudaki çözünürlüğü polimerizasyon derecesinin ve hidroliz derecesinin fonksiyonudur. Tamamen hidroliz edilmiş PVA sadece kaynamaya yakın sıcaklıktaki suda çözünür. Kısmi hidroliz edilmiş PVA ise oda sıcaklığında çözünür. % 70-80 hidroliz edilmiş PVA sadece 10-40 °C sıcaklığındaki suda çözünme özelliğine sahiptir. PVA içindeki hidroksil grupları moleküller arasında ve moleköl içerisinde güçlü hidrojen bağı sağlar ve buda sudaki çözünürlüğü azaltır. Kısmi hidroliz edilmiş PVA da bulunan asetat gruplarının kalıntıları bu hidrojen bağlarını zayıflatır ve düşük sıcaklıklarda çözünürlüğe yol açar. Asetat gruplarının hidrofobik doğası asetat gruplarının sayısı arttıkça artan negatif çözünme ısısına neden olur. Artan asetat grubu oranı kritik sıcaklığın düşmesine neden olur. Yani düşük hidroliz dereceli (% 70-80) PVA üzerine uygulanan sıcaklık arttıkça çözünürlük azalır [2].

Birkaç dakikalık ısı uygulaması veya kurutma kristalleşmeyi artırır. Bu durum çözünürlük ve su duyarlılığını büyük ölçüde azaltır. Uzun süreli ısı uygulamaları kristalleşmeyi çok fazla artırmaz. Isı uygulaması küçük kristallerin erimesine neden olur. Bu durum uygulanan sıcaklıktan daha yüksek erime noktasına sahip

moleküllerin yeniden dizilimine izin verir. % 70-80 hidroliz edilmiş PVA'da asetat gruplarının varlığı kristalleşme boyutunu azaltır, bu sebeple düşük hidroliz derecesinde ısı uygulamasının çözünürlük üzerine çok fazla bir etkisi olmaz.

2.2. Mekanik Özellikler

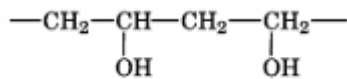
Plastikleştirilmemiş PVA'nın gerilme kuvveti hidroliz derecesine, molekül ağırlığına ve bağıl neme bağlıdır. Isı uygulaması ve çekme işleminden kaynaklanan moleküler dizilim gerilme kuvvetini artırır. PVA'nın gerilme esnekliği neme karşı oldukça duyarlıdır. Uzama oranı tamamen kuruyken % 10'dan küçük, % 80 bağıl nemliyen % 300-400 arasındadır [2]. Plastikleştirici eklenmesi bu değerleri iki kat artırabilir. Esneklik hidroliz derecesinden bağımsızdır; fakat molekül ağırlığı ile doğru orantılı olarak artar. Kopma gerilimi bağıl nemin artması ve küçük miktarlarda plastikleştirici ilavesi ile artar.

2.2.1. Gaz bariyer özellikleri

PVA'nın düşük nemlilikte oksijen bariyer özellikleri mükemmeldir. Bununla birlikte bariyer performansı % 60 bağıl nemliliğin üzerinde bozulur. Nem duyarlılığını etkin bir şekilde azaltacak bilinen hiçbir katkı maddesi yoktur. Gaz bariyer performansı hidroliz derecesinden etkilenir. % 98'in altındaki hidroliz derecelerinde hidroliz derecesi azaldıkça gaz bariyer performansı azalır.

2.3. Kimyasal Özellikler

Polivinil alkolün kimyasal yapısı Şekil 2.2'de verildiği gibidir.



Şekil 2.2. Polivinil alkolün kimyasal yapısı [2]

PVA kimyasal reaksiyonlara diğer ikincil polihidrik alkollerin davranışına benzer bir biçimde katılır. PVA eterleşme reaksiyonlarına, esterleşme reaksiyonlarına ve asetalizasyon reaksiyonlarına girerek çeşitli bileşikler oluşturur. Bunların yanında bazı metaller ve organik bileşiklerle kompleksler oluşturduğu reaksiyonları da mevcuttur.

2.3.1. Çapraz bağlama

PVA hidroksil grupları ile reaksiyona giren multifonksiyonel bileşiklerle doğrudan çapraz bağlanabilir. Bu tip reaksiyonlar PVA'ya gelişmiş su dayanımı sağlayacak bir yol olmalarından veya viskoziteyi hızlıca artıracığı için çok büyük endüstriyel öneme sahiptirler. Genel olarak en çok kullanılan çapraz bağlama ajanları glioksal, glutaraldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit, trimetilolmelamin sodyum borat veya borik asit ve izosiyanatlardır [2]. Bütün reaksiyonlar asit veya baz katalizörlüdür.

PVA molekülü yukarıda belirtilen çapraz bağlama ajanları ile zayıf bir şekilde çapraz bağlanır. Bu ajanlar suda çözünürlüğü engeller fakat şişmeye izin verir.

Güçlü halkalı yapı oluşturan bakır ve nikel gibi metallerin tuzları, organik titanatlar ve dikromatlar, bakır-amonyum kompleksleri ve krom kompleksleri PVA'yı çözünmez hale getirmekte etkin olabilir. PVA kaplamalarda ve filmlerde kurutma boyunca ısı uygulaması genellikle çapraz bağlama reaksiyonunun meydana gelmesinde etkindir. PVA çapraz bağlama ile çözünmez hale getirilebilse de tam olarak su dayanımı başarılamamıştır.

2.4. Spesifikasyonlar ve Standartlar

Önemli ticari PVA çeşitleri hidroliz derecesi ve molekül ağırlığı ile birbirinden ayrılır. PVA reçineleri genellikle hidroliz derecesi ile yani reçine içindeki alkol gruplarının mol yüzdesi ile sınıflandırılırlar. Çizelge 2.1'de ticari PVA çeşitleri ve hidroliz dereceleri sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Ticari PVA çeşitleri ve hidroliz dereceleri [2]

PVA Örneği	Hidroliz, mol %
Süper Hidroliz Edilmiş	99,3+
Tamamen Hidroliz Edilmiş	98,0-98,8
Ortalama Hidroliz Edilmiş	95,9-97,0
Kısmi Hidroliz Edilmiş	87,0-89,0
Düşük Hidroliz Edilmiş	79,0-81,0

PVA sınırsız depolama kararlılığı olan zararsız bir malzemedir.

2.5. Polivinil Alkolün İşlenmesi

PVA termoplastik polimer olarak düşünülmez; çünkü bozunma sıcaklığı erime noktasının altındadır. Bu nedenle PVA'nın endüstriyel uygulamaları sulu çözeltilerinin kullanımı ile sınırlıdır.

2.5.1. Çözelti hazırlama ve işleme

Sulu çözeltisi ısıtılmaya başlamadan önce PVA oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda su içinde tamamen yayılmalıdır. Su içerisine katı PVA eklenmesi sırasında topaklanmayı önlemek için iyi karıştırma önemlidir. Yüzeyde iyi bir karıştırma elde etmek için büyük çaplı, yavaş hızlı karıştırıcılar tercih edilir. Karıştırma gereksinimleri çözelti derişimi ile ve azalan hidroliz derecesi ile artar.

PVA'yı tamamen çözünür hale getirmek için karıştırıcı sıcaklığını 70-90 °C'ye çıkarmak gerekir. PVA'nın sulu çözeltileri depolama koşullarında kararlıdır; fakat bakteriyel oluşumlara karşı korunmalıdırlar. Viskozitedeki artış genellikle tamamen hidroliz edilmiş PVA'nın çözeltilerini depolarken meydana gelir. Uzun süreli depolama için paslanmaz çelik veya plastik kaplar tavsiye edilir.

2.6. Kullanım Alanları

PVA'nın temel uygulama alanları; tekstil boyutlandırma, yapıştırıcılar, polimerizasyon stabilizerleri, kağıt kaplama, polivinil bütiral ve PVA fiberleridir. Uygulama alanlarının yüzdesel dağılımı; tekstil boyutlandırma % 30, koruyucu kolloid olarak kullanımı dahil yapıştırıcılar % 25, fiberler % 15, kağıt boyutlandırma % 15, polivinil bütiral % 10 ve suda çözünen filmler, dokuma olmayan kumaş bağlayıcılar, yoğunlaştırıcılar, gübreler için yavaş işletme bağlayıcıları, fotoğraf baskı plakaları, kozmetikler, süngerler ve sağlık koruma uygulamaları gibi diğer uygulama alanları % 5'tir.

PVA filmleri, çözelti dökme veya ekstrüzyon ile üretilebilir. Çözelti dökme ile film oluşturma bütün molekül ağırlıklarında ve hidroliz derecelerinde plastikleştirilmemiş filmlerin kolaylıkla üretilebildiği çok yaygın kullanılan bir yöntemdir. Filmin sudaki çözünürlüğü uygun hidroliz derecesi seçilerek kontrol edilebilir. Bu filmler deterjanların, böcek ilaçlarının, hastane çamaşırlarının paketlenmesinde ve su içerisine yerleştirilmesi gereken çok sayıda malzeme için çanta haline getirilerek kullanılabilirler.

PVA; metaller, plastikler ve seramikler için geçici koruyucu kaplama olarak kullanışlıdır. Kaplama; üretim, taşıma ve depolama sırasında mekanik ve kimyasal ajanların tahribini azaltır. Koruyucu film soyma veya su ile yıkama ile çıkartılabilir.

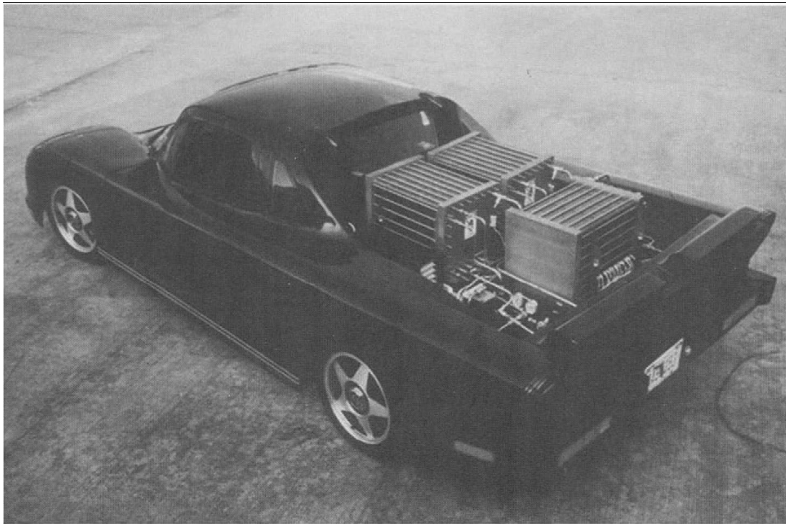
PVA'nın dikromatlarla ultraviyole çapraz bağlanması fotogravürde, serigrafide, baskılı devre üretiminde ve renkli televizyon tüpü üretiminde kullanılır.

Kısmi olarak hidroliz edilmiş PVA emülsiyon haline dönüştürme, kalınlık ve film oluşturma özellikleri nedeniyle bir çok kozmetik uygulamalarında kullanılır. PVA aynı zamanda sulu çözeltiler ve dispersiyonlar için viskozite oluşturucu olarak kullanılır.

3. YAKIT HÜCRELERİ

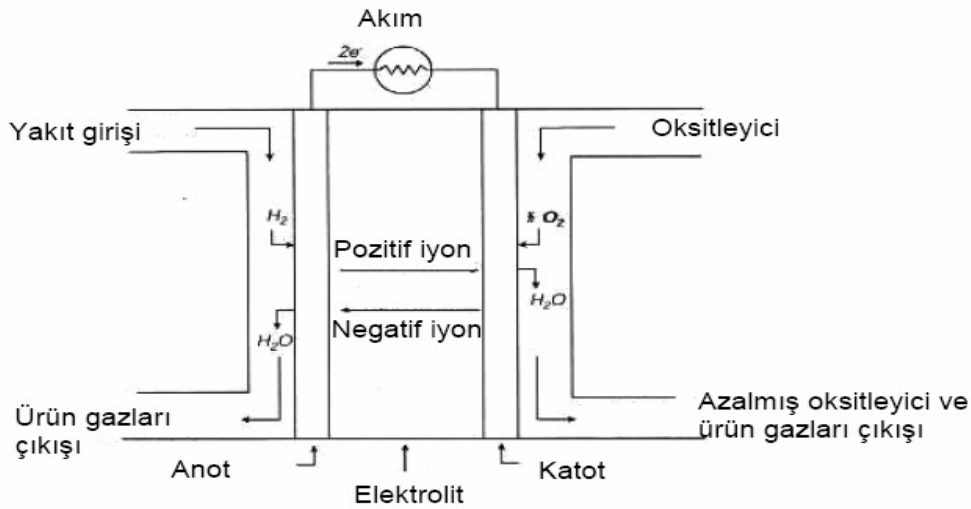
Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal bir proses ile doğrudan elektrik akımına çeviren cihazlardır. Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi ile ilgili ilk çalışma 1839 yılında Sir William Grove tarafından sulu sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin levha kullanılarak yapılmıştır [3]. Bununla birlikte yakıt hücrelerinin bilimsel olarak ilgi görmeye başlaması neredeyse bir yüzyıl sonra gerçekleşmiştir. 1937 yılında İngiliz bilim adamı Francis T. Bacon elektrik enerjisi üretmek amacıyla yakıt hücreleri üzerine çalışmalara başlamış ve 1950'lerin sonlarında 6 kW'lık bir yakıt hücresi geliştirmiştir [1].

Yakıt hücresi sisteminin gelişmesi ve diğer ekipmanlarla entegrasyonu 1960'larda uzay çalışmalarının ortaya çıkması ile artmıştır. Yakıt hücreleri bu güne kadar uzay programlarında başarılı bir şekilde uygulanmış olsa da uzay çalışmaları dışındaki alanlarda 1990'ların başlarına kadar göz ardı edilmiştir. Araştırmacılar 1989'da polimer elektrolit membran yakıt hücresi ile çalıştırılan denizaltıyı başarı ile tasarlamışlar, 1993'te ise yakıt hücresi ile çalışan otobüsler geliştirmişlerdir [1]. Resim 3.1'de 1993 yılında geliştirilen PEM yakıt hücresi ile çalışan ilk araba gösterilmiştir [4].



Resim 3.1. PEM yakıt hücresi ile çalışan ilk araba [4]

Yakıt hücreleri yanma ve ısıya dönüşüm olmadan, bir buhar kazanı ya da türbin kullanılarak mekanik enerji dönüşümü yapılmaksızın, tek bir basamakta elektrik enerjisi üretir. Bir yakıt hücresinin temel fiziksel yapısı, bir tarafında anot diğer tarafında katot ile temas halinde olan elektrolit tabakasını içerir. Yakıt hücresinin şeması Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Bu şematik gösterimde reaksiyon girdisi ve ürün gazlarıyla birlikte iyonların yakıt hücresi üzerinden akış yönleri de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Tek bir yakıt hücresinin şematik gösterimi [5]

Yakıt hücrelerinde yakıt ile oksitleyici arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı (doğru akım) ve ısı oluşmaktadır. Katotta protonlar oksitleyici ile birleşip, kullanılan yakıtın cinsine göre yalnızca su buharı veya su buharı ve karbondioksit (CO_2) üretir. Kolay ve ekonomik olarak havadan elde edilebilmesi ve kapalı çevrelerde tekrar kolayca depolanabilmesi nedeniyle en çok kullanılan oksitleyici oksijendir. Birçok fosil yakıttan ve yenilenebilir enerji kaynaklarından kolaylıkla elde edilebildiğinden ve uygun katalizörler kullanıldığında çok çabuk reaksiyona girdiğinden uygulamaların birçoğunda yakıt olarak hidrojen gazı kullanılmaktadır. Son yıllarda etanol, metanol, doğal gaz gibi yakıtların denenmesinden de olumlu sonuçlar alınmıştır [6].

Geleceğin teknolojisi olarak görülen yakıt hücrelerinin farklı alanlardaki uygulamaları için araştırmalar, tüm yakıt hücresi türleri üzerinde, çok sayıda ticari

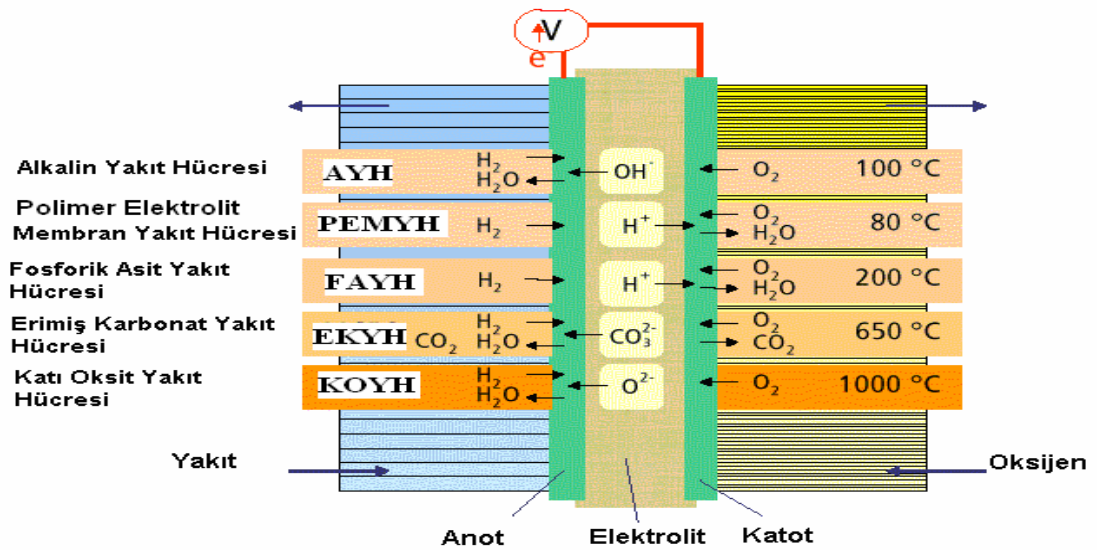
firma ve kurum tarafından, artarak sürdürülmektedir. Günümüzde otomotiv sektörü; küçük ev aletleri; bilgisayar, cep telefonu gibi elektronik cihazlar ve daha bir çok uygulama alanında üretici firmalar yakıt hücresi ile çalışan prototip ürünler üretmişlerdir ve üretmeye de devam etmektedirler. Yakıt hücresi ile çalışan taşıtlar yakın geleceğin ana ulaşım araçlarından biri olarak görülmektedir.

3.1. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt hücreleri, bünyelerinde kullanılan elektrolitin cinsine göre gruplandırılabilirler [1]. Temelde beş çeşit yakıt hücresi vardır. Bunlar;

1. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
2. Alkali yakıt hücresi (AYH)
3. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)
4. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)
5. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH)

Şekil 3.2'de yakıt hücrelerinin iyon değişimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması [7]

Elektrot, elektrolit, iç bağlantılar ve akım toplayıcıları gibi hücre bileşenleri için kullanılan malzemelerin fizikokimyasal ve ısıl-mekanik özellikleri hücrenin işletim sıcaklığını ve ömrünü belirler. Katı polimer elektrolitler ve sulu elektrolitler yüksek sıcaklıktaki hızlı bozunma ve yüksek buhar basıncından dolayı 200 °C ve daha düşük sıcaklıkla sınırlıdır. Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinin işletim sıcaklığı elektrolitin erime noktası (EKYH) veya iyonik iletkenlik gereksinimleri (KOYH) ile belirlenir. Yakıt hücrelerinin işletim sıcaklıkları PEMYH için ~ 80 °C, AYH için ~ 100 °C, FAYH için ~ 200 °C, EKYH için ~ 650 °C ve KOYH için ~ 800-1000 °C'dir [6]. Düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde (AYH, FAYH, PEMYH) elektrolitte proton veya hidroksil iyonları başlıca yük taşıyıcıdır. Oysa yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde (EKYH, KOYH) erimiş karbonat ve katı oksit elektrolitlerde karbonat ve oksit iyonları sırasıyla yük taşıyıcıdır [6].

4. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİ

Bu konudaki ilk önemli uygulama 1950'li yıllarda General Electric tarafından 1 kW çıkışlı bir PEMYH'nin Gemini uzay araçlarında kullanılmasıyla başlamıştır. Uzay uygulamalarında ağırlık ve hacme göre üretilen güç ve enerji yoğunluğunun yüksek olması, yüksek verimlilik, çok az hareketli parça, minimum gürültü ve sarsıntı ve güvenilirlik gibi gereksinimlere çözüm olarak General elektrik PEMYH sistemini kullanmıştır. Yan ürün olarak üretilen saf su da astronotlar tarafından içme suyu olarak değerlendirilmiştir [6].

PEMYH teknolojisi elektrolit olarak katı faz, proton iletken polimer membran kullanımı ile diğer yakıt hücresi teknolojilerinden kendini ayırır. Hücre montaj, işçilik, gibi önemli noktalarda diğer yakıt hücrelerinden daha az karışıktır. Bu sistemde elektrolit olarak korozif asitler veya bazlar ile çalışma zorunluluğu ortadan kalkmıştır. PEMYH tipik olarak düşük sıcaklıklarda çalışır; böylelikle yüksek sıcaklık yakıt hücrelerine göre potansiyel olarak hızlı devreye almaya olanak sağlanmış olur. Bu özelliklerinden dolayı yakıt hücresi türleri içerisinde ulaşım uygulamalarında kullanım için aday yakıt hücresi olarak ön plana çıkmıştır.

PEMYH'nin bir çeşit uygulaması herhangi bir yakıt işleme prosesine ihtiyaç duymadan doğrudan metanolün kullanımına da izin verir; bu sisteme doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) denir. DMYH; kameralar, diz üstü bilgisayarlar ve diğer taşınabilir elektronik uygulamalar için önemli bir teknoloji olarak görülür.

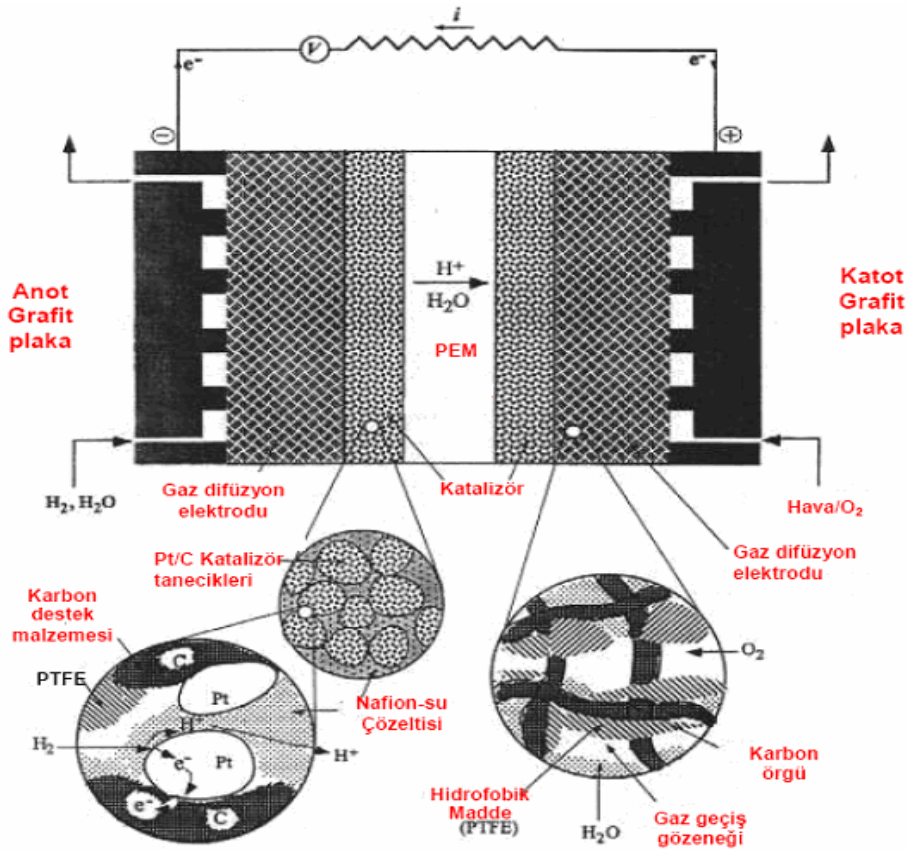
4.1. Hücre Bileşenleri

PEMYH sistemi tipik olarak aşağıdaki hücre bileşenlerine sahiptir.

- İyon değiştirici membran,
- Elektriksel iletken gözenekli destek tabaka (gaz difüzyon tabakası veya akım toplayıcıları olarak da adlandırılır),
- Destek tabaka ile membran arasındaki arayüzeyde bir elektro-katalizör (elektrotlar)

- Yakıt ve oksitleyiciyi akış kanalları aracılığıyla reaktif bölgelere taşıyan ve hücrelerin elektriksel bağlantılarını sağlayan hücre bağlantıları ve akım plakaları [5].

Örnek bir PEM yakıt hücresinin şeması Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. PEM yakıt hücresinin şematik gösterimi [8]

Şekil 4.1’de gaz difüzyon tabakası / anot, katalizör / elektrolit / katot, katalizör / gaz difüzyon tabakasından oluşan membran-elektrot birimi (MEB) görülmektedir.

PEMYH yığınları genellikle düzlemsel iki kutuplu tiptir. MEB sistemin elektrokimyasal kalbidir. MEB iki adet grafit, iki kutuplu plaka arasında bulunmaktadır. Bu plakalar girdi gazları elektroda dağıtacak bir yapıya ve üretilen akımı bitişik hücreye geçirmeye yetecek kadar elektrik iletkenliğine sahiptir.

PEMYH'nin elektroliti proton iletken polimer membrandır. Bu membran elektronların geçişine izin vermez; fakat mükemmel hidrojen iyonu iletimi sağlar. Katı faz polimer membran hücrede iki reaktif gazı (H_2 ve O_2 gazları) ayırıcı bir film olarak da görev yapar. Polimer membran iki gözenekli destek tabakası (gaz difüzyon tabakası) yaprağının arasına sıkıştırılır. Bu destek tabakasının fonksiyonları aşağıda sıralandığı şekildedir.

1. Gaz difüzleyicisi olarak rol oynar.
2. Mekanik destek sağlar.
3. Elektronlar için elektriksel bir yol sağlar.
4. Üretilen suyun elektrotlardan uzaklaştırılması için kanal görevi görür.

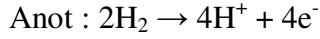
Destek tabakası tipik olarak karbon temellidir. Preslenmiş karbon fiber şeklinde, kumaş veya keçeeye benzer bir formda olmalıdır. Tabaka politetrafloroetilen gibi hidrofobik bir madde ile birleşir. Politetrafloroetilenin (PTFE) buradaki fonksiyonu suyun, destek tabakasının gözenek hacmi içerisinde birikmesini önleyerek gazların serbest olarak katalizör bölgeleri ile temas halinde olmasını sağlamaktır. Bununla birlikte PTFE destek maddesinin içindeki bölümlerde ıslanmayan bir yüzey oluşturarak katot üzerinde oluşan suyun uzaklaştırılmasını kolaylaştırır.

Destek tabakası ve membran arasında katalizör tabakası yer alır. Bu katalizör tabakası ve katalizör tabakasının bağlı olduğu tabaka elektrodu oluşturur. Katalizör ve bağlı olduğu tabakadan oluşan yapı hem membrana hem de destek tabakasına uygulanabilir. Katalizör partikülleri ve membran arasındaki yakınlık derecesi optimum proton taşınımı için kritik bir noktadır. Katalizörün bağlı bulunduğu tabaka, birincil olarak kendi yapısının içinde katalizör partiküllerini sabitler. İkincil olarak ise elektrodun şeklini (mimari yapısını) ortaya koyar. Bu şekil performans üzerinde direkt etkilidir.

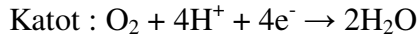
PEM yakıt hücresinde işletim sıcaklığı $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarındadır. Bu sıcaklık, gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar için düşük olduğundan elektrotlar ince katalizör tabakaları ile desteklenmektedirler. Anot ve katotun her ikisi için de katalizör platin

temellidir. Anotta hidrojenin yükseltgenmesini artırmak için hem saf platin metal katalizör, hem de karbon veya grafit ile desteklenmiş platin kullanılabilir. CO₂, CO ve N₂ gibi safsızlıklar içeren yakıtlar için ise uygun katalizör rutenyum içeren platin alaşımlarıdır. Katotta oksijen indirgenmesi için ise hem platin metali hem de desteklenmiş katalizörler kullanılabilir.

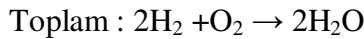
PEM yakıt hücresinde gaz yakıt anottan sürekli olarak beslenirken oksitleyici gaz da katottan sürekli olarak beslenmektedir. Anotta hidrojen gazı katalitik olarak aşağıdaki reaksiyona göre proton ve elektronlarına ayrılır.



Hidrojen iyonları polimer elektrolitten katoda doğru yol alır. Burada oksijen ile katalitik olarak aşağıdaki reaksiyona göre bir araya gelerek su oluştururlar.



Toplam hücre reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Hidrojen iyonları elektrolitten katoda geçerken, elektronlar da dış akım yaratarak güç oluşumunu sağlamaktadırlar.

Membranın optimize edilmiş proton ve su iletim özellikleri ve uygun su yönetimi etkin yakıt hücresi işletimi için çok önemli noktalardır. Membranın dehidrasyonu proton iletkenliği düşürür ve suyun fazlası elektrotlarda taşmaya sebep olur. Bütün bu şartlar düşük hücre performansına sebep olur.

4.2. Performans

PEMYH'nin performansı üzerinde, çalışma sıcaklığı, basınç ve gazların nemliliği gibi birçok parametrenin etkili olduğu bilinmektedir. Yakıt hücresi verimini, beslenen gazlar, basınç, hücre sıcaklığı değişkenlerinin yanısıra, yakıt hücresi aktif yüzey alanı ve membran kalınlığı da etkilemektedir.

İşletim koşullarındaki (basınç, sıcaklık, reaksiyona giren gazlar vb.) değişimler nedeniyle çok geniş aralıkta performans değerleri elde edilebilmektedir. ABD Gemini uzay programındaki PEMYH'nin performansı 0,78 V'da (32 hücre modülünde ve tipik işletim değerleri 50 °C ve 2 atm olmak üzere) 37 mA/cm² idi. Günümüz teknolojisi bundan çok ileridir. Los Alamos National Laboratory'de elde edilen performans 3,0 A/cm²'de 0,5 V ($T_{\text{hücre}}/T_{\text{nemlendirici}} = 80/105$ °C, anot/katot basıncı = 3/5 atm)'tur ve 80 °C'de Dow membranı kullanılarak, 0,13 mg Pt/cm² elektrot yüklemesi ile elde edilmiştir [6].

İşletim sıcaklığının PEMYH'nin performansı üzerinde belirgin etkileri vardır. Sıcaklıktaki artışın etkisi aslında elektrolitin ohmik direncinin düşürülmesinden kaynaklanan hücrenin iç direncinin düşürülmesi olarak ortaya çıkar. Ayrıca, daha yüksek sıcaklıklarda kütle transferi sınırlamaları da azalmaktadır. Toplam sonuç ise hücre performansının artmasıdır. Araştırmacılar tarafından yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler sıcaklıktaki her 1 °C'lik artışla voltajda 1,1-2,5 mV arasında kazanç sağlandığını göstermektedir [9]. Daha yüksek sıcaklıklarda işletim CO'in kimyasal sorbsiyonunu azaltmaktadır, çünkü bu reaksiyon ekzotermiktir. Ancak sıcaklık artışıyla hücre performansını artırmak da iyon değişim membranındaki suyun yüksek buhar basıncı tarafından sınırlanmıştır. Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlar. Başka bir deyişle, membran üzerindeki aktif siteler sadece hidrojenden elektronun koparılmasından, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun anottan katoda ilerlemesinden sorumludur [10]. Membranın kuruma eğilimi doğal olarak iyonik iletkenliğin düşmesine de neden olmaktadır.

İşletim basıncı da hücre performansını etkilemektedir. O₂ basıncının 3'den 10 atm'e çıkması, 215 mA/cm²'de hücre voltajında 42 mV'luk artış oluşturmaktadır. Bir başka veri basıncın etkisinin daha fazla olabildiğini göstermektedir. 50 °C sıcaklıkta ve 500 mA/cm²'li PEMYH'inde basınç 1 atm'den 5 atm'e artırıldığında 83 mV voltaj kazancı gözlenmiştir [11].

Yakıt pil sistemlerindeki bir diğer performans parametresi de, performansın zamanla azalmasıdır. Ancak, bu azalmanın nedeni tam olarak anlaşılamamıştır. Voltaj düşmesinin kaynakları kinetik, direnç, kütle transferindeki kayıplar, veya dönüştürülmüş yakıt toleransının azalmasıdır [12].

Günümüzde PEMYH teknolojisindeki ARGE çalışmaları ulaşım uygulamaları için yakıt pili geliştirmeye odaklanmıştır ki bu da düşük maliyetli hücre bileşenlerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. PEMYH'leri düşük işletim sıcaklığına sahip olduğundan, buharla dönüştürülmüş metanoldeki CO ile anot katalizörünün zehirlenmesi önemli bir sorundur. Yüksek akım yoğunluklarında yakıttaki CO'in varlığı hücre voltajında kararsızlığa ve geniş bir aralıkta salınımına neden olduğundan, yüksek akım yoğunluklarında CO'in zehirlenme etkisi artmaktadır.

4.3. Geliştirme Çalışmaları

Günümüzdeki PEMYH araştırma çalışmaları hücre performansını artırıp maliyeti düşürmek üzerine yoğunlaşmıştır. Temel geliştirme alanları;

- Hücre membranlarının geliştirilmesi
- Yakıt akımındaki CO'in giderilmesi
- Elektrot tasarımının iyileştirilmesi

şeklinde gruplandırılabilir. Bunun yanında sistem gereklerini sağlamak üzere sistemin bütününe basitleştirilmesi için de çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar membranın ortam basıncında sıfır-nemli işletim ve yakıtın doğrudan kullanımını da içermektedir.

4.4. PEMYH'nin Avantajları ve Dezavantajları

PEMYH'nin başlıca avantajları şöyle özetlenebilir;

- Hücrenin içinde korozyona neden olacak serbest bir sıvı yoktur, malzeme korozyon sorunu minimumdur,
- Hücreyi üretmek basittir,
- Büyük basınç farklılıklarına karşı dayanıklıdır,
- Düşük sıcaklıkta diğer yakıt pillerinden yüksek güç yoğunluğuna sahiptir,
- Uzun ömürlüdür.

PEMYH'nin dezavantajları;

- Florlu polimer elektrolitler genellikle pahalıdır ve hücre maliyeti yüksektir,
- Membranda su yönetimi verimli işletim için kritik bir noktadır,
- CO toleransı zayıftır,
- Uzun süreli, yüksek performanslı ve katalizör miktarı az olan elektrotların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır,
- Yakıt dönüştürücü ile ısıl entegrasyonunda zorluklar bulunmaktadır.

4.5. PEMYH'nin Kullanım Alanları

PEMYH, işletimlerinin kolay olması, yüksek enerji yoğunlukları, verimlerinin içten yanmalı motorlara göre çok yüksek olması ve zararlı emisyonlarının olmaması nedeniyle en fazla umut vaat eden güç kaynağı adayıdır. PEMYH özellikle cep telefonu, otomotiv, bilgisayar gibi küçük ölçekli ve taşınabilir uygulamalar için fosil yakıt kullanılan güç kaynaklarının yerine gösterilen en kuvvetli adaydır.

5. PROTON İLETKEN MEMBRANLAR

Membranlar PEMYH'lerinde elektrolit olarak kullanılmalarının yanı sıra; ayırma işlemleri ve sıvı saflaştırma gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılabilirler. Bununla birlikte polimer elektrolit olarak kullanılan membranlar ile ayırma proseslerinde kullanılan membranlar arasında büyük farklılıklar vardır. Ayırma proseslerinde ortamdaki gazlar membran üzerinden geçirilirken; yakıt hücrelerinde kullanılan membranlarda gazların geçişi istenmez. Yakıt hücresinde kullanılan membranların gazları iyonlarına ayırıp o şekilde iletmesi istenir. Böylece elektrik enerjisi elde edilir [10].

Organik-bazlı katyon değişim membranlarının yani proton iletken membranların yakıt hücrelerinde kullanımı ilk olarak 1959 yılında William T. Grubb tarafından tasarlanmıştır [13]. Bu tasarı bugünün sistemlerinde kullanılan perflorosülfonik asit polimerlerin geliştirilmesine yol açmıştır.

PEMYH'leri iyon değiştiren polimerleri elektrolit olarak kullanır. Bu polimerler elektronik olarak yalıtıcıdır fakat mükemmel hidrojen iyonu iletkenleridir. PEMYH'lerinde test edilen ilk membranlar çapraz bağlanmış polistiren-divinil benzen sülfonik asitler ve sülfonlanmış fenolformaldehit gibi hidrokarbon tipi polimerler içerirlerdi. Hidrokarbon tipi polimerler kısmi olarak fonksiyonel grupların bağlandığı α -H bölgelerinde C-H bağlarının ayrılmasından dolayı kararsızdır. Tarihsel olarak gelişime bakıldığında Polistiren sülfonat iyon değişim membranları, florlu polistirenlerle yer değiştirdiği zaman (örneğin politriflorostiren sülfonik asit) PEMYH'lerinin ömrü üç, dört kat artmıştı.

En önemli gelişme 1960'ların başlarında perflorosülfonik asit polimer olan Nafyon'un elektrolit olarak tanımlanması oldu. Günümüzde halen kullanılan bu malzeme, sülfonik asit gruplarının kimyasal olarak bağlandığı (teflonun da çatısı florokarbon polimer çatısıdır) florokarbon polimer çatısı içerir. Nafyon hidrokarbon grupları yerine florokarbon grupları içerdiği için yüksek asitliğe sahiptir (flor atomu elektrofiliktir) ve C-H bağları ile kıyaslandığı zaman C-F bağlarının elektrokimyasal

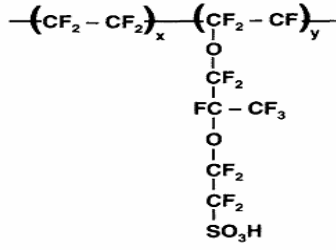
çevre içinde daha kararlı yapıya sahip olması nedeniyle polistiren sülfonik asit membranlara göre daha avantajlıdır. Asit molekülleri polimere sabitlenir ve polimerde sıyrılamaz, fakat bu asit gruplarının üzerindeki protonlar elektrolite doğru göç etmekte serbesttirler. Elektrolit tipik olarak 50-175 µm kalınlığında çok ince membran formunda kullanılır ve genellikle kolay bir şekilde elde edilebilmelidir. Bu malzeme 1 molar (M) sülfürik asitin iletkenliğine yakın iletkenlikte seyreltik asiditededir. İletkenlik bakış açısından tipik sulu asitler gibi davranır bu yüzden kullanımı suyun kaynama noktasının altındaki sıcaklıklar ile sınırlanır.

Bununla birlikte bu teknolojideki gelişme sistemin çalışması sırasında membranın kurumasına bağlı olarak yavaş meydana gelmiştir. Karşılaşılan en önemli problem membran çalışma koşulları altında nemli tutmaktır. Bu problem ayrı bir çember içerisinde reaktant gazlarını nemlendirme ve anot ve katotta farklı basınç ile çalışarak çözülmüştür.

5.1. Membranlarda Aranılan Özellikler ve Kimyasal Yapı

Bir yakıt hücresi membranı oldukça yüksek proton iletkenliği sergilemeli, yakıt ve reaktif gazların karışmasına karşı uygun bir bariyer sağlamalı ve kimyasal ve mekanik olarak yakıt hücresi ortamında kararlı olmalıdır [14]. Membran, sistemdeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşullarında uzun süreli ve sürekli çalışmaya elverişli mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinin parasal boyutu göz önünde bulundurulursa membran için seçilen ve yapıyı oluşturan maddeler ucuz ve kolay sağlanabilir olmalıdır.

Tipik olarak PEM yakıt hücrelerinin membranları perflorokarbon-sülfonik asit (PFSA) iyonmerinden yapılırlar. Bu aslında tetrafloroetilen (TFE) ve çeşitli perflorosülfonat monomerlerinin kopolimeridir. En iyi bilinen membran malzemesi Dupont tarafından hazırlanan perfloro-sülfonilflorid etil-propil- vinil eter (PSEPVE) kullanan Nafyon'dur. Şekil 5.1 Nafion gibi perflorosülfonat iyonmerinin kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 5.1. PFSA polimerin yapısı (Nafion)

Benzer malzemeler hem ticari hem de ürün geliştirme olarak Asahi Glass (Flemion), Asahi Chemical (Aciplex), Chlorine Engineers ("C" membrane), and Dow Chemical gibi diğer üretici firmalar tarafından geliştirilmiştir. W.L. Gore ve ortakları mekanik güç ve boyutsal kararlılık sağlayan teflon benzeri bileşime sahip ve proton iletkenlik sağlayan perflorosülfonik asit bileşeninden kompozit bir membran geliştirmişlerdir. Bu membranda SO_3H grubu iyonik bağlıdır ve yan zincirin sonu aslında SO_3^- ile H^+ iyonudur. İyonik yapısından dolayı yan zincirlerin sonları membran yapısının içinde küme oluşturma eğilimindedirler. Teflon benzeri iskelet çatısı, çok yüksek hidrofobik olmasına rağmen; yan zincirin sonundaki sülfonik asit çok yüksek hidrofilitir. Hidrofilik bölgeler sülfonlanmış yan zincirlerin kümelerinin etrafında meydana getirilir. İyi hidratlanmış bölgelerin içindeki H^+ iyonlarının hareketi bu malzemeleri proton iletken yapmaktadır.

5.1.1. Su tutma

Polimer membranın proton iletkenliği membran yapısına ve membranın su bileşenine oldukça bağlıdır. Membran içindeki maksimum su miktarı membran dengedeysen suyun hangi fazda bulunduğu ile alakalıdır. Su buhar fazında iken membranların bu fazdaki su tutma özellikleri yakıt hücresi operasyonları için çok daha önemlidir. Reaktif gazlar nemlendirilerek gönderildiği için membran ile etkileşimde olan su buhar fazındadır.

Buhar ve sıvı fazlarında su tutma miktarları arasında ki fark için mümkün görülen açıklama şudur; buhar fazında tutunma (sorption) suyun polimer içerisinde,

muhtemelen oldukça hidrofobik polimer iskeletinde, yoğunlaşmasını kapsar, ve sonuçta ki su tutma, eğer tutunma ve emme direkt olarak sıvı fazda meydana geliyorsa, sıvı fazda su tutma miktarından düşüktür [14].

