



**PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE PES BLEND
MEMBRAN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Aylin ERİŞ DALĞIÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2022

Aylin ERİŞ DALĞIÇ tarafından hazırlanan “PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE PES BLEND MEMBRAN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan: Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Üye: Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

Proses ve Reaktör Tasarımı Ana Bilim Dalı, Hitit Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 04/08/2022

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

.....

Prof. Dr. Cevriye GENCER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Aylin ERİŞ DALĞIÇ

04/08/2022

PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE PES BLEND MEMBRAN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Aylin ERİŞ DALĞIÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2022

ÖZET

Fosil yakıtların tükenmekte olması ve çevre ve insan sağlığına verdiği zararlar nedeniyle bu yakıtlara alternatif enerji kaynağı arayışları büyük bir önem kazanmıştır. Yakıtlarda bulunması gereken özellikler açısından yapılan incelemeler hidrojenin en umut vaat eden alternatif olduğunu göstermiştir. Tüm dünyada hidrojen ekonomisine geçiş için yapılan çalışmalar hız kazanmış ve günümüzde elektrikle çalışan tüm cihazların yakıt pili ile çalışan modelleri geliştirilmiş ve hidrojenle çalışan yakıt pilli araçlar artık trafikte gözlenmeye başlamıştır. Yakıt pillerinin hayatın her alanında kullanılmaya başladığı görülmektedir. Günlük hayatın içinde yer alan bu teknolojiye sahip olunması enerji açısından dışa bağımlılığın azaltılmasında da önemli rol oynamaktadır. Bu bilgiler ışığında yapılan çalışmanın amacı proton değişim membran yakıt pillerinde kullanılmak üzere yüksek proton iletkenliğine, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip, ekonomik, çevre dostu ve ticari nafyon membranına alternatif bir membran üretilmesi ve üretilen membranın özelliklerinin belirlenmesidir. Bu çalışmada membran matrisini polietilen sülfon (PES) ve polivinil alkol (PVA) polimer karışımı oluşturmaktadır. Çok sayıda membran uygulamalarında mekanik özellikleri ve termal kararlılığı ile dikkat çekmesi sebebi ile PES ve kolay modifiye olma, iyi film oluşturma gibi özelliklerinden dolayı PVA polimerleri seçilmiştir. Proton iletkenliğini artırmak amacıyla PES polimerine membran sentezinden önce sülfonasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra membranın mekanik dayanıklılığını ve iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla bir katkı maddesi membran karışımına eklenmiştir. Hazırlanan karışımlara sentez yöntemi olarak döküm yöntemi uygulanmıştır. Alınan sonuçlara göre üretilen membranlardaki su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi gibi önemli özellikler belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91205
Anahtar Kelimeler : Yakıt pili, membran sentezi, karakterizasyon deneyleri
Sayfa Adedi : 117
Danışman : Prof. Dr. İrfan AR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PES BLEND MEMBRANE FOR PEM
FUEL CELL
(M. Sc. Thesis)

Aylin ERİŞ DALĞIÇ

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
August 2022

ABSTRACT

Due to the exhaustion of fossil fuels and the damages they cause to the environment and human health, the search for alternative energy sources to these fuels has gained great importance. As a result of the examinations of various alternatives for the fossil fuels in terms of the properties that should be found in fuels hydrogen is found as the most promising alternative. All over the world, efforts to transition to hydrogen economy have gained momentum, and today hydrogen powered vehicles with fuel cells are now observed in traffic. It can be stated that fuel cells have started to be used in all areas of the life. Having this technology, which is a part of daily life, plays an important role in reducing dependency of countries to the foreign energy. In the light of this information, the aim of this study is to produce an alternative membrane to the commercial nafion membrane for usage in proton exchange membrane fuel cells that having the properties such as low cost, high proton conductivity, environmentally friendly, chemically and thermally stable membrane and to determine the properties of the synthesized membrane. The synthesized membrane matrix consists of polyether sulfone (PES) and polyvinyl alcohol (PVA) polymer blend. PES has been chosen due to its remarkable mechanical properties and thermal stability in many membrane applications. On the other hand, PVA has been chosen for easy modification and good film formation. In order to increase the proton conductivity, sulfonation process was applied to the PES polymer before membrane synthesis. Then, an additive in different proportions was added to the membrane mixture in order to increase the mechanical strength and ionic conductivity of the membrane. Casting method was applied to the prepared mixtures as a synthesis method. Important properties such as water uptake capacity, swelling property, ion exchange capacity of the produced membranes were determined.

Science Code : 91205
Key Words : Fuel cell, membrane synthesis, PES, PVA
Page Number : 117
Supervisor : Prof. Dr. İrfan AR

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimimin her aşamada desteğini benden esirgemeyen, bilgi birikimini, tecrübesini ve değerli zamanını benimle paylaşan, tezin oluşumunda, düzenlenmesinde ve değerlendirilmesinde her türlü katkıda bulunan danışman hocam Sayın Prof. Dr. İrfan AR'a teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım boyunca değerli tecrübelerini benimle paylaşıp yol gösteren Doç. Dr. Alpay ŞAHİN'e teşekkür ederim. Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan ve daima gurur duyan ailemin tüm üyelerine, çok sevdiğim babama, anneme ve eşime gösterdikleri sabır, sevgi ve anlayış için teşekkür ediyorum ve bu çalışmayı beni büyüten, ömrünü adayan, canımdan kıymetli annem Nimet ERİŞ, babam Mikail ERİŞ ve sevgili eşim Harun DALĞIÇ'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT HÜCRESİ	5
2.1. Yakıt Hücresi Nedir?.....	5
2.2. Yakıt Hücresi Uygulama Alanları.....	8
2.3. Yakıt Hücresinin Önemi	10
2.4. Yakıt Hücresi Çeşitleri.....	11
2.4.1. Alkali yakıt hücreleri.....	13
2.4.2. Doğrudan alkol yakıt hücreleri.....	13
2.4.3. Fosforik asit yakıt hücreleri	14
2.4.4. Erimiş karbonat yakıt hücreleri.....	15
2.4.5. Katı oksit yakıt hücreleri.....	15
2.4.6. Proton elektrolit membran yakıt hücreleri	16
2.5. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi ve Verimi	20
2.5.1. Temel tepkimeler	20
2.5.2. Tepkime Isısı.....	21
2.5.3. Hidrojenin üst ve alt ısı değeri	22

	Sayfa
2.5.4. Teorik elektrik işi	23
2.5.5. Teorik yakıt hücresi potansiyeli	24
2.5.6. Sıcaklığın etkisi	25
2.5.7. Teorik yakıt hücresi verimliliği	28
2.5.8. Carnot verimliliği miti	30
2.5.9. Basınç etkisi	32
2.6. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi Bileşenleri	35
2.6.1. Polimer elektrolit membran	37
2.6.2. Katalizör katmanı	38
2.6.3. Gaz difüzyon katmanı	39
2.6.4. Bipolar plaka	40
3. MEMBRAN	41
3.1. Membranda Olması Gereken Özellikler	44
3.1.1. Proton iletkenliği	45
3.1.2. Kimyasal kararlılık	46
3.1.3. Mekanik dayanıklılık	46
3.1.4. Su tutma kapasitesi	46
3.1.5. Termal kararlılık	47
3.2. PEMYH Üzerine Yapılan Çalışmalar	47
3.2.1. Sülfonatlı aromatik hidrokarbon polimerleri	47
3.2.2. Organik-inorganik kompozit membran	52
3.2.3. Polimer karışım membranı	59
3.2.4. Polibenzimidazol (PBI) bazlı asit-baz membranı	62
3.3. Membranlar üzerine yapılan literatür araştırmaları	64
4. MATERYAL VE YÖNTEM	75
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	76

	Sayfa
4.2. Membran Sentez Yöntemi.....	76
4.3. PES polimerinin sülfolanması.....	76
4.4. SPES-PVA karışımına katkı maddesi ekleme.....	78
4.5. Termal çaprazlama işlemi	78
5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	79
5.1. Şişme Özelliği	79
5.2. Su Tutma Kapasitesi	79
5.3. İyon Değişim Kapasitesi	80
5.4. Empedans Analizi	80
5.5. Mekanik Dayanıklılık.....	81
5.6. FT-IR Analizi	81
5.7. TGA Analizi.....	81
6. DENEYSEL SONUÇ VE TARTIŞMA	83
6.1. Su Tutma Kapasitesi	89
6.2. Şişme Özelliği	95
6.3. Boyut Değişimi	98
6.4. İyon Değişim Kapasitesi	101
6.5. FT-IR Analizi	103
6.6. Empedans Analizi Ölçümleri	104
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	107
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	117

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Gerçekleştirilen ve halihazırda kullanımda ve geliştirilmekte olan farklı yakıt hücreleri.....	12
Çizelge 2.2. En belirgin yakıt hücrelerinin operasyonel yönleri, avantajları ve dezavantajlarının özeti.....	19
Çizelge 2.3. Yakıt Pili Reaktifleri ve Ürünleri için Oluşum Entalpileri ve Entropileri (25 °C ve 1 atm'de).....	24
Çizelge 2.4. Hidrojen Oksidasyon İşlemleri için Entalpiler, Entropiler ve Gibbs Serbest Enerjisi.....	26
Çizelge 2.5. Cp'nin sıcaklığa bağlılık katsayıları, J mol ⁻¹ K ⁻¹ cinsinden.....	27
Çizelge 2.6. Entalpi, Gibbs Serbest Enerjisi ve Hidrojen/Oksijen Yakıt Pili Reaksiyonunun Sıcaklıkla Entropisi ve Ortaya Çıkan Teorik Hücre Potansiyeli	27
Çizelge 4.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	76
Çizelge 6.1. Sentezlenen membran kodlamaları	86
Çizelge 6.2. Membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri (oda sıcaklığı)	87
Çizelge 6.3. Membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim ...	87
Çizelge 6.4. Son sentezlenen membran kodlamaları.....	88
Çizelge 6.5. Son sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri (oda sıcaklığı).....	88
Çizelge 6.6. Son sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri (80°C).....	89
Çizelge 6.7. Ticari Nafion 117 membranına ait oda sıcaklığı ve 80 °C'deki su tutma, şişme ve iyon değişimi değerleri	89
Çizelge 6.8. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri	90
Çizelge 6.9. Son sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri	94
Çizelge 6.10. Sentezlenen membranların şişme değerleri.....	96
Çizelge 6.11. Son sentezlenen membranların şişme değerleri	97
Çizelge 6.12. Sentezlenen membranların boyut değişimi değerleri	99

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.13. Son sentezlenen membranların boyut değişimi değerleri	100
Çizelge 6.14. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesi değerleri	101
Çizelge 6.15. Son sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesi değerleri.....	102

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Basitleştirilmiş yakıt hücresi	7
Şekil 2.2. Yakıt hücresi uygulamaları ve gösterimlerinden oluşan kolaj (Otomobiller, Scooter ve bisikletler, Golf arabaları, Ticari araçlar, Dağıtılmış güç üretimi, Yedek güç, Taşınabilir güç, Uzay, Uçaklar, Tekneler, Sualtı araçları)	10
Şekil 2.3. PEM yakıt hücresi prensibi şeması	16
Şekil 2.4. Daha yüksek ısıtma değerine sahip bir kalorimetrik bomba ölçümünde $H_2 \times 1/2O_2$ 'nin yanması	22
Şekil 2.5. Düşük ısıtma değerine sahip bir kalorimetrik bomba ölçümünde aşırı O_2 ile H_2 'nin yanması	23
Şekil 2.6. Hidrojen, oksijen ve su buharı için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak özgül ısı, C_p	26
Şekil 2.7. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hidrojen/oksijen yakıt pilinin Entalpi ve Gibbs serbest enerjisi	28
Şekil 2.8. Herhangi bir enerji dönüşüm sürecinin verimliliği	29
Şekil 2.9. Bir enerji dönüştürme cihazı olarak bir yakıt hücresi için enerji girdileri ve çıktıları	29
Şekil 2.10. Carnot proses verimliliği	31
Şekil 2.11. Varsayımsal bir Carnot motoru için verimlilik ve güç eğrisi	31
Şekil 2.12. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bir Carnot motorunun ve bir yakıt hücresinin teorik verimleri	32
Şekil 2.13. PEM yakıt hücresi bileşenleri	35
Şekil 2.14. Bir PEM yakıt hücresi elektrotunda gazların, protonların ve elektronların taşınması	36
Şekil 2.15. Bir PEM yakıt hücresinde su taşıma süreçleri	37
Şekil 2.16. Membran yapısı	38
Şekil 2.17. Katalizör katman yapısı	39
Şekil 2.18. Gaz difüzyon tabakası	40
Şekil 3.1. Bir Nafion zarında proton difüzyon mekanizmasının şematik bir temsili ...	43

Şekil	Sayfa
Şekil 3.2. Nafionun yapısı ve yakın polimerleri.....	44
Şekil 3.3. Proton iletkenlik ölçümleri için hücre yapısı	45
Şekil 3.4. Nikel katalizli birleştirme polimerizasyonu yoluyla poli(2,5-benzofenon) polimerizasyon tekniği.....	47
Şekil 3.5. Aromatik poli (eter ketonun) sentetik yolu	48
Şekil 3.6. (a) ana zincir asidi PEK; (b) yan grup asit Ph-PEK.....	49
Şekil 3.7. Florenil grubu içeren poli(arilen eter sülfon) sentezi ve polimerin klorosülfonik asit kullanılarak sülfonasyonu	50
Şekil 3.8. SPAEEN (Sülfonatlı poli(aril eter eter nitril)) sentezi	51
Şekil 3.9. Zincir uçlarında 6 sülfonik asit grubu ile poli(sülfür keton)ların sentezi	51
Şekil 3.10. Pandantif asidik gruba sahip sülfonatlı poliimidin sentezi	52
Şekil 3.11. Florlu polimerin sentezi ve dumanlı H ₂ SO ₄	53
Şekil 3.12. Kompozit membran üretimi için sol-jel sentetik yolu	54
Şekil 3.13. Nafion/TiO ₂ nanokompozit oluşumunun şematik gösterimi	55
Şekil 3.14. Polikondenzasyon reaksiyonu yoluyla PBI reçinesinin hazırlanması.....	56
Şekil 3.15. Kendi kendine montaj yöntemiyle Nafion-SiO ₂ kompozitinin oluşumu.....	57
Şekil 3.16. HTFSI katkılı LPEI/SiO ₂ kompozit membranın hazırlanması.....	59
Şekil 3.17. Kısmen florlu polieter sentezi	60
Şekil 3.18. Benzimidazol yan grubu taşıyan polisülfonun sentetik şeması	61
Şekil 3.19. PBI sentezi için tek aşamalı süreç	62
Şekil 3.20. Poli (benzimidazol-ko-anilin) sentezi	63
Şekil 3.21. AB-PBI sentezi	63
Şekil 4.1. Yüksek lisans çalışma kapsamı ve yapılan çalışmalar.....	75
Şekil 4.2. PES polimerinin sülfolanmış yapısı.....	77
Şekil 4.3. PES polimerinin sülfolanması çalışma basamaklar	77
Şekil 6.1. Membranların su tutma kapasiteleri.....	91
Şekil 6.2. Son sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri	95

Şekil	Sayfa
Şekil 6.3. Membranların şişme değerleri	96
Şekil 6.4. Son sentezlenen membranların şişme değerleri	98
Şekil 6.5. Membranların boyut değişimi değerleri.....	99
Şekil 6.6. Membranların boyut değişimi değerleri.....	100
Şekil 6.7. Membranların iyon değişim kapasitesi değerleri	101
Şekil 6.8. Membranların iyon değişim kapasitesi değerleri	102
Şekil 6.9. MP, MK, MT kodlu membranların FT-IR sonuçları	103
Şekil 6.10. MT kodlu membrana ait 3 farklı ölçümdeki cole-cole diyagramı	105

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. PES polimeri sülfolama işlemi (1. PES polimerini 5 saat 65°C’de sülfolama, 2. Buz banyosu, 3. pH 7 olana kadar yıkama, 4. kurutma)	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
ΔH	Entalpi
ΔS	Entropi
cm^2	Santimetrekaare
C_p	Özgöl ısı
d	Membran kalınlığı
E	Potansiyel
eV	Elektronvolt
F	Faraday sabiti
h_f	Oluşum entalpisi
kJ	Kilojul
kW	KiloWatt
L	Elektrotlar arasındaki mesafe
mm	Milimetre
MW	Megawatt
n	H_2 molekülü başına elektron sayısı
N_{Avg}	Avogadro sayısı
P	Basınç
q	Yük
q_{el}	1 elektronun yükü
R	Ölçülen direnç
T	Sıcaklık
V	Volt
V_m	Molar hacim
W	Membran genişliği
W	Watt
W_{el}	Elektrik işi

Simgeler η μm σ **Açıklamalar**

Verim

Mikrometre

Proton iletkenlik

Kısaltmalar**Açıklamalar**

AC

Alternatif akım

AFC

Alkali yakıt hücresi

CD

Karbon noktaları

CL

Katalizör katmanı

CN

Karbon nitrür

CNT

Karbon nanotüp

DAFC

Doğruda alkol yakıt hücresi

DC

Doğru akım

DI

Deiyonize

DMAc

N,N-dimetilasetamid

DMSO

Dimetil sülfoksit

EW

Eşdeğer ağırlık

GA

Gluteraldehit

GDL

Gaz difüzyon katmanı

GO

Grafen oksit

IEC

İyon değişim kapasitesi

IR

Kızılötesi

LHV

Alt ısı değer

MCFC

Erimiş karbonat yakıt hücresi

MEA

Membran elektrot düzeneği

Mikro-CHP

Isı kojenerasyonu

NMP

N-metilpirrrolidon

PAFC

Fosforik asit yakıt hücresi

PBI

Polibenzimidazol

PEK

Polieterketon

PEM

Polimer elektrolit membran

Kısaltmalar**Açıklamalar**

PEMFC	Proton değişim membran yakıt hücresi
PES	Polietersülfon
PFSA	Perfloro sülfonik asit
PPA	Polifosforik asit
PTFE	Politetrafloroetilen
PVA	Polivinilalkol
PVDF	Poliviniliden florür
PVP	Polivinilpirolidon
PWA	Fosfotungstik asit
SOFC	Katı oksit yakıt hücresi
SPAEEN	Sülfonatlı poli(aril eter eter nitril)
SPEEK	Sülfonlanmış polietereeterketon
SPES	Sülfonlanmış polietersülfon
SPPBP	Sülfonatlı poli (4 fenoksibenzoil-1,4-fenilen)
TBT	Tetrabutıl titanat
TEOS	Tetra etil ortosilikat
TMS	Tetrametilen sülfon
YSZ	İtriyum stabilize zirkonya

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışı, ekonomisinin sürekli büyümesi ve hızlı kentleşme ile birlikte enerji talebinde büyük bir artış meydana getirmiştir. Bu enerji talebinin karşılanması için sanayi devriminden bu yana fosil yakıtlar temel enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Fosil yakıtların kullanılması sonucunda küresel ısınmanın temel nedenlerinden biri olan atmosferdeki CO₂ (karbondioksit) ve diğer sera gazları seviyelerinde büyük bir artış görülmektedir [15]. Son yıllarda enerji krizi ve iklim değişikliğini engellemek amacıyla fosil yakıtlar yerine yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarının geliştirilmesine öncelik verilmiştir. Yakıt hücresi teknolojisi, enerji gereksinimleri için umut verici bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Bu teknolojiler zararlı emisyonları azaltarak yalnızca hidrojen yakıtından su üreten, çevre dostu bir güç kaynağıdır [16].

Genel olarak proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMFC), temiz enerji üretimi için ideal bir alternatiftir. Diğer yakıt hücresi çeşitlerine kıyasla düşük çalışma sıcaklıkları, sessiz çalışma, hızlı başlatma, yüksek güç yoğunluğu, yakıta bağlı olarak düşük ila sıfır emisyonlar ve tüm katı yapı gibi çeşitli avantajları mevcuttur [17]. Günlük hayatımızda otomotiv sektörü, sabit ve taşınabilir elektronik ürünler gibi çok çeşitli PEM yakıt hücresi uygulamaları görülmektedir [18].

Proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMFC'ler), kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen elektrokimyasal dönüştürücülerdir [19]. PEMFC'lerin temel bileşenlerinden biri, protonları anottan katoda iletmek için bir elektrolit görevi gören ve reaktif gazları ayıran polimer elektrolit membrandır (PEM). Bugüne kadar, Nafion gibi perflorlu sülfonik asit membranlar (PFSA), yüksek proton iletkenlikleri ve kararlılıkları nedeniyle en uygun PEM'ler olarak ifade edilmektedir [20]. Bu membran türleri mükemmel iyonik iletkenlik ve kimyasal kararlılık gösterirler, ancak yüksek maliyet, yakıt geçişine karşı düşük direnç, kısıtlı çalışma sıcaklığı ve oldukça yüksek nem koşulları gereksinimi gibi bazı dezavantajlara sahiptir [21]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, mevcut Nafion membranının modifiye edilmesi veya alternatif perflorlu olmayan proton değişim membranlarının (PEM) geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle, son zamanlarda flor içermeyen alternatif polimer membranların ve bu membranların kompozitlerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Genellikle poliimidler, polibenzimidazol, poli (eter sülfon), poli (aril eter keton) ve poli (vinil alkol) (PVA) araştırılmıştır [22].

Tüm yüksek performanslı PEM'ler yüksek proton iletkenliği, düşük elektriksel iletkenlik, düşük yakıt ve oksidan geçirgenliği, difüzyon ve elektro-ozmoz yoluyla düşük su taşınımı, oksidatif ve hidrolitik kararlılık, kuru ve hidratlı durumlarda yüksek mekanik kararlılık ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır [23]. Sülfonatlı aromatik polimerler; yüksek proton iletkenlik, düşük metanol geçirgenliği ve yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları nedeniyle ümit verici PEM malzemeleri olarak kabul edilmiştir. Poli (eter sülfon) , polibenzimidazol , sülfonatlı poli (eter eter keton) , sülfonatlı poli (imid) ve sülfonatlı poli (- fenilen sülfon) ve PFSA bazlı membranlara alternatif olarak incelenmiştir . Özellikle karışım membranlar, yüksek sülfonatlı polimer membranların mekanik özelliklerini iyileştirmek için en umut verici yaklaşımlardan biridir. Karışım polimer membranların; gelişmiş performans, yüksek mekanik ve termal kararlılık ve gelişmiş dayanıklılık gibi özelliklere sahip olduğu söylenebilir [24].

Yüksek termal ve mekanik özellikler ve oksidatif direnç gibi özellikler yakıt hücresi sistemi için bir PEM malzemesi olarak polietersülfonu (PES) çekici kılmıştır [25]. PES'in düşük proton iletkenliğinin, bir yakıt hücresi zarı olarak uygulamasını sınırlayacağı söylenebilir. Sülfonasyon yöntemi, proton iletkenliğini iyileştirmek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [26].

Sülfonil grubunun PES membranına katılması, membranın mekanik kararlılığını etkilemeden membran özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır [27]. SPES büyük dipol momentlere sahiptir ve bu nedenle su ile iyi bir dipol-dipol etkileşimi sağlamaktadır. SPES'in iyon değişim kapasitesi ve proton iletme gibi özellikleri sülfonasyon derecesine bağlıdır. Asit kuvveti, sıcaklık ve sülfonasyon derecesi gibi faktörlerle optimize edilebilir. Ancak, yüksek derecede sülfonasyon işlemi, membranda plastikleşmeye neden olur ve bu nedenle membranların mekanik dayanıklılığını bozar [28].

Polivinilalkol (PVA), kolay film oluşturuca yeteneği, hidrofilik yapısı ve kimyasal ve mekanik kararlılığı nedeniyle, karışım membranlarda bir matris olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. PVA'nın su çekme eğilimi yüksektir ve oda sıcaklığında bile suda çözünebilir [29]. PVA, yanıl olarak bağlanmış hidroksil (-OH) gruplarına sahip bir karbon zincir omurgasından oluşan bir yapıya sahip hidrofilik ve yarı kristalli bir polimerdir. PVA membranları, Nafion® membranlarına kıyasla zayıf proton iletkenleridir. Çünkü PVA'nın kendisi, karboksilik ve sülfonik asit grupları gibi yeterince negatif yüklü iyonlara sahip

değildir [30]. Çapraz bağlanma, metanol taşınmasını ve şişme özelliğini baskılayacak ve sonrasında kararlılığı artıracaktır. Sülfonatlı hidrokarbon polimerlerle poli (vinil alkol) (PVA) çapraz bağlanması, mükemmel film oluşturma yetenekleri, hidrofiliklikleri, mekanik ve termal stabiliteleri nedeniyle PEM'de daha iyi performans gösterdiği söylenebilir [28].

Polimer membranların performansı ile birlikte kimyasal, yapısal ve mekanik özelliklerini artırmak için katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Literatürde proton değişim membranının performansını artırmak için çeşitli katkı maddelerinin kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur [31]. İnorganik nano katkı maddelerinin eklenmesi ile birlikte proton iletkenliğinin de geliştirdiği bilinmektedir[28]. Kompozit membranlarda dolgu maddesi olarak çeşitli malzemeler kullanılır. Organik malzemeler kullanıldığında membran özelliklerinde önemli bir değişiklik meydana getirdiği tespit edilmiştir fakat polimerik matris içinde homojen olarak dağılması zordur [32].

Bu çalışmada membran matrisini polieter sülfon (PES) ve polivinil alkol (PVA) polimer karışımı oluşturmaktadır. Proton iletkenliğini artırmak amacıyla PES polimerine membran sentezinden önce sülfonasyon işlemi uygulanmış ve daha sonra membranın mekanik dayanıklılığını ve iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla farklı oranlarda bir katkı maddesi membran karışımına eklenmiştir. Hazırlanan karışımlara sentez yöntemi olarak döküm yöntemi uygulanmıştır. Alınan sonuçlara göre üretilen membranların su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi gibi özellikleri incelenmiştir.

2. YAKIT HÜCRESİ

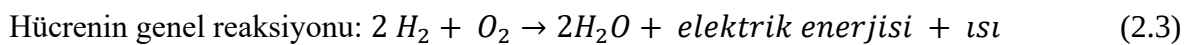
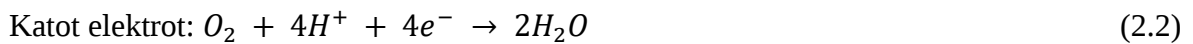
Yakıt hücresi teknolojisi, yüksek enerji verimliliği ve düşük çevresel etkisi ile çok umut verici bir teknolojidir [1]. Yakıt hücrelerinin, yanma enerjilerine kıyasla boyutlarının çok daha küçük olması, daha verimli olmaları, sessiz olmaları, çevresel etkilerinin olmaması veya düşük olması ve birkaç watt ile birkaç yüz megawatt arasında geniş bir uygulama yelpazesini kapsayabilme gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle birçok avantajları vardır[2].

2.1. Yakıt Hücresi Nedir?

Yakıt hücresi, bir yakıtın (hidrojen, alkoller ve hidrojen açısından zengin hidrokarbonlar) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır [3].

Yakıt olarak hidrojen kullanılması nedeniyle herhangi bir zararlı veya sera gazı emisyonu yaymadıkları için yakıt hücreleri temiz enerji cihazları olarak da adlandırılabilir [4].

Bir yakıt hücresinin temel prensibi, hidrojen ve oksijen arasındaki reaksiyon sonucu oluşan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmektir. Oksidasyon, hidrojen, metanol, etanol ve diğerleri gibi yakıt sağlayarak anotta meydana gelir. Anotta üretilen protonlar elektrolit tabakası aracılığıyla katoda doğru hareket ederken, elektronlar elektrik akımını oluşturmak için bir dış devre yoluyla katoda hareket eder. Katot üzerindeki oksijen indirgenme tepkimesi, anottan protonların beslenmesiyle gerçekleşir. Bu nedenle yakıt pili, su üretimi yoluyla elektrik enerjisi elde ederek çalışır [5]. Bu işleyiş aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir:

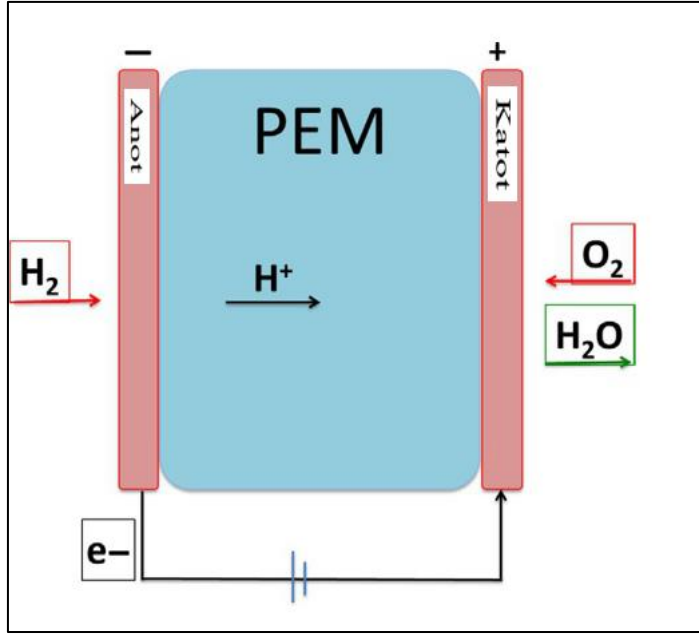


Yakıt hücresi, elektrik üretmek için iki reaktif arasındaki kimyasal tepkimeyi kullanan, pille yakından ilişkili bir elektrokimyasal cihazdır. Bir pil genellikle taşınabilir veya bağımsız bir elektrik kaynağı olarak tasarlanmıştır ve içinde elektrik üretmek için ihtiyaç duyduğu

reaktanları taşıması gerekir. İçlerindeki kimyasal madde tükendikten sonra piller artık güç sağlayamazlar. Bu nedenle ya değiştirilmeleri ya da tekrar şarj edilmeleri gerekir. Buna karşılık bir yakıt hücresi, herhangi bir kimyasal reaktan içermez, ancak harici bir kaynaktan yakıt sağlanır. Yakıt hücreleri, yakıt sağlandığı sürece elektrik üretmeye devam ederler. Piller, her biri elektrik üretmek için çeşitli kimyasallar arasındaki tepkimelerden yararlanan birçok farklı biçimde olabilirler. Yakıt hücreleri, hemen hemen hepsi su üretmek için hidrojen ve oksijen arasındaki tek bir tepkimeden yararlanmaları bakımından benzersizdirler. Temel yakıt hücresi tepkimesinin basitliği, onu hem teknik hem de çevresel olarak çekici kılmaktadır. Yan ürünler yalnızca su ve bir miktar ısıdır [6].

Yakıt hücreleri katot, anot, elektrolit ve elektriği ileten bir dış devreden oluşur. Gaz akış kanalı ile yakıt hücresine beslenen hidrojen difüzyon tabakasından geçerek katalizör membran ara yüzeyine gelir. Katalizör sayesinde proton ve elektronlarına ayrıışan hidrojen atomunun protonu elektrolit görevi gören membrandan geçerek katottaki katalizör membran ara yüzeyine geçerken, akım toplayıcı tarafından yakalanan elektronlar da bir dış devre yardımıyla katota geçer. Katotta dış devreden gelen elektronlar, membrandan geçen protonlar ve katot akış kanalı ve difüzyon tabakası yoluyla katot katalizör-membran ara yüzeyine beslenen oksijen tepkimeye girerek su moleküllerini oluştururlar. Katottaki protonlar oksijen ve elektronlar arasındaki oksijen indirgenme tepkimesinin yan ürünleri su ve ısıdır. Suyun yan ürün olarak üretilmesi, bu işlemi verimli ve çevre dostu kılar [7].

Basitleştirilmiş yakıt hücresi şekli Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Basitleştirilmiş yakıt hücresi [7]

Yakıt hücreleri mevcut geleneksel enerji dönüştürme teknolojileriyle karşılaştırıldığında onları çekici kılan birçok özelliğe sahiptir. Bu özellikler aşağıda sıralanmıştır:

- Yakıt hücrelerinin verimi, içten yanmalı motorların veriminden çok daha yüksek olduğundan, yakıt hücreleri otomobil uygulamaları için çekicidir. Ayrıca, yakıt hücresi verimliliği, geleneksel enerji santrallerinin verimliliğinden daha yüksektir ve bu nedenle, merkezi olmayan enerji üretimi için yakıt hücreleri kullanılabilir. Ancak hibrit elektrikli araçlar ve kombine çevrim santralleri gibi yeni enerji dönüşüm teknolojileri de yüksek dönüşüm verimliliğine sahiptir.
- Hidrojenle çalışan yakıt hücreleri sıfır emisyon üretir; emisyonlar sadece, kullanılmayan fazla hava ve katottan çıkan yan ürün olan sudur. Bu kalite sadece nakliye için değil, denizaltıların yanı sıra birçok iç mekan uygulaması için de çekici olabilir. Fakat, hidrojen hazır bir yakıt değildir ve bir yakıt hücresi, hidrojen üretmek için bir yakıt işlemcisi ile donatılmışsa veya hidrojen yerine metanol kullanılıyorsa, karbondioksit dahil olmak üzere bazı emisyonlar üretilir. Genel olarak, bu emisyonlar, karşılaştırılabilir geleneksel enerji dönüştürme teknolojilerinden daha düşüktür.
- Yakıt hücreleri yakıt olarak hidrojen kullanır. Hidrojen hazır bir yakıt olmamasına rağmen, ya suyun elektrolizi yoluyla ya da hidrokarbon yakıtları yeniden yapılandırarak yerli kaynaklardan üretilir. Hidrojen üretmek için yerli kaynakların (yenilenebilir enerji, nükleer, biyokütle, kömür veya doğal gaz) kullanılması, ulusal güvenlik üzerinde

etkisi olacak olan yabancı petrole bağımlılığı önemli ölçüde azaltabilir. Fakat, hidrojenin yaygın kullanımı hidrojen altyapısının veya hidrojen ekonomisinin kurulmasını gerektirecektir.

- Yakıt hücreleri son derece basittir. Tekrarlayan bileşenlerin katmanları halinde yapırlar ve hareketli parçaları yoktur. Bu nedenlerle, mevcut enerji dönüştürme teknolojileriyle karşılaştırılabilir veya daha düşük bir maliyetle seri üretilme potansiyeline sahiptirler. Günümüzde yakıt hücreleri, öncelikle proton değişimli membranlar olarak kullanılan sülfonatlı floropolimerler gibi pahalı malzemelerin ve katalizör olarak kullanılan platin veya rutenyum gibi asil metallerin kullanımı nedeniyle, otomotiv veya sabit enerji üretimi için pahalıdır. Yakıt hücresi bileşenlerinin üretimi ve yığın ve sistem montajı için seri üretim teknikleri geliştirilmelidir.
- Bir yakıt hücresinde hareketli parça olmadığı için uzun ömürlü olması beklenmektedir. Mevcut yakıt hücresi teknolojisi, otomotiv uygulamaları için kabul edilebilir bir kullanım ömrüne (3000–5000 saat) sahiptir, ancak hücrelerin dayanıklılığı, sabit güç üretiminde (gerekliğin >40.000–80.000 saat olduğu durumlarda) kullanım için iyileştirilmelidir.
- Yakıt hücreleri yapıları gereği modülerdir ve daha fazla hücre (modül) eklenerek daha fazla güç üretilebilir. Önceden planlanması gereken ve izin verme süreci yavaş ilerleyen büyük santraller kurmak yerine, şebekeye daha küçük yakıt hücreleri ekleyerek üretim kapasitesini kademeli olarak artırmak maliyet bakımından daha uygun olabilir. Böylece yalnızca maliyet etkin olmakla kalmaz, aynı zamanda güç kaynağının güvenilirliği de önemli ölçüde artabilir.
- Yakıt hücreleri sessizdir ve bu da onları taşınabilir güç, yedek güç ve askeri uygulamalar gibi çeşitli uygulamalar için çekici hale getirir.
- Yakıt hücreleri, elektronik cihazlara güç sağlamaktan binalara güç sağlamaya kadar çeşitli uygulamalarda kullanılır. Otomotiv yakıt hücrelerinin boyutu ve ağırlığı, içten yanmalı motorların boyutlarına ve ağırlığına yakındır. Daha küçük yakıt hücrelerinin boyutu ve ağırlığı ise elektronik cihazlar için piller gibi rakip teknolojilere göre avantaj sağlayabilir [8].

2.2. Yakıt Hücresi Uygulama Alanları

Yakıt hücreleri ulaşım, sabit uygulamalar ve taşınabilir uygulamalar olarak üç ana kategoride toplanabilir. Yakıt hücreleri Apollo ve Gemini uzay programlarında yardımcı güç kaynağı olarak kullanılmıştır. Yakıt hücreleri otomobillerdeki mevcut içten yanmalı

motorların gelecekteki yerini alabilir. Erimiş karbonat yakıt hücreleri ve katı oksit yakıt hücreleri gibi yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleri elektrik ve ısı üretmek amacıyla sabit elektrik santrallerinde uygulanmıştır. Ayrıca, araştırmacılar, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar dahil olmak üzere taşınabilir elektronik cihazlar için güç tedarikçisi olarak yakıt hücrelerini araştırıyorlar. Ek olarak, PEM yakıt hücreleri, toplu taşıma araçlarında, nefesten alkol test cihazlarında ve açık hava etkinliği güç kaynaklarında kullanılmıştır [9].

Yakıt pilleri genellikle hidrojen oksijen yakıt pili olarak anılsa da, hidrojene ek olarak metanol, bütan, doğalgaz gibi birçok başka yakıt da kullanılabilir. Uygulanan elektrolite bağlı olarak farklı tiplere ayrılabilen ve farklı çalışma sıcaklıkları ve basınçları ile sonuçlanan çok çeşitli teknoloji seçenekleri mevcuttur. Yakıt hücreleri için günümüzün önemli uygulamaları bina ve şebeke dışı güç kaynaklarıdır. Özellikle Asya'da, yakıt hücrelerine dayalı küçük ölçekli elektrik ve ısı kojenerasyonu (mikro-CHP) uygulanmaktadır. Sabit uygulamalar için yakıt hücreleri 20 yılı aşkın süredir ticari olarak kullanılmaktadır. Yoğun zamanlarda farklı bir enerji kaynağı gerektirebilecek bağımsız bir sistem olarak elektrik kesintisi durumunda elektrik sağlamak için yedek bir jeneratör olarak kullanılabilirler. Hibrit enerji sistemlerinde yakıt hücreleri, birincil veya ikincil elektrik sağlayan fotovoltaiklere, pillere, kapasitörlere veya rüzgar türbinlerine bağlanabilir. Büyüyen bir diğer pazar, otomobiller, otobüsler, forkliftler, palet kamyonları, çim bakım araçları, havaalanı araçları, tekerlekli sandalyeler, insansız araçlar, tekneler, küçük uçaklar, denizaltılar, küçük askeri araçlar ve diğer ulaşım araçları için araç güç aktarma organları alanıdır [10].

Çekici özellikleri nedeniyle, yakıt hücreleri aşağıdaki uygulamalarda halihazırda geliştirilmiş ve bazıları Şekil 2.2. 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Yakıt hücresi uygulamaları ve gösterimlerinden oluşan kolaj (Otomobiller, Scooter ve bisikletler, Golf arabaları, Ticari araçlar, Dağıtılmış güç üretimi, Yedek güç, Taşınabilir güç, Uzay, Uçaklar, Tekneler, Sualtı araçları) [8]

2.3. Yakıt Hücresinin Önemi

Bir yakıt hücresinin en önemli özelliklerinden bazıları aşağıda özetlenmiştir:

- Yakıt hücrelerinde kullanılan ana yakıt gaz halindeki hidrojendir. Hidrojen başka bir yerde üretilir (örneğin, elektroliz ile yenilenebilir kaynaklardan) veya sistem, yerel olarak yüksek hidrojen içeriğine sahip bir gaza dönüştürülen farklı bir yakıtla (örneğin, doğal gaz gibi hidrokarbon bazlı bir yakıt) beslenebilir. Bu ikinci durumda sistem, bir yandan yakıtı H_2 bakımından zengin bir gaza dönüştüren (genellikle “reforming” olarak adlandırılan tepkimeler yoluyla) bir yakıt işleme ve arıtma sistemi içerirken diğer yandan, hücrede kullanım için kabul edilebilir konsantrasyonlar içinde safsızlıkları veya potansiyel olarak zarar verici elementleri giderir. Arıtma sistemi yakıt hücresi tipine bağlıdır. Elektrotları oluşturan malzemeler, örneğin kükürt bileşikler gibi bazı maddelere bağlanarak kirlenmeye ve performans bozulmalarına yol açabilir.
- Yakıt hücresi güç yoğunluğu genellikle $0.1-1.5 \text{ W/cm}^2$ 'dir. Mobilite uygulamalarında kullanılan polimerik membran yakıt hücresi için daha yüksek değerlere sahiptir. Yüksek

enerji santralleri bu nedenle önemli hücre ve yığın aktif alanları gerektirir, bu da büyük boyutlar ve kaplama alanı getirir.