Su tutma membranda şişme meydana getirerek boyutlarında değişikliklere neden olur ki bu yakıt hücresi tasarımı ve hazırlanması için çok önemli bir faktördür. Membran boyutundaki aşırı değişim membran üzerine depolanan katalizör tabakasının zarar görmesine de neden olup yakıt ile oksitleyici arasındaki reaksiyonun oluşmasına engel teşkil eder. Boyutsal değişimler hücre tasarımında ve membranın hücre içerisinde kullanımını boyunca hesaba katılmalıdır.

5.1.2. Protonik iletkenlik

Protonik iletkenlik, yakıt hücrelerinde kullanılan polimer membranların en önemli fonksiyonlarının başında gelmektedir. İyon değiştiren membranların iletkenliğini etkileyen birkaç faktör vardır. Bunların en önemlileri; iyon boyutu, iyon tipi ve membranın taşıyıcı kısmıdır. Yakıt hücreleri için gözlenen en iyi membran tipi, gerekli güç miktarına çıkabilmek için, hareketli iyonu hidrojen olan ve taşıyıcısı su olan membran elektrolitlerdir [15].

Bir eşdeğer ağırlığı (EA) 1100 olan iyonomerik proton iletken Nafion membranın yük taşıma yoğunluğu 1 M sulu sülfürik asitin ki ile aynıdır. Tamamen hidratlanmış Nafion membranın protonik iletkenliği oda sıcaklığında yaklaşık $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. PFSA membranların iletkenliği su bileşeninin ve sıcaklığın güçlü bir fonksiyonudur [16].

5.1.3. Su taşınımı

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

PEMYH'lerinde su transferinin önemi; göç eden iyonların, suyu membranın bir ucundan diğerine taşımasından kaynaklanmaktadır. Bu durum suyun az olduğu bölgelerde daha yüksek dirence sebep olmaktadır. İyon değiştiren membranların, yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmasında, membranın dehidrasyon özelliğinin membranın fiziksel boyutları ve elektrolit direnci üzerindeki etkisi çok önemlidir [15].

5.1.4. Kimyasal dayanıklılık

Polimer membranların yakıt hücrelerinde oksitleyicilere karşı dayanıklılıkları çok önemlidir. Bununla birlikte membran, yakıt olarak saf hidrojen kullanmayan sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan CO ve CO₂ gibi maddelerle aktifliğini kaybetmektedir ve yakıt hücresinde kullanılamaz hale gelmektedir [15].

5.1.5. Mekanik özellikler

Proton iletkenliğini sağlayan aktif grupların membran bünyesindeki yüksek konsantrasyonu, membranda mekanik zayıflık yaratmaktadır [17]. Bu sebeple yakıt hücreleri uygulamalarında bir avantaj sağlayan yüksek yoğunluktaki aktif grup bulunduran membranların mekanik olarak güçlendirilmeye ihtiyacı vardır.

Günümüzdeki hücrelerde kullanılan membranlar iyi bir kararlılık ve performans gösterdikleri halde fiyatları pahalıdır ve sadece çok sınırlı aralıktaki kalınlık ve özgül iyonik iletkenliğe sahip membranlar bulunmaktadır. Membranların maliyetinin düşürülmesine ve düşük dirence sahip düşük maliyetli membranların araştırılmasına ihtiyaç vardır. Bu özellikle yüksek akım yoğunluğu gerektiren taşıma uygulamaları için önemlidir. Daha ucuz membranlar düşük maliyetli PEMYH'lerinin kullanım potansiyelini artıracak, daha düşük dirence sahip daha ince membranlar güç yoğunluğunda gelişme sağlayabileceklerdir. Bu nedenle alternatif membranlar üzerine çalışmalar halen devam etmektedir.

6. PVA BAZLI PROTON İLETKEN MEMBRANLAR ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

PEMYH'lerinde kullanılan, polimer bazlı proton iletken membranlar üzerine yapılan geliştirme çalışmaları; maliyet azaltma ve performans artırma çalışmaları üzerine yoğunlaşmıştır.

PVA kolay bulunan, biyolojik olarak bozunabilen sentetik bir polimerdir [2] ve aynı zamanda yapısındaki yüksek yoğunluklu fonksiyonel $-OH$ grupları sayesinde özellikle membran ayırma ve yakıt pilleri uygulamalarında gereken ihtiyaçları karşılayacak önemli bir potansiyele sahiptir. Bu özelliklerine ilave olarak, çok iyi film oluşturma ve biyolojik uyumluluk özellikleriyle farklı sentetik ve doğal polimerlerle kolayca harmanlanabilmesi onu biyomedikal uygulamalar için de aranan bir polimer haline getirmiştir [18].

PVA'nın $-OH$ grupları ile aldehitlerin, asidik koşullar altında asetal veya yan asetal bağlar oluşturmak üzere reaksiyona girdikleri bilinen bir gerçektir [19]. Yakıt hücresi uygulamaları için şişme derecesinin artması; mekanik bütünlüğü azaltması ve membrandan metanol geçişini artırması açısından zararlı olabilir. Bununla birlikte kısmi çapraz bağlama yardımıyla şişme derecesi kontrol edilebilir ve sınırlandırılabilir [20]. Yakıt hücresi membranları için yüksek proton iletkenliği, düşük metanol/su geçirgenliği, iyi mekanik bütünlük ve termal kararlılık ve uygun fiyat gereksinimleri dikkate alınarak yakın geçmişte yapılan araştırmalar en iyi şekilde Smitha ve arkadaşları tarafından [21] sınıflandırılmış ve yeniden incelenmiştir.

Asit-baz karışımları, dehidrasyon etkilerinin güçlüğü olmaksızın düşük sıcaklıklarda yüksek iletkenlik sağlayabilmeleri nedeniyle membranlar için alternatif olarak görülmektedirler. Yakıt hücresi membranı olarak düşünülen asit-baz karışımları bir asit bileşenin proton iletkenliği sağlamak amacıyla alkali bir polimer içerisine katılması ile oluşturulur [21]. PVA membran kendi başına herhangi bir negatif yüklü iyonla sahip değildir. PVA bazlı, katı polimer, proton iletken elektrolit elde etmek

amacıyla birçok araştırma grubu; fosforik asit [22-27], hipofosforöz asit (H_3PO_2) [28-31], heteropoli asitler (HPA) [32-34], organofosforöz asitler [35], dipotasyum fosfat (K_2HPO_4) [36], amonyum dihidrojen fosfat ($NH_4H_2PO_4$) [37, 38] ve sülfosüksinik asit (SSA) [39] gibi asitler veya tuzlarla PVA'nın çeşitli kombinasyonları üzerine çalışmışlardır. Literatürde bunların yanında alternatif olarak PVA membranların proton iletkenliğini geliştirmek için SiO_2 [40], zeolit-kompozit [41, 42], TiO_2 [43] ve asit-fonksiyonelleştirilmiş silika [44]'nın kullanıldığı araştırmalarda mevcuttur.

S. Petty-Weeks ve ark. ve daha sonra Gupta ve ark. tarafından PVA ve H_3PO_4 ile oluşturulan membranlarda yüksek proton iletkenlikleri tespit edilmiştir [22, 27]. Bu membranlarda proton iletkenliğinin asit bileşimine ve işletim sıcaklığına bağlı olduğu rapor edilmiştir [27]. Bununla birlikte araştırmacılar tarafından PVA- H_3PO_4 kompleksinin çok yumuşak ve suya dayanıksız olduğu gözlenmiştir [23]. Bunlara ilaveten asidik bileşen olan H_3PO_4 'ün membrandan kolaylıkla sıyrıldığı ve buna bağlı olarak proton iletkenliğinin hızla düştüğü rapor edilmiştir [23, 29].

Vargas ve ark. baz maddesi olarak PVA'yı, proton iletken malzeme olarak hipofosforöz asiti kullanarak farklı OH/P oranlarında membranlar hazırlamışlardır. Bu membranlar iyi mekanik özellikler sergilemişlerdir. Vargas ve ark. empedans analizleri ile membranların dirençlerini ölçmüşler ve sonuçta asit konsantrasyonu arttıkça bu membranların iletkenliklerinin $10^{-6} Scm^{-1}$ 'den $10^{-1} Scm^{-1}$ 'e kadar arttığını görmüşlerdir. Isıl işleme tabii tutulan membranların iletkenliklerinin sıcaklıkla değişiminin (Voller Tamman Fulcher) VTF eşitliği ile modellenebileceğini göstermişlerdir [28]. PVA- H_3PO_2 membranları üzerine yapılan termal çalışmalar membranların 10-60 $^{\circ}C$ sıcaklık aralığında termal ve mekanik özelliklerini koruduklarını göstermiştir [29]. XRD analizleri ile membranlara oda sıcaklığı üzerinde ısıl işlem uygulandığında H_3PO_2 konsantrasyonundaki artışla membranların kristalinitesinin arttığı rapor edilmiştir [30].

PVA ve fosfotungustik asit (PWA) ile yapılan çalışmalarda PWA oranı arttıkça proton iletkenliğinin arttığı rapor edilmiştir [31, 34]. Li ve ark. PVA ve kütlece % 10-50 aralığında değişen bileşimlerde PWA ile hazırladıkları membranların proton

iletkenlikleri ve metanol geçirgenlikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. En yüksek proton iletkenliğini PWA bileşimi kütlece % 50 iken oda sıcaklığında $6,27 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçmüşlerdir. Metanol geçirgenliğinin ise $1,28 \times 10^{-7}$ - $4,54 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ aralığında olduğunu rapor etmişlerdir [32]. Xu ve ark., PVA, PWA ve silika bazlı proton değişim membranları doğrudan metanol kullanılan yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere üretmişlerdir. Çalışmada silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılmıştır. En yüksek proton iletkenlik % 57 PWA içeriğinde $1,7 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. En düşük metanol geçirgenliği membran % 33 SiO_2 içeriğinde $0,35 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak gözlenmiştir. XRD ve DSC sonuçlarından SiO_2 ve PWA'nın, PVA bazlı polimer elektrolitlerin kristal yapısını bozduğu ve amorf faza çevirdiği, ayrıca SiO_2 'nin, termal kararlılığı arttırdığı görülmüştür. Bu kompleks membranların elektrokimyasal uygulamalarda kullanılacak elektrokimyasal kararlılığa sahip oldukları rapor edilmiştir [33]. Lin ve ark., PVA ve PWA içeren proton iletken hibrit membranlar hazırlamışlardır. PWA katkısının su tutma, IEC, proton iletkenlik ve metanol geçirgenlik üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada % 20 PWA içeriğine kadar su tutma ve metanol geçirgenlik artmıştır. FTIR sonuçları ile PWA ile PVA'nın hidroksil grupları arasındaki etkileşimler gösterilmiştir. Sonuç olarak hibrit membranların metanol geçirgenliklerinin Nafyon 115'ten önemli derecede düşük olduğunu göstermişler ve proton iletkenliğinin 10^{-4} Scm^{-1} seviyesinde olduğu ve PWA içeriğiyle arttığını rapor etmişlerdir. Membranlar PEMYH'de denenmiştir. % 20 PVA, % 80 PWA içeren örnekte akım yoğunluğu $46 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak elde edilmiştir. Akım yoğunluğunun sıcaklıkla arttığı ve 80°C 'de $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 'ye ulaştığı rapor edilmiştir [34].

Pu ve ark. amonyum bihidrojen fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ve PVA'ü harmanlayarak proton iletken membranlar hazırlamışlardır. Kompozit membranların proton iletkenliğinin artan sıcaklık ile arttığı rapor edilmiştir. Bununla birlikte artan fosfat katkı oranı ile başlangıçta proton iletkenliğinde artış daha sonra ise azalış gözlemlenmiştir. En yüksek proton iletkenliğinin PVA/x. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ oranında $x=0,067$ iken gözlemlendiği rapor edilmiştir [37]. Daha sonra yapılan bir çalışmada ise ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ve PVA karışımına imidazol ilave edilerek imidazol katkısının proton iletkenliğine olan etkileri incelenmiştir. İmidazol katkısının doğru oranlarda yapıldığı zaman proton

iletkenliğini geliştireceği rapor edilmiştir. Çalışmada imidazol/ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ oranı 10/1, 1/1 ve 1/10 olan membranlar sentezlenmiştir. Düşük PVA bileşiminde yüksek proton iletkenlik elde etmek için eşmolar oranlarda imidazol/ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ilave edilmesi, yüksek PVA bileşiminde ise yüksek proton iletkenlik elde etmek için imidazol/ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ yüksek molar oranlarda ilave edilmesinin başarılı olduğunu rapor etmişlerdir [38].

Libby ve ark. protonlar için metanole olan seçiciliğinde çok daha seçici membranlar geliştirme amacıyla mordenit zeolit ve PVA dan oluşan membranlar sentezlenmiştir. Sonuç olarak Nafion'dan yirmi kat daha iyi seçiciliğe sahip membranlar sentezlendiği rapor edilmiştir [41].

Bhat ve ark. PVA-polisitiren sülfonik asit (PSSA) içerisine mordenit koymuşlar ve çeşitli sülfonasyon derecelerinde kompozit membranlar hazırlamışlardır. Bu çeşit bir membran metanol ve suyun karşıya geçişini sağlamak için tünel işlevi gören yayılmış bir mordenit fazı ve düzenli bir polimer fazı sağlar. Membranların absorblama davranışları, iyon değişim kapasitesi, elektrokimyasal seçicilik ve mekanik güçlerini test etmişlerdir. Bunların yanında FTIR spektroskopisi ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile de karakterizasyon deneylerini yapmışlardır. % 50 sülfonasyon derecesi ve kütlece % 10 mordenit içeren PVA-PSSA membran elektrolitin DMYH'de kullanılması ile 74 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir. DMYH anoduna 2 M metanol beslemesi ile $7,5 \text{ mA/cm}^2$ metanol geçiş akımı elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Bu değer Nafyon 117'de % 60 PVA-PSSA membranlarından % 46 daha düşüktür [42].

Yang, PVA/ TiO_2 kompozit membranlar hazırlamış ve termal, mekanik ve kimyasal özellikleri geliştirmek için glutaraldehit ile çapraz bağlama yapmıştır. Membranlar alkali DMYH'de denenmiş ve PVA/ TiO_2 kompozit membranlar ortam sıcaklığında ve basıncında iyi elektrokimyasal performans sergilemiştir. Ekonomiklik ve uygulanabilirlik açısından bakıldığında PVA'nın ucuz bir polimerik malzeme olduğunu göz önüne alarak DMYH'ler için uygun olduğu rapor edilmiştir [43].

Protonlar genellikle hidrojen bağı iyonik kanallar ve H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$, gibi kationik karışımlarla su içinde taşınır. Tam nemli durumda sülfonlanmış polimerler sulu çözeltide hareketsiz sülfonik asit gruplarına ve hareketli protonlara ayrışırlar. Bu nedenle sülfonlanmış polimer membranın su içeriği korunmaya çalışılır. Çapraz bağlama, su tutmayı sınırlarken proton iletkenliği etkilemez. Rhim ve ark., yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, sülfonik asit grupları ($-SO_3H$) içeren, farklı miktarlarda (%5-30) sülfosüksinik asit (SSA) kullanarak polivinil alkol bazlı membranlar elde etmişlerdir. Bu çalışmada SSA hem proton iletken madde olarak, hem de çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen membranlar farklı sıcaklıklarda (120, 125, 130 °C) ısıtılma tabii tutulmuştur. Bu membranların iyon değiştirme kapasitelerinin (IEC) 0,5-2,24 mmol/gr, proton iletkenliklerinin 10^{-3} - 10^{-2} Scm⁻¹, su tutmalarının %10-80 ve metanol geçirgenliklerinin 10^{-7} - 10^{-6} cm²/s arasında olduğu bulunmuştur. Farklı çapraz bağlama koşullarında üretilen bu membranların test edilen değerlerinin kullanılan SSA miktarıyla ve çapraz bağlama sıcaklığıyla ilgili olduğu ve metanol geçirgenliklerinin Nafyon 117'den daha düşük olduğu rapor edilmiştir [39]. Kim ve ark. SSA, PVA ve HCl varlığında TEOS kullanmışlar ve sülfonik asit grubu içeren ve sol-gel yöntemiyle hazırlanan PVA/SiO₂ hibrit membran sentezlemişlerdir. SSA oranı ağırlıkça % 5-25 arasında değiştirilerek proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğine bakılmıştır. Elde edilen proton iletkenliği değerleri 10^{-3} - 10^{-2} Scm⁻¹ arasında, metanol geçirgenliği ise 10^{-8} - 10^{-7} cm²/s arasında rapor edilmiştir. Silika partiküllerinin varlığının metanol geçirgenliğini azalttığını gözlemlemekle birlikte, proton iletkenliğinin ve metanol geçirgenliğinin, çapraz bağlar ve hidrofilik $-SO_3H$ gruplarından dolayı SSA içeriğine bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Membranların bu özelliklerinin yakıt hücresinde kullanım için yeterli olduğunu rapor etmişlerdir [40].

Kim ve ark., doğrudan metanol kullanılan yakıt hücrelerinde, PEM yerine kullanılabilirliğini belirlemek üzere çapraz bağlı PVA/PAA (Poli Akriklik asit) /silika hibrit membranları üretmişlerdir. Proton iletkenliğini arttırmak ve metanol geçirgenliğini düşürmek amacıyla kimyasal çapraz bağ ajanı olarak $-SO_3H$ grupları kullanılmıştır. Silika partikülleri asidik koşulda sol-gel metoduyla polimer yapıya katılmıştır. Üretilen bu membranlar farklı PVA/PAA ve SSA konsantrasyonlarında

test edilmiştir. Hazırlanan membranların proton iletkenlikleri 10^{-3} - 10^{-2} Scm⁻¹, metanol geçirgenlikleri 10^{-8} - 10^{-7} cm²/s arasındadır. PAA oranı fazla olan membranlar daha yüksek IEC değerine sahip olmalarına rağmen PVA oranı fazla olanlardan daha düşük su tutma, proton iletkenlik ve metanol geçirgenlik değerleri sergilemişlerdir. Çapraz bağlama miktarı en yüksek olan membran en düşük metanol geçirgenliğini göstermiştir. Silika partikülleri de metanol moleküllerinin geçiş yolunu engelleyerek serbest su miktarını düşürmüş ve metanol bariyeri görevini yapmıştır. Sonuç olarak metanol geçirgenliğinin, proton iletkenliğini düşürmeden azaltılabileceği rapor edilmiştir [45].

Yine literatürde sülfonik asit grubu içeren PVA-poli(sitiren sülfonik asit-*ko*-maleik asit), PVA-poli(sitiren sülfonik asit-*ko*-maleik asit)-silika ve PVA-poli(sitiren sülfonik asit) membranları sentezlenmiş ve iyi iletkenlikler rapor edilmiştir [46-51]. Moon ve arkadaşları, (PVA)/(PSSA-MA) katyon değişim membranlar üretmişlerdir. Maleik asit grubunun PSSA'ya katılması membranın yük yoğunluğunu arttırmıştır. Membranların su tutmaları ticari membrandan 2-4 kat daha yüksek çıkmıştır, fakat iyon değişim kapasiteleri ticari membranla karşılaştırılabilir seviyededir. Bu çalışma sonucunda, yük yoğunluğunun artmasıyla elektriksel direncin düştüğü ve yüksek çapraz bağlama yapılmış membranın iyon taşınımının IEC değerinden bağımsız olduğu rapor edilmiştir [46]. Rhim ve ark., çapraz bağlı PVA membranları polistiren-*ko*-maleik asit (PSSA-MA) kullanarak farklı çapraz bağlama sıcaklıklarında hazırlamışlardır. PSSA-MA değişen miktarlarda (% 5-11) hem çapraz bağ ajanı hem de hidrofilik grup (-SO₃H ve -COOH) sağlayıcısı olarak kullanılmıştır. Proton iletkenliği ve metanol taşınımı; çapraz bağlama, iyon değiştiren grupların artışından daha baskın geldiği için PSSA-MA artışıyla düşmüştür. Çalışmada 25-90 °C sıcaklık aralığında farklı çapraz bağlama koşullarında proton iletkenlik değerleri 10^{-3} - 10^{-2} Scm⁻¹ ve metanol geçirgenlik değerleri 10^{-7} - 10^{-6} cm²/s olarak ölçülmüştür [47]. Kang ve ark., PEM elde etmek amacıyla suda çözünebilir PVA ve poli(stiren sülfonik asit-*ko*-maleik asit) (PVA/PSSA-MA) içeren polimer karışımlarını kullanmışlar ve GA ile çapraz bağlama yapmışlardır. Nafyon'la karşılaştırıldığında bu membranların metanol geçirgenliklerinin daha düşük fakat proton iletkenliklerinin oda sıcaklığında 0,1 Scm⁻¹'den büyük olduğu görülmüştür. Membranların su tutmaları karışım oranı

değiştirilerek ve çapraz bağlama ile kontrol edilmiştir. PVA iyi bir metanol bariyeri olmasına rağmen PSSA-MA değildir. Yüksek asidik polimer olan PSSA-MA oranı arttıkça proton iletkenlik artmış fakat mekanik dayanım düşmüştür. Sonuçlar PVA/PSSA-MA membranlarının DMYH uygulamalarına çok uygun olmadığını göstermiştir. Yinede PEM'lerin geliştirilmesinde suda çözünebilen polimer karışımların kullanılması, zararlı organik çözücü kullanılmadığı için çevreye dost ve daha düşük maliyetli çözüm olacağı savunulmaktadır [48]. Lin ve ark. PEMYH'de kullanmak üzere polivinil alkol ve poli(stiren sülfonik asit-ko maleik anhidrit)'den oluşan membranlar sentezlemişlerdir. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesini, proton iletkenliğini ve su tutma kapasitesini incelemişlerdir. %60 katkılı membran Nafion 115'e göre daha iyi proton iletkenliği ve su tutma kapasitesi göstermiştir. Tekli yakıt hücresi testlerine göre ise membranlardan elde edilen güç yoğunluğu 50°C'de 0,7 mW/cm² civarında bulunmuştur [50].

Hamaya ve ark. PVA, poli-2-akrilamit-2-metil propan sülfonik asit (PAMPS), polietilen glikol (PEG) ve çapraz bağlayıcı ajan olarak GA kullanarak 0,02–0,083 Scm⁻¹ aralığında iletkenliğe sahip membranlar hazırlamışlardır. Ayrıca nafyona göre çok daha az metanol geçirgenliğine sahip membranlar elde etmişlerdir [52].

Shao ve ark., ticari perflorosülfonik asit membranın (Nafyon, Dupont) DMYH uygulamasında, metanol geçirgenliğini düşürmek amacıyla PVA/Nafyon karışımı membranlar hazırlamışlardır. Bu membranların özellikleri sülfonasyon ve çapraz bağlama ile iyileştirilmiştir. PVA/Nafyon oranı ve membran kalınlığı değiştirilerek, membranların DMYH'de aktiviteleri araştırılmıştır. Modifiye edilmiş kompozit polimer membranların hücre polarizasyon testleri, DMYH'de hücre performansını arttırdığını göstermiştir [53]. Deluca ve ark. Nafyon ve PVA kullanarak membranlar hazırlamışlar ve farklı kompozisyonlarda ve sıcaklıklardaki taşınım özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında hazırladıkları % 5 PVA içeren membranların proton iletkenliklerinin Nafion ile benzer olduğunu bunun yanında metanol geçirgenliğinin 3 kat azaldığını göstermişlerdir [54]. Deluca ve ark. ticari Nafyon ile polivinil alkol'den oluşturulan membranların DMYH'inde performans ölçümlerini de

gerçekleştirmişlerdir. % 5 PVA içeren membrandan en yüksek güç yoğunluğunu elde etmişlerdir ki bu değer Nafion 117 membranın yaklaşık % 33 daha fazlasıdır [55].

Helen ve ark. PVA, zirkonyum fosfat ve siliko tungustik asitin sezyum tuzu ile hibrit membranlar hazırlamışlardır. Bu membranların termal kararlılık, yüzey morfolojisi, X-ray difraksiyon (XRD), termal gravimetrik analiz (TGA), tarama elektron mikroskopisi (SEM), su tutma ve iyon değişim kapasitesi deneyleri yapılmıştır. Bu membranlar Nafion'a göre daha az metanol geçirgenliği sergilemişlerdir. % 50 bağıl nemli ortamda membranların 10^{-3} - 10^{-2} Scm⁻¹ aralığında proton iletkenliği sergilediği rapor edilmiştir. Helen ve ark. bu membranları MEB haline getirip yakıt hücresinde denemişlerdir ve nafyon ile kıyaslanabilecek güç yoğunluğu elde ettiklerini rapor etmişlerdir [56].

Jin ve ark. PVA temelli, fosfosilikat içeren membranlar üretmişlerdir. Bu membranların proton iletkenliklerinin %100 bağıl nemli ortamlarda en yüksek seviyede olduğunu ve 0,02 S/cm ye ulaştığını rapor etmişlerdir. Hazırladıkları membranlar ile DMYH testleri yapmışlar ve Nafyon'a oranla düşük güç yoğunluğu elde etmelerine rağmen Nafyon'dan 5-20 kez daha düşük metanol geçirgenliğine sahip membranlar ürettiklerini belirtmişlerdir [57].

Binsu ve ark. N-metilen fosfonik çitosan ve polivinil alkol'den oluşan kompozit membran üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu membranlar, SEM, termal ve mekanik kararlılık, termogravimetrik analiz, dinamik mekanik analiz ve farklı sıcaklıklarda su tutma kapasiteleri ölçümleri gibi karakterizasyon deneylerine tabi tutulmuştur. İletkenlik değerleri Nafion 117 membranla karşılaştırılabilir derecede olmasına rağmen metanol geçirgenliği daha düşük çıkmıştır [58].

Wu ve ark. polivinil alkol ve p-sülfonat fenolik reçineden oluşan proton iletken membranı sentezlemişlerdir. Belirli sıcaklıklarda elde ettikleri proton iletkenliği değerleri 10^{-2} S/cm civarındadır. İletkenlik ve geçirgenlik oranı yaklaşık 0,97 olarak bulunmuş ve bu değer Nafion membrana göre daha düşük çıkmıştır [59].

Son ve ark. polivinil alkol ve polirotaksan içeren membran sentezlemişlerdir. Polirotaksan'ın boyutlarını polietilen glikol ile kontrol edip proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğini ölçmüşlerdir. Sülfonasyonla oluşan iyonik kanallar proton iletkenliğini arttırmış ve yakıt hücresine uygulanabilir hale getirmiştir [60].

Ruckenstein ve ark., GA ile HCl varlığında kimyasal çapraz bağlı PVA filmler hazırlanmıştır. Filmlerin su tutma kapasitelerinin, çapraz bağlama yoğunluğuna, GA ve HCl konsantrasyonlarına bağlı olduğu gösterilmiştir. PVA daki hidroksil gruplarının çapraz bağlama ile modifikasyonu nedeniyle kristalinite düşmüştür. Nemli PVA, kuru PVA'dan daha düşük camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir, bu da suyun PVA üzerinde plastikleştirici etkisi olduğunun göstergesidir [61].

Gohil ve ark., PVA' yı maleik asit kullanarak çapraz bağlamışlardır. Sertleştirici (maleik asit) dozu ve sertleştirme sıcaklığı değiştirilerek testler yapılmıştır. Bu testler sonucunda PVA'nın maleik asitle çapraz bağlamasında optimum şartlar %30-40 maleik asit konsantrasyonu, 140 °C'de 90 dk. çapraz bağlama süresi olarak bulunmuştur. Maleik asitle çapraz bağlı PVA'nın sıcak suda çözünmediği fakat sadece ısı işlem görmüş PVA'nın çözündüğü rapor edilmiştir [62].

Yin ve ark., nişasta ve PVA'yı borik asit ile çapraz bağlanmışlardır. Önceki çalışmalarda çapraz bağ ajanı olarak genellikle formaldehit kullanılmıştır. Formaldehit iyi bir çapraz bağlayıcı olmasına rağmen çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bazı testlerin sonucunda bu çalışma için borik asit çapraz bağlayıcı olarak seçilmiştir ve çevre kirliliğine yol açmadığı gibi bitkilerin büyüme aşamasında faydalı olduğu bilinmektedir. Yapılan çalışma sonucunda borik asidin iyi bir çapraz bağlayıcı olduğu, elde edilen filmlerin iyi taşıyıcı oldukları, mekanik dirençlerinin iyi olduğu ve suya dirençli oldukları rapor edilmiştir [63].

Li ve ark., şişmiş PVA filmlerinin performansını arttırmanın yollarını (çekme ve yüzeysel çapraz bağlama) araştırmışlardır. PVA'daki su içeriği % 35'ten fazla olduğunda çekme oranı artmıştır. PVA'nın su içeriği arttırıldığında serbest su içeriği ve çekme oranı artmış, fakat filmin mekanik dayanımı azalmıştır. 100 °C'de ısı

işleme tabii tutulunca filmin su içeriği azalmış mekanik özellikler iyileşmiştir. Bu çalışmanın sonunda yüzeysel çapraz bağlamanın PVA'daki hidrojen bağları kırdığı ve film içinde daha çok su kaldığı, böylece mekanik özelliklerin geliştiği rapor edilmiştir [64].

PVA membranlar suda çözünür olmaları nedeniyle şişme gösterirler. Praptowidodo, fazla şişmeyi engellemek için PVA membranları GA ile çapraz bağlamıştır. Çapraz bağ derecesinin değişmesi şişmeyi etkilemiştir. Yüklü protonların varlığı şişmeyi % 26,5'ten % 14'e düşürmüştür. Çapraz bağlama reaksiyonunun polimer yapısını daha katı ve daha az hidrofolik yaptığı görülmüştür. Böylece membranın seçiciliği artmıştır. Anyonik grupların katyonik gruplardan daha seçici olduğu rapor edilmiştir [65].

Higa ve ark., sıcaklığa duyarlı membranlar hazırlamışlardır. Membranlar farklı koşullarda çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlama koşullarında hazırlanan membranlarda sıcaklığın su içeriğine etkisi ve sıcaklığın yük yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. Farklı koşullarda çapraz bağlama yapılan membranlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar çapraz bağlayıcı kullanarak çapraz bağlamanın yüksek sıcaklıklarda duyarlı membran hazırlamak için en iyi yöntem olduğunu göstermiştir. Çünkü bu yöntem membrana heterojen bir yapı kazandırmaktadır [66].

Selvasekarapandian ve ark., PVA, amonyum asetat ve su içeren katı polimer proton iletkenler hazırlamışlardır. Elektrolitlerin XRD spektrumları amonyum asetat konsantrasyonu arttıkça PVA'nın amorf yapısının arttığını göstermiştir. Sıcaklık ile elektriksel iletkenliğin değişimi, camsı geçiş sıcaklığının üstünde ve altında iki aktivasyon bölgesi göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri iletkenliğin öncelikle iyonlara bağlı olduğunu göstermiştir [67].

Tripathy ve ark. bis(4- γ -aminopropildietoksisililfenil)sülfon (APDSPS) adında yeni bir monomer yapısı sentezlemişlerdir. Bu monomer ile yakıt hücresi uygulamaları için uygun bir alternatif olarak asit katalizörlü sol-jel metodunu kullanarak fonksiyonel fosfonik asitli, çapraz bağlı (PVA)-APDSPS kompozit membranlarını

sentezlemişlerdir. Fosfonik asit fonksiyonel grupları protonik yük taşıyıcılarının yüksek hareketliliği sebebi ile yüksek proton iletkenliği sergiler. Çalışmada çapraz bağlama işlemi GA ile yapılmıştır. Membranlar ile yapılan karakterizasyon deneyleri sonucu bu membranların yakıt hücresi uygulamaları için uygun olduğunu ve sıcaklıkla özelliklerinin daha da iyileştiğini rapor etmişlerdir [68].

Shen ve ark. klorosülfonik asitin yoğunlaşma reaksiyonu ile elde edilen protojenik sülfonik asit grupları ve PVA ile membran sentezlemişlerdir. Membranın mekanik ve termal karalılığını geliştirmek için çapraz bağlayıcı ajan olarak glutar aldehit kullanmışlardır. Hazırlanan membranların karakterizasyon deneyleri sonucunda iyi termal ve kimyasal karalılık gösterdikleri, Nafyona göre daha düşük iyon değişim kapasitesi sergiledikleri fakat bu özelliğin sülfonasyon derecesi artırılarak geliştirilebileceği rapor edilmiştir [69].

Yang ve ark. kütlece % 2 ile % 20 aralığında montmorillonit (MMT) seramik dolgu ihtiva eden kompozit polimer elektrolit membran hazırlamışlardır. PVA/MMT kompozit membranların karakteristik özelliklerini termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), dinamik mekanik analiz (DMA), tarama elektron mikroskopisi (SEM), ve Raman-spektroskopisi, ve AC empedans analiz metotları ile incelemişlerdir. PVA/MMT kompozit membranlar iyi termal ve mekanik özellikler ve yüksek iyonik iletkenlik göstermişlerdir. En yüksek iyonik iletkenlik PVA/%10 MMT kompozit polimer membranda 30 °C sıcaklıkta 0,0368 S/cm olarak elde edilmiştir. Metanol geçirgenliği değeri $3-4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bulunmuştur; bu değer Nafyon 117'nin $5,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ olan metanol geçirgenliği değerinden daha düşüktür. Çalışmada PVA matriksinin içerisine MMT dolgusunun ilave edilmesi kompozit membranların elektrokimyasal özelliklerini belirgin bir şekilde geliştirdiği gözlenmiştir. Membranı DMYH'de denemişler ve en yüksek güç yoğunluğunu ortam basıncı ve sıcaklığında $6,77 \text{ mW}/\text{cm}^2$ olarak gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak PVA/MMT kompozit polimer membranın DMYH için uygun bir aday olduğunu rapor etmişlerdir [70].

Balbaşı ve Gözütok tarafından sülfosüksinik asit (SSA) oranı ve proton iletkenliği üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, koloidal silika (Ludox) oranı değiştirerek PVA bazlı membranlar hazırlanmıştır. Membranların FTIR, TGA, Gerilme Kuvveti analizleri, proton iletkenliği için empedans analizleri yapılmış su tutma, iyon değiştirme kapasitesi özellikleri ölçülmüştür. FT-IR spektrumları ile PVA ile SSA arasında çapraz bağlamanın gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Araştırmacılar tarafından membranların iyon değiştirme kapasiteleri (IEC) üzerinde SSA ve Ludoks katkısının etkili olduğu görülmüş, IEC değerleri 4,3-6,2 mmol/g arasında bulunmuştur. Membranların su çekme yüzdesi % 10-80 arasında bulunmuş, SSA ve Ludoks miktarı arttıkça su tutma miktarının düşme eğiliminde olduğu görülmüştür. Elde edilen membranların IEC değerlerinin Nafyon 117'den (0,91 mmol/g) büyük olduğu ve şişme göstermeden % 80 su tutma kapasitesine ulaşabildiğini rapor etmişlerdir. Membranların proton iletkenlikleri SSA ve Ludoks miktarıyla artış göstermiş ve 10^{-6} - 10^{-3} Scm⁻¹ aralığında bulunmuştur. SSA bileşimi % 15'in üzerine çıktığı zaman membranın mekanik kararlılığının azaldığını ve daha kırılğan hal aldığını rapor etmişlerdir [71].

Literatürdeki çalışmalarda proton iletken membranların Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC), Atomik Güç Mikroskopu (AFM) ölçümleri, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ölçümleri, Taşınımlı Elektron Mikroskopu (TEM) ölçümleri, Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS), Nükleer Manyetik Rezonans (¹H NMR), X Işını Kırınımı (XRD) gibi enstrümental analiz yöntemleri ile karakteristik özelliklerinin incelendiği görülmüştür.

7. DENEYSEL YÖNTEM

Yapılan deneysel çalışmalar membran hazırlanması, hazırlanan bu membranların bazı karakteristik özelliklerinin incelenmesi ve membranın yakıt hücresi sisteminde kullanılması amacıyla membran üzerinde yapılan ön hazırlık işlemlerini kapsamaktadır.

7.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda aşağıdaki malzemeler kullanılmıştır.

- Polivinil alkol (PVA, Yüksek molekül ağırlıklı (ortalama $M_a=145\ 000$), % 99+ hidroliz edilmiş) (Aldrich)
- Hipofosforöz asit (H_3PO_2 , kütlece % 50 sulu çözeltisi) (Aldrich)
- Aseton (% 99,5 saflıkta) (Fluka)
- Sülfürik asit (H_2SO_4 , % 95-97 saflıkta) (Fluka)
- Glutar dialdehit (GA, kütlece % 50 sulu çözeltisi) (Merck)
- Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$, % 99-100 saflıkta) (Surechem Products LTD)
- Hidroklorik asit (HCl, kütlece % 37 sulu çözeltisi) (Riedel-de Haen)
- Sodyum hidroksit (NaOH, pellet halinde) (Riedel-de Haen)
- Hidrojen peroksit (H_2O_2 , kütlece % 30 sulu çözeltisi) (J.T. Baker)
- Ferröz amonyum sülfat ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, % 99 saflıkta) (Fluka)
- Demir III klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, % 99 saflıkta) (Merck)
- Piriol (C_4H_9N , % 98 saflıkta) (Aldrich)
- Platin (Pt, $7,279 \times 10^{-3}$ g (Pt)/ml sulu çözeltisi)
- Sodyum bor hidrür ($NaBH_4$, % 90 saflıkta)

Bütün deneylerde çözeltileri hazırlamak için deiyonize su kullanılmıştır. Karşılaştırma deneylerinde Aldrich'ten tedarik edilen ticari membran Nafyon 117 kullanılmıştır.

7.2. Membran Hazırlanması

7.2.1. Materyal

Membran hazırlanması için Aldrich'ten tedarik edilen yüksek molekül ağırlıklı (ortalama $M_a=145\ 000$), % 99+ hidroliz edilmiş PVA ve yine Aldrich'ten tedarik edilen H_3PO_2 , kütlece % 50 sulu çözeltisi kullanılmıştır. H_3PO_2 ile ilgili ayrıntılı bilgiler EK-1'de verilmiştir.

7.2.2. Metot

PVA/ H_3PO_2 membranlarının hazırlanması

Belirli bir hacimde ve farklı molaritelerde (0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 M) H_3PO_2 çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilere belirli bir miktar PVA (çözeltilerdeki H_3PO_2 kütlece PVA'nın sırasıyla % 0, 10, 20, 30, 40'ı olacak şekilde) ilave edildi. Oluşturulan karışımlar manyetik karıştırıcı ısıtıcılarda 90 °C'ye kadar ısıtılıp PVA'nın çözünmesi sağlandı. PVA tamamen çözüldükten sonra ısıtıcı kapatılıp çözeltiler oda sıcaklığına gelene kadar karıştırmaya devam edildi. Oda sıcaklığına gelen çözeltiler bir gün bekletildikten sonra polietilen petri kaplarına dökülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

Kuruyan membranlar Seri-1a ve Seri-1b olarak ikiye ayrıldı. Seri-1b membranları polietilen petri kaplarından çıkarılarak iki cam levha arasında 125 °C, 48 saat ısıtılıp işleme tabi tutulmuş, Seri-1a membranları ise ısıtılıp işleme tabi tutulmamıştır.

Kimyasal çapraz bağlama işlemine tabi tutulmuş PVA/40HPA membranının hazırlanması

Belirli bir hacimde 0,2 M H_3PO_2 çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilere belirli bir miktar PVA (çözeltideki H_3PO_2 kütlece PVA'nın % 40'ı olacak şekilde) ilave edildi. Oluşturulan karışım manyetik karıştırıcı ısıtıcılarda 90 °C'ye kadar ısıtılıp PVA'nın

çözünmesi sağlandı. PVA tamamen çözüldükten sonra ısıtıcı kapatılıp çözelti oda sıcaklığına gelene kadar karıştırmaya devam edildi. Oda sıcaklığına gelen çözelti bir gün bekletildikten sonra polietilen petri kaplarına dökülerek oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Bu membranlar Seri-2a ve Seri-2b olmak üzere ikiye ayrıldı.

Seri-2b membranları polietilen petri kaplarından çıkarılarak 125 °C, 2 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuş, Seri-2a membranları ise ısıtılma işlemine tabi tutulmamıştır.

Belirli bir miktar; kütlece % 48 aseton, % 0,5 H₂SO₄, % 2,5 GA ve % 49 deiyonize su içeren kimyasal çapraz bağlama çözeltisi hazırlandı [19]. Membranlar birkaç parçaya ayrılarak oda sıcaklığında değişik sürelerde (15, 30, 45, 60 dakika) çapraz bağlama çözeltisi içerisinde kimyasal çapraz bağlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Çapraz bağlama çözeltisinden çıkarılan membran bol su ile iyice yıkandıktan sonra üzerindeki fazla asiti uzaklaştırmak için NaHCO₃ çözeltisi (kütlece %1'lik) içerisinde 1 saat bekletildi. Membran NaHCO₃ çözeltisi içerisinde çıkarılıp bol su ile yıkandıktan sonra oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

Membran kalınlıklarının belirlenmesi:

Membran kalınlıkları Sheen marka Ecotest Plus mikrometre ile ölçülmüştür.

Membranın üzerinde en az 10 farklı noktanın kalınlığı ölçüldü. Bu kalınlık değerlerinin ortalaması alınarak membran kalınlıkları belirlendi. Kalınlıkların standart sapmaları hesaplandı.

7.3. Membran Karakterizasyonu

Bu çalışmada hazırlanan membranların moleküler yapılarını incelemek amacıyla Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR), termal dayanımlarını incelemek amacıyla Termal Gravimetrik Analiz (TGA), mekanik dayanımlarını incelemek amacıyla Dinamik Mekanik Analiz (DMA), proton iletkenlik özelliklerini incelemek amacıyla Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) enstrümental analiz

yöntemleri ile karakteristik özellikleri incelenmiştir. Bu karakterizasyon deneylerinin yanında membranların su tutma kapasiteleri, şişme dereceleri, iyon değiştirme kapasiteleri deneysel olarak ölçülmüş ve kimyasal dayanımlarını belirlemek amacıyla seçilen membranlar Fenton testine tabi tutulmuşlardır.

7.3.1. FTIR spektroskopisi analizleri

Hazırlanan membranların FTIR spektrumları Jasco FT/IR 480 Plus cihazı ile elde edilmiştir. Jasco FT/IR 480 Plus cihazı EK-2’de verilmiştir.

Ölçümler $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ (orta bölge) dalga sayısı aralığında gerçekleştirildi.

FT/IR ölçümleri yapılırken ışın absorpsiyonunu en aza indirerek piklerin daha belirgin çıkmasını sağlamak amacı ile çok ince membralar oluşturulmuştur. Bu membranlar mukavva bir çerçeve arasına takılarak cihaza yerleştirilmiş ve ölçümler gerçekleştirilmiştir.

7.3.2. Su tutma kapasitesi ve şişme deneyleri

Membranlardan $3 \times 3 \text{ cm}$ boyutlarında kare parçalar kesildi. Bu parçaların kuru haldeki ağırlıkları tartılıp tartım sonuçları kaydedildi. Bu parçalar 50’şer ml oda sıcaklığındaki saf su içerisine daldırıldı ve membranların su içerisinde 24 saat dengeye gelmesi sağlandı. Islak membranlar sudan çıkarılıp üzerindeki fazla su pamuklu bir bez yardımı ile alındı. Nemli membranların kenar uzunlukları ve ağırlıkları ölçüldü ve sonuçlar kaydedildi.

Su tutma kapasitesi Eş. 7.1 ile, şişme ise Eş. 7.2 ile hesaplanmıştır. Örnek hesaplamalar EK-3’te verilmiştir.

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{m_{\text{islak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \dots \dots \dots (7.1)$$

$$\% \text{ Şişme} = \frac{A_{nemli} - A_{kuru}}{A_{kuru}} \times 100 \dots \dots \dots (7.2)$$

Eşitliklerde $m_{ıslak}$; nemli membran ağırlığını (g), m_{kuru} ; kuru membran ağırlığını (g), A_{nemli} ; nemli membran alanını (cm^2), A_{kuru} ; kuru membran alanını (cm^2) ifade etmek için kullanılmıştır.

7.3.3. İyon değiştirme kapasitesi (IEC) deneyleri

Membranlardan parçalar kesilerek kuru haldeki ağırlıkları tartıldı. Bu parçalar oda sıcaklığında, 30 ml 0,1 (faktör = 0,09677) N NaOH içerisinde 24 saat bekletildi. Dengeye geldiği varsayılan membranlar NaOH içerisinde çıkarılıp deiyonize su ile yıkandı. NaOH çözeltisi ve yıkama suları birleştirilerek 0,1 (faktör = 0,09916) N HCl ile titre edildi. Titrasyon işlemi Schott marka ve Alpha TA 50 plus model, 0,01 mL hassasiyetli, bilgisayar kontrollü titrasyon cihazı ile yapıldı. Elde edilen titrasyon grafiklerinden pH=7’de harcanan HCl belirlendi. Tam olarak pH=7’deki HCl miktarının belirlenmesi için pH=7’ye en yakın alt ve üst değerleri alarak interpolasyon yapıldı.

Örnek bir hesaplama EK-3’te verilmiştir. EK-2’de cihaza ait bir resim verilmiştir.

İyon değiştirme kapasitesi aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$IEC = \frac{(N_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (N_{HCl} \times V_{HCl})}{m_{membran}} \dots \dots \dots (7.3)$$

Eşitlikte IEC; iyon değişim kapasitesini (meq/g), $m_{membran}$; membranın kuru ağırlığını (g), N_{NaOH} ; NaOH normalitesini (0,1 N), N_{HCl} ; HCl normalitesini (0,1 N), V_{NaOH} ; NaOH hacmini (ml), V_{HCl} ; HCl hacmini (titrasyon sonucu harcanan miktar, ml) ifade etmek için kullanılmıştır.

HCl ve NaOH Faktör Hesabı

Kütlece % 37'lik derişik HCl' den yaklaşık 0,01 N olacak şekilde çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltinin tam normalitesini hesaplamak amacıyla daha önceden 24 saat 100 °C sıcaklığında etüvde bekletilen ve ağırlığı bilenen Na₂CO₃ ile hazırlanan çözelti titre edildi. Titrasyon sonucu elde edilen eğrideki ikinci dönüm noktasında harcanan HCl miktarı okunarak HCl'nin gerçek molaritesi hesaplandı.

Pellet halindeki NaOH ile yaklaşık 0,01 N NaOH çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözelti gerçek normalitesi hesaplanmış olan HCl ile titre edildi ve elde edilen titrasyon grafiğinden dönüm noktasında harcanan HCl miktarı belirlenerek gerçek NaOH normalitesi hesaplandı. 15GA/PVA/40HPA+ISI membranı Nafyon 117 ve Fenton testi sonrasında membranların iyon değiştirme kapasiteleri ölçümünde yeni çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler; NaOH 0,1 (faktör = 0,09558) N, HCl 0,1 (faktör = 0,09616) N'dir.

7.3.4. Empedans analizleri

Empedans analizleri yardımı ile membranların proton iletkenlikleri belirlendi. Empedans analizleri için teflon malzeme ve membranın iki karşıt yüzeyi ile teması sağlayan 304 tip paslanmaz çelik elektrotlardan oluşan, iletkenlik ölçümü hücresi hazırlandı. İki nokta tekniği ile iletkenlik ölçümü yapıldı. Bu hücredeki elektrotlardan birine takılan yay vasıtası ile iyi bir membran-elektrot teması oluşturuldu.

İletkenlik ölçüm hücresi EK-2'de gösterilmiştir.

Empedans ölçümleri 200 Hz-10 MHz frekans aralığında, 10 mV uyarıcı ac (alternatif akım) voltajında Solartron Frekans Tepki Analizörü (Solartron 1260 Frequency Response Analyzer) ve Solartron 1287 EI (Solartron 1287 Electrochemical Instrument) kombinasyonu ile yapılmıştır. Empedans ölçüm veri eğrilerinin gösterimi Scribner firması tarafından hazırlanan Zview™ yazılımı ile elde edilmiştir.

Proton iletkenliği Eş. 7.4 ile hesaplanmış ve örnek bir hesaplama EK-3'te verilmiştir.

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \dots\dots\dots(7.4)$$

Eşitlik 7.4.' te σ ; membranın proton iletkenliğini (Scm^{-1}), L; membran kalınlığını (cm), R; ölçülen membran direncini (ohm), A; elektrot yüzey alanını simgeler (cm^2). Kapasitans etkilerini en aza indirmek amacıyla ile küçük yüzey alanı oluşturacak şekilde 2 mm çaplı 304 tip paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Solartron 1260 Frekans Tepki Analizörü ve Solartron 1287 EI (Electrochemical Instrument) cihazlarının resmi EK-2'de verilmiştir.

Ölçümler 0,01 M H_2SO_4 çözeltisi (proton kaynağı) varlığında gerçekleştirildi. Analizlerden önce membranlar 0,01 M H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat süre ile dengeye getirildi. Membranlar 0,01 M H_2SO_4 çözeltisinden çıkarılarak iletkenlik ölçüm hücresindeki elektrotlar arasına yerleştirildi. Hücre içerisine elektrotları ve membranı içene alacak seviyede 0,01 M H_2SO_4 çözeltisi ilave edildi ve empedans analizleri yapıldı. Membranların yukarıda anlatılan metotla değişik sıcaklıklarda empedans analizleri yapıldı. Teflon malzemedен yapılmış olan iletkenlik ölçüm hücresi içine mikro balık atılmak suretiyle bir karıştırmalı ısıtıcı üzerine yerleştirildi ve hücredeki 0,01 M H_2SO_4 çözeltisi içerisine dijital bir termometre daldırıldı. Sıcaklık dereceli olarak artarken (± 1 °C) belirlenen sıcaklıklarda empedans analizleri yapıldı. Böylelikle membranların proton iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi incelendi. Membran iletkenliklerinin sıcaklık ile değişimi verisinden yararlanarak aktivasyon enerjileri hesaplandı.

7.3.5. TGA-DSC analizleri

Membranların termal dayanımları Setaram TGA+DSC cihazı ile belirlendi. Analizler; azot atmosferinde (20 ml/dk), 35-700 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk sıcaklık artışı ile yapıldı. Membranlardan çok küçük parçalar kesilerek küçük kuartz krozeler içerisine yerleştirildi. Bu krozeler cihaza yerleştirilerek analizlere başlandı.

Setaram TGA+DSC cihazının resmi EK-2’de verilmiştir.

7.3.6. Mekanik dayanım testi

Membranların mekanik özelliklerini incelemek amacıyla AG-I Shimadzu 5kN model çekme cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz bilgisayar bağlantılı olup elde ettiği verileri Trapezium yazılımı ile hazırlanan spesifik metod aracılığıyla değerlendirmektedir. Bu cihaz ile membrana ait; elastiklik modülü, akma gerilmesi, çekme dayanımı, kopma uzaması, kopma büzülmesi, maksimum gerilim, kopma gerilmesi gibi değerler elde edilebilmektedir.

EK-2’de AG-I Shimadzu 5 kN model çekme test cihazı verilmiştir.

Çekme mukavemeti Eş. 7.5 ile hesaplanır. Cihazın kendisi elde ettiği veriler yardımı ile çekme mukavemetini hesaplamaktadır.

$$\text{Çekme mukavemeti (N/m}^2\text{)} = \text{azami yükleme (N)/yüzey alanı (m}^2\text{)} \dots\dots\dots(7.5)$$

Analiz için membranlardan eni ve boyu bilinen (boy 7 cm en ortalama 0,7 cm) parçalar kesildi. Membran kalınlığı, eni, ve boyu cihaza girildi. Membran parçası test cihazının çeneleri arasına yerleştirildi ve çekme testleri gerçekleştirildi.

7.3.7. Kimyasal dayanım testi

Seçilen membranların kimyasal dayanımlarını test etmek amacıyla Fenton testi uygulandı. % 3’lük H₂O₂ çözeltisi içerisinde 4 ppm ferröz amonyum sülfat çözeltisi olan Fenton çözeltisi hazırlandı [72-74]. Bu çözeltiden 50 ml alındı ve 70 °C sıcaklığa getirildi. Membran parçaları kesilerek tartıldı ve çözelti içerisine daldırıldı. 150 dakika sonra membran çözeltiden çıkarılarak ağırlığı tartıldı. İlave olarak membranlara 20 saat süreli Fenton çözeltisi uygulandı. Membranların Fenton testinden sonra ağırlıklarındaki kayıplar Eş. 7.6 ile hesaplandı. Membranlar tartılmadan önce 60 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletildi.

$$\% \text{ Ağırlık Kaybı} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \dots \dots \dots (7.6)$$

Eş. 7.6'da m_1 ; ilk membran ağırlığını (g), m_2 ; Fenton testinden sonra membran ağırlığını (g) ifade etmek için kullanılmıştır.

Membranların Fenton testinden sonra iyon değiştirme kapasiteleri ve proton iletkenlikleri 7.3.3 ve 7.3.4'de anlatıldığı gibi analiz edilmiştir.

7.4. MEB Yapımı Ön Hazırlık İşlemleri

Membran üzerine katalizör olarak görev yapan platin yüklemesi yapılması amacıyla bazı işlemler uygulanmıştır. Bu işlemler membran üzerine iletken bir polimer olan polipirolün kaplanması ve bu iletken yüzey üzerine Pt yüklemesinin yapılmasını içermektedir. Membranın her iki yüzeyine kaplama yapılması amacıyla bir kaplama hücresi hazırlanmıştır. Bu kaplama hücresi eşit iki şeffaf akrilik parçadan oluşmaktadır. Parçaların üzerinde çözelti giriş çıkışını sağlamak amacıyla ikişer tane delik açılmıştır. Bu deliklere kapak hazırlanmıştır. Kaplama hücresi EK-2'de gösterilmiştir.

500 ml 1 M H_2SO_4 çözeltisi hazırlandı. Isıl işlem görmüş, 15 dk. kimyasal çapraz bağlama işlemine tabii tutulan 15GA/PVA/40HPA+ISI membranı $60^\circ C$ sıcaklığındaki 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 20 dk. bekletildi. Membran çözelti içerisinden çıkarılarak deiyonize su ile yıkandı. Su içerisinden çıkarılan membran kaplama hücresinin iki parçasının arasına yerleştirildi ve hücre büyük klipslerle sıkıştırıldı. Böylelikle membran hücreyi iki bölmeye ayırmış oldu. 50 ml 0,2 M pirol çözeltisi ve 0,1 M $FeCl_3$ çözeltisi hazırlandı. Bölmelerden birine 0,2 M pirol çözeltisi doldurularak kapakları kapatıldı. Diğer tarafından ise bir su pompası yardımı ile 0,1 M $FeCl_3$ çözeltisi sürekli olarak geçirildi. Bu işleme 20 dk. devam edildi. 20 dk. sonra pompa durduruldu ve su içerisine yerleştirilerek membran üzerinden su geçirildi. Diğer bölmedeki pirol çözeltisi boşaltıldı. Pompa pirol bölmesine takıldı ve bu bölmeden de su geçirildi. Membran su ile yıkanmış oldu. Aynı işlemler ters

bölmeler ile tekrarlandı. Böylelikle membranın her iki yüzeyi polipirol ile kaplanmış oldu [75].

50 ml 0,5 M NaBH_4 çözeltisi hazırlandı. Kaplama hücresinin arasına pirol ile kaplanan membran yerleştirildi. Hücrenin bir bölümüne Pt çözeltisi dolduruldu. Diğer bölümüne NaBH_4 çözeltisi dolduruldu. 20 dk. Pt kaplama işlemi yapıldı. Ters bölmelere NaBH_4 çözeltisi ve Pt çözeltisi doldurulurak aynı işlem karşıt yüzeyde uygulandı [75].

8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneyler için hazırlanan membranlar Çizelge 8.1’de gösterilmiştir. Membran kalınlıkları ise EK-4’te verilmiştir.

Çizelge 8.1. Hazırlanan membranlar

Seri-1a Membran İçeriği	Membran Kodu
PVA	PVA
PVA/10HPA	PVA + % 10 H ₃ PO ₂
PVA/20HPA	PVA + % 20 H ₃ PO ₂
PVA/30HPA	PVA + % 30 H ₃ PO ₂
PVA/40HPA	PVA + % 40 H ₃ PO ₂
Seri-1b Membran İçeriği	Membran Kodu
PVA+ISI	PVA + 48 saat ısı
PVA/10HPA+ISI	PVA + % 10 H ₃ PO ₂ + 48 saat, 125 °C ISI
PVA/20HPA+ISI	PVA + % 20 H ₃ PO ₂ + 48 saat, 125 °C ISI
PVA/30HPA+ISI	PVA + % 30 H ₃ PO ₂ + 48 saat, 125 °C ISI
PVA/40HPA+ISI	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 48 saat, 125 °C ISI
Seri-2a Membran İçeriği	Membran Kodu
0GA/PVA/40HPA	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 0 dk. GA
15GA/PVA/40HPA	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 15 dk. GA
30GA/PVA/40HPA	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 30 dk. GA
45GA/PVA/40HPA	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 45 dk. GA
60GA/PVA/40HPA	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 60 dk. GA
Seri-2b Membran İçeriği	Membran Kodu
0GA/PVA/40HPA+ISI	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 2 saat, 125 °C ISI + 0 dk. GA
15GA/PVA/40HPA+ISI	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 2 saat, 125 °C ISI + 15 dk. GA
30GA/PVA/40HPA+ISI	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 2 saat, 125 °C ISI + 30 dk. GA
45GA/PVA/40HPA+ISI	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 2 saat, 125 °C ISI + 45 dk. GA
60GA/PVA/40HPA+ISI	PVA + % 40 H ₃ PO ₂ + 2 saat, 125 °C ISI + 60 dk. GA

Literatürde PVA ve H_3PO_2 harmanları ile membranlar sentezlenmiş ve çeşitli özellikleri incelenmiştir [28-31]. Bu çalışmada PVA'ya göre kütlece değişen yüzdelerde H_3PO_2 içeren membranlar oluşturulmuştur.

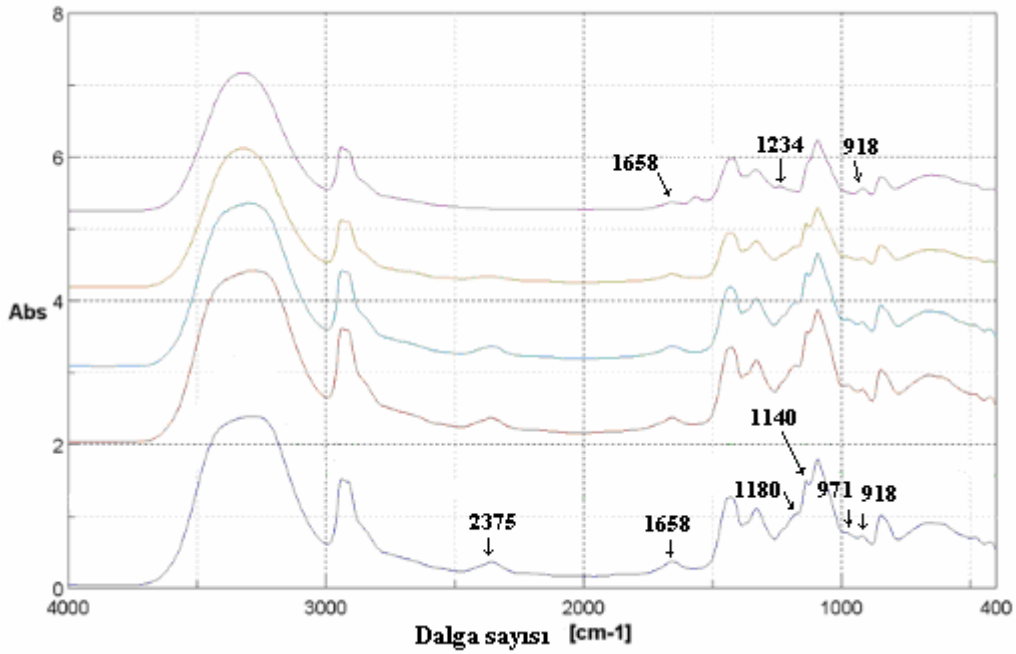
PVA suya karşı duyarlı bir polimerdir. PVA'nın fiziksel özellikleri üretiliş metodu ile çok bağlantılıdır. Sonuç özellikleri polivinil asetatın polimerizasyon koşullarından, hidroliz koşullarından, kurutma ve öğütme işlemlerinden etkilenir. Hidroliz derecesi ve molekül ağırlığının PVA'nın özellikleri üzerine etkileri incelendiğinde (Bkz: Şekil 2.1) hidroliz derecesi ve molekül ağırlığı arttıkça PVA'nın direncinin arttığı görülmektedir. Bu çalışmada da daha kararlı membranlar elde edebilmek amacıyla yüksek molekül ağırlıklı (145 000) ve yüksek derecede hidroliz edilmiş (% 99 +) PVA kullanılmıştır.

Hidroliz derecesi yüksek olan PVA üzerine ısı işlem uygulamasının PVA'nın çözünürlüğünü azalttığı ve yapıyı güçlendirdiği daha önce belirtilmişti (Bkz. Bölüm 2.). Bununla birlikte literatürde bir asit ve PVA ile oluşturulan membranlar üzerine ısı işlem uygulamanın çapraz bağlama etkisi olduğu gösterilmiştir [39]. Bu nedenlerden ötürü ısı işlem uygulamasının membran kararlılığını artıracığı düşünülerek membranların bir kısmına $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik ısı işlem uygulanmıştır. Böylelikle ısı işlem uygulanmamış Seri-1a membranları ve ısı işlem uygulanmış Seri-1b membranları oluşturulmuştur.

Membranların yakıt hücresi sisteminde etkin olarak kullanılabilmesi; proton iletkenlik yanında iyi kimyasal ve mekanik dayanım göstermelerini de gerektirmektedir. PVA ile hazırlanan membranlara, gerek membran çözeltisi içerisine katılarak gerek membranlar hazırlandıktan sonra kimyasal çapraz bağlama çözeltisi ile muamele edilmek suretiyle; membranlarda mekanik dayanım elde edilmiştir [19, 43, 48, 52, 61, 65]. Bu çalışmada % 40 H_3PO_2 katkılı membranın en yüksek proton iletkenlik özelliğine sahip olması nedeniyle % 40 H_3PO_2 katkılı, çapraz bağlayıcı ajan olarak GA'in kullanıldığı çapraz bağlama çözeltisi ile değişen zamanlarda muamele edilen Seri-2a ve Seri-2b membranları hazırlanmıştır.

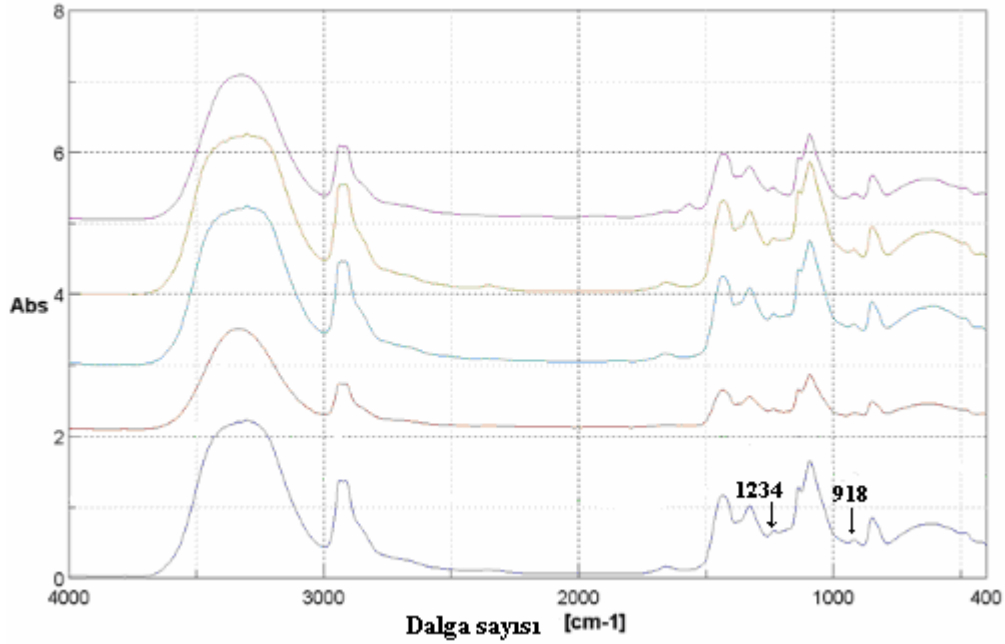
8.1. FTIR Spektroskopisi Bulguları

FTIR spektroskopisi, moleküllerin elektromanyetik spektrum görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır. IR Spektrumları orta infrared bölgede 16 cm^{-1} çözünürlükte, 2 mm/dak tarama hızı ve triangular apodizasyon ile çekilmiştir. Şekil 8.1'de Seri-1a membranlarının Şekil 8.2'de Seri-1b membranlarının IR spektrumları verilmiştir. Spektrumların ayrı ayrı gösterimleri EK-5'de verilmiştir.



Şekil 8.1. Seri-1a membranlarının IR spektrumları: Yukarıdan aşağıya doğru: PVA, PVA/30HPA, PVA/20HPA, PVA/10HPA, PVA/40HPA.

Literatürde fosforöz asit ve ester P-H geriliminin $2425\text{-}2325 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ortaya çıktığı belirtilmiştir [78]. Yapılan IR analizi sonucu elde edilen FTIR spektrumları, H_3PO_2 katkılı membranların ısıtılmamış serisi için $\sim 2375 \text{ cm}^{-1}$ de gerilim piki göstermektedir. Bu gerilim pikleri yapıya fosforöz asitin katılımının bir göstergesi olarak kabul edilmiştir.



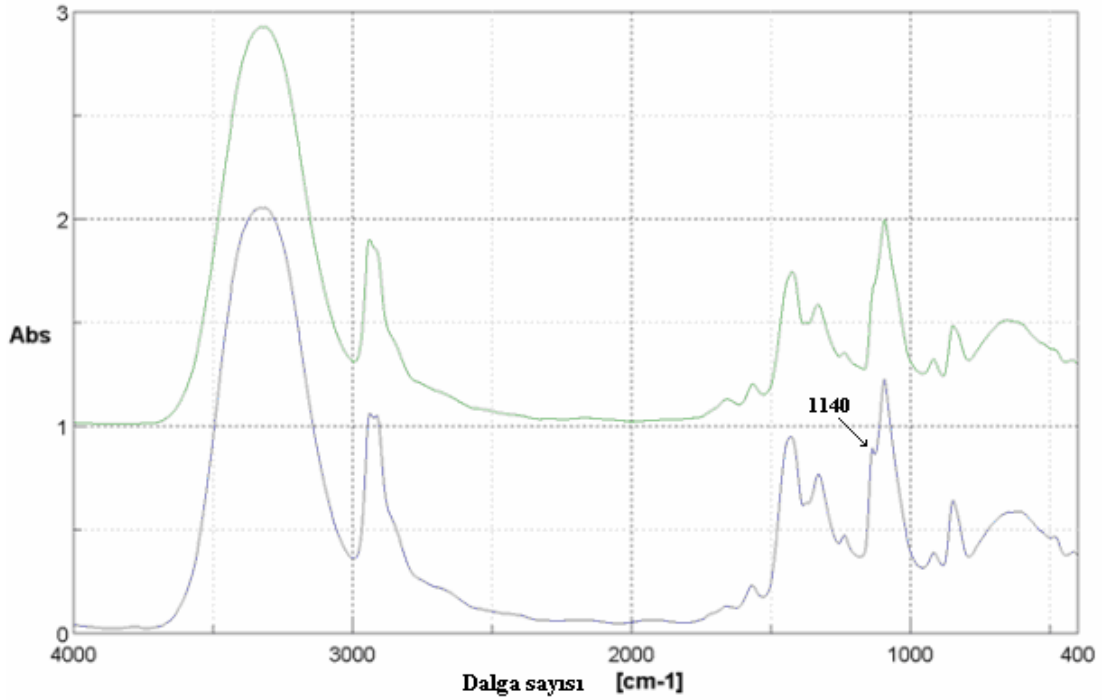
Şekil 8.2. Seri-1b membranlarının IR spektrumları: Yukarıdan aşağıya doğru PVA+ISI, PVA/30HPA+ISI, PVA/20HPA+ISI, PVA/10HPA+ISI, PVA/40HPA+ISI

Literatürde P-O, P=O ve fosforöz asit -OH gerilimlerinin sırasıyla 1160-1250 ve 870-1050, 1240-1260, ve 2100-2700 cm⁻¹ dalga sayısı aralıklarındaki bantları sergilediği belirtilmiştir [35, 79, 80]. Seri-1a ve Seri-1b membranlarının IR spektrumları incelendiğinde H₃PO₂ katkılı membranlarda gözlenmesi beklenen fosforöz asit -OH bandı PVA'da var olan ve ~2900 cm⁻¹ de pik veren C-H gerilimlerinden kaynaklanan bant ile çakışmaktadır. Bu nedenle bu gerilim sağlıklı bir şekilde gözlenmemektedir. Aynı şekilde P-O gerilimlerinden kaynaklanan ve gözlenmesi beklenen bant yine PVA'da var olan ve ~ 918 cm⁻¹ de gözlenen simetrik C-O geriliminden kaynaklanan [48] gerilim ile çakışmaktadır.

H₃PO₂'nin HPO₂²⁻ ve 2H⁺ veya H₂PO₂⁻ ve H⁺ olarak ayrıştığı varsayılmıştır [68]. Literatürde (HPO₄)²⁻ ve (H₂PO₄)⁻¹ yapılarının 960-980 cm⁻¹ bant aralığında gözlemlendiği belirtilmiştir [57]. Literatür ile benzer şekilde ısı işlem görmemiş H₃PO₂ içeren membranlarda HPO₂²⁻ veya H₂PO₂⁻ yapılarından kaynaklanan 971 cm⁻¹ bandı gözlenmiştir. IR spektrumları incelendiğinde ısı işlem görmemiş H₃PO₂ içeren membranlarda gözlenen 971 cm⁻¹ bandı ve P-O [79] gerilimlerinden kaynaklanan

1180 cm^{-1} bandına kayan bantların, ısıtılmış olan H_3PO_2 içeren membranların IR spektrumunda ortaya çıkmadığı görülmüştür. Bu gözlem HPO_2^{2-} veya H_2PO_2^- yapılarının zayıf iyonik bağlarla yapıya bağlandığını ve ısıtılmış uygulaması ile bu iyonik bağların kırılmış olabileceğini göstermektedir. Isıtılmış görmemiş H_3PO_2 içeren membranlarda 1180 cm^{-1} bandı C-O gerilimlerinden kaynaklanan 1234 cm^{-1} bandını [37] perdelemektedir. 1234 cm^{-1} bandı ısıtılmış uygulanan membranlarda yeniden ortaya çıkmaktadır. 1234 cm^{-1} bandı aynı zamanda H_3PO_2 yapısındaki P=O bağlarından gelen bantlar ile de çakışmaktadır.

Şekil 8.3'te ısıtılmış uygulanmamış PVA ve ısıtılmış uygulanmış PVA'nın IR spektrumları birlikte verilmiştir.



Şekil 8.3. Isıtılmış uygulanmamış PVA ve ısıtılmış uygulanmış PVA'nın IR spektrumları: Yukarıda aşağıya doğru PVA, PVA+ISI

Isıtılmış uygulanmamış PVA ve ısıtılmış uygulanmış PVA'nın IR spektrumları incelendiğinde PVA+ISI membranında C-O gerilimlerinden kaynaklanan 1140 cm^{-1} dalga sayılı ve PVA'nın karakteristik kristalleşmeye duyarlı bandında [76, 77]

belirginleşme gözlenmiştir. Bu gözlem deneylerde kullanılan PVA üzerinde ısı işlem uygulandığında, kristalleşmenin arttığını gösteren bir kanıttır.

Poli(vinil alkol) eldesi öncelikle poli(vinil asetat) sentezi, sonrasında elde edilen ürünün hidrolizi şeklinde dolaylı yoldan olacağından poli(vinil alkol)ü asetatlı kopolimeri şeklinde düşünmek doğru olur. Zira, en yüksek oranda hidroliz sağlanmış olsa dahi PVAc yapıda varlığını sürdürmektedir. PVAc yapısında var olan ve C=O gerilimlerinden kaynaklanan 1640 cm^{-1} bandı [81] biraz kayma ile $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir. C=O gerilimi kaynaklı $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ bandı H_3PO_2 katkısı ile daha belirgin hale gelmiştir. Bu durumun sebebinin H_3PO_2 katkısının C=O bağlanmalarına sebep olacak şekilde yapıya eklenmesi olduğu düşünülmektedir.

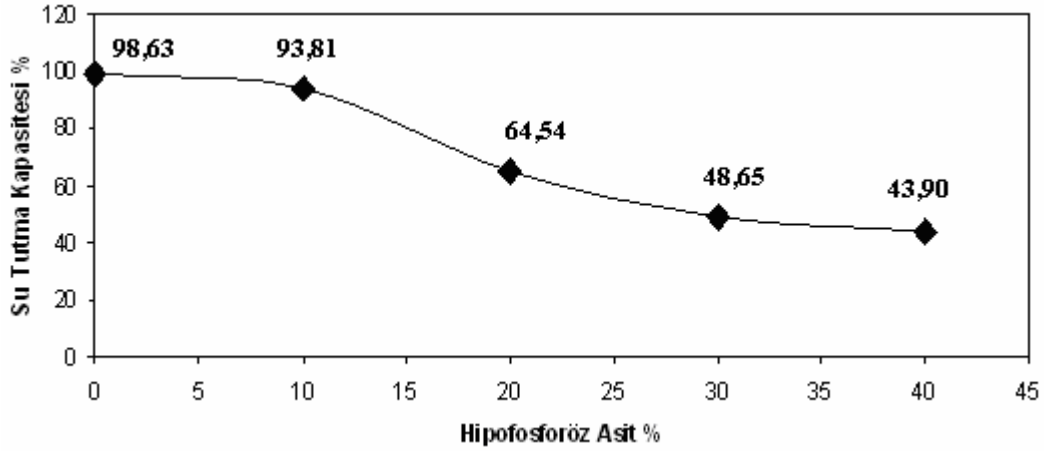
Hem ısı işlem uygulanmış hem de ısı işlem uygulanmamış H_3PO_2 katkılı membranlarda PVA+ISI membranında gözlenen C-O-C gerilimlerinden kaynaklanan 1140 cm^{-1} dalga sayılı ve kristalleşmeye duyarlı bant gözlenmiştir. Bu durum H_3PO_2 katkısının PVA ile etkileşime girerek kristalleşmeyi artıracak şekilde yeni dizilimlerin ortaya çıkmasına neden olduğunu kanıtlamaktadır.

8.2. Su Tutma Kapasitesi ve Şişme Deneyleri Bulguları

Hazırlanan Seri-1b membranları ve karşılaştırma amacıyla Nafyon 117'nin su tutma kapasiteleri ve boyutlarındaki değişimler Bölüm 7.3.2'de anlatılan deneysel metotla analiz edilmiştir.

Eş. 7.1 yardımı ile % su tutma kapasiteleri, Eş. 7.2 ile de % şişme dereceleri hesaplanmıştır. Seri-1a membranlarının su içerisinde çözüneceği düşünüldüğünden su tutma kapasiteleri ölçülmemiştir.

H_3PO_2 içeriği ile su tutma kapasitesinin değişimi Şekil 8.4'te gösterilmiştir.

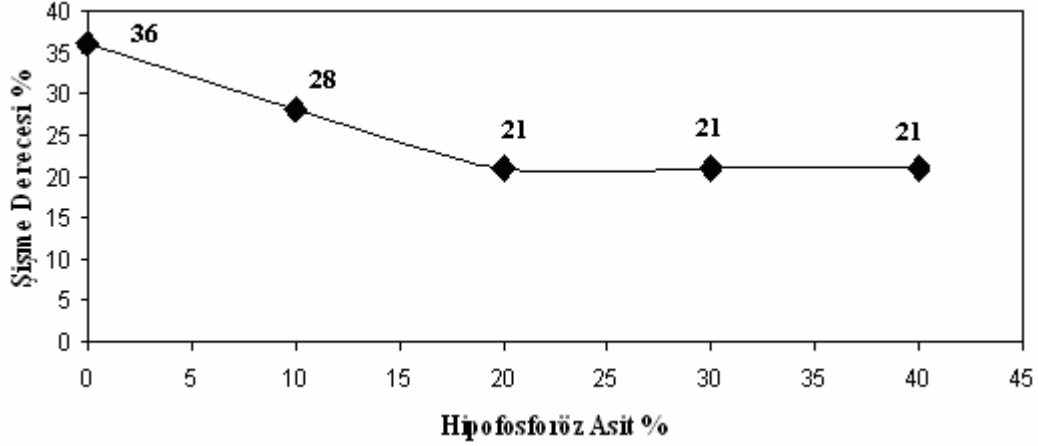


Şekil 8.4. H_3PO_2 içeriği ile su tutma kapasitesinin değişimi

PVA yapısındaki OH^- grupları hidrofilik yapıdadır. Şekil 8.4'te membrandaki H_3PO_2 miktarı arttıkça su tutma kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Bu durumun sebebi membran yapısındaki asit bileşiminin artması ile OH^- gruplarının asidik gruplar ile doyurulması şeklinde değerlendirilmiştir. FTIR sonuçları H_3PO_2 katkısının PVA ile etkileşime girerek kristalleşmeyi artıracak şekilde yeni dizilimlerin ortaya çıkmasına neden olduğunu kanıtlamaktadır. Bununla birlikte, asit içeriği arttıkça su tutma kapasitesinin azalması; asit içeriğinin artışı ile kristalleşmenin de arttığının bir göstergesidir [2, 40].

Membranların su tutma kapasiteleri protonların anot ve katot arasındaki hareketini etkileyen önemli özellikleridir. Membrandaki nemli bölgeler içinde iyonların difüzyonla hareketi kolaylıkla meydana gelmektedir. Yakıt hücresinin işletim sıcaklığı membranın kurummasına neden olmaktadır. Bu nedenle membranın su tutma kapasitesinin iyi olması gereklidir. İşletim koşullarında membranı nemli tutmak en önemli problemdir [6]. Karşılaştırma amacıyla aynı koşullar altında Nafyon 117'nin su tutma kapasitesi ölçülmüş ve % 14,78 olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan membranların Nafyon 117'den en az üç kat daha iyi su tutma kapasitesine sahip oldukları görülmüştür.

Şekil 8.5'te H_3PO_2 içeriği ile şişme derecesinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 8.5. H₃PO₂ içeriği ile şişme derecesinin değişimi

Membran su tutarken boyutlarındaki değişimlerde yakıt hücresi tasarımında göz önünde bulundurulması gereken önemli bir parametredir. Membran boyutlarındaki değişimlerin çok fazla olması membran üzerine depolanan katalizör tabakasında çatlamalara neden olmakta bu da yakıt hücresi işletim reaksiyonlarını doğrudan etkilemektedir.

Şekil 8.5 H₃PO₂ katkısının PVA'nın suya karşı dayanımını artırdığının kanıtıdır. Hazırlanan membranlar % 36-21 aralığında şişme göstermişlerdir. % 20, 30, 40 H₃PO₂ katkılı membranlar % 21 şişme göstermişlerdir. Aynı şartlarda ölçülen Nafyon 117'nin şişme derecesi % 21 olarak hesaplanmıştır. Şekil 8.4 incelendiğinde % 10-20 H₃PO₂ içeriklerinde membranların su tutma kapasitelerinin % 93,81'den % 64,54'e düştüğü, % 30-40 H₃PO₂ içeriklerinde ise % 48,65'ten % 43,90'a düştüğü, yani membranların su tutma kapasitelerindeki düşüşün azaldığı görülmektedir. Bu durum H₃PO₂ katkısının çok fazla artırılmasının su tutma kapasitesi ve şişme derecesi üzerine belirgin bir etkisinin olmayacağını göstermektedir.

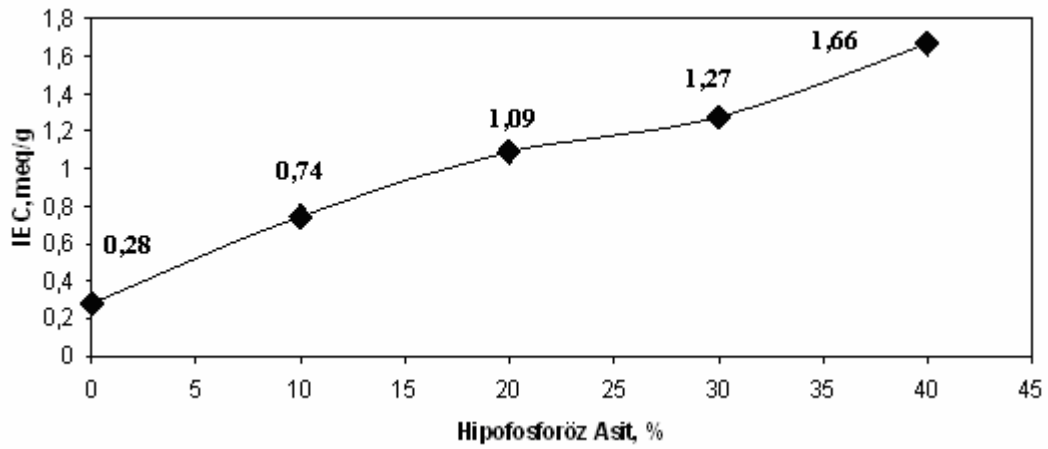
Hazırlanan 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının su tutma kapasitesi ve boyutlarındaki değişimler de Bölüm 7.3.2'de anlatılan deneysel metotla analiz edilmiştir. Eş. 7.1 yardımı ile % su tutma kapasitesi, Eş. 7.2 ile de % şişme derecesi hesaplanmıştır. 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının su tutma kapasitesi % 41,39, şişme derecesi % 21 olarak hesaplanmıştır. 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının su

tutma kapasitesi PVA/40HPA+ISI membranının su tutma kapasitesinden biraz daha düşüktür. Bununla birlikte membranın su tutma kapasitesi Nafyon 117 nin su tutma kapasitesinden yaklaşık üç kat daha iyidir. Membran Nafyon 117 ile benzer şişme göstermektedir.

8.3. İyon Değişirme Kapasitesi Deneyleri Bulguları

Hazırlanan Seri-1b membranlarının ve karşılaştırma amacıyla Nafyon 117'nin iyon değişirme kapasiteleri Bölüm 7.3.3'de anlatılan deneysel metotla analiz edilmiştir. Titrasyonlar sonucunda elde edilen grafikler Ek-6'da verilmiştir.

Eş. 7.3 yardımı ile iyon değişirme kapasiteleri hesaplanmış ve membranların, iyon değişirme kapasitelerinin H_3PO_2 içeriği ile değişimi Şekil 8.6'da gösterilmiştir.



Şekil 8.6. Membranların iyon değişirme kapasitelerinin H_3PO_2 içeriği ile değişimi

Membranların iyon değişirme kapasiteleri proton iletkenliklerinin bir göstergesidir. Şekil 8.6'da membranlardaki H_3PO_2 içeriği arttıkça neredeyse doğrusal denebilecek şekilde iyon değişirme kapasitesinin arttığı görülmektedir. İyon değişirme kapasitesi deneyleri bazik bir ortam olan NaOH içerisinde membranın dengeye getirilmesi ile yapıldığı için asit içeriğinin artması ile iyon değişirme kapasitesinin artması beklenen bir durumdur.

Karşılaştırma amacıyla aynı şartlar altında Nafyon 117'nin iyon değiştirme kapasitesi ölçülmüş ve 1,20 meq/g olarak hesaplanmıştır. % 30 H₃PO₂ içeren membranın proton iletkenliği Nafyon 117'ye çok yakın 1,27 meq/g, % 40 H₃PO₂ içeren membranın proton iletkenliği ise Nafyon 117'den daha fazla 1,66 meq/g hesaplanmıştır.

Hazırlanan 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının iyon değiştirme kapasiteleri Bölüm 7.3.3'de anlatılan deneysel metotla analiz edilmiştir. Titrasyon sonucunda elde edilen grafik Ek-6'da verilmiştir.

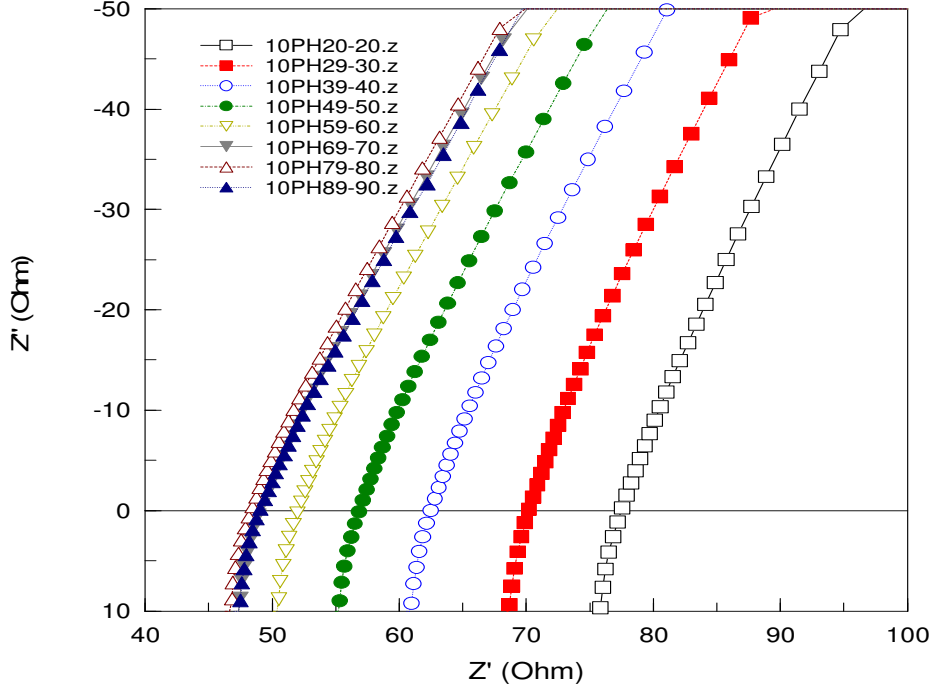
15GA/PVA/40HPA+ISI membranının iyon değiştirme kapasitesi 0,70 meq/g olarak hesaplanmıştır. GA muamelesi membranın iyon değiştirme kapasitesini azaltmıştır. Bu durumun sebebi GA'in proton iletkenlikte etkili olan fonksiyonel grupların bağlandığı kısımlara bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte kimyasal çapraz bağlama işlemi yapının kristalliğini artırır ve protonların geçişine engel teşkil eder.