- Üretilen elektrik enerjisi doğru akımdır (DC). Bu nedenle, genel olarak, bir güç dağıtım şebekesine bağlantı, bir güç düzenleyici, yani doğru akımı alternatif akıma (AC) dönüştürmek için bir invertör sistemi gerektirir. Bu tür bir dönüşümün verimliliği hiçbir zaman mükemmel olmadığından (en fazla %95-%97) güç kayıplarını içerir.
- Düşük akımlarda dahili kayıpların azalması nedeniyle, kısmi yüklerde verimlilik daha yüksek olma eğilimindedir.
- Yük varyasyonlarına hızla uyum sağlayabilirler.
- Kojenerasyon için veya daha yüksek sıcaklıklı modellerde, elektrik enerjisinin daha ileri üretimi için termodinamik çevrimlerde kullanılabilir ısı üretirler.
- Çalışmaları yanma içermez, bu nedenle hücreler içinde nitrojen oksitler gibi yanmayla ilgili kirleticilerin üretimi sıfırdır. Kükürt bileşikler üretimi, yakıt hücresinin yukarı akışındaki yakıt kükürt giderme sistemlerinin benimsenmesi nedeniyle neredeyse sıfırdır.
- Çalışmaları hareketli parça içermez ve bu nedenle gürültüsüz ve titreşimsizdir.
- Yakıt hücresi yapısı modülerdir. Tekli küçük güç çıkış birimlerinin art arda eklenmesi, giderek daha büyük tesis boyutuna ulaşılmasına izin verir (tek hücreli güç çıkışı, birkaç yüz W ile bir kW arasında değişir). Bu nedenle yakıt hücresi tesislerinin verimliliği, tüm yardımcı bileşenler (besleme ve soğutma sıvısı devrelerinin kompresörleri ve pompaları, elektrikli bileşenler) üzerindeki ölçeklendirme etkileri dışında, boyuttan büyük ölçüde bağımsızdır.
- Yakıt hücresi sistemleri, büyük ölçüde hücre boyutundan yükten bağımsız olarak, yakıtın kimyasal enerjisini elektriğe dönüştürmede (verimi %40 ile %60 veya daha fazla olan) oldukça verimlidir [12].

2.4. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücreleri çalışma şartlarına göre, kullanılan yakıtlara göre ve elektrolitlerine göre olmak üzere farklı şekillerde sınıflandırılabilir. En yaygın kullanılan sınıflandırma şekli kullanılan elektrolitlere göre olduğu için aşağıda bu sınıflandırma verilmiştir. Bunların her biri çalışma sıcaklığı aralığı, kullanılabilen yakıtların türü, hücre tarafından kullanılan katalizörün türü ve enerji dönüşümünün verimlilik oranı ile karakterize edilir.

Piyasada bulunan ana teknolojiler Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMFC):
- Doğrudan Alkol Yakıt Hücreleri (DAFC)
- Alkali Yakıt Hücresi (AFC)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)
- Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)

Çizelge 2.1. Gerçekleştirilen ve halihazırda kullanımda ve geliştirilmekte olan farklı yakıt hücreleri [13]

	AFC Alkali	PEMFC Polimer Elektrolit Membran	DAFC Doğrudan Alkol	PAFC Fosforik Asit	MCFC Erimiş Karbonat	SOFC Katı Oksit
Çalışma sıcaklığı (°C)	<100	60-120	60-120 160-220	600-800	800-1000	500-600
Elektrolit	KOH	Perfloro sülfonik asit (Nafion membran)	Perfloro sülfonik asit (Nafion membran)	SiC matrisinde hareketsizleştirilmiş H_3PO_4	Γ -LiAlO ₂ içinde hareketsizleştirilmiş Li_2CO_3 - K_2CO_3 karışımı	YSZ (yttria stabilize zirkonya)
Elektrolitteki şarj taşıyıcısı	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Anot reaksiyonu	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Katot reaksiyonu	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Elektrot malzemeleri	Anot: Ni Katot: Ag	Anot: Pt, PtRu Katot: Pt	Anot: Pt, PtRu Katot: Pt	Anot: Pt, PtRu Katot: Pt	Anot: Ni-5Cr Katot: NiO(Li)	Anot: Ni-YSZ Katot: lantan stronsiyum manganit (LSM)
Uygulamalar	Ulaşım Alanı, Askeri Enerji depolama sistemleri			Merkezi olmayan sabit güç sistemleri için birleşik ısı ve güç	Sabit merkezi olmayan sistemler ve ulaşım için birleşik ısı ve güç (trenler, tekneler, ...)	
Gerçekleşen Güç	Küçük tesisler 5-150 kW modüler	Küçük tesisler 5-250 kW modüler	Küçük tesisler <5 kW	Küçük-orta ölçekli tesisler 50 kW-11 MW	Küçük enerji santralleri 100 kW-2 MW	Küçük enerji santralleri 100-250 kW
Ana üreticiler	AFC Enerji (İngiltere) UTC Gücü (ABD) Acta Gücü (İtalya)	Ballard (Kanada) Heliocentris (Almanya)	SFC Enerji (Almanya)	UTC Gücü (ABD) Fuji Elektrik (Japonya)	Yakıt Pili Enerjisi (AMERİKA BİRLEŞİK DEVLETLERİ)	Seramik Yakıt Hücreleri Limited (Avustralya) Hexis & Vaillant (Almanya) SOFC Gücü (İtalya) Bloom Enerjisi (ABD)
Ömür*	Mevcut değil	2.000-3.000 saat	1.000 saat	>50.000 saat	7.000-8.000 saat	1.000 saat

*Literatür verilerinden tahmini değerler [13].

2.4.1. Alkali yakıt hücreleri

Alkali yakıt hücresi (AFC), elektrolit olarak NaOH veya KOH gibi alkali bazlı bir çözelti kullanır ve 23–70 °C arasındaki düşük sıcaklıklarda çalışır. AFC anyon değişim membranlı yakıt hücresidir (ve en eski yakıt hücresi türüdür . KOH, diğer alkali çözeltilerin aksine yüksek iletkenliği nedeniyle en yaygın kullanılan elektrolittir. AFC'lerin temel faydaları, yüksek verimlilik, daha kolay ısı yönetimi, hızlı başlatma, daha yüksek aktivite, daha düşük maliyet ve hızlı oksijen azaltma kinetiğidir. PEMFC'lerden daha yüksek aktiviteye sahip olmaları nedeniyle, AFC'ler CO zehirlenmesine, ancak bir dereceye kadar direnebilir. AFC'lerin önemli bir dezavantajı, hidrokarbon yakıtlarla önemli bir reaksiyon ürünü olan CO₂'ye karşı olan toleranssızlıklarıdır. Bu durum, CO₂ elektroliti tüketerek karbonat tuzu oluşturduğunda ortaya çıkar. Karbonat tuzu, elektrolitin iyonik iletkenliğinin düşmesine neden olur ve bu nedenle genel performansı ve verimliliği azaltır [14].

AFC'nin elektrokimyasal tepkimeleri aşağıdaki gibidir:

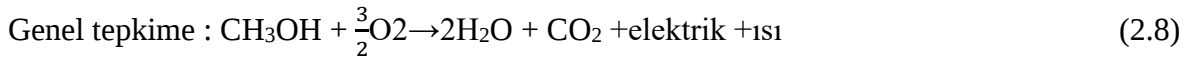


2.4.2. Doğrudan alkol yakıt hücreleri

Doğrudan alkollü yakıt hücreleri (DAFC'ler) düşük sıcaklıklarda, genellikle <100 °C'de çalışır ve çoğunlukla 250 W'ın altındaki taşınabilir güç uygulamaları için kullanılır. Doğrudan alkol yakıt hücreleri metanol ve etanol gibi çok çeşitli alkollerini yakıt olarak kullanılır. DAFC'nin katalizör tabakası ideal olarak Pt ve rutenyumdan (Ru) yapılır, çünkü Ru'nun varlığı Pt'yi CO zehirlenmesinden korur. Düşük başlangıç süresi, yakıt kaynağı olarak atık kaynakların kullanılması (atıklardan elde edilebilecek metanol veya etanol), yüksek enerji yoğunluğu, taşınması kolay olması ve uygun maliyetli olmaları DAFC'lerin avantajlarındandır. DAFC'lerde karşılaşılan temel sorun, konsantrasyon farkı nedeniyle yakıtın anottan katoda hareket ederek bunun sonucunda genel performansı düşürmesi ve katodu zehirlenmesi nedeniyle karışık potansiyele neden olan yakıt geçişidir. Buna göre, enerji yoğunluğunu düşüren daha düşük bir alkol konsantrasyonu kullanılır. Ek olarak, alkoller oldukça yanıcıdır ve metanol durumunda olduğu gibi bir miktar toksisite

oluşturabilir. Ayrıca, DAFC'lerde kullanılan katalizörler, değerli ve maliyetli metaller olan Pt ve Ru metalleridir [14].

DAFC'de gerçekleşen ana elektrokimyasal tepkimeler şunlardır:



2.4.3. Fosforik asit yakıt hücreleri

Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC), 150 ila 220 °C arasında çalışan ve optimum hücre sıcaklığı 180 °C civarında olan bir ara sıcaklık yakıt hücresidir. Hücrenin elektroliti fosforik asit H_3PO_4 'tür, bu nedenle PAFC'ler adı verilir. PAFC ticari amaçlar için yaygın olarak kullanılan yakıt hücresidir. PAFC'ler, CO zehirlenmesine karşı daha yüksek tolerans ve daha yüksek aktivite nedeniyle PEMFC'lere kıyasla daha düşük Pt katalizör talebi gibi birçok avantaja sahiptir, bu maliyeti düşürür. Ayrıca, atık ısının kullanılmasına izin verirler. PAFC'ler, PEMFC'lerden daha yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için kombine ısı ve güç (CHP) uygulamalarında çok cazip bir seçenektir. PAFC'lerin Pt katalizörünün kullanımı, uzun başlatma süresi ve daha düşük iyonik iletkenlik nedeniyle yüksek maliyetleri gibi dezavantajları vardır. Orta sıcaklıkta bir yakıt hücresi olduğu için, sınırlı bir hücre yapı malzemesi yelpazesi vardır ve seçilen malzemeler, membran elektrot düzeneğini (MEA) çatlatmamak için benzer termal genleşmeye sahip olmalıdır [14].

PAFC'lerdeki elektrokimyasal tepkimeler, aşağıdaki gibidir.



2.4.4. Erimiş karbonat yakıt hücreleri

Erimiş Karbonat yakıt hücresi (MCFC), 550 ile 700 °C arasında çalıştığı için yüksek sıcaklık yakıt hücresi olarak sınıflandırılır. Bu tür yakıt hücreleri için elektrolit/membran genel olarak lityum ve potasyum karbonatlar olmak üzere erimiş karbonat tuzundan oluşur. Nikel bazlı tozlar, MCFC'nin hem anot hem de katodu için kullanılır. Oksitleyici olarak oksijen veya karbon dioksit içeren doğal gaz da dahil olmak üzere MCFC'ler için kullanılabilecek çeşitli yakıtlar vardır. MCFC'ler ayrıca yüksek verimlilik gibi birçok avantaj sağlar. Ayrıca CO₂'yi oksidan olarak kullanabilirler, yani karbon yakalama ve depolama için kullanılabilirler. MCFC'ler için soy metaller gerekli değildir, çünkü hücre daha yüksek bir sıcaklıkta çalışır ve bu da MCFC'leri daha uygun maliyetli hale getirir. MCFC'lerin yüksek çalışma sıcaklıkları, uzun başlatma süresi, sınırlı yapı malzemeleri seçenekleri gibi dezavantajları vardır[14].

MCFC'nin elektrokimyasal tepkimeleri aşağıdaki gibidir:



2.4.5. Katı oksit yakıt hücreleri

Katı oksit yakıt hücresi (SOFC), 600 ila 1100 °C arasında çalışan yaygın bir yüksek sıcaklık yakıt hücresi türüdür. SOFC için katı elektrolit, İttriyum stabilize zirkonyadan (YSZ) yapılabilir. SOFC'de katot olarak kullanılacak bir malzeme için termal kararlılık, kararlı iyonik iletkenlik ve katalitik aktivite gibi dikkate alınması gereken özel gereksinimler vardır. Bu özelliklerin tümüne uyan malzemelerden biri de Lantanum Stronsiyum Manganit (La, Sr) MnO₃'tür. Bu nedenle, genellikle SOFC'ler için katot olarak kullanılır; anot hidrojen oksidasyon reaksiyonunu hızlandıran nikel bazlı YSZ'den de yapılabilir. SOFC'nin birçok uygulamada kullanımları vardır. Bu tür yakıt hücrelerinin verimliliği yüksek olma eğilimindedir ve reaksiyon sırasında üretilen aşırı ısı kojenerasyon için kullanılabilir. Bu yakıt hücreleri soy metallerin yokluğunda bile işlevseldir, bu nedenle onları 80000 saate kadar uzun bir çalışma süresi ile ekonomik hale getirir. Diğer yakıt hücresi türlerinden farklı olarak, SOFC'ler farklı yakıt türlerinin kullanılmasına izin verir. Bu yakıtlardan bazıları

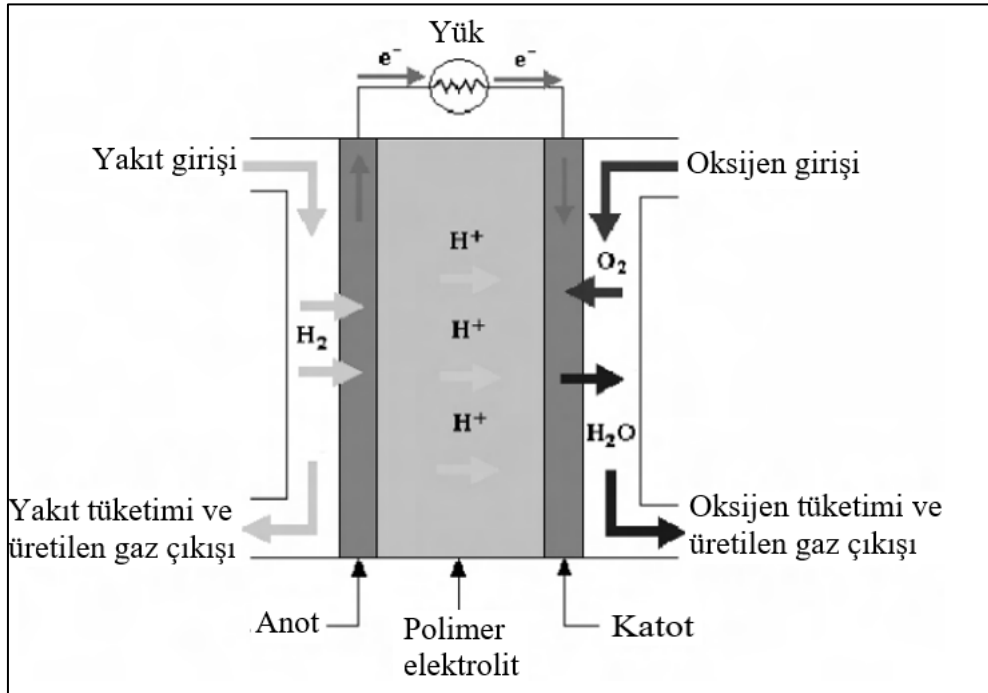
metanol ve biyogaz içerir. SOFC'nin dezavantajı, yüksek hücre sıcaklığından kaynaklanmaktadır, çünkü bu tür yüksek sıcaklıklarda yalnızca sınırlı bir malzeme seçimi termal, katalitik ve iletken olarak kararlı olabilir [14].

SOFC'nin elektrokimyasal tepkimeleri, aşağıdaki gibi özetlenmiştir:



2.4.6. Proton elektrolit membran yakıt hücreleri

Bir PEM yakıt hücresinde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi, doğrudan bir elektrokimyasal reaksiyon yoluyla gerçekleşir. Yanma olmadan sessizce gerçekleşir. Membran elektrot düzeneği (MEA) olarak bilinen bir PEM yakıt hücresinin temel parçası, bir anot ile temas halinde olan bir polimer elektrolit ve her iki tarafta bir katottan oluşur. Membranın çalışması için hidrojen iyonlarını (protonları) iletmesi ve her iki gazı hücrenin diğer tarafına geçmek için ayırması gerekir. Bir PEM yakıt hücresinin şematik bir gösterimi Şekil 2.3.'te gösterilmektedir [39].



Şekil 2.3. PEM yakıt hücresi prensibi şeması [39]

Proton elektrolit membran yakıt hücresi (PEMFC), genellikle perflorlu bir sülfonik asit polimeri olan proton ileten bir polimer elektrolit membrandan oluşur. Polimer membran bir proton iletkenidir [40]. Proton elektrolit membran yakıt hücresinde anot ve katot tepkimeleri;



PEMFC'lerde kullanılan polimer membran ince (20–200 μm), esnek ve şeffaftır. Her iki tarafta ince bir platin bazlı katalizör ve gözenekli karbon elektrot destek malzemesi tabakası ile kaplanmıştır. Bu elektrot-katalizör membran-katalizör-elektrot sandviç yapısı, membran elektrot düzeneği (MEA) olarak adlandırılır. MEA'nın tamamı 1 mm'den daha az kalınlıktadır. Yeterli iletkenliği sağlamak için polimer membranın sıvı su ile hidratlanması gerektiğinden , PEMFC'nin çalışma sıcaklığı 90°C veya daha düşük ile sınırlıdır. Düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle, şu anda mevcut olan tek pratik katalizörler platin bazlı malzemelerdir. H_2 tercih edilen yakıt olmakla birlikte, düşük güçlü taşınabilir uygulamalar için metanol ve formik asit gibi sıvı yakıtlar da değerlendirilmektedir. Bu tür bir sıvı yakıt çözeltisi olan doğrudan alkol yakıt hücresi (DAFC), elektrik sağlamak için metanol'ü (CH_3OH) doğrudan oksitleyen bir PEMFC'dir. PEMFC şu anda tüm yakıt hücresi türleri (500–2500 mW/cm^2) arasında en yüksek güç yoğunluğunu sergilemektedir. Aynı zamanda en iyi hızlı başlatma ve açma-kapama çevrim özelliklerini sağlar. Bu nedenlerle, taşınabilir güç ve taşıma uygulamaları için çok uygundur. Büyük otomobil şirketlerinin çoğunda yakıt hücresi geliştirme, neredeyse yalnızca PEMFC'ye odaklanmıştır [40].

Geleneksel bir pilden farklı olarak, yakıt ve oksitleyici cihaza harici kaynaklardan sağlanır. Böylece cihaz, yakıt (veya oksitleyici) beslemesi bitene kadar çalıştırılabilir. Şekil 2.3.'te görüldüğü gibi, hücrenin bir tarafında hidrojen, anot plakasının akış alanı kanalından anoda iletilir. Hücrenin diğer tarafında, havadaki oksijen kanallı plaka aracılığıyla katoda iletilir. Anotta hidrojen, pozitif yüklü protonlara ve negatif yüklü elektronlara ayrıştırılır. Pozitif yüklü protonlar polimer elektrolit membranından (PEM) katoda geçerken, negatif yüklü elektronlar harici bir devre boyunca katoda doğru ilerleyerek bir elektrik akımı oluşturur. Katotta elektronlar protonlarla yeniden birleşir ve oksijen molekülleri ile birlikte hücreden dışarı akan tepkime yan ürünü olarak saf su oluştururlar [39].

Hidrojen molekülünün ayrılması, bir platin katalizör kullanılarak nispeten kolaydır. Fakat daha güçlü oksijen molekülünün bölünmesi daha zordur ve bu da önemli aktivasyon kaybına neden olur. Şimdiye kadar platin, oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için hala en iyi seçenektir. Performans kaybının bir diğer önemli kaynağı, zarın mümkün olduğu kadar ince (yaklaşık 50 μm) hale getirilerek en aza indirilen proton akışına direncidir. Fakat PEM yakıt hücresi, yüksek güç çıkışı ile başarılı çalışması tüm alt sistemlere bağlı olan bir sistemdir; performansı akış alanı tasarımı, katalizör ve membran gibi bileşenlere ve ayrıca sıcaklık ve nem gibi parametrelere bağlıdır [39].

PEM yakıt hücreleri çalışma sıcaklıkları 50-100°C aralığındadır. Protonlar (H^+) zar malzemesi boyunca hareket eder. Düşük çalışma sıcaklığı ve tasarımdaki esneklik nedeniyle, proton değişim membranlı (PEM) yakıt hücreleri, taşınabilir araçlardan genel güç kaynaklarına kadar çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. PEM hücre yığınları, karayolu taşımacılığı ve dağıtık bina-entegre kullanım alanlarındaki mevcut gösteri projelerinin zenginliğine hükmediyor. Bu sistemlerin dönüşüm verimliliği %40 ile %50 arasında olup, kararlılığı arttırmaya yönelik yoğun çabalarla ömürleri 5000 saatin altındadır. Otomotiv uygulamaları için özel önem taşıyan bir avantaj, tek başına mevcut içten yanmalı motorlara göre iki kat iyileştirme sağlayan kısmi yüklerde yüksek verimliliğidir [41].

PEMFC'nin avantajları aşağıdaki gibidir [11]:

- Hücre yığınının güç yoğunluğu, özellikle basınçlı sistemlerde çok yüksektir.
- Anot ve katot arasındaki çalışma basıncı farkı, katı polimer elektrolitin mekanik özelliklerinden dolayı çok büyük olabilir. Bu nedenle basınçlı bir sistemle çalışmak oldukça kolaydır.
- Düşük çalışma sıcaklığı (80 °C) nedeniyle çok çeşitli hücre bileşeni malzemeleri kullanılabilir. Özellikle, düşük maliyetli karbon malzemelerin kullanılması, hücre yığınının maliyetinin düşürülmesine katkıda bulunabilir.

PEMFC teknolojisi dezavantajları [11]:

- PEMFC katalizörleri, düşük çalışma sıcaklıkları nedeniyle CO zehirlenmesine karşı hassastır.

- Geri kazanılan atık ısının sıcaklığı diğer yakıt pillerine göre daha düşüktür. Sonuç olarak geri kazanılan ısı sadece sıcak su olarak kullanılır.
- Membran elektrolitinin su yönetimi, hücre performansı için çok önemlidir, çünkü yeterli iyonik iletkenliğini göstermek için uygun miktarda suyu güvence altına alır.

Bu özellikler nedeniyle, elektrikli araç ve taşınabilir güç uygulamaları için PEMFC geliştirmesi hala daha fazla zamana ihtiyaç duyuyor. PEMFC teknolojisi, küçük ölçekli doğal gaz yakıt işlemcileri ile birleştirildiğinde konut kojenerasyon sistemleri için de umut vericidir [11].

Gelecek vaat eden yüksek verimli bir doğrudan enerji dönüştürme aracı olarak yakıt hücrelerine olan ilgi, birçok araştırma çalışmasını cezbetmiş ve böylece çok çeşitli yakıt hücresi türleri ve kombinasyonları geliştirmiştir. Aşağıdaki Çizelge 2.2 çeşitli avantaj ve dezavantajlarını açıklayarak farklı yakıt hücrelerinin çeşitli noktalarını özetlemektedir.

Çizelge 2.2. En belirgin yakıt hücrelerinin operasyonel yönleri, avantajları ve dezavantajlarının özeti

	PEMFC	AFC	PAFC	DAFC	MCFC	SOFC
Referans	[33]	[34]	[35]	[36]	[37]	[38]
Katalizör Katmanı	Pt	Pt veya Ni alaşımları	Pt	Pt/Ru (1:1)	Ni veya Ni bazlı alaşımlar	Geçiş metalleri
Membran/elektrolit	Nafion	Alkali	Fosforik asit	Nafion	Erimiş Katbonat	Zirkonyum
Yakıt optimum çalışma sıcaklığı	80 °C	23-70 °C	180 °C	>60 °C	550-700 °C	700-1000 °C
Avantajlar	•Geniş güç aralığı •Kolay ölçek büyütme •Kısa başlatma süresi •Yüksek güç yoğunluğu	•Pt'yi değiştirme imkanı •Daha ucuz •Yüksek aktivite •kısa başlatma süresi •Basit ısı yönetimi •Çok az miktarda CO tolere edebilir •hızlı kinetik	•%1–2 CO'yu tolere edebilir •Daha düşük Pt kullanımı nedeniyle daha ucuz •CHP sistemlerinde kullanılabilmesi •Yüksek stabilite •Düşük buhar basıncı •CO2'ye karşı daha yüksek tolerans	•CO2 emisyonu yok •Düşük başlatma süresi •Yüksek enerji yoğunluğu •Metanolün elde edilmesi ve saklanması kolaydır •CO zehirlenmesine karşı dirençli •Metanol ucuzdur	•Yüksek verim •Yakıt Çeşitliliği •Gaz türbinleri ile kullanılabilir •Ucuz •Yüksek aktivite •Dahili reformu destekler	•Kati elektrolit korozyonu hafifletir. •Hücre kinetiği hızlı

Çizelge 2.2. (devam) En belirgin yakıt hücrelerinin operasyonel yönleri, avantajları ve dezavantajlarının özeti

	PEMFC	AFC	PAFC	DAFC	MCFC	SOFC
Dezavantajlar	•Yavaş oksijen kinetiği • Isı ve su yönetimi •CO zehirlenmesi •Yüksek saflıkta H₂ gerektirir	•CO₂ intoleransı •Saf O₂ gerektirir	•Uzun başlatma süresi •Malzeme seçiminde sınırlama •Düşük membran iyonik iletkenliği •Düşük güç yoğunluğu •CO'ya karşı toleranssız	•Yakıt Geçişi •Pahalı (Ru ve Pt kullanarak) •Katot Zehirlenmesi •Metanol son derece yanıcıdır •Metanol zehirlidir	•Donanım korozyonu •Düşük güç yoğunluğu •Katot çözünmesi •Uzun başlatma süresi •Malzeme seçiminde sınırlama •Sıvı elektroliti işlemek zor	•Çalışma sıcaklığı yüksek olduğu için malzemeler yüksek sıcaklığa dayanıklı olmalı
Elektriksel Verimlilik	Hücre=50-70% Sistem/yığın=30-50%	Hücre=60-70% Sistem/yığın=62%	Hücre=55% Sistem/yığın=40%	Hücre=20-30% Sistem/yığın=10-25%	Hücre=55% Sistem/yığın=45-55%	Hücre=60-65% Sistem/yığın=55-65%
Güç aralığı	1 W-500 kW	10W-200kW	50 kW-1 MW (250 kW Modül tipik)	100 mW-1 kW	< 1 kW-1 MW (250 kW Modül tipik)	5 kW - 3 MW
Uygulamalar	•Yedek güç •Taşınabilir güç •Küçük dağıtılmış nesil •Toplu taşıma	•Denizaltılar •Askeri •Uzay aracı •Yedek güç	Dağıtılmış üretim	Elektronik cihazlar (Dizüstü Bilgisayarlar ve Telefonlar	•Yardımcı güç •Elektrik hizmeti •Büyük dağıtılmış üretim	•Endüstriyel uygulamalar
Maliyet (\$/W)	50-100	-	4-4.5	125	-	-

2.5. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi ve Verimi

Bir yakıt hücresi, bir elektrokimyasal enerji dönüştürücüdür ve yakıtın kimyasal enerjisini, tipik olarak hidrojeni doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Bu nedenle termodinamik yasalarına uymak zorundadır.

2.5.1. Temel tepkimeler

Yakıt hücrelerinde elektrokimyasal tepkimeler, membranlı anot ve katodun her iki tarafında aynı anda gerçekleşir. Temel yakıt hücresi tepkimeleri aşağıdaki gibidir:

Anotta:



Katotta:



Genel:



Bu reaksiyonların birkaç ara adımı olabilir ve bazı yan tepkimeler olabilir, ancak şimdilik bu tepkimeler bir yakıt hücresindeki ana süreçleri doğru bir şekilde tanımlamaktadır.

2.5.2. Tepkime Isısı

Genel reaksiyon (Denklem 2.20), hidrojen yanması reaksiyonu ile aynıdır. Yanma, ekzotermik bir süreçtir, bu süreçte açığa çıkan enerjinin olduğu anlamına gelir:



Bir kimyasal reaksiyonun ısısı (veya entalpisi), ürünlerin ve reaktanların oluşum ısıları arasındaki farktır. Önceki Denklem (2.21) için bu şu anlama gelir:

$$\Delta H = (h_f)\text{H}_2\text{O} - (h_f)\text{H}_2 - \frac{1}{2}(h_f)\text{O}_2 \quad (2.22)$$

Sıvı suyun oluşum ısısı -286 kJ mol^{-1} (25°C 'de) ve elementlerin oluşum ısısı tanım gereği sıfıra eşittir. Öyleyse:

$$\Delta H = (h_f)\text{H}_2\text{O} - (h_f)\text{H}_2 - \frac{1}{2}(h_f)\text{O}_2 = -286 \text{ kJ mol}^{-1} - 0 - 0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.23)$$

Bir kimyasal reaksiyonun entalpisinin negatif işareti reaksiyonda ısıya serbest bırakıldığı anlamına gelir. Yani bu bir ekzotermik reaksiyondur. Denklem (2.21) şimdi şu şekilde yeniden yazılabilir:

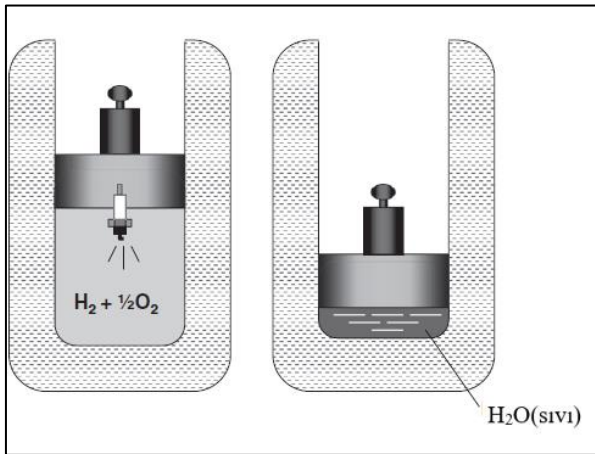


Entalpi reaksiyonun sağ tarafına yerleştirildiği için burada pozitif bir işaret kullanılır, bu açıkça ısının reaksiyonun bir ürünü olduğu anlamına gelir.

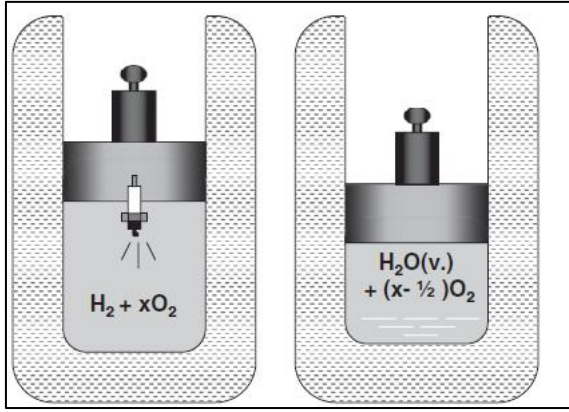
Bu denklem sadece 25  C'de geçerlidir, yani hem reaktan gazlar hem de ürün suyu 25  C'dedir. 25  C ve atmosfer basıncında su sıvı haldedir.

2.5.3. Hidrojenin st ve alt ısıl değeri

Bir hidrojen yanma reaksiyonunun (Denklem 2.24) (yani 286 kJ mol⁻¹) entalpisine de hidrojenin ısıl değeri denir. 1 mol hidrojenin tam yanması ile üretilebilecek ısı miktarıdır. Bir ısıl değerın ölçümü, kalorimetrik bir bombada gerçekleştirilir. 1 mol hidrojen, 1/2 mol oksijen içeren kalorimetrik bir bombanın içine konur, ateşlenir, tamamen yanar ve atmosfer basıncında 25  C'ye soğumaya bırakılırsa, bombada sadece sıvı su kalacaktır (şekil 2.4). lm, 286 kJ ısı açığa çıktığını göstermelidir. Bu, hidrojenin “st ısıl değerı” olarak bilinir. Ancak, hidrojen yeterli miktarda oksijen (veya hava) ile yakılır ve 25  C'ye soğumaya bırakılırsa, hava kullanılması durumunda ürün su, yanmamış oksijen ve/veya nitrojen ile karıştırılmış buhar şeklinde olacaktır (şekil 2.5). lm, daha az ısı açığa çıktığını, tam olarak 241 kJ olduğunu göstermelidir. Bu, hidrojenin alt ısıl değerı olarak bilinir.



şekil 2.4. Daha yüksek ısıtma değerine sahip bir kalorimetrik bomba lmnde H₂ × 1/2O₂'nin yanması [8]



Şekil 2.5. Düşük ısıtma değerine sahip bir kalorimetrik bomba ölçümünde aşırı O_2 ile H_2 'nin yanması [8]



Üst ve alt ısıtma değeri arasındaki fark, suyun buharlaşma ısısıdır (25 °C'de):

$$H_{fg} = 286 - 241 = 45 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.26)$$

2.5.4. Teorik elektrik işi

Hidrojen ısıtma değeri, bir yakıt hücresindeki enerji girdisinin bir ölçüsü olarak kullanılır. Bu, hidrojenden elde edilebilecek maksimum (termal) enerji miktarıdır. Bir yakıt hücresinde elektrik üretilir. Her kimyasal reaksiyonda bir miktar entropi üretilir ve bu nedenle hidrojenin daha yüksek ısıtma değerinin bir kısmı faydalı iş elektriğine dönüştürülemez. Bir yakıt hücresinde elektriğe dönüştürülebilen reaksiyon entalpisinin (veya hidrojenin daha yüksek ısıtma değerinin) kısmı Gibbs serbest enerjisine karşılık gelir ve aşağıdaki denklemle verilir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.27)$$

Diğer bir deyişle, entropi (ΔS) oluşumundan dolayı enerji dönüşümünde geri dönüşü olmayan (tersinmez süreçlerden kaynaklanan) bazı kayıplar vardır.

Benzer şekilde, reaksiyon için ΔH (Denklem 2.21), ürünlerin ve reaktanların oluşum ısıları (Denklem 2.22) arasındaki fark olduğundan, ΔS , ürünlerin ve reaktanların entropileri arasındaki farktır:

$$\Delta S = (s_f)_{H_2O} - (s_f)_{H_2} - 1/2(s_f)_{O_2} \quad (2.28)$$

Çevre basıncında ve 25 °C'de reaksiyon reaktanları ve ürünleri için h_f ve s_f değerleri çizelge 2.3.'te gösterilmektedir.

Bu nedenle, 25 °C'de 286,02 kJ mol⁻¹ kullanılabilir enerjiden 237,34 kJ mol⁻¹ elektrik enerjisine dönüştürülebilir ve kalan 48,68 kJ mol⁻¹ ısıya dönüştürülür. 25 °C dışındaki sıcaklıklarda bu değerler farklıdır.

Çizelge 2.3. Yakıt Pili Reaktifleri ve Ürünleri için Oluşum Entalpileri ve Entropileri (25 °C ve 1 atm'de)

	$h_f(\text{kJ/mol}^{-1})$	$s_f(\text{kJ/mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
Hidrojen, H ₂	0	0,13066
Oksijen, O ₂	0	0,20517
Su _(sıvı) , H ₂ O(l)	-286,02	0,06996
Su _(buhar) , H ₂ O(g)	-241,98	0,18884

2.5.5. Teorik yakıt hücresi potansiyeli

Genel olarak, elektrik işi yük ve potansiyelin bir ürünüdür:

$$W_{el} = qE \quad (2.29)$$

burada:

$$W_{el} = \text{elektrik işi (J mol}^{-1}\text{)}$$

$$q = \text{yük (Coulombs mol}^{-1}\text{)}$$

$$E = \text{potansiyel (Volt)}$$

Bir yakıt hücresi tepkimesinde (Denklem 2.18, 2.19 ve 2.20) tüketilen H₂ molü başına aktarılan toplam yük aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$q = n N_{Avg} q_{el} \quad (2.30)$$

burada:

$n = \text{H}_2 \text{ molekülü başına elektron sayısı} = \text{molekül başına 2 elektron}$

$N_{\text{Avg}} = \text{mol başına molekül sayısı (Avogadro sayısı)} = 6.022 \times 10^{23} \text{ molekül/mol}$

$q_{\text{el}} = 1 \text{ elektronun yükü} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ coulomb/elektron}$

Avogadro sayısı ile 1 elektron yükünün çarpımı Faraday sabiti olarak bilinir:

$F = 96,485 \text{ coulomb/elektron-mol}$

Elektrik işi bu nedenle:

$$W_{\text{el}} = nFE \quad (2.31)$$

Daha önce belirtildiği gibi, bir yakıt hücresinde üretilen maksimum elektrik enerjisi miktarı Gibbs serbest enerjisine, ΔG 'ye karşılık gelir:

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

Bir yakıt hücresinin teorik potansiyeli şu şekildedir:

$$E = -\Delta G/nF \quad (2.33)$$

ΔG , n ve F 'nin tümü bilindiğinden, hidrojen/oksijenin teorik yakıt hücresi potansiyeli de hesaplanabilir:

$$E = -\Delta G / nF = (237,340 \text{ J/mol}^{-1}) / (2.96,485 \text{ As J mol}^{-1}) = 1.23 \text{ Volt} \quad (2.34)$$

25°C'de teorik hidrojen/oksijen yakıt hücresi potansiyeli 1,23 voltur.

2.5.6. Sıcaklığın etkisi

Teorik hücre potansiyeli sıcaklıkla değişir. Denklem (2.27) (2.33)' e yerleştirilirse:

$$E = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) \quad (2.35)$$

Hücre sıcaklığındaki bir artış, daha düşük bir teorik hücre potansiyeli ile sonuçlanır. Hem ΔH hem de ΔS 'nin negatif olduğuna dikkat edin (bkz. Çizelge 2.4). Ek olarak, hem ΔH hem de ΔS , sıcaklığın fonksiyonlarıdır:

$$h_T = h_{298.15} + \int_{298.15}^T cpdT \quad (2.36)$$

$$S_T = S_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} cpdT \quad (2.37)$$

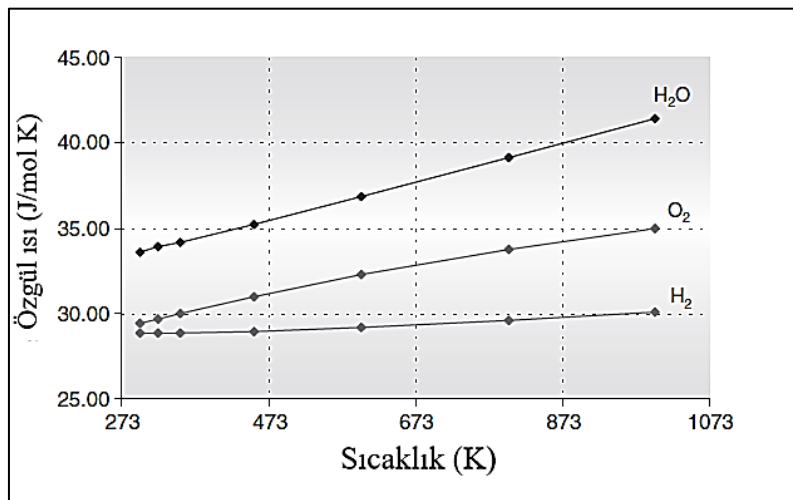
Çizelge 2.4. Hidrojen oksidasyon işlemleri için entalpiler, entropiler ve gibbs serbest enerjisi

	$\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kJ/mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\Delta G(\text{kJ/mol}^{-1})$
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286.02	-0.1633	-237.34
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.98	-0.0444	-228.74

Herhangi bir gazın özgül ısısı da sıcaklığın bir fonksiyonudur (Şekil 2.6).