8.4. Empedans Analizleri Bulguları

H₃PO₂ katkılı Seri-1b membranlarının her birinin empedans analizleri Bölüm 7.3.4'te anlatılan metot ile yapılmıştır. Membranların değişen sıcaklıklarda empedans analizleri yapılarak aktivasyon enerjileri belirlenmiştir.

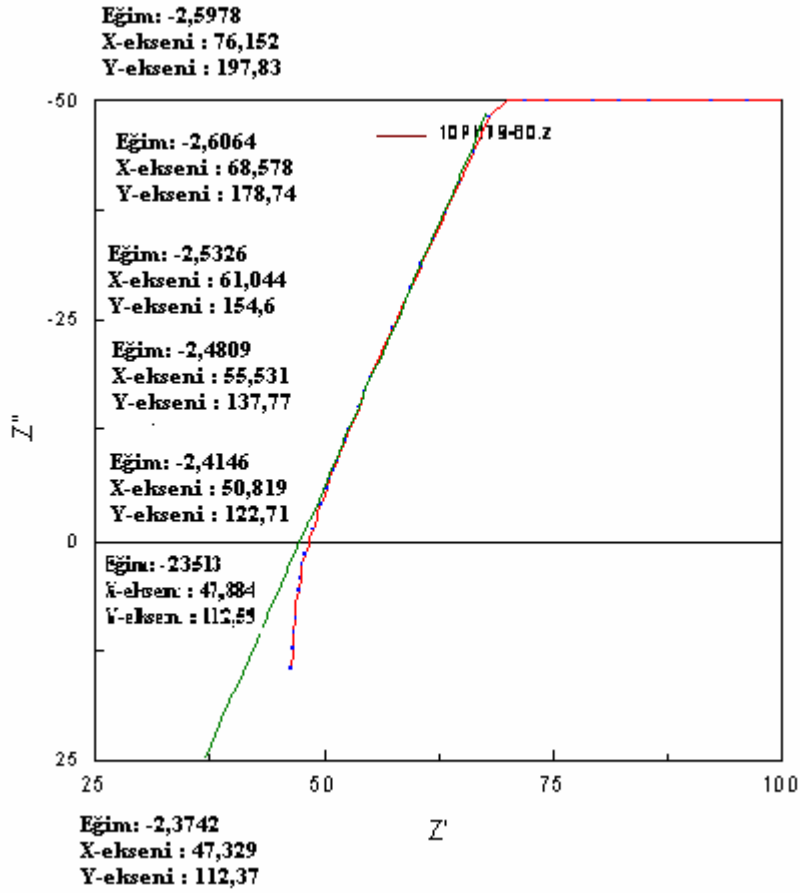
Empedans analizleri sonucunda membranların dirençleri belirlenir. Direnç değerleri, membran kalınlıkları ve aktif elektrot alanı kullanılarak membranların proton iletkenlik değerleri Eş. 7.4 yardımı ile hesaplanmıştır.

Şekil 8.7'de PVA/10HPA+ISI membranına ait empedans analiz sonuçları gösterilmiştir. Diğer membranların ve Nafyon 117'nin empedans analiz sonuçları EK-7'de verilmiştir.



Şekil 8.7. PVA/10HPA+ISI membranına ait empedans analiz sonuçları

Empedans analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerden direnç değerleri okunmuştur. Ölçümler alınırken kapasitif direnç etkisinin en az düzeye indirilmesi amacıyla, hücre elektrotlarının membran yüzeyi ile temas eden yüzeyinin alanının mümkün olduğunca küçük olması sağlanmıştır. Kapasitif dirençlerin azalması empedans analizi sonucu elde edilen direnç eğrisinin yüksek frekans kolunun doğrusala yakın çıkmasına neden olmuştur. Bu şekilde direnç değerleri elde edilen yüksek frekanslara ait bölümündeki verilerin bir doğruya uydurulması ve bu doğrunun x-eksenini kestiği noktanın okunması ile elde edilmiştir. PVA/10HPA+ISI membranına ait 80 °C'de empedans analiz sonucunun doğruya uydurulması Şekil 8.8'de gösterilmiştir. Şekilde yukarıdan aşağıya doğru 20-80 °C aralığında elde edilen eğrilerin x ve y eksenlerini kestiği noktalar ve eğimleri de gösterilmiştir.



Şekil 8.8. PVA/10HPA+ISI membranına ait 80 °C’de empedans analiz sonucunun doğruya uydurulması ve yukarıdan aşağıya doğru 20-80 °C aralığında elde edilen eğrilerin x ve y eksenlerini kestiği noktalar ve eğimleri

Membranların proton iletken karakterli olması yakıt hücresi uygulamalarında aranan en önemli özellikleri arasındadır. H₃PO₂ katkılı Seri-1b membranlarına ve Nafyon 117’ye ait 20-80 °C sıcaklık aralığında proton iletkenliği değerleri Çizelge 8.2’de verilmiştir. PVA’ya proton iletkenlik sağlayıcı malzeme özelliğindeki H₃PO₂ katkılanarak membranlar sentezlenmiştir. Beklendiği üzere H₃PO₂ katkısı arttıkça membranların proton iletkenlik özellikleri artmaktadır. Deneyler sonucu 20 °C’de H₃PO₂ katkısı arttıkça 0,0052-0,01175 Scm⁻¹ aralığında proton iletkenliğine sahip membranlar elde edilmiştir. Aynı şartlar altında Nafyon 117 ile yapılan deneyler sonucu 20 °C’de Nafyon 117’nin proton iletkenliği 0,04682 Scm⁻¹ olarak ölçülmüştür.

Çizelge 8.2. H₃PO₂ katkılı membranlara ve Nafyon 117'ye ait 20-80 °C sıcaklık aralığında proton iletkenliği değerleri

Sıcaklık, °C	Proton İletkenlik Değeri, σ (Scm ⁻¹)				
	PVA/10HPA+ ISI	PVA/20HPA+ ISI	PVA/30HPA+ ISI	PVA/40HPA+ ISI	Nafyon 117
20	0,0052	0,00634	0,00751	0,01175	0,04682
30	0,00577	0,00744	0,00876	0,0134	0,054862
40	0,00648	0,00861	0,00982	0,01538	0,063587
50	0,00713	0,00968	0,01084	0,01743	0,071465
60	0,00779	0,01072	0,01171	0,01846	0,079032
70	0,00826	0,01132	0,01226	0,01887	0,085138
80	0,00836	0,01122	0,01244	0,01856	0,093163

Hazırlanan membranların proton iletkenlikleri Nafyon 117'nin proton iletkenliğinden düşük olmasına rağmen, yakıt hücresi sistemlerinde kullanım için oldukça uygun olan, 10⁻³-10⁻² Scm⁻¹ aralığında yüksek proton iletkenliğe sahip membranlar elde edilmiştir.

Yakıt hücresi sistemleri katalizörün daha etkin çalışması istendiğinden 70-80 °C sıcaklığında çalıştırılır. Membranların sıcaklık artışı ile proton iletkenliklerinin değişimi incelendiğinde sıcaklık arttıkça proton iletkenliklerinin artış gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum sıcaklık artışı ile moleküllerin kinetik enerjilerinde artış olması ve iyonların hareketliliğinin artarak taşınımın kolaylaşması ile bağdaştırılmıştır. En yüksek proton iletkenlik 70 °C sıcaklıkta PVA/40HPA+ISI membranında gözlemlenmiş ve 0,01887 Scm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Membranların proton iletkenlikleri iyon değiştirme kapasitelerine paralel bir şekilde H₃PO₂ katkısı arttıkça artış göstermiştir. Nafyon 117'nin proton iletkenliği ise 20 °C'de 0,04682 Scm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. En yüksek proton iletkenlik sergileyen H₃PO₂ katkılı membran olan PVA/40HPA+ ISI iyon değiştirme kapasitesi Nafyon 117'nin iyon değiştirme kapasitesinden daha yüksek olmasına rağmen proton

iletkenliđi Nafyon 117'den daha dűşűktűr. Bu durum % 40 H₃PO₂ katkısının yűksek asidik olması ve NaOH ile dođrudan etkileşime girmesi ile açıklanabilir.

Sıvı haldeki bir polimerik malzeme sođutulduđa ya tamamen amorf bir yapı meydana gelir, ya da kısmen kristalimsi bir katı meydana gelir. Amorf yapıda malzemenin tűmű boyunca molekűller birbirini ile uyum içerisinde hareket eder. Kısmen kristalsi yapıda ise molekűller kristal yapılar da hareketsiz, amorf kısımlarda ise hareketlidir. Her iki halde de polimer sođutulduđa hareketlilik yavařlar. Sođutma iřleminde öyle bir noktaya gelinir ki artık termal enerji bađlar çevresinde dnűőe sebep olamayacak kadar azalır. Bu durumda amorf bölgelerdeki zincirler rastgele konumlarda sabitleřirler. Bu olayın meydana geldiđi sıcaklıđa camsı geçiř sıcaklıđı denir ve T_g ile gösterilir. Polimerlerin camsı geçiř sıcaklıđı deđerlerini molekűl ađırlıkları etkiler molekűl ađırlıđı arttıđa T_g artar. Bununla birlikte 12 000-40 000 veya daha yűksek molekűl ađırlıklarında T_g sabit bir deđer alır. Polimerlere plastikleřtirici ilavesi T_g deđerinin dűőűrűr [82].

Literatűrde iyonik iletkenliđin polimer dinamikleri ile dođrudan bađlantılı olmadıđı ve polimerin camsı geçiř sıcaklıđından daha dűőűk sıcaklıklarda yűksek iyonik iletkenliđin gözlenebileceđi polimer elektrolitler için sıcaklıđa bađlı iletkenlik deđerisinin Arrhenius denkliđi ile ifade edilebileceđi yer almaktadır [28]. Bununla birlikte iyon iletim prosesinin polimerin viskoelastik özellikleri ile bađlantılı olduđu polimer elektrolitlerde, iyonik iletkenliđin sıcaklık ile deđerini Williams Landel Ferry (WLF) ve Vogel Tammann Fulcher (VTF) eřitlikleri ile ifade edilebilir. Bu tűr sistemlerde iyon iletimi polimer zincirlerinin esnekliđi ve malzemedeki boř hacim ile bađlantılıdır [83]. Arrhenius eřitliđi Eř. 8.1'de verilmiřtir. zűm için oluřturulan Arrhenius eřitliđi Eř. 8.2'de verilmiřtir.

$$\sigma(T) = \sigma_o \exp(-E_a / kT) \dots \dots \dots (8.1)$$

$$\ln \sigma(T) = \ln \sigma_o - E_a / kT \dots \dots \dots (8.2)$$

Eş. 8.1'de σ ; iletkenliği (Scm^{-1}), σ_0 ; frekans faktörünü, E_a ; aktivasyon enerjisini (eV), k ; boltzmann sabitini (eV/K), T ; sıcaklığı (K) ifade etmek için kullanılmıştır.

Literatürde H_3PO_2 katkılı ısıtıl işlem uygulanmış membranların proton iletkenliklerinin en iyi şekilde Vogel Tammann Fulcher (VTF) eşitliği ile modellenebileceği rapor edilmiştir [28]. VTF eşitliği Eş. 8.3'de verilmiştir. Çözüm için oluşturulan VTF eşitliği Eş. 8.4'te verilmiştir.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-B/k(T - T_0)] \dots\dots\dots(8.3)$$

$$\ln \sigma(T) = \ln \sigma_0 - B/[k(T - T_0)] \dots\dots\dots(8.4)$$

Eş. 8.3'te B ; aktivasyon enerjisini (eV), k ; boltzman sabitini (eV/K) simgelemek için kullanılmıştır. Boltzmann sabiti; $k=8,65 \times 10^{-5}$ eV/K değerindedir [28].

VTF eşitliği polimer sistemde boş hacimlerdeki moleküler difüzyon sayesinde meydana gelen iyon taşınımını en iyi şekilde tanımlayan ifadedir. Eş. 8.3'te T_0 boş hacmin ortadan yok olduğu ve iyonik taşınımın sıfırlandığı referans sıcaklıktır [83]. $T_0 \sim T_g + 50$ K değerindedir [28]. Eş. 8.3'te σ ; iletkenliği (Scm^{-1}), σ_0 ; frekans faktörünü simgelemek için kullanılmıştır. VTF eşitliğinde σ_0 , sıcaklığa $A/T^{1/2}$ denkliği ile bağlı bir ifadedir. Burada A herhangi bir sabit parametredir. Bununla birlikte VTF eşitliğinde çözümü kolaylaştırmak amacıyla σ_0 sabit kabul edilerek çözüme gidilmiştir. Her membran için eşitliklerin çözümünde gerekli olan parametreler hesaplanmıştır. PVA/10HPA+ISI membranına ait parametreler Çizelge 8.3'te verilmiştir. Diğer membranlara ve Nafyon 117'ye ait parametreler EK-8'de verilmiştir.

Çizelge 8.3. PVA/10HPA+ISI membranına ait parametreler

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	σ (Scm ⁻¹)	ln σ (Scm ⁻¹)
20	293,15	0,003411	5,20E-03	-5,259
30	303,15	0,003299	5,77E-03	-5,155
40	313,15	0,003193	6,48E-03	-5,038
50	323,15	0,003095	7,13E-03	-4,944
60	333,15	0,003002	7,79E-03	-4,855
70	343,15	0,002914	8,26E-03	-4,795
80	353,15	0,002832	8,36E-03	-4,784

Hazırlanan Seri-1b membranlarının ve Nafyon 117'nin sıcaklığa bağlı proton iletkenliklerinin Arrhenius tipi veya VTF denklemine uyan modellerden hangisi ile daha iyi ifade edilebileceğini belirlemek amacı ile her iki modele uygun olan eşitlikler ile çözümleri yapılmıştır. VTF eşitliği ile yapılan çözüm işlemi sayısal bir çözüm yöntemidir. Eş. 8.4'te bilinen sıcaklıklarda deneyler ile belirlenen ln $\sigma(T)$ değerlerinden yola çıkılarak denkleme sabit parametreler olan B, ln σ_0 ve T_0 değerleri sayısal çözüm yöntemi ile belirlenmiştir. Arrhenius denkleminde ise grafiksel çözüm yapılmış olup ln $\sigma(T)$ 'ye karşılık 1/T grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden E_a hesaplanmıştır. Seri-1b membranlarına ait Arrhenius denklemi ve VTF denklemi ile yapılan hesaplamalar ve Nafyon 117'ye ait hesaplamalar EK-8'de verilmiştir.

EK-8'de verilen ve Seri-1b membranlarının VTF ve Arrhenius eşitlikleri çözümlerinden ayrı ayrı elde edilen veriler incelendiğinde deneyler sonucunda elde edilen verilerle VTF eşitliği sonucu elde edilen denklemlerin daha uyumlu olduğu görülmüştür. Nafyon 117 için ise her iki denklik ile elde edilen çözüm sonuçları deneysel verilerle çok iyi uyum göstermiştir. Görüldüğü gibi Seri-1b membranların proton iletimi en iyi şekilde VTF eşitliği ile modellenmektedir. Yani iyonlar daha çok polimerdeki boş hacimlerden moleküler difüzyon yolu ile iletilmektedirler. Membranların VTF denklemine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri ve denklem parametreleri olan ln σ_0 ve T_0 değerleri Çizelge 8.4'te verilmiştir.

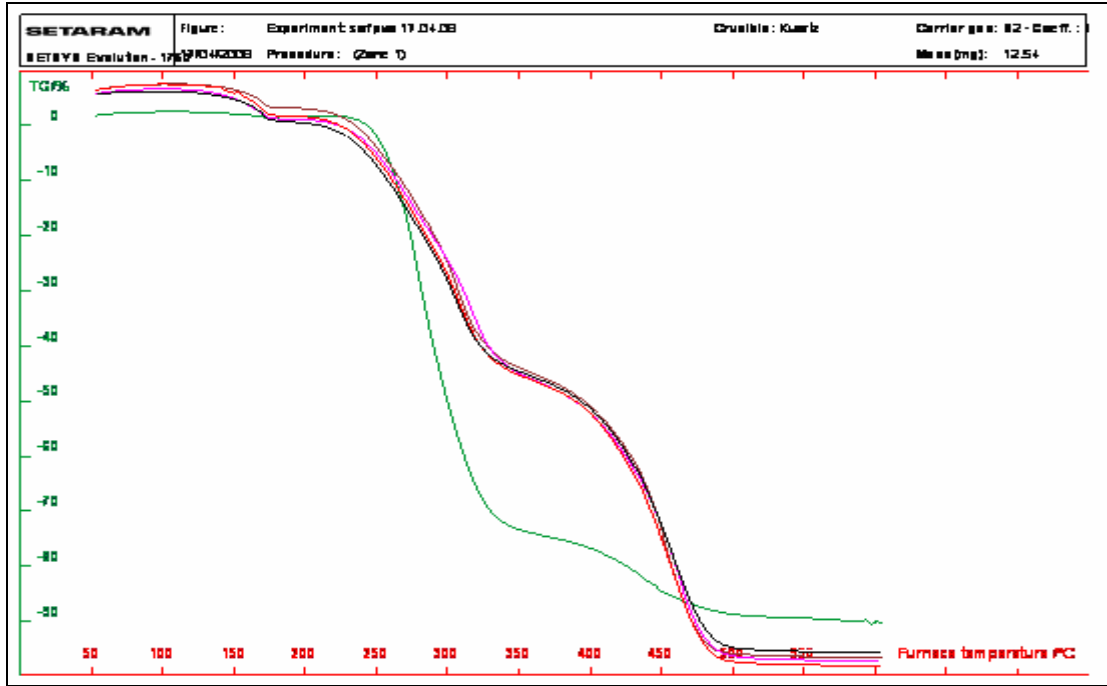
Çizelge 8.4. Membranların aktivasyon enerjileri

	Aktivasyon Enerjisi (meV)	T ₀ (K)	ln σ_0 (Scm ⁻¹)
PVA/10HPA+ISI	8,026	214,3	-4,0929
PVA/20HPA+ISI	4,59	245,4	-3,9607
PVA/30HPA+ISI	3,71	247,1	-3,9640
PVA/40HPA+ISI	2,399	258,7	-3,6517
Nafyon 117	15,77	193,3	-1,2371

H₃PO₂ katkılı membranlara ait aktivasyon enerjileri incelendiğinde, H₃PO₂ katkısı arttıkça aktivasyon enerjisinin azaldığı görülmektedir. H₃PO₂ katkısı arttıkça proton iletimini sağlamak için harcanması gereken enerji azalmakta proton iletimi kolaylaşmaktadır. Membranların aktivasyon enerjileri Nafyon 117'nin aktivasyon enerjisinden daha düşüktür. Nafyon 117'nin proton iletkenliği Seri-1b membranların proton iletkenliğinden en az dört kat daha fazladır. Bu durum yoğun proton iletimi için aşılması gereken enerjinin daha fazla olması gerektiği ile açıklanabilir.

8.5. TGA+DSC Analizleri Bulguları

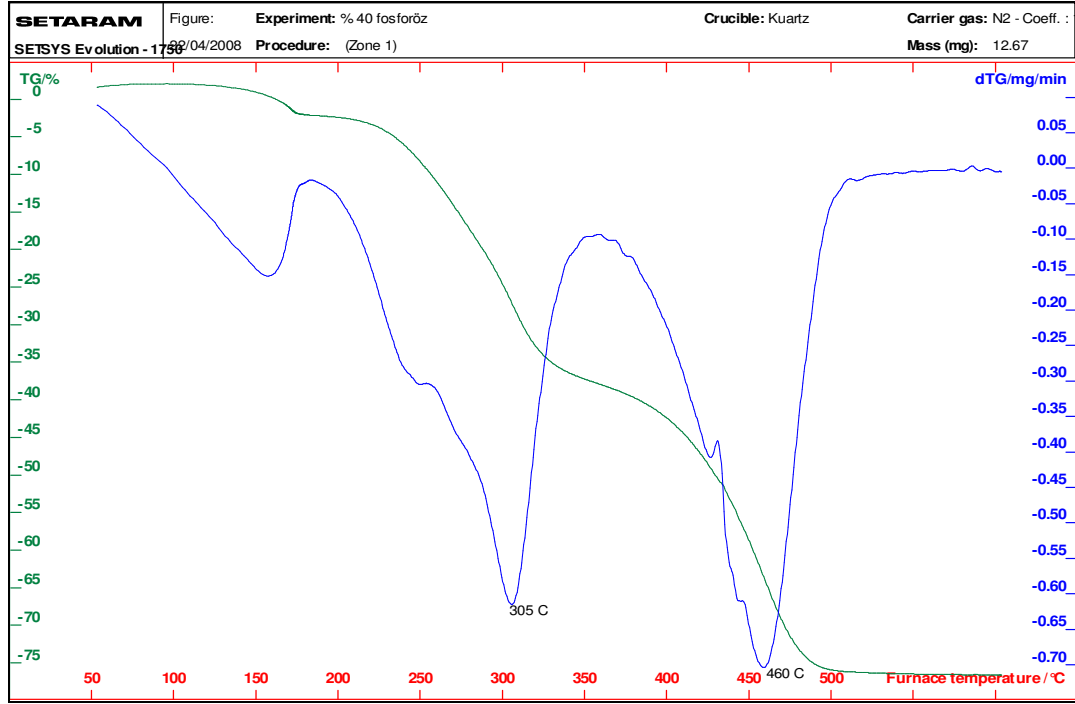
Seri-1b membranlarının TGA+DSC analizlerinin toplu gösterimi Şekil 8.9'da verilmiştir. PVA'ya H₃PO₂ katkısı termal dayanımı artırmıştır. Eşdeğer %'ler de kütle kayıpları H₃PO₂ katkılı membranlar da PVA'dan daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Şekil 8.10'da PVA+ISI membranına, Şekil 8.11'de ise PVA/40HPA+ISI membranına ait TG/DTG analiz sonuçları verilmiştir. Seri-1b membranlara ait TG/DTG analiz eğrileri ve TGA analizleri sonucu elde edilen grafikler EK-9'da verilmiştir.



Şekil 8.9. Seri 1b. membranlarının TGA analiz sonuçları: Yeşil; PVA+ISI, kahve; PVA/10HPA+ISI, pembe; PVA/20HPA+ISI, kırmızı; PVA/30HPA+ISI, siyah; PVA/40HPA+ISI.



Şekil 8.10. PVA+ISI membranının TG/DTG analiz sonuçları



Şekil 8.11. PVA/40HPA+ISI. membranının TG/DTG analiz sonuçları

Şekil 8.10 ve Şekil 8.11’de 100-150 °C civarlarında görülen termal bozunmalar polimer matrisin yapısına absorblanan suyun ayrılmasını göstermektedir [76, 84, 85].

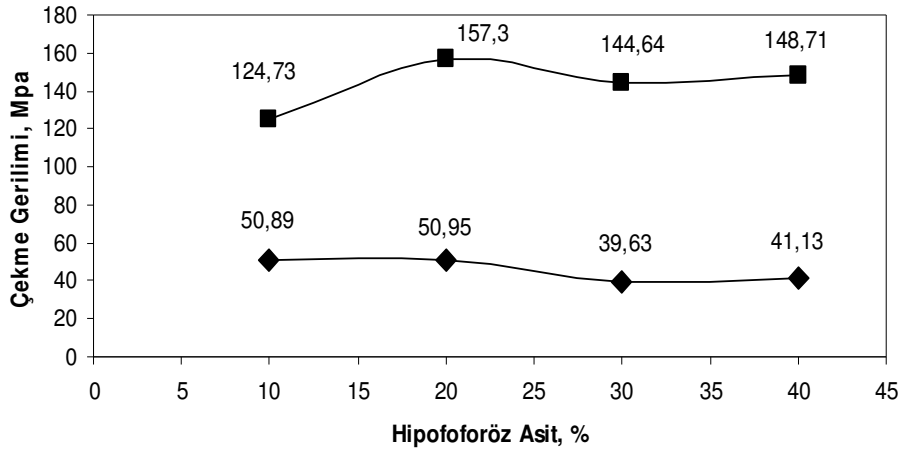
PVA+ISI membranının termal bozunmasında üç tane kütle kaybı aşaması gözlenmektedir. İlk kütle kaybı suyun yapıdan ayrılmasını göstermektedir. İkinci kütle kaybı 250-340 °C aralığında meydana gelmektedir. PVA’nın termal bozunması, suyun yapıdan ayrılmasından sonra ana zincirin kırılması ile devam eder [84]. Membranın % 75’i ikinci aşamada termal bozunmaya uğramıştır. Üçüncü kütle kaybı ise 340-450 °C aralığında meydana gelmektedir. Bu aşamada hidrokarbon ve karbonun ayrışmasının meydana geldiği düşünülmektedir [2]. PVA/40HPA+ISI membranında ise suyun yapıdan ayrılmasını PVA/H₃PO₂ kompleksinin bozunması takip etmektedir. Bu membranda da üç tane kütle kaybı aşaması gözlenmektedir. İlk kütle kaybı yine suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanmaktadır. İkinci kütle kaybı 225-340 °C aralığında gerçekleşir ve bu aşamada membranın % 35’i termal bozunmaya uğramıştır. Üçüncü bozunma aşaması ise 340-495 °C aralığında gerçekleşmiştir. PVA/40HPA+ISI membranında da temel yapı hidrokarbon olduğu

için üçüncü aşamada hidrokarbon ve karbonun ayrışmasının meydana geldiği düşünülmektedir [2]. Diğer Seri-1b membranları da benzer termal bozunma davranışı sergilemişlerdir. Görüldüğü üzere H_3PO_2 katkısı membranların termal dayanımını artırmıştır.

8.6. Mekanik Dayanım Testi Bulguları

Oluşturulan membranların mekanik dayanım testleri Bölüm 7.3.6.'da anlatılan metot ile analiz edilmiştir. Mekanik dayanım testleri AG-I Shimadzu 5kN model çekme testi cihazı ile yapılmıştır. Bazı membranlara ait çekme deneyi sonucu elde edilen grafik ve veriler EK-10'da verilmiştir.

Şekil 8.12'de Seri-1a ve Seri-1b membranlarının çekme mukavemetleri karşılaştırılmıştır.

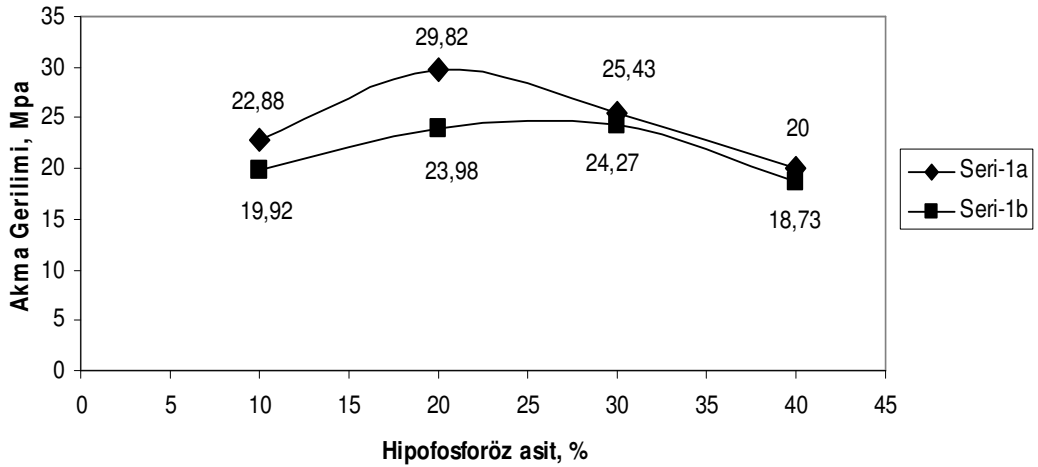


Şekil 8.12. Seri-1a ve Seri-1b membranlarının çekme mukavemetleri

Çekme mukavemeti; çekme gerilmesinde malzemeye uygulanan azami kuvvetin orijinal kesit alanına oranıdır. Sünek malzemelerde kesit alanı gerilme arttıkça bir miktar daralır. Bununla birlikte pratik hesaplama yapılabilmesi için orijinal kesit alanı kullanılır. Polimerlerde genellikle maksimum dayanma geriliminden sonra bir azalma görülür ve maksimum gerilimin altında bir noktada kopma gerilimi gözlenir.

Şekil 8.12’de görüldüğü üzere ısıt işlem uygulanmamış membranların azami çekme gerilimleri düşüktür (40-50 Mpa). Isıt işlem uygulanmış membranların azami çekme gerilimleri ise oldukça yüksektir (125-160 Mpa). Isıt işlem uygulaması membranların çekme mukavemetlerini artırmıştır. Yani membranların mekanik dayanımları artmıştır. Bununla birlikte ısıt işlem uygulaması ile membranların deformasyona uğramadan dayanabilecekleri gerilim çok büyük bir değişim göstermemiştir. Isıt işlem uygulaması membranların akma gerilimlerini azaltmıştır. Akma gerilimlerinin azalması membranın esnekliğinin azaldığının bir göstergesidir.

Şekil 8.13’de Seri-1a ve Seri-1b membranlarının akma gerilimleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.13. Seri-1a ve Seri-1b membranlarının akma gerilimleri

Gerek çekme mukavemetinde, gerek akma geriliminde her iki seri (Seri-1a ve Seri-1b) içinde H_3PO_2 katkısı arttıkça grafiklerde önce bir artış ardından bir azalma görülmüştür. H_3PO_2 katkısı % 20 iken en iyi mekanik dayanım gözlenmiştir. Benzer bir sonuç şişme deneylerinde de gözlenmiştir. Bilindiği üzere PVA suya karşı duyarlı bir polimerdir. PVA'nın suya karşı gösterdiği dirençte mekanik dayanımını ile ilintilidir. Çekme testleri, ve şişme deneylerinin paralel bir şekilde membrana % 20 kadar H_3PO_2 katkısının mekanik dayanımı artırdığını daha yüksek oranlarda H_3PO_2 katkısının mekanik dayanım üzerinde, azalma eğilimi göstermekle birlikte; çok etkili olmadığını göstermektedirler. H_2SO_4 , H_3PO_2 , H_3PO_4 gibi güçlü asitler ile polimerik

membranlar hazırlanırken polimerin kuvvetli asitler tarafından bozulabileceği unutulmamalıdır. Özellikle alkollerdeki C-O bağları güçlü asitler tarafından kırılabilir [24]. Bu durumda membrana % 20'ye kadar H_3PO_2 katkısında H_3PO_2 'nin daha çok yapıyı güçlendirecek şekilde bağlandığı % 20'den sonra bu tip bağ oluşturabilecek kısımların doyması ile asitin polimer çatısına saldırarak yapıyı zayıflattığı söylenilebilir.

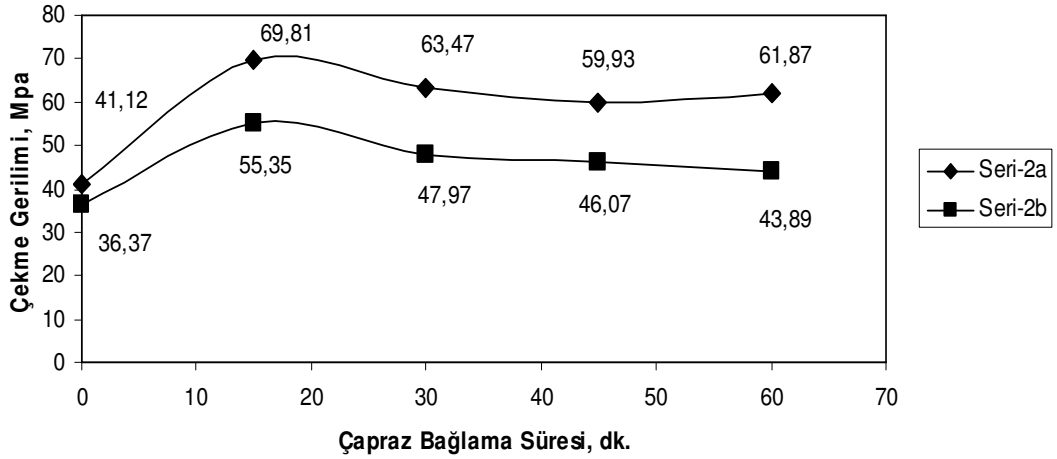
Literatürde PVA ile oluşturulan membranlara mekanik dayanımı artırmak amacı ile kimyasal çapraz bağlama işleminin uygulanması yaygın bir yöntemdir. Bu nedenle Bu çalışmada da en uygun olduğu düşünülen H_3PO_2 katkısında membranlar oluşturulup oluşturulan membranların mekanik dayanımını artırmak amacıyla değişen zamanlarda kimyasal çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Yakıt hücresinde kullanılacak olan membranlar için en önemli parametre proton iletkenlik özellikleridir. Bu nedenle en iyi proton iletkenlik sergileyen % 40 H_3PO_2 katkılı membran seçilerek kimyasal çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Kimyasal çapraz bağlama ajanı olarak GA kullanılmıştır.

Seri-1a ve Seri-1b membranlarının mekanik dayanımları incelendiğinde 48 saat 125 °C ısıtma işlemi uygulamanın mekanik dayanımı oldukça artırdığı görülmüştür. Bununla birlikte 48 saat ısıtma işlemi uygulanmış membranlara kimyasal çapraz bağlama işleminin uygulanması sonucunda elde edilen membranlarda çatlaklar oluşmuş ve yapı kırılan bir hal almıştır. Bu nedenle Seri-2b membranlarına 2 saat 125 °C ısıtma işlemi uygulanmıştır.

Şekil 8.14'de kimyasal çapraz bağlama işlemine tabi tutulmuş Seri-2a ve Seri-2b membranlarının çekme mukavemetleri karşılaştırılmıştır.

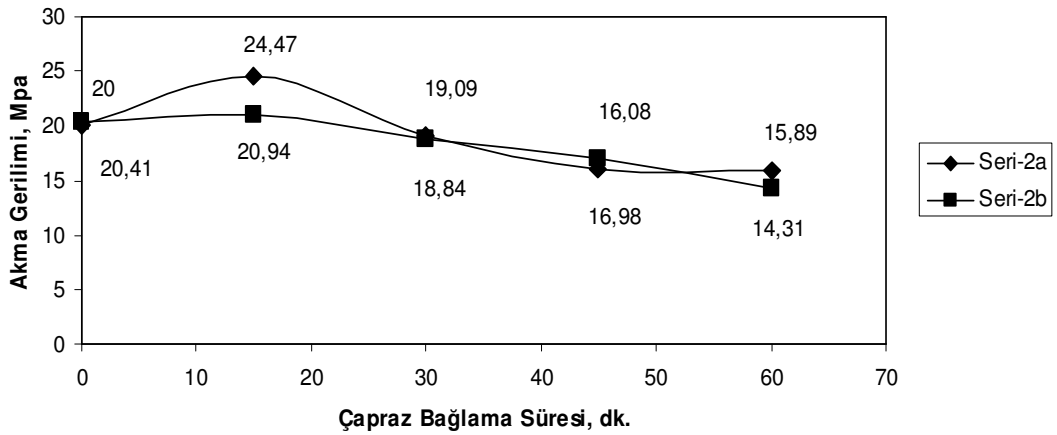
Kimyasal çapraz bağlama işlemi çekme gerilimlerini artırmıştır. Fakat burada çapraz bağlama süresi oldukça önemlidir. İdeal sürenin 15 dakika olduğu gözlemlenmiştir. 15 dakikaya kadar artış gözlemlenirken, 15. dakikadan sonra bir azalış söz konusudur. Uzun süre yapılan çapraz bağlama belli bir noktadan sonra malzemeyi

gevrek, kırılğan hale getirir. Ayrıca ısıl işlem görmemiş membranların çekme gerilimleri daha yüksektir.



Şekil 8.14. Seri-2a ve Seri-2b membranlarının çekme mukavemetleri

Şekil 8.15’de Seri-2a ve Seri-2b membranlarının akma gerilimleri kıyaslanmıştır.



Şekil 8.15. Seri-2a ve Seri-2b membranlarının akma gerilimleri

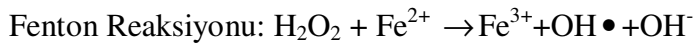
Isıl işlem, membranı çekme kuvvetine karşı daha dayanıksız hale getirmiştir. Bununla birlikte 2 saat ısıl işlem uygulamasının çekme mukavemeti üzerine Seri-1b de ki etkisi gibi çok büyük bir etkisi olmamıştır. Bununla birlikte Seri-2a ve Seri-2b membranlarının deformasyon gerilimleri arasında bariz bir fark yoktur.

8.7. Kimyasal Dayanım Testi Bulguları

Yakıt hücresinde kullanılacak olan membranlar için en önemli parametre proton iletkenlik özellikleridir. Bu nedenle en iyi proton iletkenlik sergileyen % 40 H₃PO₂ katkıli membranların kimyasal dayanımları incelenmiştir. PVA/40HPA+ISI, 15GA/PVA/40HPA+ISI ve karşılaştırma amacıyla Nafyon 117'nin kimyasal dayanımları incelenmiştir.

Yakıt hücresi işletimi sırasında, özellikle yüksek sıcaklıklarda, polimer elektrolit membran oldukça saldırgan bir ortama maruz kalmakta ve dayanımını kaybetmektedir.

Membranların kimyasal bozunmaları Fenton'un hızlandırılmış yaşlandırma deneyleri olarak adlandırılan metotla incelenmiştir. Yakıt hücresi ortamına benzer bir ortam sağlamak amacıyla membranlar 70 °C sıcaklığındaki Fenton çözeltisi içerisine daldırıldı. Fenton çözeltisi içeriği Fe²⁺ ve H₂O₂'den oluşmaktadır. Fenton çözeltisinde Fe²⁺ iyonu ve H₂O₂ kombinasyonu aşağıdaki reaksiyonu vermektedir [74].

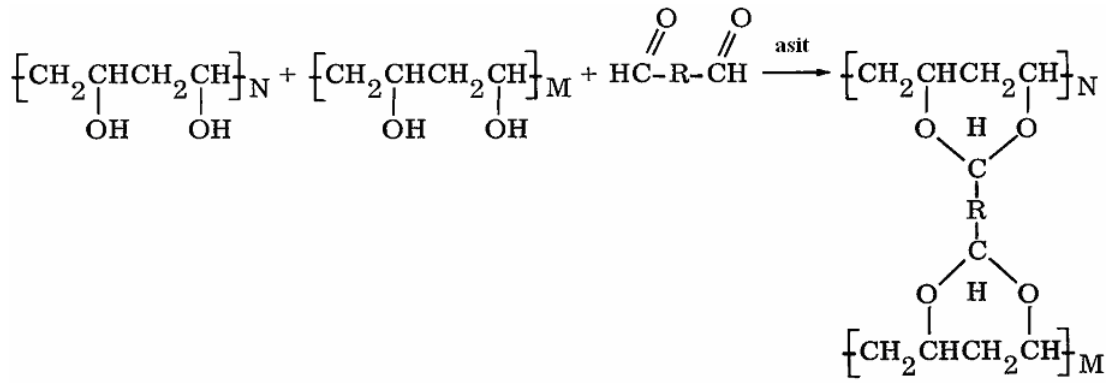


Membranların Fenton testi sonucunda kimyasal bozunmalarını gösteren ilk sinyal ağırlıklarındaki kayıplardır. Çizelge 8.5'de Fenton testinden sonra membranlardaki ağırlık kaybı yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 8.5. Fenton testinden sonra membranlardaki ağırlık kaybı yüzdeleri

	150 dakika Fenton Testi	20 saat Fenton Testi
	Ağırlık Kaybı, %	Ağırlık Kaybı, %
PVA/40HPA+ISI	8,678	membran bozundu
15GA/PVA/40HPA+ISI	4,573	membran bozundu
Nafyon 117	2,029	4,782

Görüldüğü üzere 70 °C, 150 dakika Fenton testine tabi tutulan 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının % ağırlık kaybı PVA/40HPA+ISI membranının % ağırlık kaybından daha azdır. Fenton testi sonuçları, kimyasal çapraz bağlama işleminin membrana kimyasal dayanım kazandırdığını göstermektedir. GA ile PVA'nın reaksiyonu sonucu suda çözünmeyen poliasetaller meydana gelmektedir. Yeni oluşan poliasetal yapı kuvvetli C-O-C bağlarını ihtiva etmektedir. Bu nedenle bu bağların kırılması zor olacağı için 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının kimyasal dayanımı daha iyidir. PVA'nın aldehitler ile muhtemel reaksiyonu Şekil 8.16'da gösterilmiştir.



Şekil 8.16. PVA'nın aldehitler ile muhtemel reaksiyonu [86]

70 °C, 20 saat Fenton testine tabi tutulan 15GA/PVA/40HPA+ISI ve PVA/40HPA+ISI membranları dayanım gösteremeyerek tamamen bozunmuşlardır. Bununla birlikte Nafyon 117 her iki test sürelerinde de dayanımını korumuştur. 150 dakika ve 20 saat Fenton çözeltisi uygulaması ile Nafyon 117'nin bozunma miktarı çok büyük bir artış göstermezken 15GA/PVA/40HPA+ISI ve PVA/40HPA+ISI membranları tamamen yok olmuşlardır. Nafyon 117 nin dayanımının daha yüksek olmasının sebebi; Nafyon 117'nin florokarbon yapıdaki çatısının PVA'nın hidrokarbon yapıdaki çatısından daha kuvvetli olmasından kaynaklanmaktadır.

Membranların iyon değiştirme kapasiteleri proton iletkenliklerinin bir göstergesidir. 15GA/PVA/40HPA+ISI, PVA/40HPA+ISI ve Nafyon 117'nin kimyasal bozunmaları sonucu iyon değiştirme kapasitelerindeki ve proton iletkenliklerindeki

değişimleri gözlemek amacıyla membranların 70 °C, 150 dakika Fenton testinden önce ve 70 °C, 150 dakika Fenton testinden sonra iyon değiştirme kapasiteleri ve proton iletkenlikleri analiz edilmiştir. Membranların iyon değiştirme kapasiteleri Bölüm 7.3.3'de anlatılan deneysel metotla, proton iletkenlikleri Bölüm 7.3.4'de anlatılan deneysel metotla analiz edilmiştir. Titrasyon sonucunda elde edilen grafikler Ek-6'da verilmiştir. Çizelge 8.6'da 70 °C, 150 dakika Fenton testinden önce ve sonra membranların iyon değiştirme kapasiteleri verilmiştir. Deneyler oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 8.7'de 70 °C, 150 dakika Fenton testinden önce ve sonra membranların proton iletkenlikleri verilmiştir

Çizelge 8.6. 70 °C, 150 dakika Fenton testinden önce ve sonra membranların iyon değiştirme kapasiteleri

	Fenton testinden önce IEC, meq/g	Fenton testinden sonra IEC, meq/g
PVA/40HPA+ISI	1,66	2,51
15GA/PVA/40HPA+ISI	0,70	1,29
Nafyon 117	1,20	0,78

Çizelge 8.7. 70 °C, 150 dakika Fenton testinden önce ve sonra membranların proton 20 °C ortam sıcaklığında proton iletkenlikleri

	Fenton testinden önce σ , Scm ⁻¹	Fenton testinden sonra σ , Scm ⁻¹
PVA/40HPA+ISI	0,01175	0,013472
15GA/PVA/40HPA+ISI	0,002932	0,005202
Nafyon 117	0,04682	0,016481

Görüldüğü üzere hazırlanan PVA bazlı membranların her ikisinde de kimyasal bozunma iyon değiştirme kapasitelerini ve proton iletkenliklerini artırmıştır. Nafyon 117 üzerine kimyasal bozunma etkisi ise hazırlanan PVA bazlı membranların aksine azalma eğilimi göstermiştir. Deney sonucunda hazırlanan PVA bazlı membranlarda Fenton çözeltisi membranın ana çatısındaki bağları kırarak proton iletkenlik için etkin olan iyon değiştirme kapasitesine sahip, aktif -OH gruplarını ortaya çıkardığı

söylenbilir. Nafyon 117’de ise bu durumun tam tersi etki söz konusu olmuştur. Nafyon 117’de proton iletkenlik özelliği sağlayan gruplar çatı üzerine bağlanan sülfonik asit gruplarıdır. Nafyon 117’de proton iletkenliğinin ve iyon değiştirme kapasitesinin azalmasının sebebi Fenton çözeltisinin bağları kırarak desülfonasyona neden olması ile açıklanabilir.

8.8. Membranın Yakıt Hücresinde Kullanımı İçin Ön Hazırlık İşlemleri

Yakıt hücresi çalışırken sistemde kimyasal açıdan oldukça saldırgan bir ortam oluşmaktadır. Bu durum membranın kimyasal dayanımını çok önemli kılmaktadır. 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının, daha iyi kimyasal dayanım sergilemesi, su tutma kapasitesi, su içerisinde şişme derecesi, iyon değiştirme kapasitesi ve proton iletkenlik özellikleri gibi özelliklerinin de yakıt hücresi kullanımı için uygun olması nedeni ile yakıt hücresinde denenmek amacıyla ön işlemlerden geçirilmesine karar verilmiştir.

15GA/PVA/40HPA+ISI membranı, membran/elektrod birimi (MEB) haline getirilmek amacıyla bazı ön işlemlerden geçirilmiştir. Yakıt hücresi sisteminde anot ve katot reaksiyonları için katalizör kullanılmaktadır. Katalizör olarak genellikle Pt kullanılmaktadır. Pt pahalı bir katalizör olduğu için bilim adamları yüzeye ince bir tabaka halinde Pt kaplamak amacıyla yeni metotlar denemektedirler. Bu çalışmada Pt kaplamak amacı ile membran öncelikle bir iletken polimer olan polipirol ile kaplanmıştır. Pirol monomeri H_2SO_4 ve $FeCl_3$ varlığında polimerleşme reaksiyonu vermektedir. Bu nedenle öncelikle membran gözeneklerine H_2SO_4 absorpsiyonu sağlamak için membran H_2SO_4 ile muamele edilmiştir. Asidik ortam membranın şişmesine neden olmuştur yani, membranın mekanik direncini düşürmüştür. Bu durumun sebebi asidik koşullarda alkollerdeki $-OH$ gruplarının yapıdan kopması sonucu dayanımın düşmesi ile bağdaştırılmıştır. Polipirol ile kaplanan membran daha sonrada Pt kaplama işlemi sırasında $NaBH_4$ ile muamele edilmiştir. Pt kaplama yapılırken membrana uygulanan işlemler membranın dayanımını oldukça azaltmıştır. Bu nedenle membran MEB haline getirilememiştir. Polipirol ve Pt ile kaplanan 15GA/PVA/40HPA+ISI membranı EK-11’de verilmiştir.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

PEMYH uygulamalarında hali hazırda Nafyon gibi perflurosülfonik asit bazlı membranlar kullanılmaktadır. Ancak Nafion membranların maliyetlerinin yüksek olması, kullanım sıcaklıklarının sınırlı olması, düşük nem oranlarında proton iletkenliğinin büyük ölçüde azalması ve bu sonuçların yakıt hücresi performansını olumsuz yönde etkilemesi alternatif membran sentezlenmesi için araştırmalar yapılmasına neden olmuştur. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan, polimer bazlı proton iletken membranlar üzerine yapılan geliştirme çalışmaları; maliyet azaltma ve performans artırma çalışmaları üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada PVA bazlı, proton iletkenlik özelliği sağlamak üzere H_3PO_2 ile katılanan, proton iletken kompozit membranlar sentezlenmiş ve bu membranların bazı karakteristik özellikleri incelenmiştir.

Hazırlanan Seri-1b membranlarının su tutma kapasiteleri, su içerisinde şişme dereceleri, iyon değiştirme kapasiteleri, proton iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Bağ yapılarını incelemek amacıyla FTIR analizleri, termal dayanımlarını incelemek amacıyla TGA analizleri, mekanik dayanımlarını incelemek amacıyla çekme deneyleri yapılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan membranların karakteristik özelliklerinin incelenmesinin yanında karşılaştırma amacıyla aynı deneysel şartlar altında Nafyon 117'nin karakteristik özellikleri de incelenmiştir.

Membranların yakıt hücresi sisteminde etkin olarak kullanılabilmesi; proton iletkenliğinin yanısıra, kimyasal ve mekanik dayanım göstermelerini de gerektirmektedir. PVA suya duyarlı bir polimer olduğu için ısı işlem uygulanmış membranların su tutma kapasitelerinin artan H_3PO_2 katkısı ile azalmış olması yapının daha dirençli bir hal aldığına kanıttır. PVA'nın suya karşı gösterdiği direnç mekanik dayanımını ile ilintilidir.

Membranların yakıt hücresi sisteminde etkin olarak kullanılabilmesinin; kimyasal ve mekanik dayanım göstermelerini gerektirmekte olduğunu söylemiştik. Kimyasal

dayanım incelemesi bütün membranlarda yapılmak yerine seçilen iki membran ve karşılaştırma amacıyla Nafyon 117 üzerinde gerçekleştirilmiştir. Seri-1b membranlarından PVA/20HPA+ISI membranının mekanik dayanımı daha iyi olmasına rağmen daha iyi proton iletkenlik özelliğine sahip olması nedeni ile PVA/40HPA+ISI membranının ve 15GA/PVA/40HPA+ISI ve karşılaştırma amacıyla Nafyon 117'nin kimyasal dayanımları incelenmiştir.

Sonuç olarak yakıt hücreleri için geliştirilen bu membranlar, ticari ve pahalı olan perflorlu membranlara alternatif olması açısından ümit vermiştir. Hazırlanan membranların su tutma kapasiteleri, iyon değiştirme kapasiteleri, termal dayanımları gibi önemli özelliklerinin oldukça iyi olmasının yanında proton iletkenlikleride yakıt hücresi sistemlerinde kullanım için yeterince iyidir. Ne yazık ki bu membranların kimyasal ve mekanik dayanımları zayıftır. Membranların bu halleri ile PEM yakıt hücresi sistemlerine uygulanmaları güçtür, bununla birlikte bu membranların bir PEM yakıt hücresi çeşiti olan ve benzer sistemlere göre daha düşük sıcaklıklarda çalışabilen DMYH'de kullanıma daha uygun olduğu düşünülmektedir.

Bu konu üzerinde daha sonra çalışma yapmayı planlayan araştırmacılar tarafından membranların kimyasal ve mekanik dayanım özelliklerini geliştirmek için değişik çapraz bağlama ajanları ve farklı metotlar kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Barbir, F., "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", *Elsevier*, New York, 1-16, 73-113 (2005).
2. Marten, F. L., "Vinyl Alcohol Polymers" Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley & Sons Inc.*, 1-16 (2000).
3. Grove, W. R., "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum", *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, Series 3, 14 (1839).
4. Nadal, M., F. Barbir, "Development of a Hybrid Fuel Cell/Battery Powered Electric Vehicle", D. L. Block ve T. N. Veziroglu (editörler), *Hydrogen Energy Progress X*, Vol. 3 (International Association for Hydrogen Energy, Coral Gables, FL), 1427-1440 (1994).
5. Williams, M.C., "Fuel Cell Handbook" *EG&G Technical Services, Inc.*, Seventh edition, 2 (2004).
6. Bahar, T., Kalafatoğlu, E., Örs, N., Özdemir, S.S. ve San, F.G.B, "Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği" *TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü*, 1-20, 30-57 (2001).
7. İnternet: Hacettepe Üniversitesi "Yakıt Hücreleri"
<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm> (2009).
8. Thampan, T., Malhotra, S., Zhang J., Datta, R, "PEM Fuel Cell as a Membran Reactor" *Catalysis Today*, 67: 15-32 (2001).
9. Ledjeff, K., Peinecke, V., Heinzl, A., "1992 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts", Tucson, Arizona, *Fuel Cell Seminar Organizing Committee*, 171 (1992).
10. Şahin, A., "Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Kompozit Membran Sentezi" Yüksek lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10 (2007).
11. Srmivason, J., "High Energy Efficiency and High Power Density Proton Exchange Membrane Fuel Cells - Electrode Kinetics and Mass Transport," *Journal of Power Sources*, 36 (1991).
12. Wilkinson, D., Steck, A., "General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology at Ballard," *Proceedings of the Second International*

Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal, Quebec, Canada, 6-10 (1997).

13. Prater, K., "The Renaissance of the Solid Polymer Fuel Cell," Ballard Power Systems, Inc., *Journal of Power Sources*, 29 (1990).
14. Gottesfeld, S., Zawodzinski, T. A., "Polymer Electrolyte Fuel Cells, in R. C. Alkire", H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias (editors). *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Wiley-VCH, New York, 5: 191-210 (1997).
15. Öğüt, E., "Sülfolanmış Polistiren Membran Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 32-48 (2005).
16. Zawodzinski, Jr., T. A., Lopez, C., Jestel, R., Valerio, J., Gottesfeld, S., "A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes", *Journal of the Electrochemical Society*, 140: 1981 (1993).
17. Martins, C.R., Ruggeri, G., De Paoli, M.A., "Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene", *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (5): 797-802 (2003).
18. Mangala, E., Kumar, T. S., Baskar, S., Rao, K. P., "Development of Chitosan/poly(vinylalcohol) Blend Membranes as Burn Dressing, Trends Biomater" *Artif Organs*, 17 (1): 34 (2003).
19. Hyder, M.N., Huang, R.Y.M., Chen, P., "Correlation of Physicochemical Characteristic with Pervaporation Performance of Poly(Vinyl Alcohol) Membranes", *Journal of Membrane Science*, 283: 281 (2006).
20. Park, J.-S., Park, J.-W., Ruckenstein, E., "On the Viscoelastic Properties of Poly(vinyl alcohol) and Chemically Crosslinked Poly(vinyl alcohol)", *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (7): 1816 (2001).
21. Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A., "Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications-A Review", *Journal of Membrane Science*, 259: 10-26 (2005).
22. Gupta, P.N, Singh, K.P., "Characterization of H₃PO₄ Based PVA Complex System", *Solid State Ionics*, 86-88: 319-323 (1996).
23. Petty-Weks, S., Zupancic, J.J., Swedo, J.R., "Proton Conducting Interpenetrating Polymer Networks", *Solid State Ionics*, 31: 117 (1988).
24. Stevens, J.R., Wieczorek, W., Raducha, D., Jeffrey, K.R., "Proton Conducting Gel/H₃PO₄ Electrolytes", *Solid State Ionics*, 97: 247 (1997).

25. Grondin, J., Rodriguez, D. and Lassegues, J.C., "Proton Conducting Polymer Electrolyte – The Nylon 6-10/ H₃PO₄ blends", *Solid State Ionics*, 77: 70 (1995).
26. Kufian, M. Z., Majid, S. J., Arof, A.K., "Dielectric and Conduction Mechanism Studies of PVA Orthophosphoric Acid Polymer Electrolyte", *Ionics*, 13: 231 (2007).
27. Petty-Weeks, S., Polak, A.J., "Differential Scanning Calorimetry and Complex Admittance Analysis of PVA/H₃PO₄ Proton Conducting Polymer Blends", *Sensors and Actuators*, 11: 377 (1987).
28. Vargas, M.A., Vargas, R.A., Mellander, B-E., "New Proton Conducting Membranes Based on PVAL/H₃PO₂/H₂O", *Electrochimica Acta*, 44: 4227-4232 (1999).
29. Vargas, M.A., Vargas, R.A., Mellander, B-E., "Phase Behavior of PVAL/based proton conductor" *Phy. Stat. Sol.*, 220: 615 (2000).
30. Vargas, M.A., Vargas, R.A., Mellander, B-E., "More Studies on the PVAL/H₃PO₂/H₂O Proton Conductor Gels", *Electrochimica Acta*, 45: 1399 (2000).
31. Vargas, R.A., Zapata, V.H., Matallana, E., Vargas, M.A., "More Thermal Studies on the PVOH/H₃PO₂/H₂O Solid Proton Conductor Gels", *Electrochimica Acta*, 46: 1699–1702 (2001).
32. Li, L., Xu, L., Wang, Y., "Novel Proton Conducting Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell", *Materials Letters*, 57: 1406–1410 (2003).
33. Xu, W., Liu, C., Xue, X., Su Y., Lv Y., Xing W., Lu T., "New Proton Exchange Membranes Based On Poly (vinyl alcohol) for DMFCs", *Solid State Ionics*, 171:121–127 (2004).
34. Lin, C.W., Thangamuthu, R., Yang, C.J., "Proton-Conducting Membranes within High Selectivity from Phosphotungstic Acid-Doped Poly(vinyl alcohol) for DMFC Applications", *Journal of Membrane Science*, 253: 23–31 (2005).
35. Jiang, Z., Zheng, X., Wu, H., Pan, F., "Proton Conducting Membranes Prepared by Incorporation Of Organophosphorous Acids into Alcohol Barrier Polymers for Direct Methanol Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, 185: 85 (2008).
36. Suzuki, M., Yoshida, T., Koyama, T., Kobayashi, S., Kimura, M., Hanabusa, K., Shirai, H., "Ionic Conduction in Partially Phosphorylated Poly(vinyl alcohol) as Polymer Electrolytes", *Polymer*, 41: 4531 (2000).

37. Pu, H., Huang, P., Studies on Transparent And Solid Proton Conductors Based on $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ Doped Poly(vinyl alcohol)", *Materials Letters*, 60: 1724–1727 (2006).
38. Pu, H., Luo, M., Yang, Z., "Transparent and Anhydrous Proton Conductors Based on PVA/imidazole/ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ Composites", *European Polymer Journal*, 43: 5076–5083 (2007).
39. Rhim, J.-W., Park, H.B., Lee, C.-S., Jun, J.-H., Kim, D.S., Lee, Y.M., "Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes Containing Sulfonic Acid Group: Proton and Methanol Transport Through Membranes", *Journal of Membrane Science*, 238:143–151 (2004).
40. Kim, D.S., Park, H.B., Rhim, J.W., Lee, Y.M., "Preparation and Characterization of Crosslinked PVA/ SiO_2 Hybrid Membranes Containing Sulfonic Acid Groups for Direct Methanol Fuel Cell Applications", *Journal of Membrane Science*, 240:37–48 (2004).
41. Libby, B., Smyrl, W.H., Cussler, E.L., "Polymer –Zeolite Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells", *AIChE journal*, 49 (4): 991 (2003).
42. Bhat, S.D., Sahu, A.K., George, C., Pitchuman, S., Sridhar, P., Chandrakumar, N., Singh, K.K., Krishna, N., Shukla, A.K., "Mordenite-Incorporated PVA–PSSA Membranes as Electrolytes for DMFCs" *Journal of Membrane Science*, 340: 73–83 (2009).
43. Yang, C.-C., "Synthesis and Characterization of the Cross-linked PVA/ TiO_2 Composite Polymer Membrane for Alkaline DMFC", *Journal of Membrane Science*, 288: 51–60 (2007).
44. Martinelli, A., Matic, A., Jacobsson, P., Börjesson, L., Navara, M.A., Fernicola, A., Panero, S., Scrosati, B., "Structural Analysis of PVA-Based Proton Conducting Membranes", *Solid State Ionics*, 177: 2431–2435 (2006).
45. Kim, D.S., Park, H.B., Rhim, J.W., Lee, Y.M., "Proton Conductivity and Methanol Transport Behavior of Cross-Linked PVA/PAA/silica Hybrid Membranes", *Solid State Ionics*, 176: 117-126 (2005).
46. Kang, M.-S., Choi, Y.-J., Moon, S.-H., "Water-Swollen Cation-Exchange Membranes Prepared Using Poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)", *Journal of Membrane Science*, 207: 157–170 (2002).
47. Kim, D. S., Guiver, M. D., Nam, S. Y., Yun, T. I., Seo, M. Y., Kim, S. J., Hwang, H. S., Rhim, J. W., Preparation of Ion Exchange Membranes for Fuel Cell Based on Crosslinked Poly(vinyl alcohol) with Poly(styrene sulfonic acid-co-maleik acid), *Journal of Membrane Science*, 281: 156-162 (2006).

48. Kang, M.-S., Kim, J.H., Won, J., Moon, S.-H., Kang, Y.S., “Highly Charged Proton Exchange Membranes Prepared by Using Water Soluble Polymer Blends for Fuel Cells”, *Journal of Membrane Science*, 247: 127–135 (2005).
49. Kim, D.S., Yun, T.I., Seo, M.Y, Cho, H.I., Lee, Y.M., Nam, S.Y., Rhim, J.W., “Preparation of Ion-Exchange Membranes for Fuel Cell Based on Crosslinked PVA/PSSA_MA/silica Hybrid”, *Desalination*, 200: 634–635 (2006).
50. Lin, C.W., Huang, Y.F., Kanan, A.M., “Semi-Interpenetrating Network Based on Cross-Linked Poly(Vinyl Alcohol) And Poly(Styrene Sulfonic Acid-Co-Maleic Anhydride) as Proton Exchange Fuel Cell Membranes”, *Journal of Power Sources*, 164 (2): 449-456 (2007).
51. Sahu, A.K, Selvarani, G., Bhat, S.D., Pitchumani, S., Sridhar, P., Shukla, A.K., Narayanan, N., Banerjee, A., Chandrakumar, N., “Effect of Varying Poly(styrene sulfonic acid) Content in poly(vinylalcohol)–poly(styrene sulfonic acid) Blend Membrane and its Ramification in Hydrogen–Oxygen Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Journal of Membrane Science*, 319: 298–305 (2008).
52. Hamaya, T., Inoue, S., Qiao, J., Okada, T., “Novel Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on PVA/PAMPS/PEG400 blend”, *Journal of Power Sources*, 156: 311–314 (2006).
53. Shao, Z.-G., Wang, X., Hsing, I.-M., “Composite Nafion/polyvinyl Alcohol Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell” *Journal of Membrane Science*, 210: 147–153 (2002).
54. DeLuca, N.W., Elabd, Y.A., “Direct Methanol Fuel Cell Performance of Nafion/poly(vinyl alcohol) Blend Membranes”, *Journal of Power Sources*, 163 (1): 386-391 (2006).
55. DeLuca, N.W., Elabd, Y.A., “Nafion/poly(vinyl alcohol) blends: Effect of Composition and Annealing Temperature on Transport Properties”, *Journal of Membrane Science*, 282: 217–224 (2006).
56. Helen, M., Viswanathan, B., Murthy, S.S., “Fabrication and Properties of Hybrid Membranes Based on Salts of Heteropolyacid, Zirconium Phosphate and Polyvinyl Alcohol”, *Journal of Power Sources*, 163: 433–439 (2006).
57. Jin, Y., Diniz Da Costa, J.C., Lu, G.Q., “Proton Conductive Composite Membrane of Phosphosilicate and Polyvinyl Alcohol”, *Solid State Ionics*, 178: 937–942 (2007).
58. Binsu, V.V., Nagarele, R.K., Shahi, V.K., Ghosh, P.K., “Studies on *N*-methylene Phosphonic Chitosan/poly(vinyl alcohol) Composite Proton-Exchange Membrane”, *Reactive and Functional Polymers*, 66 (12): 1619-1629 (2006).

59. Wu, C.S., Lin, F.Y., Chen, C.Y. And Chu, P.P., “A Polyvinyl alcohol/*p*-sulfonate Phenolic Resin Composite Proton Conducting Membrane”, *Journal of Power Sources*, 160 (2): 1204-1210 (2006).
60. Son, J.H., Kang, Y.S., Won, J., “Poly(vinyl alcohol)-Based Polymer Electrolyte Membranes Containing Polyrotaxane”, *Journal of Membrane Science*, 281: 345–350 (2006).
61. Park, J.-S., Park, J.-W., Ruckenstein, E., “On the Viscoelastic Properties of Poly(vinyl alcohol) and Chemically Crosslinked Poly(vinyl alcohol)”, *Journal of Applied Polymer Science*, 82: 1816-1823 (2001).
62. Gohil, J. M., Ray, B., Ray, P., “Studies on the Cross-linking of Poly(vinyl alcohol)”, *Journal of Polymer Research*, 13: 161-169 (2006).
63. Yin, Y., Liu, J., Li, Z., “Starch Crosslinked with Poly(vinyl alcohol) by Boric Acid”, *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 1294-1397 (2005).
64. Li, L., Wang, Q., Wang, R., “Enhancing Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Blown Films by Drawing and Surface Crosslinking”, *Journal of Applied Polymer Science*, 98: 774-779 (2005).
65. Praptowidodo, V. S., “Influence of Swelling on Water Transport Through PVA-based Membrane, Journal of Molecular Structure” *Journal of Molecular Structure*, 739: 207-212 (2005).
66. Yamakawa, T., Ishida, S., Higa, M., “Transport Properties of Ions Through Temperature Responsive Charged Membranes Using Poly (vinyl alcohol)/poly (N isopropylacrylamide) / poly (vinylalcohol-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)”, *Journal of Membrane Science*, 27: 411-417 (2005).
67. Hirankumar, G., Selvasekarapandian, S., Kuwata, N., Kawamura, J., Hattori, T., “Thermal, Electrical and Optical Studies on the Poly(vinyl alcohol) Based Polymer Electrolytes”, *Journal of Power Sources*, 144 (1): 262-267 (2005).
68. Tripathi, B. P., Saxena, A., Shahi, V. K., “Phosphonic Acid Grafted bis(4- γ -aminopropyl-diethoxysilylphenyl) Sulfone (APDSPS)-poly(vinyl alcohol) Crosslinked Polyelectrolyte Membrane Impervious to Methanol”, *Journal of Membrane Science*, 318: 288–297 (2008).
69. Shen, C.-C., Joseph, J., Lin, Y.-C., Lin, S.-H., Lin, C.-W., Hwang, B. J., “Modifying Microphase Separation of PVA Based Membranes for Improving Proton/Methanol Selectivity”, *Desalination*, 233: 82–87 (2008).
70. Yang, C-C., Lee, Y-J., Yang J.M. “Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Based on PVA/MMT Composite Polymer Membranes”, *Journal of Power Sources*, 188: 30–37 (2009).

71. Balbaşı, M., Gözütok, B., “Poly(vinyl alcohol)-Colloidal Silica Composite Membranes for Fuel Cells”, *Synthetic Metals*, 160: 150-155 (2010).
72. Kallitsis, J. K., Gordoupi, N., “Proton Conducting Membranes Based on Polymer Blends For use in High Temperature PEM Fuel Cells”, *Journal of New Materials for Electrochemical systems*, 6: 217-222 (2003).
73. Hande, V. R., Rao, S., Rath, S.K., Thakur, A., Parti, M., “Crosslinking of Sulphonated poly (ether ether ketone) Using Aromatic Bis(hydroxymethyl) Compound”, *Journal of Membrane Science*, 322: 67-73 (2008).
74. Kundu, S., Simon, C.L., Fowler, M.W., “Comparison of Two Accelerated Nafion Degredation Experiments”, *Polymer Degradation and Stability*, 93: 214-224 (2008).
75. Park, J-H, Kim, J-H., Lee, H.-K., Lee, T.-H., Joe, Y-I., “A Novel Direct Deposition of Pt Catalysts on Nafion Impregnated with Polypyrrole for PEMFC”, *Electrochimica Acta*, 50: 769–775 (2004).
76. Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A. A., “Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol) Based Membranes for Direct Methanol Fuel Cell”, *Journal of Applied Polymer Science*, 95: 1154-1163 (2004).
77. Tsai, C.-E., Lin, C.-W., Hwang, B.-J., “A Novel Crosslinking Strategy for Preparing Poly(vinylalcohol)-based Proton Conducting Membranes with High Sulfonation”, *Journal of Power Sources*, 195: 2166-2173 (2010).
78. Bandyopadhyay, A., De Sarkar, M., Bhowmick, A. K., “Poly(vinylalcohol)/silica Hybrid Nanocomposites by Sol-Gel Technique: Synthesis and Properties”, *Journal of Materials Science*, 40: 5233 – 5241 (2005).
79. Zenobi, M. C., Luengo, C. V., Avena, M. J., Rueda, E. H., “An ATR-FTIR Study of Different Phosphonic Acids in Aqueous Solution”, *Spectrochimica Acta, Part A* 70: 270–276 (2008).
80. Stuart, B., “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”, *Jhon Wiley and Sons, Ltd.*, 84 (2004).
81. Anis, A., Banthia, A.K., Bandyopadhyay, S., “Synthesis and Characterization of Polyvinyl Alcohol Copolymer/phosphomolybdic Acid-Based Crosslinked Composite Polymer Electrolyte Membranes” *Journal of Power Sources*, 179: 69–80 (2008).
82. Yalçın, H., Gürü, M., “Malzeme Bilgisi” *Palme Yayıncılık*, 299 (2002).

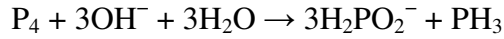
83. Wang, B., Li, S. Q., Wang, S. J., “Correlation Between the Segmental Motion and Ionic Conductivity of Polyether Urethane-LiClO₄ Complex Studied by Positron Spectroscopy” , *Physical Review B*, 56: 18 (1997).
84. Somani, P. R., Marimuthu, R., Viswanath, A.K., Radhakrishnan, S., “Thermal Degradation Properties of Solid Polymer Electrolyte (poly(vinyl alcohol) + phosphoric acid)/methylene Blue Composites”, *Polymer Degradation and Stability*, 79: 77-83 (2003).
85. Kim, D. S., Park, H. B., Rhim, J. W., Lee, Y. M. “Proton Conductivity and Methanol Transport Behavior of Cross-Linked PVA/PAA/silica Hybrid Membranes”, *Solid State Ionics*, 176: 117–126 (2005).
86. Philipp, W. H., Hsu, L.-C., “Three Methods for In Situ Cross-Linking of Polyvinyl Alcohol Films for Application as Ion-Conducting Membranes Potassium Hydroxide Electrolyte”, *NASA Technical Paper*, 1407 (1979).
87. Internet: Wikipedia “Hypophosphorous acid”
http://en.wikipedia.org/wiki/Hypophosphorous_acid (2009).

EKLER

EK-1 Hipofosforöz Asit, H₃PO₂

Hipofosforöz asit yapısında oksijen içeren fosforlu bir asittir. Kuvvetli indirgen bir maddedir. Yükseltgen maddelerle hemen reaksiyona girer. Karalıdır. Renksizdir ve suya karışabilir. Erime noktası 26,5 °C, kaynama noktası 130 °C'dir. Molekül ağırlığı 66 g/mol'dür. Genellikle H₃PO₂ olarak yazılır; fakat daha açıklayıcı gösterim onun monoprotik yapısını vurgulayan HOP(O)H₂ gösterimidir. HPA olarak da gösterilir [117].

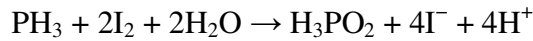
Bu asit endüstriyel olarak iki basamaklı bir proses ile üretilir. Birinci basamak beyaz fosforun, Ca(OH)₂ gibi uygun bir hidroksitin sıcak sulu çözeltisi ile reaksiyonu sonucu alkali metallerin hipofosfit tuzlarının meydana gelmesidir.



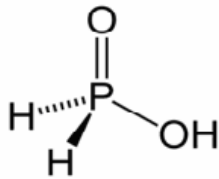
Serbest asit, hipofosfit tuzlarının güçlü asitlerle reaksiyonu ile elde edilebilir.



Alternatif olarak, H₃PO₂ su içerisinde fosfin ve iyotun oksidasyonu ile meydana gelir [117].



HPA genellikle % 50 sulu çözeltisi şeklinde saklanır. İlaç formülasyonu, polimerlerin renksizleştirilmesi, kıymetli metallerin (ametaller) yeniden kazanımı, metal film kaplama gibi alanlarda kullanılır. Hipofosforöz asitin kimyasal yapısı Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

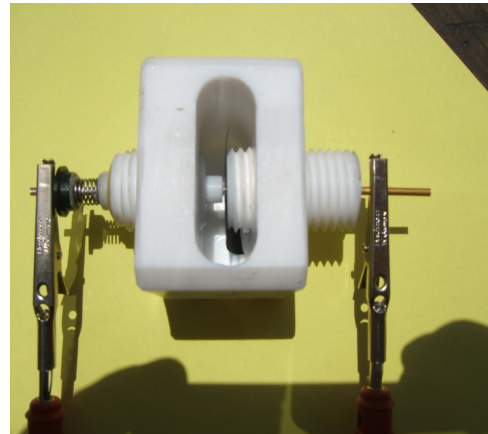


Şekil 1.1. Hipofosforöz asitin kimyasal yapısı [117]

EK-2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aparatlar



Resim 2.1. Sırasıyla Jasco FTIR 480 Plus cihazı ve Shott Alpha TA 50 Plus titrasyon cihazı



Resim 2.2. Aşağıdan yukarıya doğru Solartron 1260 Frekans Analizörü, Solartron 1287 EI Potansiyotat, Solartron 1296 Dielektrik arayüzü ve İletkenlik ölçüm hücresi

EK-2 (Devam) Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aparatlar

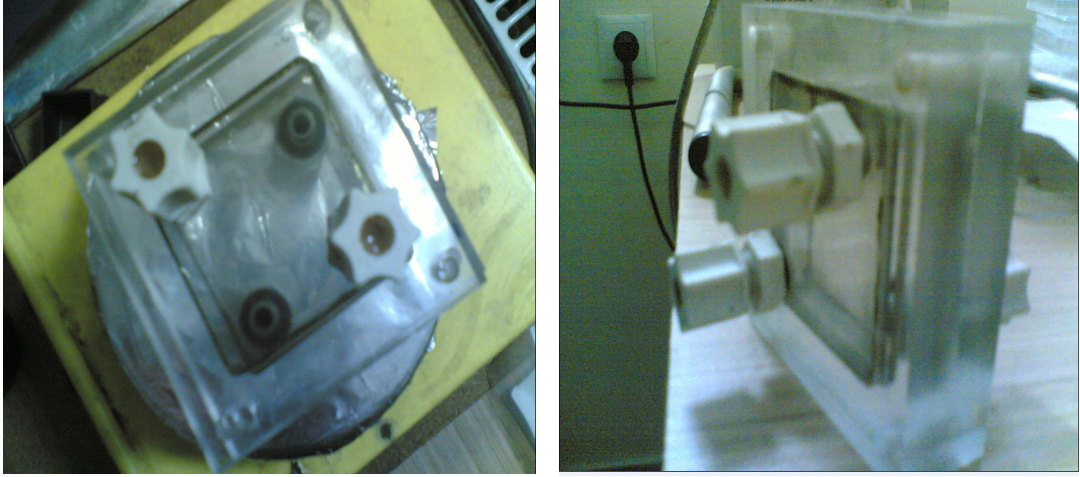


Resim 2.3. Setaram TGA+DSC cihazı



Resim 2.4. AG-I Shimadzu SKN model test cihazı

EK-2 (Devam) Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aparatlar



Resim 2.5. Kaplama hücresi

EK-3 Örnek Hesaplamalar

% Su Tutma Kapasitesi

PVA/10HPA+ISI membranının, $m_{\text{Islak}}=0,2882$ g, $m_{\text{kuru}}=0,1487$ g

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{0,2882 - 0,1487}{0,1487} \times 100$$

$$\% \text{ Su Tutma} = 93,81$$

% Şişme Derecesi

PVA/10HPA+ISI membranının, $A_{\text{nemli}}=11,56$ cm², $A_{\text{kuru}}=9$ cm²

$$\% \text{ Şişme} = \frac{11,56 - 9}{9} \times 100$$

$$\% \text{ Şişme} = 28$$

HCl ve NaOH Faktör Hesabı

	pH	Hacim (mL)	Na ₂ CO ₃ (g)	Normalite HCl
1. Dönüm noktası	8,1	18,121	0,1891	0,09916
2. Dönüm noktası	4,07	35,984		

$$N_{\text{HCl}} = (0,1891 \times 2 \times 1000) / (105,989 \times 35,984)$$

$$N_{\text{HCl}} = 0,09916$$

Hazırlanan NaOH için pH=7'de harcanan HCl miktarı 29,276 ml. $V_{\text{NaOH}}=30$ ml

$$N_{\text{NaOH}} = (29,276 \times 0,09916) / 30$$

$$N_{\text{NaOH}} = 0,09677$$

EK-3 (Devam) Örnek Hesaplamalar

İyon Değişirme Kapasitesi

PVA/10HPA+ISI membranının,

	pH	Okunan Hacim	pH=7 Hacmi
% 10 fosforöz	7,01	27,805	27,812
	6,98	27,82	

$N_{\text{NaOH}}=0,09677$ N, $V_{\text{NaOH}}=30$ ml, $N_{\text{HCl}}= 0,09916$ N, $V_{\text{HCl}}=27,812$ ml,
 $m_{\text{membran}}=0,1958$ g,

$$IEC = \frac{(0,09677 \times 30) - (0,09916 \times 27,812)}{0,1958}$$

IEC=0,74 meq/g

Proton iletkenliği

PVA/10HPA+ISI membranının, $L=0,01243$ cm, $A= 0,0314$ cm², 20 °C'de $R=76,152$ ohm

$$\sigma = \frac{0,01243}{76,152 \times 0,0314}$$

$$\sigma = 0,0052 \text{ Scm}^{-1}$$

EK-4 Membran Kalınlıkları

Çizelge 4.1. Seri-1b membranlarının kalınlıkları

	Numunelerin kalınlık ölçümleri:				Mikron
	PVA/10HPA+ISI	PVA/20HPA+ISI	PVA/30HPA+ISI	PVA/40HPA+ISI	
	128	129	124	106	
	126	128	127	105	
	124	127	129	104	
	127	121	127	102	
	124	124	123	107	
	123	123	128	106	
	123	126	123	103	
	124	125	127	105	
	124	122	127	104	
	120	129	127	104	
ORT=	124,3	125,4	126,2	104,6	
Std. Hata.=	2,263233	2,875181	2,097618	1,505545	

EK-4 (Devam) Membran Kalınlıkları

Çizelge 4.2. Seri-2a membranlarının kalınlıkları

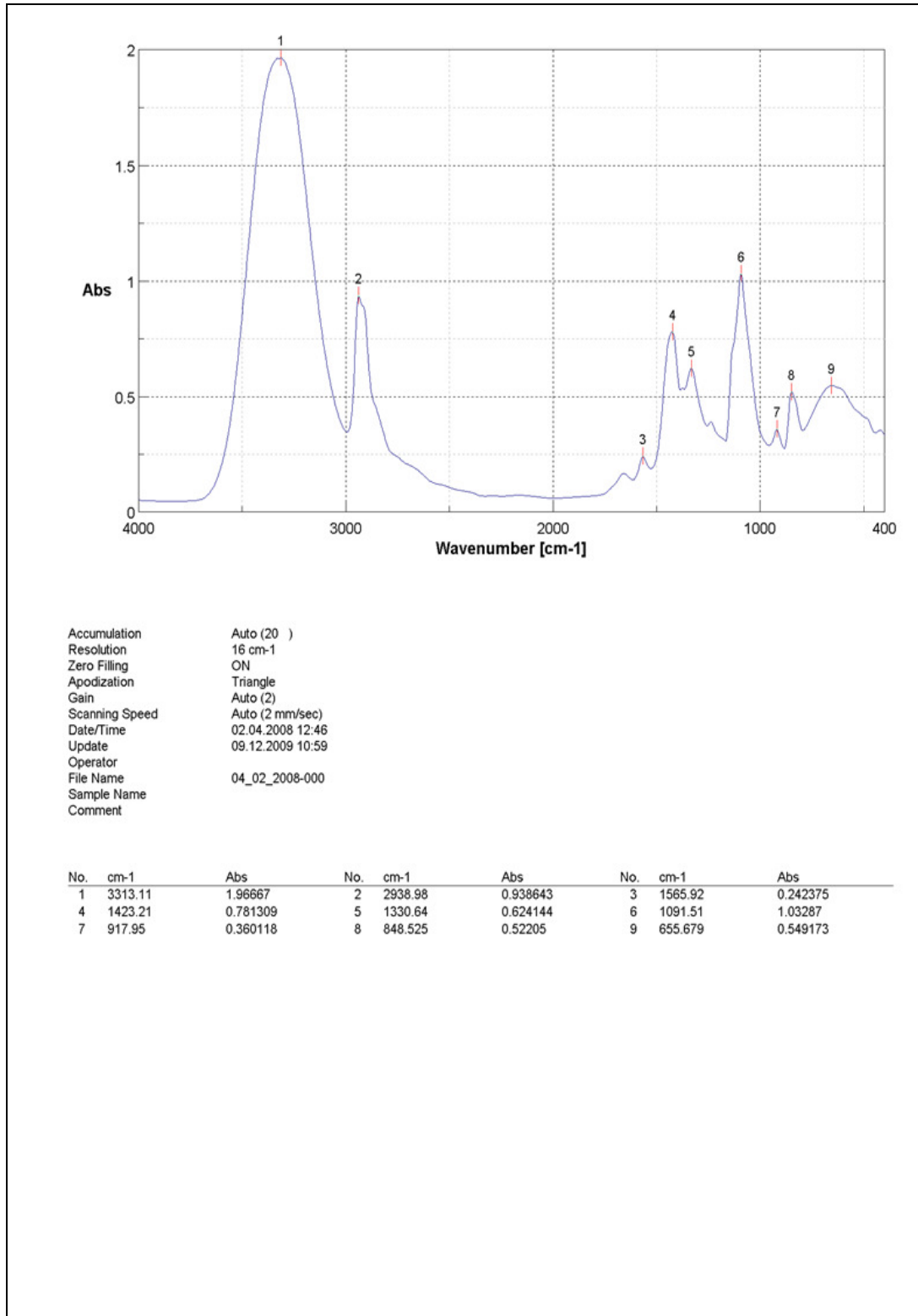
	GA/PVA/40HPA Numunelerinin kalınlık ölçümleri: Mikron				
	0 dk	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk
	126	123	103	108	113
	125	125	100	103	111
	124	111	100	96	107
	127	103	106	115	113
	130	105	108	112	107
	134	120	109	110	101
	128	107	108	108	104
	138	105	101	102	106
	128	110	104	108	101
	138	108	99	104	104
	137	121	100	112	102
	141	123	108	104	100
	144	119	102	99	106
	136	107	106	103	100
	131	119	103	106	110
	143	120	107	101	105
	140	119	97	112	102
	140	112	103	102	107
	126	111	105	101	100
	144	126	102	103	104
ORT=	134	114,7	103,55	105,45	105,15
Std. Hata.=	6,72	7,31	3,38	4,88	5,05