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (2.38)$$

burada a, b ve c, Çizelge 2.5'te gösterildiği gibi her gaz için farklı ampirik katsayılarıdır.



Şekil 2.6. Hidrojen, oksijen ve su buharı için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak özgül ısı, C_p [8]

Çizelge 2.5. Cp'nin sıcaklığa bağlılık katsayıları, J mol⁻¹K⁻¹ cinsinden

	a	b	c
H ₂	28.91404	-0.00084	2.01×10 ⁻⁶
O ₂	25.84512	0.012987	-3.9×10 ⁻⁶
H ₂ O(g)	30.62644	0.009621	1.18×10 ⁻⁶

Denklem (2.38)'i (2.36) ve (2.37)'de yerine koyulursa:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298.15} + \Delta a(T-298.15) + \Delta b \frac{(T^2-298.15^2)}{2} + \Delta c \frac{(T^3-298.15^3)}{3} \quad (2.39)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298.15} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) + \Delta b (T-298.15) + \Delta c \frac{(T^2-298.15^2)}{2} \quad (2.40)$$

Burada Δa , Δb ve Δc , ürünler ve reaktanlar için sırasıyla a, b ve c katsayıları arasındaki farklardır, yani:

$$\Delta a = a_{H_2O} - a_{H_2} - 1/2 a_{O_2}$$

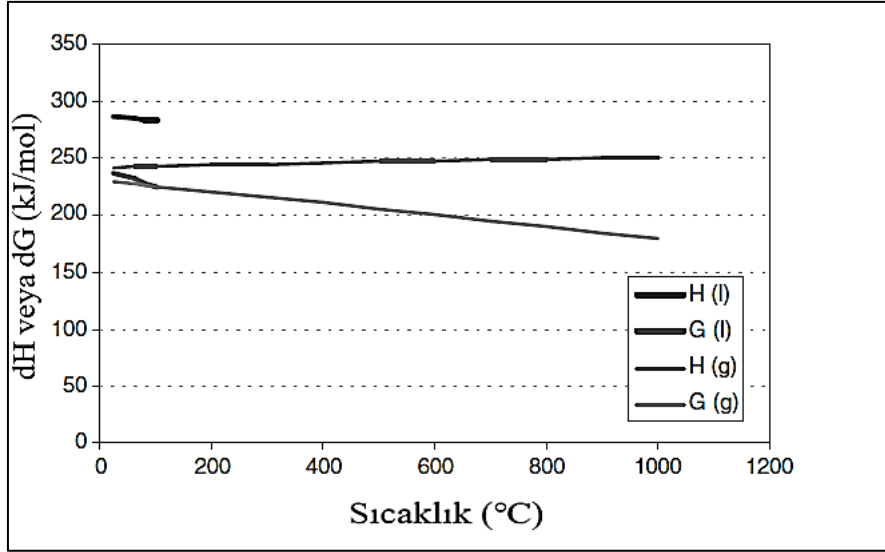
$$\Delta b = b_{H_2O} - b_{H_2} - 1/2 b_{O_2}$$

$$\Delta c = c_{H_2O} - c_{H_2} - 1/2 c_{O_2} \quad (2.41)$$

100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda Cp, ΔH ve ΔS değişiklikleri çok küçüktür (Çizelge 2.6). Çizelge 2.6 ve Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, teorik hücre potansiyeli sıcaklıkla azalır.

Çizelge 2.6. Entalpi, gibbs serbest enerjisi ve hidrojen/oksijen yakıt pili reaksiyonunun sıcaklıkla entropisi ve ortaya çıkan teorik hücre potansiyeli

T(K)	$\Delta H(\text{kJ/mol}^{-1})$	$\Delta G(\text{kJ/mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{kJ/mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$E_{th}(V)$
298.15	-286.02	-237.34	-0.16328	1.230
333.15	-284.85	-231.63	-0.15975	1.200
353.15	-284.18	-228.42	-0.15791	1.184
373.15	-283.52	-225.24	-0.15617	1.167



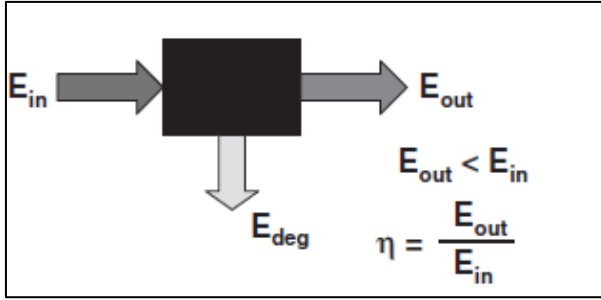
Şekil 2.7. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hidrojen/oksijen yakıt pilinin Entalpi ve Gibbs serbest enerjisi [8]

Çalışan yakıt hücrelerindedeyse, genel olarak daha yüksek bir hücre sıcaklığı, daha yüksek bir hücre potansiyeli ile sonuçlanır. Bunun nedeni, çalışan yakıt hücrelerindeki voltaj kayıplarının sıcaklıkla azalmasıdır ve bu, teorik hücre potansiyeli kaybını fazlasıyla telafi eder [8].

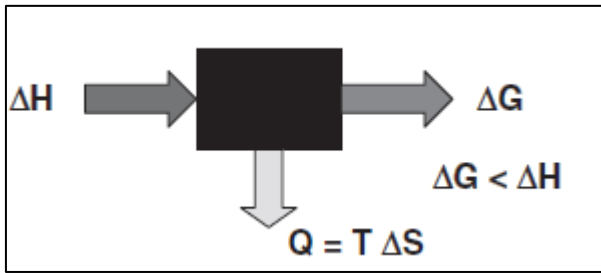
2.5.7. Teorik yakıt hücresi verimliliği

Herhangi bir enerji dönüştürme cihazının verimliliği, faydalı enerji çıkışı ile enerji girişi arasındaki oran olarak tanımlanır (Şekil 2.8). Bir yakıt hücresi durumunda, faydalı enerji çıkışı üretilen elektrik enerjisidir ve enerji girişi hidrojenin entalpisidir, yani hidrojenin üst ısı değeri (Şekil 2.9). Gibbs serbest enerjisinin tamamının elektrik enerjisine dönüştürülebileceğini varsayarsak, bir yakıt hücresinin mümkün olan maksimum (teorik) verimi:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34}{286.02} = 83\% \quad (2.42)$$



Şekil 2.8. Herhangi bir enerji dönüşüm sürecinin verimliliği [8]



Şekil 2.9. Bir enerji dönüştürme cihazı olarak bir yakıt hücresi için enerji girdileri ve çıktıları [8]

Çoğu zaman, yakıt hücresi verimi hidrojenin alt ısı değeri cinsinden hesaplanır. Bunun nedeni yalnızca daha yüksek bir değer ile sonuçlandığı için değil, aynı zamanda verimi geleneksel olarak kullanılan yakıtın alt ısı değeri ile ifade edilen içten yanmalı motorun verimi ile karşılaştırabilmek içindir. Bu durumda maksimum teorik yakıt hücresi verimi olacaktır:

$$\eta = \Delta G / \Delta H_{LHV} = 228.74 / 241.98 = 94.5\% \quad (2.43)$$

Hem yakıt hücresinde hem de özellikle içten yanmalı motorda alt ısı değerinin kullanılması, proseste üretilen su buharı ile doğrulanır, dolayısıyla üst ve alt ısı değeri (buharlaşma ısısı) arasındaki fark hiçbir şekilde kullanılamaz. Bir enerji dönüşüm cihazının verimini ifade etmede hem alt hem de üst ısı değerlerinin kullanılması uygun olsa da (hangi ısıtma değerinin kullanıldığı belirtildiği sürece), daha alt ısı değerinin kullanılması kafa karıştırıcı hale gelebilir. 1990'ların sonlarında Almanya'daki yoğunlaşmalı kazan üreticileri, enerji girdisi ölçüsü olarak yakıtın alt ısı değerini kullandıkları için kazanlarının %100'den fazla verimli olduğunu iddia ediyorlardı. Alt ısı değeri, ürün suyunun yoğunlaşma ısısını hesaba katmaz, ancak bu durumda yoğunlaşma ısısı, yoğunlaşmalı kazanlar oldukları için gerçekten kullanılmıştır.

Bu nedenle, mevcut tüm enerjiyi hesaba kattığı ve Şekil 2.8'de gösterildiği gibi verimlilik tanımıyla tutarlı olduğu için üst ısı değerini kullanmak termodinamik olarak daha doğrudur.

Denklem (2.42)'deki ΔG ve ΔH 'nin her ikisi de nF 'ye bölünürse, yakıt hücresi verimliliği iki potansiyelin oranı olarak ifade edilebilir:

$$\eta = \Delta G / \Delta H = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = 1.23 / 1.482 = 0,83 \quad (2.44)$$

burada: $-\Delta G/nF = 1.23 \text{ V}$, teorik hücre potansiyelidir ve $-\Delta H/nF = 1,482 \text{ V}$, hidrojenin daha yüksek ısıtma değerine veya termonötr potansiyele karşılık gelen potansiyeldir.

Yakıt hücresi verimliliği hücre potansiyeli ile orantılıdır ve hücre potansiyeli ile hidrojenin üst ısı değerine karşılık gelen potansiyelin, yani 1.482 V 'nin bir oranı olarak hesaplanabilir. Alt ısı değerine karşılık gelen potansiyel 1.254 V 'tur.

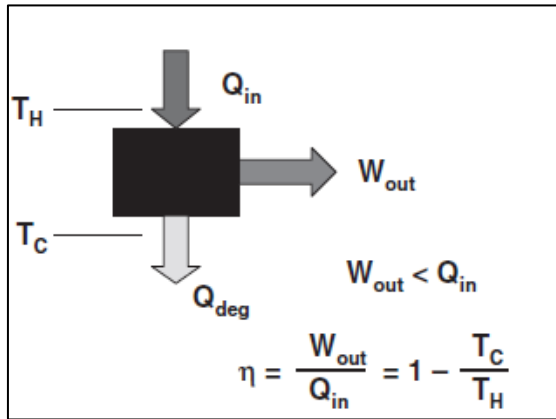
2.5.8. Carnot verimliliği miti

Carnot verimliliği, bir ısı motorunun iki sıcaklık arasında çalışabileceği maksimum verimdir (Şekil 2.10). Carnot verimliliği çok az pratik değere sahiptir. Varsayımsal bir motorun maksimum teorik verimliliğidir. Böyle bir motor yapılabilse bile, ısı transferinin gerçekleşmesine izin vermek için sonsuz derecede düşük hızlarda çalıştırılması gerekecektir. Çok verimli olurdu, ancak güç üretmezdi (Şekil 2.11) ve bu nedenle işe yaramaz olurdu. Aynısı teorik yakıt hücresi verimliliği için de geçerlidir: Teorik verimlilikte çalışan yakıt hücresi akım üretmeyecek ve bu nedenle pratik değeri olmayacaktır. Bir Carnot motorunun maksimum gücünde verimliliğin şu şekilde olduğu gösterilebilir:

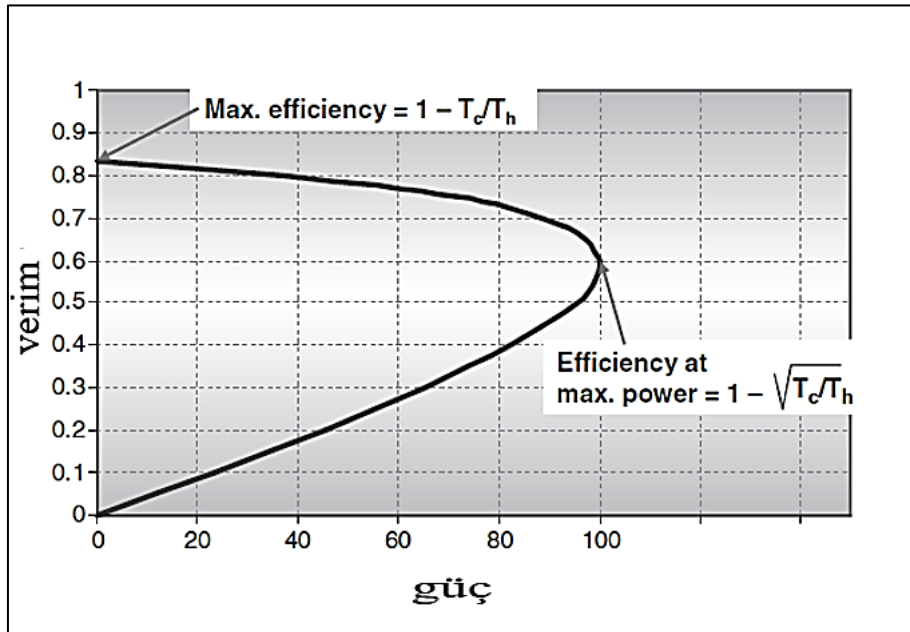
$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{T_C}{T_H}} \quad (2.45)$$

Bir yakıt hücresi bir ısı motoru olmadığı için Carnot verimliliği yakıt hücrelerine uygulanmaz; daha ziyade, bir elektrokimyasal enerji dönüştürücüsüdür. Bu nedenle 60°C gibi düşük sıcaklıkta çalışan ve 25°C 'de çevreye ısı veren bir yakıt hücresi, aynı iki sıcaklık arasında çalışan herhangi bir ısı makinesinden önemli ölçüde daha yüksek verimliliğe sahip olabilir (Şekil 2.12). Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinin teorik verimi, aynı sıcaklıklar

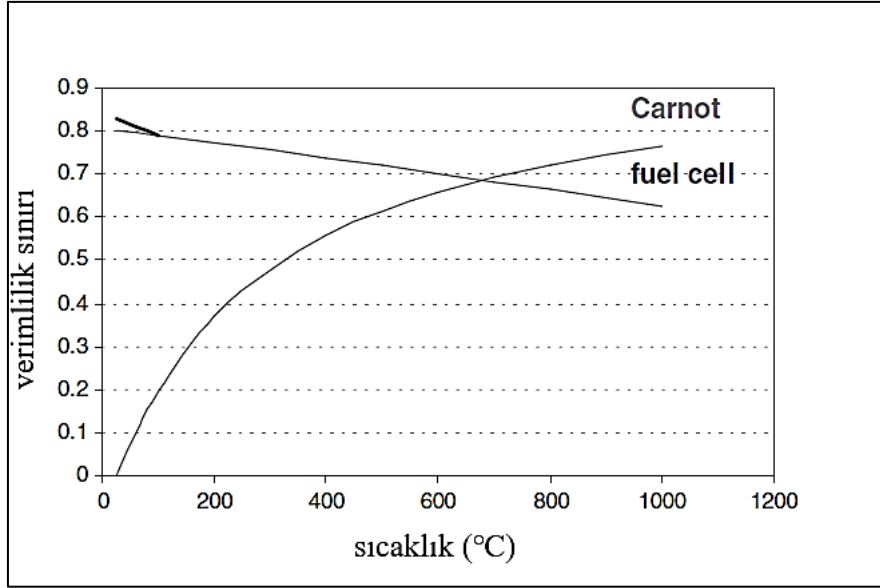
arasında çalışan bir ısı motorunun teorik (Carnot) veriminden daha düşük olabilir (Şekil 2.12). Herhangi bir hidrojen/oksijen veya hidrojen/hava sistemi için yüksek sıcaklık kaynağının hidrojen/oksijen alevinin sıcaklığı olduğunu ve bu durumda hiçbir yakıt hücresi veriminin, bu alevi ısı kaynağı olarak kullanan bir motorun Carnot verimini aşamayabilir. Bu doğru olsa da, alevin olmadığı ve teorik verimin hidrojen/oksijen alev sıcaklığından bağımsız olarak Gibbs serbest enerjisi ile hidrojen/oksijen reaksiyonunun entalpisi arasındaki oran tarafından belirlenir. [8].



Şekil 2.10. Carnot proses verimliliği [8]



Şekil 2.11. Varsayımsal bir Carnot motoru için verimlilik ve güç eğrisi [8]



Şekil 2.12. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bir Carnot motorunun ve bir yakıt hücresinin teorik verimleri [8]

2.5.9. Basınç etkisi

Önceki denklemlerin tümü atmosferik basınçta geçerliydi. Fakat , bir yakıt hücresi, tipik olarak atmosferik basınçtan 6-7 bar'a kadar herhangi bir basınçta çalışabilir. Bir izotermal süreç için ve biraz temel termodinamik ile, Gibbs serbest enerjisindeki değişim şu şekilde gösterilebilir:

$$dG = V_m dP \quad (2.46)$$

burada:

V_m =molar hacim, $m^3 mol^{-1}$

P =basınç, Pa

İdeal bir gaz için:

$$PV_m = RT \quad (2.47)$$

Öyleyse:

$$dG = RT \frac{dP}{P} \quad (2.48)$$

Entegrasyondan sonra:

$$G = G_0 RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.49)$$

burada G_0 , standart sıcaklık ve basınçta (25°C ve 1 atm) Gibbs serbest enerjisidir ve P_0 referans veya standart basıncıdır (1 atm).

Herhangi bir kimyasal reaksiyon için:



Gibbs serbest enerjisindeki değişim, ürünler ve reaktanlar arasındaki değişimdir:

$$\Delta G = mG_C + nG_D - jG_A - kG_B \quad (2.51)$$

Denklem (2.49) yerine yazıldıktan sonra:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_0}\right)^m \left(\frac{P_D}{P_0}\right)^n}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right)^j \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^k} \right] \quad (2.52)$$

Bu, Nernst denklemi olarak bilinir; burada P , reaktan veya ürün türlerinin kısmi basıncıdır ve P_0 , referans basıncıdır (yani, 1 atm veya $101,25 \text{ kPa}$).

Hidrojen/oksijen yakıt hücresi reaksiyonu için Nernst denklemi şöyle olur:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}} \right) \quad (2.53)$$

Denklem (2.35)'i Denklem (2.53)'ya dahil ederek:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.54)$$

Önceki denklemlerin yalnızca gaz halindeki ürünler ve reaktanlar için geçerlidir. Bir yakıt hücresinde sıvı su üretildiğinde, $P_{H_2O}=1$. Denklem (2.54)'den, daha yüksek reaktan basınçlarında hücre potansiyelinin daha yüksek olduğu sonucu çıkar. Ayrıca, örneğin reaktanlar seyreltilirse, örneğin saf oksijen yerine hava kullanılırsa, kısmi basınçları konsantrasyonlarıyla orantılıdır ve sonuç olarak hücre potansiyeli daha düşüktür. Havaya karşı oksijen durumunda, teorik voltaj kaybı/kazancı şu şekildedir:

$$\Delta E = E_{O_2} - E_{hava} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{hava}}\right)^{0.5} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{0.21}\right)^{0.5} \quad (2.55)$$

80 °C'de bu voltaj kazancı/kaybı 0.012 V olur. Pratikte çok daha yüksektir [8].

Tüm Gibbs serbest enerjisi kullanılıyorsa ideal hücre potansiyeli:

$$E_{25^\circ C, 1atm} = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237,340}{2.96,485} \frac{J mol^{-1}}{Asmol^{-1}} = 1.23 \text{ Volts} \quad (2.56)$$

Hücre potansiyeli sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonudur:

$$E_{T,P} = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}\right] \quad (2.57)$$

dH ve dS'nin sıcaklıkla (100 °C'nin altındaki sıcaklıklar için çok küçük bir hataya sahip olan) değişimlerini göz ardı ederek, bu denklem şu hale gelir:

$$E_{T,P} = 1.482 - 0.000845 T + 0.0000431 T \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}) \quad (2.58)$$

Örneğin, atmosfer basıncında reaktan gazlarla ve ürün olarak sıvı su ile 60°C'de çalışan bir hidrojen/hava yakıt hücresinin aşağıdaki potansiyele sahip olması beklenir:

$$\begin{aligned} E_{T,P} &= 1.482 - 0.000845 \times 333.15 + 0.0000431 \times 333.15 \ln(1 \times 0.21^{0.5}) \\ &= 1.482 - 0.282 - 0.011 = 1.189V \end{aligned} \quad (2.59)$$

Havadaki oksijen konsantrasyonunun (hacimce) %21 olduğuna ve dolayısıyla bu durumda oksijen kısmi basıncının atmosfer basıncının %21'ine eşit olduğuna dikkat edin. İdeal yakıt hücresi verimliliği:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34}{286.02} = 83\% \quad (2.60)$$

ya da;

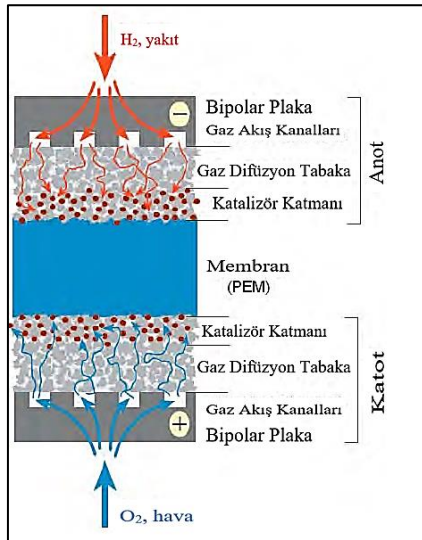
$$\eta = \frac{E_0}{1.482V} = \frac{1.23}{1.482} = 83\%$$

İdeal verim sıcaklıkla birlikte azalır. Örneğin, 60 °C'de bir hidrojen/hava yakıt hücresinin ideal verimliliği:

$$\eta = \frac{E_0}{1.482V} = \frac{1.189}{1.482} = 80\%$$

2.6. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi Bileşenleri

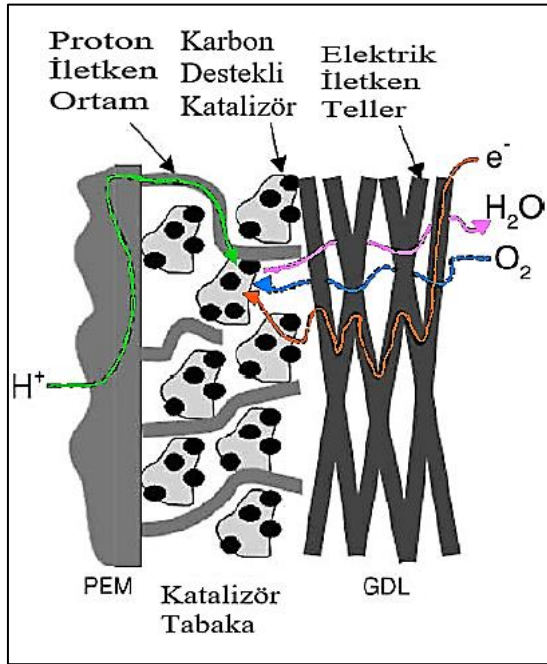
PEM yakıt hücresi, bir akım toplayıcı (gaz kanalları dahil), gaz difüzyon tabakası, anot ve katot taraflarında katalizör tabakası ve iyon ileten bir polimer membrandan oluşur (Şekil 2.13).



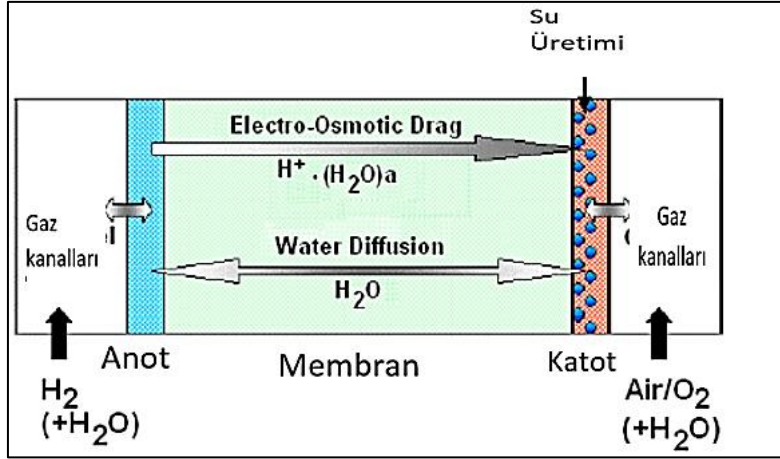
Şekil 2.13. PEM yakıt hücresi bileşenleri [42]

Reaktanlar, akım toplayıcılara (bipolar plaka) gömülü olan gaz kanallarından hücreye girer. Gaz difüzyon katmanları (GDL), reaktanları katalizör katmanlarının (CL) yüzeyi boyunca düzgün bir şekilde dağıtmak ve ayrıca katalizör katmanları ile akım toplayıcılar arasında bir elektrik bağlantısı sağlamak için kullanılır.

Bir yakıt hücresini çalıştıran elektrokimyasal reaksiyonlar, zarın her iki tarafına bağlı olan katalizör katmanlarında meydana gelir. Katalizör katmanları, protonların, elektronların ve gaz halindeki reaktanların taşınmasını kolaylaştıracak şekilde tasarlanmalıdır. Anotta hidrojenin oksidasyonu ile üretilen protonlar, katalizör katmanları ve membran içinde iyon ileten polimer aracılığıyla taşınır. Anotta üretilen elektronlar, katalizör katmanlarının elektriksel olarak iletken kısmından gaz difüzyon katmanlarına, daha sonra toplayıcı plakalarına ve yük yoluyla ve son olarak katoda taşınır. Gaz halindeki reaktanlar, katalizör katmanlarındaki gözenekler boyunca difüzyon yoluyla taşınır. Protonlar, polimer membran boyunca, üretildikleri anottan oksijen ve elektronlarla birleşerek yerel koşullara bağlı olarak buhar veya sıvı halde olabilen suyu oluşturmak üzere katoda iletilir (Şekil 2.14). Sıvı su, kapiler akışa benzer bir mekanizma ile katalizör ve gaz difüzyon katmanlarındaki gözeneklerden taşınır. Gaz kanallarına ulaştıktan sonra sıvı su, toplu gaz akışıyla birlikte hücre dışına taşınır. Su ayrıca çözülmüş halde katalizör katmanlarının polimer kısmı ve zardan da taşınabilir. Çözülmüş su taşıma mekanizmaları, anot ve katot arasındaki konsantrasyon gradyanından kaynaklanan difüzyon ve elektro-ozmotik sürüklenmedir (Şekil 2.15). Hücrede üretilen ısı, esas olarak hücre içinden iletim ve toplayıcı plakaları ile temas halinde olan bir soğutucu tarafından taşınım yoluyla uzaklaştırılır [42].



Şekil 2.14. Bir PEM yakıt hücresi elektrotunda gazların, protonların ve elektronların taşınması [42]

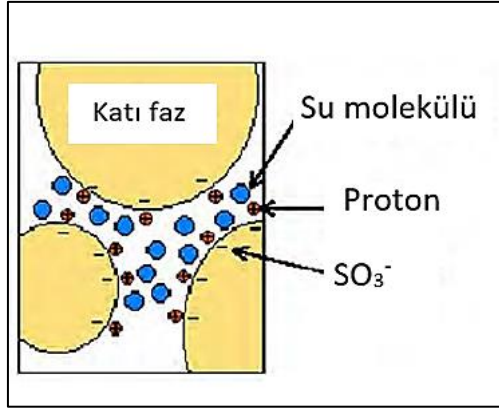


Şekil 2.15. Bir PEM yakıt hücresinde su taşıma süreçleri [42]

2.6.1. Polimer elektrolit membran

Yakıt pilinin önemli bir parçası, her yakıt hücresine adını veren elektrolittir. Bir PEMFC'nin merkezinde, anodu katottan ayıran polimer elektrolit membran bulunur. PEM'lerin istenen özellikleri yüksek proton iletkenliği, iyi elektronik yalıtım, anot tarafındaki yakıtın katot tarafındaki oksijenden iyi ayrılması, yüksek kimyasal ve termal kararlılık ve düşük üretim maliyetidir. Bu gereksinimlerin çoğunu karşılayan bir PEM türü Nafion'dur. Bu nedenle yakıt pillerinde en yaygın olarak kullanılan ve araştırılan PEM Nafion'dur.

Proton-Değişim Membranlı Yakıt Pili (veya Polimer-Elektrolit Membranlı Yakıt Pili) elektrolit, protonları ileten, ancak elektrik işini sağlayan dış devre boyunca hareket etmesi gereken elektronları iten asidik bir polimerik zardan oluşur. Yaygın bir elektrolit malzemesi, sülfonik asit SO_3^- grupları ile birlikte Teflon'a benzer bir floro-karbon omurgasından oluşan DuPontTM'tan Nafion®'dur (Şekil 2.16). Membran, sabit yük konsantrasyonu (asidik gruplar) ile karakterize edilir. Sabit yüklerin konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, zarın proton iletkenliği o kadar yüksek olur. Alternatif olarak, birim yük başına elektrolit kütlesini ifade etmek için "eşdeğer ağırlık" terimi kullanılır [42].

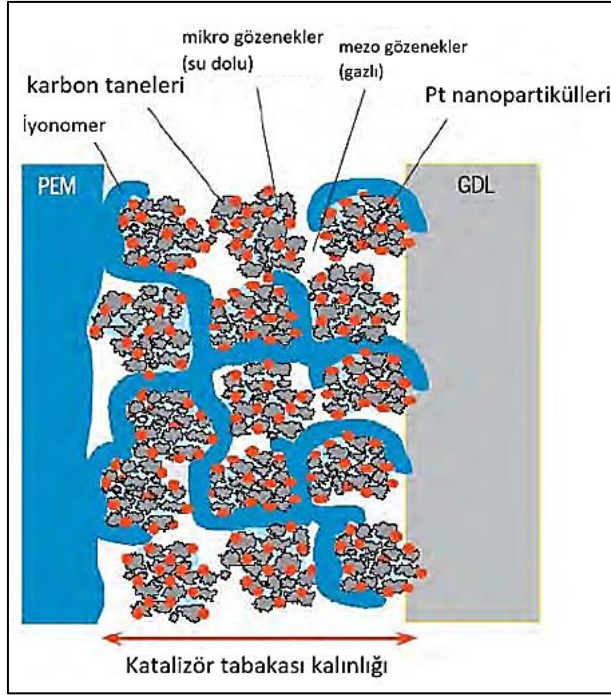


Şekil 2.16. Membran yapısı [42]

Optimum yakıt hücresi performansı için, iletkenlik doğrudan su içeriğine bağlı olduğundan, zarı her zaman tam olarak nemli tutmak çok önemlidir. Daha ince bir zar hücredeki omik kayıpları azalttığı için zarın kalınlığı da önemlidir. Fakat, zar çok ince ise, oksijenden çok daha yayıcı olan hidrojenin, dış devre için elektron sağlamadan katot tarafına geçmesine ve oksijen ile yeniden birleşmesine izin verilecektir. Tipik olarak, bir zarın kalınlığı 5-300 μm aralığındadır [42].

2.6.2. Katalizör katmanı

Hem anot hem de katot PEM yakıt hücresi için en iyi katalizör malzemesi platindir. Katalitik aktivite platin partiküllerinin yüzeyinde meydana geldiğinden, platin partiküllerinin yüzey alanının maksimize edilmesi istenir. Bunun için uygulanan yöntem, platin partiküllerini daha büyük karbon siyahı partikülleri üzerine yerleştirmektir. Bu nedenle, katalizör, platinin karbon desteğinin kütlesine göre yüzey alanı ile karakterize edilir. Elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonları, yalnızca gerekli tüm reaktanların katalizör yüzeyine erişimi olduğu durumlarda meydana gelebilir. Bu, hidrojen protonlarının katalizör yüzeyine doğru hareket edebilmesini sağlamak için karbon parçacıklarının bir miktar elektrolit malzeme ile karıştırılması gerektiği anlamına gelir. Elektrolitin bu "kaplaması", reaktan gazların çözünmesine ve katalizör yüzeyine doğru yayılmasına izin verecek kadar ince olmalıdır (Şekil 2.17). Elektronlar, elektrotların katı matrisi boyunca hareket ettiğinden, bunların katalizör malzemesine bağlanması gerekir, yani elektrolit malzeme ile çevrili platin ile izole edilmiş bir karbon partikülü kimyasal reaksiyona katkıda bulunmayacaktır [42].



Şekil 2.17. Katalizör katman yapısı [42]

Katalizör tabakasının gaz difüzyon elektroduna uygulanmasına yönelik çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemler yayma, püskürtme ve katalizör gücü biriktirmedir. Yayma yöntemi için, yüzeyinde metal bir silindir yuvarlanarak GDL yüzeyine bir karbon destek katalizörü ve elektrolit karışımı yayılır. Püskürtme yönteminde, katalizör ve elektrolit karışımı, istenen kalınlığa ulaşılan kadar GDL yüzeyine tekrar tekrar püskürtülür.

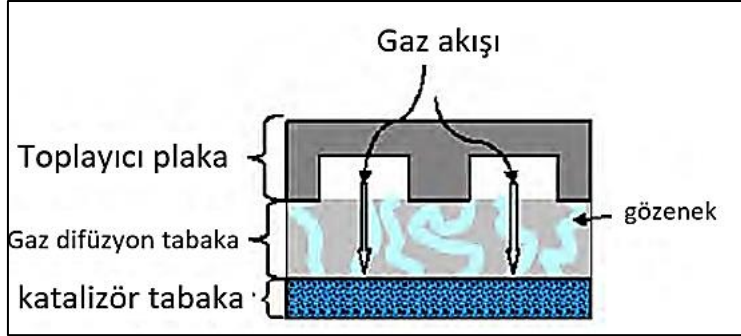
Katalizör tabakası kalınlığı 50 μm kalınlığa kadar olabilse de, elektrokimyasal reaksiyonun neredeyse tamamının membrana en yakın 10 μm kalınlığındaki tabakada gerçekleştiği bulunmuştur [42].

2.6.3. Gaz difüzyon katmanı

Gaz difüzyon katmanları için tipik malzemeler karbon kağıdı ve karbon kumaştır. Bunlar tipik kalınlığı 100-300 μm olan gözenekli malzemelerdir. Gaz difüzyon katmanlarının reaktif gazların katalizör katmanlarına ulaşması için katalizör katman geçişlerine yapısal destek sağlamak, suyun anot tarafında katalizör katmanından bipolar plakaya ve katot tarafında bipolar plakadan katalizör katmanına elektron taşınması ve katalizör katmanlarından ısıнын uzaklaştırılması gibi görevleri vardır. Gaz difüzyon katmanları,

taşmayı azaltmak için genellikle teflon ile kaplanır, bu da zayıf reaktan gaz taşınması nedeniyle yakıt hücresi performansını önemli ölçüde azaltabilir.

Gaz difüzyon katmanları esas olarak kalınlıkları ve gözeneklilikleri ile karakterize edilir (Şekil 2.18). Membranın sıcak preslenmiş montajına ve katalizörü içeren gaz difüzyon tabakasına Membran-Elektrot Düzenegi (MEA) adı verilir [42].



Şekil 2.18. Gaz difüzyon tabakası [42].

2.6.4. Bipolar plaka

Bipolar plakanın işlevleri, yakıt hücresi yığnında bir hücreden diğerine reaktan gaz taşınması ve elektron iletim yolları için yollar sağlamak, yığındaki bireysel hücreleri ayırmak, suyu hücrelerden uzaklaştırmak ve soğutma geçişleri sağlamaktır. Plaka malzemesi bu işlevleri kolaylaştırır. Bipolar plakaların istenen malzeme özellikleri, yüksek elektriksel iletkenlik, gaz geçirmezlik, iyi termal iletkenlik, hafiflik, yüksek korozyon direnci ve imalatının kolay olmasıdır. Bipolar plakalarda yaygın olarak kullanılan malzemeler grafit, paslanmaz çelik gibi metaller, alüminyum veya kompozit malzemelerdir. Grafit plakalar, optimum yakıt hücresi performansı için gereksinimlerin çoğunu karşılar; ancak grafit plakaların dezavantajı, akış alanlarının işlenmesinin yüksek maliyetidir. Metalik plakalar ucuz ve üretimi kolaydır, ancak plaka ile gaz difüzyon katmanı arasında oluşan metal oksit tabakası nedeniyle yüksek temas direncine sahiptirler. Metalik plakalar ayrıca, kısa yaşam döngülerine yol açan aşındırıcı yakıt hücresi ortamından yüksek düzeyde bozulmaya maruz kalır. Fakat, bazı kaplanmış metalik plakaların, grafit plakalarla karşılaştırılabilir performans ürettiği gösterilmiştir. Kompozit plakalar, grafit plakaların yüksek elektriksel ve termal iletkenliği ile metalik plakaların düşük üretim maliyetinin birleşik avantajlarını sunabilir[42].

3. MEMBRAN

Bir PEMFC, elektrolit olarak protonları ileten katı bir polimer kullanır. PEMFC'de kullanılan ilk PEM, Gemini projesi için polistiren sülfonik asitti ve böyle bir zarın sadece yaklaşık 500 saat dayanabileceği bildirildi. Daha sonra DuPont, bir politetrafloroetilen ana zincirine ve bir sülfonik asit grubu $-SO_3H$ ile biten perflorlu bir yan zincire sahip bir polimer olan Nafion'u üretti. Sülfonik asit gruplarının molü başına polimer tekrar eden birimlerin kütlesine eşdeğer ağırlık (EW) denir. Proton iletkenliği sülfonik asit gruplarından kaynaklanır. Bir C-F bağı, bir C-H bağından daha güçlüdür. (İki atomlu moleküllerdeki bağ güçleri, D^0_{298K} , sırasıyla 552 ve 338 kJ mol⁻¹'dir.) F atomları, perflorlu bir polimer, florlu olmayan muadillerinden daha yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahiptir. Ek olarak, F atomları H atomlarından çok daha yüksek elektron ilgisine sahip olduklarından (atomik elektron ilgileri sırasıyla 3.40 ve 0.75 eV'dir.) sülfonik asit grubunu daha asidik (yani daha yüksek proton iletkenliği) yaparlar [43].

Nafion gibi bir perflorosülfonik asit (PFSA), proton iletken hale gelmek için suya ihtiyaç duyar. Hidratlı bir Nafion zarı, hidrofobik alanlardan ve hidrofilik alanlardan oluşur. Hidrofobik alanlar, PFSA'nın ana zinciri (yani omurgası) tarafından oluşturulurken hidrofilik alanlar, su molekülleri ile bağlantılı sülfonik asit grupları tarafından oluşturulur. Proton taşınması hidrofilik alanlar aracılığıyla gerçekleşir. Normalde, su içeriği ne kadar yüksek olursa, proton iletkenliği o kadar yüksek olur çünkü hidrofilik alanlar büyür ve bu alanlar arasındaki bağlantılar daha iyi olur. EW'si 1100 olan Nafion için, bir sülfonik asit grubu, kaynar suda tamamen hidratlandığında yaklaşık 22 su molekülü tutabilir. Çalışmalar, 1100 EW değerine sahip Nafion için, her sülfonik asit grubu yaklaşık 3 su molekülüne sahip olmadan önce zarın proton iletkenliğinin ihmal edilebilir olduğunu, ardından iletkenliğin sülfonik asit grubu başına yaklaşık 13 su molekülüne kadar hızla arttığını göstermiştir. Daha sonra, su moleküllerinde daha fazla artış ile iletkenlikteki artış yavaşlar [43].