EK-4 (Devam) Membran Kalınlıkları

Çizelge 4.3. Seri-2b membranlarının kalınlıkları

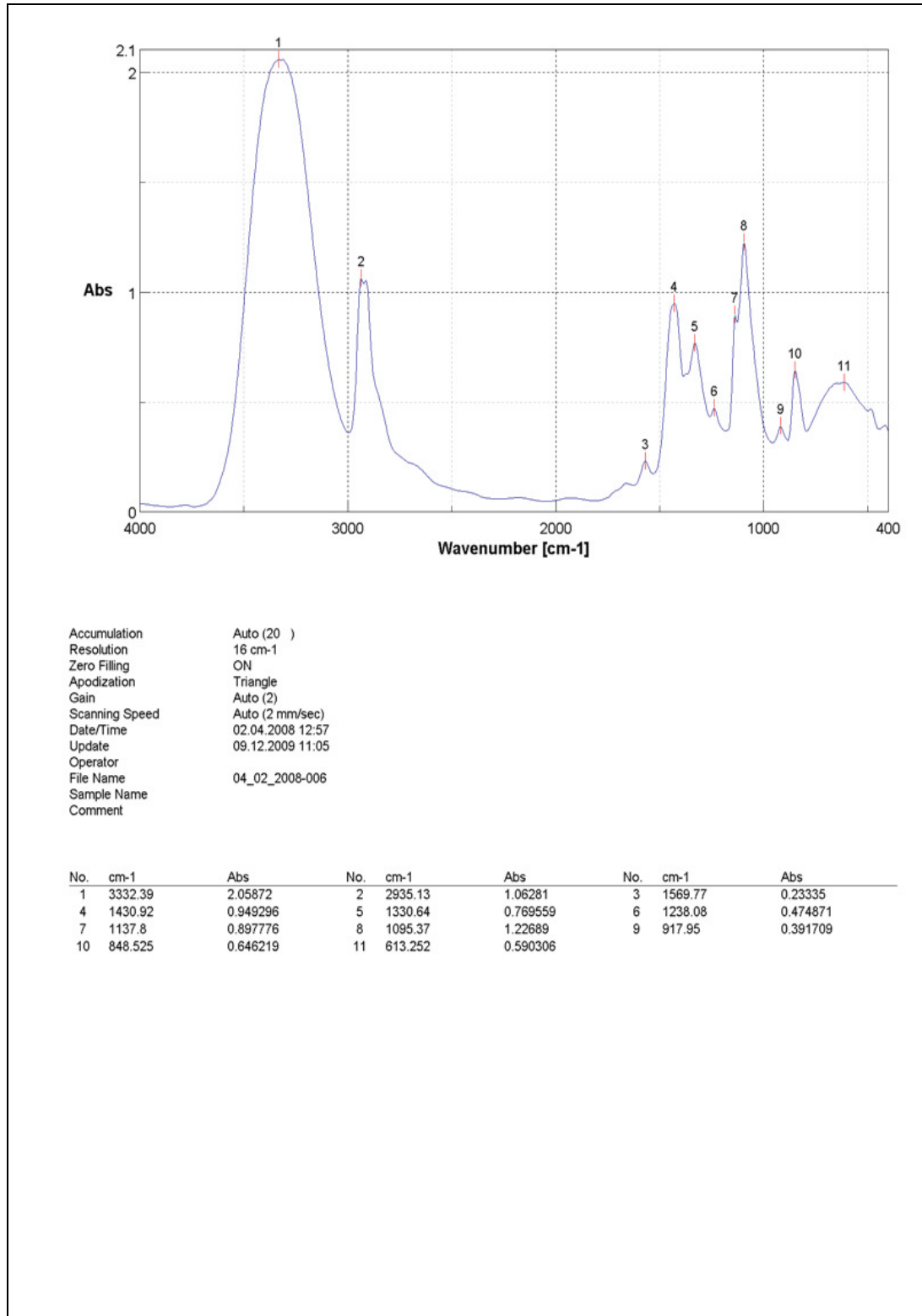
	GA/PVA/40HPA+ISI Numunelerinin kalınlık ölçümleri:				
	Mikron				
	0 dk	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk
	113	113	107	108	111
	111	111	105	111	109
	109	116	112	108	109
	114	119	106	111	110
	109	119	107	117	106
	112	110	107	110	103
	104	116	109	108	102
	110	112	106	106	105
	105	110	106	106	102
	108	117	111	113	104
	106	115	107	115	106
	108	117	113	107	106
	106	119	106	111	107
	110	117	110	116	104
	106	110	108	108	109
	116	113	106	110	105
	107	117	108	115	106
	102	119	107	116	107
	109	114	108	115	110
	107	108	112	110	113
ORT=	108,6	114,6	108,05	111,05	106,7
Std. Hata.=	3,38	3,44	2,29	3,49	2,59

EK-5 Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları



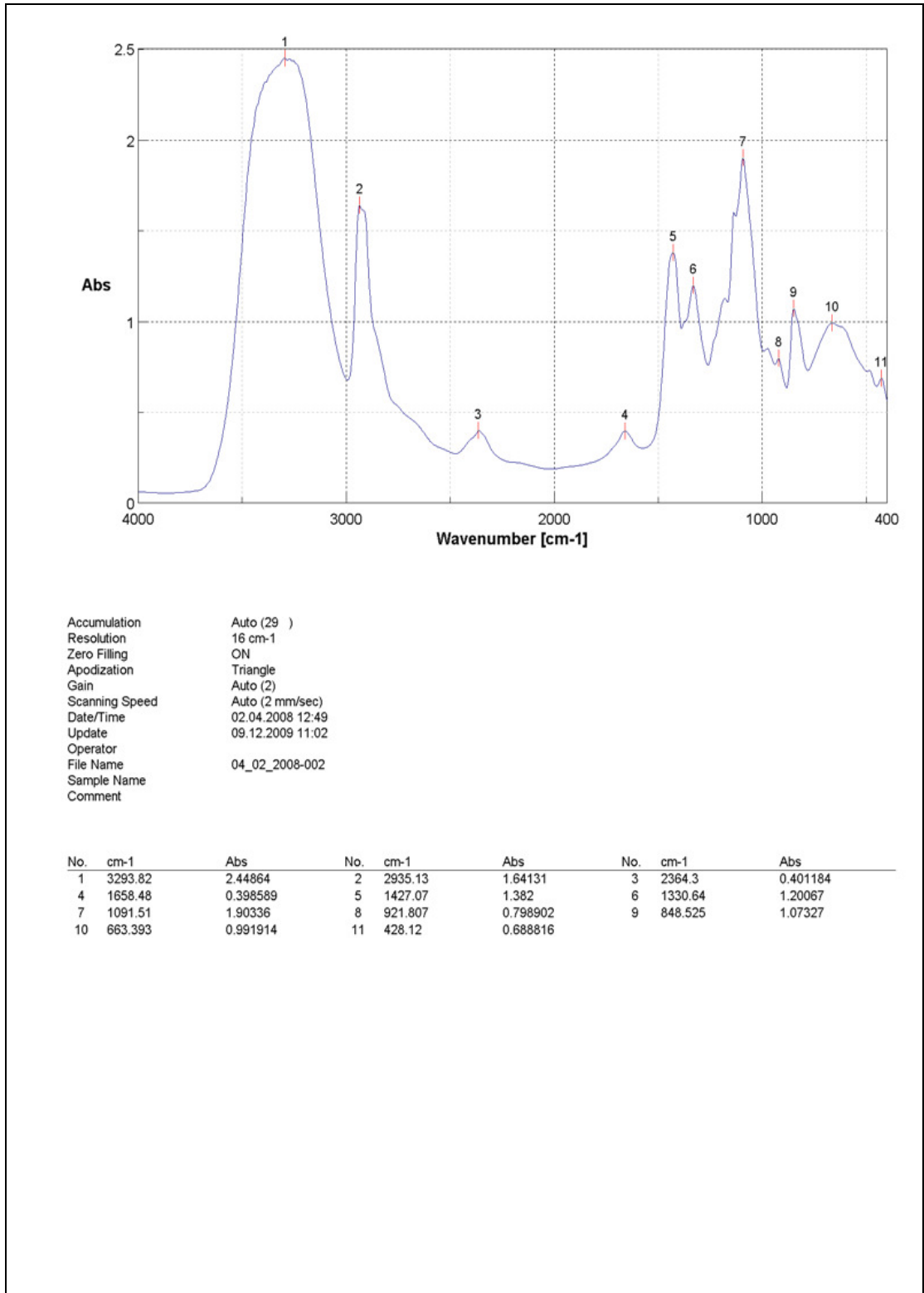
Şekil 5.1. PVA membranının FT/IR spektrumu

EK-5 (Devam) Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları



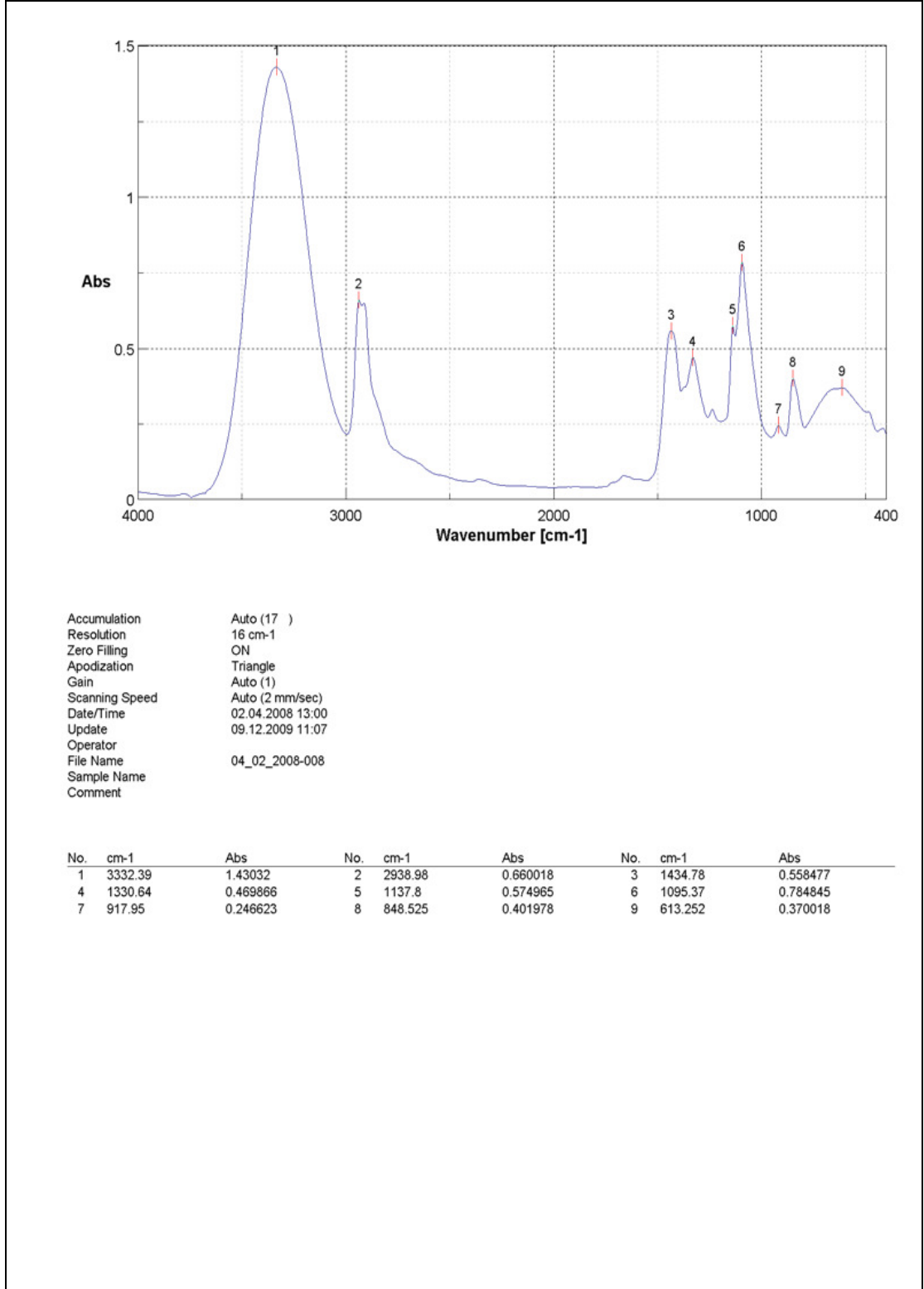
Şekil 5.2. PVA+ISI membranının FT/IR spektrumu

EK-5 (Devam) Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları



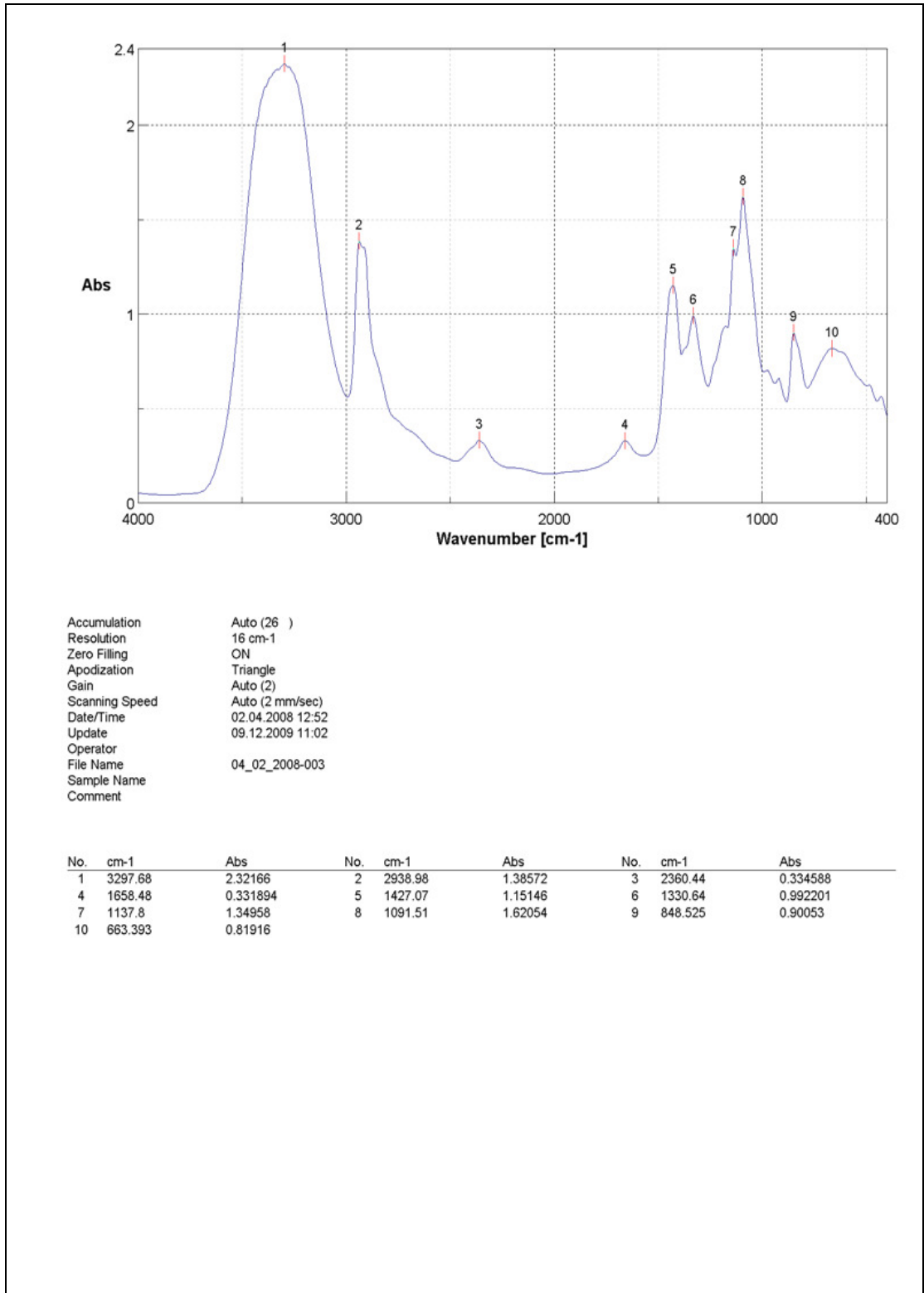
Şekil 5.3. PVA/10HPA membranının FT/IR spektrumu

EK-5 (Devam) Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları



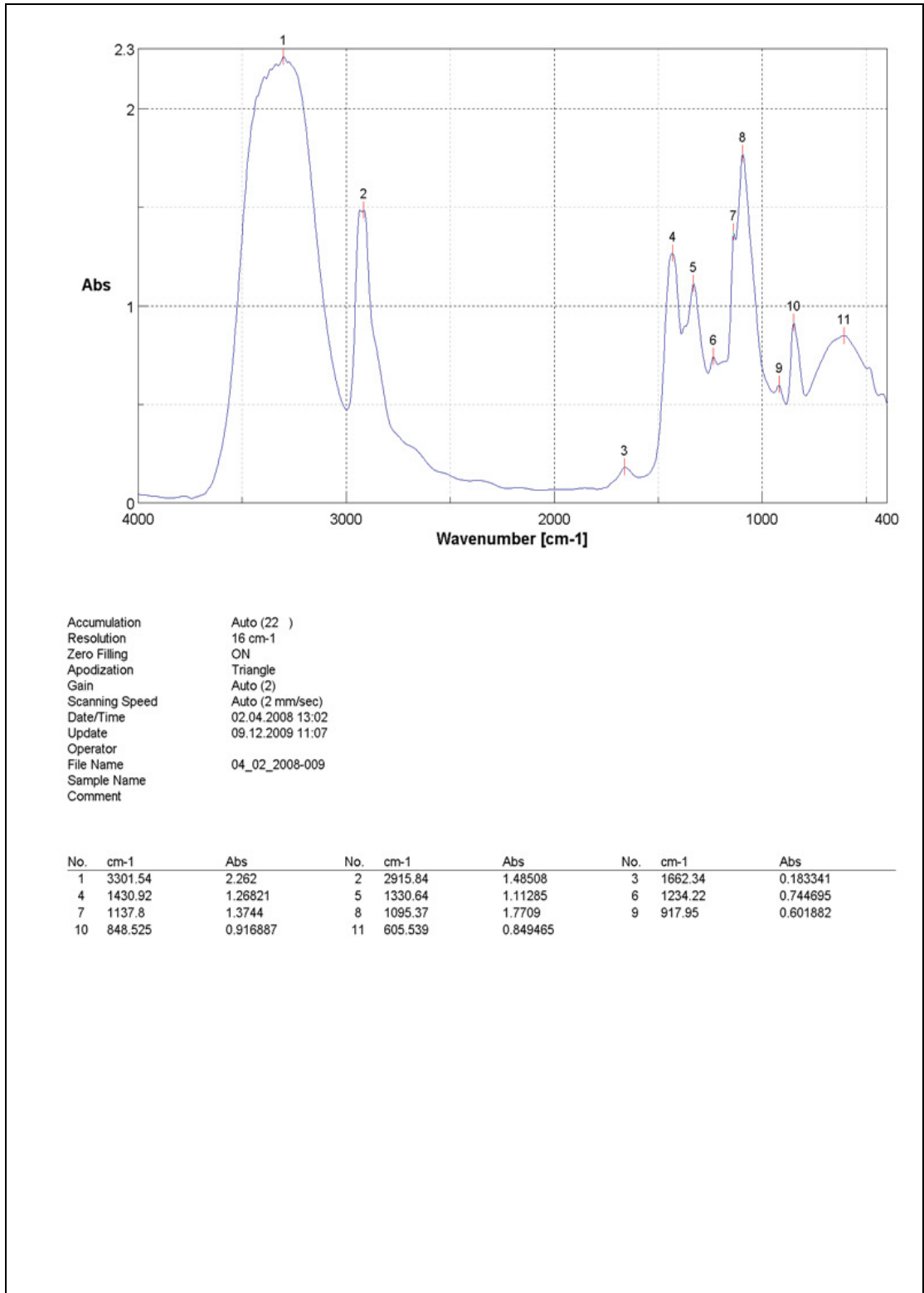
Şekil 5.4. PVA/10HPA+ISI membranının FT/IR spektrumu

EK-5 (Devam) Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları



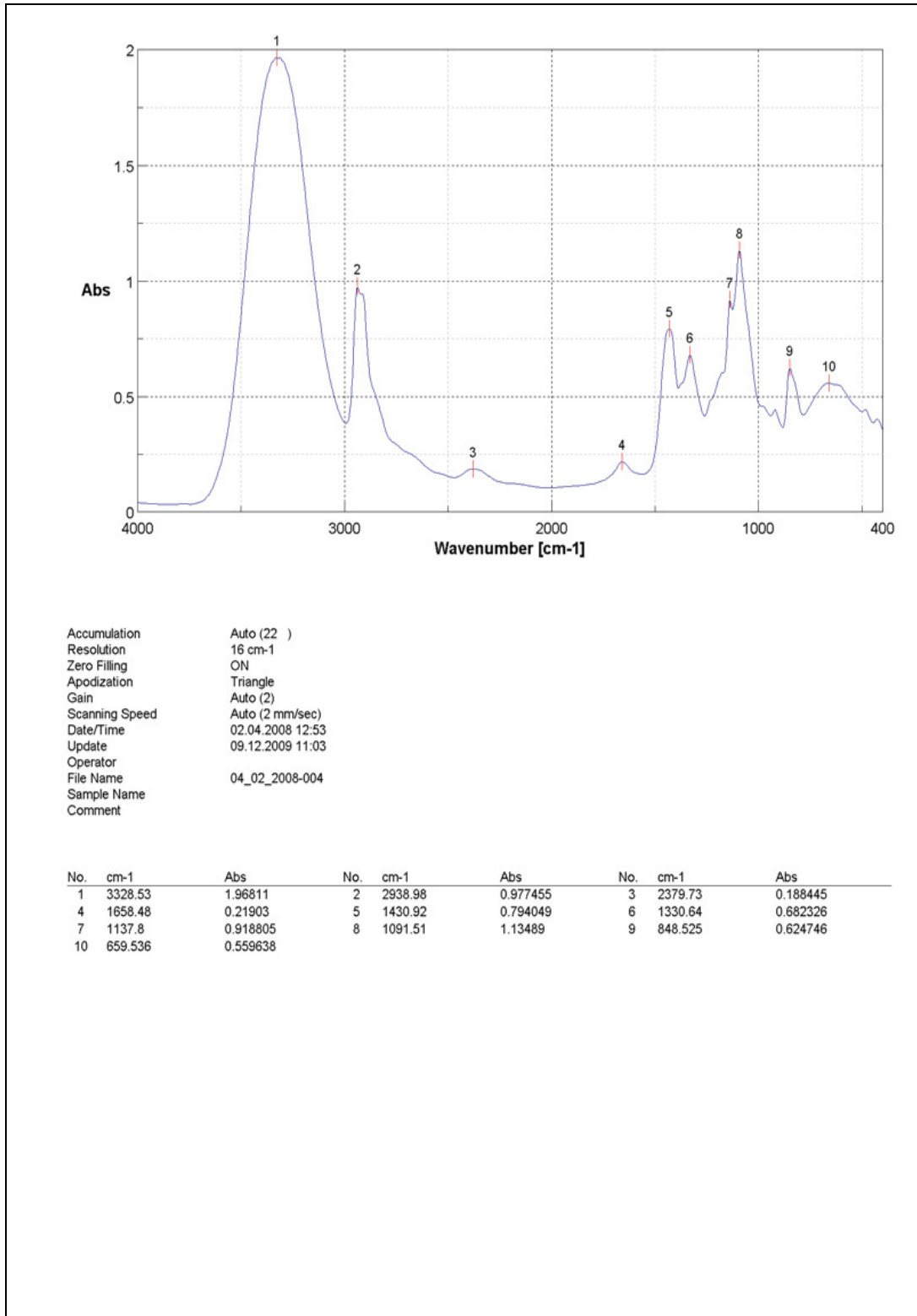
Şekil 5.5. PVA/20HPA membranının FT/IR spektrumu

EK-5 (Devam) Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları



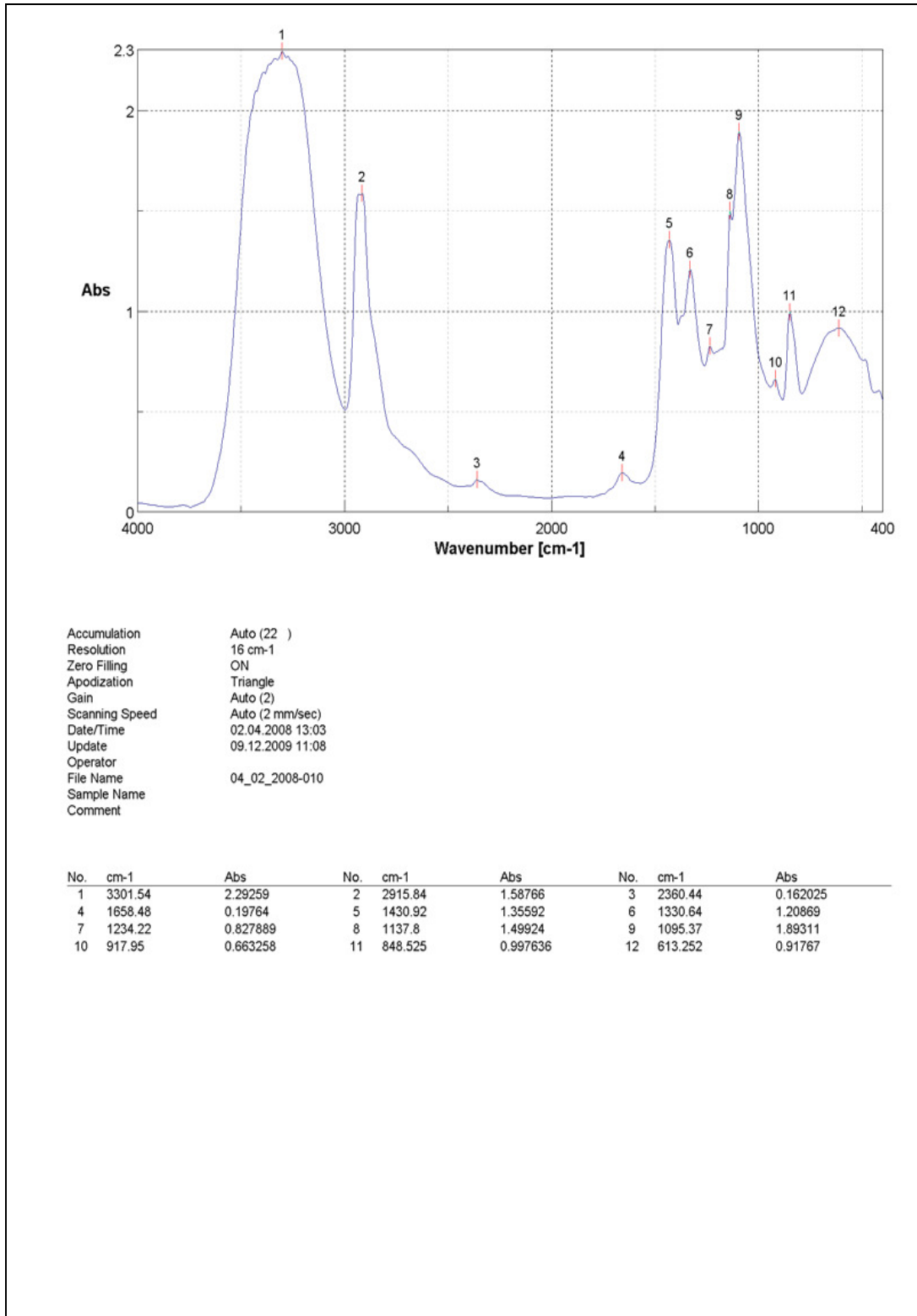
Şekil 5.6. PVA/20HPA+ISI membranının FT/IR spektrumu

EK-5 (Devam) Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları



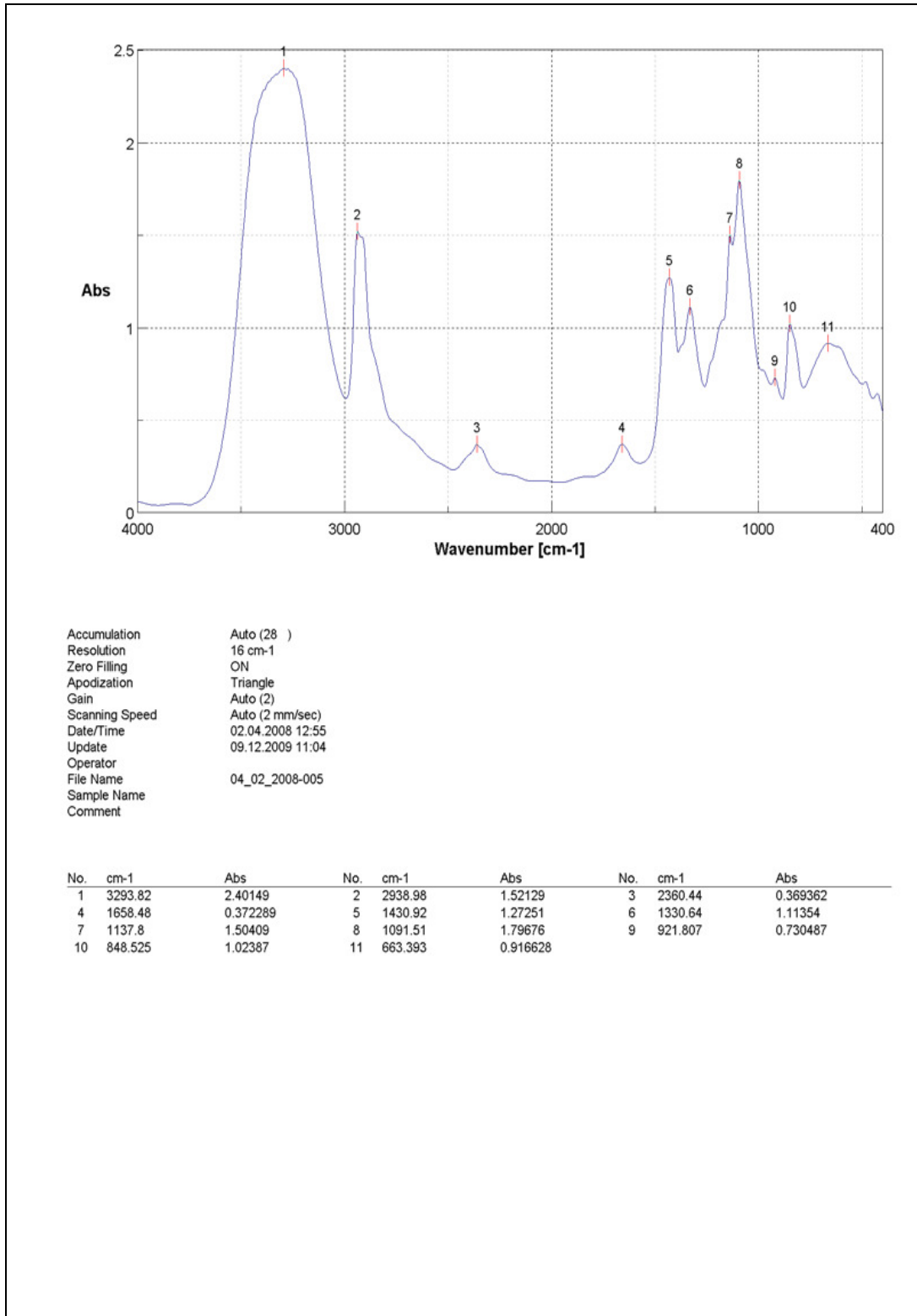
Şekil 5.7. PVA/30HPA membranının FT/IR spektrumu

EK-5 (Devam) Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları



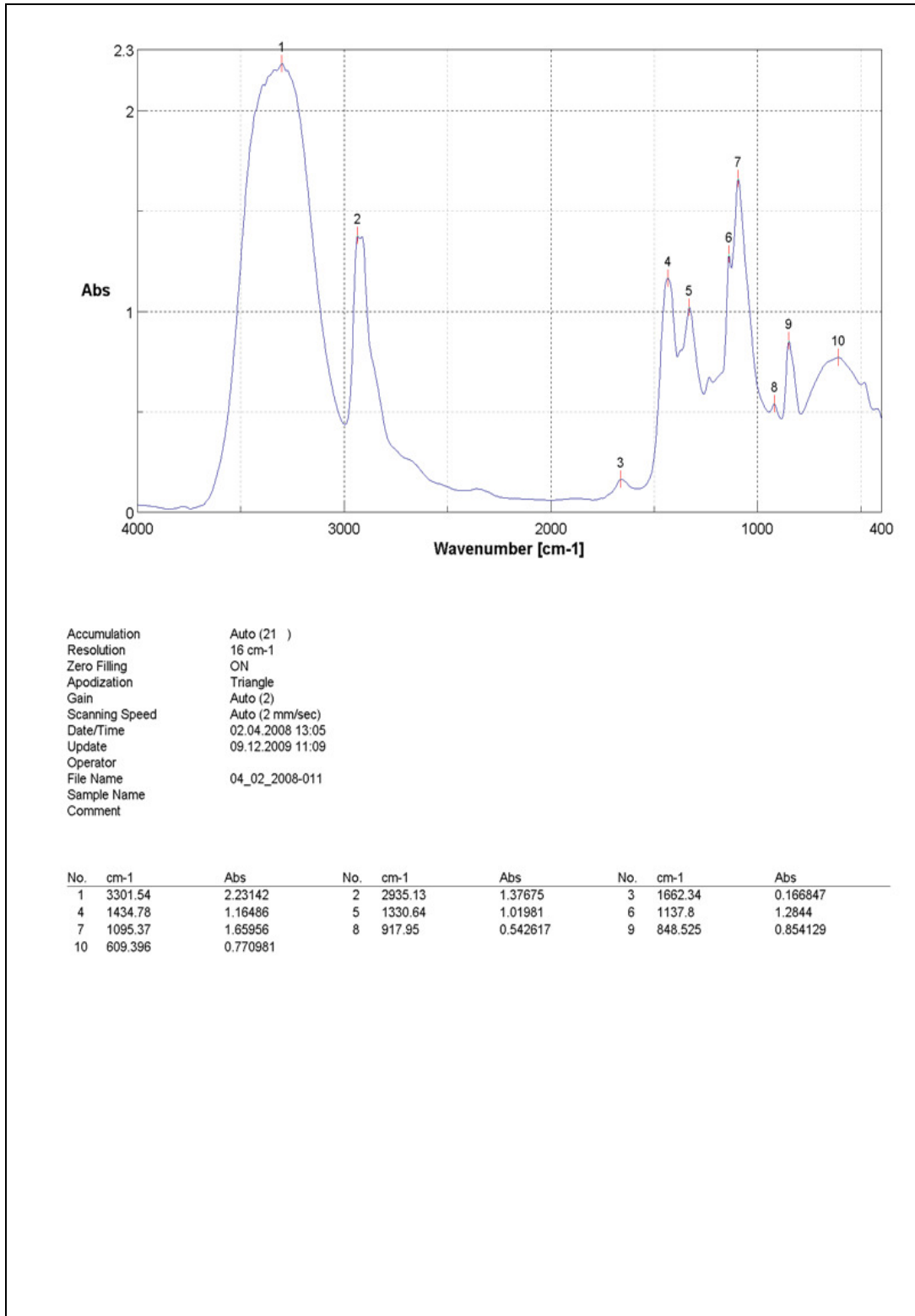
Şekil 5.8. PVA/30HPA+ISI membranının FT/IR spektrumu

EK-5 (Devam) Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları



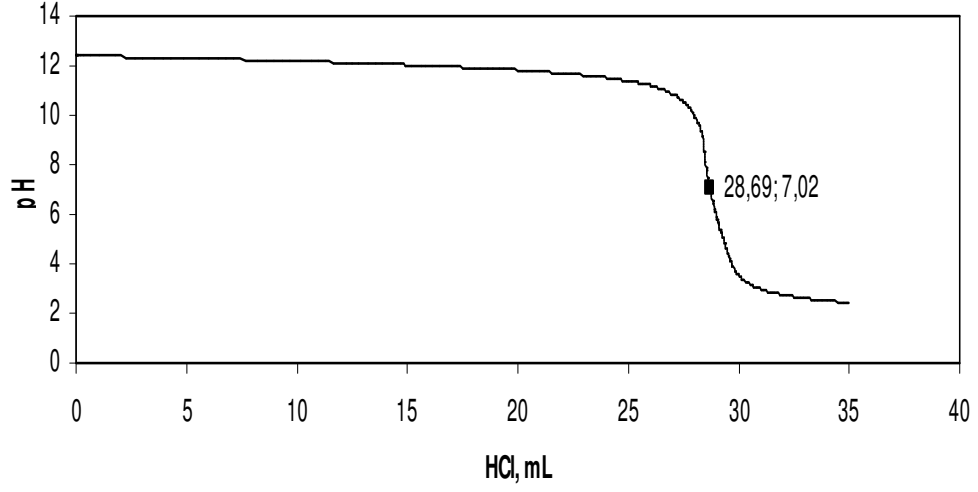
Şekil 5.9. PVA/40HPA membranının FT/IR spektrumu

EK-5 (Devam) Seri-1a ve Seri-1b Membranlarının FT/IR Spektrumları

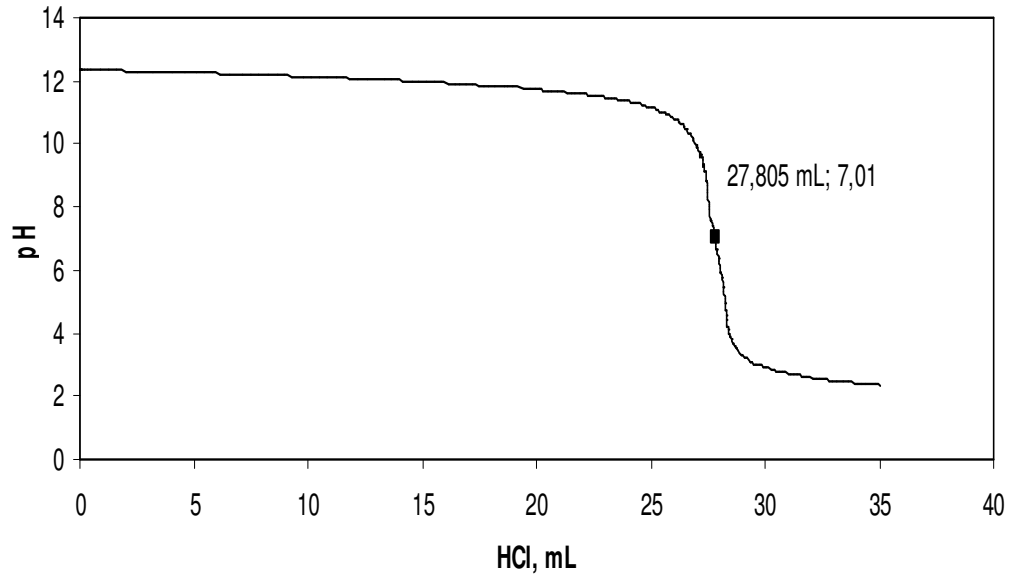


Şekil 5.10. PVA/40HPA membranının FT/IR spektrumu

EK-6 İyon Değişirme Kapasitesi Hesapları Titrasyon Grafikleri

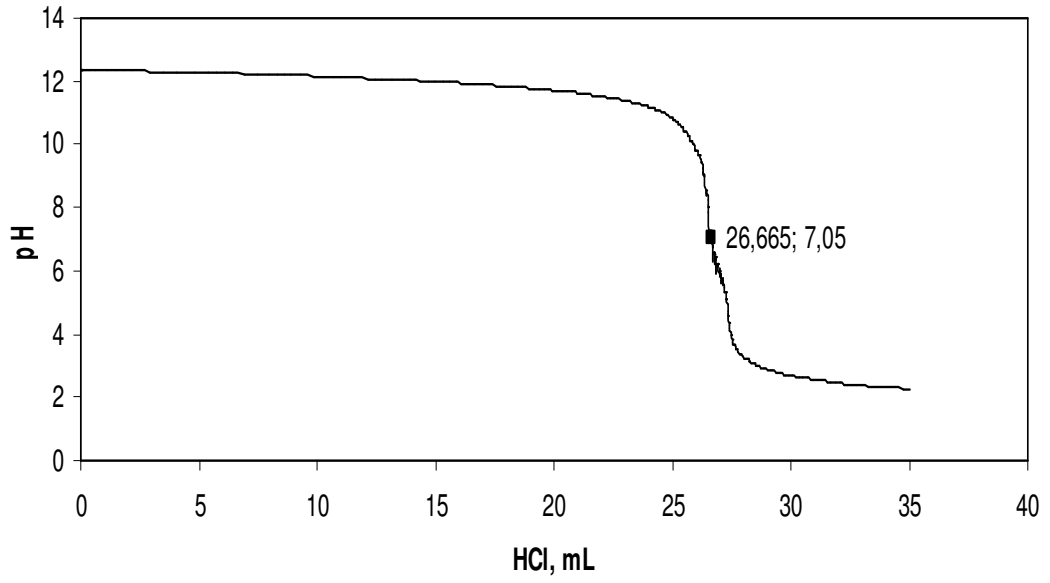


Şekil 6.1. PVA+ISI membranının titrasyon grafiği

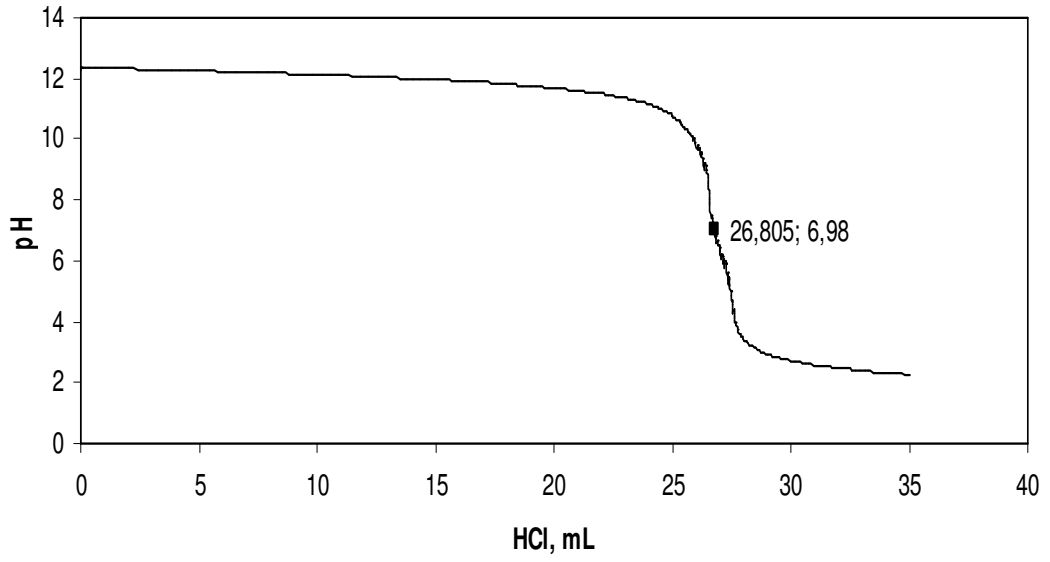


Şekil 6.2. PVA/10HPA+ISI membranının titrasyon grafiği

EK-6 (Devam) İyon Değişirme Kapasitesi Hesapları Titrasyon Grafikleri

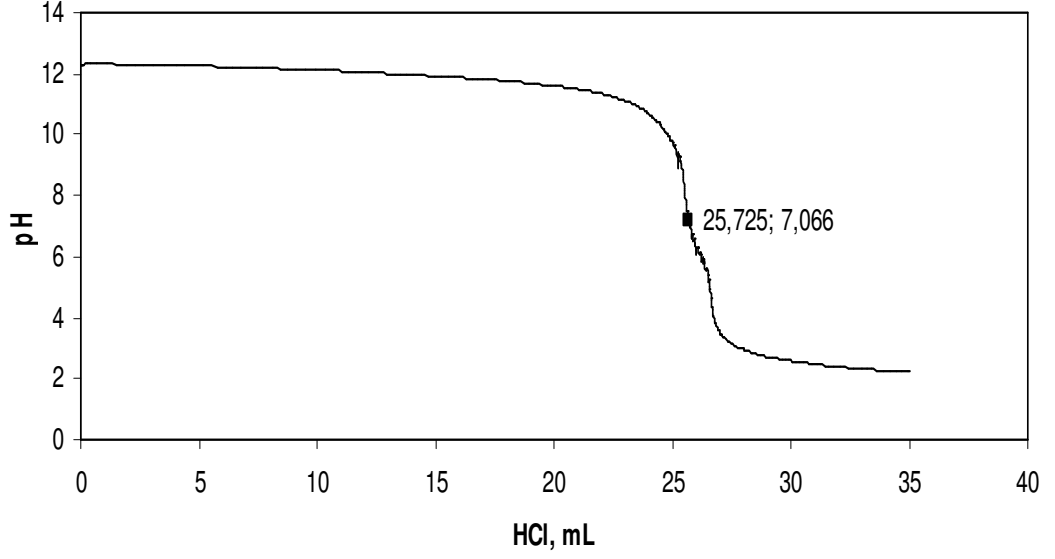


Şekil 6.3. PVA/20HPA+ISI membranının titrasyon grafiği

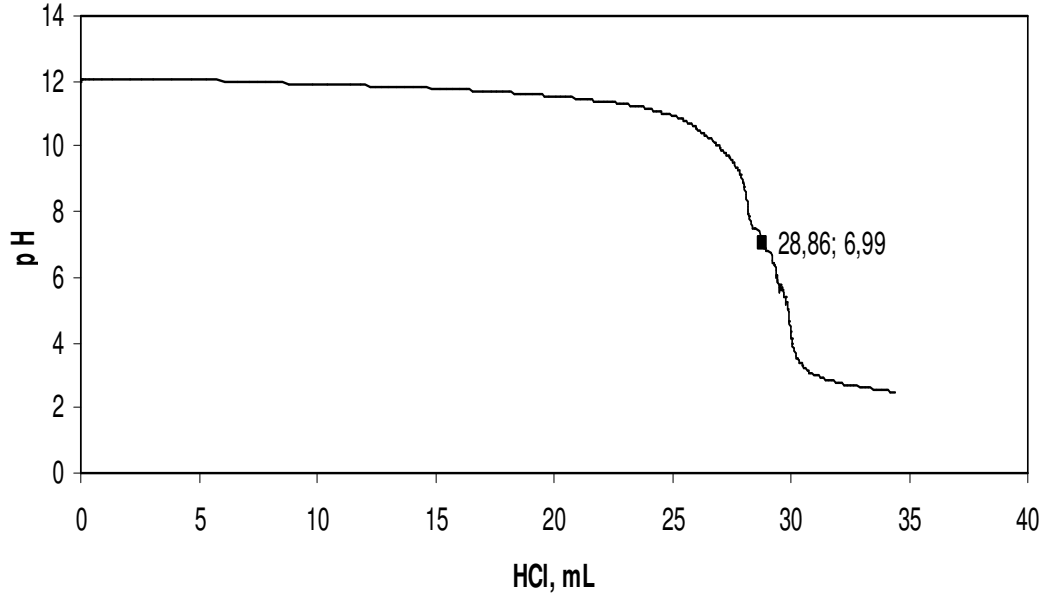


Şekil 6.4. PVA/30HPA+ISI membranının titrasyon grafiği

EK-6 (Devam) İyon Değişirme Kapasitesi Hesapları Titrasyon Grafikleri

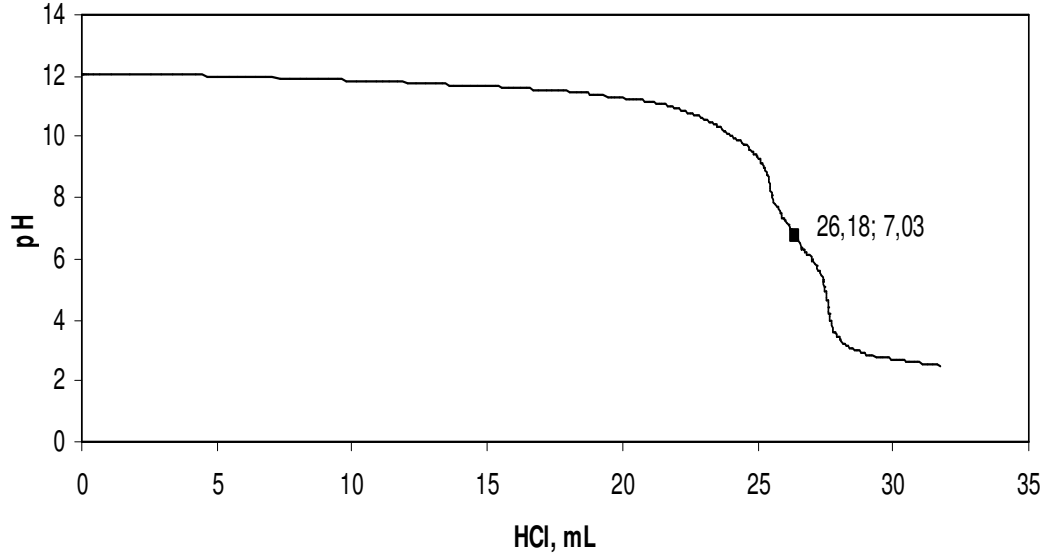


Şekil 6.5. PVA/40HPA+ISI membranının titrasyon grafiği

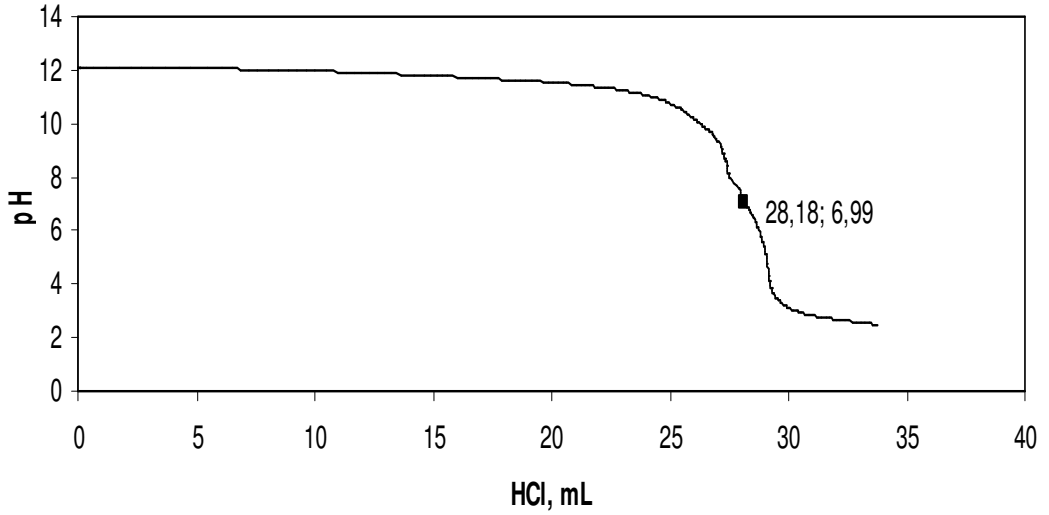


Şekil 6.6. 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının titrasyon grafiği

EK-6 (Devam) İyon Değişirme Kapasitesi Hesapları Titrasyon Grafikleri

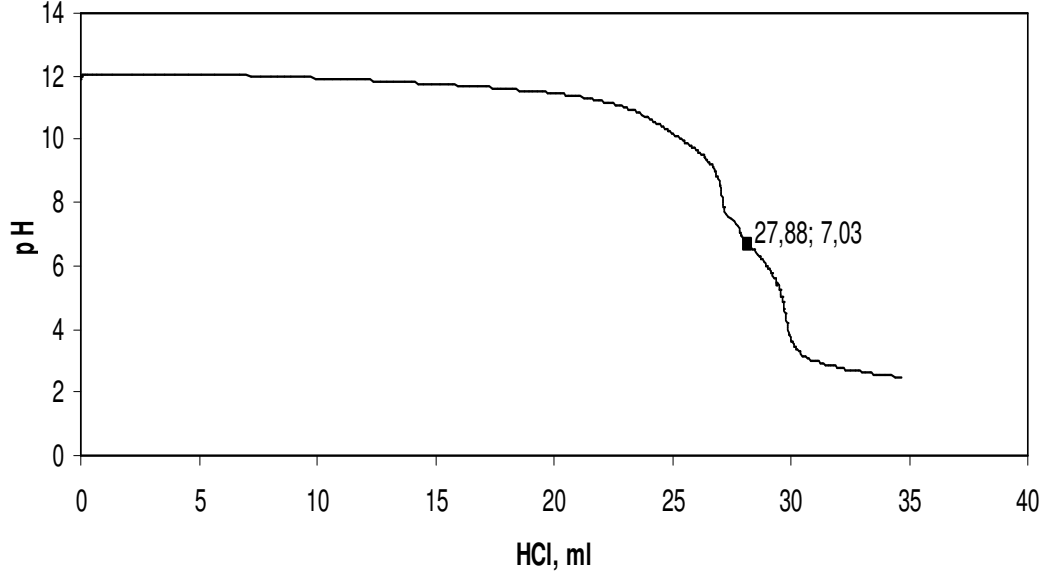


Şekil 6.7. Nafyon 117 membranının titrasyon grafiği

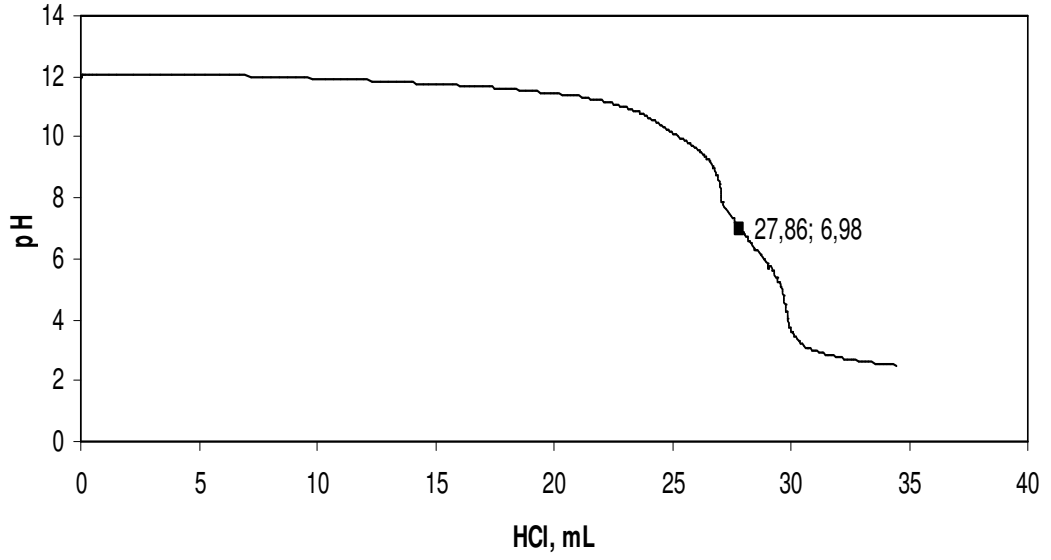


Şekil 6.8. Nafyon 117 membranının Fenton testinden sonra titrasyon grafiği

EK-6 (Devam) İyon Değişirme Kapasitesi Hesapları Titrasyon Grafikleri

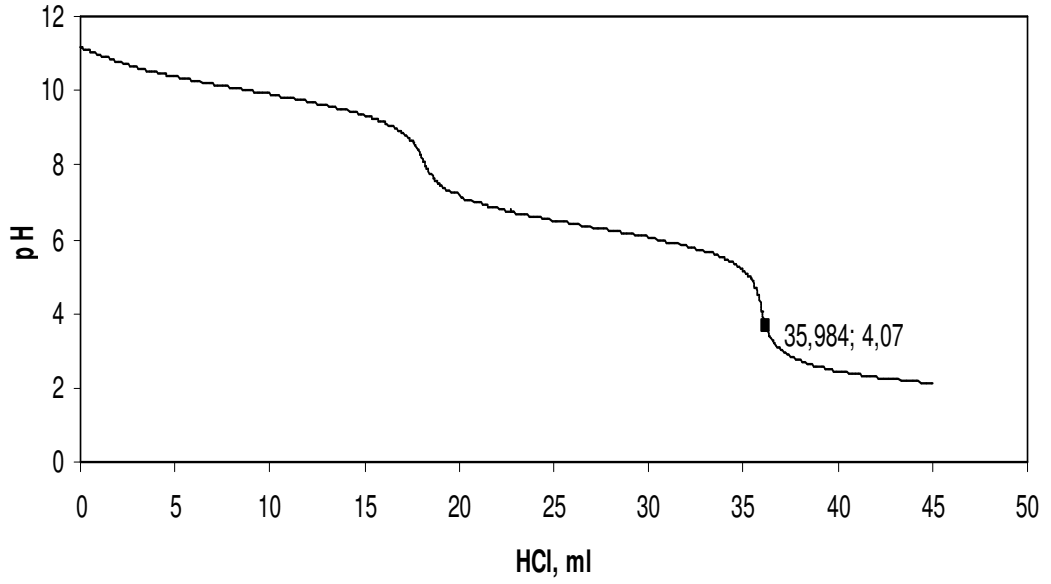


Şekil 6.9. PVA/40HPA+ISI membranının Fenton testinden sonra titrasyon grafiği

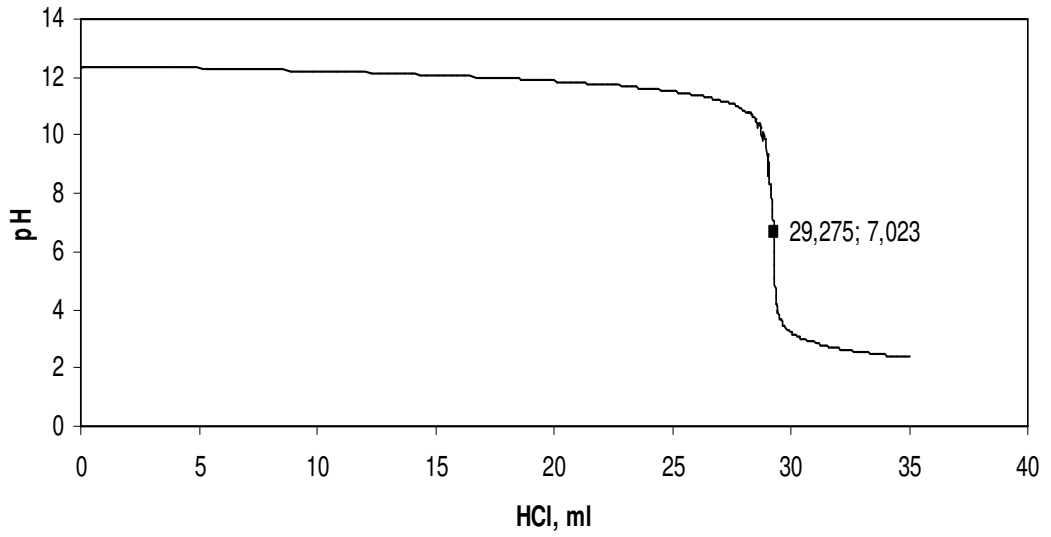


Şekil 6.10. 15GA/PVA/40HPA+ISI membranının Fenton testinden sonra titrasyon grafiği

EK-6 (Devam) İyon Değişirme Kapasitesi Hesapları Titrasyon Grafikleri

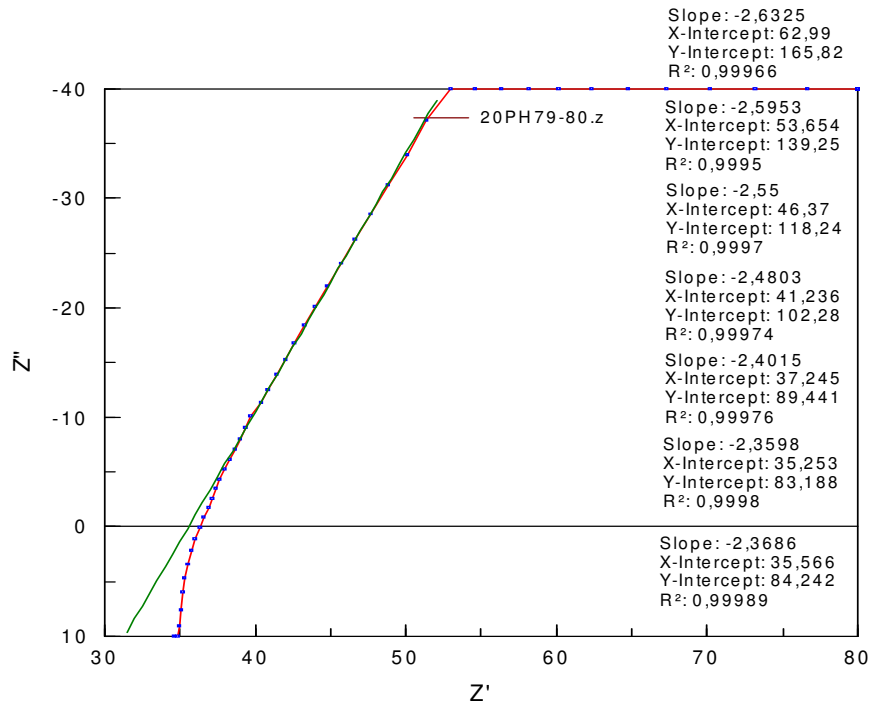
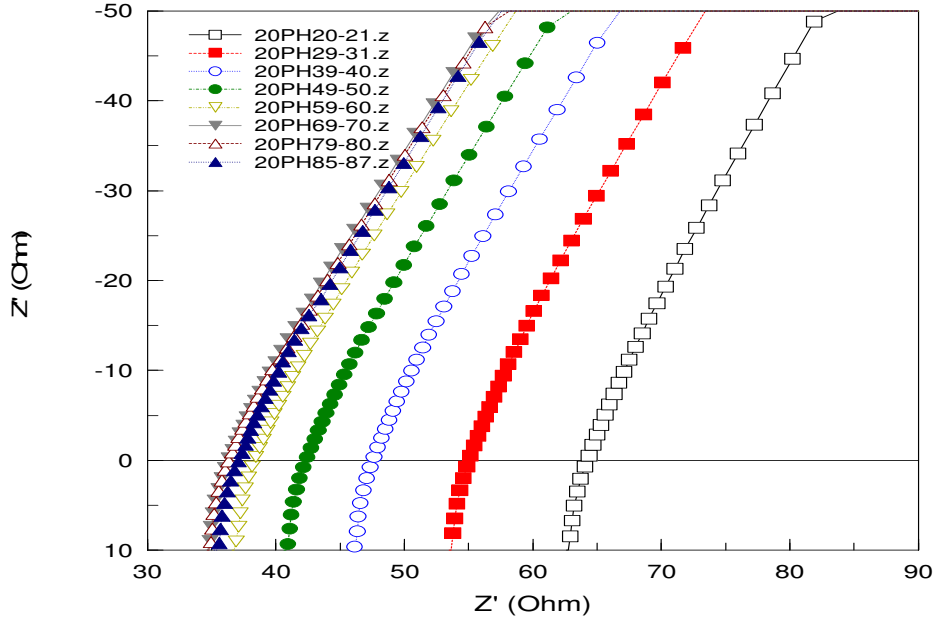


Şekil 6.11. HCl faktör hesabı titrasyonu



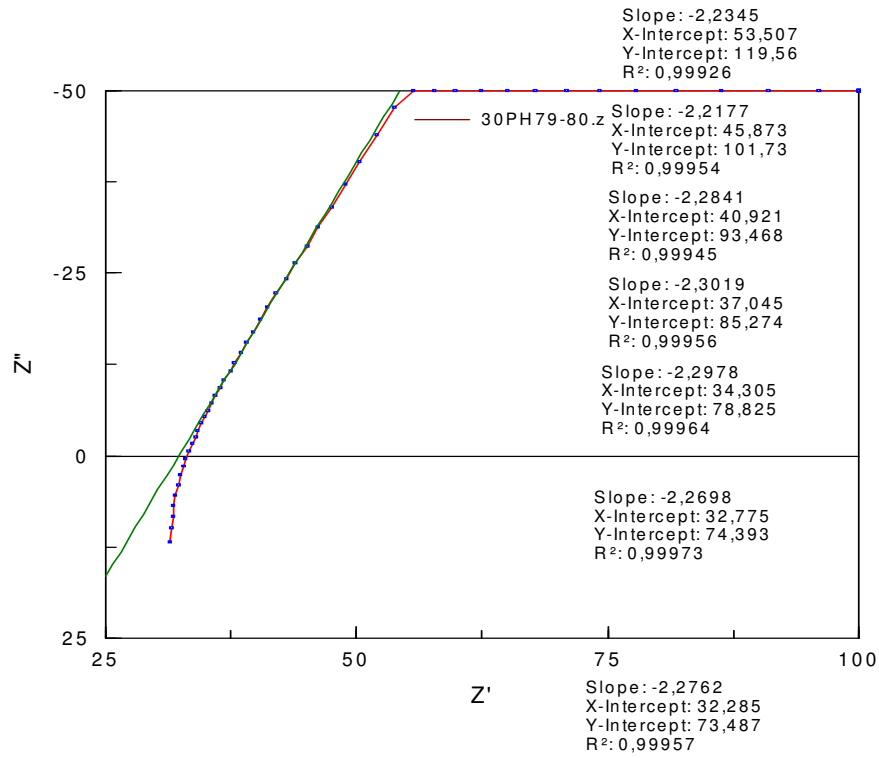
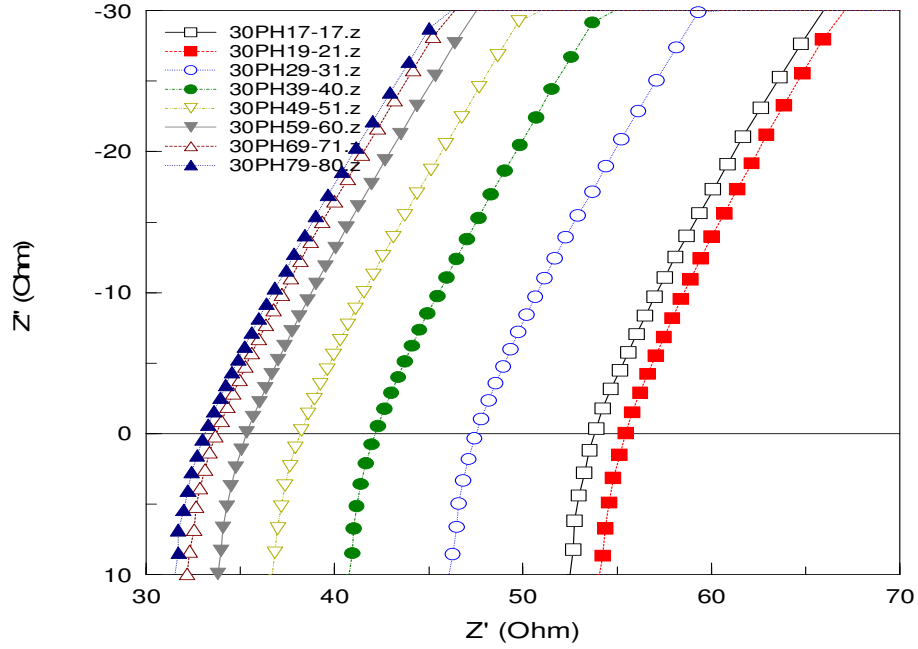
Şekil 6.12. NaOH faktör hesabı titrasyonu

EK-7 Membranların Empedans Analizleri



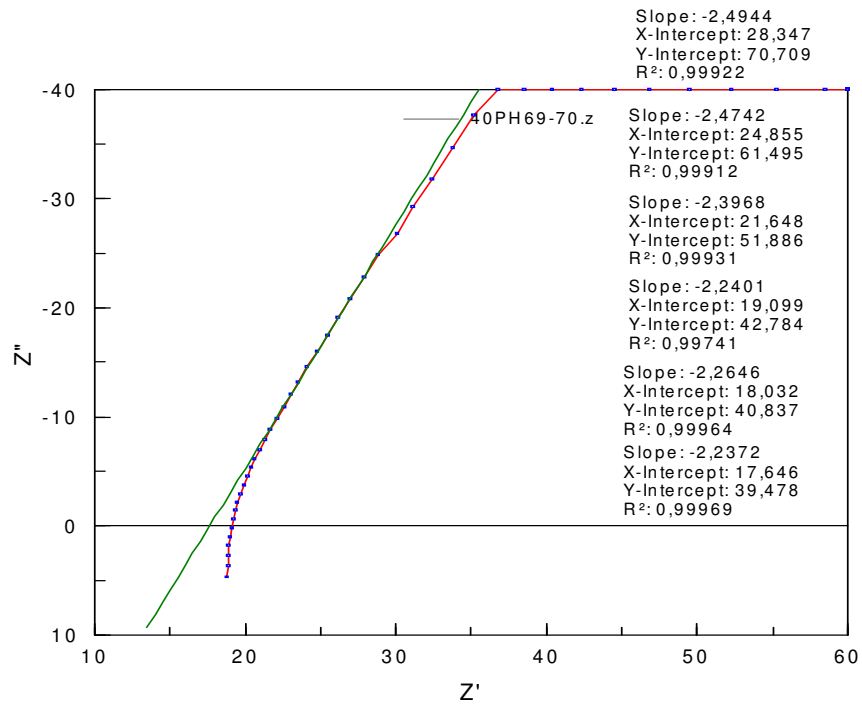
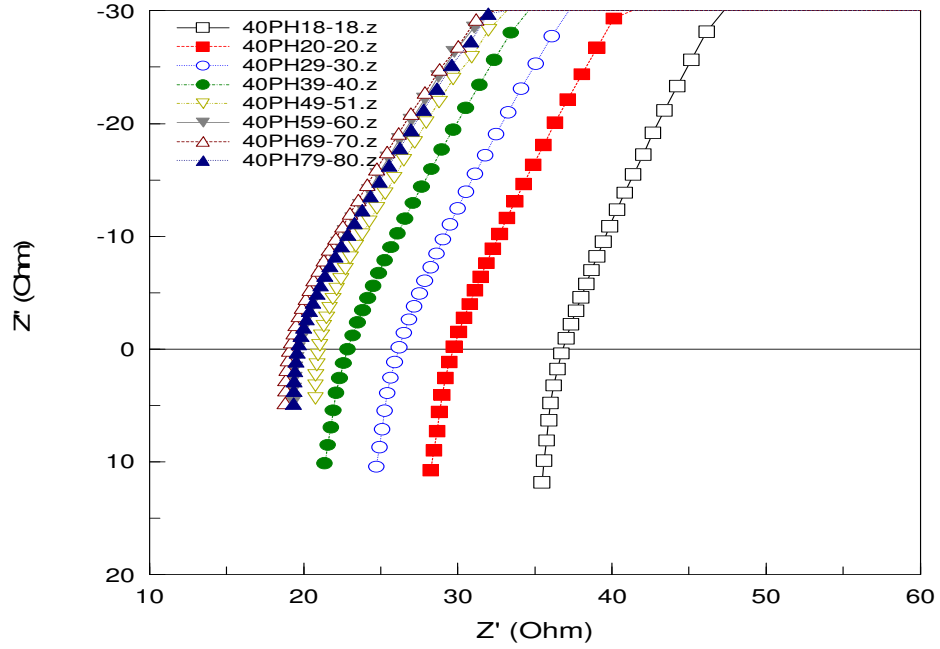
Şekil 7.1. PVA/20HPA+ISI membranının empedans analiz sonuçları ve elde edilen doğrular

EK-7 (Devam) Membranların Empedans Analizleri



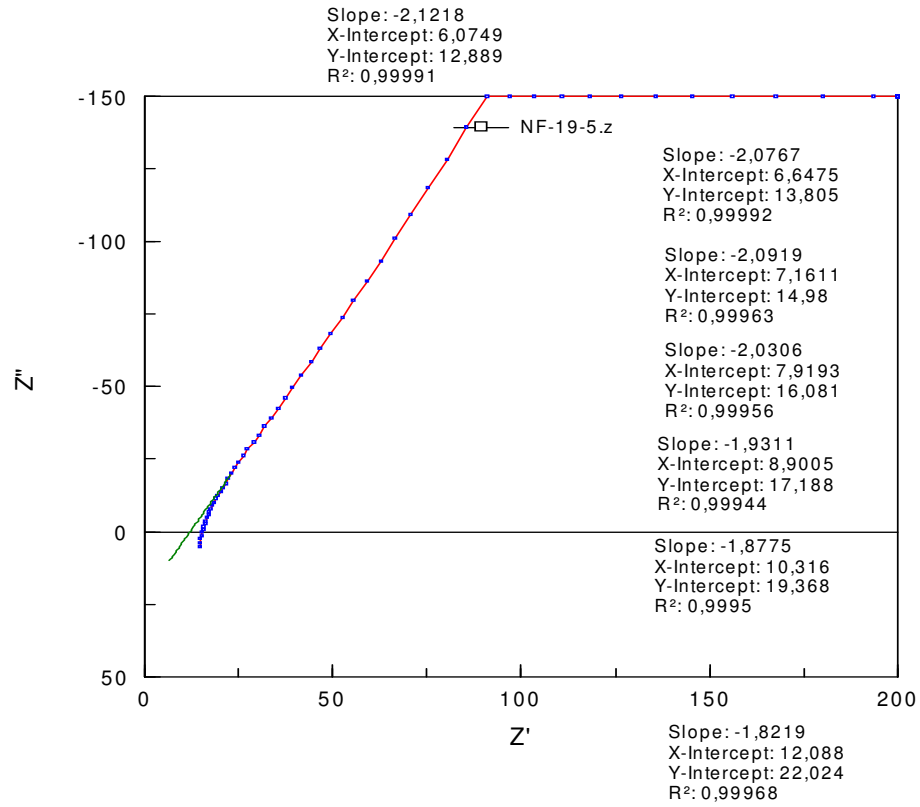
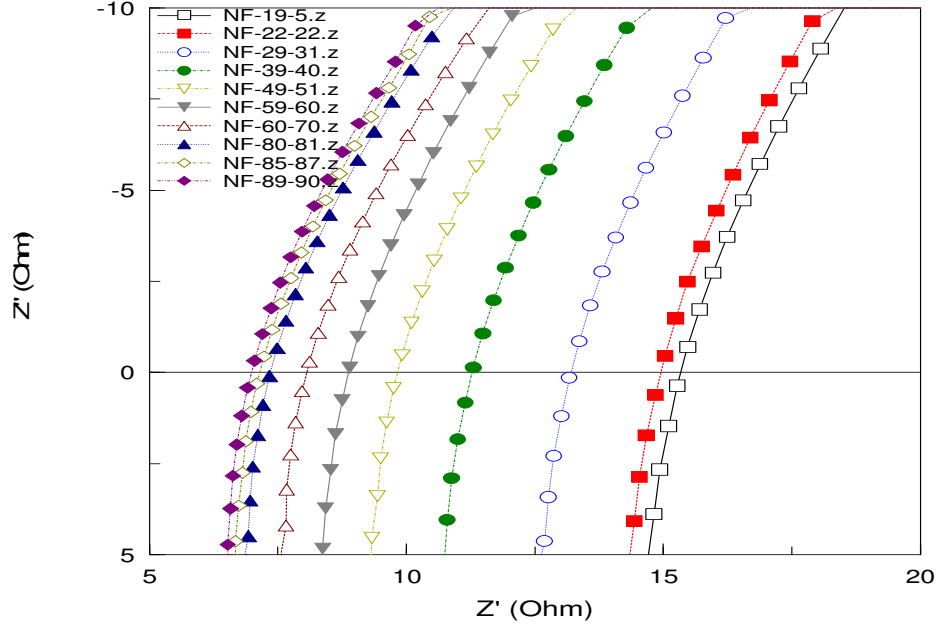
Şekil 7.2. PVA/30HPA+ISI membranının empedans analiz sonuçları ve elde edilen doğrular

EK-7 (Devam) Membranların Empedans Analizleri



Şekil 7.3. PVA/40HPA+ISI membranının empedans analiz sonuçları ve elde edilen doğrular

EK-7 (Devam) Membranların Empedans Analizleri

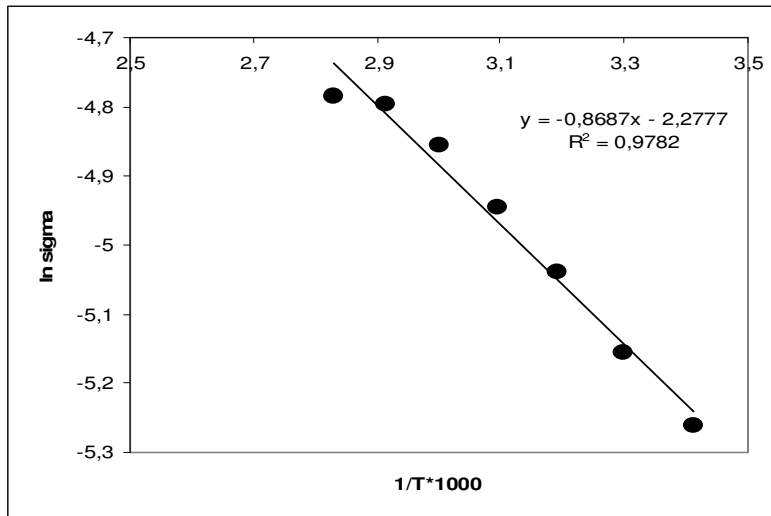


Şekil 7.4. Nafyon 117'nin empedans analiz sonuçları ve elde edilen doğrular

EK-8. Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Çizelge 8.1. PVA/10HPA+ISI membranına ait parametreler

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	σ (Scm ⁻¹)	ln σ (Scm ⁻¹)
20	293,15	0,003411	5,20E-03	-5,25993
30	303,15	0,003299	5,77E-03	-5,15517
40	313,15	0,003193	6,48E-03	-5,0388
50	323,15	0,003095	7,13E-03	-4,94414
60	333,15	0,003002	7,79E-03	-4,85547
70	343,15	0,002914	8,26E-03	-4,79598
80	353,15	0,002832	8,36E-03	-4,78432



Şekil 8.1. PVA/10HPA+ISI membranının Arhenius Denklemi ile çözüm grafiği

Eğim (-Ea/k) değerini verir. Buradan aktivasyon enerjisi değeri hesaplanır.

$$\text{Eğim} = -0,8687 = -Ea/8,65 \times 10^{-5}$$

$$Ea = 0,007514 \text{ eV}$$

VTF eşitliği NLREG isimli regresyon programı yardımı ile çözülmüştür. PVA/10HPA+ISI membranına ait programdan elde edilen çözüm aşağıda gösterilmiştir.

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

- 1: Variables x,y;
- 2: Parameter a;
- 3: Parameter b;
- 4: Parameter c;
- 5: Plot;
- 6: Constant $k=8.65e-5$;
- 7: Function $y = a-b/(k*(x-c))$;
- 8: Data;

Beginning computation...

Stopped due to: Relative function convergence.

---- Final Results ----

NLREG version 6.3

Copyright (c) 1992-2005 Phillip H. Sherrod. All rights reserved.

This is a registered copy of NLREG that may not be redistributed.

Number of observations = 7

Maximum allowed number of iterations = 500

Convergence tolerance factor = 1.000000E-010

Stopped due to: Relative function convergence.

Number of iterations performed = 38

Final sum of squared deviations = 1.6259337E-003

Final sum of deviations = -5.3362736E-010

Standard error of estimate = 0.0201614

Average deviation = 0.0135391

Maximum deviation for any observation = 0.0229767

Proportion of variance explained (R^2) = 0.9919 (99.19%)

Adjusted coefficient of multiple determination (R_a^2) = 0.9879 (98.79%)

Durbin-Watson test for autocorrelation = 1.760

Analysis completed 15-Dec-2009 15:55. Runtime = 0.01 seconds.

---- Descriptive Statistics for Variables ----

Variable	Minimum value	Maximum value	Mean value	Standard dev.
x	293.15	353.15	323.15	21.60247
y	-5.259933	-4.784324	-4.97626	0.1831899

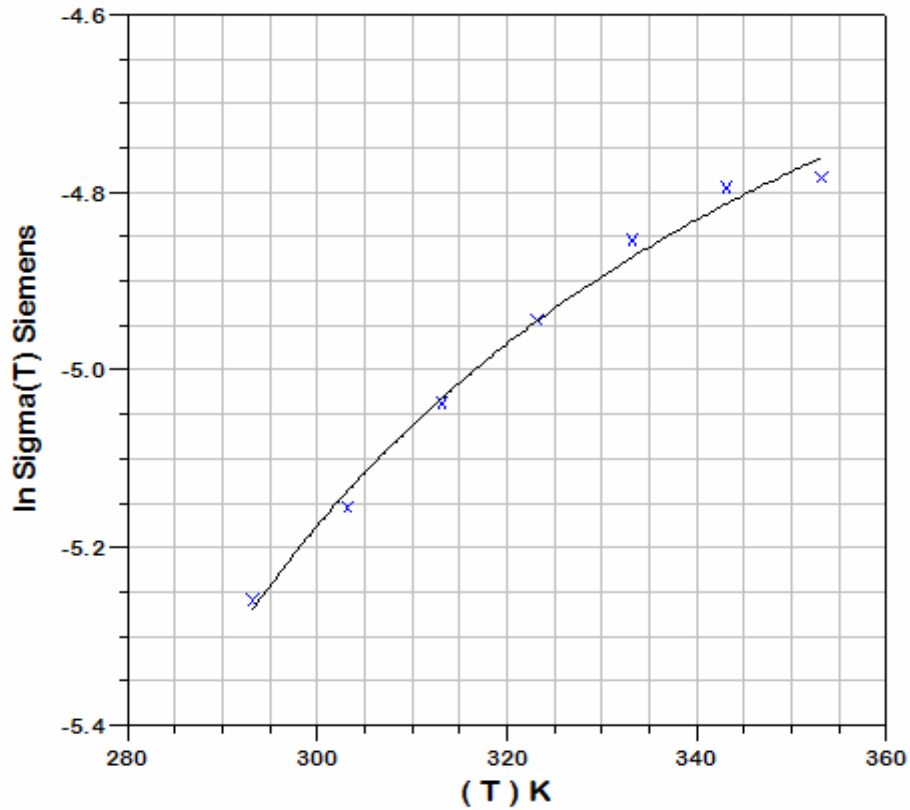
---- Calculated Parameter Values ----

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Parameter	Initial guess	Final estimate	Standard error	t	Prob(t)
a	1	-4.09293398	0.2521464	-16.23	0.00008
b	1	0.00802600864	0.004518424	1.78	0.15033
c	1	214.334451	28.31645	7.57	0.00163

---- Analysis of Variance ----

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F value	Prob(F)
Regression	2	0.1997254	0.09986269	245.67	0.00007
Error	4	0.001625934	0.0004064834		
Total	6	0.2013513			

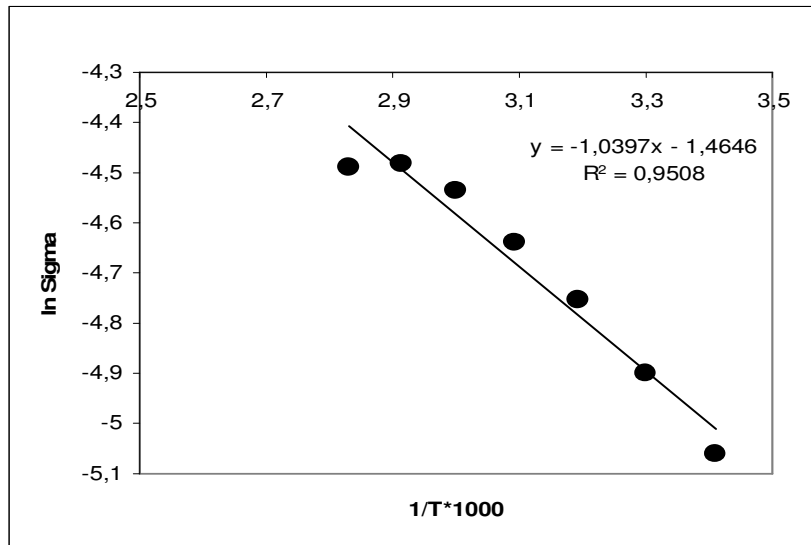


Şekil 8.2. PVA/10HPA+ISI membranının VTF Denklemi ile çözüm grafiği

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Çizelge 8.2. PVA/20HPA+ISI membranına ait parametreler

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	σ (Scm ⁻¹)	ln σ (Scm ⁻¹)
20	293,15	0,003411	6,34E-03	-5,06137
30	303,15	0,003299	7,44E-03	-4,90095
40	313,15	0,003193	8,61E-03	-4,75504
50	323,15	0,003095	9,68E-03	-4,6377
60	333,15	0,003002	1,07E-02	-4,53591
70	343,15	0,002914	1,13E-02	-4,48094
80	353,15	0,002832	1,12E-02	-4,48978



Şekil 8.3. PVA/20HPA+ISI membranının Arhenius Denklemi ile çözüm grafiği

Eğim (-Ea/k) değerini verir. Buradan aktivasyon enerjisi değeri hesaplanır.

$$\text{Eğim} = -1,0397 = -Ea/8,65 \times 10^{-5}$$

$$Ea = 0,008993 \text{ eV}$$

VTF eşitliği NLREG isimli regresyon programı yardımı ile çözülmüştür. PVA/20HPA+ISI membranına ait programdan elde edilen çözüm aşağıda gösterilmiştir.

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

- 1: Variables x,y;
- 2: Parameter a;
- 3: Parameter b;
- 4: Parameter c;
- 5: Plot;
- 6: Constant $k=8.65e-5$;
- 7: Function $y = a-b/(k*(x-c))$;
- 8: Data;

Beginning computation...
 Stopped due to: Relative function convergence.

---- Final Results ----

NLREG version 6.3

Copyright (c) 1992-2005 Phillip H. Sherrod. All rights reserved.
 This is a registered copy of NLREG that may not be redistributed.

Number of observations = 7
 Maximum allowed number of iterations = 500
 Convergence tolerance factor = 1.000000E-010
 Stopped due to: Relative function convergence.
 Number of iterations performed = 29
 Final sum of squared deviations = 3.4460878E-003
 Final sum of deviations = -4.0545904E-009
 Standard error of estimate = 0.0293517
 Average deviation = 0.0196403
 Maximum deviation for any observation = 0.036535
 Proportion of variance explained (R^2) = 0.9884 (98.84%)
 Adjusted coefficient of multiple determination (R_a^2) = 0.9826 (98.26%)
 Durbin-Watson test for autocorrelation = 1.608
 Analysis completed 15-Dec-2009 15:56. Runtime = 0.00 seconds.