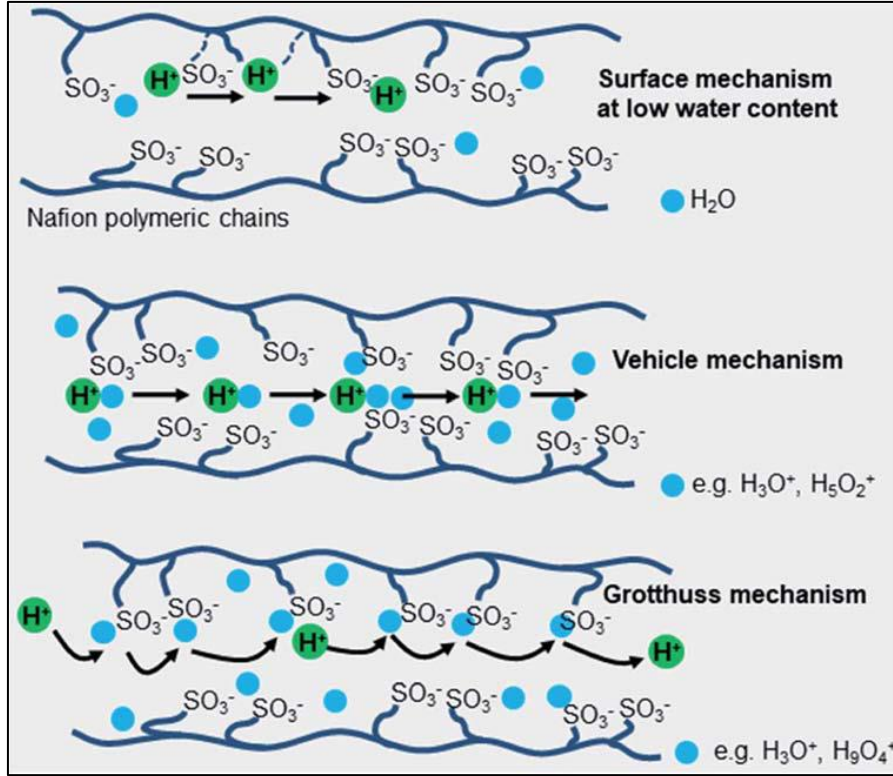
Proton iletkenliğini arttırmak için daha düşük bir EW iyonomeri yapılabilir. Fakat, EW çok düşük olduğunda (örneğin 700'den az), zarın mekanik mukavemeti, özellikle zar tamamen hidratlandıktan sonra kabul edilemez hale gelir ve bu da zar ömrünü kısaltır. Bir zarın proton iletkenliği ve mekanik gücü, yan zincir uzunluğuna ve yapısına da bağlıdır.

Daha kısa yan zincirlere sahip PFSA'lar, daha uzun yan zincirlere sahip olanlardan daha yüksek kristallliğe sahiptir ve bu nedenle, yeterince iyi mekanik özelliklere sahipken daha düşük EW (örn., 850 g eşdeğer⁻¹) ve daha yüksek proton iletkenliği ile yapılabilirler [43].

Membranda proton iletkenliğini artırmak ve membranı geliştirmek için malzeme yapısına HSO_3^- eklenmesine sülfolama; HPO_4^- eklenmesine ise fosfonasyon denir.

Membranda asitliğin artması iletkenliği artırırken yapıda kırılmalara neden olmaktadır. Bunun içinde çapraz bağlama yapılarak yapı güçlendirilir. Çapraz bağlama membranı ısı ile işleme sokarak ya da yapısına katkı maddesi eklenerek yapılabilir. Membran yüksek sıcaklığa maruz kaldığında polimer zincirindeki bağlanmayan bağlar sıcaklık etkisiyle bağlanır ve bu durum membranı mekanik ve termal olarak daha dayanıklı yapar.

Bir zaradaki protonların akışı üç yolla meydana gelir: yüzey difüzyonu, Grotthuss sıçraması ve araç difüzyonu. Yüzey difüzyon mekanizması, hidrasyon seviyesi düşük veya gözenek duvarına yakın olduğunda gerçekleşir. Bu mekanizmada protonlar bir sülfonik bölgeden diğerine geçer. Daha yüksek hidrasyon seviyelerinde, proton transferinden Grotthuss sıçraması ve araç difüzyon mekanizmaları sorumludur. Önceki mekanizmada, protonlar bir hidrolize bölgeden diğerine atlar. Araç difüzyon mekanizması ise elektro ozmotik sürüklenme yardımıyla hidratlı protonun difüzyonunu içerir. Şekil 3.1, bir Nafion zarındaki olası proton difüzyon mekanizmasını göstermektedir [47].

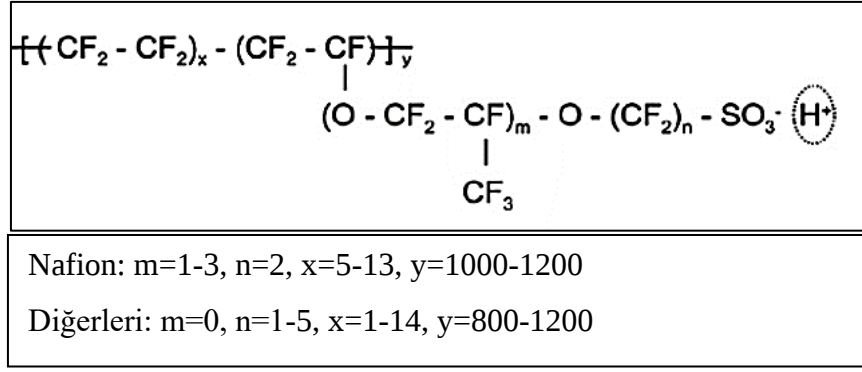


Şekil 3.1. Bir Nafion zarında proton difüzyon mekanizmasının şematik bir temsili [47]

Bir PEM yakıt hücresindeki zar, protonları anottan katoda taşımak, negatif elektronları yalıtmak ve reaktanları (yani hidrojen ve oksijen) ayırmak için kullanılır. Bu nedenle membran, protonlar için iyi bir iletken, elektronlar için iyi bir yalıtkan, mekanik ve kimyasal olarak güçlü olmalıdır [44].

Membran malzemelerinin seçimi, yakıt hücrelerinin çalıştığı sıcaklık aralığına bağlıdır, böylece membranın -30 ile 200 °C geniş bir çalışma sıcaklığı aralığına sahip olması gerekir.

Normalde 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışan PEM yakıt pilleri için Nafion gibi sülfonatlı polimerler en çok kullanılan malzemedir. Sülfonatlı polimerler, perflorlu omurgalardan ve sülfonatlı yan zincirlerden oluşur. Perfloroeter kimyasal kararlılıktan sorumludur, sülfonatlı yan zincirlerin işlevi ise hidrasyonu toplamak ve kolaylaştırmaktır. Bu zarın ticari adı, DuPont tarafından icat edilen ve üretilen NAFION'dur. Nafion'un kimyasal zinciri Şekil 3.2'de gösterilmektedir [45].



Şekil 3.2. Nafionun yapısı ve yakın polimerleri [45]

Bu malzeme grubu, sülfonik asit gruplarının hidrofilik mikro fazı ile temsil edilen proton iletkenliği ile perflorlu omurgaların hidrofobik polimerik fazı ile temsil edilen yüksek mekanik mukavemeti birleştiren benzersiz bir özelliğe sahiptir.

Perflorlu membranın kullanımıyla ilgili temel zorluklar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Zehirli ara maddeler ve atık ürünler içeren karmaşık ve çevre dostu olmayan üretim süreci.
- Çok yüksek maliyetli malzemeler.
- Proton iletkenliğinin membranın su içeriğine bağlı olması, gerekli nem seviyesine ulaşmak için nemlendirme ekipmanlarının kullanılmasına yol açabilir.
- Yüksek sıcaklıklarda çalışmama.
- Nem ve termal döngü sırasında su alımındaki değişikliklerden dolayı çalışma sırasında şişme ve büzülme meydana gelebilir.
- PEM yakıt hücresinin uzun süreli çalışmasında meydana gelebilecek kimyasal bozulma. Bu bozulma, reaktif peroksil ve/veya hidroksil radikalleri oluşturan kirlenici geçiş metalleri tarafından membran yapısına saldıran peroksit oluşumuna atfedilir [45].

Yukarıda belirtilen zorlukların üstesinden gelmek ve daha ucuz ve daha az suya bağımlı membran malzemesi geliştirmek için önemli araştırmalar yapılmıştır.

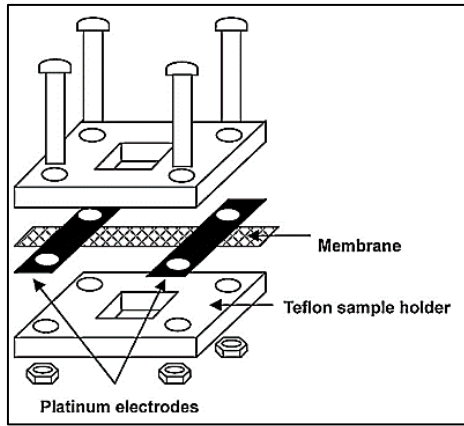
3.1. Membranda Olması Gereken Özellikler

Yakıt hücresindeki proton iletken membranlar yüksek proton iletkenliği, elektrokimyasal ve kimyasal kararlılık, hidrolitik ve termal kararlılık, mükemmel su alımı, iyi kimyasal

özellikler, tepkimeye giren türlere karşı düşük geçirgenlik, yakıt nakliyesine karşı direnç, iyi mekanik kararlılık ve güce sahip; son derece dayanıklı ve hızlı elektrot kinetiğini kolaylaştıran, farklı yakıtlara uygun ve düşük maliyet gibi özellikler göstermelidir [46].

3.1.1. Proton iletkenliği

Proton iletkenliği proton taşınımı için membrandaki en önemli özelliktir. Bu ölçüm belirlenen sıcaklıklarda membran nemlilik oranına göre ölçülür. Membranlar, elektrot olarak platin tellerle iki teflon levha arasına sıkıştırılmıştır. Proton iletkenlik ölçümü belli sıcaklıklarda ve membranın nemlilik oranına göre ölçülür. Proton iletkenlik ölçümleri için kullanılan hücrenin şematik bir gösterimi şekil 3.3 'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Proton iletkenlik ölçümleri için hücre yapısı [48]

Membranda iletilen iyon gözenek boyutuna, polimerin yapısına ve iyon değişim kapasitesine bağlıdır. Membranın içindeki suyun protonu taşımasıyla proton taşınımı meydana gelir. Proton iletkenliği aşağıdaki denklem 3.1 kullanılarak hesaplanır:

$$\sigma = L/Rdw \quad (3.1)$$

burada,

L= elektrotlar arasındaki mesafedir

d=membran kalınlığı

w = membran genişliğidir

R = ölçülen dirençtir.

Membranın protonu iletirken hidrojenin ayrılmasıyla ortaya çıkan elektronu iletmemesi beklenir. Elektronlar membran dışından akım toplayıcılarla taşınır. Membranda elektron iletmesiyle kısa devreye meydana gelir.

3.1.2. Kimyasal kararlılık

Yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar anot ve katottaki kimyasallarla tepkimeye girmeyen ve oluşan ürünlere karşı kimyasal kararlılığı olan yapıda olmalıdır. Yakıt olarak hidrojen ile ve oksidant olarak oksijen kullanılan Pem yakıt hücrelerinde membran oksijen ve hidrojenle tepkimeye girmemelidir. Yüksek sıcaklıklarda katalizör olarak platin kullanıldığında da ortaya çıkan CO veya CO₂ gazları membranla tepkimeye girmemelidir.

3.1.3. Mekanik dayanıklılık

Membranda proton iletkenliğini artırmak amaçlı sülfürik asit ve fosforik asit gibi aktif kimyasallarla yapılan sülfoloma ve fosfoloma işlemleri esnasında etkileşime girdikleri için kırılgınlığa neden olarak mekanik dayanıklılıkları azalmaktadır. Bundan dolayı membran için sentezlenen polimer çeşitli kimyasallara karşı dayanıklı olmalıdır. Sentezlenen membranlar uygulamada çokça kez kullanılacağı için uzun kullanıma karşı da dayanıklı olmalıdır.

3.1.4. Su tutma kapasitesi

Membranda proton iletkenliği membran yapısına ve membran içindeki suya bağlıdır. Bundan dolayı proton iletkenliğinin artması adına membran belli oranlarda nemlendirilir. Anot ve katotta meydana gelen konsantrasyon farkından oluşan su difüzyonla hareket ederken iyonlar elektro osmotik yoluyla anottan katota taşınır. Su tutma kapasitesi ne kadar yüksekse membranın proton iletkenliği de o kadar yüksek olur. Fakat çok fazla su membranda şişmeye neden olur. Böylece anottan katota iletilmesi için gereken yol uzar ve bu da proton iletiminde dirence neden olarak proton iletkenliğinin düşmesine sebep olur. Bu nedenle membranın iyi su tutma kapasitesine sahip olması istenirken şişme özelliğinin olabildiğince az olması beklenir.

3.1.5. Termal kararlılık

Yakıt hücreleri kullandıkları elektrolite göre farklı sıcaklıklarda çalışırlar. PEMYH'nin çalışma sıcaklığı 25°C-100°C arası değişmektedir. Kullanılan membranlar bu sıcaklık değerleri arasında yapılarını korumalı, mekanik dayanıklılıkları fazla olmalı ve proton iletkenliklerini korumalıdır. PEMYH için istenilen en önemli özellik düşük nem ve yüksek sıcaklıkta proton iletkenliğinin yüksek olmasıdır.

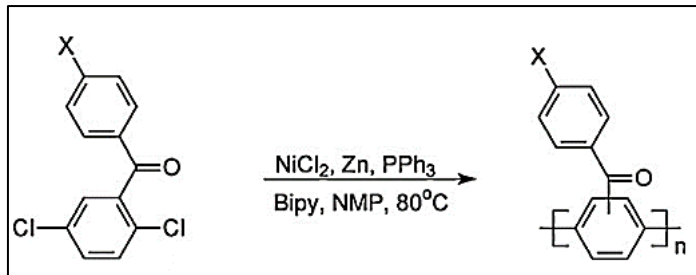
3.2. PEMYH Üzerine Yapılan Çalışmalar

Membranlar sentezlenirken kullanılan polimer çeşitine göre dörde ayrılır.

3.2.1. Sülfonatlı aromatik hidrokarbon polimerleri

Sülfonatlı poli (p-fenilen)

Ghassemi ve ark., poli(2,5-benzofenon)'un 2,5-diklorobenzofenondan polimerizasyon tekniğini bildirmiştir (Şekil 3.4). Elde edilen polimer, oda sıcaklığında dumanlı sülfürik asit ile işlenerek sülfonatlı polimer, DI (deiyonize) su ile iyice yıkanmış ve 80 °C'de 24 saat kurutulmuştur.



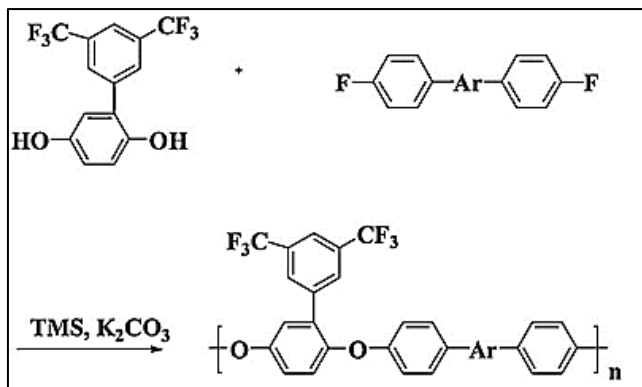
Şekil 3.4. Nikel katalizli birleştirme polimerizasyonu yoluyla poli(2,5-benzofenon) polimerizasyon tekniği [48]

Polimer doğası gereği oldukça sert olduğu için membran üretimi oldukça zordur. Bir cam plakanın üzerine cam bez parçası yerleştirilmiş ve NMP (N-metilpirrolidon) içindeki polimer çözeltisi plaka üzerine dökülmüştür. Plaka daha sonra bir tabak ile kapatılmış ve bir nitrojen atmosferinde 60°C'de bir IR (kızılötesi) lambası ile ısıtılmıştır. 150 µm kalınlığa sahip cam elyafı şeklinde membran üretmişlerdir.

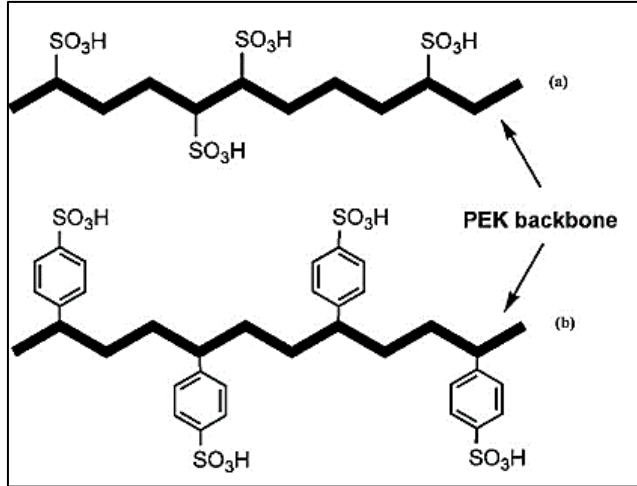
Kobayashi ve ark., sülfonatlı poli (4 fenoksibenzoil-1,4-fenilen) (SPPBP) membranının sentezini ve özelliklerini bildirmiştir. SPPBP'yi sentezlemek için PPBP, nitrojen atmosferi altında konsantre sülfürik asit içinde çözölmüştür. Çözelti, istenen süre boyunca oda sıcaklığında tutulmuş ve fazla miktarda su içine dökölmüştür. Çökelti daha sonra süzölerek toplanıp toz haline getirilmiş ve çözeltinin pH'ı 7 olana kadar iyice yıkanmıştır. SPPBP daha sonra bir selölöz asetat membran kullanılarak damıtılmış suya karşı diyaliz edilmiştir [48].

Sülfonatlı poli (eter keton)

Birkaç araştırmacı, poli(eter ketonun) nükleofilik aromatik ikame polikondenzasyonu ile sentezlenebileceğini öne sürmüşlerdir. Polimerizasyon, 210 °C'de çözöcü olarak TMS'de (Tetrametilen sülfonda) K₂CO₃ varlığında gerçekleştirilmiştir. Yüksek moleküler ağırlıklı polimerler 4 saatte elde edilmiştir. Şekil 3.5, polimer sentezi için sentetik yolu göstermektedir. Nihai polimer, 150 ml etanol içine dökölmüştür. Polimer, tuzları ve çözöcölari uzaklaştırmak için deiyonize su ve etanol içinde geri akış altında birkaç kez ısıtılıp 120°C'de 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra, ipeksi bir katı oluşturmak için 5 g polimere 100 ml konsantre sülfürik asit ilave edilerek, iyice yıkanmış ve vakum altında 100 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Membran üretimi için, DMAc (N,N-dimetilasetamid) içindeki sülfonatlı polimer (Şekil 3.6) çözeltisi, bir nitrojen atmosferi altında 50 °C'de bir cam plaka üzerine dökölmüştür. Elde edilen membran (100-150 µm) vakum altında 120 °C'de 24 saat kurutulmuştur [48].



Şekil 3.5. Aromatik poli (eter ketonun) sentetik yolu



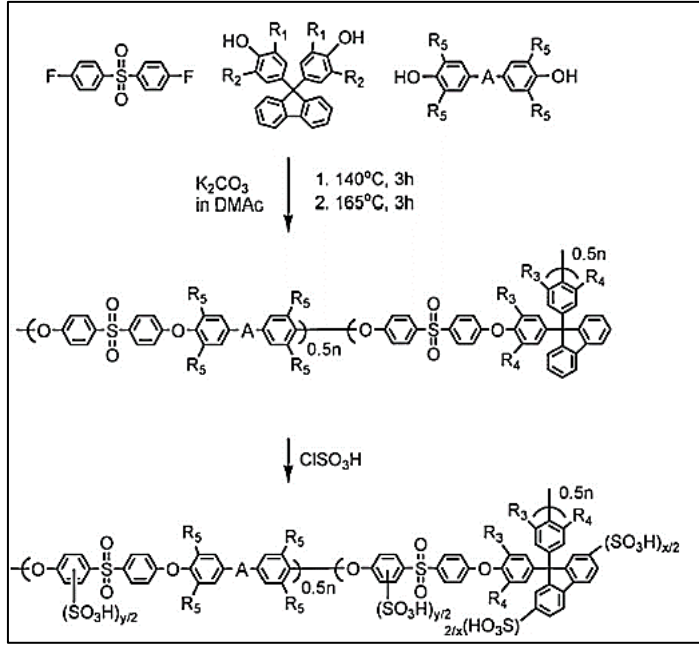
Şekil 3.6. (a) ana zincir asidi PEK; (b) yan grup asit Ph-PEK [48]

Sülfonatlı polisülfon

Genova-Dimitrova ve ark. , sülfonatlayıcı ajan olarak $(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_3\text{Cl}$ (trimetilsililklorsülfonat) (TMSCS) kullanarak polisülfonun sülfonasyonu için bir teknik bildirmişlerdir. Sülfonasyon, susuz koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak izopropanol ve dikloroetan karışımı kullanılarak bir polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Sulu jel olarak fosfatoantimonik asit kullanılmıştır. Çözeltideki su, vakum altında 80°C 'ye çıkarılmıştır. Viskoz süspansiyon, düz bir cam yüzey üzerine dökülmüştür. Membran daha sonra çözücüyü çıkarmak için havalandırılmalı bir fırında orta dereceli sıcaklıklarda birkaç saat ısıtılmıştır. Düz cam oda sıcaklığında bırakılmış ve polimer film çözücüyü çıkarmak için su ile soyulmuştur. Membranlar 150-200 μm kalınlığında ve 10 cm çapındaydı.

Sülfonatlı poli (arilen eter sülfon)

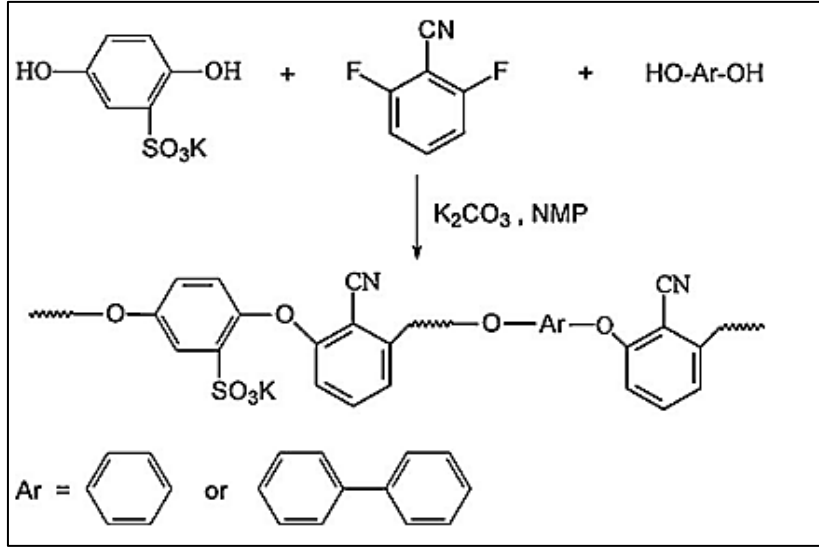
Nükleofilik aromatik polikondenzasyon, poli(arilen eter sülfonun) sentezlenmesi için en yaygın prosedürdür. Polimerin sülfonasyonu, diklorometan içinde klorosülfonik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nihai ürün, heksan ve su ile birkaç kez yıkanıp beyaz bir sülfonatlı polimer tozu elde etmek için 60°C 'de 15 saat vakum altında kurutulmuştur. Şekil 3.7 sentez prosedürünü göstermektedir. DMAc'ye sülfonatlı polimerler eklenmiş ve daha sonra temiz, düz bir cam plaka üzerine dökülerek 15 saat tutulmuştur. Renksiz membranlar daha sonra HNO_3 'e daldırılarak birkaç kez DI su ile yıkanıp son olarak 15 saat boyunca 60°C 'de vakum altına yerleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Florenil grubu içeren poli(arilen eter sülfon) sentezi ve polimerin klorosülfonik asit kullanılarak sülfonasyonu [48]

Sülfonatlı poli (aril eter eter nitril)

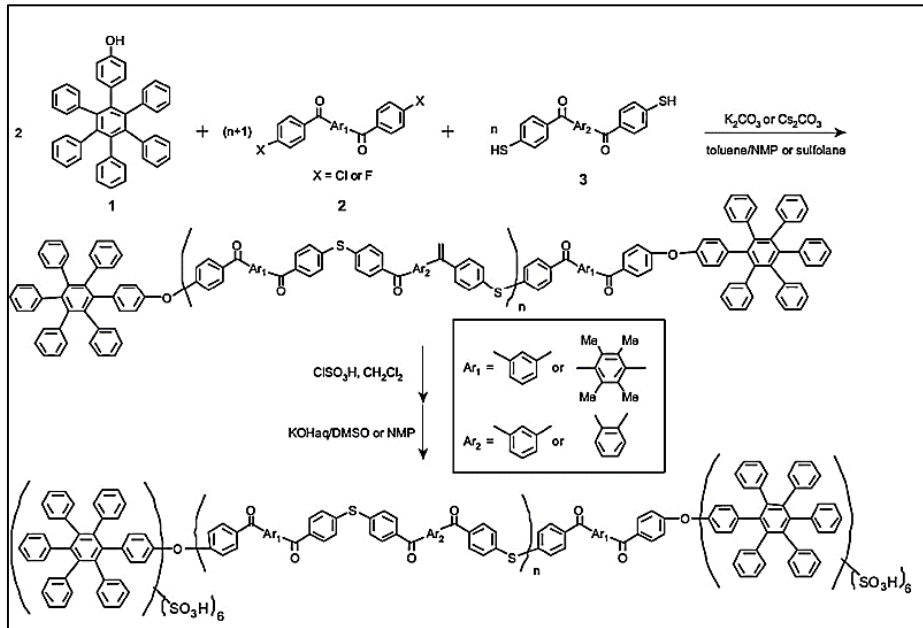
Aromatik poli(aril eter nitril), bisfenollerin ve dihalobenzonitrillerin dipolar solventlerde nükleofilik ikame polikondensasyon reaksiyonu yoluyla birkaç araştırmacı tarafından hazırlanmıştır. Bazı araştırmacılar membran elektrolit düzeneklerinin kalitesini iyileştirmek için nitril gruplarının poli (aril etersülfon) içine dahil edildiğini bildirmiştir. Polimerin sentetik yolu, Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Membran üretimi için, polimerin potasyum tuzu, DMAc içinde çözündürülüp süzülmüştür. Filtrelenen çözelti daha sonra bir nitrojen atmosferi altında bir gün boyunca 40 °C'de bir cam plaka üzerine dökülmüştür. Membranın asit formu, polimerin potasyum formunun 2N sülfürik asit ile işlenmesiyle elde edilmiştir. Membranın kalınlığı 40-70 μm bulunmuştur [48].



Şekil 3.8. SPAEEN (Sülfonatlı poli(aril eter eter nitril)) sentezi [48]

Sülfonatlı poli (sülfid keton)

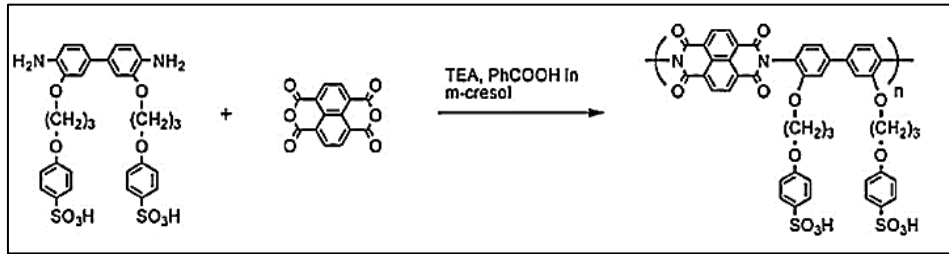
Hay ve ark, Şekil 3.9'da gösterilen PEM'ler için zincir uçlarında altı sülfonik asit grubu ile uç işlevli poli(sülfid keton)ların sentezini 1-(4-hidroksifenil)-2,3,4,5,6 fentafenilbenzen varlığında bildirmiştir. Sülfonasyon, sülfonil klorür ile gerçekleştirilip ardından bir KOH sulu çözeltisi ile hidroliz yapılmıştır. Daha sonra çözelti döküm yöntemi ile membran üretimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9. Zincir uçlarında 6 sülfonik asit grubu ile poli(sülfür keton)ların sentezi [48]

Sülfonatlı poliimid

Bis[3-(4-sülfenoksi)propoksi]benzidinin 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik dianhidrit (TCND) ile polimerizasyon reaksiyonu, elde edilen polimeri vermek üzere m-kresol çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon prosedürü Şekil 3.10'da gösterilmiştir. m-kresol polimer çözeltisi bir cam plaka üzerine dökülmüş ve 1 gün boyunca 60°C'de kurutulmuştur. Trietilamonyum tuzu şeklindeki membran, 12 saat boyunca 1N HNO₃ içeren etanol içinde ıslatılmıştır. Asit formdaki membran daha sonra etanol ile iyice yıkanarak düşük basınç altında 60°C'de kurutulmuştur.

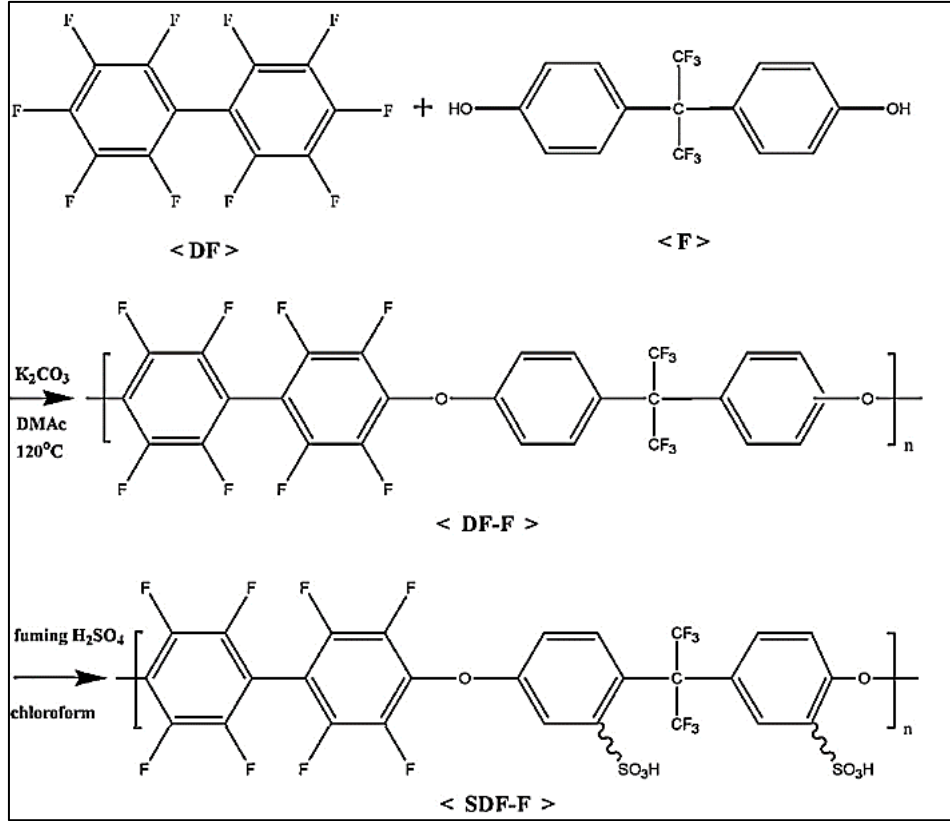


Şekil 3.10. Pandantif asidik gruba sahip sülfonatlı poliimidin sentezi [48]

3.2.2. Organik-inorganik kompozit membran

Florlu polimer/SiO₂ kompoziti

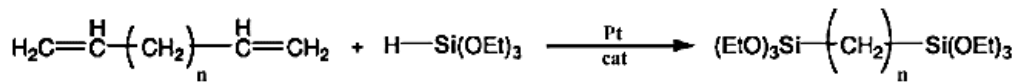
Kim ve ark. , dekaflorobifenil (DF) içeren organik polimerlerin sentezini bildirmiştir. 4,4 - (heksafloroizopropiliden) difenol (F), dimetilasetamid (DMAc) varlığında potasyum karbonat ilave edilerek bir nitrojen atmosferi altında 2–3 saat süreyle 120 °C'ye ısıtılmıştır. Karışımın oda sıcaklığına soğutulmuş ve daha sonra polimeri çöktürmek için asetik asit içeren damıtılmış su ile yıkanmıştır (Şekil 3.11). Daha sonra, polimerin sülfonasyonu, dumanlı sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sülfonatlanmış polimer (SDF-F) su içinde çöktürülerek ve pH 7 olana kadar yıkanmıştır. Eşzamanlı olarak tetraetoksisilan (TES), damıtılmış H₂O ve HCl kullanılarak bir silikon oksit çözeltisi hazırlanmıştır. 3 saat karıştırıldıktan sonra, silikon oksit çözeltisi SDF-F'ye ilave edilerek 100 °C'de 24 saat kurutulmuş ve son olarak organik-inorganik kompozit (SDF-F/SiO₂) membranları elde etmek için teflon plakalar kullanılarak döküm gerçekleştirilmiştir.



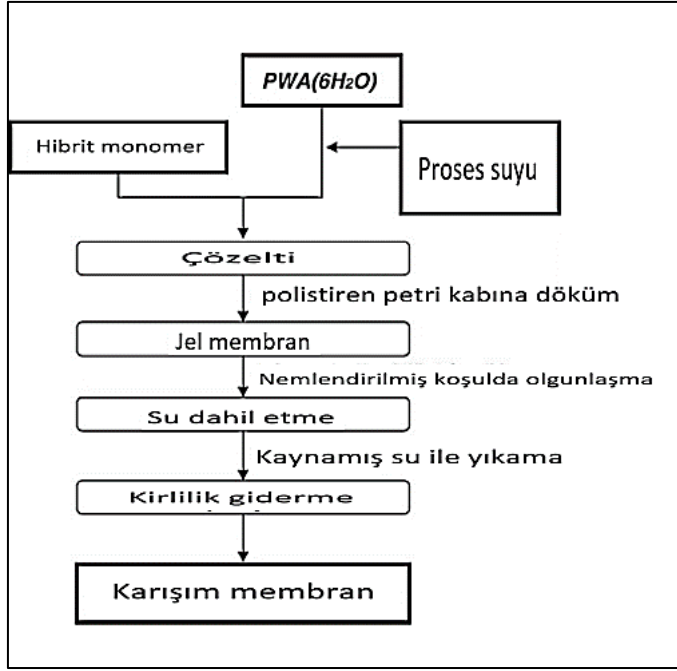
Şekil 3.11. Florlu polimerin sentezi ve dumanlı H₂SO₄[48]

Polialkoksilan/fosfotungstik asit kompoziti

Köprülü polisilseskioksanlar, aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi, dienlere hidrosilasyon ilavesiyle elde edilmiştir.



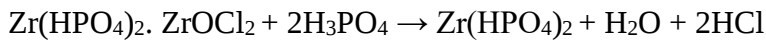
Köprülü silseskioksan polimerleri daha sonra hidrolize edilmiş ve PWA (fosfotungstik asit) (H₃PO₁₂O₄₀·29H₂O) ile katalitik bir reaksiyon yoluyla hibrit kompozitler oluşturmak üzere yoğunlaştırılmıştır. Kompozit membran, bir sol-jel tekniği kullanılarak üretilmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Kompozit membran üretimi için sol-jel sentetik yolu [48]

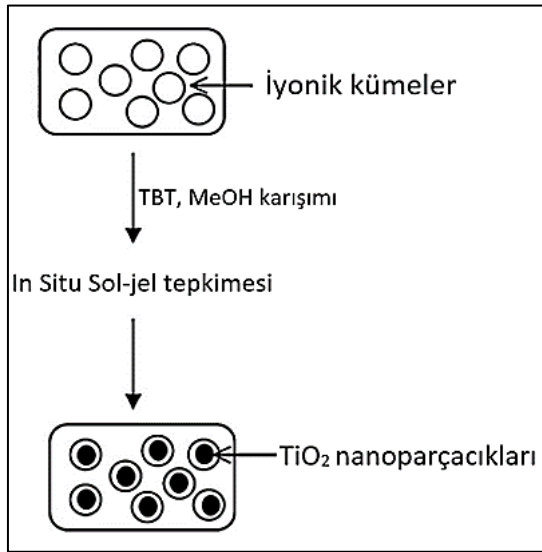
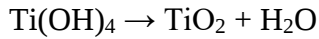
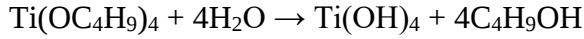
Nafyon/PTFE/Zirkonyum fosfat ($Zr(HPO_4)_2$) kompoziti

Nafion (NF)–ZrP kompozit membranların “doğrudan emdirme” işlemi kullanılarak hazırlanması birkaç araştırmacı tarafından bildirilmiştir. Kısaca, μm altı gözenekli PTFE (politetrafloroetilen) filmi, oda sıcaklığında 5 saat boyunca doğrudan Nafion/ $ZrOCl_2$ karışım çözeltisine emdirilmiş, ardından $130\text{ }^{\circ}C$ 'de 1 saat sertleştirilmiştir. Membran daha sonra kalıntı çözücüyü temizlemek için oda sıcaklığında damıtılmış suya daldırılarak kalıntı $ZrOCl_2$ membran yüzeyinde çöktürülmüştür. $ZrOCl_2$ 'yi $Zr(HPO_4)_2$ 'ye dönüştürmek için membrana 4 saat oda sıcaklığında fosforik asit solüsyonu ile muamele edilmiştir. Membran yüzeyinde kalan fosforik asidi temizlemek için membran oda sıcaklığında damıtılmış su ile birkaç kez yıkanmıştır. Ardından membran, 24 saat oda sıcaklığında distile suda ve daha sonra 6 saat daha oda sıcaklığında sülfürik asitte şişirilmiştir. Membran daha sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. NF–ZrP kompozit membranın kalınlıkları 20 ila 22 μm arasında değişmektedir.



Nafyon/TiO₂ kompoziti

Nafyon/TiO₂ kompoziti, birkaç araştırmacı tarafından tarif edildiği gibi, genellikle bir sol-jel prosesi ile hazırlanmıştır. Bu tepkimede, Nafion yapısındaki sülfonik asit kümeleri bir katalizör görevi gördüğü için asit ilavesine gerek yoktur. İlk olarak, ticari Nafion membranı bir metanol solüsyonunda 60°C'de 20 dakika süreyle şişirilmiştir. Şişmiş zar daha sonra zarda hidrolizi gerçekleştirmek için TBT (tetrabutil titanat) (Ti(OC₄H₉)₄) ve metanol karıştırılarak hazırlanmış bir öncü çözeltiye daldırılmıştır. Son olarak, membran içinde yoğun bir titanyum oksit ağı oluşturmak için membran, 12 saat boyunca vakum altında 60°C'de kurutulmuştur. Şekil 3.13, bir Nafyon/TiO₂ kompozitinin oluşumunun şematik bir diyagramını vermektedir.



Şekil 3.13. Nafyon/TiO₂ nanokompozit oluşumunun şematik gösterimi [48]

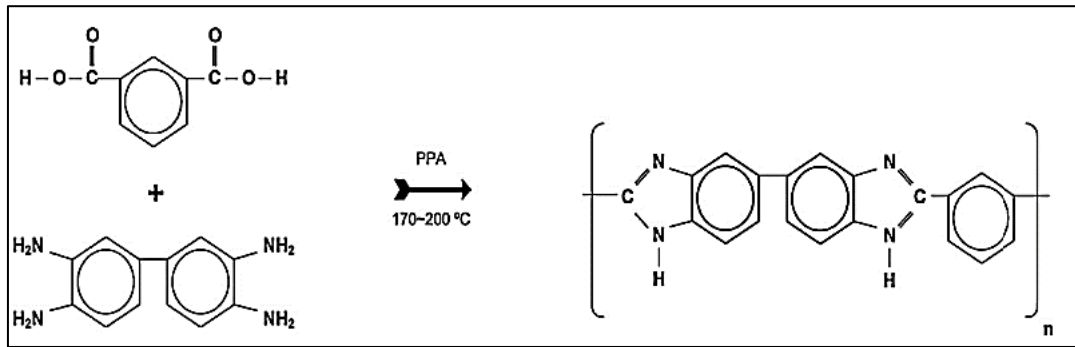
PVA/SiO₂/Silikotungstik asit (SiW) kompoziti

Organik (PVA)-inorganik (SiO₂) kompoziti, bir sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Tetraetil ortosilikat (TEOS) ve silikotungstik asit (SiW), su içindeki bir polivinil alkol (PVA) çözeltisine ilave edilmiş ve 6 saat 353K'da geri akıtılmıştır. SiW, hidroliz için bir asit katalizörü görevi görmüş ve tetraetil ortosilikatın SiO₂'ye yoğunlaşmasını desteklemiştir.

Silika matrisi ve polivinil alkol arasında çapraz bağlanma, polioksometalat (POM) varlığında meydana gelmiştir. Oluşan şeffaf jel, 60-100 µm kalınlığında bir membran elde etmek için döküm yöntemiyle dökülmüştür [48].

Cs_{2.5}H_{0.5}PMo₁₂O₄₀/polibenzimidazol (PBI)/H₃PO₄ bileşimi

PBI (poli[2,2 -m-(fenilen)- 5,5 bibenzimidazol]) , polifosforik asit (PPA) içindeki 3,3'-diaminobenzidin ve izoftalik asitten Şekil 3.14'te gösterildiği gibi 170 ile 200 °C arasında değişen sıcaklıklarda poli-yoğunlaştırma ile hazırlanmıştır. Cs_{2.5}H_{0.5}PMo₁₂O₄₀ (CsPOM), H₃PMo₁₂O₄₀ ve Cs₂CO₃'ten hazırlanmıştır. Bu prosedürde, su bazlı bir H₃PMo₁₂O₄₀ çözeltisine su içinde bir Cs₂CO₃ çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen çökelti, 55 °C'de buharlaştırılarak geri kazanılmış ve saf CsPOM'u elde etmek için deiyonize su ile yıkanmıştır. Kompozit membran hazırlanırken ilk olarak, CsPOM inorganik tozu, NMP içinde bir PBI çözeltisi içinde dağıtılmıştır. CsPOM/PBI kompozit membranı, NMP çözücünün 120 °C'de 2 saat süreyle buharlaştırılmasıyla sentezlenmiştir. Son olarak, kompozit membran, 120 °C'de 10 saat boyunca sulu H₃PO₄ çözeltisi kullanılarak katkılanmıştır. Membran yüzeyinden kalan H₃PO₄, kullanımdan önce çıkarılmıştır.

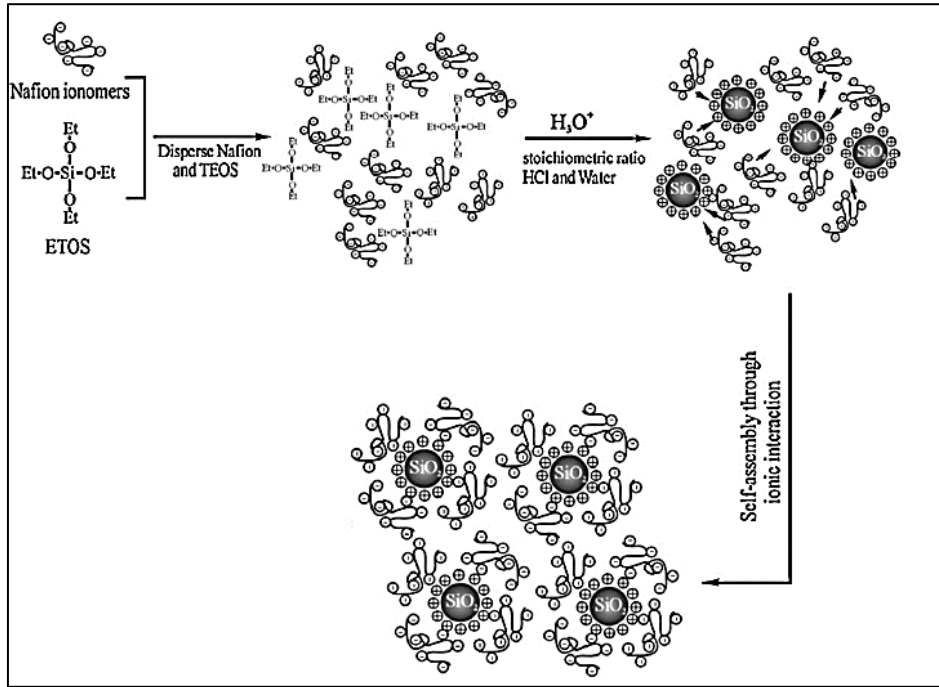


Şekil 3.14. Polikondenzasyon reaksiyonu yoluyla PBI reçinesinin hazırlanması [48]

Nafion/SiO₂ kompoziti

Nafion/silika kompozit membranlar genellikle iki şekilde hazırlanır: (1) silika ve Nafion iyonomer karışımının yeniden dökümü; (2) membranların tetraetoksilana (TES) gibi bir inorganik çözeltisi ile emprenye edilmesi, ardından in situ sol jel reaksiyonu. Bu belirtilen yöntemler kullanılarak hazırlanan kompozitler, metanol geçişini azaltır ve su tutma özelliklerini iyileştirir, ancak düşük dayanıklılık yapar. Tang ve ark. kendiliğinden oluşan

bir Nafion/silika kompozitinin sentezlenmesi için yeni bir yol bildirmişlerdir. Nafion iyonomerleri bir N-metil-2-pirolidon (NMP) çözeltisi içinde çözülmüştür. Tartılan miktarda tetraetoksisilan (TES), bir homojenleştirici kullanılarak Nafion/NMP karışımı içinde çözündürülüp, ardından kuvvetlice karıştırarak seyreltik HCl ilave edilmiştir. Kendi kendine birleşen Nafion-SiO₂ nanoparçacıkları, 8 saat karıştırıldıktan sonra elde edilmiştir (Şekil 3.15). Nafion/SiO₂ nanokompozit membranlar yeniden dökülerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.15. Kendi kendine montaj yöntemiyle Nafion-SiO₂ kompozitinin oluşumu [48]

Sülfonatlı poli (eter sülfon) (SPES)/bor fosfat (BPO₄) kompoziti

Dai ve ark., sülfonatlayıcı ajan olarak klorosülfonik asit kullanarak poli(etersülfon) sülfonasyonunu bildirmişlerdir. Organik-inorganik kompozit membranı sol-jel teknolojisini kullanarak hazırlamışlardır. Tripropilborat (C₃H₇O)₃B ve fosforik asidin eşit molar oranları, BPO₄'ü sentezlemek için öncüler olarak kullanılmıştır. Her bir öncünün istenen miktarı bir SPES/N,N-dimetilasetamid (DMAc) çözeltisine ilave edilerek, bir manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılmış ve ultrasonikasyon ile gazı alınmıştır. Safsızlıkları gidermek için, döküm çözeltileri membran hazırlamadan önce 0.2 mm gözenek boyutlu bir teflon filtreden süzölmüştür. Hazırlanan karışım cam bir kaba yavaş yavaş dökölmüştür. Membranın kalınlığı yaklaşık 60 µm bulunmuştur. Membranın hava ile kurutulması 80 °C'de 4 saat,

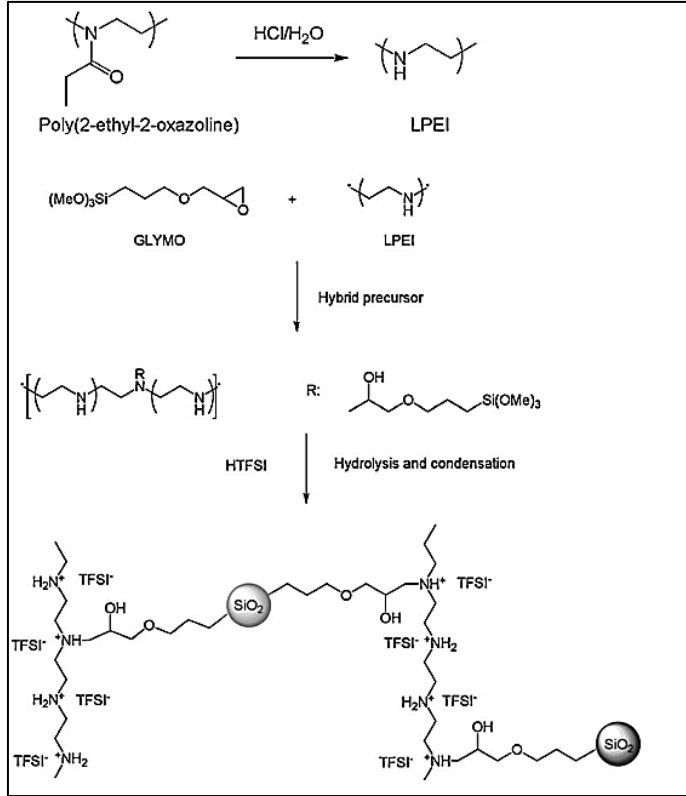
ardından 120 °C'de 12 saat boyuncadır. Daha sonra 120 °C'de vakum altında 24 saat süreyle kurutulmuştur.

Polioksadiazol/silika kompoziti

Sülfonatlı polioksadiazol'ün sentez prosedürü birkaç araştırmacı tarafından gösterilmiştir. Başlangıçta polifosforik asit (PPA), kuru bir argon atmosferi altında 100 °C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra HS (hidrazin sülfat), PPA'ya dahil edilmiş ve reaksiyon sıcaklığı 160 °C'ye yükselmiştir. İstenen reaksiyon sıcaklığına (160 °C) ulaştıktan sonra, bir PPA ve HS çözeltisine dikarboksilik asit 4,4-difenileter (DPE) ilave edilmiştir. 5 saat sonra tepkime ortamı, polimeri çöktürmek için ılık su içine dökülmüştür. Nanokompozit membranlar, DMSO'daki polimer çözeltisine inorganik dolgu maddesi eklenerek hazırlanmıştır. Çözelti 6 saat karıştırılmış ve bir cam plaka üzerine dökülmüştür, ardından DMSO (dimetil sülfoksit) 24 saat 60°C'de vakumlu bir fırında buharlaştırılmıştır. Çözücünün daha fazla uzaklaştırılması için, membranlar 48 saat boyunca 60°C'de bir su banyosuna daldırılmış ve daha sonra 24 saat boyunca 60°C'de bir vakumlu fırında kurutulmuştur. Membranların kalınlığı yaklaşık 50-70 µm bulunmuştur. Elde edilen membranlar, döküm membranların 24 saat oda sıcaklığında H₃PO₄'e daldırılması ve ardından kalıntı fosforik asidin toplam süzülmesini sağlamak için 48 saat suya daldırılmasıyla asit formuna dönüştürülmüştür [48].

Lineer PEI/SiO₂ kompozitleri

Yang ve ark., lineer polietilenimin hazırlamışlardır. Buna göre, tartılmış miktarda lineer poli(2-etil 2-oksazolin) ve 7 M HCl çözeltisi 5 gün boyunca ısıtılmıştır. Ürün oda sıcaklığına soğutulup bir NaOH çözeltisi içinde çöktürülmüştür. Katı, süzülerek toplanıp nötr olana kadar deiyonize su ile iyice yıkanmıştır. Etanol içindeki bir LPEI (lineer polietilenimin) çözeltisi, GLYMO (3-glisidiloksipropil-trimetoksisilan) ile işlenmiş ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Ağırlıklı miktarda triflorometansülfonimid katkı olarak damla damla ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 30 dakika daha karıştırılmıştır. Nihai çözelti, bir PTFE (politetrafloroetilen) yüzeyine dökülüp, 1 gün boyunca oda sıcaklığında havayla kurutulmuş ve esnek membranlar (kalınlık 150 µm) üretmek için gece boyunca 80°C'ye ısıtılmıştır. Şekil 3.16, polimerin sentezini ve membran üretim tekniğini göstermektedir.



Şekil 3.16. HTFSI katkılı LPEI/SiO₂ kompozit membranın hazırlanması [48]

3.2.3. Polimer karışım membranı

Nafyon/poli(1-vinil-1,2,4-triazol) karışımı

PVTri (poli(1-vinil-1,2,4-triazol)), başlatıcı olarak AIBN (azobisisobütironitril) kullanılarak toluen içinde 1-vinil-1,2,4 triazolün serbest radikal polimerizasyonu ile üretilmiştir. Tepkime karışımı nitrojen ile temizlenip polimerizasyon tepkimesi 2 saat 85 °C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen beyaz toz polimer süzülüş ve vakumda kurutulmuştur. Nihai polimer, DMF (dimetilformamid) içinde çözündürülmüş ve ticari bir Nafion çözeltisi ile karıştırılmıştır. Çözeltiler daha sonra cilalı teflon plakalara dökülmüştür. Çözücünün buharlaşması 40 °C'de gerçekleştirilmiş, ardından 80 °C'de vakum altında en az 24 saat kurutulmuştur. 150-300 µm kalınlığında şeffaf filmler elde edilmiştir.

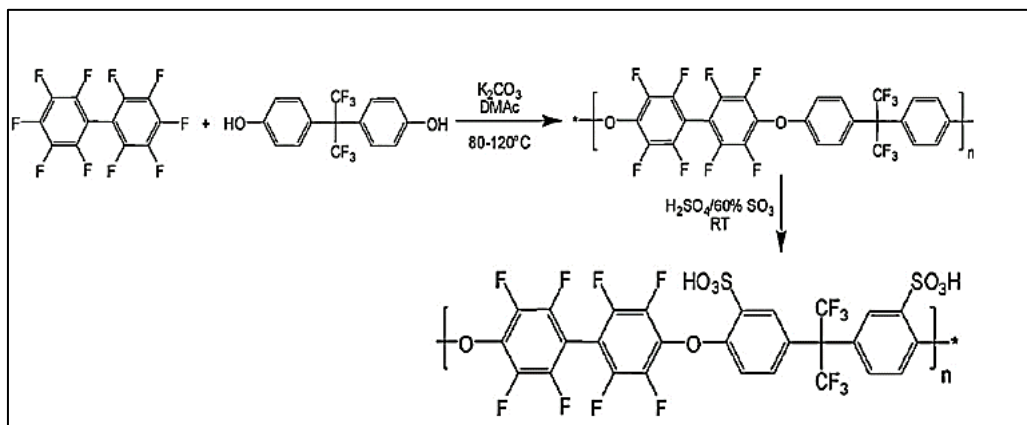
Sülfonatlı PBIBI/poli (viniliden florür) karışımı

Wang ve ark. SPBIBI (sülfonatlı poli(bis(benzimidazobenzisokuinolinonlar))) sentezini bildirdi. Karışımlar, SPBIBI ve poli(viniliden florür) DMSO içinde 12 saat eritilerek

hazırlanmıştır. Homojen karışım çözeltileri, 0.5 µm'lik bir PTFE (politetrafloroetilen) membranından süzölmüş ve harmanlanmış filmleri dökmek için 80°C'de bir cam petri kabına dökölmüştür. Şeffaf homojen ince filmler (30-50 µm) suda iyice kaynatılmış ve çözücüyü çıkarmak için 100 °C'de bir vakumlu fırında 48 saat kurutulmuştur. Proton değişimli membranlar deiyonize su ile iyice yıkanmış ve 100 °C'de 10 saat vakumda kurutulmuştur.

Poli(benzimidazol)/polieter karışımı

Li ve ark. poli(benzimidazol) sentezini bildirmişlerdir. Sülfonatlı kısmen florlu polieterin üretim tekniğı birkaç araştırmacı tarafından Şekil 3.17.'de gösterilmiştir. İlk olarak, her iki polimer de bir DMAc çözeltilisine yerleştirilmiştir. Karışım çözeltisi, oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen membranlar daha sonra petri kapları kullanılarak karışım çözeltisinden dökölmüştür. Çözücünün çoğunluğu, 60°C ile 120°C arasında değişen sıcaklıklarda havalandırılmalı bir fırında buharlaştırılmıştır. Membranlar daha sonra soyulmuş, suda kaynatılmış ve son olarak 200 °C'de 2 saat kurutulmuştur. Karışım membranları, asit buharlaşmasından kaynaklanan konsantrasyon değişikliklerini önlemek için kapalı bir kap içinde fosforik asit ile katkılanmıştır. Asit katkılanmadan sonra, harmanlanmış membranlar asit çözeltisinden çıkarılıp 110 °C'de 120 saat boyunca vakum altında kurutulmuştur.



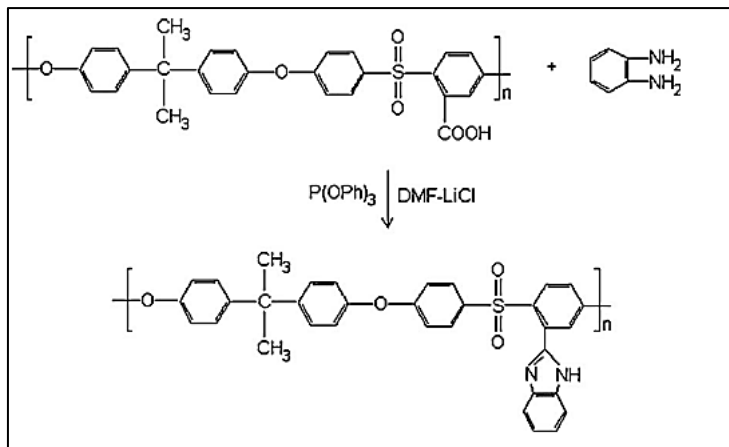
Şekil 3.17. Kısmen florlu polieter sentezi [48]

PPO/poli(stiren-b-vinilbenzilfosfonik asit) karışımı

Poli(stiren-b-vinilbenzilfosfonik asit) (PSb-PVBPA), kararlı serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. PPO ve PS-b PVBPA kopolimeri, NMP'de çözünmüş, ardından 80 °C'de kuvvetlice karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, 0.45 µm'lik bir zardan hızla süzölmüş ve önceden ısıtılmış (95 °C) bir cam plaka üzerine dökölmüştür. NMP daha sonra 95 °C'de 6 saat buharlaştırılmıştır. Nihai film, 24 saat boyunca 95 °C'de vakum altında tekrar kurutulmuştur. Filmi membrana dönüştürmek için film, 50 °C'de 12 saat HCl çözeltisi ile ve daha sonra 12 saat kaynar deiyonize suda işlem görmüş ve son olarak deiyonize su ile yıkanmıştır.

Sülfonatlı poli(eter eter keton)/polisülfon karışımı

Fu ve ark., karboksilatlı polisülfondan (CPSf) başlayarak bir benzimidazol yan grubu (PSf-BIm) taşıyan polisülfonun hazırlanışını bildirmişlerdir. CPSf ve 1,2-diaminobenzen DMF içinde çözölüp ardından lityum klorür ve TPP (trifenilfosfit) ilave edilmiştir (Şekil 3.18). Çözelti, 100 °C'de 3 saat ve ardından 150 °C'de 10 saat nitrojen atmosferi altında karıştırılıp daha sonra polimeri çöktirmek için metanol içine dökölmüştür. Çöktelti süzölerek toplanmış ve gece boyunca 110°C'de bir vakumlu fırında kurutulmuştur. Yang ve ark., poli(eter eter keton) (SPEEK) sentezini bildirmişlerdir. SPEEK/PSf-BIm(sülfonatlı polietereterketon /polisülfon içeren benzimidazol yan grubu) karışım membranı, çözücü olarak dimetilasetamid (DMAc) kullanılarak çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır.



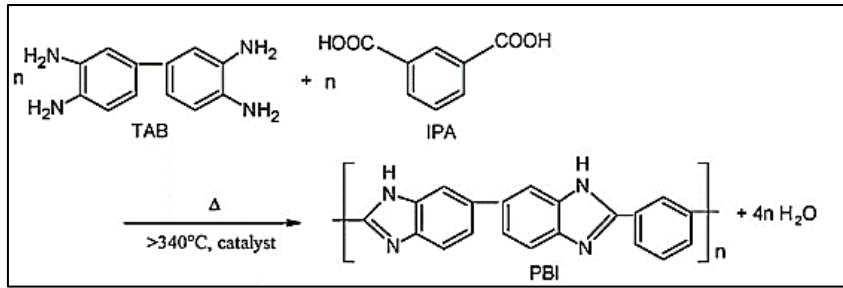
Şekil 3.18. Benzimidazol yan grubu taşıyan polisülfonun sentetik şeması [48]

3.2.4. Polibenzimidazol (PBI) bazlı asit-baz membranı

PBI sentezi

PBI'nin heterojen sentezi

Cho ve ark. monomer olarak tetraaminobifenil (TAB) ve izoftalik asit (IPA) kullanarak yüksek moleküler PBI (Şekil 3.19) sentezlemek için tek aşamalı bir yöntem önermişlerdir.



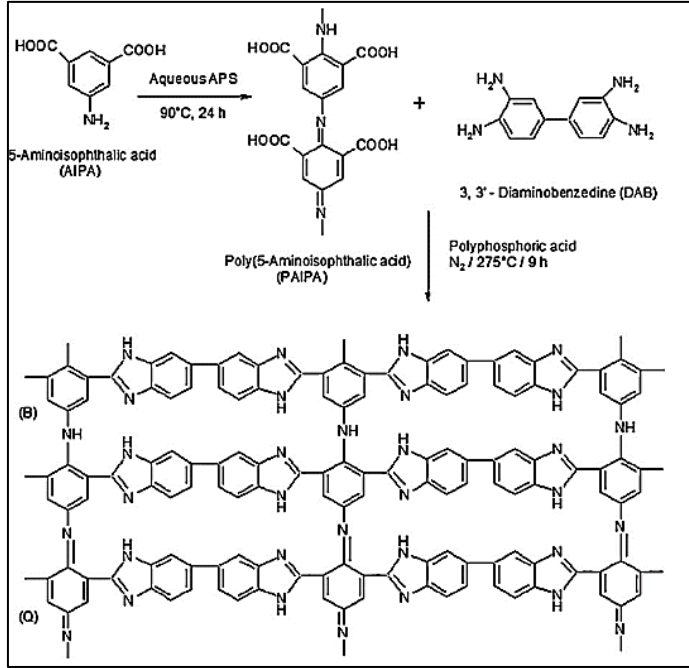
Şekil 3.19. PBI sentezi için tek aşamalı süreç

PBI'nin homojen sentezi

Iwakura ve ark., polifosforik asit (PPA) gibi çözücü kullanılarak homojen çözeltilerde PBI sentezlenebileceğini bildirmişlerdir. Fosfor pentoksit (P_2O_5) ve düşük viskoziteli bir sıvı olan metansülfonik asit (MSA) karışımı gibi diğer çözücüler de homojen PBI sentezi için bir çözücü olarak kullanılmıştır.

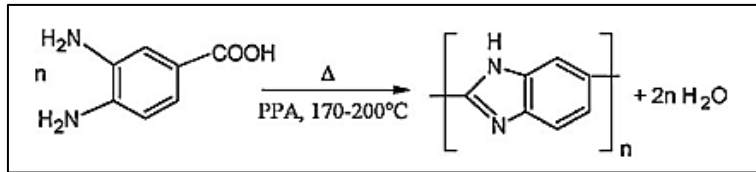
PBI'nın modifikasyonu

Piridin bazlı PBI (Py-PBI), birkaç grup tarafından bildirildiği gibi piridin dikarboksilik asitlerden sentezlenmiştir. Bhadra ve ark., trimesik asit (TMA) ve 3,3 diaminobenzidinin (DAB) yoğunlaşma polimerizasyonu yoluyla petek yapılı hiperdallı PBIB'yi sentezlemişlerdir. Xu ve ark., amin sonlu hiperdallı PBI sentezlemiştir. Bhadra ve ark., ayrıca poli benzimidazolekoanilin elde etmek için 3,3 diaminobenzidin (DAB) ile kondenzasyon polimerizasyonuna tabi tutulan 5-aminoizoftalik asidin (AIPA) oksidatif polimerizasyonu ile Poli (5-aminoizoftalik asit) (PAIPA) sentezlemiştir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. Poli (benzimidazol-ko-anilin) sentezi [48]

Poli(2,5-polibenzimidazol) (AB-PBI), PBI ile karşılaştırıldığında karmaşık olmayan bir yapıya sahiptir. ABPBI'nin polimerizasyon prosedürü, tek bir monomer (3,4-diaminobenzoik asit) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.21, üretimi için sentetik yolu göstermektedir.



Şekil 3.21. AB-PBI sentezi [48]

Membranın dökümü

İki tip doğrudan döküm membran vardır. Doğrudan polifosforik asitten dökülebilen membranlara PPA döküm membranlar, fosforik asit ve trifloroasetik asitlerin karışımından dökülebilenlere TFA döküm membranlar denir. Organik bir çözeltiden dökülen zarlar, fosforik asit ile daha fazla katkı gerektirir. Tipik olarak kullanılan organik çözücü, N,N-dimetilasetamiddir (DMAc) ve elde edilen membranlar, DMAc döküm membranları olarak anılır [48].

Membran modifikasyonu

PBI'nin iletkenliği genellikle artan asit katkı seviyesi ile artar, ancak mekanik mukavemette bir azalma olur. Optimum katkı seviyesi bu nedenle bu iki etki arasında bir uzlaşmadır. Proton iletkenliğini mekanik kuvvetten ödün vermeden geliştirmek için farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler, polimerik membranların iyonik ve kovalent çapraz bağlanmasını içerir [48].

İyonik çapraz bağlama: Esnek iyonomer ağları, polimerik asitlerin ve polimerik bazların iyonik çapraz bağlanmasıyla asit-baz polimerlerinden hazırlanabilir. Sülfonlanmış polisülfon (SPSF), sülfonlanmış polietetereterketon (SPEEK), sülfonlanmış poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) (SPPO)ve sülfonlanmış poli(arilen tiyoeter)ler tipik olarak iyonik çapraz bağlama yoluyla bazik PBI'yi modifiye etmek için kullanılan asidik polimerlerdir. Temel olarak iyonik çapraz bağlı zar, zayıf termal stabilite gösterir ve yüksek sıcaklıklarda kolayca yırtılır, bu da kabul edilemez şişme ve mekanik kararsızlığa neden olur.

Kovalent çapraz bağlama: Kovalent olarak çapraz bağlı polibenzimidazol, çapraz bağlı olmayan analoglardan daha dayanıklıdır ve yüksek basınçlarda uzun süreli kullanım sırasında gelişmiş sıkıştırma direnci sergiler. Yakıt hücresi uygulamaları için, PBI membranları için bir çapraz bağlayıcı olarak dibromo-p-ksilen (DBpX) kullanılır. 250 °C'nin üzerinde çapraz bağlı membranlar sadece daha yüksek proton iletkenliği göstermekle kalmaz, aynı zamanda iyileştirilmiş mekanik mukavemet de gösterir [48].

3.3. Membranlar üzerine yapılan literatür araştırmaları

Krishnan ve ark., ticari olarak mevcut monomerlerden hem sülfonatlı polibenzimidazol homopolimeri (MS-p-PBI 100) hem de sülfonatlı poli(aril eter benzimidazol) kopolimerleri (MS p-PBI 50, 60, 70, 80, 90) sentezlemişlerdir. Bu sülfonatlı polibenzimidazol, iyi proton iletkenliğine, termal kararlılığa ve kaynar suda çözünmezliğe sahip olmasına rağmen, yakıt hücresi ortamında iyi bir PEM malzemesi olduklarını kanıtlamadılar. Yüksek derecede sülfonatlı, suda çözünür poli(eter sülfon) PES 70, MS-p-PBI 100 eklenerek sağlam bir membrana dönüştürmüşlerdir. Karışım zarlarının daha düşük proton iletkenliği, şişme davranışı ve su alımı, iyonik çapraz bağlanmanın varlığını kanıtladı. 230 mA cm⁻²'lik akım yoğunluk değeri, 70 °C'de 1 M metanol beslemesi için 0,4 V elde edilmiştir. Hem PEMFC

hem de DAFC yakıt hücresi test sonuçları, bu karışım zarının yakıt hücresi uygulamaları için alternatif bir PEM malzemesi olduğunu kanıtlamışlardır[49].

Martos ve ark., farklı molar oranlara sahip PEEK-WC-PES kopolimerleri hazırlamış ve klorosülfonik asit ile başarılı bir şekilde sülfolamıştır. Sülfonasyon derecesi, element analizinden ve iyon değişim kapasitesinden (IEC) belirlemişlerdir. Proton iletkenliği empedans spektroskopisi (EIS) ile değerlendirilmiştir. H NMR, IEC ve elemental analiz çalışmaları, sülfonasyon reaksiyonunun gerçekten gerçekleştiğini doğrulamıştır. Proton taşıma mekanizması tüm sülfonatlı kopolimerler için aynı kalsa da tüm kopolimerlerin benzer yapılara ve hidrofilik alanların organizasyonlarına sahip olduğunu göstermiştir. Düşük aktivasyon enerjisi değerleri, proton taşıma mekanizmasının ağırlıklı olarak araç olduğunu göstermiştir. Her ne kadar çekme mukavemeti nasyona göre daha iyi olsa da kopma uzama değerleri oldukça düşüktür. MEA'lardaki membranların yerinde düzlem içi proton iletkenliği, ticari nasyon membranlardan daha düşüktü ve tek yakıt hücresinde daha iyi performans gösteren olan PEEK-SWC-PES 70:30 membran, maksimum güç ve akım yoğunlukları sırasıyla 93.6 mW cm^{-2} ve 340 mA cm^{-2} bulunmuştur[50].

Chen ve ark., proton değişim membranı olarak sülfonatlı poli(arilen eter sülfon) ve grafen oksitten (SPAES-GO-x) oluşan bir dizi bileşik membran kullanmıştır. SPAES-GO-x membranlarının özelliklerini, proton iletkenliği, su alımı, şişme oranı, oksit ve termal kararlılık dahil olmak üzere değerlendirilmişlerdir. GO'nun SPAES matrisine dahil edilmesi, kompozit membranların şişmesini kısıtlayıp proton iletkenliklerini arttırmıştır. SPAES-GO-3% membran $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve %100 bağıl nemde 0.183 S cm^{-1} iletkenlik değeri göstermiştir[51].

Thompson ve ark., PEMFC uygulamaları için poli (arilen eter sülfon) (PAES) kopolimerlerinde katkı maddesi olarak 2,4,6 trifosfonik asit-1,3,5-triazinin (TPAT) sentezini ve karakterizasyonunu araştırmışlardır. Asitleştirilmiş disülfonatlı bifenol bazlı PAES kopolimerlerine çeşitli ağırlıkça %'lik miktarlarda TPAT ilave edildi. %1 TPAT membranı, %90 RH (bağıl nem) ve hidratlı durum (%100 RH) altında en yüksek iletkenliği gösterken; ağırlıkça %3 ve %5 membranlar en düşük proton iletkenliğini göstermişlerdir[52].

Bai ve ark., grafitik karbon nitrür (CN) nano-tabakaları, kolay bir karıştırma yöntemiyle kompozit membran hazırlamak için poli(eter sülfonlar)-poli(vinil pirolidon) polimer

matrisine başarılı bir şekilde yerleştirmişlerdir. Sentezlenen CN nano-tabakaları, taramalı elektron mikroskobu (SEM), iletim elektron mikroskobu (TEM), Raman spektrumu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize etmişlerdir. Kompozit membranın proton iletkenliği, artan PA (fosforik asit) doping seviyesi ve daha hızlı proton ayrışması nedeniyle 160 °C'de CN nano tabakalar dahil edildikten sonra %36'ya (0.104 S cm^{-1}) kadar iyileşmiştir. Optimize edilmiş kompozit membrana dayalı tek hücre, 200 saatlik test için 160 °C sıcaklıkta 512 mW cm^{-2} lik bir tepe güç yoğunluğu göstermiştir [53].

Bi ve ark., cSPAES (çapraz bağlı sülfonatlı poli(arilen eter sülfon))ve SPI (sülfonatlı poliimid) polimer çiftinden bir dizi cSPAES/SPI karışım membranı hazırlamışlardır. Karışım membranlarının su ve metanol solüsyonlarındaki stabilitesinin SPI'nin eklenmesiyle önemli ölçüde iyileştirildiğini bulmuşlardır. Karışım membranlarının tümü, 60 °C'de suda Nafion 112'ninkinden daha yüksek proton iletkenliği sergilemiştir. Karışım membranları, yakıt hücresi uygulamaları için umut verici bir potansiyele işaret eden iyi termal ve mekanik özellikler, yüksek proton iletkenlikleri göstermiştir[54].

Şahin, harmanlama ve döküm yöntemiyle sülfonatlı poli eter eter keton (SPEEK)/ poli (vinil alkol) (PVA) ve tetraetil ortosilikattan (TEOS) oluşan yeni bir üçlü kompozit membran hazırlamıştır. Yapılan karakterizasyon test sonuçlarına göre, membran yapısına PVA ilavesi mekanik mukavemeti arttırmış ve ayrıca PVA'da değiştirilebilir grupların varlığı nedeniyle TEOS membran yapısına kolayca dahil etmiştir. Harman membranlarına TEOS ilavesi yüksek sıcaklıklarda su kaybını önlemiş ve TEOS ilavesi dolaylı olarak membranların proton iletkenliğini arttırmıştır. 600 mA/cm^2 ile en yüksek performans SP90/PV10/TE kodlu membran ile 0,6 V hücre potansiyelinde olduğunu bulmuştur[55].

Mossayebi ve ark., sülfonatlı poli (eter eter keton) (SPEEK) membranların fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmek amacıyla inorganik katkı maddesi olarak sülfatlanmış zirkonya (SZ) nanoparçacıkları kullanmıştır. Proton iletkenliğini 100°C ve %100 bağıl nemde 3.88 mS cm^{-1} bulunmuştur. Sülfatlanmış zirkonya nanoparçacıklarının eklenmesi, hem oksidatif stabiliteyi hem de proton iletkenliğini iyileştirmiş ve SPEEK zarının içsel mekanik, termal ve kimyasal özelliklerini azaltmadan su absorpsiyonunu ve dolayısıyla proton iletkenlik özelliklerini arttırdığını bulmuşlardır[56].

Gil-Castell ve ark., fonksiyonelleştirilmiş kitosan/poli(vinil alkol) bazlı (CS/PVA) membranlarını, çapraz bağlama ve sülfonatlayıcı ajan olarak sülfosüksinik asit (SSA) ve esnekliklerini ve yönetilebilirliğini arttırmak için gliserol (GL) ile kombinasyonları sentezlemişlerdir. Çapraz bağlı polielektrolitleri, 746 mW cm^{-2} 'lik bir maksimum değer ve güç yoğunluğu ile en iyi davranışı göstermiştir. Polimerik CS/PVA/SSA bazlı membranların proton iletkenliğini ve gücünü artırmaya yönelik araştırma, özellikleri, makul maliyetleri, tehlikeli olmayan davranışları ve çevre dostu nitelikleri göz önüne alındığında, yakıt hücreleri için mevcut membranlara bir alternatif oluşturmuştur [57].

Kim ve ark., sülfonatlı poli eter sülfonda (SPES) farklı konsantrasyonlarda fosfotungstik asit (PWA) içeren organik/inorganik hibrit membranlar sentezlemişlerdir. Sülfonatlı polieter sülfonda PWA konsantrasyonu ağırlıkça %30'a yükseltildiğinde, membranın iyonik iletkenliğini oda sıcaklığında 19 mS/cm bulmuşlardır. Ağırlıkça %30 PWA içeren SPES/PWA kompozit membran %100 bağıl nem (RH) altında 90°C 'de 116 mS/cm maksimum iyonik iletkenlik göstermiştir. Kompozit membran, PEMFC'lerdeki potansiyel uygulamalarını doğrulayan 305 mW/cm^2 'lik maksimum PEMFC güç yoğunluğu göstermiştir. Bu sonuçlar nafyon membranına güçlü alternatifler olarak potansiyel uygulamayı doğrulamıştır[58].

Yağızatl ve ark., poli(viniliden florür) (PVDF) - fosfonatlı polivinil alkol (PPVA) karışım membranları (kütlece 90/10) çözelti döküm yöntemiyle hazırlamıştır. Daha sonra sentezlenen membranların performansını artırmak için değişen kütle oranlarında (%2, 5, 8, 10 ve %15) nano-TiO₂ eklemişlerdir. %8 nano-TiO₂ içeren PVDF/PPVA membran, $382,7 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu ve $225,4 \text{ mW cm}^{-2}$ güç yoğunluğu ile en yüksek performansı göstermiştir. Sentezlenen membranların Nafion 117'ye yakın performansı, bu membranların PEMFC için umut verici membranlar olduğunu göstermektedir[31].

Munavalli ve ark., titanyum glisin-N,N-dimetilfosfonat kullanılarak çapraz bağlı sülfonatlı poli(vinil alkol) membran hazırlamışlardır. Sülfonatlı b-siklodekstrin'in farklı kütle yüzdelinde eklenmesiyle modifiye etmişlerdir. Membranların iyon değiştirme kapasitesinin 1.40 ila 2.55 meq/g aralığında olduğu bulunmuştur. Kütle olarak %16 ve %20 sülfonatlı b-siklodekstrin içeren zarlar, 80°C 'de sırasıyla 0.121 ve 0.143 S/cm 'lik proton iletkenliği göstermiştir. Yakıt hücresi performans çalışması ayrıca kütle olarak %16 ve %20 sülfonatlı b-siklodekstrin içeren zarların sırasıyla 0.34 ve 0.38 W/cm^2 güç yoğunluğu

göstermiştir. Bu değerler, mevcut ticari Nafion® 117 membrandan (9 mW/cm^2) çok daha üstündür. Bu nedenle, bu iki membran yakıt pili uygulamaları için potansiyel adaylar olarak kabul edilir[22].

Dai ve ark., organik-inorganik kompozit membranları farklı hidrofilikliğe sahip karbon noktalarının (CD'ler) düşük maliyetli harmanlanmış polivinilpirolidon (PVP) ve polietersülfon (PES) polimerlerine birleştirilmesiyle hazırlamışlardır. Ağırlıkça yaklaşık %10'a kadar farklı hidrofilik CD'lerle katkı sağlayan bir dizi homojen kompozit membran elde etmişlerdir. 0.086 S cm^{-1} 'lik en yüksek iletkenliğe, hem hidrofilik hem de hidrofobik CD'lerle katkılı bir kompozit membran elde etmişlerdir. Yapılan karakterizasyon deneyleri sonucu katkılı CD'ler ne kadar fazlaysa iletkenliğin o kadar yüksek olduğunu bulmuşlardır[59].

Zhang ve ark., fosfotungstik asit (PWA) katkılı polietersülfon polivinilpirolidon (PES-PVP) matrisine dayalı yeni bir kompozit membran geliştirmişlerdir. PWA'nın PES-PVP membranı üzerindeki homojen dağılımı mekanik mukavemetini arttırmıştır. En iyi sonuçlar, ağırlıkça %5 PWA ilavesi ile $1.44 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ proton iletkenliğine ve 160°C ve susuz koşullarda 416 mW cm^{-2} güç yoğunluğuna ulaşan PES-PVP kompozit membranda gözlemişlerdir[60].

Ahangar ve ark., sol jel tekniği ile polivinil alkol destekli zirkonyum tungstat (ZrW/PVA) kompozit iyon değişim membranı sentezlemiştir. Membran, zirkonyum tungstatın glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlanmış polivinil alkol jeli içine karıştırılmasıyla hazırlamışlardır. Hazırlanan membranın iyon değişim kapasitesi 0.92 meq.g^{-1} bulunmuştur. Sentezlenen membran, Nafion-117'ye kıyasla yüksek su tutma kapasitesi göstermiştir [61].

XU ve ark., poli(etersülfon) poli(vinil pirolidon) (PES-PVP) karışım membranını polimer harmanlama yöntemi ile hazırlamıştır. Fosforik asit (PA) katkılama işleminden sonra, karışım membranı gelişmiş proton iletkenliği göstermiştir. %80 PA katkılı PES-PVP için 180°C 'de 0.21 S/cm 'lik yüksek bir proton iletkenliği ve 850 mW/cm^2 'lik yüksek bir güç yoğunluğu bulunmuştur[62].

Gong ve ark., karbon nanotüpler (CNT'ler) inorganik proton iletkeni olan boron fosfat (BPO_4) ile kolay polidopamin destekli soljel yöntemi kullanılarak $\text{BPO}_4@\text{CNT}$ 'ler elde etmek için işlevselleştirmişlerdir. Bu yeni katkı maddesi daha sonra sülfonatlı poli(eter eter

ketonu) (SPEEK) modifiye etmek için kullanmışlardır. Saf SPEEK ile karşılaştırıldığında, SPEEK/BPO₄@CNTs-2'nin proton iletkenliği 20°C'de ve 80°C'de sırasıyla %45 ve %150 oranında iyileştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon testleri sonucu , PEM'lerin termal stabilitesinin, gerilme özelliklerinin ve boyutsal kararlılığının önemli ölçüde iyileştirildiğini ortaya koymaktadır[63].

Attaran ve ark., organik-inorganik proton değişim membranlarının hazırlanması için güçlü asit bölgeleri ve iyi hidrofilik sağlayan karışık metal oksitler olarak BaZrO₃ nanoparçacıkları kullanmışlardır. Poli(vinil alkol)-BaZrO₃ (PB) ve poli(vinil alkol)/poli(vinil piroolidon)-BaZrO₃ (PPB) nanokompozit membranlar hazırlamışlardır. Ağırlıkça %1 BaZrO₃ nanoparçacıkları içeren PPB nanokompozit membranlar, 70 °C'de yüksek proton iletkenliği (6.01×10^{-2} S/cm) göstermiştir[64].

Martinez-Morlanes ve ark., fosfomolibdik asit (PMoA) katkılı sülfonatlı polisülfon (sPSU)/SiO₂ bazlı yeni proton ileten kompozit membranları döküm yöntemiyle sentezlemişlerdir. İnorganik parçacıkların dahil edilmesi, sPSU'nun termal ve mekanik özelliklerinin yanı sıra proton iletkenliğini de değiştirmiştir. %2 SiO₂ ve %20 PMoA içeren hibrit membran, yüksek sıcaklıklarda çalıştırılan yakıt hücrelerinde (PEMFC'ler) proton değişim membranında uygulanması için umut verici bir aday olduğu belirlenmiştir[65].

Bai ve ark., poli(1-vinilimidazol)'ü polisülfon omurgası üzerinde PA (fosforik asit) doping bölgeleri olarak aşılamlışlardır. Bu, atom transfer radikal polimerizasyonu yoluyla elde edilmiştir. Mikro-fazla ayrılmış yapıların oluşumu nedeniyle yüksek proton iletkenliği elde edilmiş ve PA adsorpsiyon bölgelerinin ve polimer omurgasının ayrılmasının neden olduğu azaltılmış plastikleştirme etkisi nedeniyle mekanik özellikler korunmuştur. Hazırlanan PA katkılı membranlar, 160 °C'de 127 mS cm⁻¹'lik proton iletkenliği göstermiştir[66].

Munavalli ve ark., sülfanilik asit fonksiyonelleştirilmiş poli(1,4 fenilen eter eter sülfon) (SPEES-SA) membranı hazırlamışlar ve kompozit membranları geliştirmek için sülfonik asit fonksiyonelleştirilmiş zeolitlerin farklı kütle yüzdesini dahil ederek daha da modifiye etmişlerdir. Fonksiyonelleştirilmiş Na-ZSM 5 zeolit, Na-Beta zeolit ve Na-Mordenit zeolit ile birleştirilen kompozit membranların proton iletkenliği sırasıyla 0.102, 0.112 ve 0.124 S cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Geliştirilen kompozit membranlar, yakıt hücresi teknolojisi uygulamaları için umut verici adaylardır[67].

Charradi ve ark., SPEEK polimerine, farklı nanofiller içerikli (3, 6 ve %9) kompozit membranların hazırlanması için sülfat anyonları ile değiştirilen sentetik bir Mg-Al katmanlı çift hidroksit (LDH) ve delamine kil partikülleri içeren gözenekli bir SiO₂ montmorillonit heteroyapılı malzeme eklemişlerdir. Mg-Al LDH ve SiO₂-motmorillonit dolgu maddelerinin SPEEK'e dahil edilmesi, su tutmayı ve elde edilen kompozit elektrolit membranların termal kararlılığını arttırmıştır. Kompozit elektrolit membranlar, 120 °C'de LDH ve SiO₂-motmorillonit dolgu maddelerinin (sırasıyla 0.070 ve 0.158 S cm⁻¹) dahil edilmesinden sonra saf SPEEK membranından (0.023 S cm⁻¹) daha yüksek proton iletkenliği göstermiştir. Bu sonuçlar, PEMFC uygulamaları için daha verimli membran sistemleri geliştirmek açısından çok umut vericidir. Ayrıca yakıt hücresi uygulamaları için kompozit membranların geliştirilmesinde kil bazlı malzemelerin sadece mekanik ve bariyer özelliklerini iyileştirmek için dolgu maddesi olarak değil, aynı zamanda 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda proton iletkenliğini ve performansı artırmak için su moleküllerinin kapları ve stabilizatörleri olarak kullanımının uygunluğunu göstermektedir[68].

Gao ve ark., yüksek sülfonatlı poli(eter eter keton) (PEEK) polimeri hidrojenlemiş ve daha sonra nanohibrit malzeme GO-g-SPEEK sağlamak için GO (grafen oksit) üzerine aşılamlıdır. GO-g-SPEEK membranı, nafyon ile karşılaştırıldığında çok daha fazla su alımına ancak daha az su şişmesine ve 90 °C'de 0,219 S cm⁻¹'lik bir proton iletkenliğine sahiptir. Bu, SPEEK polimerlerinin kovalent bağlarla GO grafit katmanlarına etkili bir şekilde bağlandığını ve bu nedenle su molekülleri ile kaplansa bile hidrofilik polimer zincirlerinin segmental hareketlerini engellediğini gösterir. Kompozit membranlardan GO-g-SPEEK/Nafion-33, 25°C'de 182 mW cm⁻² ve 60°C'de 213 mW cm⁻² hücre performansını ortaya koymuştur. Bu sonuçlar GO-g-SPEEK'in proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde uygulama için umut verici bir membran malzemesi olabileceğini göstermektedir[69].

Cai ve ark., selüloz nanofiberler fosforik asit ile birleştirip sülfonatlı poli (eter sülfon) (SPES) matrisine dahil etmişlerdir ve proton transfer kanalları oluşturarak ve ek proton taşıma bölgeleri sağlayarak geliştirilmiş proton iletkenliğine sahip PEM'ler geliştirmişlerdir. Fosforik asit katkılı selüloz nanofiberlerde kompozit membranın termal stabilitesinin, su şişme oranının ve proton iletkenliğinin iyileştirildiğini göstermiştir. Fosforik asit katkılı selüloz nanofibri kompozit membranlar için maksimum iletkenliğe (0,154 S/cm, 80 °C, 100 RH)

ulaşılmıştır. Bu nedenle, yakıt hücreleri için yeni PEM'ler geliştirmek için proton ileten selüloz nanofiberleri içeren kompozit membranlar kullanılabilir[70].

Zou ve ark., sülfonatlı hiperdallı poli(arilen eter sülfon) sentezleyerek ve SPES (sülfonatlı lineer poli(eter sülfon)) ile karıştırılarak yeni deneysel çalışmalar yapmışlardır. Karışım membranları, çözücü-döküm yöntemi kullanılarak hazırlamışlar ve proton iletkenlik değerini 4×10^{-3} S/cm olarak bulmuşlardır. Karışım membranlar iyi termal ve mekanik özelliklere sahip, doğrusal SPES membran ile karşılaştırıldığında suda daha iyi stabiliteye ve yakıt hücresi uygulaması için yeni bir proton değişim membranı olarak diğer umut verici özelliklere sahiptir[71].

Elakkiya ve ark., polietersülfon (PES), sülfonatlı poli (eter eter keton) (SPEEK) ve nanopartiküller faz ters çevirme tekniği kullanılarak kullanılarak sentezlemişlerdir. Fe_3O_4 , TiO_2 ve MoO_3 gibi metal oksit nanoparçacıkları, polimer karışımına (PES ve SPEEK) ayrı ayrı ilave edilmiştir. PES, SPEEK, PES/SPEEK/ Fe_3O_4 , PES/SPEEK/ TiO_2 , PES/SPEEK/ MoO_3 membranları FTIR, XRD ile karakterize edilmiştir. Polimer kompozit membranın karakterizasyon çalışmaları, polimer matrisi içinde nanoparçacık varlığını doğrulamıştır. Proton iletkenlik değerleri PES= 0.22×10^{-4} S/cm, SPEEK= 5.18×10^{-4} S/cm, PES / SPEEK / Fe_3O_4 = 3.57×10^{-4} S/cm, PES / SPEEK / TiO_2 = 4.57×10^{-4} S/cm, PES / SPEEK / MoO_3 = 2.67×10^{-4} S/cm bulunmuştur. PES/SPEEK/ TiO_2 membranın proton iletkenlik değeri 4.57×10^{-4} S/cm olup, saf PES membrandan daha yüksektir. SPEEK'in sağladığı sülfonik asit gruplarının varlığı ve TiO_2 'nin hidrofilik yapısı su molekülünü oksitlediğinden daha fazla su molekülünün emilmesine yardımcı olur. Böylece polimerik membran içinde bulunan iyonik alan kümelerini birbirine bağlar ve proton iletkenlik değerini artırır. Bu nedenle, polimer kompozit membranların özellikleri, bozulmamış PES membranından daha yüksektir ve yakıt hücresi uygulaması için membran olarak kullanılmaya uygun bulunmuştur[25].

Ahn ve ark., çapraz bağlı sülfonatlı poli(arilen eter) (cSPAEl00) ve triazol içeren poli(arilen eter sülfon) (PAES-DTM)'den yeni bir harmanlanmış polimer elektrolit membranlar (PEM'ler) serisini aromatik kondenzasyon yoluyla hazırlamışlardır. Üretilen PEM'lerin karışım oranları ağırlıkça %2 ila ağırlıkça %10 arasında değişmiştir ve karışım PEM'leri (cSPAEl-DTM'ler) yeterince yüksek iyon değişim kapasiteleri sergilemiştir. Tüm cSPAEl-DTM karışım membranlarının 80 °C'deki yakıt hücresi performansı, cSPAEl-DTM10'un güç yoğunluğu, 0,82 V'luk bir hücre voltajında 0,31 W/cm² 'dir. Polimer elektrolitlerin triazol

ile olan karışımının yakıt hücresi uygulamaları için umut verici bir malzeme olabileceği bulunmuştur[72].

Beydaghi ve ark., poli(vinil alkol) (PVA) ve aril sülfonatlı grafen oksitten (SGO) yeni çapraz bağlı nanokompozit membranlar hazırlamışlardır. Nanokompozitin kimyasal, termal ve mekanik stabiliteğini iyileştirmek için bir çapraz bağlama yöntemi yapmışlardır. Grafen oksit nanoparçacıklarının yüzeyi, sülfanilik asidin aril diazonyum tuzu ile modifiye edilmiştir. PVA matrisine SGO (ağırlıkça %5) ilavesinin nanokompozitin termal stabilitesini, mekanik stabilitesini ve proton iletkenliğini (0.050 S cm^{-1}) iyileştirmiştir. PVA/SGO membranı ile üretilen bir proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC), 30°C 'de maksimum 16.15 mW cm^{-2} güç yoğunluğu göstermiştir. Sonuç olarak, araştırılan PVA/SGO nanokompozit membranlar, PEMFC'lerde daha ileri çalışmalar ve uygulamalar için iyi bir potansiyele sahip olduğu bulunmuştur[73].

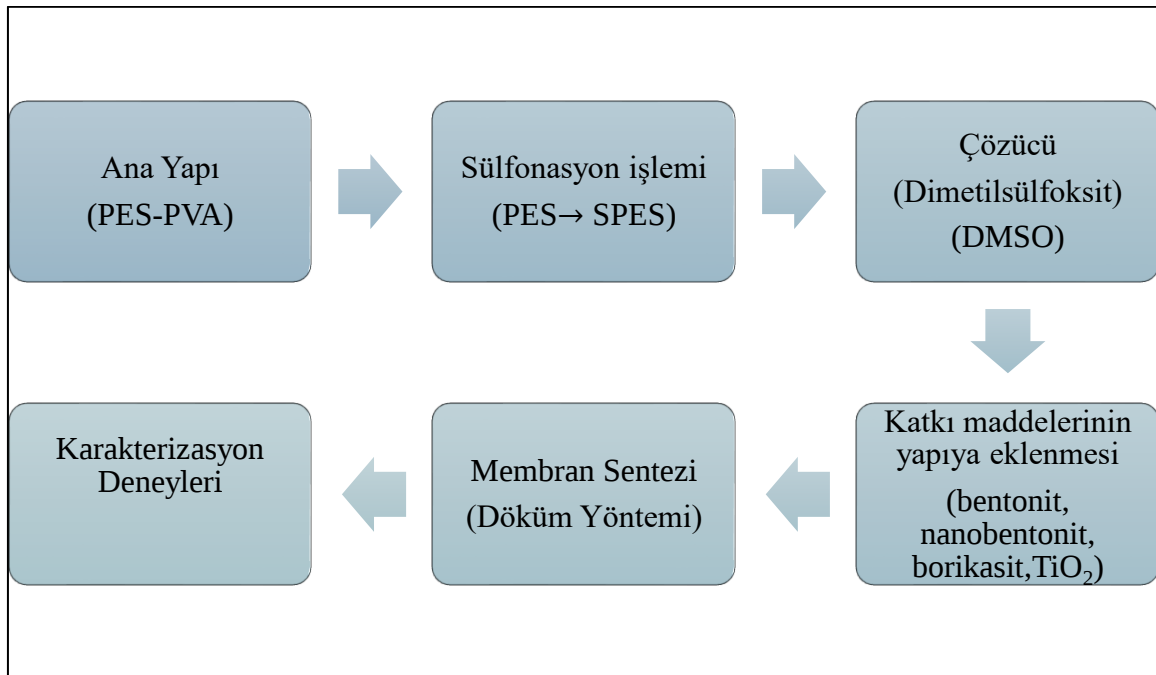
Ebenezer ve ark., poli (vinil alkol)/ sülfosüksinik asit (PVA/SSA) (≈ 5 ağırlıkça % SSA) polimer membranlar çözelti döküm tekniği ile sentezlemişlerdir. PVA/SSA tabanlı hücrelerden elde edilen maksimum güç yoğunluğu, $247 - 293.4 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğu aralığı ile $99 - 117.4 \text{ mW cm}^{-2}$ aralığındadır. Çapraz bağlı PVA/SSA membran bazlı hücrenin maksimum güç yoğunluğu, Nafion® N-115 bazlı hücreninkinin yaklaşık %35'idir. Bu sonuçlardan çapraz bağlı PVA/SSA polimeri, PEMFC'ler için potansiyel aday olarak gösterilir[74].

Lu ve ark., PES-PVP/PTFE (polietersülfon- polivinilpirolidon/politetrafloroetilen) kompozit membranlar, gözenekli PTFE membranların farklı konsantrasyonlarda yüzey aktif madde triton içeren PES-PVP çözeltileri ile emprenye edilmesiyle başarılı bir şekilde hazırlamışlardır. Fosforik asit (PA) ile katkılama sonrasında, PES-PVP/PTFE kompozit membranların çekme mukavemeti, PA katkılı PES-PVP membranından çok daha yüksek çıkmıştır. Optimize edilmiş emdirme derecesine sahip PES-PVP/PTFE kompozit membranlar, ağırlıkça %560 H_3PO_4 katkılı 180°C 'de 0.26 S cm^{-1} 'lik bir proton iletkenliği sergilemiştir. 607 mW cm^{-2} değerinde güç yoğunluğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, PA katkılı PES-PVP/PTFE kompozit membranın, HTPEMFC'ler için umut verici bir yüksek sıcaklık proton değişim membran malzemesi olduğunu göstermektedir[75].

Daud ve ark., hidrofobik polieter sülfonun (PES) SPEEK matrisine dahil etmişlerdir. Çeşitli bileşim içeriklerinde (ağırlıkça %5, 10, 15 ve %20) PES'in dahil edilmesinin etkisi, membran özelliklerine doğru araştırılmıştır. PES'in yüksek oranda sülfonatlı PEEK'e dahil edilmesinin, şişme derecesi ve hidrojen geçirgenliğinden ödün vermeden mekanik ve termal kararlılığı önemli ölçüde iyileştirdiği bulunmuştur. SPEEK/PES-5 membranı, 8.14 mS/cm ile bozulmamış yüksek oranda sülfonatlı PEEK'inkine kıyasla 7.18 mS/cm'lik bir proton iletkenliği sergileyen diğerleri arasında en umut verici performansı göstermiştir. SPEEK/PES karışım membranı, proton değişim membranı yakıt hücresi için umut verici bir alternatif membran olarak kabul edilebilecek PES yüklemesinin ağırlıkça %5'inde harmanlanmış SPEEK membranından elde edilen olumlu fizikokimyasal özellikler ve oldukça yüksek performans göstermiştir[76].

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

Yapılan çalışmada PEMYH için membran yapısı, membrana eklenecek katkı maddesi ve miktarı belirlenmiştir. Bu çalışmada membran matrisini polieter sülfon (PES) ve polivinil alkol (PVA) polimer karışımı oluşturmaktadır. Poli-eter-sülfon polimerini yüksek termal, mekanik özellikler ve oksidatif direnç gibi özellikleri çekici kılmıştır. Polivinilalkol (PVA) ise kolay film oluşturuca yeteneği, hidrofilik yapısı ve kimyasal ve mekanik kararlılığı nedeniyle, tercih edilmiştir. Sülfonatlı hidrokarbon polimerlerle poli (vinil alkol) (PVA) çapraz bağlanması, mükemmel film oluşturma yetenekleri, hidrofiliklikleri, mekanik ve termal stabiliteleri nedeniyle PEM'de daha iyi performans gösterdiği söylenebilir. PVA'nın su çekme eğilimi yüksektir ve oda sıcaklığında bile suda çözünebilir. Proton iletkenliğini artırmak amacıyla PES polimerine membran sentezinden önce sülfonasyon işlemi uygulanmış ve daha sonra membranın mekanik dayanıklılığını ve iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla farklı oranlarda bir katkı maddesi membran karışımına eklenmiştir. Hazırlanan karışımlara sentez yöntemi olarak döküm yöntemi uygulanmıştır. Alınan sonuçlara göre üretilen membranların su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi gibi özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.1'de yüksek lisans çalışma kapsamı ve yapılan çalışmalar özetlenmiştir.



Şekil 4.1. Yüksek lisans çalışma kapsamı ve yapılan çalışmalar

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışma kapsamında PEMYH için elektrolit görevinde kullanılacak membran için uygun polimer olarak polietersülfon ve polivinilalkol seçilmiştir. Sentez yöntemi belirlendikten sonra 1:20 (kütle/hacim) oranında sülfürik asit eklenerek PES polimeri sülfolanmıştır. Elde edilen SPES ve PVA dimetilsülfoksit çözücüsü ile çözülmüştür. SPES-PVA için katkı maddesi olarak bentonit, nanobentonit, TiO_2 denenmiştir. Ayrıca SPES ile polivinilalkol-borik asit karışımı da denenmiştir. Kullanılan kimyasallar Çizelge 4.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasalın Adı	Temin Edilen Firma
Polietersülfon (PES)	Sigma Aldrich
Polivinilalkol (PVA)	Sigma Aldrich
Polivinilalkol-Borikasit	Sigma Aldrich
Sülfirikasit(H_2SO_4) (95-97%)	Sigma Aldrich
Polietilenglikol	Sigma Aldrich
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Sigma Aldrich
Gluteraldehit	Alfasol

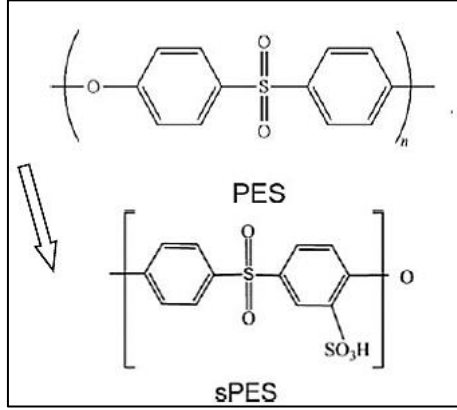
4.2. Membran Sentez Yöntemi

Hazırlanan SPES ve PVA polimerleri DMSO çözücüsü yardımı ile çözüldükten sonra katkı maddeleri eklenip önce manyetik karıştırıcıda daha sonra da ultrasonik karıştırıcıda karıştırma işlemi yapıldı. Elde edilen çözeltiden klasik döküm yöntemi kullanılarak membran dökümü gerçekleştirildi.

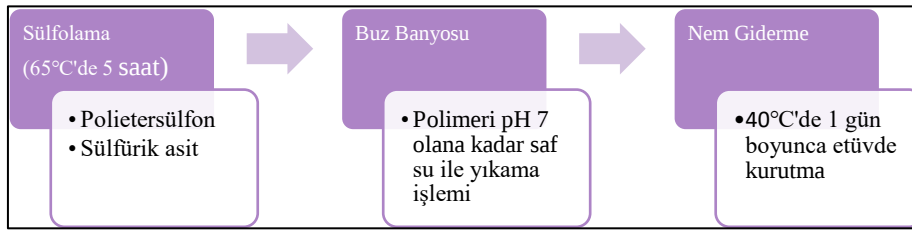
4.3. PES polimerinin sülfolanması

Çalışmanın bu aşamasında PES polimerinin yapısına H_2SO_4 yapısındaki SO_3^- aktif grubunu katmak hedeflenir. Sülfonik asit grupları, protonları su molekülleriyle birbirinden ayırır ve proton iletkenliğini sağlar. PES polimerine 1:20 (kütle/hacim) oranında H_2SO_4 eklenmiş ve bu karışım 5 saat boyunca 65°C 'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 5 saat sonra çözelti buzlu su içerisine döküldü ve sıvı çözeltinin buz dolu soğuk suya dökülmesi ile oluşan katı polimerler pH nötr olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen nötr SPES polimeri etüvde

40 ° C' de 1 gün boyunca kurutuldu. PES polimerinin sülfolanmış yapısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. PES polimerinin sülfolanmış yapısı



Şekil 4.3. PES polimerinin sülfolanması çalışma basamakları



Resim 4.1. PES polimeri sülfolama işlemi (1. PES polimerini 5 saat 65°C'de sülfolama, 2. Buz banyosu, 3. pH 7 olana kadar yıkama, 4.kurutma)

4.4. SPES-PVA karışımına katkı maddesi ekleme

Elde edilen kurutulmuş SPES ve PVA polimerleri 65 °C’de DMSO ile manyetik karıştırıcı yardımıyla ayrı ayrı çözülmüştür. 5 saat sonra PVA polimeri SPES polimeri üzerine dökülerek 1 gün daha karıştırıldıktan sonra farklı katkı maddeleri eklenip 1 gün daha manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Homojen haline gelen karışım döküm yöntemi ile teflona dökülmüş ve elde edilen membranlar 1 gün 40°C daha sonra da 60 °C derecede yaklaşık 1 hafta kurutulmuştur.

4.5. Termal çaprazlama işlemi

Sentezlenen membranlar termal kararlılığı artırmak amacıyla cam plaka arasına yerleştirildi ve 180°C’de 2 gün etüvde bekletildi. Membranların termal ve kimyasal kararlılığı ile mekanik dayanıklılığının artması için termal çaprazlama işlemi uygulandı. Termal olarak birbirleri ile çapraz bağlanan polimer zincirleri, su molekülünün girebileceği membran matrisi içindeki moleküler boşlukların azalmasına yol açar. Yapı içerisindeki serbest boşluklar azaldığında bu boşluklara girebilen su molekülleri de azalacaktır ve membran yapısının şişmesi kontrol altına alınabilecektir. Termal çaprazlama aynı zamanda membran matrisinin mekanik dayanıklılığını da artırır.

5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Sentezlenen membranlara yapısal özelliklerinin belirlenmesi için şişme özelliği, su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi gibi çeşitli karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

5.1. Şişme Özelliği

Membranda su ile meydana gelen şişme difüzyon mesafesini ve dolayısı ile direnci artırır ve bu da proton iletimini düşürür. Bu yüzden membranda şişme oldukça az olmalıdır. Şişme davranışı membranın kalınlığı ölçülerek belirlenmiştir. Saf su kullanılarak oda sıcaklığında ve 80°C'de gerçekleştirildi. Deneyden önce sentezlenen membranlar, 2x2 cm boyunda kesildi ve 100°C'de etüvde sabit tartıma gelmesi için kurutuldu. Daha sonra önce kuru ölçümleri alınan membranlar 24 saat saf suda bekletilerek ıslak ölçümleri alındı ve değerler kaydedildi. Membranların kalınlığı 15 farklı noktadan kalınlık ölçer ile ölçülüp, ölçümlerin ortalamaları hesaplanmıştır. Aşağıda verilen eşitlik ile membranın şişme özelliği yüzdece ölçülmüştür.

$$\text{Şişme (\%)} = \frac{t_{\text{ıslak}} - t_{\text{kuru}}}{t_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (5.1)$$

t_{kuru} : kuru membran kalınlığı (μm), $t_{\text{ıslak}}$: yaş membran kalınlığı (μm)

5.2. Su Tutma Kapasitesi

Membran içerisinden protonlar su molekülleri yardımı ile anottan katoda taşındığından bu taşınımın daha kolay olması için membranların su tutma kapasitesinin yüksek olması istenir. Membranda su tutma kapasitesi arttıkça proton iletkenliği de artar. Membranlar nemlendikçe dirençleri azalır ve bu durum proton iletkenliklerinin artmasını sağlar. 2x2 cm boyunda kesilen ve 100°C'de etüvde sabit tartıma gelmesi için kurutulan membranların önce kuru ölçümleri sonra da 24 saat saf suda bekletilerek ve yüzeyindeki fazla su alınarak ıslak ölçümleri hassas tartıda tartılarak alınarak değerler kaydedildi. Aşağıdaki eşitlik ile yüzdece su tutma kapasiteleri belirlenir.

$$\text{Su tutma kapasitesi (\%)} = \frac{m_{\text{ıslak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (5.2)$$

m_{Islak} =yaş membranın ağırlığı (g), m_{kuru} =kuru membranın ağırlığı (g)

5.3. İyon Değişim Kapasitesi

Membrandaki iyon değişim kapasitesi bize proton iletkenliği hakkında bilgi verir. Membranların iyon değişim kapasitesini (IEC) belirlemek için titrasyon gerçekleştirildi. Eşit boyut ve ağırlıktaki kesilen membran parçaları, 2 M 50 mL H_2SO_4 çözeltisinde 1 gün bekletildikten sonra ertesi gün 50 mL kadar saf suda ağzı kapalı beherde 1 gün daha bekletildi. Daha sonra saf sudan çıkarılarak 0.1 M 50 mL NaCl çözeltisinde 2 gün bekletildi. NaCl çözeltisinden çıkarılan membranlar 0.01 M NaOH ile titre edildi. Renk değişimi olduğu noktada harcanan titrant miktarı kaydedildi ve hazırlanan membranların IEC değeri aşağıdaki denklemle hesaplandı.

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

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

5.4. Empedans Analizi

Empedans analizi membranın proton iletkenliğinin ölçümü için kullanılır. Empedans analizi malzemelerin elektriksel ve ara yüzey özelliklerini belirler. Membrana ait direnç yapısı gözlenir. Elektrik devresi modeli belirlenmesinde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal empedans genellikle doğru akımın uygulandığı elektrokimyasal hücrelerde ölçülebilmektedir. Empedans analizi için membranlar $1,5 \times 1,5$ cm şeritler halinde kesilip 2 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca proton değişimi gerçekleşmesi için oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra 1 günde saf suda bekletildikten sonra 2 proflu teknik yardımıyla empedans analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden proton iletkenliği Ölçülen proton iletkenliği eşitlik 5.4. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{t_{membran}}{R.A} \quad (5.4)$$

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

5.5. Mekanik Dayanıklılık

Membranların mekanik dayanıklılığını karşılaştırma amacıyla bütün membranlar aynı boyut ve yaklaşık ağırlıkta kesilir. Membranların dayanıklılığı Shimadzu marka test cihazında 2 mm.min⁻¹ çekme hızında ölçülür.

5.6. FT-IR Analizi

FT-IR analizi membranların yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek ve eklenen katkı maddelerinin yapıya katılıp katılmadığını belirlemek için kullanılır. Jasco FT-IR-480+ cihazı yardımıyla FT-IR analizleri gerçekleştirilerek sentezlenen membranların yapıları incelenmiştir. Membranlar ölçüm için uygun boyutlarda kesildikten sonra 400-4000 cm⁻¹ dalga boyunda 16 cm⁻¹- 4 cm⁻¹ tarama hızlarında ölçümleri yapılmıştır. Referans değer almak için önce sistem boş iken ölçüm alınmış ve ardından membranların ölçümleri yapılmıştır. Absorbansa karşı dalga boyu grafikleri elde edilmiştir. Analiz sonucu oluşan grafikteki pikler literatürdeki aynı bantlardaki pikler ile karşılaştırılmış ve membran yapısı incelenmiştir.

5.7. TGA Analizi

Sentezlenen membranların yüksek sıcaklıklara dayanıklılıkları, yüksek sıcaklıkta iyonik mobilitenin, difüzyon hızının, anot ve katot elektrokimyasal tepkimelerinin hızı artacağı dolayısıyla yakıt hücresi verimini artıracığı için önemlidir. Membranın yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılığı ve belli sıcaklıkta membranda oluşacak kütle kaybının belirlenmesi yakıt hücresi performans testi için önemlidir. Termal kararlılık membranda aranan en önemli parametrelerden biri olduğundan dolayı TGA analizi yapılır. Membranların termal dayanıklılığı 10°C.min⁻¹ ısıtma hızında TGA cihazı ile belirlenir ve bozunma sıcaklıkları ölçülerek termal dayanım eğrileri çizilir.

6. DENEYSEL SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ticari membranlara alternatif olabilecek ucuz, proton iletkenliği yüksek, kimyasal ve mekanik dayanıklılığı fazla olan membran sentezi amaçlanmıştır. Membran matrisini polieter sülfon (PES) ve polivinil alkol (PVA) polimer karışımı oluşturmaktadır. Yüksek termal ve mekanik özellikler ve oksidatif direnç gibi özellikler nedeniyle de PES polimeri, kolay film oluşturma yeteneği, hidrofilik yapısı ve kimyasal ve mekanik kararlılığı nedeniyle PVA polimeri seçilmiştir. Proton iletkenliğini artırmak amacıyla PES polimerine membran sentezinden önce sülfonasyon işlemi uygulanmış ve daha sonra membranın mekanik dayanıklılığını ve iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla farklı oranlarda bir katkı maddesi membran karışımına eklenmiştir. PEMYH’de kullanılacak SPES-PVA karışım membranına katkı maddesi eklenmesi gibi bir çalışmanın literatürde neredeyse hiç olmaması, bu yapılan araştırmanın membran üzerinde etkisinin incelenmesi açısından bir öncü olduğu anlamına gelmektedir. SPES-PVA karışım membranına farklı katkı maddeleri eklenmiş ve ardından elde edilen membran üzerinde su tutma kapasitesi, şişme, iyon değişim kapasitesi gibi karakterizasyon deneyleri uygulanmıştır.

PES ve PVA polimerleri 1:20(kütle/hacim) oranında DMSO çözücüsünde 65 °C’de 5 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile çözülmüştür. Teflona dökümü gerçekleştirilen polimerler önce 24 saat 40 °C’de daha sonra da etüv derecesi 60 °C’ye alınarak kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan membranlarda PES polimerinden homojen bir yapı oluşmadığı, suda çözünürlüğü çok olduğu ve jelleşmeye başlayarak yayıldığı için boyutlarda azalma olmuştur. PVA’da ise karakterizasyona geçildiğinde PVA’nın suda çözünürlüğünün çok fazla olmasından dolayı ölçümler alınamamıştır.

PES polimerine sülfolama işlemi yapılarak proton iletkenliği artırıldıktan sonra karışım membran aşamasına geçilmiştir. Toplam polimer ağırlığı 1,4 gram olacak şekilde deneylere başlanmıştır.

Çalışma ortamımızda membran katotta meydana gelen su ve iletkenliği artırmak için bizim verdiğimiz su nedeniyle sürekli olarak sulu bir ortamda olacak. Membranın suyu absorpladığı zaman şişmesi halinde difüzyon direnci artacağından istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle şişmeyi önlemek için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bu çalışmada öncelikle glutaraldehit kullanarak kimyasal çapraz bağlama denenmesine karar verilmiştir.

Yapılan literatür araştırmalarına göre glutaraldehit kimyasal çapraz bağlayıcı olarak denenmiştir. %50'lik glutaraldehit çözeltisine (0,8SPES-0,6PVA) 2*2'lik kesilen membranlar 45°C' de 3 saat bekletildikten sonra çözeltiden alınıp saf su ile yıkanarak (yüzeyde kalan fazla glutaraldehiti almak ve çapraz bağlamayı durdurmak için) kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra kuru ölçüm almak üzere alınan membranları aşırı kırılgan olduğu için ölçüm alınamamıştır. Bu nedenle glutaraldehitin membranda yüzey gerilimini artırdığı için 45 °C'de 3 saat bekletmeye uygun olmadığı anlaşılmıştır.

%3 TiO₂ katkılı membran ve katkısız (0,8SPES-0,6PVA) membran yarım saat aralıklarla toplamda 1 saat glutaraldehit çözeltisine daldırma işlemi tekrar denenmiştir. Etüvde kuruyan membran parçaları kırılgan bir yapıya ulaştıkları için ölçümleri alınamamıştır. Yani glutaraldehit yüzey gerilimini artırmış olduğundan glutaraldehitli işlem fazla gelmiştir.

Son olarak daldırma işlemi %3 TiO₂ katkılı membran ve katkısız (0,8SPES-0,6PVA) membrana 6+2 dk olacak şekilde yeniden denenmiştir. TiO₂ katkılı membranlar glutaraldehite daldırılıp yıkanıp kurutulduktan sonra yine aşırı kırılgan bir yapıda olduğu için ölçüm alınamamıştır. Glutaraldehitin derişiminin yüksek olması sebebiyle çok fazla bağ oluşarak yüzey gerilimini artırmıştır.

Kimyasal çapraz bağlama için 24 saat 65 °C'de karışan SPES-PVA karışımında sıcaklık 40 °C'ye getirilmiştir. Daha sonra karışıma 1 ml glutaraldehit eklendi ve yarım saat karıştırılmıştır. Yarım saatin sonunda 0.5 ml 2 M H₂SO₄ eklendi ve viskoz çözelti oluşana kadar karışmaya devam etmiştir. Bir anda katılaştıran viskoz çözelti cam petri kabına dökülerek ağzı kapalı kapta 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. 1 gün kapalı kapta cam petri kabında bekletilen glutaraldehitli karışım membranda tekrar sivilaşma olmuştur. Karışım behere alınarak yaklaşık 10 ml daha DMSO eklenerek tekrar çözelti hale getirilmiştir. İçinde parçacıklar olan karışım homojen bir çözünme ve kuruma sağlanamamıştır. Parça parça kalmıştır. Glutaraldehiti karışım membrana dahil etme işlemi başarısız olmuştur.

Aynı işlem bir kez daha denenmiştir. Karışım membrana 1 ml glutaraldehit eklenip yarım saat karıştırılmıştır. Sonrasında 0.5 ml 2 molarlık H₂SO₄ dahil edilmiş ve viskoz karışım olur olmaz (4-5 dk) karıştırma işlemi durdurulmuştur. Ve cam petri kabına dökülmüştür. Ağzı

kapaklı kapta kapatılarak 1 gün oda sıcaklığında beklemeye bırakılan ve sonrasında 60 °C’de kurutulan membran küçülerek ve sertleşerek ölçüm alınamaz halde kalmıştır.

Kimyasal çaprazlama denemelerinden sonra karışım membranda katkı denemelerine geçilmiştir. 0,8SPES-0,6PVA membranına %5 bentonit eklenerek yeni bir membran sentezlenmiştir. Etüvde kuruyan bentonit katkılı membranda heterojen yapıda, faz ayrımı ve kırılabilirlik olduğu için ölçümler alınamamıştır. Bentonit suyu çeken bir yapıdadır. Membrana dahil edildiğinde çözeltiyi de çekip kururken de heterojen bir şekilde kurumuştur.

Bu sonuçlardan sonra oranları değiştirerek karışım membran denemelerine devam edilmiştir. 1,2 SPES ve 0,2 PVA oranlarında denemeye başlanmıştır. Bu orana %5 nanobentonit eklenerek ve termal çaprazlama (2 gün 180°C) yapılarak devam edilmiştir. Termal çaprazlama yapıldığında polimer zincirleri birbirleriyle bağ yaparlar. Böylece su moleküllerinin membran matrisi içine girebileceği moleküler boşluklar azalır.

Nanobentonit H_2SO_4 ile modifiye edilerek membrana katkı olarak yeniden katılmıştır. Öncelikle 10 gram nanobentonit ile 1.38 ml H_2SO_4 (0,25 M) g100 ml saf su ile tamamlanarak 6 saat 97 °C’de geri soğutuculu karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra saf su ile yüzey asitliği gidene kadar yıkama işlemi yapılmıştır. Ve 1 buçuk saat 110 derecede kurutulduktan sonra nanobentonitler alınmıştır. Modifiye edilmiş nano bentonit katkılı membranlarda kururken bir fiziksel çekim kuvveti ile bir tarafa toplanıp mikro boyuta ulaşarak, aşırı kırılabilirlik ve faz ayrımı gösterdiği için ölçüm alınamamıştır. Bentonit çok hidrofilik bir maddedir. Bentonit su tutma kapasitesi çok yüksek bir malzemedir. Tabakalı bir yapıya sahip olduğu için daha iyi su tutabilir. Aynı zamanda membranın mekanik dayanıklılığını da artıracaktır. Bentonit oranını artırırsak fazla su tutup şişmeye neden olabileceğinden en fazla %5 oranı denenmiştir.

Membranda proton taşınımı su molekülleriyle olduğu için membranın belli bir su tutma kapasitesine sahip olması istenir. Bu yüzden bentoniti seçilmiştir. Bentonit hem mekanik dayanıklılık hem de su tutma kapasitesine iyileşme sağlar. Fakat bentonit katkılı denemelerinde homojen ve ölçüm alınabilecek yapı elde edilememiştir.

Son olarak membranda kırılabilirliği azaltmak için yüzey gerilimini azaltacak olan SLES (sodium lauryl ether sulfonate) maddesi (yüzey aktif malzeme) %1 oranında membran

karışımına katılarak yeniden denenmiştir. Fakat maalesef oluşan membranda kırılmalardan dolayı yeniden ölçüm alınamamıştır.

Membranlar su tutsa bile bir kısmı çözülüp kaybolduğundan ıslak tartım kuru tartımdan daha hafif gelmiştir. Ağırlıkta olan azalma da çözünürlüğün olduğunu göstermektedir. Boyut ve ağırlıktaki değişimden yola çıkarak malzemenin su tuttuğunu ancak bu tutulan suyun miktarı çözünürlükle kaybolan miktarı karşılayacak kadar olmadığını sonuçlarda da görülmektedir. Bu nedenle sonuçlar negatif gelmiştir.

Sentezlenen membranlarda ölçüm alınabilen deneylerde yapılan çalışmaların daha iyi anlaşılması için membran kodları Çizelge 6. 1.'de verilmiştir. Çizelge 6.2'de sentezlenen membranların oda sıcaklığındaki su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri değerleri verilirken Çizelge 6.3'te sentezlenen membranların yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı olan 80 °C'de ki su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.1. Sentezlenen membran kodlamaları

Membran kodu	Membran içeriği
M1 (0,8SPES/0,6PVA)	0,8 GRAM SPES; 0,6 GRAM PVA
M2 (0,8SPES/0,6PVA-T)	0,8 GRAM SPES; 0,6 GRAM PVA; TERMAL ÇAPRAZLANAN
M3 (0,8SPES/0,6PVA-%3TiO ₂)	0,8 GRAM SPES; 0,6 GRAM PVA;%3 TiO ₂
M4 (0,8SPES/0,6PVA-GA)	0,8 GRAM SPES; 0,6 GRAM PVA; GA İLE ÇAPRAZLAMA
M5 (1,2SPES/0,2PVA)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA
M6 (1,2SPES/0,2PVA-%5 NB)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA; 0,074 GRAM NANO BENTONİT
M7 (1,2SPES/0,2PVA-%5 NB-T)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA; 0,074 GRAM NANO BENTONİT; TERMAL ÇAPRAZLANAN
M8 (1,2SPES/0,2PVA-%3 B-T)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA; 0,043 GRAM BENTONİT; TERMAL ÇAPRAZLANAN
M9 (1,2SPES/0,2PVA-BA)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA-BORİKASİT
M10 (1,2SPES/0,2PVA-BA-T)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA-BORİKASİT; TERMAL ÇAPRAZLANAN
M11 (1SPES/0,4PVA-BA)	1 GRAM SPES; 0,4 GRAM PVA-BORİKASİT
M12 (1 SPES/0,4PVA-BA-T)	1 GRAM SPES; 0,4 GRAM PVA-BORİKASİT; TERMAL ÇAPRAZLANAN
M13 (1,2 SPES/0,2PVA-%3 TiO ₂)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA; 0,043 GRAM TiO ₂
M14 (1,2SPES/0,2PVA-%5 TiO ₂)	1,2 GRAM SPES; 0,6 GRAM PVA ,0,074 GRAM TiO ₂

Çizelge 6.2. Membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri (oda sıcaklığı)

Membran kodu	Su tutma (%)	Şişme (%)	Boyut değişim (%)	İyon değişim (meq.g ⁻¹)
M1(0,8SPES/0,6PVA)	13,99	24,33	-1,61	
M2(0,8SPES/0,6PVA-T)	19,16	19,29	-38,14	
M3(0,8SPES/0,6PVA-%3TiO ₂)	3,98	-3,86	46,41	
M4(0,8SPES/0,6PVA-GA)	17,05	0,42	-0,29	
M5(1,2SPES/0,2PVA)	65,67	0,54	-0,79	
M6(1,2SPES/0,2PVA-%5 NB)	-4,46	11,56	-1,30	
M7(1,2SPES/0,2PVA-%5 NB-T)	2,58	6,55	1,57	4,13
M8(1,2SPES/0,2PVA-%3 B-T)	2,99	16,42	0,02	6,11
M9(1,2SPES/0,2PVA-BA)	-1,61	5,76	2,46	3,82
M10(1SPES/0,4PVA-BA)	3,32	-11,13	-2,29	8,66
M11(1,2SPES/0,2PVA-BA-T)	2,74	12,94	2,28	2,20
M12(1 SPES/0,4PVA-BA-T)	-1,48	-12,19	2,17	2,26
M13(1,2SPES/0,2PVA-%3 TiO ₂)	-2,36	-1,97	-0,20	2,12
M14(1,2SPES/0,2PVA-%5 TiO ₂)	-1,42	-1,49	0,49	3,23
Nafion [22]	22	10,6		0,90

Çizelge 6.3. Membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri (80°C)

Membran kodu	Su tutma (%)	Şişme (%)	Boyut değişim (%)	İyon değişim (meq.g ⁻¹)
M1(0,8SPES/0,6PVA)	-43,60	-45,65	-4,15	
M2(0,8SPES/0,6PVA-T)	-44,70	-43,56	-39,91	
M3(0,8SPES/0,6PVA-%3TiO ₂)	-53,86	-64,85	50,77	
M4(0,8SPES/0,6PVA-GA)	8,39	1,32	1,32	
M5(1,2SPES/0,2PVA)	4	2,98	1,39	
M6(1,2SPES/0,2PVA-%5 NB)	-5,38	-13,72	-4,38	
M7(1,2SPES/0,2PVA-%5 NB-T)	3,17	13,68	1,36	4,13
M8(1,2SPES/0,2PVA-%3 B-T)	3,17	0,17	-1,30	6,11
M9(1,2SPES/0,2PVA-BA)	-8,33	-9,25	-3,33	3,82
M10(1SPES/0,4PVA-BA)	-12,24	-22,43	-7,12	8,66
M11(1,2SPES/0,2PVA-BA-T)	0,83	2,77	2,49	2,20
M12(1 SPES/0,4PVA-BA-T)	-1,28	1,13	-0,93	2,26
M13(1,2SPES/0,2PVA-%3 TiO ₂)	1,11	2,90	-0,28	2,12
M14(1,2SPES/0,2PVA-%5 TiO ₂)	-3,16	-1,33	0,50	3,23
Nafion [22]	38	17,2		0,90

Yapılan karakterizasyonlar sonucunda Çizelge 6.2. ve 6.3. ‘teki verilerden yola çıkarak M9 ve M11 kodlu membranların istediğimiz sonuçlara daha yakın olmasından dolayı oda

sıcaklığı ve 80°C'deki sonuçları göz önünde bulundurularak son dört tane daha karışım membran sentezi denenmiştir. 1,2 gram SPES ve 0,2 gram PVA-BA karışım membranına termal çaprazlama (2 gün 180°C), kimyasal çaprazlama (Glutaraldehite daldırma), plastikleştirici katma (%5 oranında polietilen glikol) ve plastikleştirici katılan membrana termal çaprazlama yapılmıştır. Bu yapılan deneydeki sentezlenen membranların kodları Çizelge 6.4.'ta verilmiştir.

Çizelge 6.4. Son sentezlenen membran kodlamaları

Membran kodu	Membran içeriği
MT (1,2SPES/0,2PVA-BA-T)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA-BA TERMAL ÇAPRAZLANAN
MK (1,2SPES/0,2PVA-BA-K)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA-BA KİMYASAL ÇAPRAZLANAN
MP (1,2SPES/0,2PVA-BA -%5 PEG)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA-BA - %5 PLASTİKLEŞTİRİCİ
MPT (1,2SPES/0,2PVA-BA -%5 PEG-T)	1,2 GRAM SPES; 0,2 GRAM PVA-BA -%5 PLASTİKLEŞTİRİCİ- TERMAL ÇAPRAZLANAN

Çizelge 6.5'te sentezlenen membranların oda sıcaklığındaki su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri değerleri verilirken Çizelge 6.6'da sentezlenen membranların yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı olan 80 °C'de ki su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.5. Son sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri (oda sıcaklığı)

Membran kodu	Su tutma (%)	Şişme (%)	Boyut değişim (%)	İyon değişim (meq.g ⁻¹)
MT (1,2SPES/0,2PVA-BA-T)	8	0,96	2,86	
MK (1,2SPES/0,2PVA-BA-K)	- 27,08	-15	-0,33	11,26
MP (1,2SPES/0,2PVA-BA -%5 PEG)	- 11,58	-0,48	-1,83	4,07
MPT (1,2SPES/0,2PVA-BA -%5 PEG-T)	-3,45	-1,44	0,49	3,63

Çizelge 6.6. Son sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, şişme yüzdeleri ve iyon değişim kapasiteleri (80°C)

Membran kodu	Su tutma (%)	Şişme (%)	Boyut değişim (%)	İyon değişim (meq.g ⁻¹)
MT(1,2SPES/0,2PVA-BA-T)	20	0,34	4,03	
MK(1,2SPES/0,2PVA-BA-K)	-6,25	-0,34	-1,67	
MP(1,2SPES/0,2PVA-BA -%5 PEG)	-13,64	-16,76	-7,10	
MPT(1,2SPES/0,2PVA-BA -%5 PEG-T)	3,08	9,98	-0,20	

Çizelge 6.7.' de ise ticari Nafion 117 membranına ait oda sıcaklığı ve 80 °C'deki su tutma, şişme ve iyon değişimi değerleri verilmiştir[22].

Çizelge 6.7. Ticari Nafion 117 membranına ait oda sıcaklığı ve 80 °C'deki su tutma, şişme ve iyon değişimi değerleri

Nafion 117	Oda sıcaklığı	80 °C
Su tutma (%)	22	38
Şişme (%)	10,6	17,2
İyon değişimi (IEC)(meq.g ⁻¹)	0,90	0,90

6.1. Su Tutma Kapasitesi

Bir karışım membranın su tutma kapasitesi, PEMFC'nin proton iletkenliğini, mekanik ve hidrolitik özelliklerini etkileyen çok önemli parametrelerden biridir. Membranda su tutma kapasitesi yüksek olmalıdır. Çünkü nemli membranların difüzyon direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir. Membrandaki protonların akışı yüzey difüzyonu, Grotthuss sıçraması ve araç difüzyonu yoluyla gerçekleşir[47]. Her üç mekanizmada da su molekülleri yer alır. Bu nedenle membranda su tutma kapasitesi çok önemlidir.

Membranlarda proton taşınımı su molekülleriyle olduğu için membranlar belli bir su tutma kapasitesine sahip olmalıdır. Membranda su tutma kapasitesi ne kadar iyi ise protonların geçişleri daha fazla olacağı için proton iletkenliği o kadar fazla olur. Ama membran belirli bir süre sonra şişmeye başlayınca protonların iletilmesi için gereken yol uzar ve bu durum proton iletiminde dirence neden olur. Bu da proton iletkenliğinin azalmasına neden olur. Membranda su azalınca proton iletimi yavaşlayarak direnç artar. Fazla miktarda su alırsa da

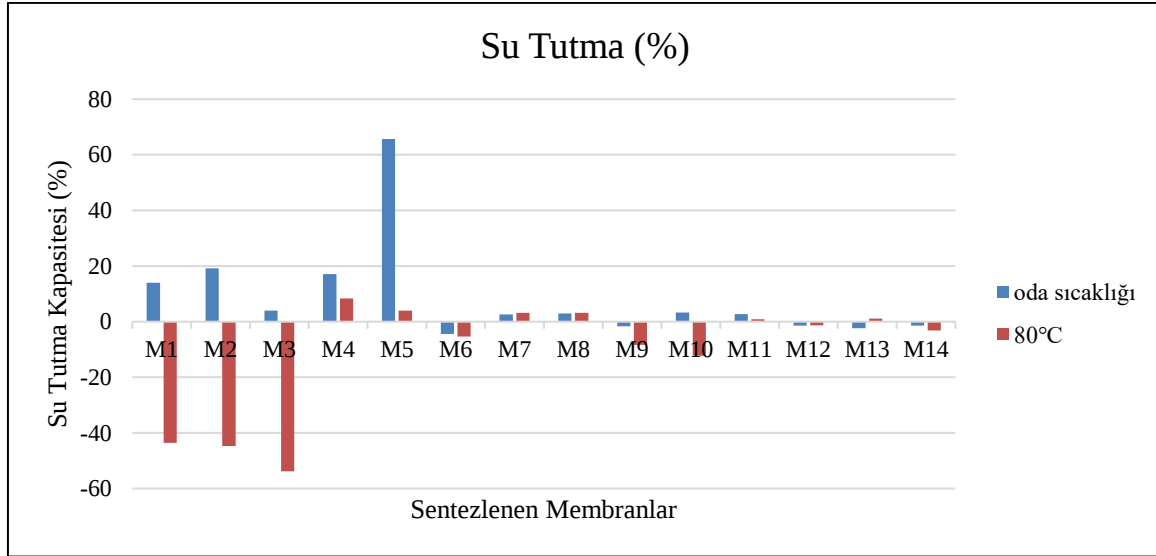
osmotik direnç göstererek proton iletkenliğini düşürebilir. Bu nedenle su tutma kapasitesinin yüksek ancak membranda şişmeye dolayısıyla difüzyon direncine neden olmayacak şekilde sınırlandırılmış olması gerekmektedir.

Farklı katkı oranlarında ve farklı polimerik bazda membranlar sentezlenmiştir. Şekil 6.1’de sentezlenen membranlardan elde edilen su tutma kapasitesi değerleri verilmiştir. En yüksek su tutma kapasitesi değeri M5 membranına aittir. Elde edilen değerler Nafion membranın değeri ile karşılaştırıldığında istenen değerlerde çıkmamıştır. Su tutma kapasitesi yeterince yüksek olduğu zaman su tutmasını sağlayacak malzeme kullanmak yerine mekanik dayanıklılığı artıracak malzemeye bakılmalıdır.

Çizelge 6.8. ‘de sentezlenen membranların oda sıcaklığı ve 80 °C’ de su tutma kapasitesi değerleri yüzdece verilmiştir.

Çizelge 6.8. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri

Membran kodu	Oda sıcaklığı	80°C
M1	13,99	-43,60
M2	19,16	-44,70
M3	3,98	-53,86
M4	17,05	8,39
M5	65,67	4
M6	-4,46	-5,38
M7	2,58	3,17
M8	2,99	3,17
M9	-1,61	-8,33
M10	3,32	-12,24
M11	2,74	0,83
M12	-1,48	-1,28
M13	-2,36	1,11
M14	-1,42	-3,16



Şekil 6.1. Membranların su tutma kapasiteleri

Sentezlenen M1 karışım membranında (0,8SPES/0,6PVA) 80°C’de su tutma kapasitesi değeri oda sıcaklığından çok daha düşük çıkmıştır. Oda sıcaklığında belli miktar su tutmuş olsa da yüksek sıcaklıkta çözünürlük devam etmiştir. 80°C’de sıcaklıkla da artan çözünme ile değer negatif çıkmıştır.

Sonuçlar istendiği gibi çıkmadığı için karışım membran sentezi denemeleri farklı oranlar da ve farklı katkılarda denenmeye devam etmiştir.

M2 karışım membranında (0,8SPES/0,6PVA-T) aynı oranlarda kullanılan SPES/PVA karışımına 3 saat 120 °C’de suda çözünmesini önlemek amacıyla termal çaprazlama uygulanmıştır. Bu termal çaprazlama etkin olmadığı için oda sıcaklığında yapılan deneyde tutulan su miktarında termal çaprazlamasız olana göre pek fazla bir farklılık olmamıştır. Oda sıcaklığında su tutma kapasitesi %19,16 bulunurken 80 °C’de - %44,70 bulunmuştur. Yapılan termal çaprazlama süresi çözünmeyi önlemek için yeterli gelmemiş ve membran malzemesinde yine çözünme olmuştur.

M3 karışım membranında (0,8SPES/0,6PVA-TiO₂) aynı oranlarda kullanılan karışım membrana TiO₂ katkısı iyonik iletkenlik ve mekanik dayanıklılığı artırma amacıyla eklenmiştir. 80 °C’de çözünürlük devam ettiği için istenen değerlere ulaşılamamıştır.

M4 karışım membranında (0,8SPES/0,6PVA-GA) aynı oranda kullanılan karışım membrana glutaraldehit ile kimyasal çapraz bağlama denenmiştir. Öncelikle SPES/PVA karışımına GA

ve H_2SO_4 dahil edilerek çapraz bağlama yapılmıştır. Oluşturulan membranlar aşırı kırılğan yapıda olduğu için ölçüm alınamadı. Bunun sebebi glutaraldehitin yüzey gerilimini artırmış olabileceğinden ya da membrandaki aktif gruplarla tepkimeye girmiş olabileceğinden dolayı olabilir. Daha sonra ise GA'ya daldırma yöntemi denenmiştir. Oluşturulan karışım membran 6 dk süre ile seyreltik GA çözeltisine (%1'lik) daldırılıp daha sonra saf su ile yıkanarak kurutulup ölçüm alınmıştır. Fakat hala kırılğan ve sert yapıdadır. Sonuçlar istenen şekilde gelmemiştir.

Daha önce denenen oranlardaki karışımlardan verim alınamadığı için M5 karışım membranında (1,2SPES/0,2PVA) PVA oranı düştükçe iletkenlikte artış sağlanabileceğinden ve PVA oranı arttıkça da kırılğanlık artıyor olabileceğinden polimer miktarları değiştirilerek (PVA miktarı düşürülerek) deneylere devam edilmiştir. Oda sıcaklığında su tutma kapasitesi %65,67 bulunurken 80 °C'de bu değer %4 'e düşmüştür. Bunun nedeni membranın nem kaybetmesinden dolayı olabilir. Sıcaklık arttıkça membranın yüzey gerilim değeri azalmış buna bağlı olarak su tutma kapasitesi değeri azalmış olabilir.

M6 karışım membranında (1,2SPES/0,2PVA-%5 NB) %5 oranında nanobentonit asit forma dönüştürülerek katkı olarak katılmıştır. Bentonitin içinde alümina yapısı nedeniyle sahip olduğu tetrahedral bir yapı ve silisyumdan, silikatlardan kaynaklanan oktohedral bir tabakalı yapısı vardır. Bu yapının membranın daha iyi su tutabilmesi ve mekanik dayanıklılığı artırması beklenir. Hem oda sıcaklığı hem de 80 °C' de değerler negatif gelmiştir. Ve homojen bir dağılım olmayıp faz ayrımı olmuştur. Bentonit çok yüksek su tutma kapasitesine sahip olması sebebiyle katkı olarak denenmiştir. Değerlerin negatif çıkması PVA'nın suda çözünen bir polimer olması ve herhangi bir çapraz bağlama yapılmamasından dolayı olabilir. Sıcaklıkla su tutma kapasitesinde ve kalınlık azalmasıdaki artış sıcaklık artışı ile çözünürlüğün artmasından kaynaklanıyor da olabilir.

M7 karışım membranında (1,2SPES/0,2PVA-%5 NB-T) oda sıcaklığında ve 80 °C' de pozitif değerlere ulaşılmıştır. Termal çaprazlama (2 gün 180 °C) sonucu membranların çözünmesi önleildiğinden su tutma kapasitesi değerleri pozitif çıkmıştır. Termal çaprazlama yapıldığında moleküller birbirine tutunduklarından zincirleri birbirlerine bağlandığı için negatif sonuç çıkmasını önlemiştir. 80 °C'deki su tutma kapasitesi %3,17 bulunurken oda sıcaklığında bu değer %2,58 bulunmuştur. Bu olay yüksek sıcaklıkta membranların

genleşmesi ve polimer zincirleri arasındaki moleküler boşluğun artması ile açıklanabilir. Sentezlenen membranlarda kırılmalık gözlemlenmiştir.

M8 karışım membranında (1,2SPES/0,2PVA-%3 B-T) katkı olarak havanda dövülmüş bentonit kullanılmıştır. 80 °C' de su tutma kapasitesi değeri oda sıcaklığındaki su tutma kapasitesi değerinden daha büyük çıkmıştır. Bunun sebebi aynı şekilde yüksek sıcaklıkta membranların genleşmesi ve polimer zincirleri arasındaki moleküler boşluğun artması olabilir. Burada da yine homojen bir dağılım olmamıştır. Bentonit, ticari olarak suyla temasa geçince kolayca şişebilen, asitle aktifleşebilen ve geniş yüzey alanına sahip bir kil mineralidir[77]. Çok hidrofilik, suya karşı ilgisi olan bir maddedir. Bir araya gelip tek bir tarafta toplanmaya sebep olabileceğinden ve elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı homojen bir dağılım olmamış olabilir. Membranda bentonit katkısı ile verimli sonuç elde edilememiştir.

M9 karışım membranında (1,2SPES/0,2PVA-BA) ticari olarak kullanılan PVA ve borik asit karışımı kullanılarak karışım membran oluşturulmuştur. Oda sıcaklığı ve 80 °C' de su tutma kapasitesi değerleri negatif gelmiştir. Bu yüzden hem oranlar değiştirilerek hem de aynı oranlardaki karışım membrana termal çaprazlama yapılarak membran sentezleme denemelerine devam edilmiştir.

M10 karışım membranında (1SPES/0,4PVA-BA) oda sıcaklığında su tutma kapasitesi %3,32 bulunurken 80 °C' de ki su tutma kapasitesi değeri -%12,24 bulunmuştur. Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı olan 80 °C' de sıcaklığın artmasıyla yine çözünürlükte artarak madde kaybı olmuş ve değerler negatif gelmiştir.

M11 karışım membranında (1,2SPES/0,2PVA-BA-T) oda sıcaklığında su tutma kapasitesi %2,74 bulunurken 80 °C' de ki su tutma kapasitesi değeri %0,83 bulunmuştur. Termal çaprazlamada polimer zincirleri birbirleriyle bağ yaparlar. Böylece su moleküllerinin membranın içinde girebileceği boşluklar azalır. 1,2 gram SPES ve 0,2 gram PVA-boriksit karışım membranına 2 gün 180 °C'de termal çaprazlama yapılarak pozitif değerler elde edilmiştir.

M12 karışım membranında (1 SPES/0,4PVA-BA-T) oda sıcaklığı ve 80 °C' de su tutma kapasitesi değerleri negatif gelmiştir. Yani su tutmanın yanı sıra çözünme olup madde kaybı

meydana gelmiştir. Karışım membran içindeki PVA miktarı artınca da termal çaprazlama yapılmış olsa bile verimli sonuçlar elde edilememiştir.

M13 karışım membranında (1,2SPES/0,2PVA-%3 TiO₂) oda sıcaklığında su tutma kapasitesi -%2,36 çıkmıştır. 80 °C’ de ki su tutma kapasitesi değeri ise %1.11 bulunmuştur. TiO₂ membranda mekanik dayanıklılığı artırırken aynı zamanda elektriksel iletkenlik sağladığı için yakıt hücresinin verimini düşürür. Bu yüzden katkı olarak kullanılırken katkı oranı en fazla %5 olacak şekilde belirlenmiştir.

M14 karışım membranında (1,2SPES/0,2PVA-%5 TiO₂) oda sıcaklığı ve 80 °C’ de su tutma kapasitesi değerleri negatif gelmiştir.

M13 ve M14 membran sentezlerinde verimli sonuçlar elde edilmemiştir.

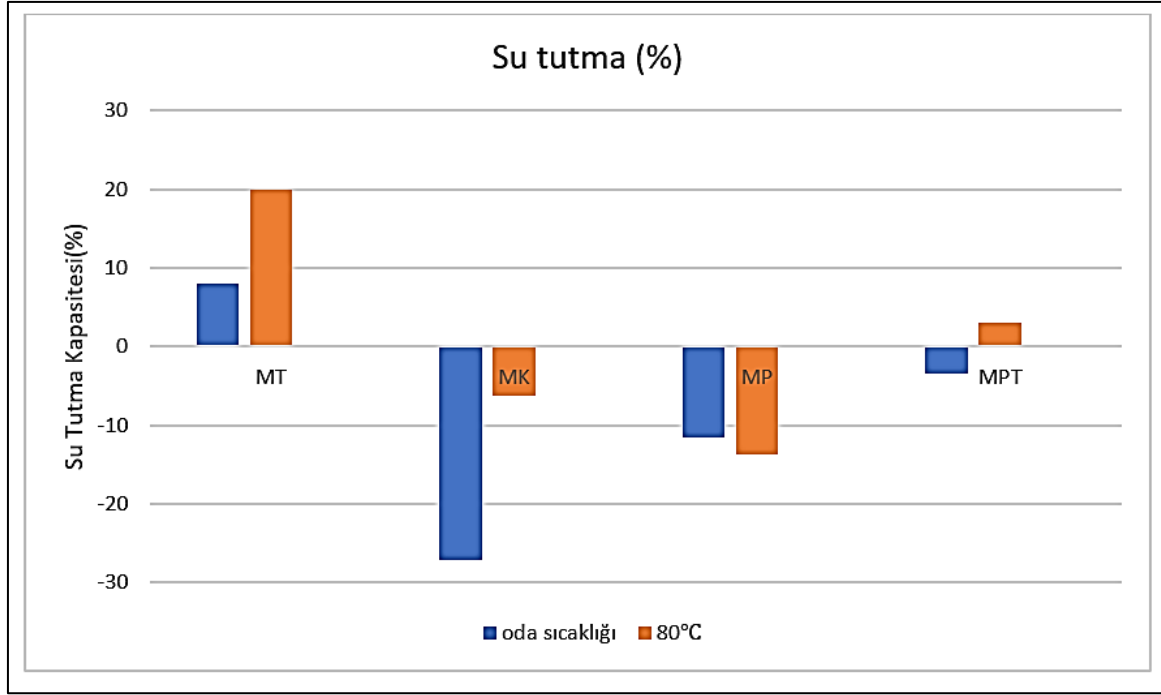
Nafion 117’yi baz alarak ona alternatif sentezlenen membran denemelerinden istenen verimli sonuçlar elde edilememiştir.

1,2 gram SPES, 0,2 gram PVA-BA karışım membranına yapılan termal çaprazlama, kimyasal çaprazlama ve plastikleştirici katma sonuçlarından istediğimiz sonuca yakın değerler termal çaprazlama yapılan (MT) karışım membranda bulunmuştur.

Çizelge 6.9. ‘de son sentezlenen membranların oda sıcaklığı ve 80 °C’ de su tutma kapasitesi değerleri yüzdece verilmiştir.

Çizelge 6.9. Son sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri

Membran kodu	Oda sıcaklığı	80°C
MT	8	20
MK	-27,08	-6,25
MP	-11,58	-13,64
MPT	-3,45	3,08



Şekil 6.2. Son sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri

Termal çaprazlama ile polimer zincirleri birbirleriyle bağ yaparlar. Böylece su moleküllerinin membran matrisi içine girebileceği moleküler boşluklar azalarak değerlerin negatif çıkmasının önüne geçilebilmiştir. Moleküller birbirine tutunduklarından zincirler birbirine bağlandığı için negatif değer gelmesi önlenmiştir. MK,MP ve MPT kodlu membranlarda hem oda sıcaklığında hem de yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı olan 80°C’de suda çözünme devam edip kütle kaybı yaşanarak istenilen değerlere ulaşılammıştır MPT kodlu membranda termal çaprazlama sonrası kırılmalık artmıştır.

MT ve MPT kodlu membranlarda 80°C’de su tutma kapasitesi daha yüksek olduğu için normalde oda sıcaklığında olduğu gibi 80°C’ de de çözünme olmuştur. Ancak 80°C’ deki su tutma kapasitesi daha yüksek olduğu için çözünen miktarı karşılayabildiği görülmüştür. Tutulan su miktarı fazla olduğu için çözünürlükle kaybolan madde miktarını telafi etmiştir.

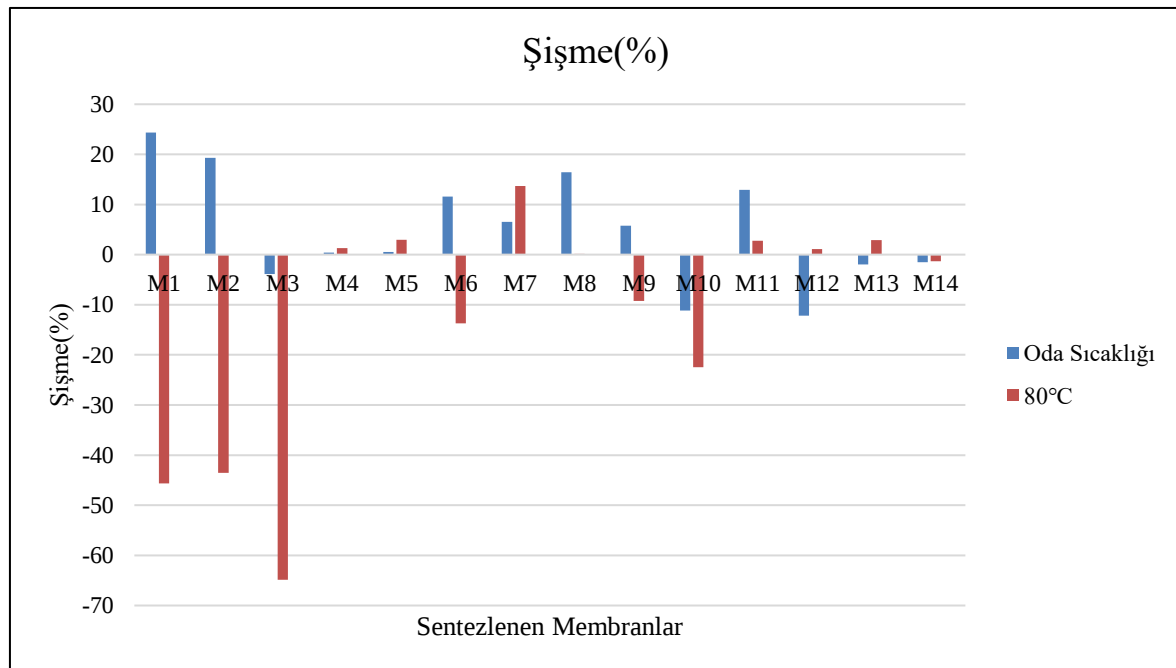
6.2. Şişme Özelliği

Membranların yüksek yüzdelerde su tutmasının önemli olduğu kadar yüzde şişme miktarları da proton iletkenliği açısından önemlidir. Membranda şişme özelliği arttıkça membranın anottan katoda taşıdığı protonun gideceği yol artar. Difüzyon direnci de artarak proton iletkenliği düşer. Bundan dolayı membranın şişmesi istenmez. İyi bir membranda yüksek su

tutma kapasitesi ve düşük şişme özelliği olması beklenir. Çizelge 6.10.'da sentezlenen membranların yüzde şişme değerleri verilmiştir. Şekil 6.2.'de ise membranların şişme değerleri grafik halinde gösterilmiştir.

Çizelge 6.10. Sentezlenen membranların şişme değerleri

Membran kodu	Oda sıcaklığı	80°C
M1	24,33	-45,65
M2	19,29	-43,56
M3	-3,86	-64,85
M4	0,42	1,32
M5	0,54	2,98
M6	11,56	-13,72
M7	6,55	13,68
M8	16,42	0,17
M9	5,76	-9,25
M10	-11,13	-22,43
M11	12,94	2,77
M12	-12,19	1,13
M13	-1,97	2,90
M14	-1,49	-1,33



Şekil 6.3. Membranların şişme değerleri

M1 (0,8SPES/0,6PVA) M2 (0,8SPES/0,6PVA-T) karışım membranlarında oda sıcaklığındaki şişme değerleri pozitif iken 80 °C'de ki değerler çok daha düşük ve negatif

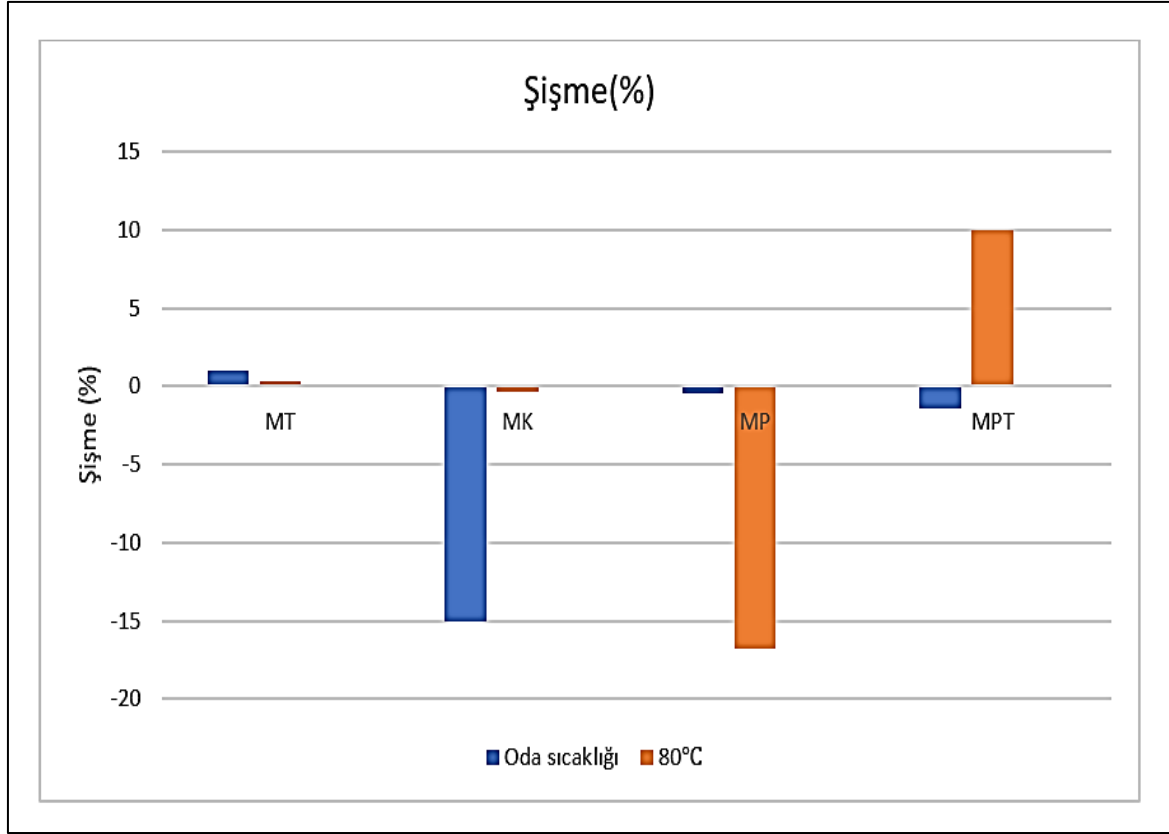
çıkıştır. 80 °C'ye çıkıldığında sıcaklık arttığından dolayı çözünürlük arttığı için belli bir miktar su tutulsa bile madde kaybı fazla olduğu için değerler negatif çıkmıştır. M5 (1,2SPES/0,2PVA) karışım membranında şişmenin düşük çıkması istediğimiz bir sonuçtur. PVA miktarını düşürerek su tutma kapasitesi ve boyut değişimi ile şişmedeki azalma beklenen bir sonuçtur. M7 (1,2SPES/0,2PVA-%5 NB-T) ve M8 (1,2SPES/0,2PVA-%5 B-T) termal çaprazlanan membranlarda yakıt pilinin çalışma sıcaklığı olan 80 °C'de yapılan deneylerden elde edilen sonuçların karşılaştırılmasından 80 °C'deki su tutma kapasitesinin artışına bağlı olarak bu sıcaklıktaki kalınlık artışının bentonit katkılı membranda (M8) daha az olurken nanobentonit katkılı membranda (M7) oda sıcaklığındaki artışa göre daha yüksek çıktığı görülmektedir. Su tutma kapasitesi ve kalınlık artışı deneylerinden elde edilen sonuçlar birbirini destekler niteliktedir. Yapılan çalışmadaki sentezlenen membranlar literatür ile karşılaştırıldığında, şişme özelliği değerleri literatüre yakın çıkmamıştır.

M9 ve M11 kodlu membrandan yola çıkılarak sentezlenen son dört membranda sonuçlar termal çaprazlama yapılan membranda (MT) istenilen değere daha yakın çıkmıştır.

Çizelge 6.11. 'de son sentezlenen membranların oda sıcaklığı ve 80 °C' de şişme değerleri yüzde verilmiştir.

Çizelge 6.11. Son sentezlenen membranların şişme değerleri

Membran kodu	Oda sıcaklığı	80°C
MT	0,96	0,34
MK	-15	-0,34
MP	-0,48	-16,76
MPT	-1,44	9,98



Şekil 6.4. Son sentezlenen membranların şişme değerleri

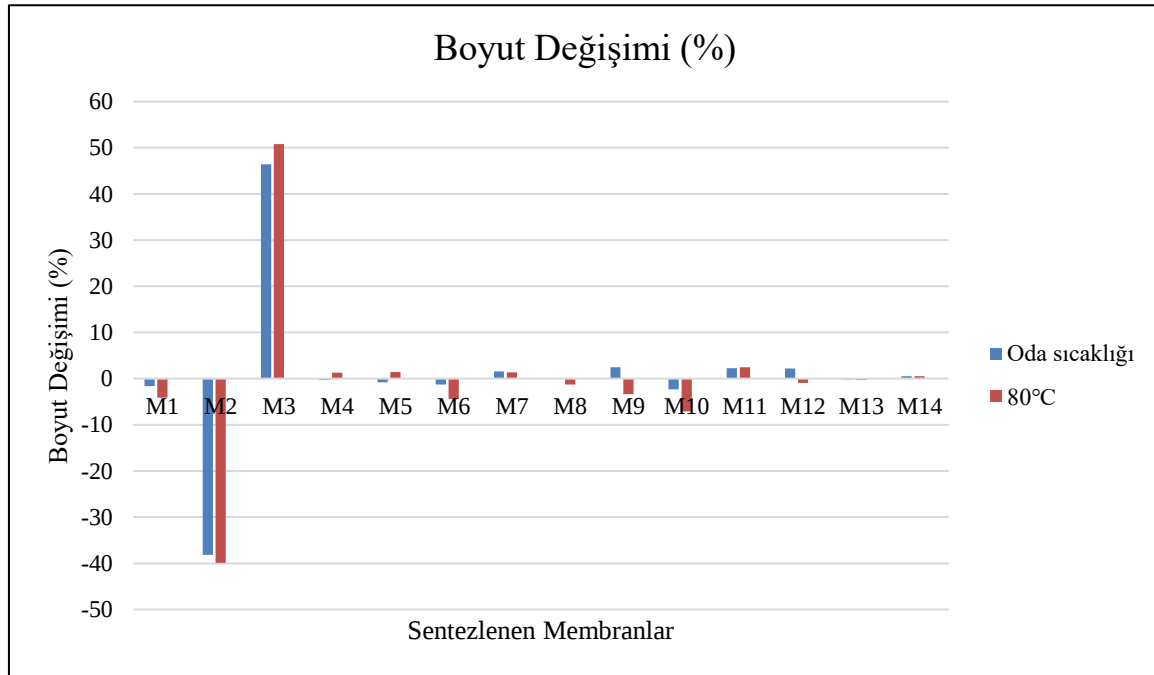
Karışım membranda (MT) termal çaprazlama yaparak (2 gün 180 °C) mekanik kararlılığını ve suyu emdiği zaman şişmesinin önüne geçilmeye çalışılmıştır. Kimyasal çaprazlama yapılan (MK) ve %5 oranında plastikleştirici katılan PEG (polietilen glikol) (MP) membranlarında oda sıcaklığı ve 80 °C’de karışım membranlarda suda çözünme meydana gelerek madde kaybı yaşanmış ve değerler yine negatif gelmiştir. Sıcaklıkla çözünürlüğün artması da bulunan deney sonuçlarını doğrular.

6.3. Boyut Değişimi

Çizelge 6.12.’de sentezlenen membranların oda sıcaklığı ve 80 °C’ de boyut değişimi değerleri verilirken Şekil 6.5.’te bu değerlere ait boyut değişimi grafiği gösterilmektedir. Eksi (-) çıkan değerler PVA’nın çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum şişme değerleri ve boyut değişimi değerleri ile de doğrulanmıştır.

Çizelge 6.12. Sentezlenen membranların boyut değişimi değerleri

Membran kodu	Oda sıcaklığı	80°C
M1	-1,61	-4,15
M2	-38,14	-39,91
M3	46,41	50,77
M4	-0,29	1,32
M5	-0,79	1,39
M6	-1,30	-4,38
M7	1,57	1,36
M8	0,02	-1,30
M9	2,46	-3,33
M10	-2,29	-7,12
M11	2,28	2,49
M12	2,17	-0,93
M13	-0,20	-0,28
M14	0,49	0,50



Şekil 6.5. Membranların boyut değişimi değerleri

Sentezlenen M2 (0,8SPES/0,6PVA-T) karışım membranı bir miktar su tutmuş. Moleküler boşluklar arasına giren su molekülleri nedeniyle şişme olmuştur. Şişip kalınlık artarken de membran kenarlardan toplanarak boyut azalması olmuştur.

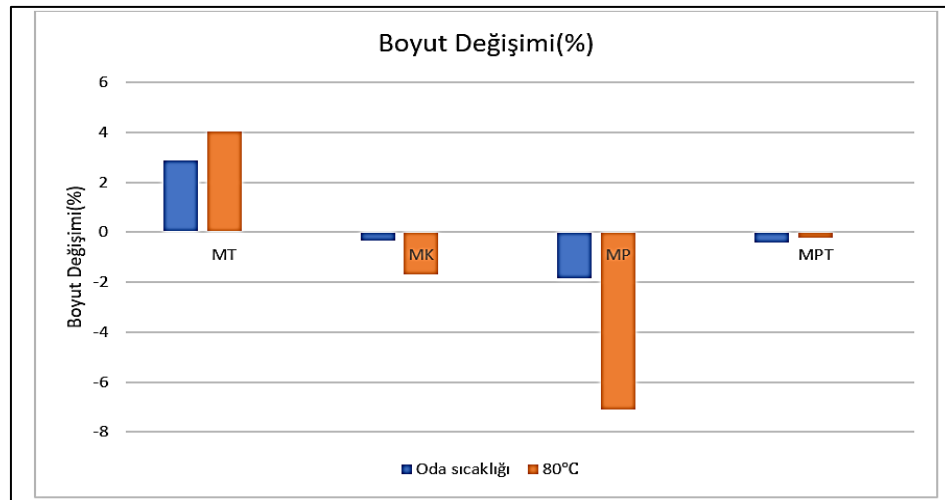
Sentezlenen M3 (0,8SPES/0,6PVA-%3TiO₂) karışım membranında ağırlık azalması membranın suyun içinde çözülüp genişlediğini gösterir. Bu yüzden şişme olmayıp kalınlık azalıyor. Ama yayılma olduğu için boyut artıyor.

Kalınlık artışı, termal çaprazlama nedeniyle çözünme ya da jelleşme sonucu yayılma olmadığından boyut değişiminin de düşük olmasına yol açmıştır ve su tutma kapasitesi ile kalınlık ve boyut değişimi deney sonuçları birbirini destekler niteliktedir. Boyut değişimi değerlerinde olan çok küçük oynamaların sebebi kumpas ile ölçüm alınırken mm hatasından kaynaklı olabilir.

M9 ve M11 membranlarının su tutma, şişme, boyut değişimi deney sonuçlarını baz alarak yapılan son dört karışım membranı MT (termal çaprazlama yaparak ,2 gün 180 °C), MK (Kimyasal çaprazlama yapılan), MP (%5 oranında plastikleştirici katılan PEG (polietilen glikol)) ve MPT (%5 oranında plastikleştirici (PEG) katılan ve termal çaprazlama yapılan) döküm yöntemi ile yeniden sentezlenmiştir. Çizelge 6.13. 'te son sentezlenen membranların oda sıcaklığı ve 80 °C' de boyut değişimi değerleri yüzdece verilmiştir.

Çizelge 6.13. Son sentezlenen membranların boyut değişimi değerleri

Membran kodu	Oda sıcaklığı	80°C
MT	2,86	4,03
MK	-0,33	-1,67
MP	-1,83	-7,10
MPT	-0,40	-0,20



Şekil 6.6. Membranların boyut değişimi değerleri

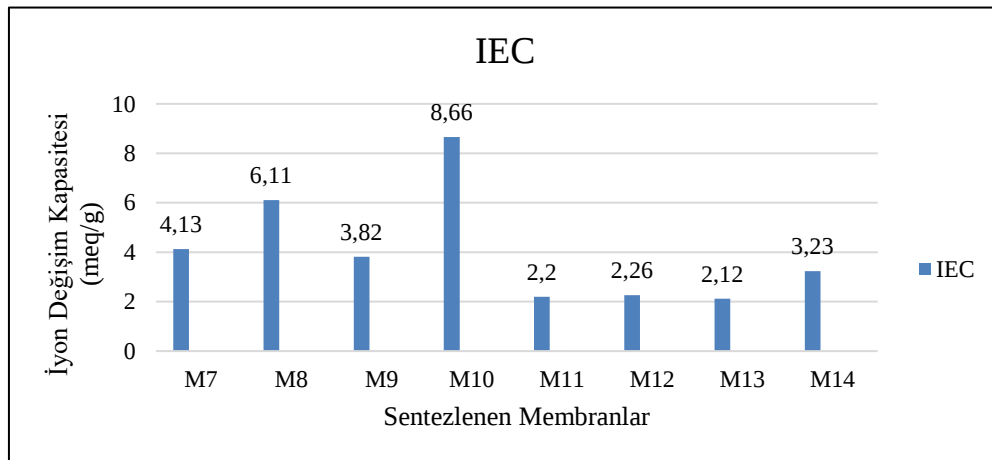
MP,MK ve MPT kodlu membranlarda suda çözünürlük çok olduğu ve jelleşmeye başlayarak yayıldığı için boyutlarda azalma olmuştur. Sonuçlar beklenildiği gibi gelmemiştir. Su tutma kapasitesi ve şişme değeri sonuçları da bu verileri doğrulamaktadır.

6.4. İyon Değişim Kapasitesi

Membran iyon değişim kapasitesi proton iletkenliğinin bir ölçüsü olarak kabul edilir. İyon değişim kapasitesi arttıkça membran yapısındaki iyonlaşabilen hidrofilik grupların yoğunluğu membrana daha sıkı bağlanır ve bu durum da iyonik iletkenliği artırır. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesi, membran yapısı içinde bulunan fonksiyonel grupların sağladığı proton iletkenliklerini belirlemek için titrasyon yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında yapılan deneylerle belirlenmiştir. Membranların iyon değişim kapasitesi değerleri Çizelge 6.14.'de bu değerlere ait grafik ise Şekil 6.4.'te görülmektedir.

Çizelge 6.14. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesi değerleri

Membran kodu	IEC
M7	4,13
M8	6,11
M9	3,82
M10	8,66
M11	2,20
M12	2,26
M13	2,12
M14	3,23



Şekil 6.7. Membranların iyon değişim kapasitesi değerleri

Öğütülmüş bentonit katılan membranın (M8) beklenildiği gibi nanobentonit katılan membrana (M7) göre daha yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Her iki membranın su tutma kapasiteleri yaklaşık olarak aynı olsa da nanobentonit katılı membranın boyut değişiminin ve kalınlık artışının daha fazla olması nedeniyle iyon difüzyonuna karşı direncin nanobentonit katılı membranda daha fazla olması ile açıklanabilir.

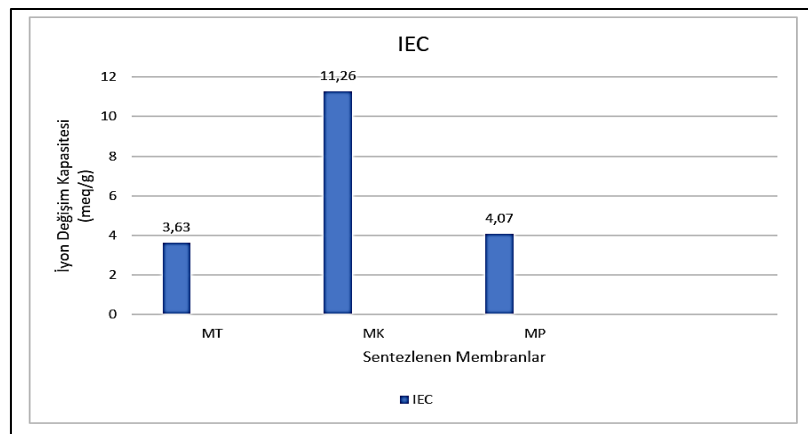
%3 TiO₂(M13) ve %5 TiO₂ (M14) katılı membranların iyon değişim kapasiteleri birbirine yakın çıkmıştır. SPES/PVA-BA katılı M9 ve M11 karışım membranlarından termal çaprazlama yapılan membranın (M11) iyon değişim kapasitesi daha düşük değerde gelmiştir. Yapılan çalışmada iyon değişim kapasitesi literatür verilerine göre daha yüksek çıkmıştır.

Membranların iyon değişim kapasiteleri termal çaprazlama, kimyasal çaprazlama ve %5 PEG katılı membranlar için yeniden ölçülmüştür. Bu işlemlerin iyon değişim kapasitesi üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Son sentezlenen mebranlarda iyon değişim kapasiteleri literatür verilerine göre daha yüksek çıkmıştır.

Son sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesi değerleri Çizelge 6.15.'te verilmiştir.

Çizelge 6.15. Son sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesi değerleri

Membran kodu	IEC
MT	3,63
MK	11,26
MP	4,07

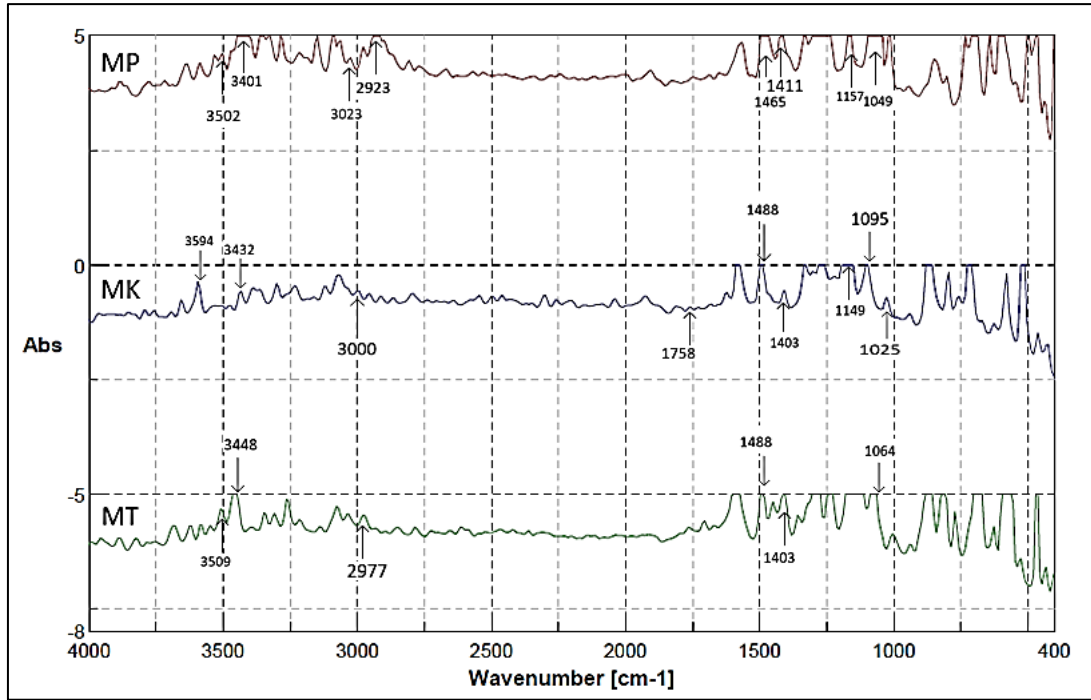


Şekil 6.8. Membranların iyon değişim kapasitesi değerleri

Literatür verilerine göre iyon değişim kapasitesi değerleri çok daha yüksek değerlerde gelmiştir. Membranlarda çözünme olduğu için aslında ölçülen iletkenlik değeri çözeltinin iletkenlik değeridir. Bu nedenle iyon değişim kapasitesi değerleri çok yüksek gelmiştir. Katı maddedeki iletkenlik sıvıdaki iletkenlikten çok daha düşüktür.

6.5. FT-IR Analizi

Membranların yapılarındaki fonksiyonların belirlemek için FT-IR analizi yapılmıştır. Analiz $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda, $16\text{ cm}^{-1}-4\text{ cm}^{-1}$ tarama hızında yapılarak, absorbanza karşı dalga boyu grafikleri elde edilmiştir. Son sentezlenen membranların (MT,MP,MK) karşılaştırmalı FT-IR analizleri Şekil 6.9. 'da gösterilmiştir. FT-IR analizi yapılan bütün membranlar aynı sülfolanma derecesine sahip membranlardır.



Şekil 6.9. MP, MK, MT kodlu membranların FT-IR sonuçları

1465 cm^{-1} ve 1488 cm^{-1} 'deki pikler, aromatik halka iskeletinin titreşiminden kaynaklanır[28]. 1025 , 1049 ve 1064 cm^{-1} 'deki karakteristik tepeler, aromatik $-\text{SO}_3\text{H}$ 'nin simetrik gerilmesinden kaynaklanır. 1149 , 1157 ve 1403 cm^{-1} 'deki tepeler, $\text{S}=\text{O}$ grubunun gerilme titreşimlerini temsil eder. 3401 , 3432 ve 3448 cm^{-1} 'deki pikler, sülfonik asit grubunun $-\text{OH}$ germe titreşimine atfedilir. Genel olarak, yukarıda bahsedilen FT-IR sonuçları, PES'in başarılı sülfonasyonunu doğrulamıştır[78]. Çapraz bağlama

tepkimelerinin, polimerlerin omurgasında zaten mevcut olan sülfon bağlarının oluşumuna yol açtığı düşünüldüğünde, çapraz bağlama ve çapraz bağlanmayan polimerlerin spektrumları arasında kayda değer bir fark beklenemez[78]. Kimyasal çaprazlama yapılan MK kodlu membrandaki 1758 cm^{-1} ve 1095 cm^{-1} civarındaki pikler, glutaraldehit ile çapraz bağlanma sırasında (-CHO) gerilmesi ve eter oluşumundan kaynaklanmaktadır[79]. Membranların yapısındaki $3023,3000, 2977\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu civarındaki pikler C-H bağına aittir. PVA içindeki O-H bağları ise $3502, 3509, 3594\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu civarındaki piklerdir[80]. Plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG) katılan MP kodlu membranda PEG için 3401 cm^{-1} 'de -OH germe, 2923 cm^{-1} 'de (simetrik -CH₂-) pikleri gözlemlenmiştir[81]. Literatürde borik asit karakteristik pikleri 1392 cm^{-1} dalga boyunda görülmüştür[82]. MK kodlu membranda 1403 cm^{-1} piki, MP kodlu membranda 1411 cm^{-1} piki ve MT kodlu membranda ise yine 1403 cm^{-1} piki gözlemlenmiştir. Burada bağlı olan diğer aktif grupların neden olduğu gerilmeler nedeniyle pikler kaymış olabilir.

6.6. Empedans Analizi Ölçümleri

4 proflu teknikte ölçümlerde sağlıklı veriler alınamamıştır. Son sentezlenen membranlardan MT kodlu membrana 2 proflu teknikte empedans analizi oda sıcaklığında 3 farklı ölçüm alınarak yapılmış ve analizde elde edilen direnç verileri, membran kalınlığı ve elektrot alanı verileri kullanılarak proton iletkenliği değerleri hesaplanmıştır. Ölçümler gerçekleştirilirken membran 1 gün 2 M H₂SO₄ çözeltisi içine daldırılmıştır. Daha sonra 1 günde saf suda bekletildikten sonra ölçüm oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ölçülen proton iletkenliğinin eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\sigma = \frac{t_{\text{membran}}}{R.A} \quad (6.1)$$

σ : proton iletkenlik (S.cm⁻¹), t_{membran} : membran kalınlığı (cm), R: Direnç (ohm), A:

Membran alanı, cm²

$$A = \frac{\pi D^2}{4}, D = 1\text{ cm}$$

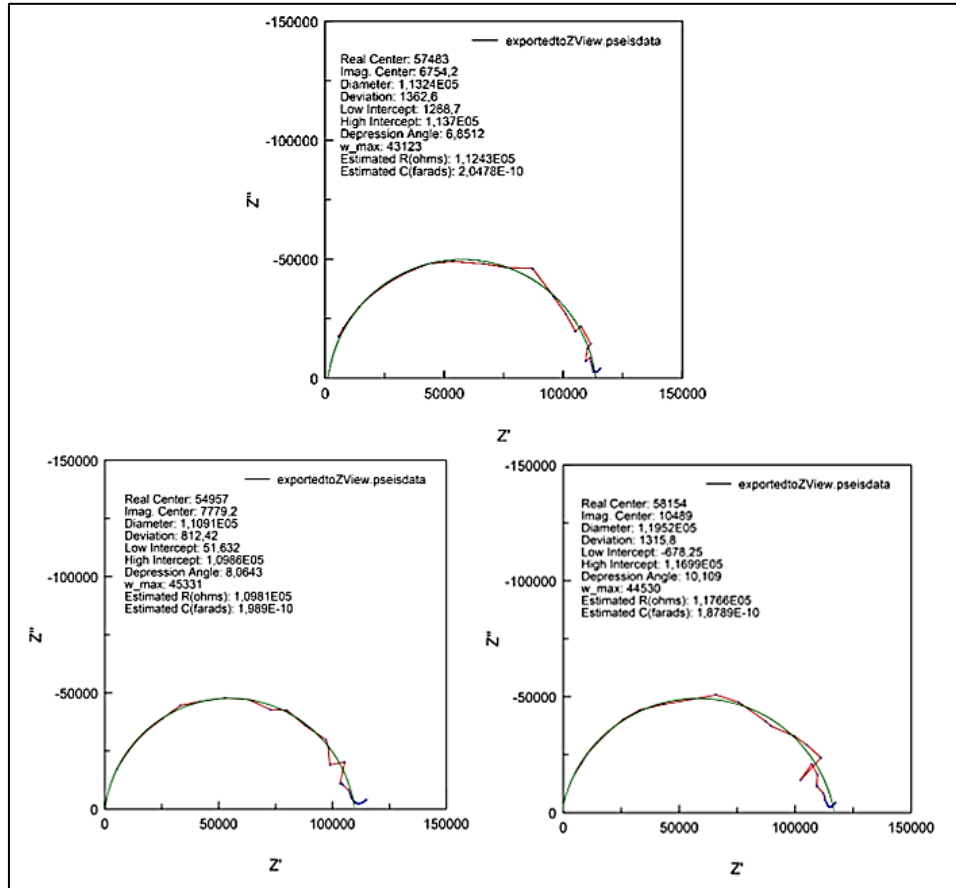
$$A = \frac{3,14 \cdot 1^2}{4} = 0,785\text{ cm}^2$$

$$t_{\text{membran}} = 0,005553\text{ cm}$$

$$R_{ort}=(112430+109810+117660)/3=113300 \text{ ohms}$$

$$\sigma = \frac{0,005553}{113300 \cdot 0,785} = 6,24 \times 10^{-0,8} \text{ S.cm}^{-1}$$

Sonuçlar literatürdeki verilere göre çok düşük gelmiştir. (Nafyon proton iletkenlik değeri 0,1 S/cm).



Şekil 6.10. MT kodlu membrana ait 3 farklı ölçümdeki cole-cole diyagramı

2 proflu Empedans analizi sonucu Cole-Cole diyagramlarında iki yarım daire şeklinde sonuçlar çıkmıştır. Örnek olarak yukarıda yer alan Şekil 6. 10'da yer alan yeşil renkli yarım daire sistemde yer alan kabloların direncine ait olup, kırmızı renkli yarım daire sentezlenen membrana ait direnci göstermektedir.

Bu sonuçlardan yola çıkarak SPES/PVA karışım membranlarının proton iletkenlik değeri yüksek çıkmadığı ve literatürde bu polimerlerin karışımı ilgili fazla çalışma olmaması umut verici bir karışım oluşturmadığını göstermektedir. Bu nedenle tekrardan yakıt pili performans deneyleri yapılmasına ihtiyaç duyulmamıştır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

PEMFC’de kullanılmak amacıyla proton iletkenliği ve mekanik özellikleri yüksek membranlar geliştirilmelidir. Yapılan yüksek lisans çalışmasında proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere ticari membranlara alternatif olacak ucuz, proton iletkenliği, mekanik dayanıklılığı ve termal kararlılığı yüksek membran sentezlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında membranın ana yapısı, eklenecek katkı maddesi türü ve miktarı, sentez yöntemi belirlenmiştir. Bu çalışmada SPES/PVA karışım membranları farklı oranlarda ve katkılarda denenmiştir. Yüksek termal ve mekanik özellikler ve oksidatif direnç gibi özellikler nedeniyle de PES polimeri, kolay film oluşturma yeteneği, hidrofilik yapısı ve kimyasal ve mekanik kararlılığı nedeniyle PVA polimeri seçilmiştir. Seçilen polimer yapısına sülfonik asit grubu dahil edildiğinde membranın proton iletkenliği arttığından dolayı sentez esnasında sülfolama işlemi 5 saat 65 °C’de yapılmıştır. Elde edilen sülfolanmış polimere katkı maddesi olarak bentonit, nanobentonit ve TiO₂ katkıları en fazla %5 olacak şekilde denenmiştir. Bentonitin katkı olarak seçilmesinin sebebi suyu çeken bir madde olmasından dolayıdır. Fakat bentonit katkılı membranlarda homojen bir dağılım olmayıp bentonit parçaları kuruma esnasında bir tarafta toplanmıştır. TiO₂ ise iyonik iletkenlik ve mekanik dayanıklılığı artırma özelliğine sahip olduğu için denenmiştir. TiO₂ katkılı membranlarda da kırılma gözlemlenmiştir. Membranlar sentezlenirken döküm yöntemi ile sentezleme yapılmıştır. Sentezlenen membranın mekanik dayanıklılığını artırmak ve suda çözünmesini önlemek amacıyla çapraz bağlama denenmiştir. Öncelikle GA ile daldırma işlemi yapılarak kimyasal çapraz bağlama denenmiş fakat oluşan membranlar yine aşırı kırılma ve sert yapıda olmuştur. Yüzey gerilimi yüksek olduğu için plastikleştirici kullanılmış fakat yine ölçüm alınacak homojen bir membran oluşturulamamıştır. Daha sonra termal çapraz bağlama işlemine sokulmuştur. Termal çaprazlama işlemi önce 3 saat 120 °C’de denenmiş olup etkili olmayınca 2 gün 180 °C olarak devam edilmiştir. Sentezlenen membranlar su tutma, iyon değişim kapasitesi, şişme, boyut değişimi gibi karakterizasyon deneyleri uygulanmıştır. Karakterizasyon deneyleri sonucunda sentezlenen membranlardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.7.’de verilen Nafion membranların değerleri ile karşılaştırılmıştır.

1,2 gram SPES 0,2 gram PVA-BA karışım membranlarına denen termal çaprazlama, kimyasal çaprazlama, plastikleştirici katma ve plastikleştirici katılan membrana termal çaprazlama uygulanarak sentezlenen son dört membran deneylerinde istenilen değerlere

yakın çıkan sadece termal çaprazlama denenen membranda olmuştur. Plastikleştirici katılan ve kimyasal çaprazlama yapılan membranlarda yine suda çözünme olup değerler negatif gelirken Plastikleştirici katılıp termal çaprazlama yapılan membranda fazlaca bir kırılmalık olmuştur. Termal çaprazlama yüzey gerilimini artırdığı için kırılmalık olmuştur.

Genel bir sonuç olarak termal çaprazlama yapılmayan membranlarda su tutma kapasitesinin daha yüksek olması gerekirken çözünen polimerin neden olduğu ağırlık kaybı nedeniyle membranlar belli ölçüde su tuttıkları halde ağırlıkları azalmış gibi görünmektedir. Değerler bu nedenle eksi çıkmıştır. Diğer taraftan sıcaklık artışıyla çözünürlük arttığından 80 °C'deki ağırlık azalması daha fazla olmuştur. Membranların çözünmesini önlemek amacıyla termal çaprazlama yapılmasına karar verilmiştir.

80 °C'deki su tutma kapasitesi değerleri oda sıcaklığındaki değerlerden yüksek çıkan membranlarda yüksek sıcaklıkta membranların genleşmesi ve polimer zincirleri arasındaki moleküler boşluğun artması ile açıklanabilir.

Sentezlenen membranlar literatürde yer alan değerlere kıyasla negatif sonuç verdiği için ve istenen sonuçlar elde edilemediği için kalan karakterizasyon deneyleri olan, mekanik dayanıklılık, TGA analizi gibi testler yapılamamıştır.

Membranların kalınlıkları iletkenlik ölçümünde oldukça önemlidir. Membranın ince olması yığının direnci düşürür. Membran dökme aşamasında homojen bir kalınlık elde edebilmek membran çözeltisinin bir tarafta birikerek kurumasını önlemek için döküm yapılacak kabın düzgün yüzeyli olması, konulduğu yüzeyin eğik olmaması çok önemlidir. Bu nedenle membranların kurutma için bekletileceği yüzey bir su terazisi yardımıyla düzeltilmelidir.

SPES-PVA polimerlerinden oluşan membran matrisi olumlu sonuçlar vermediği gözlemlendiğinden karışım membranı oluşturan polimerlerden birinin değiştirilerek denemesi daha yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Inal, O. B., and Deniz, C. (2020). Assessment of fuel cell types for ships: Based on multi-criteria decision analysis. *Journal of Cleaner Production*, 265, 121734.
2. Olabi, A. G., Wilberforce, T., and Abdelkareem, M. A. (2021). Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. *Energy*, 214, 118955.
3. Rajalakshmi, N., Balaji, R., and Ramakrishnan, S. (2021). Recent developments in hydrogen fuel cells: Strengths and weaknesses. *Sustainable Fuel Technologies Handbook*, 431-456.
4. Sarfraz, A., Raza, A. H., Mirzaeian, M., Abbas, Q., and Raza, R. (2020). Electrode materials for fuel cells. *In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 341-356.
5. Byun, G. H., Kim, J. A., Kim, N. Y., Cho, Y. S., and Park, C. R. (2020). Molecular engineering of hydrocarbon membrane to substitute perfluorinated sulfonic acid membrane for proton exchange membrane fuel cell operation. *Materials Today Energy*, 17, 100483.
6. Breeze, P. (2019). *Power generation Technologies* (Third Edition). Elsevier Ltd. Newnes, 145-171.
7. Wei, J. (2019). Proton-conducting materials used as polymer electrolyte membranes in fuel cells. *In Polymer-based multifunctional nanocomposites and their applications*, 245-260.
8. Barbir, F. (2012). *PEM fuel cells: theory and practice* (Second Edition). USA, Academic press, Elsevier, 17-28.
9. Albarbar, A., and Alrweq, M. (2017). *Proton exchange membrane fuel cells: design, modelling and performance assessment techniques*. Cham, Switzerland, Springer Nature, 3.
10. Lindorfer, J., Rosenfeld, D. C., & Böhm, H. (2020). Fuel cells: Energy conversion technology. *In Future Energy*. 495-517. Elsevier.
11. Okada, O., and Yokoyama, K. (2001). Development of polymer electrolyte fuel cell cogeneration systems for residential applications. *Fuel cells*, 1(1), 72-77.
12. Campanari, S., and Guandalini, G. (2020). Fuel cells: Opportunities and challenges. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 179, 335-358.
13. Giorgi, L., and Leccese, F. (2013). Fuel cells: Technologies and applications. *The Open Fuel Cells Journal*, 6(1).
14. Abdelkareem, M. A., Elsaid, K., Wilberforce, T., Kamil, M., Sayed, E. T., and Olabi, A. (2021). Environmental aspects of fuel cells: A review. *Science of The Total Environment*, 752, 141803.

15. Dawood, F., Anda, M., and Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869.
16. Ali, Q., Taweepreda, W., and Techato, K. (2020). Preparation and characterization of polymer electrolyte membrane from chloroacetate chitosan/chitosan blended with epoxidized natural rubber. *Polymer Testing*, 82, 106294.
17. Al-Othman, A., Nancarrow, P., Tawalbeh, M., Ka'ki, A., El-Ahwal, K., El Taher, B., and Alkasrawi, M. (2021). Novel composite membrane based on zirconium phosphate-ionic liquids for high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(8), 6100-6109.
18. Dafalla, A. M., and Jiang, F. (2018). Stresses and their impacts on proton exchange membrane fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(4), 2327-2348.
19. Zou, Y., Yang, M., Liu, G., and Xu, C. (2020). Sulfonated poly (fluorenyl ether ketone nitrile) membranes used for high temperature PEM fuel cell. *Heliyon*, 6(9), e04855.
20. Kumari, M., Sodaye, H. S., and Bindal, R. C. (2018). Cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone)-poly ethylene glycol/silica organic-inorganic nanocomposite membrane for fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 398, 137-148.
21. Haragirimana, A., Ingabire, P. B., Zhu, Y., Lu, Y., Li, N., Hu, Z., and Chen, S. (2019). Four-polymer blend proton exchange membranes derived from sulfonated poly (aryl ether sulfone) s with various sulfonation degrees for application in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 583, 209-219.
22. Munavalli, B. B., Naik, S. R., and Kariduraganavar, M. Y. (2018). Development of robust proton exchange membranes for fuel cell applications by the incorporation of sulfonated β -cyclodextrin into crosslinked sulfonated poly (vinyl alcohol). *Electrochimica Acta*, 286, 350-364.
23. Tripathi, B. P., and Shahi, V. K. (2011). Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progress in Polymer Science*, 36(7), 945-979.
24. Yoon, S., Ahmed, F., Zhang, W., Ryu, T., Jin, L., Kim, D., and Jang, H. (2020). Flexible blend polymer electrolyte membranes with excellent conductivity for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 27611-27621.
25. Elakkiya, S., Arthanareeswaran, G., Venkatesh, K., and Kweon, J. (2018). Enhancement of fuel cell properties in polyethersulfone and sulfonated poly (ether ether ketone) membranes using metal oxide nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(47), 21750-21759.
26. Wang, H., Zhuang, X., Li, X., Wang, W., Wang, Y., and Cheng, B. (2015). Solution blown sulfonated poly (ether sulfone)/poly (ether sulfone) nanofiber-Nafion composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(38).

27. Athira, V. B., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2020). Preparation and characterization of porous polyethersulfone (PES) membranes with improved biocompatibility by blending sulfonated polyethersulfone (SPES) and cellulose acetate (CA)—A comparative study. *Materials Today Communications*, 25, 101544.
28. Divya, K., Saraswathi, M. S. S. A., Alwarappan, S., Nagendran, A., and Rana, D. (2018). Sulfonated poly (ether sulfone)/poly (vinyl alcohol) blend membranes customized with tungsten disulfide nanosheets for DMFC applications. *Polymer*, 155, 42-49.
29. Erkartal, M., Usta, H., Citir, M., and Sen, U. (2016). Proton conducting poly (vinyl alcohol)(PVA)/poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)(PAMPS)/zeolitic imidazolate framework (ZIF) ternary composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 499, 156-163.
30. González-Guisasola, C., and Ribes-Greus, A. (2018). Dielectric relaxations and conductivity of cross-linked PVA/SSA/GO composite membranes for fuel cells. *Polymer Testing*, 67, 55-67.
31. Yagizatlí, Y., Ulas, B., Cali, A., Sahin, A., and Ar, I. (2020). Improved fuel cell properties of Nano-TiO₂ doped Poly (Vinylidene fluoride) and phosphonated Poly (Vinyl alcohol) composite blend membranes for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35130-35138.
32. Branco, C. M., El-kharouf, A., and Du, S. (2017). Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Electrolyte Membrane, Gas Diffusion Layers, and Bipolar Plates. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 1-11. Elsevier.
33. Wang, Y., Diaz, D. F. R., Chen, K. S., Wang, Z., and Adroher, X. C. (2020). Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review. *Materials today*, 32, 178-203.
34. McLean, G. F., Niet, T., Prince-Richard, S., and Djilali, N. (2002). An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(5), 507-526.
35. Stonehart, P., and Wheeler, D. (2005). Phosphoric acid fuel cells (PAFCs) for utilities: electrocatalyst crystallite design, carbon support, and matrix materials challenges. *Modern aspects of electrochemistry*, 373-424.
36. Alias, M. S., Kamarudin, S. K., Zainoodin, A. M., and Masdar, M. S. (2020). Active direct methanol fuel cell: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 19620-19641.
37. Antolini, E. (2011). The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. *Applied energy*, 88(12), 4274-4293.
38. Handbook, F. C. (2004). EG and G Technical Services, Inc. US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory-Morgantown, West Virginia.

39. Yuan, X. Z., and Wang, H. (2008). PEM fuel cell fundamentals. In *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers* (pp. 1-87). Springer, London.
40. O'hayre, R., Cha, S. W., Colella, W., and Prinz, F. B. (2016). *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons.
41. Sorensen, B., and Spazzafumo, G. (2018). Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications. Academic Press.
42. Vasquez, L. O. (2007). *Fuel cell research trends*. Nova Publishers.
43. Qi, Z. (2013). Proton exchange membrane fuel cells. CRC Press.
44. Zhao, J., and Li, X. (2019). A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications: Degradation modes and experimental techniques. *Energy Conversion and Management*, 199, 112022.
45. Baroutaji, A., Carton, J. G., Sajjia, M., and Olabi, A. G. (2015). Materials in PEM fuel cells.
46. Farooqui, U. R., Ahmad, A. L., and Hamid, N. A. (2018). Graphene oxide: a promising membrane material for fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 714-733.
47. Kaur, G. (Ed.). (2021). PEM Fuel Cells: Fundamentals, Advanced Technologies, and Practical Application. Elsevier.
48. Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T. X. H., Kim, N. H., Lau, K. T., and Lee, J. H. (2011). Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 36(6), 813-843.
49. Krishnan, N. N., Lee, H. J., Kim, H. J., Kim, J. Y., Hwang, I., Jang, J. H., and Lim, T. H. (2010). Sulfonated poly (ether sulfone)/sulfonated polybenzimidazole blend membrane for fuel cell applications. *European Polymer Journal*, 46(7), 1633-1641.
50. Martos, A. M., Biasizzo, M., Trotta, F., del Río, C., Várez, A., and Levenfeld, B. (2017). Synthesis and characterization of sulfonated PEEK-WC-PES copolymers for fuel cell proton exchange membrane application. *European Polymer Journal*, 93, 390-402.
51. Chen, R., Xu, F., Fu, K., Zhou, J., Shi, Q., Xue, C., and Li, G. (2018). Enhanced proton conductivity and dimensional stability of proton exchange membrane based on sulfonated poly (arylene ether sulfone) and graphene oxide. *Materials Research Bulletin*, 103, 142-149.
52. Thompson, T. N., and Arnett, N. Y. (2019). Effect of phosphonated triazine monomer additive in disulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Polymer*, 171, 34-44.

53. Bai, H., Wang, H., Zhang, J., Wu, C., Zhang, J., Xiang, Y., and Lu, S. (2018). Simultaneously enhancing ionic conduction and mechanical strength of poly (ether sulfones)-poly (vinyl pyrrolidone) membrane by introducing graphitic carbon nitride nanosheets for high temperature proton exchange membrane fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 558, 26-33.
54. Bi, H., Wang, J., Chen, S., Hu, Z., Gao, Z., Wang, L., and Okamoto, K. I. (2010). Preparation and properties of cross-linked sulfonated poly (arylene ether sulfone)/sulfonated polyimide blend membranes for fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 350(1-2), 109-116.
55. Sahin, A. (2018). The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 271, 127-136.
56. Mossayebi, Z., Saririchi, T., Rowshanzamir, S., and Parnian, M. J. (2016). Investigation and optimization of physicochemical properties of sulfated zirconia/sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, 41(28), 12293-12306.
57. Gil-Castell, O., Teruel-Juanes, R., Arenga, F., Salaberria, A. M., Baschetti, M. G., Labidi, J., and Ribes-Greus, A. (2019). Crosslinked chitosan/poly (vinyl alcohol)-based polyelectrolytes for proton exchange membranes. *Reactive and Functional Polymers*, 142, 213-222.
58. Kim, A. R., Park, C. J., Vinothkannan, M., and Yoo, D. J. (2018). Sulfonated poly ether sulfone/heteropoly acid composite membranes as electrolytes for the improved power generation of proton exchange membrane fuel cells. *Composites Part B: Engineering*, 155, 272-281.
59. Dai, Y., Wang, J., Tao, P., and He, R. (2019). Various hydrophilic carbon dots doped high temperature proton exchange composite membranes based on polyvinylpyrrolidone and polyethersulfone. *Journal of colloid and interface science*, 553, 503-511.
60. Zhang, J., Chen, S., Bai, H., Lu, S., and Xiang, Y. (2021). Effects of phosphotungstic acid on performance of phosphoric acid doped polyethersulfone-polyvinylpyrrolidone membranes for high temperature fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(19), 11104-11114.
61. Ahangar, I., and Mir, F. Q. (2020). Development of polyvinyl alcohol (PVA) supported zirconium tungstate (ZrW/PVA) composite ion-exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(56), 32433-32441.
62. Xu, X., Wang, H., Lu, S., Guo, Z., Rao, S., Xiu, R., and Xiang, Y. (2015). A novel phosphoric acid doped poly (ethersulphone)-poly (vinyl pyrrolidone) blend membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 286, 458-463.
63. Gong, C., Zheng, X., Liu, H., Wang, G., Cheng, F., Zheng, G., and Tang, C. Y. (2016). A new strategy for designing high-performance sulfonated poly (ether ether ketone) polymer electrolyte membranes using inorganic proton conductor-functionalized carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 325, 453-464.

64. Attaran, A. M., Javanbakht, M., Hooshyari, K., and Enhessari, M. (2015). New proton conducting nanocomposite membranes based on poly vinyl alcohol/poly vinyl pyrrolidone/BaZrO₃ for proton exchange membrane fuel cells. *Solid State Ionics*, 269, 98-105.
65. Martínez-Morlanes, M. J., Martos, A. M., Varez, A., and Levenfeld, B. (2015). Synthesis and characterization of novel hybrid polysulfone/silica membranes doped with phosphomolybdic acid for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 492, 371-379.
66. Bai, H., Wang, H., Zhang, J., Zhang, J., Lu, S., and Xiang, Y. (2019). High temperature polymer electrolyte membrane achieved by grafting poly (1-vinylimidazole) on polysulfone for fuel cells application. *Journal of Membrane Science*, 592, 117395.
67. Munavalli, B. B., and Kariduraganavar, M. Y. (2019). Development of novel sulfonic acid functionalized zeolites incorporated composite proton exchange membranes for fuel cell application. *Electrochimica Acta*, 296, 294-307.
68. Charradi, K., Ahmed, Z., Aranda, P., and Chtourou, R. (2019). Silica/montmorillonite nanoarchitectures and layered double hydroxide-SPEEK based composite membranes for fuel cells applications. *Applied Clay Science*, 174, 77-85.
69. Gao, S., Xu, H., Fang, Z., Ouadah, A., Chen, H., Chen, X., and Zhu, C. (2018). Highly sulfonated poly (ether ether ketone) grafted on graphene oxide as nanohybrid proton exchange membrane applied in fuel cells. *Electrochimica Acta*, 283, 428-437.
70. Cai, Z., Li, R., Xu, X., Sun, G., Zhuang, X., Liu, Y., and Cheng, B. (2018). Embedding phosphoric acid-doped cellulose nanofibers into sulfonated poly (ether sulfone) for proton exchange membrane. *Polymer*, 156, 179-185.
71. Zou, M., Fang, J., Liu, J., Li, C., and Guan, R. (2012). Synthesis and preparation of sulfonated hyperbranched poly (arylene ether sulfone)/poly (ether sulfone) blend membranes for proton exchange membranes. *Solid State Ionics*, 220, 23-31.
72. Ahn, M. K., Lee, B., Jang, J., Min, C. M., Lee, S. B., Pak, C., and Lee, J. S. (2018). Facile preparation of blend proton exchange membranes with highly sulfonated poly (arylene ether) and poly (arylene ether sulfone) bearing dense triazoles. *Journal of Membrane Science*, 560, 58-66.
73. Beydaghi, H., Javanbakht, M., and Kowsari, E. (2014). Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol)/sulfonated graphene oxide nanocomposite membranes for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(43), 16621-16632.
74. Ebenezer, D., Deshpande, A. P., and Haridoss, P. (2016). Cross-linked poly (vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid polymer as an electrolyte/electrode material for H₂-O₂ proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 304, 282-292.
75. Lu, S., Xiu, R., Xu, X., Liang, D., Wang, H., and Xiang, Y. (2014). Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly (ethersulphone)-poly (vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 464, 1-7.

76. Daud, S. N. S. S., Norddin, M. N. A., Jaafar, J., Sudirman, R., Othman, M. H. D., and Ismail, A. F. (2021). Highly sulfonated poly (ether ether ketone) blend with hydrophobic polyether sulfone as an alternative electrolyte for proton exchange membrane fuel cell. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46(7), 6189-6205.
77. İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., and Barut, A. (1997). Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 16(17), 51-57.
78. Kim, J. D., Donnadio, A., Jun, M. S., & Di Vona, M. L. (2013). Crosslinked SPES-SPPSU membranes for high temperature PEMFCs. *International journal of hydrogen energy*, 38(3), 1517-1523.
79. Ul Imaan, D., Mir, F. Q., & Ahmad, B. (2021). Proton exchange membrane based on poly (vinyl alcohol) as support and alpha alumina as filler and its performance in direct methanol fuel cell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106119.
80. Erkartal, M., Aslan, A., Erkilic, U., Dadi, S., Yazaydin, O., Usta, H., & Sen, U. (2016). Anhydrous proton conducting poly (vinyl alcohol)(PVA)/poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)(PAMPS)/1, 2, 4-triazole composite membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(26), 11321-11330.
81. Chang, Y. W., & Shin, G. (2011). Crosslinked poly (ethylene glycol)(PEG)/sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane (sPOSS) hybrid membranes for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(4), 730-735.
82. Şahin, A. (2007). *Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Yüksek Sıcaklığa Dayalı Kompozit Membran Sentezi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERİŞ DALĞIÇ, Aylin
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 04.05.1992, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (506) 206 10 72
 e-mail : aylinneris@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2017
Lise	Ömer Seyfettin Anadolu Lisesi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2021-2022 (Mayıs)	Ziraat Bankası	Servis Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Eriş Dalgıç, A. ve Ar, İ. (2021, 8-10 Eylül). Proton Değişim Membran Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Pes/Pva Bazlı Polimer Karışım Membran Sentezi Ve Karakterizasyonu. ULIBTK'21 Uluslararası Katılımlı 23. Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, Gaziantep.

Hobiler

Fotoğraf çekmek, pastacılık, bisiklete binmek



GAZİ GELECEKTİR..