---- Descriptive Statistics for Variables ----

Variable	Minimum value	Maximum value	Mean value	Standard dev.
x	293.15	353.15	323.15	21.60247
y	-5.061367	-4.480941	-4.694527	0.2224003

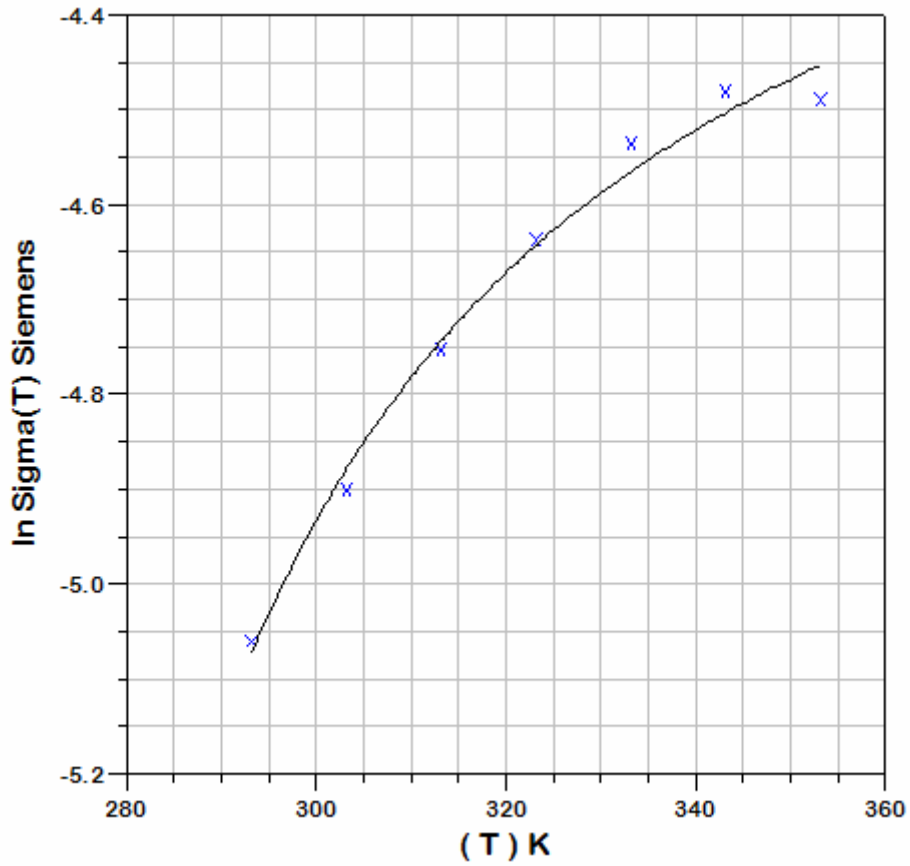
---- Calculated Parameter Values ----

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Parameter	Initial guess	Final estimate	Standard error	t	Prob(t)
a	1	-3.96074086	0.1816759	-21.80	0.00003
b	1	0.0045899532	0.002210657	2.08	0.10647
c	1	245.408849	15.93192	15.40	0.00010

---- Analysis of Variance ----

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F value	Prob(F)
Regression	2	0.2933253	0.1466627	170.24	0.00013
Error	4	0.003446088	0.000861522		
Total	6	0.2967714			

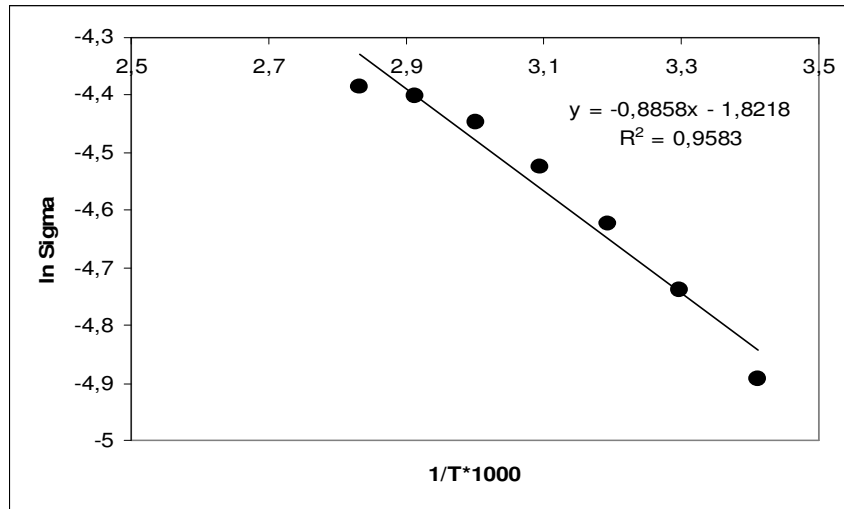


Şekil 8.4. PVA/20HPA+ISI membranının VTF Denklemi ile çözüm grafiği

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Çizelge 8.3. PVA/30HPA+ISI membranına ait parametreler

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	σ (Scm ⁻¹)	ln σ (Scm ⁻¹)
20	293,15	0,003411	7,51E-03	-4,89184
30	303,15	0,003299	8,76E-03	-4,73791
40	313,15	0,003193	9,82E-03	-4,62367
50	323,15	0,003095	1,08E-02	-4,52416
60	333,15	0,003002	1,17E-02	-4,44732
70	343,15	0,002914	1,23E-02	-4,4017
80	353,15	0,002832	1,24E-02	-4,38663



Şekil 8.5. PVA/30HPA+ISI membranının Arhenius Denklemi ile çözüm grafiği

Eğim (-Ea/k) değerini verir. Buradan aktivasyon enerjisi değeri hesaplanır.

$$\text{Eğim} = -0,8858 = -Ea/8,65 \times 10^{-5}$$

$$Ea = 0,007662 \text{ eV}$$

VTF eşitliği NLREG isimli regresyon program yardımı ile çözülmüştür. PVA/30HPA+ISI membranına ait programdan elde edilen çözüm aşağıda gösterilmiştir.

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

- 1: Variables x,y;
- 2: Parameter a;
- 3: Parameter b;
- 4: Parameter c;
- 5: Plot;
- 6: Constant $k=8.65e-5$;
- 7: Function $y = a-b/(k*(x-c))$;
- 8: Data;

Beginning computation...
 Stopped due to: Relative function convergence.

---- Final Results ----

NLREG version 6.3
 Copyright (c) 1992-2005 Phillip H. Sherrod. All rights reserved.
 This is a registered copy of NLREG that may not be redistributed.

Number of observations = 7
 Maximum allowed number of iterations = 500
 Convergence tolerance factor = 1.000000E-010
 Stopped due to: Relative function convergence.
 Number of iterations performed = 33
 Final sum of squared deviations = 8.4166822E-004
 Final sum of deviations = -1.0302870E-013
 Standard error of estimate = 0.0145058
 Average deviation = 0.00990574
 Maximum deviation for any observation = 0.0175622
 Proportion of variance explained (R^2) = 0.9961 (99.61%)
 Adjusted coefficient of multiple determination (R_a^2) = 0.9941 (99.41%)
 Durbin-Watson test for autocorrelation = 1.488
 Analysis completed 15-Dec-2009 15:59. Runtime = 0.00 seconds.

---- Descriptive Statistics for Variables ----

Variable	Minimum value	Maximum value	Mean value	Standard dev.
x	293.15	353.15	323.15	21.60247
y	-4.891844	-4.386634	-4.573321	0.1887149

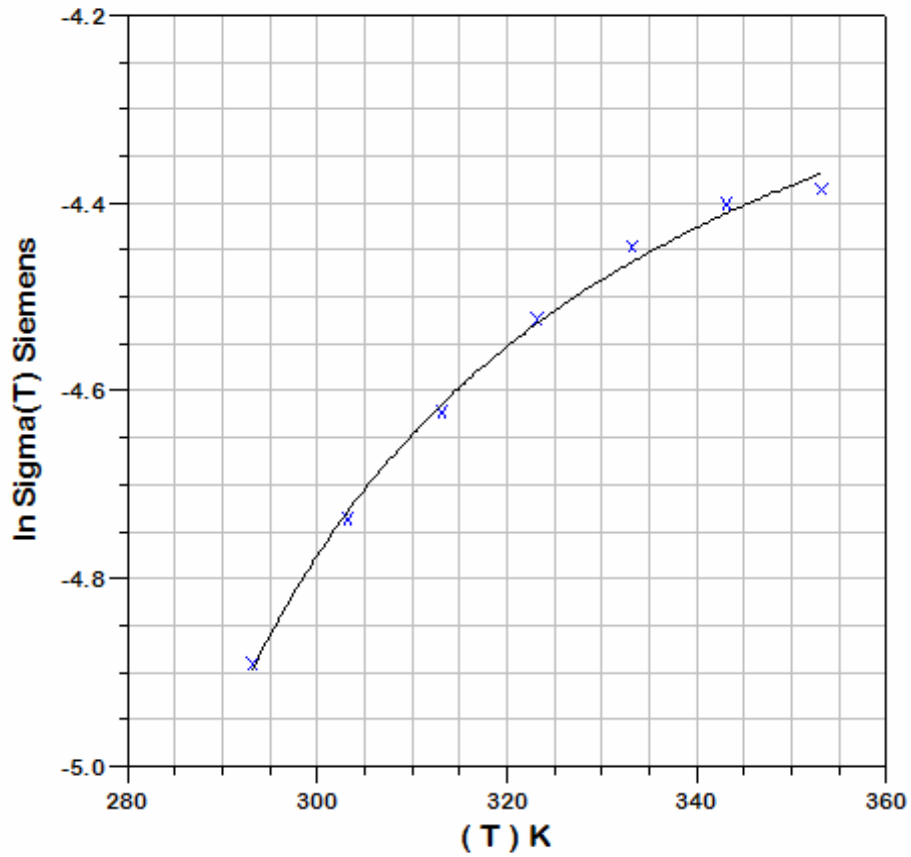
---- Calculated Parameter Values ----

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Parameter	Initial guess	Final estimate	Standard error	t	Prob(t)
a	1	-3.96403834	0.08574511	-46.23	0.00001
b	1	0.00371644348	0.00101616	3.66	0.02163
c	1	247.073178	8.7815	28.14	0.00001

---- Analysis of Variance ----

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F value	Prob(F)
Regression	2	0.2128382	0.1064191	505.75	0.00002
Error	4	0.0008416682	0.0002104171		
Total	6	0.2136798			

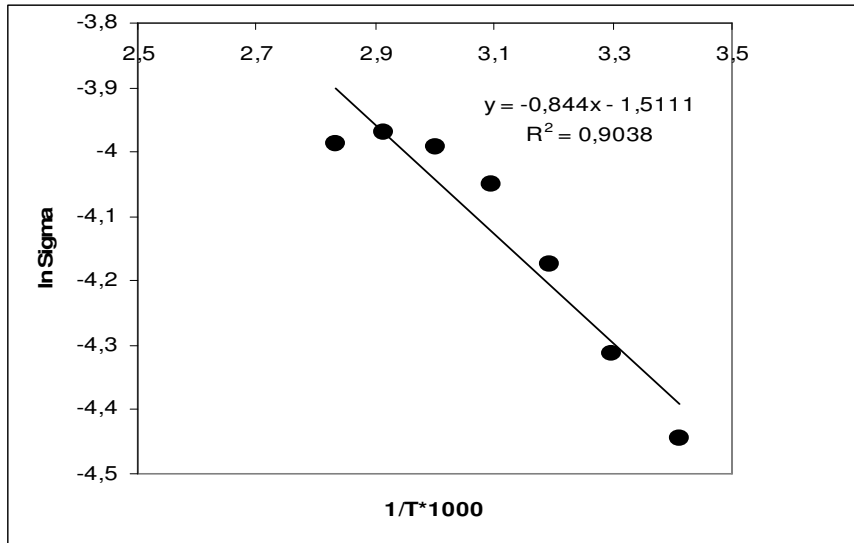


Şekil 8.6. PVA/30HPA+ISI membranının VTF Denklemi ile çözüm grafiği

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Çizelge 8.4. PVA/40HPA+ISI membranına ait parametreler

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	σ (Scm ⁻¹)	ln σ (Scm ⁻¹)
20	293,15	0,003411	1,17E-02	-4,44428
30	303,15	0,003299	1,34E-02	-4,31281
40	313,15	0,003193	1,54E-02	-4,17467
50	323,15	0,003095	1,74E-02	-4,04939
60	333,15	0,003002	1,85E-02	-3,9919
70	343,15	0,002914	1,89E-02	-3,97026
80	353,15	0,002832	1,86E-02	-3,9869



Şekil 8.7. PVA/40HPA+ISI membranının Arhenius Denklemi ile çözüm grafiği

Eğim (-Ea/k) değerini verir. Buradan aktivasyon enerjisi değeri hesaplanır.

$$\text{Eğim} = -0,844 = -E_a / 8,65 \times 10^{-5}$$

$$E_a = 0,007301 \text{ eV}$$

VTF eşitliği NLREG isimli regresyon program yardımı ile çözülmüştür. PVA/30HPA+ISI membranına ait programdan elde edilen çözüm aşağıda gösterilmiştir.

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

- 1: Variables x,y;
- 2: Parameter a;
- 3: Parameter b;
- 4: Parameter c;
- 5: Plot;
- 6: Constant $k=8.65e-5$;
- 7: Function $y = a-b/(k*(x-c))$;
- 8: Data;

Beginning computation...

Stopped due to: Both parameter and relative function convergence.

---- Final Results ----

NLREG version 6.3

Copyright (c) 1992-2005 Phillip H. Sherrod. All rights reserved.

This is a registered copy of NLREG that may not be redistributed.

Number of observations = 7

Maximum allowed number of iterations = 500

Convergence tolerance factor = 1.000000E-010

Stopped due to: Both parameter and relative function convergence.

Number of iterations performed = 29

Final sum of squared deviations = 5.6512156E-003

Final sum of deviations = 3.6655687E-009

Standard error of estimate = 0.0375873

Average deviation = 0.0257929

Maximum deviation for any observation = 0.0412653

Proportion of variance explained (R^2) = 0.9725 (97.25%)

Adjusted coefficient of multiple determination (R_a^2) = 0.9588 (95.88%)

Durbin-Watson test for autocorrelation = 1.477

Analysis completed 15-Dec-2009 16:01. Runtime = 0.00 seconds.

---- Descriptive Statistics for Variables ----

Variable	Minimum value	Maximum value	Mean value	Standard dev.
x	293.15	353.15	323.15	21.60247
y	-4.444277	-3.970265	-4.132889	0.1851528

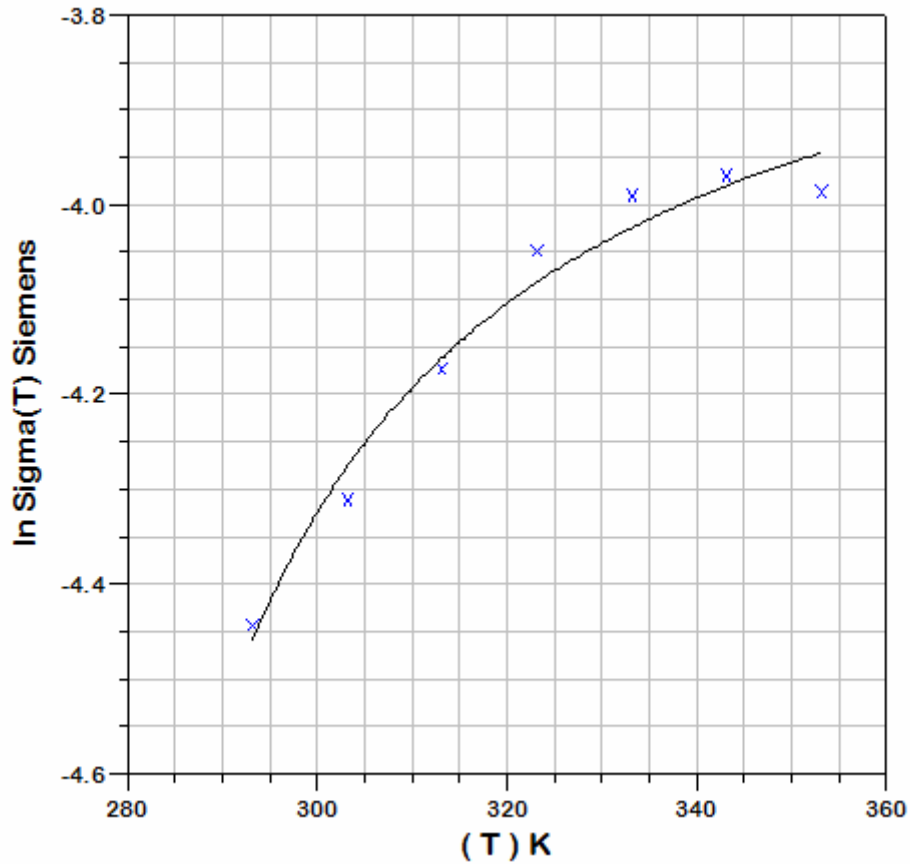
---- Calculated Parameter Values ----

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Parameter	Initial guess	Final estimate	Standard error	t	Prob(t)
a	1	-3.65174641	0.155136	-23.54	0.00002
b	1	0.00239943041	0.001485791	1.61	0.18163
c	1	258.763517	15.58072	16.61	0.00008

---- Analysis of Variance ----

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F value	Prob(F)
Regression	2	0.2000381	0.100019	70.79	0.00075
Error	4	0.005651216	0.001412804		
Total	6	0.2056893			

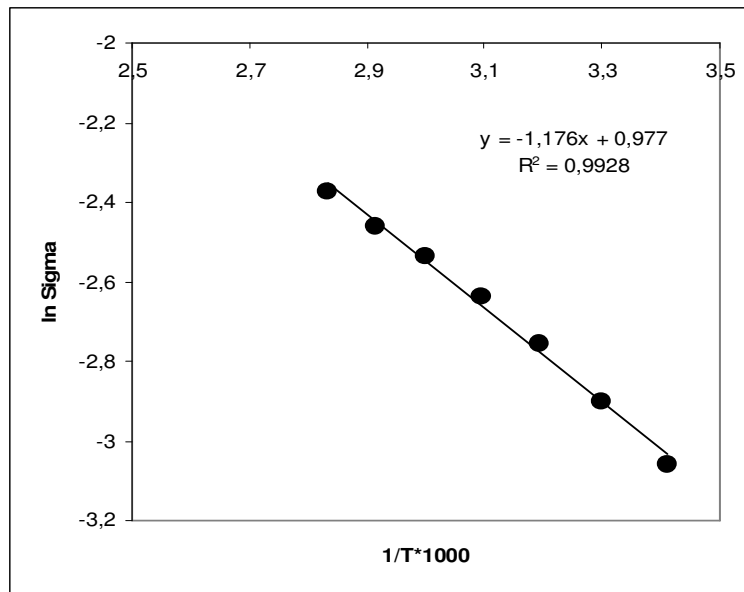


Şekil 8.8. PVA/40HPA+ISI membranının VTF Denklemleri ile çözüm grafiği

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Çizelge 8.5. Nafyon 117 membranına ait parametreler

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	σ (Scm ⁻¹)	ln σ (Scm ⁻¹)
20	293,15	0,003411	4,68E-02	-3,06145
30	303,15	0,003299	5,49E-02	-2,90294
40	313,15	0,003193	6,36E-02	-2,75535
50	323,15	0,003095	7,15E-02	-2,63854
60	333,15	0,003002	7,90E-02	-2,5379
70	343,15	0,002914	8,51E-02	-2,46348
80	353,15	0,002832	9,32E-02	-2,37341



Şekil 8.9. Nafyon 117 membranının Arrhenius Denklemi ile çözüm grafiği

Eğim ($-E_a/k$) değerini verir. Buradan aktivasyon enerjisi değeri hesaplanır.

$$\text{Eğim} = -1,176 = -E_a / 8,65 \times 10^{-5}$$

$$E_a = 0,01017 \text{ eV}$$

VTF eşitliği NLREG isimli regresyon program yardımı ile çözülmüştür. Nafyon 117 membranına ait programdan elde edilen çözüm aşağıda gösterilmiştir.

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

- 1: Variables x,y;
- 2: Parameter a;
- 3: Parameter b;
- 4: Parameter c;
- 5: Plot;
- 6: Constant $k=8.65e-5$;
- 7: Function $y = a-b/(k*(x-c))$;
- 8: Data;

Beginning computation...
 Stopped due to: Relative function convergence.

---- Final Results ----

NLREG version 6.3
 Copyright (c) 1992-2005 Phillip H. Sherrod. All rights reserved.
 This is a registered copy of NLREG that may not be redistributed.

Number of observations = 7
 Maximum allowed number of iterations = 500
 Convergence tolerance factor = 1.000000E-010
 Stopped due to: Relative function convergence.
 Number of iterations performed = 29
 Final sum of squared deviations = 1.7601786E-004
 Final sum of deviations = 1.3357937E-010
 Standard error of estimate = 0.00663359
 Average deviation = 0.00439972
 Maximum deviation for any observation = 0.00954246
 Proportion of variance explained (R^2) = 0.9995 (99.95%)
 Adjusted coefficient of multiple determination (R_a^2) = 0.9993 (99.93%)
 Durbin-Watson test for autocorrelation = 2.816
 Analysis completed 15-Dec-2009 16:02. Runtime = 0.02 seconds.

---- Descriptive Statistics for Variables ----

Variable	Minimum value	Maximum value	Mean value	Standard dev.
x	293.15	353.15	323.15	21.60247
y	-3.061453	-2.373405	-2.676153	0.246161

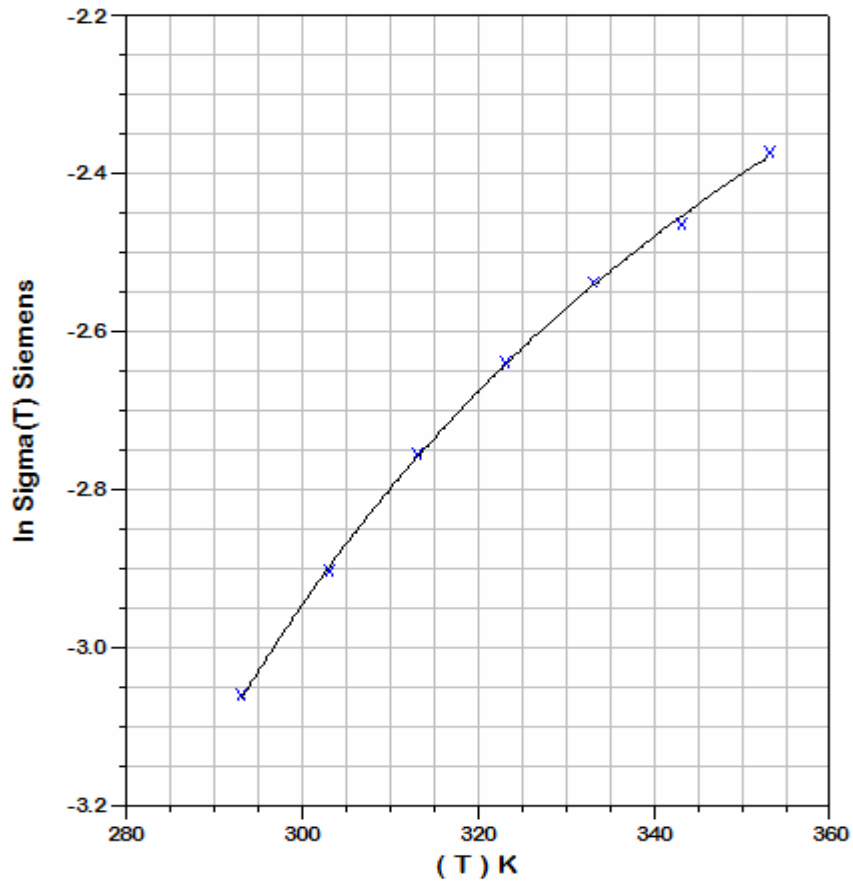
---- Calculated Parameter Values ----

EK-8 (Devam) Aktivasyon Enerjisi Hesaplamaları

Parameter	Initial guess	Final estimate	Standard error	t	Prob(t)
a	1	-1.2371088	0.1192566	-10.37	0.00049
b	1	0.0157711788	0.002588554	6.09	0.00367
c	1	193.313258	10.09112	19.16	0.00004

---- Analysis of Variance ----

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F value	Prob(F)
Regression	2	0.3633955	0.1816977	4129.08	0.00001
Error	4	0.0001760179	4.400446E-005		
Total	6	0.3635715			

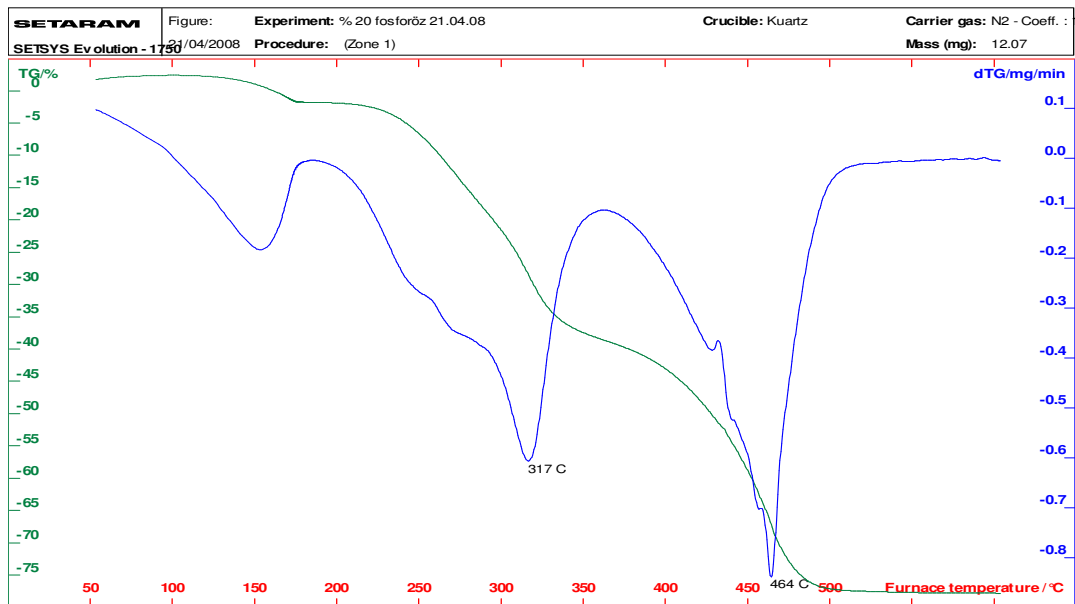


Şekil 8.10. Nafyon 117 membranının VTF Denklemi ile çözüm grafiği

EK-9 TGA Sonuçları

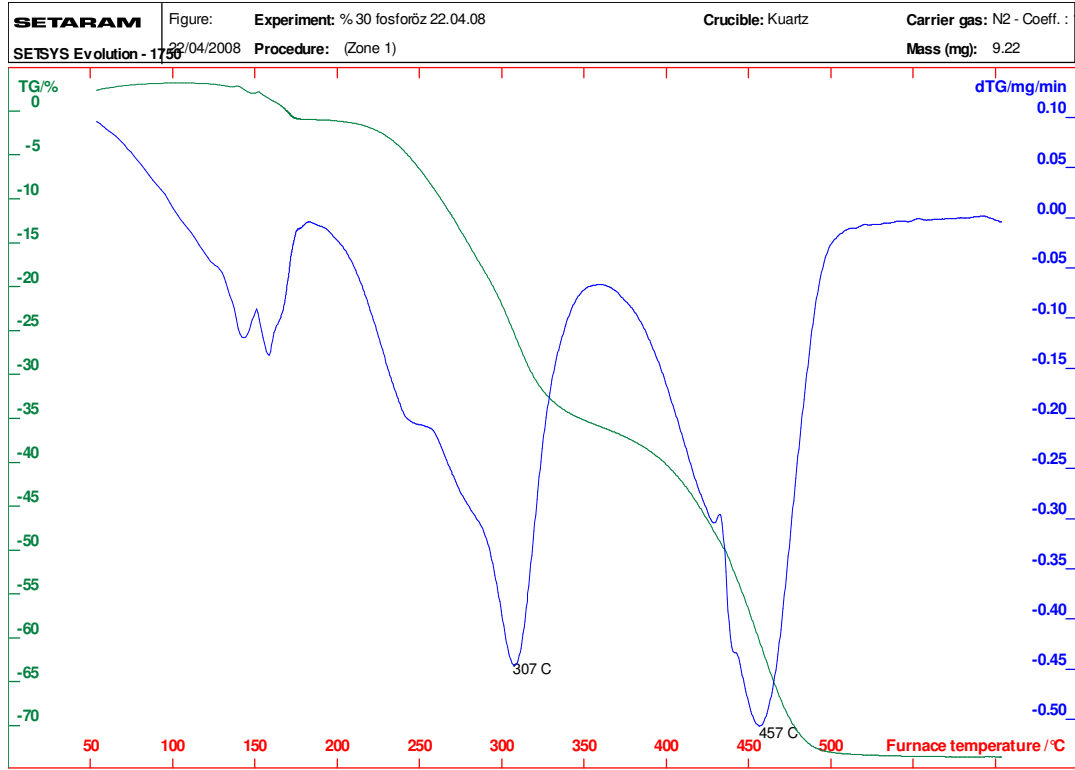


Şekil 9.1. PVA/10HPA+ISI membranının TGA analizi



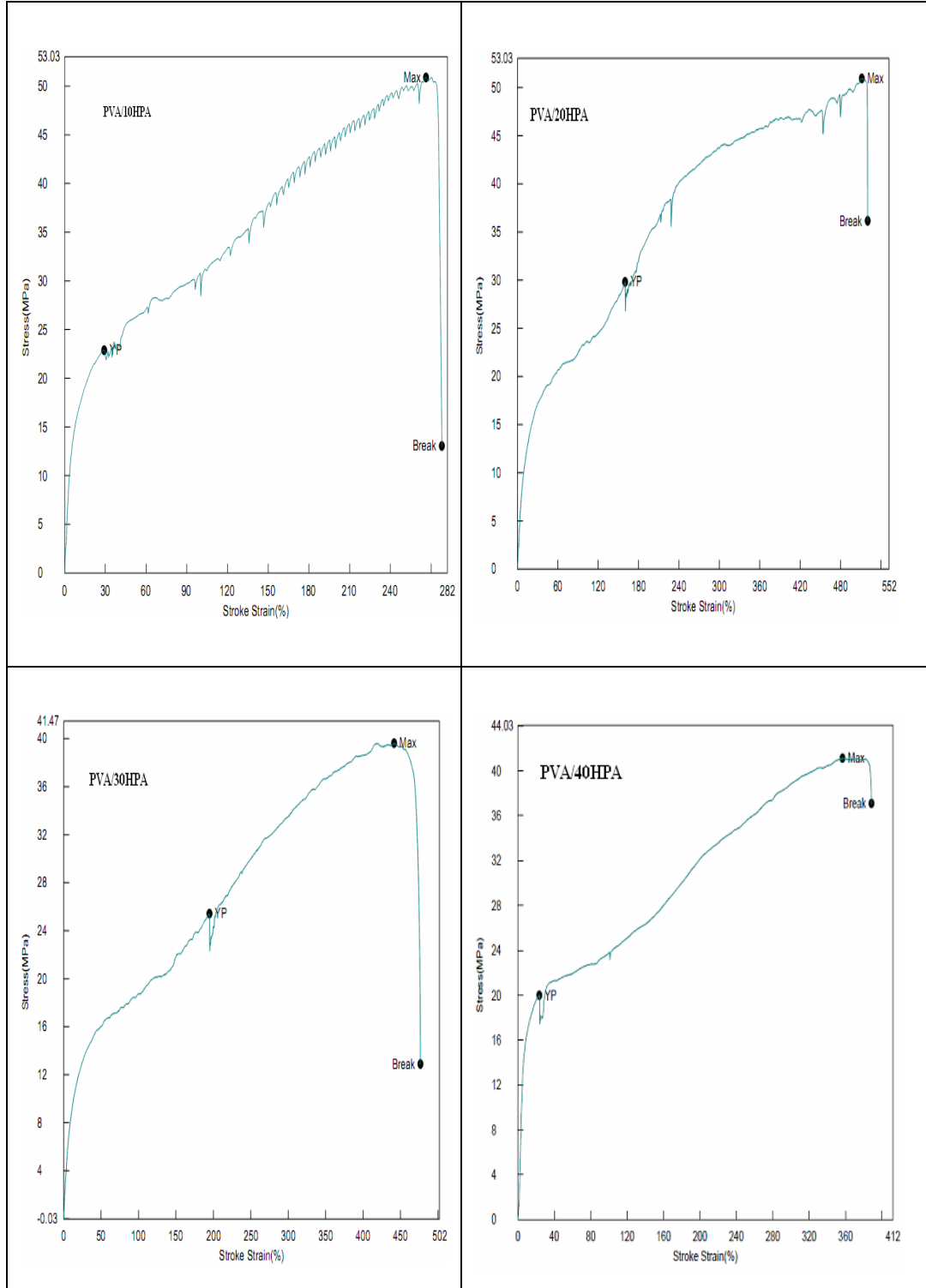
Şekil 9.2. PVA/20HPA+ISI membranının TGA analizi

EK-9 (Devam) TGA Analiz Sonuçları



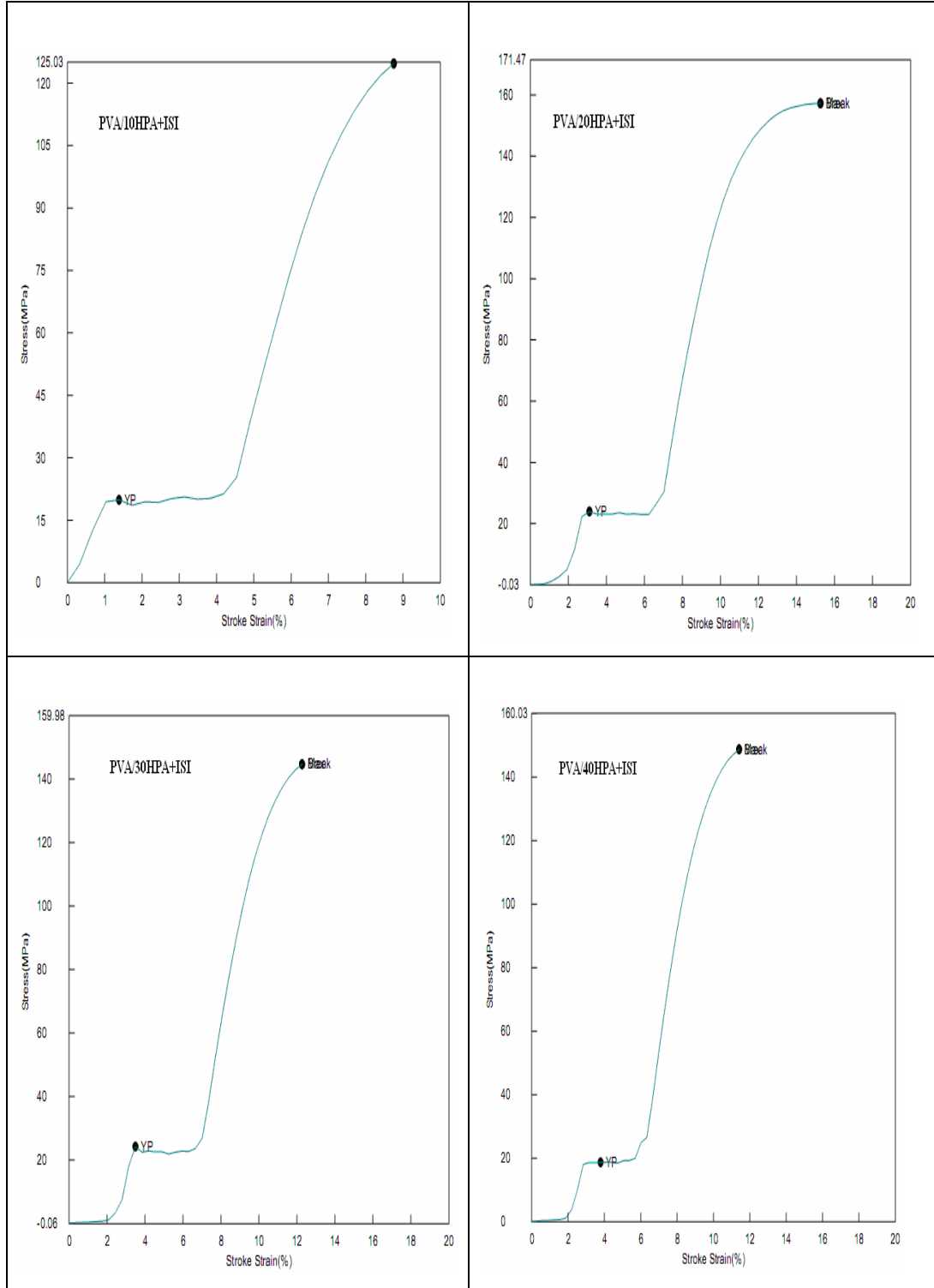
Şekil 9.3. PVA/30HPA+ISI membranının TGA analizi

EK-10 Mekanik Dayanım Test Sonuçları



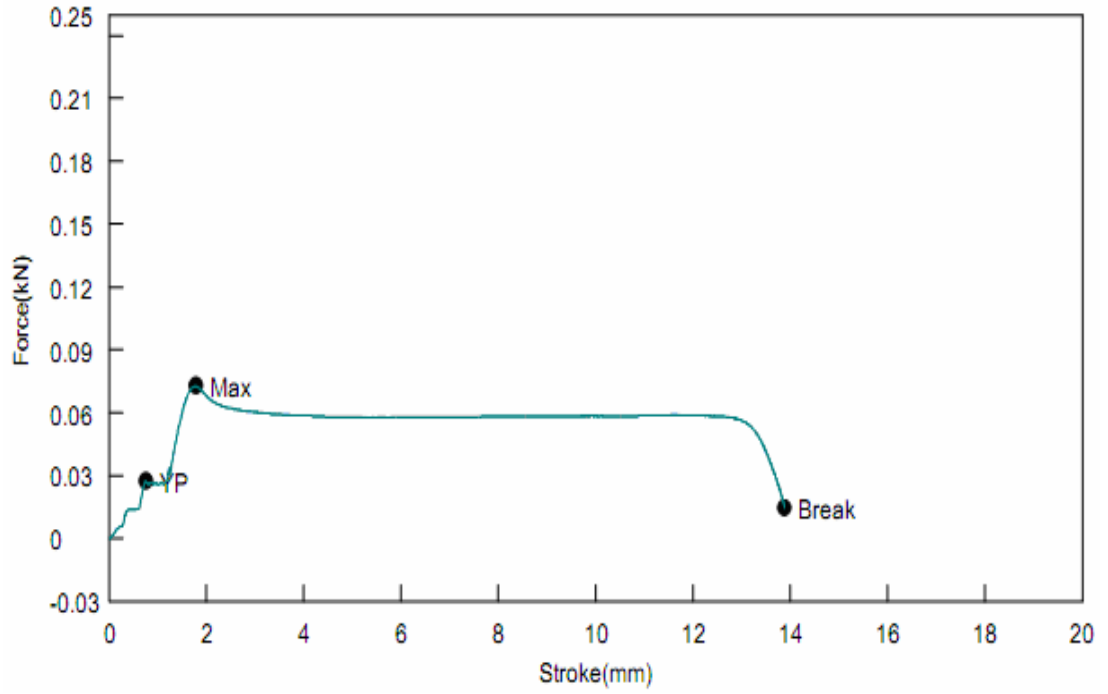
Şekil 10.1. PVA/10HPA, PVA/20HPA, PVA/30HPA, PVA/40HPA, membranlarının mekanik dayanım test sonuçları

EK-10 (Devam) Mekanik Dayanım Test Sonuçları

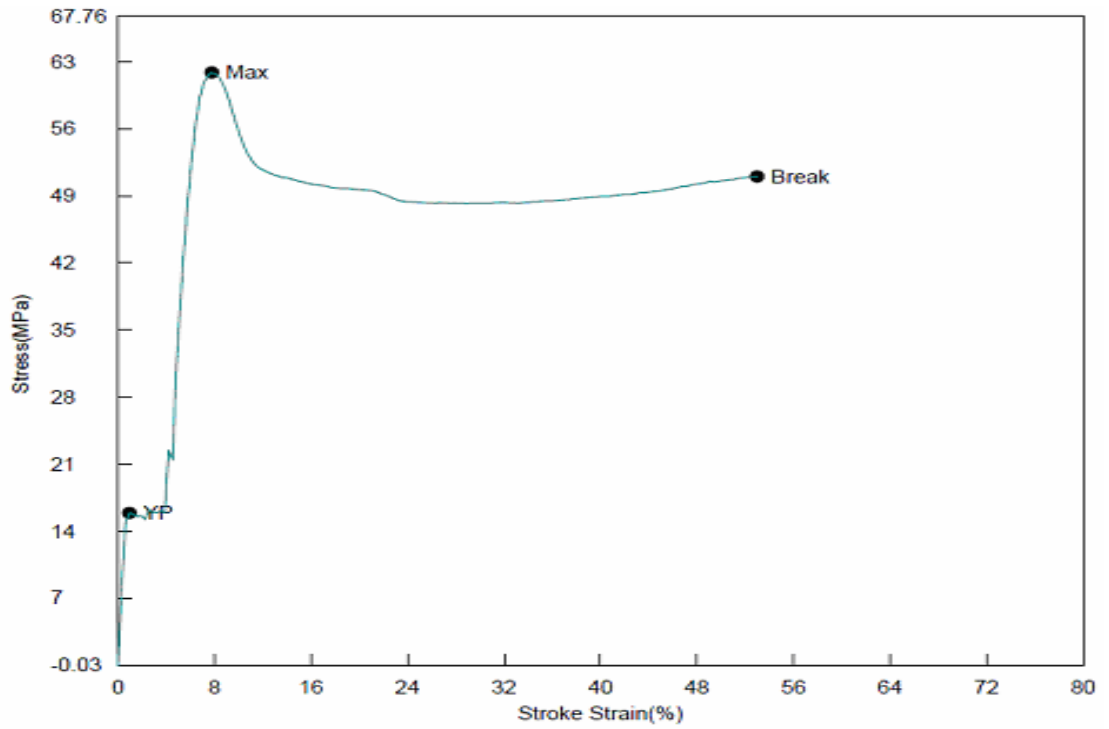


Şekil 10.2. PVA/10HPA+ISI, PVA/20HPA+ISI, PVA/30HPA+ISI, PVA/40HPA+ISI membranlarının mekanik dayanım test sonuçları

EK-10 (Devam) Mekanik Dayanım Test Sonuçları



Şekil 10.3. PVA membranının mekanik dayanım test sonucu



Şekil 10.4. 60GA/PVA/40HPA membranının mekanik dayanım test sonucu

EK-11 Polipirol ve Pt ile Kaplanan 15GA/PVA/40HPA+ISI Membranı



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ORUÇ, Derya
Uyuşu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 15.09.1985 ANKARA
Medeni hali : Bekar
Telefon (iş) : 0 (312) 863 46 80-2405
Faks : 0 (312) 863 54 42
e-mail : orucderya85@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Bölümü	2006
Lise	Özel Nene Hatun Fen Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	MKEK BARUTSAN Roket ve Patlayıcı Fabrikası	Üretim Planlama Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce