

**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**BORON FOSFAT DESTEKLİ PBI BAZLI**  
**KOMPOZİT MEMBRANLARIN**  
**HAZIRLANMASI ve ÖZELLİKLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**SUHEDA TOSUN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ağustos-2018**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Suheda TOSUN tarafından hazırlanan “Boron Fosfat Destekli PBI Bazlı Kompozit Membranların Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 31/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

#### Danışman

Doç. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN

#### Üye

Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA  
LEE Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 16401143 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Suheda TOSUN

Tarih:15.08.2018

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### BORON FOSFAT DESTEKLİ PBI BAZLI KOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Suheda TOSUN

Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN  
2018, 73 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ  
Doç. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN  
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Bu çalışmada boron fosfat destekli ( $\text{BPO}_4$ ) PBI (polibenzimidazol) bazlı fiber ve döküm kompozit membranlar hazırlanması amaçlanmıştır. Polibenzimidazoller; hidroksamoil klorür ve diamino monomerlerinden DMF'li (dimetilformamid) ortamda  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de katalizörsüz olarak hazırlanmıştır. Fiber için, % 20'lik polibenzimidazol çözeltisi sol-jel yöntemiyle DMF/aseton çözücü çifti kullanılarak PVDF (polivinilidinden florür),  $\text{BPO}_4$  PBI-1 (1:1:1) oranlarında homojenizatörde hazırlanmıştır. Elektrospinle fiber eldesi için; 20 kV gerilim ve 15 cm aralıklı Al folyo üzerine yarım saatlik fiber biriktirmesi yapılmıştır. Çalışmamızda ayrıca PVDF/ $\text{BPO}_4$ /PBI-1:(PBM-1); PVDF/ $\text{BPO}_4$ /PBI-2:(PBM-2); PVDF/PBI-1:(PM-1) ve PVDF/PBI-2:(PM-2) döküm kompozit membranlar sentezlenmiştir. Fiber ve döküm kompozit membranlar için su tutma ve iyon değişim kapasiteleri hesaplanmış, taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey temas açısı ölçümü, proton iletkenlik ölçümü, fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik (TGA) analizleri yapılmıştır. PBFM-1, PBM-1vePBM-2 membranlar için  $\text{BPO}_4$  varlığı X-ışını difraktometresi (XRD) analizinde doğrulanmıştır. Ayrıca PBFM-1 membranının atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile fiberin RMS değeri 113.404 nm olarak bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda proton iletkenlik ölçümleri yapılarak en iyi sonuç PBM-2 döküm membranında  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ( $7.1 \times 10^{-2}\text{ } 1/\Omega \times \text{cm}$ ) olarak elde edilmiştir. İyon değişim kapasiteleri 3.12-5.68 mmol/g arasında değişmiştir. Bulunan değerlerin Nafion membran için elde edilen değerlerden (0.91 mmol/g) yüksek olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Boron fosfat, Kompozit membran, PBI hibrit,

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

#### **PREPARATION OF BORON PHOSPHATE REINFORCED PBI BASED COMPOSITE MEMBRANES AND EXAMINATION OF PROPERTIES Suheda TOSUN**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
KONYA TEKNİK UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN CHEMICAL ENGINEERING**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN**

**Year, 73 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ  
Assoc. Prof. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN  
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ**

In this study, it is aimed to prepare cast composite membranes which reinforced with boron phosphate (BPO<sub>4</sub>) and PBI (polybenzimidazole) based fiber. Polybenzimidazoles are prepared from hydroxamoyl chloride and diamino monomers in the DMF (dimethylformamide) atmosphere at 150 °C without catalyst. The 20 % polybenzimidazole solution was prepared in a PVDF (polyvinylidene fluoride), BPO<sub>4</sub> PBI-1 (1: 1: 1) homogenizer with a sol-gel method using DMF / acetone solvent pair in order for fiber. Fiber deposition was done on the aluminum foil at a distance of 15 cm with 20 kV voltage in order to provide fiber electrospin. In this study, it also PVDF/BPO<sub>4</sub>/PBI-1 (PBM-1), PVDF/BPO<sub>4</sub>/PBI-2 (PBM-2), PVDF/PBI-2(PM-2) and PVDF/PBI-1(PM-1) composite membranes were synthesized. The water uptake and ion exchange capacities were measured for fiber and cast composite membranes; scanning electron microscopy (SEM), surface contact angle measurement, proton conductivity measurement, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TGA) analyzes were performed. BPO<sub>4</sub> has been confirmed in the presence of X-ray diffractometry (XRD) analysis for PBFM-1, PBM-1ve PBM-2 membranes. In addition, the RMS value of the fiber of the PBFM-1 membrane was found to be 113.404 nm by the atomic force microscope (AFM). Proton conductivity measurements were made at different temperatures and the best results were reached at PBM-2 casting membrane at 120 ° C ( $7.1 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \times \text{cm}$ ). The ion exchange capacities were ranged from 3.12 to 5.68 mmol g. It observed that founded values were higher than the values (0.91 mmol /g) obtained for Nafion membrane.

**Keywords:** Boron phosphate, Composite membrane, PBI hybrid

## ÖNSÖZ

Boron fosfat destekli PBI bazlı kompozit membranların hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi isimli bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. İlkey Özaytekin yönetiminde yapılarak Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Çalışma süresi boyunca benden bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendirmemde büyük emeği olan değerli hocam Sn. Doç. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN'e,

Finansal desteklerinden dolayı Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne,

Bu günlere gelmemde en büyük payı olan babam Muammer ATAÇ'a ve annem Fetiye ATAÇ'a,

Canım ablam Av. Nuran KESKİN'e,

Yüksek Lisans bitirme tezim süresince benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Samet TOSUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Suheda TOSUN  
KONYA-2018

# İÇİNDEKİLER

|                                                                 |             |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖZET .....</b>                                               | <b>iii</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                            | <b>iv</b>   |
| <b>ÖNSÖZ .....</b>                                              | <b>v</b>    |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                        | <b>vi</b>   |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>                            | <b>viii</b> |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                           | <b>1</b>    |
| 1.1. Hidrojen Enerji Sistemi .....                              | 2           |
| 1.1.1. Hidrojen .....                                           | 2           |
| 1.1.2. Hidrojen elde edilmesi .....                             | 3           |
| 1.1.3. Hidrojenin depolanması ve taşınması .....                | 5           |
| 1.2. Yakıt Pili ve Tarihçesi .....                              | 6           |
| 1.2.1. Yakıt hücresinin çalışma sistemi ve avantajları .....    | 8           |
| 1.2.2. Yakıt pili çeşitleri.....                                | 9           |
| 1.2.2.1. Polimer elektrolit yakıt pilleri (PEM) .....           | 10          |
| 1.2.2.2. Fosforik asitli yakıt pilleri (FAYP) .....             | 13          |
| 1.2.2.3. Alkali yakıt pilleri (AYP) .....                       | 14          |
| 1.2.2.4. Erimiş karbonatlı yakıt pilleri (EKYP) .....           | 15          |
| 1.2.2.5. Katı oksitli yakıt hücreleri (KOYP) .....              | 17          |
| 1.2.2.6. Direkt metanol kullanılan yakıt hücreleri (DMYP) ..... | 19          |
| 1.3. Membran ve Membran Elektrot Takımı .....                   | 21          |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>                              | <b>25</b>   |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>                               | <b>30</b>   |
| 3.1. Materyal .....                                             | 30          |
| 3.2. Polibenzimidazollerin Sentezi .....                        | 31          |
| 3.3. Elektrospin Yöntemi (Elektro - Eğirme Yöntemi) .....       | 31          |
| 3.3.1. Elektrospin çözeltisinin hazırlanması .....              | 34          |
| 3.3.2. Elektrospin işlemi .....                                 | 34          |
| 3.4. Döküm Membranların Hazırlanması .....                      | 34          |
| 3.5. Fosforik Asitle Doplama.....                               | 35          |
| 3.6. Sol - Jel Yöntemi .....                                    | 35          |
| 3.7. Membran Karakterizasyonu.....                              | 37          |
| 3.7.1. Su tutma kapasitesi .....                                | 37          |
| 3.7.2. İyon değişim kapasitesi.....                             | 37          |
| 3.7.3. TGA Çalışmaları.....                                     | 38          |
| 3.7.4. Proton iletkenlik ölçümleri .....                        | 39          |
| 3.7.5. FTIR çalışmaları .....                                   | 39          |
| 3.7.6. SEM çalışmaları.....                                     | 40          |
| 3.7.7. XRD çalışmaları .....                                    | 40          |
| 3.7.8. Temas açısı ölçümü.....                                  | 41          |

|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>                                               | <b>42</b> |
| 4.1. PBFM-1 Membranı Analizleri .....                                                        | 42        |
| 4.1.1. TGA analizi.....                                                                      | 42        |
| 4.1.2. AFM, yüzey temas açısı ölçümü, su tutma ve SEM analizleri .....                       | 43        |
| 4.2. Kompozit Döküm Membranların Su Tutma ve Yüzey Temas Açısı Ölçümleri<br>Analizleri ..... | 47        |
| 4.3. Kompozit Döküm Membranların SEM Analizleri.....                                         | 49        |
| 4.4. Kompozit Membranların IEC ve Proton İletkenlik Analizleri.....                          | 51        |
| 4.5. PBM-1, PBM-2 ve PBFM-1 Membranların XRD Analizleri .....                                | 53        |
| 4.7. Kompozit membranların TGA Analizleri .....                                              | 56        |
| 4.8. Kompozit Membranların DSC Analizleri .....                                              | 58        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                                         | <b>60</b> |
| 5.1. Sonuçlar .....                                                                          | 60        |
| 5.2. Öneriler .....                                                                          | 62        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                       | <b>64</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                        | <b>73</b> |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                |                        |
|----------------|------------------------|
| °C             | : Celsius              |
| cm             | : Santimetre           |
| e <sup>-</sup> | : Elektron             |
| T <sub>g</sub> | : Camı geçiş sıcaklığı |
| Ω              | : Direnç birimi (ohm)  |

### Kısaltmalar

|                                |                                            |
|--------------------------------|--------------------------------------------|
| AFM                            | : Atomik kuvvet mikroskobu                 |
| Al                             | : Alüminyum                                |
| AYP                            | : Alkali yakıt hücreleri                   |
| BPO <sub>4</sub>               | : Boron fosfat                             |
| CO                             | : Karbon monooksit                         |
| CO <sub>2</sub>                | : Karbon dioksit                           |
| CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>  | : Karbonat iyonları                        |
| DMF                            | : Dimetilformamid                          |
| DMYP                           | : Direkt metanol kullanılan yakıt pilleri  |
| DSC                            | : Difarensiyel taramalı kalorimetre        |
| DTA                            | : Diferansiyel termal analiz               |
| EKYP                           | : Erimiş karbonatlı yakıt pilleri          |
| FAYP                           | : Fosforik asitli yakıt pilleri            |
| FTIR                           | : Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometre |
| H <sub>2</sub>                 | : Hidrojen molekülü                        |
| H <sub>2</sub> O               | : Su molekülü                              |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | : Fosforik asit                            |
| IDT                            | : İlk bozunma sıcaklığı                    |
| IEC                            | : İyon değişim kapasitesi (mmol/g)         |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | : Potasyum karbonat                        |
| KOH                            | : Potasyum hidroksit                       |
| KOYP                           | : Katı oksitli yakıt pilleri               |
| Na <sup>+</sup>                | : Sodyum iyonu                             |
| NaBH <sub>4</sub>              | : Sodyum borhidrür                         |

|                  |                                                       |
|------------------|-------------------------------------------------------|
| NaCl             | : Sodyum klorür                                       |
| NaOH             | : Sodyum hidroksit                                    |
| NASA             | : Ulusal havacılık ve uzay dairesi                    |
| NMR              | : Nükleer manyetik rezonans spektrometre              |
| O <sub>2</sub>   | : Oksijen molekülü                                    |
| OH <sup>-</sup>  | : Hidroksit iyonu                                     |
| PBFM-1           | : PVDF/BPO <sub>4</sub> /PBI-1 fiber kompozit membran |
| PBI              | : Polibenzimidazol                                    |
| PBM-1            | : PVDF/BPO <sub>4</sub> /PBI-1 döküm kompozit membran |
| PBM-2            | : PVDF/BPO <sub>4</sub> /PBI-2 döküm kompozit membran |
| PDMYP            | : Proton değişim zarlı yakıt pili                     |
| PEG              | : Polietilen glikol                                   |
| PEM              | : Polimer elektrolit yakıt hücreleri                  |
| PEMFC            | : Polimer elektrolit yakıt hücreleri                  |
| PEMYH            | : Polimer elektrolit yakıt hücreleri                  |
| PM-1             | : PVDF/PBI-1 döküm kompozit membran                   |
| PM-2             | : PVDF/PBI-2 döküm kompozit membran                   |
| Poli(MA co S)    | : Maleik anhidrit stiren kopolimeri                   |
| PSSA MA          | : Poli (stiren sülfonik asit comaleik asit)           |
| PVA              | : Poli (vinil alkol)                                  |
| PVDF             | : Polivinilidin florür                                |
| SEM              | : Taramalı Elektron Mikroskobu                        |
| TGA              | : Termogravimetrik Analiz                             |
| TiO <sub>2</sub> | : Titanyum dioksit                                    |
| XRD              | : X-Işını Difraktometresi                             |

## 1. GİRİŞ

Kömür, doğal gaz ve petrol gibi yenilenemez enerji kaynaklarından biri de fosil yakıtlar olup dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılamaktadırlar. Fosil yakıtların kullanımı çok geniş endüstriyel alanda mevcuttur. Yeryüzünde sınırlı miktarda bulunmaları ve çok fazla kullanılmasından dolayı da gelecek yıllarda tükeneceği tahmin edilmektedir. Dünya çapında enerji ihtiyacının artmasıyla çözüm arayışları, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir. Bu yüzden alternatif enerji kaynakları çalışmaları devam etmektedir (Carrette ve ark., 2001; Tavman, 2004; Yılmaz ve ark., 2017).

Alternatif enerji kaynaklarından biri de yakıt hücreleridir. Kullanılan elektrolit sentezine göre katı oksit yakıt pili, alkali yakıt pili, fosforik asit yakıt pili, erimiş karbonat yakıt pili, direk metanol kullanılan yakıt pili ve polimer elektrolit yakıt pilleri olmak üzere altı çeşittir. Bunlardan özellikle hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı polimer elektrolit yakıt pilleri, en çok tercih edilen alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu olmaları sebebiyle, giderek üzerinde çalışmalar yoğunlaşmaktadır (Hirano ve Fujikawa, 2000; Fukuda ve ark., 2010). Ancak bu tipteki yakıt hücrelerinin gelişimindeki en büyük sıkıntılardan birisi elektrolit sentezidir. Mekanik, kimyasal ve termal özellikleri bakımından gelişmiş alternatif membranlara ihtiyaç vardır (Cheddie ve Munroe, 2007). Elektrolit sentezi üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Son yapılan araştırmalarda PBI bazlı membran sentezi çalışmaları oldukça çoktur. PBI bazlı membranların düşük bağıl nemli ortamlarda bile proton iletkenliklerinin yitirmemesi sentezlerinin yoğunluk kazanmasında önemli bir etkidir (Carollo ve ark., 2006).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, PBI bazlı boron fosfat katkılı kompozit membranların sentezlenmeleri hedeflenmiştir. Sentezlenen membranların özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın önemi, proton iletkenliği yüksek kompozit membranlar sentezleyerek dünya çapında fosil yakıtların enerji kaynağı olarak kullanılmasından dolayı ortaya çıkan çevre kirliliğinin azaltılmasında katkıda bulunmaktır.

## 1.1. Hidrojen Enerji Sistemi

Artan dünya nüfusu ile birlikte enerji ihtiyacı da artmaktadır. Günümüzde, fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar yenilebilir enerji kaynaklarına göre daha az olduğu için, yenilebilir enerji kaynakları üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de hidrojendir (Külekçi, 2009). Hidrojen enerji sistemleri olarak adlandırılan sistemde, Hidrojen gazı yakıt pilleri yardımıyla kimyasal tepkimeye sokularak enerji üretilir. Yakıt pili olarak da adlandırılan bu sistemde buhar kazanı ya da türbin kullanılmaz. Oksijen ve Hidrojen arasındaki elektrokimyasal tepkime ile oluşan bu sistemde verimlilik % 80'e kadar ulaşabilir. Suyun atık olarak elde edilmesi temiz enerji olarak da adlandırılmasını sağlamıştır.

### 1.1.1. Hidrojen

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiştir. Renksiz, kokusuz tamamen zehirsiz bir gazdır. Evrenin temel enerji kaynağıdır. Dünyada da en çok bulunan elementlerden biridir. Su, hidrojen ve oksijenden oluşur. Protium, döteryum ve trityum adında üç tane izotopu vardır. Orta- ve para- hidrojen şeklinde olmak üzere  $H_2$  iki farklı şekilde bulunur.

Tablo 1.1'de özellikleri verilen Hidrojen 2.016 (mol/g) molekül kütlesi ile en hafif elementtir. Yoğunluğu standart sıcaklık ve basınçta  $0.08376 \text{ kg/m}^3$  tür. Hidrojen 20.3 K'in (atmosferik basınç) altındaki sıcaklıklarda sıvılaştırılabilir (Barbir, 1999). Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır.

**Tablo 1.1.** Hidrojenin özellikleri (Şahin, 2011)

|                                        |                     |        |
|----------------------------------------|---------------------|--------|
| <b>Mol Kütlesi</b>                     | Mol/g               | 2.016  |
| <b>Yoğunluk</b>                        | Kg/m <sup>3</sup>   | 0.0838 |
| <b>Üst Enerji Değeri</b>               | MJ/kg               | 141.90 |
|                                        | MJ/m <sup>3</sup>   | 11.89  |
| <b>Alt Enerji Değeri</b>               | MJ/kg               | 119.90 |
|                                        | MJ/m <sup>3</sup>   | 10.05  |
| <b>Kaynama Sıcaklığı</b>               | K                   | 20.3   |
| <b>Sıvı Hal Yoğunluğu</b>              | Kg/m <sup>3</sup>   | 70.8   |
| <b>Kritik Değerler</b>                 |                     |        |
| <b>Sıcaklık</b>                        | K                   | 32.94  |
| <b>Basınç</b>                          | Bar                 | 12.84  |
| <b>Yoğunluk</b>                        | Kg/m <sup>3</sup>   | 31.40  |
| <b>Kendi Kendine Yanma Sıcaklığı</b>   | K                   | 858    |
| <b>Havada Yanma Limiti</b>             | (vol. %)            | 4-75   |
| <b>Havada ki Stokiyometrik Karışım</b> | (vol. %)            | 29.53  |
| <b>Havada Yanma Sıcaklığı</b>          | K                   | 2.318  |
| <b>Difüzyon Katsayısı</b>              | cm <sup>2</sup> /sn | 0.61   |
| <b>Özgül Isı (cp)</b>                  | kJ/(kg.K)           | 14.89  |

Bu özelliklerinin yanı sıra Hidrojen bazı avantajlara da sahiptir. Bunlar şunlardır: Yüksek verimle elektriğe çevrilebilme, boru hatları veya tankerler ile uzak mesafelere taşınabilme, gaz şeklinde, sıvı şeklinde veya katı halde depolanabilmektedir. Hidrojenin üretilirken, depolanırken ve taşınırken çevre kirliliğine sebep olmaması da avantajlarındandır. Yanması ve yakıt pilinde kullanılması sonucu ürün olarak sadece su oluşur. Eğer yanma yüksek sıcaklıkta olursa, havadaki oksijen ve azottan NO<sub>x</sub> oluşabilir.

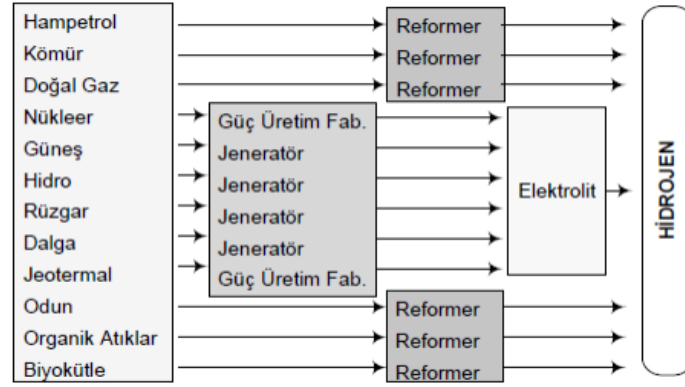
Bu avantajlarından dolayı geleceğin ideal bir enerji taşıyıcısıdır (Fettah, 2010).

### 1.1.2. Hidrojen elde edilmesi

Hidrojen gazı doğada saf halde bulunmaz. Deniz ve akarsularda bol miktarda bulunmaktadır. Farklı yöntemlerle üretilebilir (Afgan, 2004; Şenaktaş, 2005). Şekil 1.1 'de hidrojenin üretim kaynakları ve prosesleri verilmiştir.

En bilinen yöntem Şekil 1.2'de gösterilen suyun elektrolizidir. Elektrik enerjisi kullanılarak su, oksijen ve hidrojene ayrılır. Diğer bir yöntem fosil yakıtlardan buharla

reaksiyon sonucu hidrojen elde edilmesidir. Bu yöntem katalizör olarak nikel içeriklidir. Yöntemin ucuz olması bu yönteme olan alışkanlığı azaltmamaktadır. Bunun sonucunda da çevre kirliliği devam etmektedir (İder, 2003).

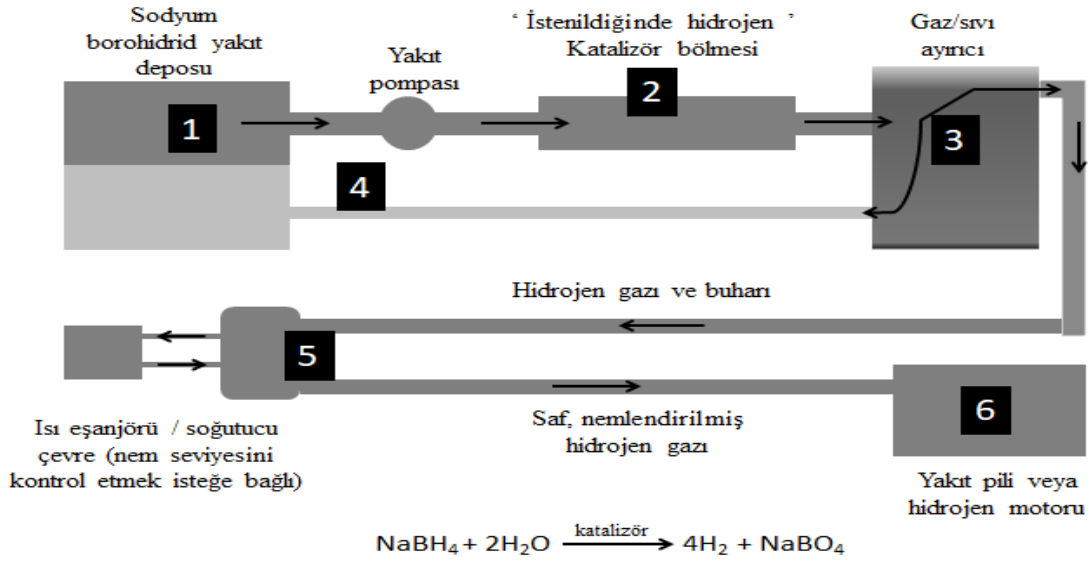


Şekil 1.1. Hidrojen üretim kaynakları ve prosesleri (Şahin, 2011)



Şekil 1.2. Suyun elektrolizi (Su, 2012)

Güneş enerjisinden, yeşil yosunlardan ve bazı hidrit bileşiklerinden de elde edilebilir. Güneş enerjisinden, foto elektrokimyasal yöntemle elde edilir. Bazı yönleri ile elektroliz yöntemine benzer. Burada elektrik akımı suya batırılmış güneş pillerinden elde edilir. Elektroliz yöntemine göre daha verimlidir. Yeşil yosunların fotosentezinden ve bazı hidrit bileşiklerinden de kimyasal yöntemlerle elde edilir. Bu hidritlerden en bilineni Şekil 1.3’de de verilen yakıt sisteminde kullanılan sodyum borhidrit’ tir (İder, 2003).



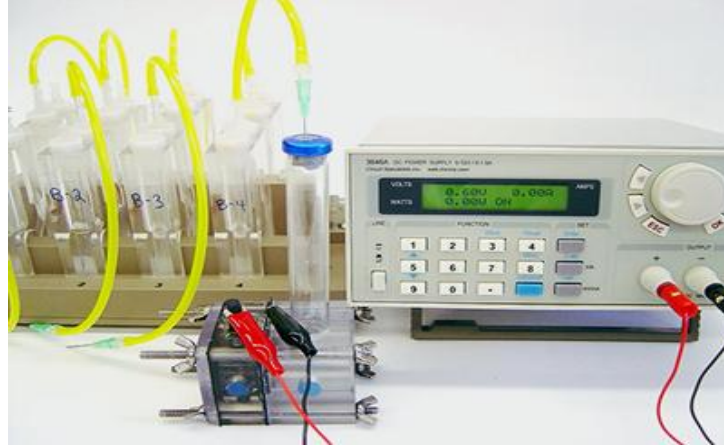
Şekil 1.3. Sodyum borohidrit yakıtlı sistem (İder, 2003)

### 1.1.3. Hidrojenin depolanması ve taşınması

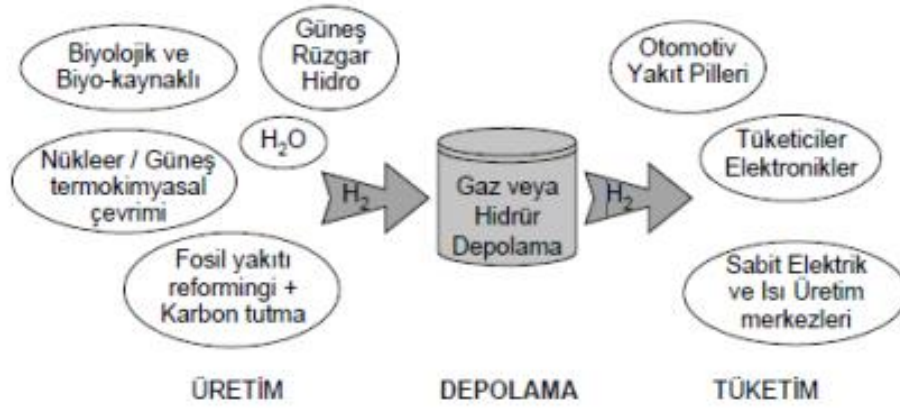
Hidrojen gaz veya sıvı olarak, hidrür şeklinde ve karbon nanotüplerde (Şekil 1.4) olmak üzere çeşitli yöntemlerle depolanmaktadır (Atkinson ve ark., 2001).

Selwam ve arkadaşlarının (1986) yaptıkları çalışmada güvenilirlik ve hafiflik bakımından hidrojenin hidrür olarak depolanması öne çıkmıştır. Hidrür şeklinde metallerde, alaşımlarda ve geçiş metallerde depolanmaktadır. Son yıllarda yüksek depolama kapasitesi (ağ. % 7.6) ve düşük yoğunluğa ( $1.74 \text{ gr/cm}^3$ , hidrür halinde  $1.45 \text{ gr/cm}^3$ ) sahip Magnezyum ön plana çıkmaktadır. Üzerinde çalışmalar devam etmektedir (Güvendiren ve ark., 2003). Hidrojenin üretimi, depolanması ve tüketimi Şekil 1.5’de verilmiştir.

Hidrojen gazı borular vasıtasıyla ve gaz şeklinde veya sıvılaştırarak tüplere konup tankerlerle her yere güvenli bir şekilde taşınabilmektedir. Sıvılaştırmış hidrojen  $25 \text{ m}^3$  (kara yolu) ve  $130 \text{ m}^3$  (demir yolu) hacmindeki tanklarla taşınmaktadır. Önümüzdeki yıllarda doğal gaz için inşa edilen yer altı boru dağıtım ağının küçük bir değişiklikle hidrojen için de kullanılması beklenmektedir. (Gözütok, 2007).



Şekil 1.4. Nanotüplerde depolanma (Hidrojen, 2012)



Şekil 1.5. Hidrojen üretimi, depolanması ve tüketimin basit şeması (Şahin, 2011)

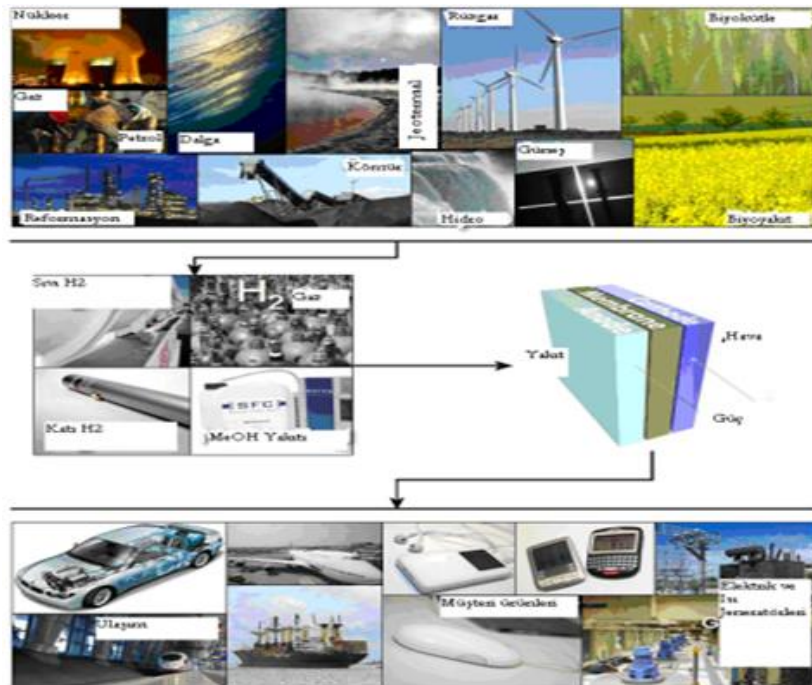
## 1.2. Yakıt Pili ve Tarihçesi

Şekil 1.6’da verilen hidrojen enerji sistemlerinden biri de yakıt pilleridir. Yakıt pilleri; hidrojenin oksijen ile elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten cihazlardır. Elektrolizin ters reaksiyonu olarak da tanımlanmaktadır. Reaksiyon sonucunda bataryalarda olduğu gibi ısı ve su buharı oluşturmaktadır. Aralarındaki fark bataryayı sürekli şarj etmek mecburidir ancak yakıt pilinde bu durum söz konusu değildir (Alkaya ve ark., 2008).

Bu pillerin tarihi 1839 yılına dayanmaktadır. İsviçreli kimyager Christian F. Schoenbien elektrolizin tersini uygulayarak hidrojenin oksijen ile reaksiyonu sonucunda su ve elektrik akımının ortaya çıktığını bulmuştur. 1845 yılında İngiliz hâkim ve bilim adamı Sir William Grove, Schoenbien’in çalışmalarını uygulama aşamasına getirerek

ilk gaz pilini yapmıştır. Ürettiği yakıt pilinde elektrolit (seyreltik sülfürik asit), oksitleyici etken (oksijen) kullanmıştır. Friedrich Wilhelm Ostwald, 1893 yılında yakıt pilinin her elemanının görevini araştırmıştır. W. Jacques, 1896 yılında eriyik elektrolitle yakıt pillerinin temelini atmıştır. Kömürden doğrudan elektrik üretmeyi hedeflemiştir. 1939'da Thomas Bacon'ın, Alkalın yakıt pilleri üzerine yaptığı çalışma yakıt pilinin günümüzdeki yere gelmesini sağlayan en önemli çalışmadır. Pratt & Whitney şirketi bu çalışmanın önemini anlayarak bu projeye lisans vermiştir ve NASA uygulamalarında kullanılmasını sağlamıştır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003). 1950'lerin sonunda, NASA kompakt elektrik üretici kurmaya başlamıştır (Alkaya ve ark., 2008). Yakıt hücresi ile ilgili çalışmaları hala desteklenmektedir. 1980'lerdeki petrol krizlerinden sonra hidrojenli yakıt pilleri önem kazandı (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003). 2000'li yıllarda fosil yakıtların çevreye verdiği zararlardan ve maliyetinin düşük olmasından dolayı kullanımının yaygın hale gelmesi için çalışmalar devam etmektedir.

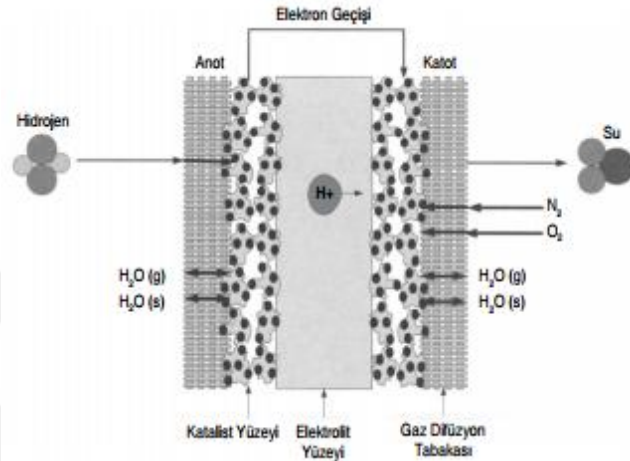
Gelecek yıllarda bu pillerin taşıtlarda, uzay araçlarında, deniz araçlarında, cep telefonlarında, dizüstü bilgisayarlarda, ofislerde ve endüstriyel kuruluşlarda kullanılabilirliğinin artacağı düşünülmektedir (Tang ve ark., 2006).



Şekil 1.6. Hidrojen enerji sistemi (Edwards ve ark., 2008)

### 1.2.1. Yakıt hücresinin çalışma sistemi ve avantajları

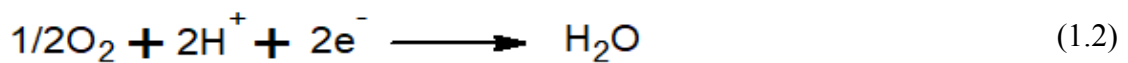
Çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip olan yakıt pilleri gelecek kuşaklarda kullanımları daha çok olacağı öngörülen alternatif enerji kaynaklarından biridir. Şekil 1.7’de yakıt pilinin çalışma prensibi verilmiştir.



Şekil 1.7. Yakıt pili temel prensibini anlatan şematik resmi (Spiegel, 2008)

Bir yakıt pili elektrolit ve geçirgen-gözenekli yapıda bulunan anot ve katot elektrotlardan oluşur. Elektrotların arasında da elektrolit yer alır. Pilin anot (negatif) kısmına gaz yakıt (hidrojen), katot (pozitif) kısmına ise oksitleyici (hava ya da oksijen) gönderilir. Anottaki gaz ile katottaki havanın elektrokimyasal reaksiyonundan kaynaklı oluşan potansiyel fark elektron akışını ve elektriksel gerilim oluşturur. Reaksiyon sonrası ısı, saf su çıkar. Eğer karbon içeren bir yakıt kullanılırsa ek olarak karbondioksit açığa çıkar (Yıldırım, 2011).

Anotta (1) ve katotta (2) oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Elektronlar, elektrik devresine, hidrojen protonları elektrolite doğru akar. Hidrojen protonları ile elektronların katotta oksijen akışı ile birleşir. Sonucunda su

oluşur, atık ısı ve elektrik enerjisi de açığa çıkar. Pildeki reaksiyonlarla elde edilen termodinamik voltaj, açığa çıkan enerji ve reaksiyon sonucu katoda geçen elektron sayısı ile ilgilidir (Karaoğlu ve Sefa, 2014).

Diğer enerji sistemlerinde elektrik enerjisi üretimi üç aşamada gerçekleşmektedir. Üretim sırasında dönüşümler meydana gelir. Bu dönüşüm kademeleri enerji kaybına ve verimin düşük olmasına sebep olmaktadır. En gelişmiş sistemlerde dahi verim % 40'tır. Oysaki yakıt pillerinde enerji dönüşüm kademelerine ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu yüzden de verim yüksektir. % 80 gibi bir verim söz konusudur. Dönüşüm esnasında çevre kirliliğine neden olmazlar. Yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı zaman atık su, fosil kullanılması durumunda ise açığa çevreye zararlı gazlar çıkmaktadır. Çıkan gazların zararı diğer yöntemlere göre daha azdır. Kükürt dioksit ve azot dioksiti sifıra indirirler. Karbondioksit emisyonunu azaltırlar. Piller ayrıca gürültü kirliliğine de sebep olmazlar.

Farklı yakıtlarla çalışabilirler (doğal gaz, LPG, bor hidrür, metanol, etanol). Güvenilir sistemlerdir. Montaj süreleri kısadır. Yüksek miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) gerektirmezler. Modüler yapıdırlar (Yıldırım, 2011). Bunlar gibi pek çok olumlu yönünden dolayı geleceğin alternatif enerji kaynağı olduğu düşünülmektedir.

### 1.2.2. Yakıt pili çeşitleri

Yakıt pilleri kullanılan yakıt çeşidine, elektrolit cinsine ve çalışma sıcaklığına göre gruplandırılır (Oğuz, 2006). Kullanılan yakıt çeşidine göre 6 çeşittir. Bunlar: Polimer elektrolit yakıt pilleri (PEM, PEMFC, PEMYP), fosforik asitli yakıt pilleri (FAYP, PAFC), alkalın yakıt pilleri (AYP, AFC), erimiş karbonatlı yakıt pilleri (EKYP, MCFC), katı oksitli yakıt pilleri (KOYP, SOFC) ve direkt metanol kullanılan yakıt pilleri (DMYP, DMFC)'dir. Çalışma sıcaklığına göre de düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (0-100 °C), orta sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (100-500 °C) ve yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (500-1000 °C) olmak üzere üç grupta incelenir.

Pilin yapısındaki malzemelerin fiziko-kimyasal ve termo-mekaniksel özellikleri, pillerdeki çalışma sıcaklığını ve pil ömrünü etkiler. Pilde kullanılacak yakıt, çalışma sıcaklığını da etkilemektedir. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde kimyasal tepkime oldukça yavaştır. Tepkimeyi hızlandırmak için platin katalizörü kullanılır. Bunun sonucunda pil maliyeti de artar. Yüksek sıcaklıkta çalışan pillerde tepkime hızını

arttırmak için sadece sıcaklığı arttırmak yeterlidir. Düşük maliyetli katalizörler kullanılır (Şahin, 2011). Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri Tablo 1.2’de verilmiştir.

**Tablo 1.2.** Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri (Hidrojen, 2012)

|                                         | <b>Fosforik Asit<br/>Yakıt Pili</b>                   | <b>Katı Oksit<br/>Yakıt Pili</b>                        | <b>Erimiş<br/>Karbonat<br/>Yakıt Pili</b> | <b>Polimer<br/>Elektrolit<br/>Yakıt Pili</b> | <b>Direkt metanol<br/>Kullanılan<br/>Yakıt<br/>Hücreleri</b> | <b>Alkali<br/>Yakıt Pili</b> |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------|
| <b>Elektrolit</b>                       | Fosforik asit                                         | Çinko üzerine<br>tutturulmuş<br>Yittria (YSZ)           | Karbonat                                  | Polimer iyon<br>değişim filmi                | Polimer iyon<br>değişim filmi                                | Potasyum<br>hidroksit        |
| <b>Elektrolit<br/>teki<br/>Taşıyıcı</b> | H <sup>+</sup>                                        | O <sub>2</sub> <sup>-2</sup>                            | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>             | H <sup>+</sup>                               | H <sup>+</sup>                                               | OH <sup>+</sup>              |
| <b>Hücre<br/>Materyali</b>              | Karbon                                                | Seramik vb.                                             | Ni, Paslanmaz<br>çelik, vb.               | Karbon                                       | Karbon                                                       | Karbon                       |
| <b>Güç<br/>Yoğunluğ<br/>u (W/kg)</b>    | 120-180                                               | 15-20                                                   | 30-40                                     | 350-1500                                     | 350-1500                                                     | 35-105                       |
| <b>Yakıt<br/>Çeşidi</b>                 | H <sub>2</sub> ,<br>Hidrokarbonlar,<br>Fosil yakıtlar | H <sub>2</sub> ,<br>Hidrokarbonlar                      | H <sub>2</sub> ,<br>Hidrokarbonlar        | H <sub>2</sub> ,<br>Hidrokarbonlar           | H <sub>2</sub> ,<br>Hidrokarbonlar                           | H <sub>2</sub>               |
| <b>Sıcaklık</b>                         | 200 °C                                                | 1000 °C                                                 | 600-700 °C                                | 80 °C                                        | 80 °C                                                        | 80 °C                        |
| <b>Güç<br/>Üretim<br/>Verimi</b>        | % 37-42                                               | % 60-70                                                 | % 45-60                                   | % 60                                         | % 60                                                         | % 42-73                      |
| <b>Uygulama<br/>Alanları</b>            | Ticari uyg.<br>(oteller,<br>hastaneler, vs.)          | Ticari uyg.,<br>sanayi uyg.,<br>elektrik<br>santralleri | Elektrik<br>santralleri                   | Ulaşım araçları,<br>askeri sistemleri        | Ulaşım araçları,<br>askeri sistemleri                        | Uzay<br>çalışmaları          |

#### 1.2.2.1. Polimer elektrolit yakıt pilleri (PEM)

Katı polimer yakıt hücresi olarak da (SPFC) adlandırılan PEMFC 1960’larda ilk olarak General Electric tarafından Amerika Birleşik Devletleri’nde NASA tarafından ilk insanlı uzay araçları üzerinde kullanım için geliştirildi (Larminie ve Dicks, 2003).

Daha sonra, bu teknolojiye ileriye adımlar, temel tasarımın kayda değer yeniden yapılandırıldığı 1980’lerin sonuna kadar durdu. Artık geleneksel hale gelen yeni imalat yöntemleri benimsenip optimize edildi. Muhtemelen, PEM yakıt pillerinin üstesinden gelmek zorunda kaldığı en önemli bariyer, katalizör olarak gerekli pahalı platin miktarıydı. Orijinal PEM yakıt pillerinde büyük miktarda platin, yakıt pillerinin ticari amaçla kullanılmamasının nedenlerinden biridir. Böylece, PEM yakıt pilinin yeniden yapılandırılması, kullanılan elektrotlara ve daha spesifik olarak elektrotlardaki

platinyum miktarının azaltılmasına yöneliktir. Bu, PEM yakıt pili elektrotlarında ileri araştırmalar için bir itici güç olmaya devam ediyor (Litster ve McLean, 2004).

PEM yakıt pilleri özellikle istenen özelliklere sahiptir. Nispeten düşük sıcaklıklarda çalışırlar; böylece termal kayıpları azaltırlar. Aynı zamanda hacimce daha küçük ve daha hafif ağırlıkta olmaları onları otomotiv ve taşınabilir uygulamalar için mükemmel kılıyor.

Bir PEMFC elektroliti yakıt pilinin düzgün çalışabilmesi için aşağıdaki gereklilikleri karşılamalıdır:

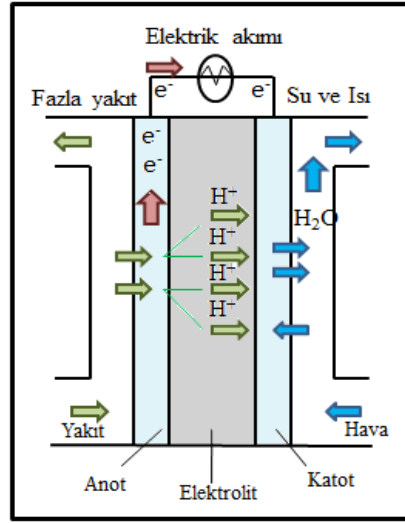
1. Yüksek iyonik iletkenlik
2. Reaktiflere karşı uygun bir bariyer oluşturması
3. Kimyasal ve mekanik olarak kararlı olması
4. Düşük elektronik iletkenlik
5. Üretilirlik/kullanılabilirlik kolaylığı
6. Tercihen düşük maliyetli

Membran tabakası, sisteme gelen  $H_2$ 'nin saflığına bağlı olarak katı polimer membranı, sıvı su, su buharı ve az miktarda  $H_2$ ,  $O_2$  veya  $CO_2$  içerir (Spiegel, 2008).

PEM tipi yakıt pilinin çalışma mekanizmasında anota gönderilmiş olan hidrojen katalizörle yükseltgenerek hidrojen iyonuna dönüşür. Oluşan elektronlar PEM üzerinden geçiş ihtimali olmadığı için dış devre ile katoda aktarılır. Oluşan hidrojen iyonları membran üzerinden geçerek katot tarafına ulaşır ve katottaki oksijen ile dış devreden gelen elektronlarla indirgenerek su oluşur. Sonuç olarak elektronlar dış devreden geçerek akım oluşur (Şen ve ark., 2010).

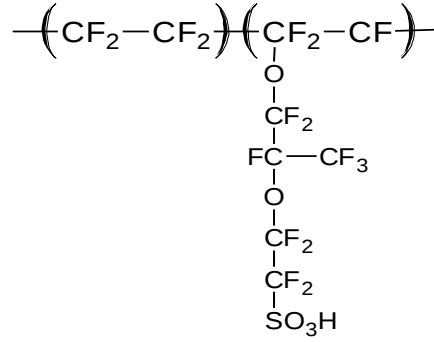
PEM yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. PEM yakıt pillerinde sıcaklığın  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  üzerinde tutmak; yüksek elektrot kinetiği, CO toleransında artma, kolay ısı ve su eldesi gibi teknik avantajların yanı sıra ekonomik avantajlar da sağlamaktadır (Carollo ve ark., 2006). PEM yakıt pilinde çalışma sıcaklığını istenen değerde tutulması için polimer membranın nemli halde olması gerekmektedir. Membranın çok kuru olması halinde de protonların taşınmasını sağlayacak yeteri miktarda asidik iyon bulunamayacaktır. Bundan dolayı yakıt hücresi uygulamalarında nem ihtiyacını tam anlamıyla karşılamak için ek nemlendiriciler kullanılmaktadır. Membranın çok nemli olması halinde de, difüzyon tabakasının gözenekleri iptal olur ve tepkime gazları

katalizöre varamaz (Karaoğlu ve Sefa, 2014). Şekil 1.8'de PEM Yakıt pili çalışma prensibi şeması verilmiştir.



Şekil 1.8. PEM yakıt pili çalışma prensibi şeması (Büchi ve ark., 2009)

Bir yakıt pili zarının nispeten yüksek proton iletkenliği göstermesi, yakıt ve reaksiyon gazlarının karıştırılması için yeterli bir engel oluşturması ve yakıt pili ortamında kimyasal ve mekanik olarak dengeli olması gerekir. Tipik olarak, PEM yakıt pilleri için membranlar perflorokarbon sülfonik asit (PSA) iyonomerinden yapılır. Bu esas itibarıyla bir tetrafloroetilen (TFE) ve çeşitli perflorosülfonat monomerlerinin bir kopolimeridir. En iyi bilinen membran malzemesi Dupont tarafından üretilen ve perflorosülfonilflorür etil-propil-vinil eter (PSEPVE) kullanan Nafion'dur. Şekil 1.9 Nafion gibi bir perflorosülfonat iyonomerinin kimyasal yapısını göstermektedir. Benzer malzemeler, Fumatech (Fumion), Asahi Glass (Flemion), Asahi Chemical (Aciplex), Chlorine Mühendisleri ("C" membran) ve Dow Chemical gibi diğer üreticiler tarafından ticari veya geliştirme ürünü olarak geliştirildi ve satıldı. W.L. Gore and Associates, mekanik mukavemet ve boyutsal kararlılık sağlayan teflon benzeri bir bileşenden ve protonik iletkenlik sağlayan bir perflorosülfonik asit bileşeninden oluşan bir kompozit/güçlendirilmiş zar geliştirdi.



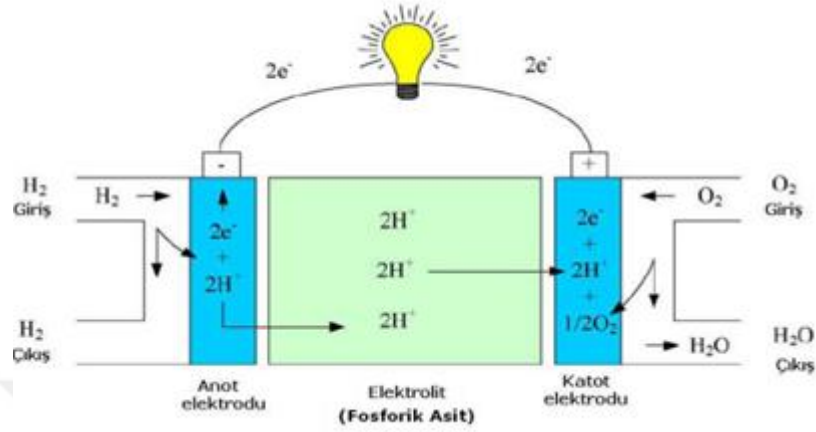
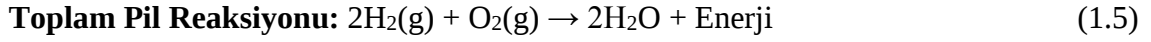
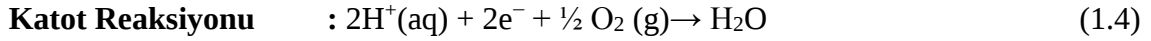
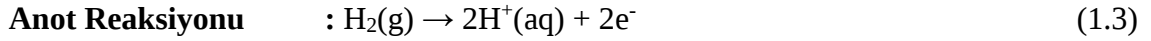
Şekil 1.9. PFSA polimerin yapısı (Nafion®)

SO<sub>3</sub>H (sülfonik asit) grubu iyonik olarak bağlanır, bu yüzden yan zincirin sonu aslında bir H<sup>+</sup> iyonu olan bir SO<sup>-3</sup> iyonudur. İşte böyle bir yapıya bir iyonomer deniyor. İyonik özelliklerinden dolayı, yan zincirlerin uçları zarin genel yapısında kümelenme eğilimindedir. Teflon benzeri omurga, oldukça hidrofobik olmasına rağmen, yan zincirin ucundaki sülfonik asit son derece hidrofiliktir. Hidrofilik bölgeler, sülfonatlanmış yan zincirlerin kümeleri etrafında oluşturulmuştur. Bu nedenle bu tür malzemeler nispeten büyük miktarda su emer (bazı durumlarda ağırlıkça % 50'ye kadar). İyi sulu bölgelerdeki H<sup>+</sup> iyonların hareketi, bu malzemeleri proton iletken hale getirir (Barbir, 2012).

#### 1.2.2.2. Fosforik asitli yakıt pilleri (FAYP)

Elektrolit olarak fosforik asitin kullanılması bu yakıt pillerinin bu ismi almasının sebebidir. Bu çeşit yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 200 °C'dir. Az miktarda karbon monoksit gazı açığa çıkarmaktadır. Üzerinde oldukça çalışılan yakıt pillerinden biridir. Amerika, Kanada gibi gelişmiş ülkelerde 200 kW güç üretebilen fosforik asitli yakıt pili tesisleri kurulmuştur. Bu tipteki pillerde katalizör olarak genellikle platinyum kullanılmaktadır (Yılmaz ve ark., 2017). FAYP yakıt pillerinin verimi % 37-42 arasındadır.

Şekil 1.10'da FAYP'nin çalışma şekli gösterilmiştir. Hidrojen anot elektrotuna verilerek burada elektron ve protonlarına ayrılmaktadır. Hidrojen iyonları pozitif yüklenerek elektrolit yardımı ile anottan katoda geçmektedir. Anotta üretilen elektronlar yük üzerinden devrelerini tamamlarlar ve elektrik enerjisi üretirler. Daha sonra da katoda ulaşmaktadırlar. Katotta da elektronlar oksijen ve hidrojen iyonları ile birlikte suyu oluşturmaktadır. FAYP'de meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir (Eapen ve ark., 2016).

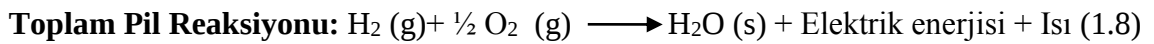
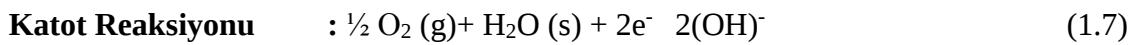
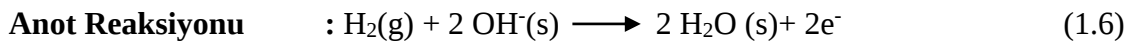


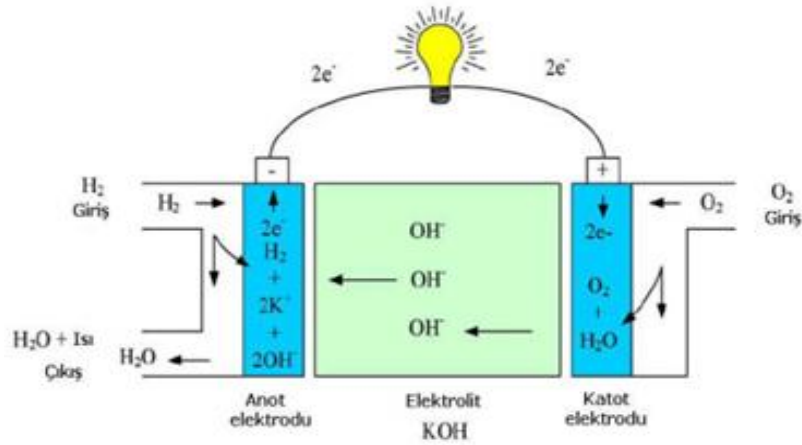
Şekil 1.10. Fosforik asit yakıt pili genel işletim prensipleri (Yıldırım, 2011).

### 1.2.2.3. Alkali yakıt pilleri (AYP)

Bu tipteki pillerde elektrolit olarak NaOH veya KOH kullanılmaktadır. KOH pahalı olduğu için kullanımı oldukça azdır. Elektrolit olarak KOH kullanıldığında pilde bozukluklar meydana gelir ve çalışamaz hal alırlar. Bunun nedeni KOH'ın bazik özellikte olmasıdır. Bazik ortamda karbondioksitle tepkimeye girerek  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 'ı oluşturur (Gülzow, 2004). Pilde hidrojen yakıt olarak, oksijen ve hava oksitleyici olarak kullanılmaktadır. Elektronların üretiminde ise karbon ve nikel kullanılmıştır. Pillerin çalışma sıcaklığı  $35^\circ\text{C} - 105^\circ\text{C}$  aralığındadır. Verimi % 42-73'tür.

Alkali yakıt pillerinde,  $\text{OH}^-$  iyonları Şekil 1.11'de de görüldüğü gibi katottan anoda doğru geçmektedir. Anottaki hidroksil iyonları hidrojen ile tepkimeye girerek su oluşturmaktadır. Ayrıca elektronlar açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan elektronlar devre üzerinden katoda ulaşmaktadırlar. Katottaki elektronlar oksijen ve suyla tepkimeye girerek tekrar  $\text{OH}^-$  iyonu üretir ve reaksiyon bu şekilde devam etmektedir (Gülzow, 2004). Yakıt pilinde meydana gelen tepkimeler şu şekildedir:





Şekil 1.11. Alkali yakıt pilinin şematik resmi (Yıldırım, 2011)

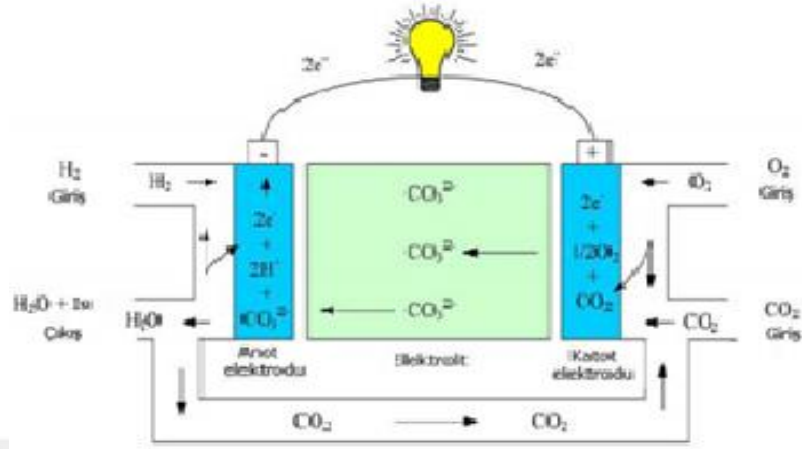
Ayrıca bu tipteki yakıt pillerinde tepkime sonucunda enerji ile beraber su da üretilir. Bu yüzden uzay araçlarında kullanılır. Uzay araçlarında kullanıldıklarında % 60'a yakın verim göstermektedir.

#### 1.2.2.4. Erimiş karbonatlı yakıt pilleri (EKYP)

Bu pillerde, erimiş alkali potasyum karbonattan oluşan bir elektrolit kullanılır. Çalışma sıcaklığı 600 – 700 °C'dir. EKYP'lerde çalışma sıcaklığının yüksek olması sistem veriminin de yüksek değerde olmasını sağlar. Bununla beraber yüksek sıcaklıkta çalışmak sıcaklık malzemelerin ömürlerini etkiler ve dezavantaj oluşturur (Yılmaz ve ark., 2017). EKYP için kullanılan yakıt  $H_2$  ve  $CO_2$ 'dir. Şekil 1.13'de hidrojen yakıtlı EKYP genel yapısı, Şekil 1.14'de de  $CO_2$  yakıtlı EKYP genel yapısı verilmiştir. Yükseltgeyici ise  $O_2$  ve  $CO_2$ 'nin bir karışımıdır. Bu yakıt pilleri % 45-60 arası bir elektrik verimi sağlamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından dolayı elektrotların oluşabilecek korozyona karşı dayanıklı olmaları gerekmektedir. Elektrik santralleri gibi üretim tesislerinde kullanılmaktadır (Arabul, 2010).

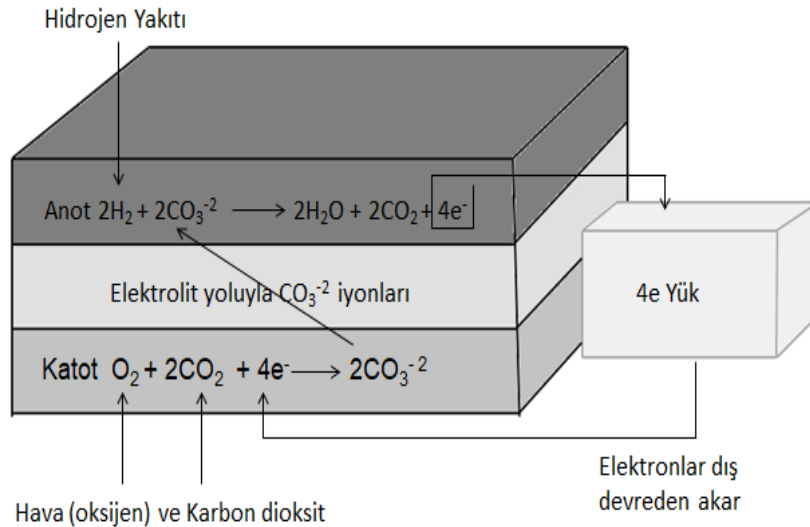
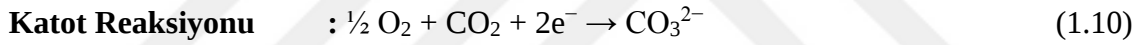
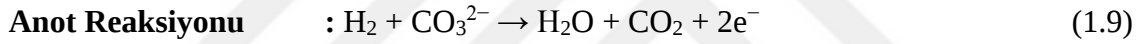
Bu yakıt pilinin çalışma prensibi Şekil 1.12'de verilmiştir. Katotda  $O_2$  ve  $CO_2$  gazları beslenir. Böylelikle iyonların iletimini sağlayan  $CO_3^{2-}$  oluşumu sağlanır.  $CO_3^{2-}$  iyonları katotdan anoda gönderilir. Anotta, hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girerek karbondioksit gazı, su ve elektron üretilir. Dış bir elektrik devresinden geçen elektronlar elektrik gücü sağlayarak katoda geri dönerler. Burada, havadan gelen oksijen ve anottan

tekrar çevrime sokulan karbondioksit gazları elektronlarla reaksiyona girerek elektroliti besleyen ve yakıt pilinden akımını aktaran  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonlarını oluşturur.

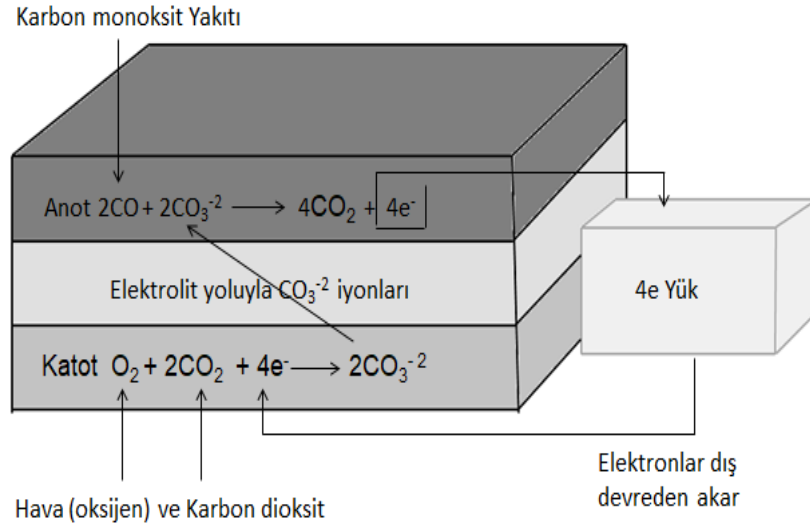


Şekil 1.12. EKYP genel işletim prensipleri (Yıldırım, 2011)

EKYP pilinde meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir:



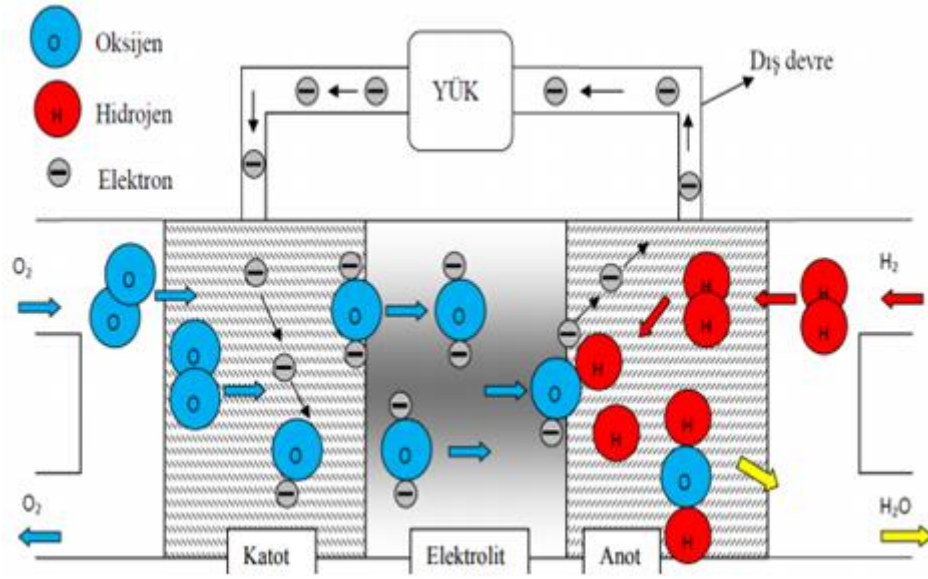
Şekil 1.13. Hidrojen yakıtlı EKYP genel yapısı (Yıldırım, 2011)



Şekil 1.14. Karbon monoksit yakıtlı EKYP genel yapısı (Yıldırım, 2011)

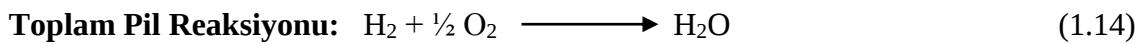
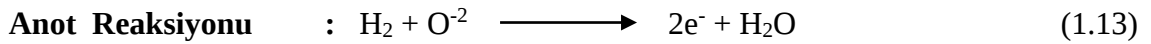
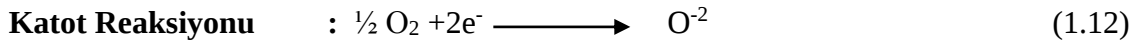
#### 1.2.2.5. Katı oksitli yakıt hücreleri (KOYP)

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak katı seramiklerden zirkonyum materyaller kullanılmaktadır. Bu yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı 800-1000 °C aralığında değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından dolayı katalizöre ihtiyaç duymazlar (Fettah, 2010). Bu yüzden düşük maliyetlidirler. Kolaylıkla temin edilebilen seramik malzemelerden üretilirler. Verimi % 60-70 arasında değişmektedir. Veriminin yüksek olmasına rağmen çok fazla tercih edilmemesinin sebebi saf hidrojen dışında kullanılan yakıtlarla birlikte oluşan kükürt kirliliğidir. Şekil 1.15’de KOYP’nin çalışma prensibi verilmiştir.



Şekil 1.15. Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibi (Timurkutluk, 2007)

Katı oksit yakıt hücresinde yakıt anoda verilir ve katotta bulunan oksijen iyonları elektrolitten geçerek anotta hidrojen ile reaksiyona girmektedir. Elektronlar anotta oluşan reaksiyon sonucu ayrılır ve katot ve anot arasındaki devreden geçip elektrik enerjisini oluşturur ve katoda geri dönerler. Bu tipteki yakıt pilinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



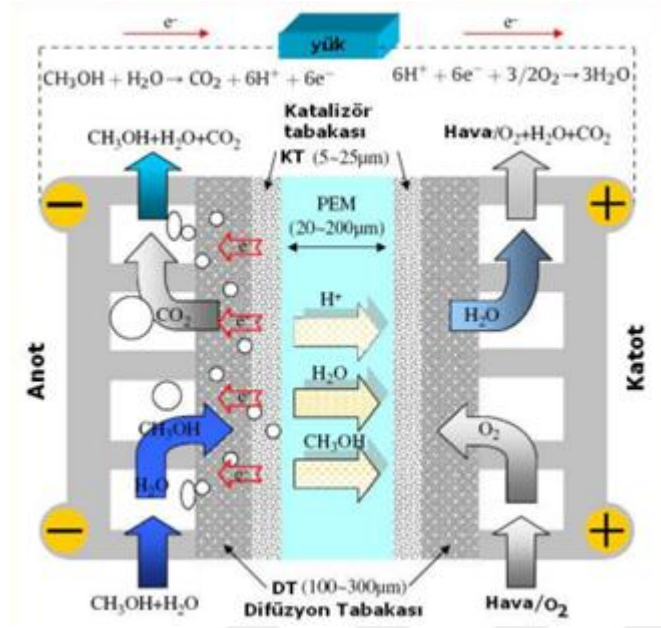
Bu tipteki yakıt pillerinin performansını katı elektrolit malzemesinin seçimi, katı elektrolit ve elektrotların tabaka kalınlıkları, anot ve katot elektrotunun aktif yüzey alanı performansını arttıran elektrotların kullanılması, hücreler arası iç bağlantılar (akım toplayıcılar ve interkonnektörler), tabaka boyutları gibi faktörler etkilemektedir. Katı oksit hücresi bileşenlerinin (katot, katı elektrolit, anot) özellikleri birçok parametre tarafından etkilenmektedir. Üzerinde kullanılan malzeme/madde türü, üretimlerinde kullanılan deneysel işlemler, ısıtım sıcaklıkları, katkı maddelerinin miktarları ve cinsleri bu tipteki yakıt hücresi bileşenlerini etkilemektedir (Fergus, 2006; Kavici, 2015). Tablo 1.3'de KOYP'nin bileşenlerinin sahip olması gereken özellikler verilmiştir.

**Tablo 1.3.** Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin sahip olması gereken özellikleri (Singhal ve Kendall, 2003)

|                                 | <b>Anot</b>                                                                            | <b>Elektrolit</b>                                                            | <b>Katot</b>                                                                           | <b>Gaz Kanalları</b>                                                                         |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Mikro Yapısal Özellikler</b> | Gözenekli olmalı, çoklu üçlü faz bağları içermeli, sinterleme sırasında kararlı olmalı | Yoğun olmalı ve oksijen iyonlarının geçişine izin veren boşluklar içermeli   | Gözenekli olmalı, çoklu üçlü faz bağları içermeli, Sinterleme sırasında kararlı olmalı | Yığınlar arasında ayrılmıcılığı iyi olmalı, ya gözenekli olmalı ya da gaz kanalları içermeli |
| <b>Elektriksel Özellikler</b>   | Elektronik iletkenlik göstermeli                                                       | Kararlı iyonik iletkenlik göstermeli                                         | Elektronik iletkenlik göstermeli                                                       | Elektronik iletkenlik göstermeli                                                             |
| <b>Kimyasal Özellikler</b>      | Kullanılacak yakıt içerisinde kararlı olmalı                                           | Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı                      | Hava (oksitleyici) ortamda kararlı olmalı                                              | Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı                                      |
| <b>Termal Genleşme</b>          | Öncelikli olarak elektrolit olmak üzere diğer tabakalarla uyumlu olmalı                | Özellikle kullanılacak destek tabakasıyla ve diğer tabakalarla uyumlu olmalı | Öncelikli olarak elektrolit olmak üzere diğer tabakalarla uyumlu olmalı                | Tüm tabakalarla uyumlu olmalı                                                                |
| <b>Kimyasal Uygunluk</b>        | Elektrolit ve interkonnektör ile reaksiyon vermemeli                                   | Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyona girmemeli                             | Elektrolit ve interkonnektör ve reaksiyon vermemeli                                    | Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyon girmemeli                                              |

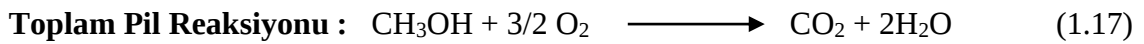
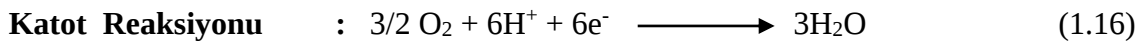
#### 1.2.2.6. Direkt metanol kullanılan yakıt hücreleri (DMYP)

Metanol ve etanol gibi alkoller, düşük molekül ağırlıkları ve yüksek enerji yoğunlukları ile mobil uygulamalarda diğer yakıtlara göre birçok avantaja sahiptir (Kıvrak ve Ulaş, 2017). Direkt metanol kullanılan yakıt hücreleri, PEM yakıt pili ile benzer özelliklere sahiptir. Bu tip yakıt hücrelerinde sıvı yakıt kullanılmaz ve yakıt işleme ünitesi yoktur. Çalışma sıcaklığı 80 °C, verimi % 60'tır. PEM yakıt piline göre daha maliyetlidir. Çünkü daha çok platin katalizöre ihtiyaç duyar ve bu da maliyetinin artmasına sebep olmaktadır. Genellikle sıvı olarak depolanır. Direkt metanol kullanılmasının sebebi hidrojen ile karşılaştığında az da olsa yüksek dönüşüm hızıdır. Şekil 1.16'da DMYP'de anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlar gösterilmiştir.



Şekil 1.16. Doğrudan metanol yakıt hücresi boyutları ve pilde oluşan anot-katot reaksiyonları (Yıldırım, 2011)

Yakıt hücresinin anodunda bulunan (su-metanol) karışımı katottaki su ile elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirerek metanolünün parçalanmasına neden olur. Parçalanma sonucu elektronlar, protonlar ve karbondioksit oluşur. Reaksiyon sonucu oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılır ve seçiciliğe sahip elektrolit zarından geçerek katoda doğru ilerler ve katot üzerinde beslenen havadan sağlanan oksijenle reaksiyona girerek suyu oluşturur. Tüm reaksiyonlar sonucunda oluşan termodinamik potansiyeller dış devre bağlantısı ile gerilim oluşturarak elektrik üretilmesini sağlamaktadır. Bu tipteki yakıt pilinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



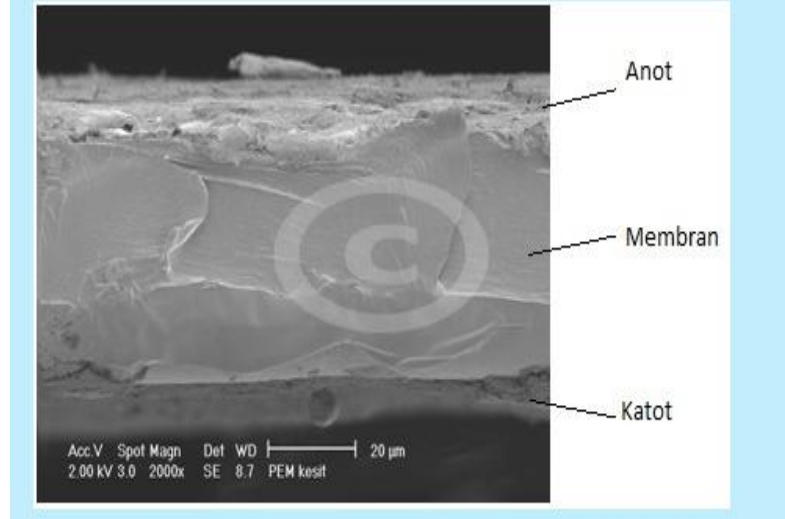
Yakıt pillerinin çeşitlerinden PEM YP, Alkali YP, Fosforik Asit YP ve Katı oksit YP en yaygın olarak kullanılanlardandır. Tablo 1.4’de avantajları, dezavantajları ve uygulama alanları verilen yakıt pillerinden PEM yakıt pilinin en düşük sıcaklıkta çalışması ve uygulamanın en kolay olduğu yakıt pili çeşidi olduğu görülmektedir

**Tablo 1.4.** Yakıt pili çeşitlerinin karşılaştırılması (Doğan, 2008)

| <b>Yakıt Pili Çeşitleri</b> | <b>Yakıt Pili Uygulamaları</b>                                                                                              | <b>Avantajları</b>                                                                                                                                                                                   | <b>Dezavantajları</b>                                                                                                                                               |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>PEM YP</b>               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrik</li> <li>• Taşınabilir güç</li> <li>• Ulaşım</li> </ul>                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Katı elektrolit aşınma ve kontrol sorunlarını azaltır</li> <li>• Düşük sıcaklık</li> <li>• Çabuk çalışma</li> <li>• Yüksek akım ve güç yoğunluğu</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük sıcaklık pahalı katalizörlere ihtiyaç duyar</li> <li>• Yakıt içindeki pisliliklere karşı aşırı duyarlılık</li> </ul> |
| <b>Alkali YP</b>            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ordu</li> <li>• Uzay</li> <li>• Sabit güç</li> </ul>                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alkali elektrolit kullanımında katot tepkimesi daha hızlı gerçekleşir</li> <li>• Yüksek performans</li> </ul>                                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Yakıt ve havadaki karbondioksitin ortadan kaldırılması maliyeti artırır</li> </ul>                                         |
| <b>Fosforik asit YP</b>     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrik</li> <li>• Kojenerasyon</li> <li>• Ulaşım</li> <li>• Sabit güç</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bileşik elektrik ısı üretiminde % 85'e varan verim</li> <li>• Yakıt olarak saf olmayan hidrojen kullanabilme</li> </ul>                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pt katalizörler</li> <li>• Düşük akım ve güç</li> <li>• Büyük boyut, kütle</li> </ul>                                      |
| <b>Katı Oksit YP</b>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrik</li> <li>• Kojenerasyon</li> <li>• Sabit güç</li> </ul>                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek sıcaklık avantajları</li> </ul>                                                                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek sıcaklık, pil bileşenlerinin aşınmasına ve kırılmasına sebep olur</li> </ul>                                        |

### 1.3. Membran ve Membran Elektrot Takımı

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri yüksek verimi ve çalışma koşullarının uygunluğundan dolayı en çok üzerinde çalışılan yakıt hücresi çeşididir. Proton iletim özelliğine sahip membranlar, yakıt hücrelerinin en önemli elemanlarıdır. Membranlar PEM yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmaktadırlar. Elektrolitler aktif maddelerin çözeltileri biçiminde hazırlanarak hidrojen den elektron koparma amacıyla kullanılırlar (Hermann ve ark., 2005). Genellikle katı olan polimer membranların en önemli görevleri anot ile katot arasındaki iyonik iletişimi sağlamak ve tepkimeye giren iki gazı ayırmaktır. Şekil 1.17'de membran elektrot düzeneği, Şekil 1.18'de de polimer elektrolitin görünümü verilmiştir.



**Şekil 1.17.** Membran Elektrot Düzenegi (MEA) (Barbir, 2005)



**Şekil 1.18.** Polimer elektrolitin görünümü (Bıyıkoglu, 2003)

Dupont tarafından üretilen Nafion membranlar polimer elektrolit membran yakıt pilleri için günümüzde kullanılan membran çeşididir. Bu tipteki membranların düşük nem ve yüksek sıcaklıkta iletkenliğinin düşük olması, yüksek maliyete sahip olması, hücre verimini azaltan yüksek metanol geçirgenliği gibi bazı dezavantajları vardır. Bu yüzden alternatif membran sentezi arayışına gidilmiştir. Farklı polimerlerden oluşan membran sentezleri önem kazanmıştır. Sentezlenen membranların düşük elektrik direncine sahip olması, yüksek proton iletkenliğine ve su miktarının düşük olması istenir. Sisteme verilen diğer kimyasallara karşı da dayanıklı, uzun süreli çalışmaya ve mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinde kullanılan maddelerin

maliyetinin düşük olması da önemlidir.(Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003; Gözütok, 2007).

Sentezlenen bu membranlar organik, inorganik ve kompozit membranlar olmak üzere üç şekildedir (Yıldırım, 2011). Organik membranların maliyetleri düşüktür. Kolay şekil verilebilir, ancak termal ve mekanik dayanımları düşüktür. İnorganik membranlar, uzun ömürlüdürler. Yüksek basınç altında mekanik kararlılığı ve organik çözücülere karşı kimyasal kararlılığı iyidir. Maliyetinin yüksek olması ve gevrek yapıda olmasından dolayı çok tercih edilmezler. Kompozit membranlar ise, hem organik hem de inorganik yapıları beraber bulundurur. Termal dayanımları yüksektirler. Tablo 1.5’de PDMYP’de kullanılan membran türleri verilmiştir.

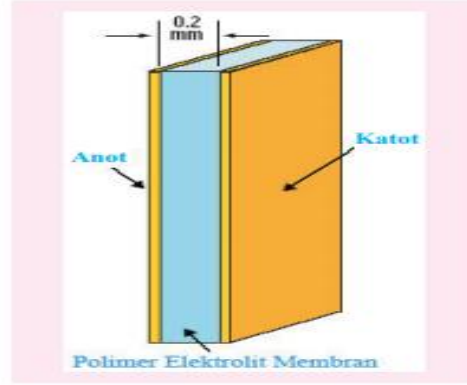
**Tablo 1.5.** PDMYP’de kullanılan membran türleri (Şahin, 2011)

| <b>Kategori</b>                                         | <b>Yapı</b>                                                                                                                                                                               | <b>Fiziksel Özellik</b>                                                                                                                                            | <b>Performans</b>                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Florlanmış Membranlar</b>                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Florlanmış ana zincir</li> <li>- Sülfonik asit içeren yan zincirler</li> </ul>                                                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Güçlü ve kararlı yapı</li> </ul>                                                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 60000 saate kadar performans</li> <li>- Yüksek proton iletkenliği</li> </ul>                                                                                                                              |
| <b>Kısmi Florlanmış Membranlar</b>                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Florokarbon zincir</li> <li>- Ana zincire takılmış modifiye aromatik veya hidrokarbon yan zincir</li> </ul>                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Oldukça güçlü fakat çabuk bozunan yapı</li> </ul>                                                                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Florlanmış yapıda düşük performans</li> <li>- Uygun modifikasyon ile yüksek proton iletkenlik</li> </ul>                                                                                                  |
| <b>Filorlanmamış Hidrokarbon ve Aromatik Membranlar</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Hidrokarbon bazlı, polar gruplar ile modifiye edilmiş</li> <li>- Aromatik bazlı, polar ve sülfonik asit grupları ile modifiye edilmiş</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- İyi mekanik dayanım</li> <li>- Hidrokarbon bazlarda zayıf, aromatik bazlarda yüksek kimyasal ve ısı kararlılık</li> </ul> | Hidrokarbon bazlı ; <ul style="list-style-type: none"> <li>- Düşük proton iletimi</li> <li>- Düşük performans</li> </ul> Aromatik bazlı; <ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek su absorblama</li> <li>- Yüksek proton iletimi</li> </ul> |
| <b>Kompozit Membranlar</b>                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Asidik yapı içeren kompozitler</li> </ul>                                                                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek ısı kararlılık</li> <li>- Asidik ortam kararlılığı</li> </ul>                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek mekanik dayanım ve proton iletkenliği</li> </ul>                                                                                                                                                   |

Anot/membran/katottan oluşan birleşimler membran/elektrot takımı olarak adlandırılır. Bu takımın yapısı oldukça çeşitlidir. 1960’lı yıllarda Gemini uzay programı için membran/elektrot takımı yapılmıştır. Membran alanı için cm başına 4 mg

platinyum kullanılmıştır. Günümüzde platinyum değeri 0,5 mg/cm'ye kadar indirilmiştir.

Takımdaki membranın ve katalizör katmanının kalınlığı değişiklik gösterir. Membranın kalınlığı membranın tipine, katalizör katmanın kalınlığı ise her elektrotta ne kadar platinyum kullanıldığına bağlıdır (Şenol ve Üçgöl, 2007). Şekil 1.19'da membran/elektrot takımı verilmiştir.



**Şekil 1.19.** Membran / Elektrot Takımı (Şenol ve ark., 2006; Gözütok, 2007)

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Zaidi (2005) yapmış olduğu çalışmada asit bazlı polimer karışımı ve katı inorganik proton iletken BPO<sub>4</sub> membran sentezlenmiştir. Sentezlenen membranın proton iletkenliği ölçümü, XRD analizi, DSC analizi ve FTIR analizi yaptırılmıştır. Sentezlenen membranın proton iletkenliği  $6 \times 10^{-2}$  ( $1/\Omega \times \text{cm}$ ) bulunmuştur. Proton iletkenliği daha önceki çalışmalarla kıyaslamış ve iletkenliğin yüksek değerde olması BPO<sub>4</sub>'ün varlığı ile ilişkilendirilmiştir. DSC analizinde de BPO<sub>4</sub>'ün eklenmesiyle polimerin camsı geçiş sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir.

Şahin ve ark. (2009) yapmış olduğu çalışmada PEMYH'de yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek proton iletkenliği ve mekanik dayanımı yüksek bir kompozit membran hazırlamak için ana iskelet olarak polistireni tercih etmişlerdir. Polistirenin, düşük gerilim modülüne sahip olması ve pilin oksitleyici ortamında kimyasal bozunma gibi dezavantajlarından dolayı mekanik ve kimyasal kararlılığı artırmak için co-polimer oluşturmak üzere PVA kullanmışlar ve destek maddesi olarak da borik asit ve boron fosfat tercih etmişlerdir. Hazırlanan membranların su tutma, IEC ve iletkenlik gibi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Boron fosfat ile yapılan çalışmaların daha iyi sonuç verildiği görülmüştür.

Kim ve ark. (2006) yılında yapmış oldukları çalışmada, çapraz bağlanmış PVA membranları, farklı çapraz bağlama sıcaklıklarında PSSA MA kullanarak sentezlemişlerdir. PSSA MA içeriğini (ağırlıkça % 5-11) değiştirerek çapraz bağlanmış PVA membranları, hazırlanmıştır. PSSA MA hidrofilik grubun (-SO<sub>3</sub>H ve/veya -COOH) bir donörü olarak ve bir çapraz bağlama maddesi olarak kullanılmıştır. Çapraz bağlı PVA/PSSA MA membranları, TGA ve FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiş ve metanol geçirgenliği ve proton iletkenliği ile ilişkili olarak araştırılmıştır. PSSA MA içeriğinin arttırılması ile proton ve metanol taşınması azaldığını gözlemlemişlerdir. Tüm membranların proton iletkenlikleri ve metanol taşınmaları 25-90 °C'de ölçülmüş ve proton iletkenliklerinin  $10^{-3}$ -  $10^{-2}$  S / cm aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

Mamlouk ve Scott (2015) yapmış oldukları çalışmada 100 °C üzerinde çalışmayı tercih etmişlerdir. Sülfürik asit ve iyonik sıvılar, fosforik asit yerine konulduğunda düşük performanslar elde etmişlerdir. Kompozit membranın hazırlanması için çözeltiyi kalıba dökme yöntemi kullanmışlardır.

Şahin (2013) yapmış olduğu çalışmada Nafion membrana alternatif nano boyutta  $\text{TiO}_2$  katkılı fosfonlanmış PVA esaslı membranlar sentezlemiştir. Sentezlenen membranların su tutma kapasitesi, şişme özelliği, FTIR, IEC, elektrokimyasal empedans ölçümleri, mekanik dayanım testleri ve fenton testleri yapılmıştır. Analizler sonucunda membranlar kıyaslanmıştır ve en iyi sonuçlara % 15  $\text{TiO}_2$  katkılı membranda ulaşılmıştır. 0,03 S/cm proton iletkenliğine, % 45 su tutma kapasitesine ve 1,04 meq/g IEC'e sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarla kıyaslanmıştır ve yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanıma uygun olduğu düşünülmüştür.

Krishnan ve ark. (2006) yapmış olduğu çalışmada iletkenliği artırmak için boron fosfat kullanılmıştır. Membran proton iletkenliği 80 °C'ye kadar % 100 bağıl nem koşulları altında ölçülmüştür. % 30 boron fosfat eklenmesiyle iletkenlikte altı kat artış gözlenmiştir. Ağırlıkça % 40'a SPEEK kompozit membran, sulu süspansiyondan bir katı, proton iletken sokulması ile hazırlanmıştır. Kompozit membranlar FTIR, toz X-ışını kırınımı, SEM, DSC, TGA ile karakterize edilmiştir. Kompozit membran termal stabilitesi speek membrana göre biraz daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Membran proton iletkenliği 70 °C'ye kadar % 100 bağıl nem altında ölçülmüştür. 70 °C'de proton iletkenliği dört kat bir artış gösterdiğini belirtmişlerdir.

Di ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada boron fosfat-poly(2,5-benzimidazole) proton değişimli membran, polikondensasyondan önce 3,4-diaminobenzoik asit çözeltisine önceden karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Proton iletkenlikleri iki propolu yöntemle 100-180 °C'de ölçülerek kıyaslanmıştır. Boron fosfat katkılı membran ile katkısız membranın proton iletkenliği kıyaslanmış, boron fosfat katkılı membranın proton iletkenliğinin 27.3 Ms.cm<sup>-1</sup> olduğunu gözlemişlerdir.

Doğan ve Çolak (2009) yaptıkları çalışmada membran malzemesi olarak Nafion-112 kullanmışlardır. DTA-TGA, SEM analizleri yaptırmışlardır. DTA-TGA analizinde ısıtma hızının artmasıyla maddedeki kaybının azaldığı görülmüştür. Ayrıca membranın nasıl sıcaklıktan ve nemden etkilendiğini gözlemek için iklimlendirme analizlerini yapmışlar ve membranda meydana gelen hasarları gözlemlemişlerdir.

Lobato ve arkadaşlarının (2011) yaptıkları çalışmada titanyum oksit ile birlikte PBI bazlı kompozit membran sentezlemişlerdir. Elde edilen titanyum PBI bazlı membrandan elde edilen sonuçları karşılaştırmak için ayrıca sülfolanmış titanyum PBI bazlı membran sentezlemişlerdir. Sülfonlanmış PBI membranının en yüksek iletkenliğini 125 °C'de 0.18 S cm<sup>-1</sup> olarak bulmuşlardır. Sonuçların,  $\text{TiO}_2$ /PBI bazlı

kompozit membranların yüksek sıcaklık PEMFC'ler için elektrolitler kullanılmasında umut verici olduğunu belirtmişlerdir.

Şahin (2011) yaptığı çalışmada, poli(MA-co-S)/PEG membranı hazırlamıştır. Membran karakterizasyonu, TGA, FTIR,  $^1\text{H}$ -NMR, DSC, AFM,  $^{13}\text{C}$ - NMR yapılarak incelenmiştir. İyon değişim kapasitesi değerini  $0,25 \text{ mmol g}^{-1}$  ve su tutma kapasitesini % 35,5 hesaplamıştır. Farklı sıcaklıklarda proton iletkenliği ölçülmüş ve en iyi sonuca  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ulaşılmıştır. Nafion 115 membran ile hazırlanan poli(MA-co-S)/PEG membranın aktivasyon enerjileri kıyaslanmıştır. Poli(MA-co-S)/PEG membranın aktivasyon enerjisinin  $30,21 \text{ kJ/mol}$  olduğunu gözlemlemiştir.

Tosun (2015)'de yaptığı çalışmada  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksek sıcaklıklarda çalışabilen polimer elektrolit membran sentezi için çözelti polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen PBI polimeri kullanmıştır. Sentezlemiş olduğu PBI membranlara fosforik asit yüklemesi gerçekleştirilerek fosforik asit yüklü PBI membranlar üretmiştir. Sentezlemiş olduğu membranların tek hücre performansları, standart PEM yakıt hücresi test istasyonunda test edilmiştir. Test edilen değerlerin fosforik asit katkılı PBI membranın yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt hücreleri için umut vaat eden bir membran adayı olduğunu gözlemlemiştir.

Niu ve arkadaşlarının (2011), yılında birbirine bağlı karbon nanofibröz membranlar, polivinilpirolidonun (PVP)/poliakrilonitril (PAN) nanofiberler ve PVP/PAN yan yana iki bileşenli nanofiberler üretmek için elektrospinning yönteminini kullanmışlardır. Elektrospinnig yöntemi ile hazırlanan PVP/PAN arasındaki fiber bağlantısının çok etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Yan yana PVP/PAN karışımı nanofiberlerden hazırlanan karbon nanofiberlerinin PVP/PAN karışımı nanofiberlerden daha yüksek elektrokimyasal kapasitesi olduğunu gözlemlemişlerdir.

Hwang ve arkadaşlarının (2014)'te yapmış oldukları çalışmada olası PEMFC uygulamaları için çeşitli PBI tabanlı OPBI (poli oxyphenylene benzimidazol) ve s-OPBI (sülfonatlanmış poli oxyphenylene benzimidazol) filmler hazırlamışlardır. Proton iletkenliği, su tutma kapasitesi ve FTIR analizleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. S-OPBI (sülfonatlanmış poli oxyphenylene benzimidazol) filmin su tutma kapasitesinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir. S-OPBI filmini fosforik asitle doplamışlar ve çapraz bağ oluşumu sonucu sc-OPBI filmini sentezlemişlerdir. Nafion göre ( $0.09 \text{ S/cm}$ ) daha yüksek  $0.081 \text{ S/cm}$ 'lik proton iletkenliğe sahip ve nafiona göre (% 32) biraz daha yüksek (% 40) su tutma kapasitesine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Sc-OPBI membranının yüksek bir proton aktarım kabiliyetine ve düşük boyutlu değişime sahip olduğundan, PEMFC sistemleri alanında oldukça etkili ve pratik bir membran olarak kullanma potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Jheng ve arkadaşları (2014)'te asimetrik PBI bazlı membran sentezlemişlerdir. Membranın yüzey morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir. Membran fosforik asitle doplanmıştır. Yüksek gözenekliliğe sahip fosforik asit katkılı asimetrik PBI membranın proton iletkenliğini önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir.  $6.26 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  kadar yüksek bir proton iletkenliği elde edilmiştir.

Dutta ve arkadaşlarının (2015)'de yapmış oldukları çalışmada geleneksel Nafion kullanılan direk metanol yakıt pili, yüksek metanol geçirgenlikleri, yüksek materyal maliyetine alternatif olarak polimer elektrolit membran (PEM) için sülfolanmış poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) kullanmışlar ve daha yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip, daha verimli membran elde edilmişlerdir. Membranın yüksek seçiciliğe ve geçirgenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Hazırlanan membran iletkenliği  $20^\circ \text{C}$ 'de  $7.91 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-3}$  ve  $60^\circ \text{C}$ 'de  $1.97 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-3}$  olarak, IEC 'si  $1.2 \text{ meqg}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.

Polat (2013)'de yapmış olduğu doktora tezi çalışmasında yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek proton iletkenliğine sahip polielektrolit membran (PEM) hazırlamıştır. Polipropilen (PP) polimeri kullanılarak SEBS (stiren-(etilen-bütillen)-stiren) triblok kopolimeri esaslı kompozit filmler hazırlamıştır. Polipropilen (PP) polimerli SEBS esaslı kompozit filmlerin  $75-80^\circ \text{C}$ 'de proton iletkenliğinin nafionla kıyaslanabilecek kadar yüksek çıktığı görülmüştür. Filmin metanol geçirgenliği değeri de ölçülerek filmin metanol yakıt hücrelerinde kullanılma şansının olabileceği görülmüştür.

Qingfeng ve arkadaşlarının (2001)'de yapmış olduğu çalışmada  $\text{H}_3\text{PO}_4$  katkılı PBI bazlı membranlar sentezlenmiştir. Membranların fizikokimyasal özellikleri, su alımları, asit doping seviyeleri, elektrik iletkenlikleri, mekanik mukavemetin ölçümleri ile araştırılmıştır. Elektrik iletkenliğinin neme karşı duyarsız olduğu, ancak asit doping seviyesine bağlı olduğu bulunmuştur.  $160^\circ \text{C}$ 'de, yüksek doping seviyesindeki membranlar için  $0.13 \text{ S cm}^{-1}$  kadar yüksek bir iletkenlik elde edilmiş ve bununla birlikte, mekanik mukavemet ölçümleri, yüksek asit doping seviyesinin zayıf mekanik özelliklere neden olduğunu gözlenmiştir.

Eren ve arkadaşlarının (2015)'de yaptıkları çalışmada, ultrafiltrasyon yöntemiyle polisülfon yeni tip (PSf) karma membranları [2,2'- (m-fenilen) ve 5,5'-dibenzimidazole] (PBI) ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların SEM, FTIR DSC TG/DTA analizleri yaptırılmıştır. Membranların temas açısı ölçümleri de yapılmış ve hidrofilik özellikte oldukları gözlenmiştir. Membranlara PBI ilave edilmesi ile özelliklerinin önemli ölçüde artırılabilir olduğu test edilmiştir.

Oflaz (2016) 'te yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında PBI ile kaplı  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparçacıklarını kullanarak PVDF/DMF içerisinde çözeltisini hazırlayarak elektrosin cihazında Al folyo ve Nafion üzerine kaplamıştır. SEM, FTIR, VSM (titreşen örnek magnetometresi), DSC, TGA, yüzey temas açısı ölçümleri, su tutma kapasiteleri analizleri ile fiberleri karakterizasyon etmiştir. Fiberlerdeki PVDF oranlarını hesaplayarak, Al folyo üzerine elde edilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hibrit yapılarında PVDF miktarının % 15 ve % 4 gibi düşük kütle yüzdesine sahip olduğunu gözlemlemiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışma 2015 – Nisan 2018 tarihleri arasında Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Temel İşlemler ve Termodinamik 1 Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1.'de ve cihazlar Tablo 3.2'de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

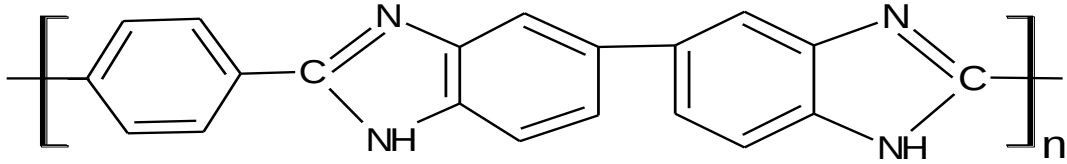
| Kullanılan Kimyasal Madde | Mol Kütlesi (g/mol <sup>-1</sup> ) | Satın Alınan Firma                                                   |
|---------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Boron fosfat              | 105,78 g/mol                       | Santa Cruz                                                           |
| Fosforik asit             | 98,00 g/mol                        | Sigma Aldrich                                                        |
| Dimetilformamid           | 73,09 g/mol                        | Merck                                                                |
| Polibenzimidazol          | >50,000                            | Özaytekin ve ark. (2008)' nın yaptığı çalışmaya göre sentezlenmiştir |
| Polivinilidin florür      | ~455,000                           | Sigma Aldrich                                                        |

**Tablo 3.2.** Deneylerde Kullanılan Cihazlar

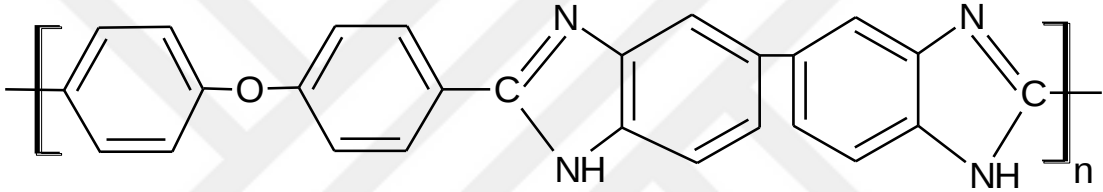
| Cihazın Adı                                      | Kullanım Amacı                                                                                             |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Proton İletkenlik/Scribner Associates<br>TÜBİTAK | PBI bazlı BPO <sub>4</sub> destekli kompozit membranların proton iletkenliklerin ölçümünde kullanılmıştır. |
| Analitik Terazi/Sartorius                        | 0,0001 g duyarlılıktaki terazide PBI, BPO <sub>4</sub> tartımında kullanılmıştır.                          |
| Homojenizatör/BANDELIN                           | PBI bazlı BPO <sub>4</sub> destekli kompozit membran çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.          |
| Elektrospin Cihazı/Ne100                         | PBI bazlı BPO <sub>4</sub> destekli kompozit fiber membran üretiminde kullanılmıştır.                      |

### 3.2. Polibenzimidazollerin Sentezi

Polimer 3,3'-diaminobenzidin ile dihidroksamoil klorürlerin polikondenzasyon reaksiyonları sonucu elde edilmiştir (Özaytekin ve Karataş, 2008) (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2)



Şekil 3.1. PBI-1 (Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)])'in yapısal formülü

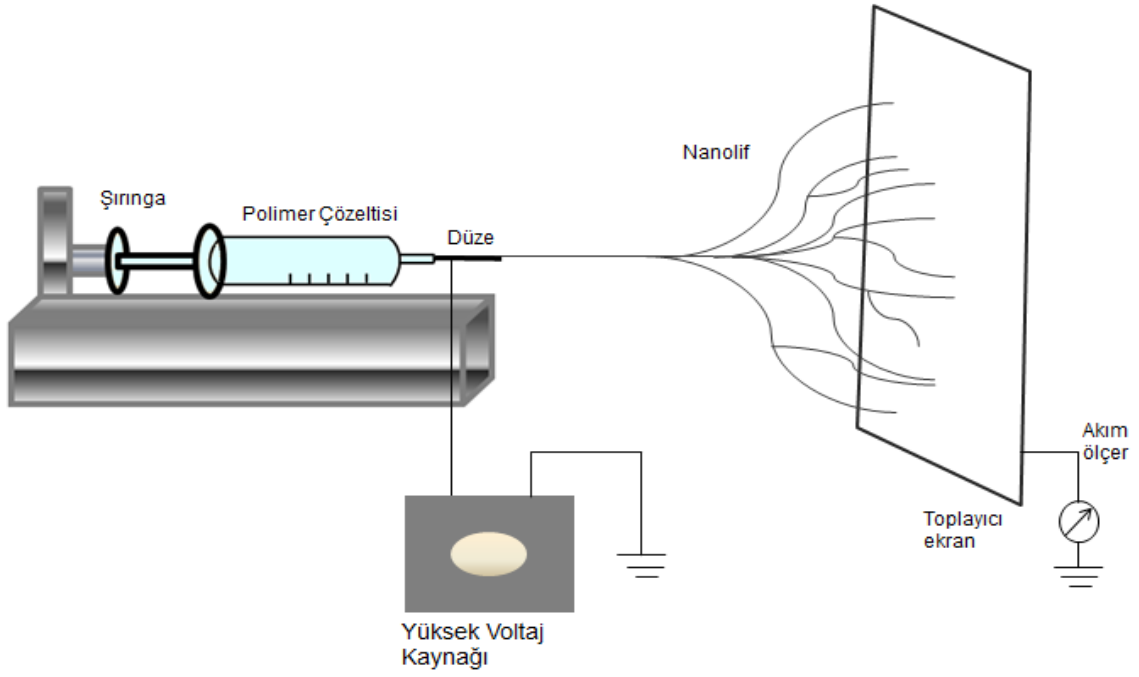


Şekil 3.2. PBI-2 (Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol)])'in yapısal formülü

### 3.3. Elektros핀 Yöntemi (Elektro - Eğirme Yöntemi)

1934 yılında Formhals tarafından, elektrostatik kuvvetler kullanarak polimerlerden filament lif üretilmesi için kullanılan yöntem “elektrospinning” olarak tanımlanmıştır. Avantajlı, hızlı ve ucuz olması yönüyle fiber üretim teknikleri arasında en çok tercih edilen yöntemdir. Şekil 3.3’de elektros핀 yönteminin şematik resmi verilmiştir.

5 kV ile 30 kV arasındaki elektrik akımı bir polimerin yüzey gerilimini yok etmektedir (Özdoğan ve ark., 2006).



Şekil 3.3. Elektrospın yöntemi şematik resmi

Elektrospın yöntemi ile polimer çözeltisi, oldukça ince yapıdaki jet düzesinden geçirilir ve karşısına yerleştirilmiş haldeki topraklanmış hedefe doğru akar. Lif ışını halinde topraklanmış yüzeyde biriken lifler sürekli olarak çekilir. Kısacası bu yöntem, polimerlerin önce çok yüksek voltajlı elektrik akımı ile yüklenmesi daha sonrada bir düzeden topraklı bir plakaya doğru akması esnasında katılaşması ve lif halini almasıdır (Özdoğan ve ark., 2006). Şekil 3.4’de elektrospın cihazına ait görüntüler verilmiştir.

Elektrospın yönteminde bazı parametreler fiber yapılarını ve boyutlarını etkilemektedirler. Bu parametreler; işlem parametreleri, polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler ve ortam parametreleri olmak üzere üç ana başlık altındadır (Subbiah ve ark., 2005; Oflaz, 2016).

### 1. Polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler

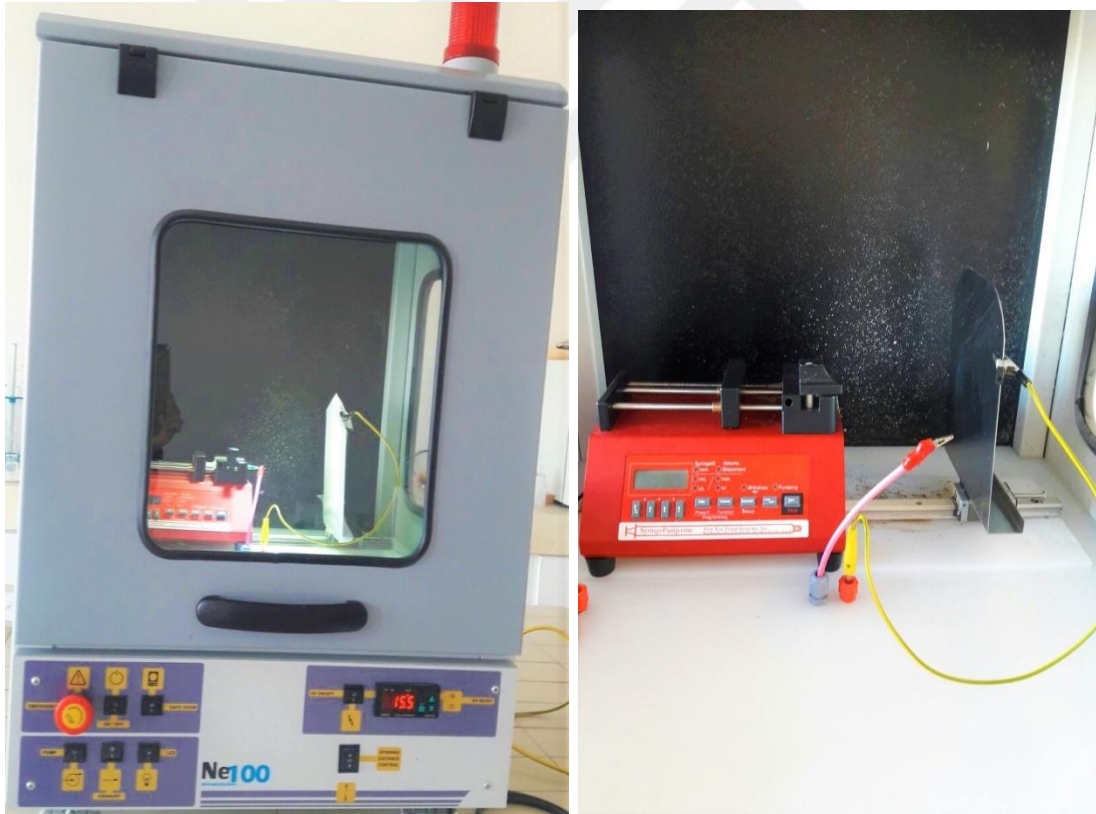
- Çözücü uçuculuğu
- İletkenlik
- Çözeltinin iletkenliği
- Dielektrik sabiti
- Molekül kütlesi ve viskozite
- Yüzey gerilim kuvveti

## 2.Çevresel parametreler

- Basınç
- Nem
- Atmosfer cinsi
- Sıcaklık

## 3.İşlem parametreleri

- Toplayıcının etkisi
- Şırınga çapı
- Uygulanan voltaj
- İğne-toplayıcı plaka arası mesafe
- Çözeltinin akış hızı



Şekil 3.4. Elektrosin cihazı

### 3.3.1. Elektrospin çözeltisinin hazırlanması

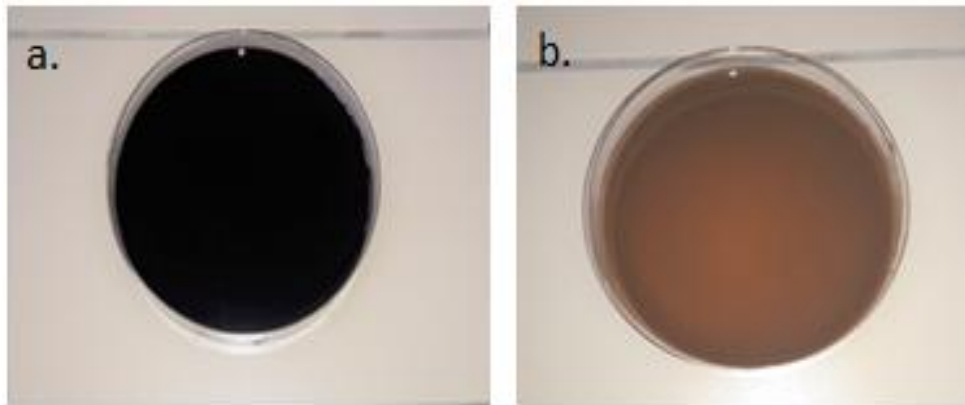
Polibenzimidazoller; hidroksamoil klorür ve diamino monomerlerinden DMF’li ortamda 150 °C’de hazırlanmıştır. % 20’lik polibenzimidazol çözeltisi sol-jel yöntemiyle DMF/aseton çözücü çifti kullanılarak PVDF, BPO<sub>4</sub> PBI-1 (1:1:1) oranlarında homojenizatörde çözeltileri hazırlanmıştır.

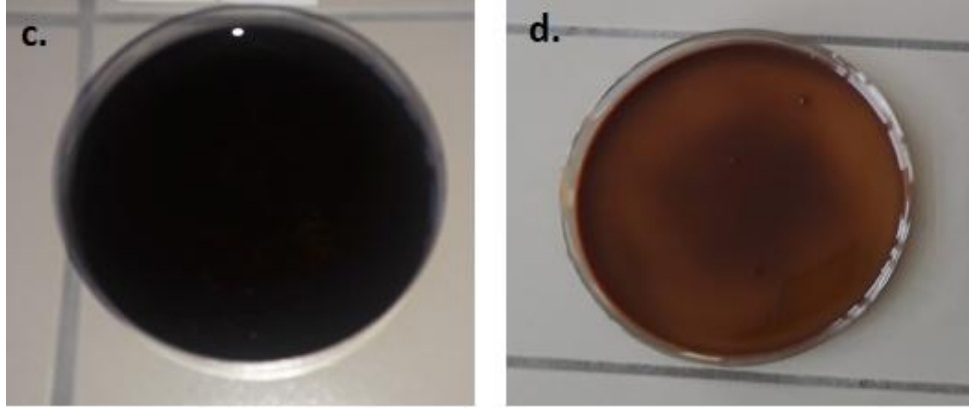
### 3.3.2. Elektrospin işlemi

Elektrospinle fiber eldesi için; 20 kV gerilim, 15 cm mesafede alüminyum folyo üzerine yarım saatlik fiber biriktirmesi yapılmıştır.

### 3.4. Döküm Membranların Hazırlanması

Polibenzimidazol çözeltisi; DMF çözücüsü kullanılarak PVDF, BPO<sub>4</sub>, PBI-1 belirli oranlarda homojenizatörde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin 7 cm çapında cam tabakaya dökümü yapılmıştır. Oda sıcaklığında 3 gün bekletilmiştir. Hazırlanan membranlar su ile şişirilerek cam tabakadan çıkarılmıştır. Sonrasında % 85’lik ortofosforik asitle (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) doplanmıştır. Şekil 3.5’de döküm kompozit membranlara ait görüntüler verilmiştir.





Şekil 3.5. Membran görüntüleri a. PBM-1, b. PBM-2, c. PM-1 ve d. PM-2

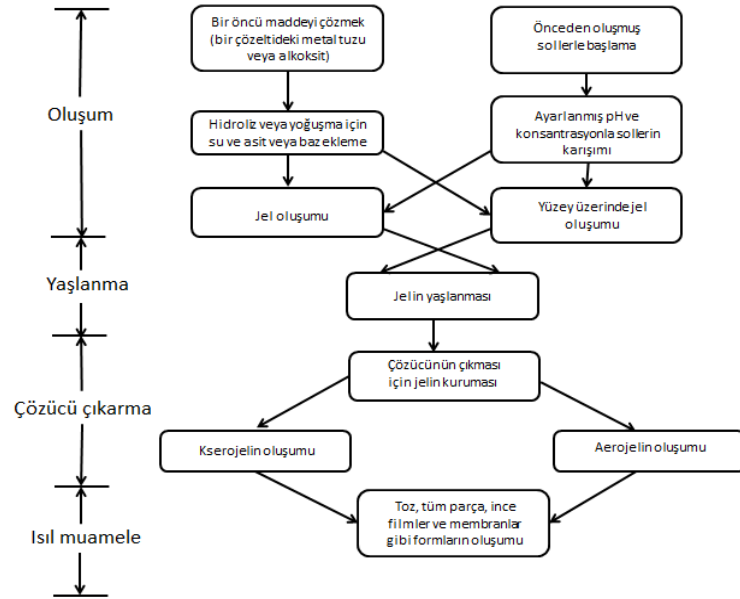
### 3.5. Fosforik Asitle Doplama

Proton iletkenlik ölçümleri yapılmadan önce döküm membranlar kütlece %85'lik 50 ml cam beher içerisindeki fosforik asit içerisinde 140 °C'de 15-17 saat bekletilmiştir.

### 3.6. Sol - Jel Yöntemi

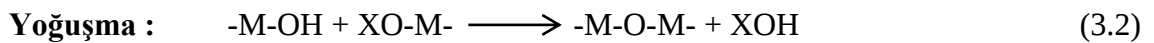
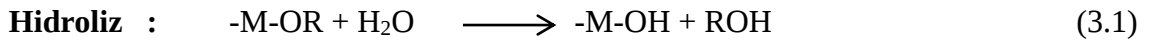
Sol-jel işlemi, bir sol-jel geçişine uğrayan bir solü veya bir çözeltiyi içeren, bir dizi işlemten herhangi birine verilen adı ifade eder. Bir çözelti; sol, kolloidal parçacıkların kararlı bir durumu iken, gerçekten tek fazlı bir sıvıdır. Geçişte solüsyon veya sol, dengesizleşme, çökelme veya aşırı doymuşluk ile katı, gözenekli bir kütle haline gelir (Vossen ve Kern, 1991).

Şekil 3.6 sol-jel hazırlığı yoluyla, belirli bir ürün formuna bir öncülün alınmasında; bir jelin oluşumu, bir jelin yaşlandırılması, çözücünün çıkarılması ve ısıtılma işlemi olan dört önemli adımı göstermektedir. Bu yaklaşımın çok yönlülüğü, bu adımların her birinde değiştirilebilen parametrelerin sayısına dayanmaktadır.



Şekil 3.6. Sol-jel prosesinin çeşitli adımlarını gösteren şematik diyagram

Bir sol-jel hazırlığındaki öncül madde, ya uygun bir çözücü içerisinde çözündürülmüş bir metal tuzu/alkoksit ya da önceden oluşturulmuş çözeltilerin dengeli bir koloidal süspansiyonu olabilir. Metal alkoksitler çözelti kimyaları belgelenmiş olduğundan ve ticari olarak yüksek saflıkta uygun olduğundan çok fazla tercih edilirler. En basit seviyede, metal alkoksitleri olan sol-jel kimyası, iki reaksiyon sınıfıyla tanımlanabilir (X'in olduğu yer H veya R olabilir) (Ko, 1999):



Sol-jel tekniği, kolaylık, değişkenlik, saflık, homojenlik ve sentez parametrelerini değiştirerek malzeme özelliklerinin modifikasyonları nedeniyle avantaj sağlar (Dubey ve ark., 2015). Alkoksitler çoklu damıtılabilir olduğundan ürünler nispeten saf olmayan maddelerden arındırılmış olabilir. Karışım çözelti halinde yapıldığı için, Ti ve Si gibi bileşenlerin nispeten kısa sürelerde atomik ölçekte karışması sağlanır. Bu işlemi yoğun bir malzeme yapmak için kullanacaksanız, gözenekli kurutulmuş jel, K'daki erime sıcaklığından 1/3 ila 1/2 düşük sıcaklıklarda sıkıştırılabilir.

Bu düşük sıcaklıklı işlem için enerji tasarrufunun yanı sıra Pb (kurşun) ve Cd (kadmilyum) gibi bileşenlerin buharlaşması da azalmıştır. Aslında, faz ayrımı ya da devitrifikasyon nedeniyle geleneksel yöntemlerle yapılamayan bazı bileşimler bu

işlemlerle hazırlanabilir. Bir bakıma, sol-jel işlemi birçok sistemde bileşim aralığını genişletir.

Tek dezavantajı hammadde maliyetidir. Proses toplu seramikler için düşünülürse maliyetler sınırlıdır, ancak özel uygulamalarda veya konvansiyonel teknolojinin başarısız olduğu durumlarda kabul edilebilir (Vossen ve Kern, 1991).

### 3.7. Membran Karakterizasyonu

#### 3.7.1. Su tutma kapasitesi

Döküm ve fiber kompozit membranların su tutma kapasitesini belirlemek amacıyla bu analiz yapılmıştır. İlk olarak döküm ve fiber kompozit membranların kuru ağırlığı alınmıştır. Oda sıcaklığında 20 cc suda bekletilmiştir. 5 gün boyunca aynı saatlerde ölçümleri yapılmıştır. Daha sonrasında 100 °C’de etüvde kurutulup tartımları alınmıştır. Sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulan döküm ve fiber kompozit membranların ölçümleri yapılmıştır. Döküm ve fiber kompozit membranların su tutma kapasitesi eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% Su Tutma = \frac{m_{\text{ıslak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (3.3)$$

#### 3.7.2. İyon değişim kapasitesi

Boron fosfat destekli PBI bazlı döküm ve fiber kompozit membranların iyon değişim kapasiteleri şu şekilde hesaplanmıştır:

Döküm ve fiber kompozit membranlar 50 ml 2 M NaCl çözeltilerinde oda sıcaklığında 1 gece bekletilmiştir. Böylece protonlar, Na<sup>+</sup> iyonları ile yer değiştirmiştir.



Aynı şekilde 50 ml 2 M NaCl çözeltisi hazırlanmıştır ancak içine döküm ve fiber kompozit membran daldırılmamıştır.



Fiber ve döküm kompozit membran daldırılan ve daldırılmayan çözeltiler 0.025 M NaOH çözeltileri ile fenolftalain indikatörü kullanılarak titre edilmiştir. Eşitlik 3.2 kullanılarak döküm kompozit membranların ve fiberin iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır.

$$M \times (V_2 - V_1) \div W_{\text{dry}} = \text{İyon Değişim Kapasitesi} \quad (3.4)$$

### 3.7.3. TGA Çalışmaları

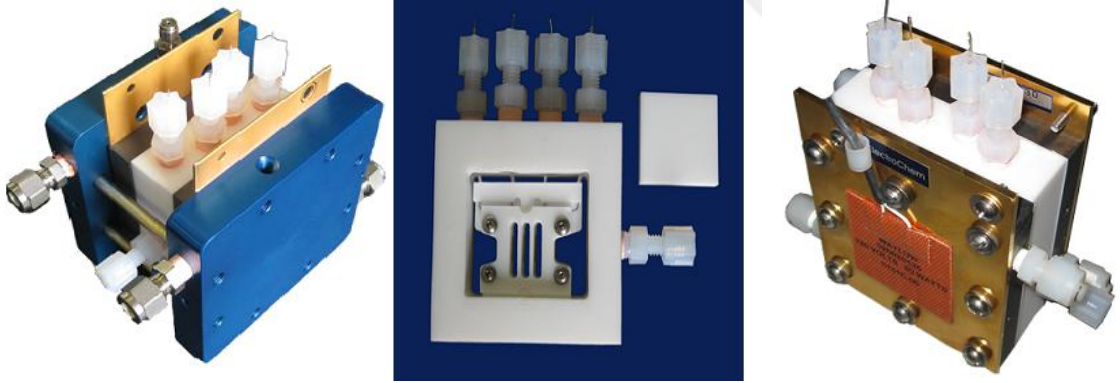
Yaklaşık 12 mg döküm ve fiber kompozit membran örnekleri kullanılarak, 10 °C/dak ısıtma hızında 25 - 900 °C sıcaklığı aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7’de TGA cihazına ait görüntü verilmiştir.



Şekil 3.7. TGA cihazı (Oflaz, 2016)

#### 3.7.4. Proton iletkenlik ölçümleri

Döküm ve fiber olarak sentezlenen kompozit membranların proton iletkenlikleri dört probu iletkenlik cihazı (Şekil 3.8) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler 90 °C, 115 °C, 120 °C, 130 °C ve 140 °C’de yapılmıştır.



Şekil 3.8. Proton iletkenlik ölçüm cihazı (İletkenlik, 2018)

#### 3.7.5. FTIR çalışmaları

Şekil 3.9’da gösterilen cihaz ile döküm ve fiber kompozit membranların 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında kimyasal yapılarını belirlemek için bu analiz yapılmıştır.



Şekil 3.9. FTIR cihazı (FTIR, 1975)

### 3.7.6. SEM çalışmaları

Bu analizle fiber ve döküm kompozit membranların morfolojik yapıları Şekil 3.10'da ki cihaz kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca fiber kompozit membran 100, 200, 300, 400 ve 500 °C'de yakılarak da ısısal dayanımı incelenmiştir.



Şekil 3.10. SEM cihazı görüntüsü (SEM, 1975)

### 3.7.7. XRD çalışmaları

Tarama aralığı 0-80° aralığında Şekil 3.11'deki cihazla PBFM-1, PBM-1 ve PBM-2 membranlarının kalitatif analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda kompozit membranların hkl indisleri belirlenmiştir.



Şekil 3.11. X-ray foton spektroskopi cihazı (XRD, 2010)

### 3.7.8. Temas açısı ölçümü

Döküm ve fiber kompozit membranların hidrofilik ya da hidrofobik yapıda olduğunu Şekil 3.12'deki cihaz kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.12. Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Angle, 1975)

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. PBFM-1 Membranı Analizleri

#### 4.1.1. TGA analizi

PBFM-1 membranının ısı davranışı TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.1’de PBFM-1’a ait TGA grafiği verilmiştir. Elde edilen fiber için ilk bozunma sıcaklığı (IDT) 390 °C olarak belirlenmiştir. Literatürde PBI fiberleri için IDT 400 °C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıktaki bozunmanın da PBI’daki heterosiklik halkalardan birinin termal ayrışmasından kaynaklandığını belirtmektedir (Staiti ve ark., 2001).

Çalışmamızda IDT değerleri literatürle kıyaslandığında 10 °C’lik düşüşün sebebi BPO<sub>4</sub> katkısından kaynaklanmıştır. Yani inorganik katı BPO<sub>4</sub>’ün PBI ile karışabilir olmadığını ya da PBI/PVDF karışımı ile uyumlu olmadığını göstermektedir. (Zaidi, 2005).

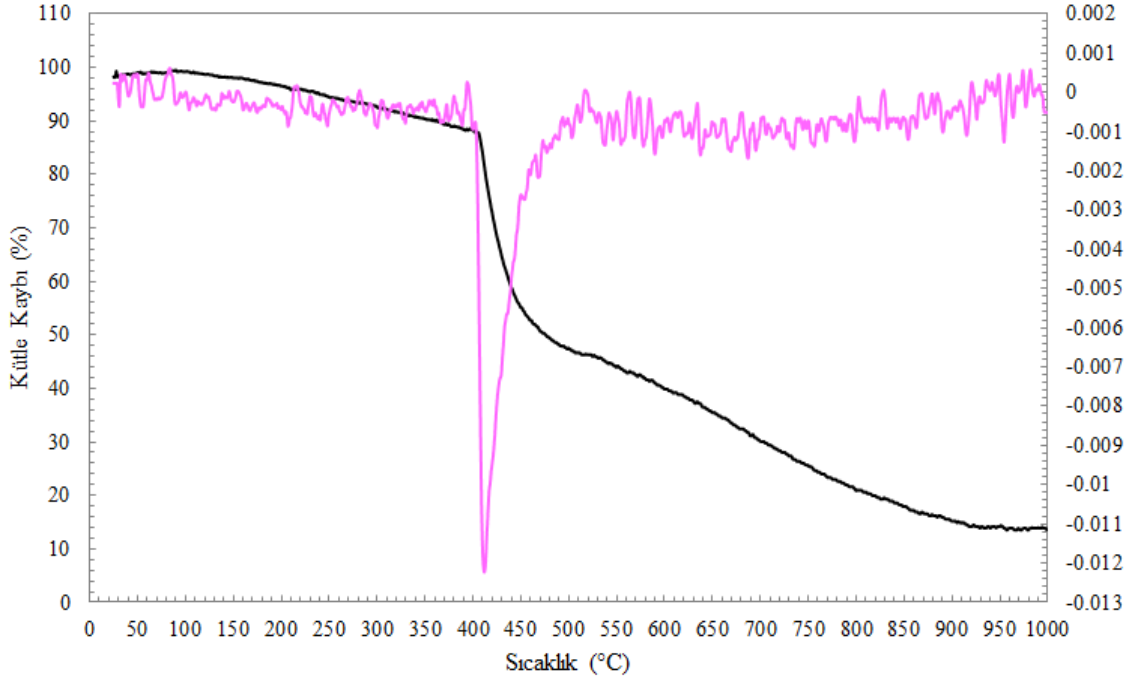
Şekil 4.1 ‘de PBFM-1 için DTA eğrisi incelendiğinde bozunma reaksiyonunun tek basamaklı bir bozunma reaksiyonu olduğunu, 410 °C’de maksimum bozunmanın gerçekleştiğini söyleyebiliriz. 410°C-500 °C’ye kadar bozunma reaksiyonu devam etmiş ve reaksiyon kabında atık madde miktarı kütlece % 12 olarak belirlenmiştir.

PBFM-1 fiberin kütlece yüzdesi; TGA analizindeki 300 °C - 520 °C sıcaklık aralığındaki bozunma kütlesi verilerinden, eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonucuna göre fiberin PVDF yüzdesi % 62 olarak elde edilmiştir. (PBI-1 + BPO<sub>4</sub>) içeriği ise % 38 olarak bulunmuştur. Hesaplama sonunda kompozit yapıdaki BPO<sub>4</sub>/PBI-1 ve PVDF’e ait değerler Tablo 4.1’de verilmiştir.

$$\% PVDF = \frac{PBI / BPO_4 / PVDF \% bozunma - PBI / BPO_4 \% bozunma}{0,92 - PBI / BPO_4 \% bozunma} \quad (4.1)$$

**Tablo 4.1.** PBFM-1 kompozit membranın 300 °C - 520 °C aralığındaki kütle kaybı sonucu hesaplanan PVDF ve PBI içerik yüzdeleri

| Kompozit Fiber Membran       | 300 °C-520 °C de % kütle kaybı     | Membran yapıda kütle yüzdesi                  |
|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|
| PVDF/BPO <sub>4</sub> /PBI-1 | PVDF/BPO <sub>4</sub> /PBI-1: % 10 | BPO <sub>4</sub> /PBI-1 = % 38<br>PVDF = % 62 |

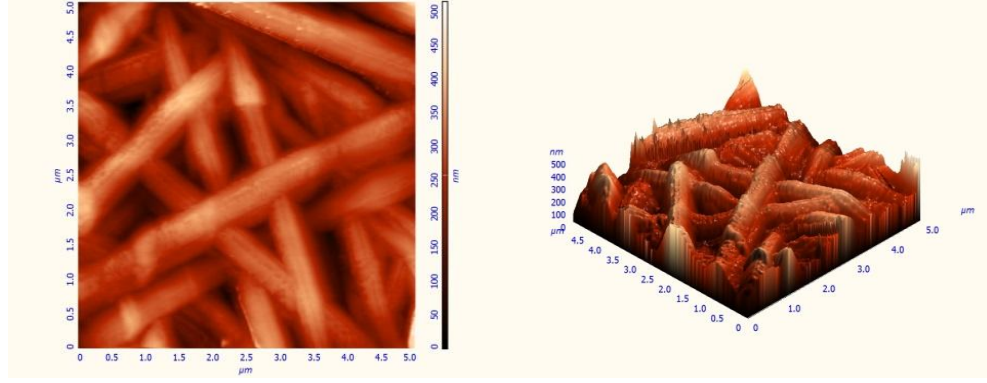


Şekil 4.1. PBFM-1 Membranına ait TGA grafiği

#### 4.1.2. AFM, yüzey temas açısı ölçümü, su tutma ve SEM analizleri

Elektrospin yöntemi ile elde edilen PBFM-1 membranın, yüzey morfolojini incelenmek ve yüzey pürüzlüğünü incelemek için AFM analizi yaptırılmıştır. Alüminyum folyo üzerine kaplanmış PBFM-1 membranının AFM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2’de RMS,  $R_a$  ve yüzey temas açısı değerleri verilen PBFM-1 membranının hem pürüzlüğünün hem de temas açısının yüksek olması PVDF oranının fazlaca olmasından kaynaklanmaktadır. PVDF yüzdesinin fiber içeriğinde de yüksek olduğu TGA analizinde de doğrulanmıştır. AFM ve TGA analizi bu açıdan değerlendirildiğinde birbiriyle uyum göstermektedir. Wang ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları çalışmada da kütlece PVDF içeriği yüksek olan fiberin hidrofobik özellikte olduğu ve pürüzsüzlüğünün yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2. PBFM-1 membranına ait AFM görüntüsü

Tablo 4.2. PBFM-1 membranının RMS,  $R_a$  değerleri ve yüzey temas açısı değeri

| PBI                          | RMS (nm) | $R_a$ (nm) | Temas Açısı |
|------------------------------|----------|------------|-------------|
| PVDF/BPO <sub>4</sub> /PBI-1 | 113.404  | 91.5       | 132.0°      |

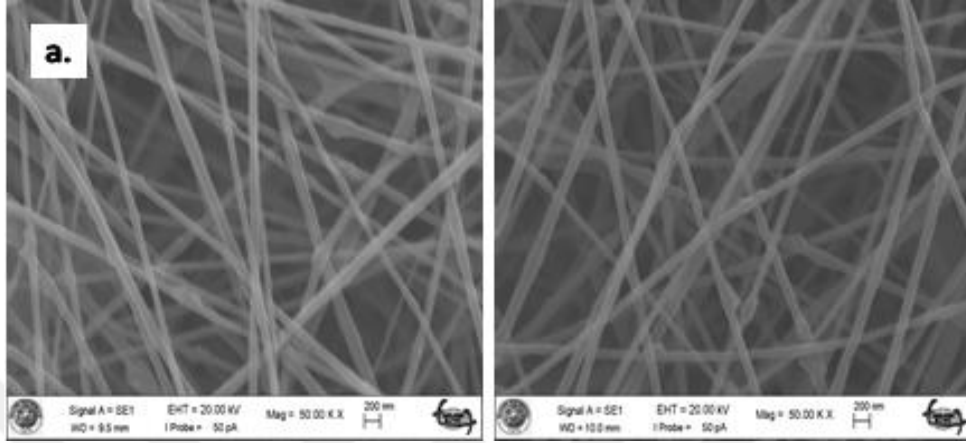
PBFM-1 membranının yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özelliğini incelemek için de yüzey temas açısı ölçümleri yaptırılmıştır (Shi ve ark., 2014). Şekil 4.3’de PBFM-1’e ait yüzey temas açısı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.3. PBFM-1 membranına ait yüzey temas açısı görüntüsü

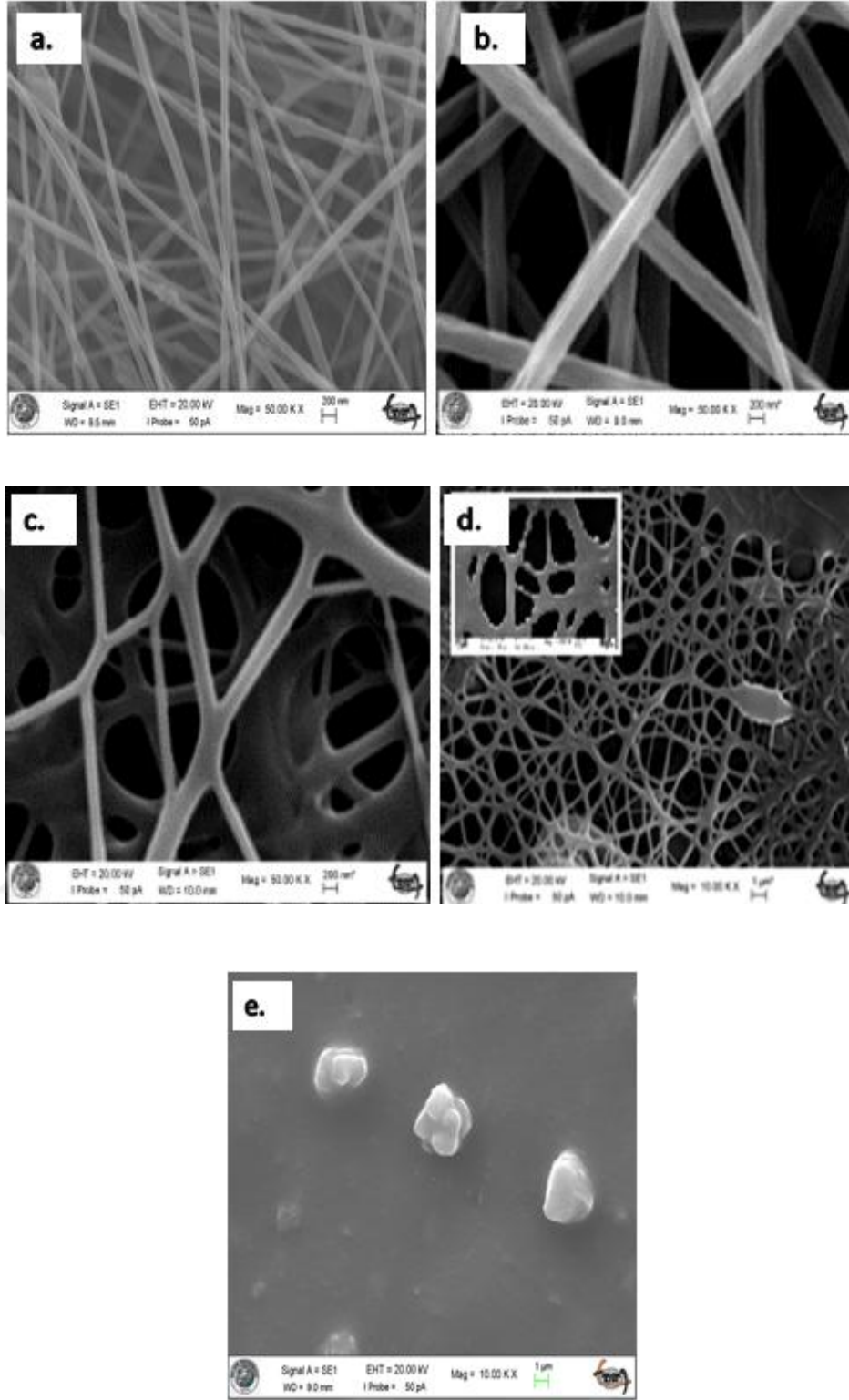
PBFM-1 su tutma analizi yapılmış ve fiberin su tutma yüzdesi % 5.56 olarak hesaplanmıştır. Kumar ve arkadaşlarının (2016) yaptığı çalışmada saf PBI için su tutma kapasitesi % 2.6 olarak bulunmuştur. PBFM-1 membranında PBI’ın yanı sıra BPO<sub>4</sub> eklenmesinden dolayı su tutma kapasitesi % 5.56 olarak artmıştır. Su tutma kapasitesindeki artışın inorganik katı BPO<sub>4</sub> proton ileten madde olması ve hidrofilik karakter göstermesinden kaynaklanmaktadır.

PBFM-1 membranının SEM analizi ile de yüzey morfolojileri incelenmiştir. Doğrusal ve homojen lifler elde edilmiştir. Şekil 4.4’de PBFM-1 membranının 200 nm’lik SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.4. PBFM-1 membranının 200 nm ‘lik SEM görüntüleri

Ayrıca PBFM-1 membranının farklı sıcaklıklardaki (100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C ve 500 °C) yüzey davranışları incelenmiştir. 200 °C’de fiberin çaplarında genleşme olduğu gözlenmiştir. Fiberdeki bu bozunmanın BPO<sub>4</sub> için 107 - 210 °C’de beklenen camı geçiş sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kmecl ve Bukovec, 1999). Ayrıca fiberin SEM görüntüsünde 400 °C’de fiber bileşimindeki flat yapı belirgin olarak gözlenmektedir. Bu durum 390 °C’de fiber bileşimindeki PBI halkasındaki bozunmadan kaynaklanmaktadır ki TGA analizinde de bu bozunma doğrulanmıştır. Elde ettiğimiz fiberin termal dayanımının PBI den dolayı arttırılarak 390 °C’ye kadar dayanımlı membran elde edilmiştir (Kerres ve ark., 2000; Staiti ve ark., 2001). Fiber membranının 390 °C’ye kadar dayanımlı olduğu Şekil 4.5’de verilen yanan fiber membranların görüntüleri ile de açıkça gözlenmektedir.



**Şekil 4.5.** Yanan PBFM-1 membranının SEM görüntüleri a) 100°C’de b) 200°C’de c) 300°C’de d) 400°C’de e) 500°C’de

PBFM-1 membranının bu analizler dışında proton iletkenlik ölçümü analizi yaptırılmıştır ve IEC ölçümü yapılmıştır. Proton iletkenliği  $10^{-8}$  ( $1/\Omega \times \text{cm}$ ) olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçların literatürlerdeki değerlerden oldukça düşük olduğu

gözlenmiştir (Li ve Liu, 2003; Chuang ve ark., 2008). İyon değişim kapasitesi de 3.01 mmol/g olarak hesaplanmıştır.

#### **Fiber yapı için;**

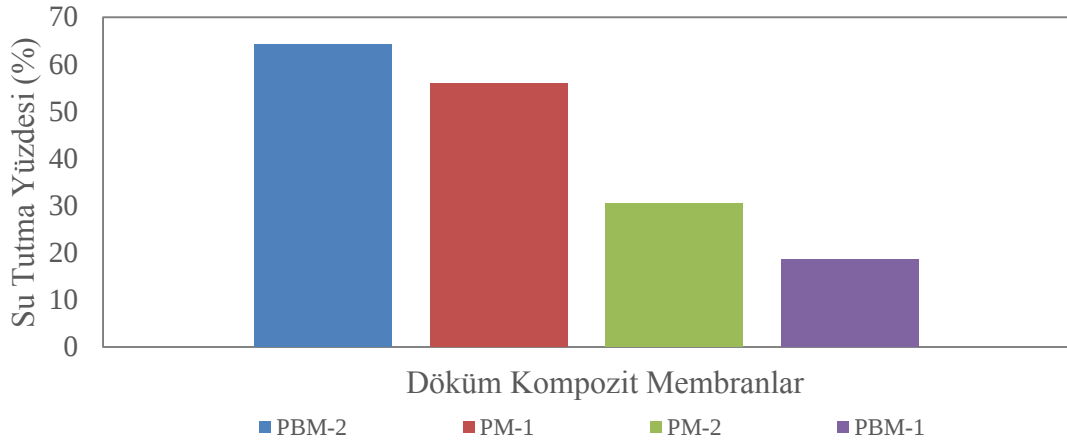
\*Su tutma kapasitesinin düşük olması

\*Hidrofilik karaktere sahip olmaması

\*İyon değişim kapasitesinin nafion membrandan daha yüksek olmasına rağmen, proton iletkenliğinin düşük değerde olmasından dolayı fiber membran sentezi çalışması yerine döküm yöntemi kullanarak alternatif membran sentezi üzerine çalışmalar genişletilmiştir.

#### **4.2. Kompozit Döküm Membranların Su Tutma ve Yüzey Temas Açısı Ölçümleri Analizleri**

Membranlarda su en önemli proton taşıyıcısıdır. Membranların su tutması istenen özelliktir. Çalışmamızda gravimetrik yöntem kullanılarak PBM-1, PBM-2, PM-1 ve PM-2 membranlarının su tutma yüzdesi hesaplanmıştır. Nafion membranın literatürde ki su tutma kapasitesi (% 38) değeri ile kıyaslandığında çalışmamızda en fazla su tutma kapasitesi % 64.18 olan PBM-2 döküm kompozit membranında gözlenmiştir (Shao ve ark., 2004; Casciola ve ark., 2006). PM-1, PM-2 ve PBM-1 döküm kompozit membranlarında da sırasıyla % 56, % 30.43 ve % 18.60 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.6'da döküm kompozit membranların su tutma kapasiteleri gösterilmiştir.



**Şekil 4.6.** Döküm kompozit membranların su tutma kapasiteleri

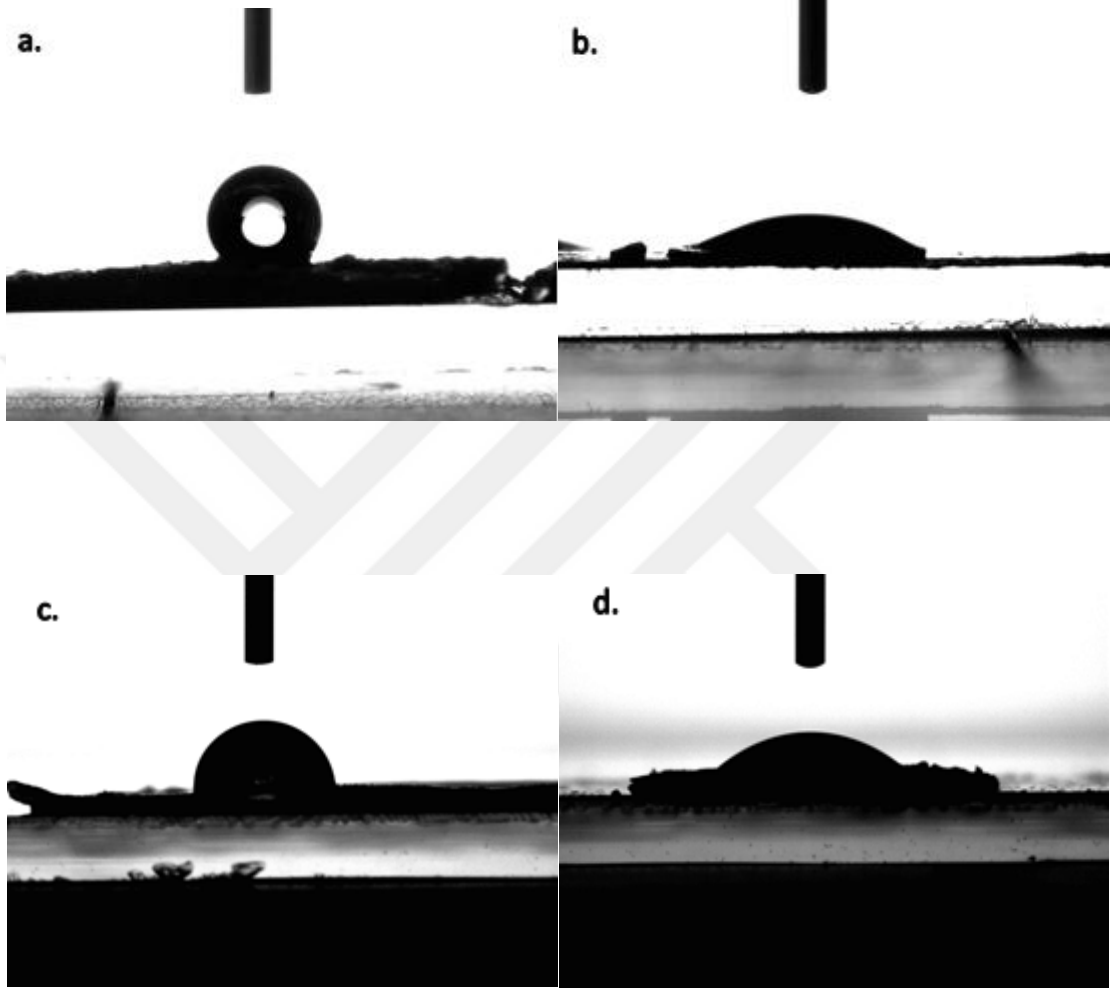
Döküm kompozit membranların fiberde olduğu gibi hidrofilik ya da hidrofobik yapıda olup olmadığını belirlemek için temas açısı ölçüm analizleri yaptırılmıştır. PBM-1, PBM-2, PM-1 ve PM-2 döküm kompozit membranlara ait temas açısı değerleri Tablo 4.3’de görülmektedir.

**Tablo 4.3.** Sentezlenen kompozit döküm membranlara ait temas açısı değerleri

| Döküm Kompozit Membran | Temas Açısı |
|------------------------|-------------|
| PBM-1                  | 130.05°     |
| PBM-2                  | 31.9°       |
| PM-2                   | 90.0°       |
| PM-1                   | 43.5°       |

Literatürlerde temas açısı 90°’den büyük olanlar hidrofobik, 90°’den küçük olanlar hidrofilik olarak adlandırılmıştır (Dilsiz, 1998; Geçim, 2017). Çalışmamızda da Şekil 4.7’de temas açısı görüntüleri verilen PBM-2, PM-1 ve PM-2 döküm kompozit membranlarının hidrofilik yapıda, PBM-1 döküm kompozit membranının ise hidrofobik yapıda olduğu test edilmiştir. PBM-1 membranının temas açısı değerinin 130.05° olması ve su tutma kapasitesinin % 18.60 olarak hesaplanması hidrofobik özellikte olduğunu doğrulamıştır. En yüksek su tutma tutma kapasitesine sahip PBM-2 (% 64) membranının en hidrofilik özellikte olduğu ve en yüksek proton iletken gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum proton ileten inorganik katı  $\text{BPO}_4$ ’ın varlığı ile

ilişkilendirilmiştir. Literatürle kıyaslandığında su tutma kapasitesi Nafion 117 membranından % 26 daha yüksek olarak elde edilmiştir. (Lee ve ark., 2004).

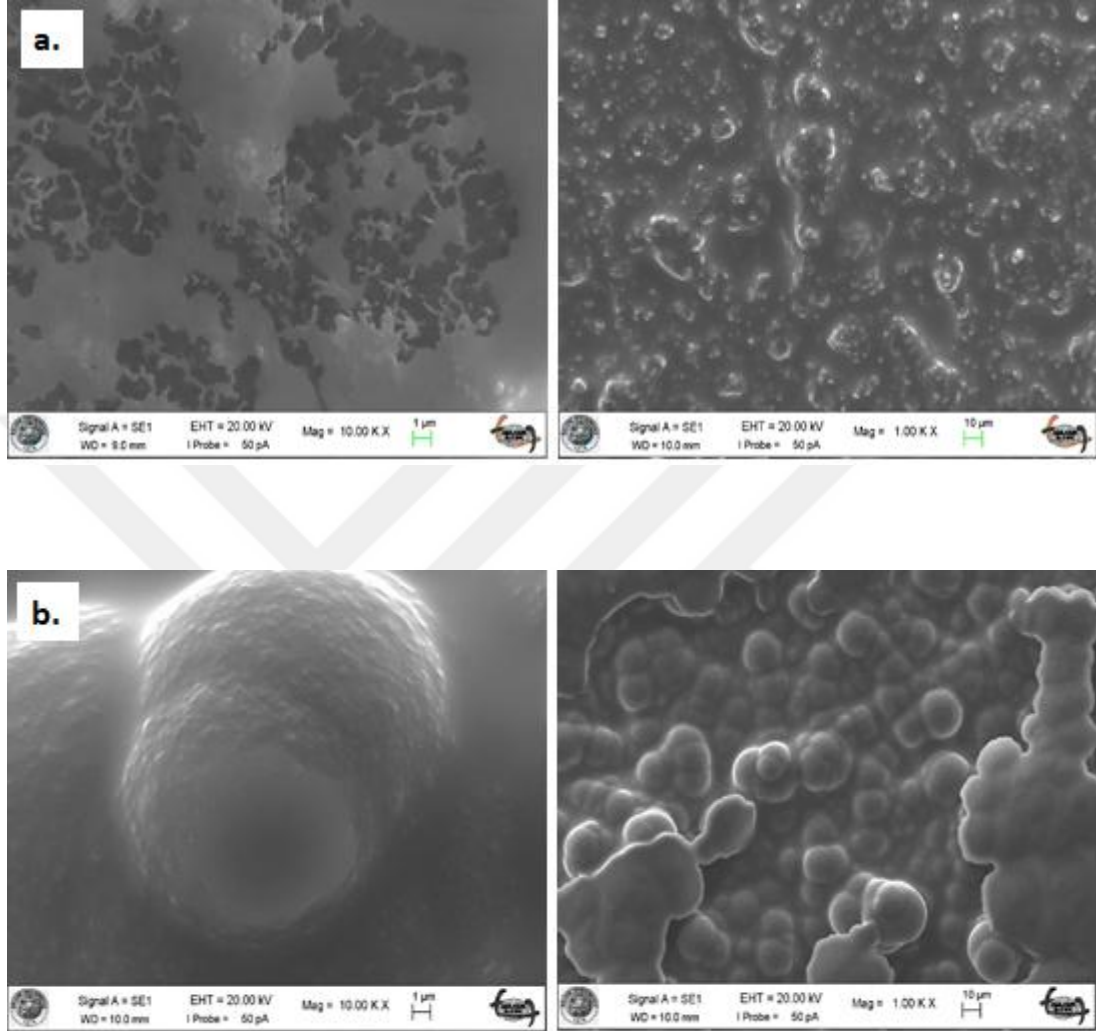


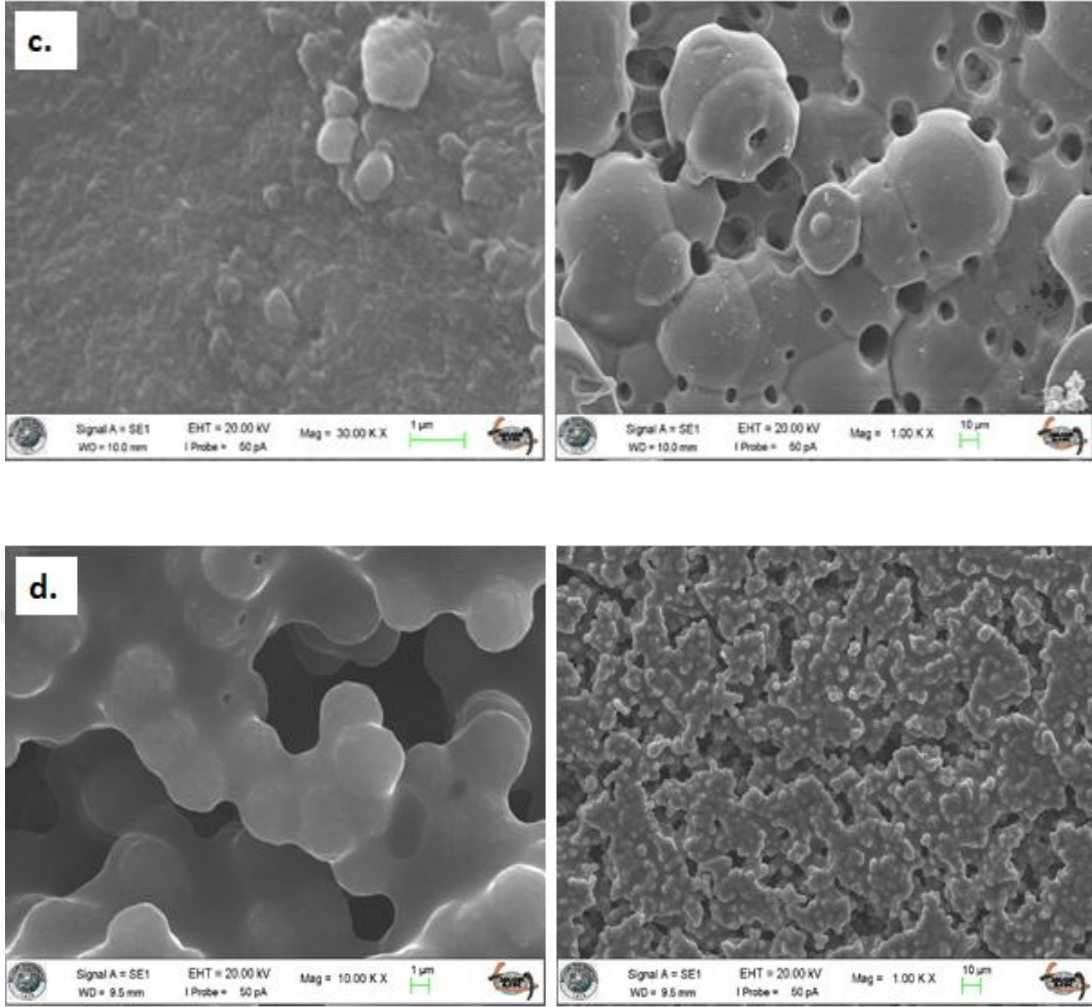
Şekil 4.7. Kompozit döküm membranlara ait temas açısı görüntüleri a. PBM-1 b. PBM-2 c.PM-2d.PM-1

#### 4.3. Kompozit Döküm Membranların SEM Analizleri

Döküm kompozit membranların SEM analizi ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. Yakıt hücrelerinde kullanılan membranların homojen olması istenen bir durumdur (Shahi, 2007). Membranları sentezlerken homojen dağılımın sağlanması için karıştırma işlemi önemli bir faktördür. Şekil 4.8’de döküm kompozit membranların SEM görüntüleri verilmiştir. Sem görüntüleri incelendiğinde PBM-2 membranı için daha homojen bir dağılım olduğu gözlenmiştir. PBM-2 membranı homojenliğinin

olması proton iletkenliğini arttırmıştır (Bouzek ve ark., 2006). Diğer yapılar için yüzey daha aglomere ve heterojen olarak gözlenmiştir.





Şekil 4.8. Döküm kompozit membranların SEM görüntüleri a) PBM-2 b) PM-2 c) PBM-1 d) PM-2

#### 4.4. Kompozit Membranların IEC ve Proton İletkenlik Analizleri

Kompozit membranların iyon değişim kapasiteleri 3.012-5.68 mmol/g arasında değişmiştir. IEC deneyi sonuçları Tablo 4.4’de verilmiştir. Literatürlerde Nafion membran çalışmalarında IEC’leri 0.89-0.91 mmol/gr olarak verilmektedir (Shao ve ark., 2004; Casciola ve ark., 2006). Çalışmamızdaki IEC sonuçları literatüre göre daha yüksektir ve yüksek olması proton iletkenliğini de artırmaktadır.

Fiber ve döküm kompozit membranların proton iletkenlikleri farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Fiber membranın değeri  $10^{-8} \text{ 1}/\Omega \times \text{cm}$  olarak ölçülmüş ve bu değer membranlar için oldukça düşük bulunmuştur. Bu yüzden döküm membranlar için çalışma genişletilmiş ve 4 tane döküm membran elde edilmiştir. Daha sonrasında döküm kompozit membranlar doplanarak Tablo 4.5, Tablo 4.6, Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’deki değerlere ulaşılmıştır.

**Tablo 4.4.** İyon değişim kapasiteleri

| Membranlar | İyon Değişim Kapasitesi (mmol/g) |
|------------|----------------------------------|
| PBFM-1     | 3.01                             |
| PBM-1      | 3.12                             |
| PM-2       | 3.33                             |
| PM-1       | 4.38                             |
| PBM-2      | 5.68                             |

**Tablo 4.5.** PBM-1 için proton iletkenlik değerleri

| T (°C) | R (Ω)  | Uzunluk (cm) | En (cm) | Kalınlık (cm) | İletkenlik (1/Ω×cm)  |
|--------|--------|--------------|---------|---------------|----------------------|
| 90     | 6763.9 | 0.425        | 1.5     | 0.04          | $1 \times 10^{-3}$   |
| 115    | 3544.7 | 0.425        | 1.5     | 0.04          | $1.9 \times 10^{-3}$ |
| 130    | 3882.9 | 0.425        | 1.5     | 0.04          | $1.8 \times 10^{-3}$ |

**Tablo 4.6.** PBM-2 için proton iletkenlik değerleri

| T (°C)       | R (Ω)  | Uzunluk (cm) | En (cm) | Kalınlık (cm) | İletkenlik (1/Ω×cm)  |
|--------------|--------|--------------|---------|---------------|----------------------|
| 120          | 323.76 | 0.425        | 1.5     | 0.0123        | $7.1 \times 10^{-2}$ |
| 140          | 440.88 | 0.425        | 1.5     | 0.0123        | $5.2 \times 10^{-2}$ |
| 120(2. Data) | 621.82 | 0.425        | 1.5     | 0.0123        | $3.7 \times 10^{-2}$ |

**Tablo 4.7.** PM-1 için proton iletkenlik değerleri

| T (°C)      | R (Ω)  | Uzunluk (cm) | En (cm) | Kalınlık (cm) | İletkenlik (1/Ω×cm)  |
|-------------|--------|--------------|---------|---------------|----------------------|
| 120         | 756.8  | 0.425        | 1.5     | 0.0098        | $3.8 \times 10^{-2}$ |
| 140         | 957.54 | 0.425        | 1.5     | 0.0098        | $3.0 \times 10^{-2}$ |
| 120(2.data) | 1285   | 0.425        | 1.5     | 0.0098        | $2.2 \times 10^{-2}$ |

**Tablo 4.8.** PM-2 için proton iletkenlik değerleri

| T (°C)      | R (Ω)  | Uzunluk (cm) | En (cm) | Kalınlık (cm) | İletkenlik (1/Ω×cm)   |
|-------------|--------|--------------|---------|---------------|-----------------------|
| 120         | 175.85 | 0.425        | 1.2     | 0.023         | $3.67 \times 10^{-2}$ |
| 130         | 201.4  | 0.425        | 1.2     | 0.023         | $2.20 \times 10^{-2}$ |
| 120(2.data) | 209    | 0.425        | 1.2     | 0.023         | $2.09 \times 10^{-2}$ |

Doplanan döküm kompozit membranlarda proton iletkenliği en iyi sonuca 120 °C’da PBM-2 için ( $7.1 \times 10^{-2} \text{ 1}/\Omega \times \text{cm}$ ) olarak döküm kompozit membranında ulaşılmıştır. Elde edilen membranlar için proton iletkenliği farklı sıcaklıklarda da ölçülmüş ve 120 °C sıcaklığın üzerinde yapılan ölçümlerde düşük proton iletkenliklerine ulaşılmıştır (Hu ve ark., 2011). Sıcaklık artması asit kaybına sebep olmuş ve direnci artırmıştır. Düşük akım değerleri alınmıştır. Düşük akım değerleri asitin buharlaşması ile meydana gelmektedir. Asitin buharlaşması da iletkenliği düşürmüştür...

Proton iletkenliğinin bir ölçüsü de iyon değişim kapasitesidir. Bu çalışmada en yüksek proton iletkenliğine sahip PBM-2 döküm kompozit membranı için en yüksek iyon değişim kapasitesi gözlenmiştir. Hem proton iletkenliğinin hem de IEC yüksek değerde olmasının nedeni  $\text{BPO}_4$  varlığı ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  varlığı ile ilişkilendirilmiştir.  $\text{BPO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  içeriğindeki fosfat grubundan dolayı iletkenlikte artış gözlenmiştir (Wen ve ark., 2009; Şahin, 2013).

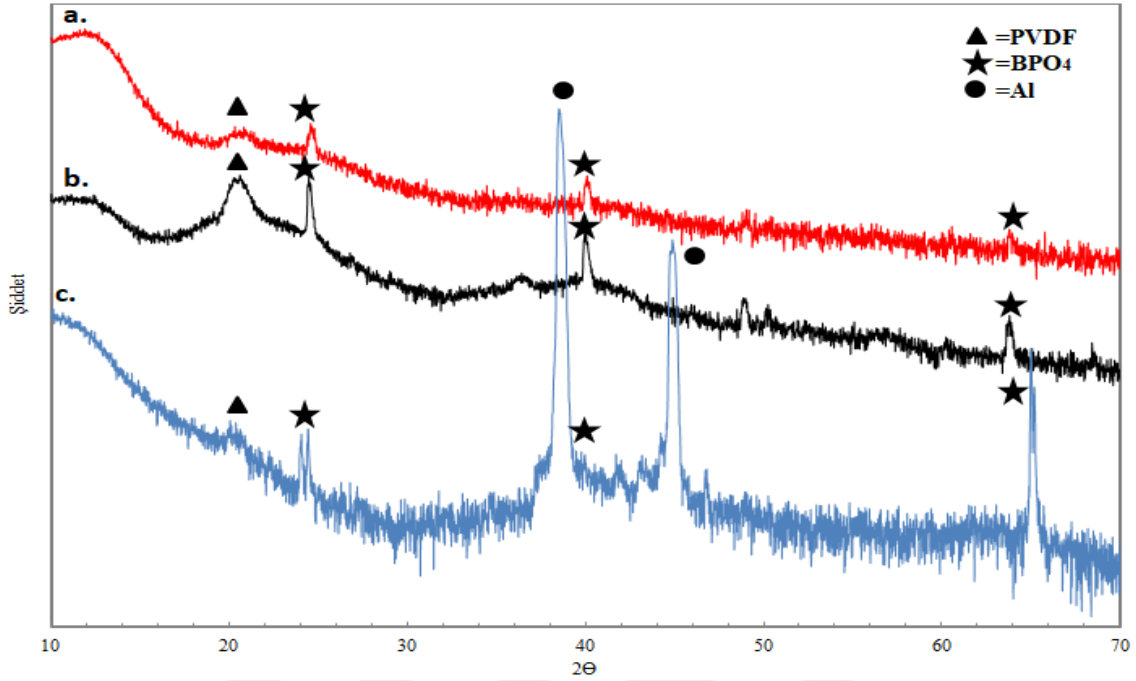
#### 4.5. PBM-1, PBM-2 ve PBFM-1 Membranların XRD Analizleri

$\text{BPO}_4$  içeren membranlarda kalitatif XRD analizi ile tanımlama yapılmıştır. Şekil 4.9’da PBFM-1, PBM-1 ve PBM-2 membranlarına ait çakıştırılmış XRD grafiği verilmiştir.  $\text{BPO}_4$  kristal yapı,  $\beta$  -PVDF kristal pikleri belirlenmiştir.

PVDF polimeri  $\beta$ ,  $\alpha$  ve  $\gamma$  olmak üzere üç tane faza sahiptir (Lovinger, 1982). Son zamanlarda  $\beta$  fazının diğer fazlara göre elektriksel özellikler açısından incelendiğinde daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Hartono ve ark., 2013). İletkenlik özelliğinden dolayı membranlarda da en çok tercih edilen faz  $\beta$  fazıdır (Nunes ve Peinemann, 2006). Bizim çalışmamızda da PVDF ‘e ait pikler ise  $2\theta = 20.8^\circ$ ’de görülmüştür.  $\text{BPO}_4$ ’e ait pikler  $2\theta = 24.463^\circ$ ,  $65.966^\circ$ ,  $39.946^\circ$  açılarında, Al folyo üzerine kaplanan fiberin, Al ‘a ait pikleri  $2\theta = 38.473^\circ$  ve  $44.740^\circ$ ’de görülmüştür.

Tablo 4.9’da kompozit membranlardaki  $\text{BPO}_4$ ’e ait hkl indisleri, PVDF’e ait hkl indisleri ve Al’a ait hkl indisleri verilmiştir. PVDF’e ait pikler literatürlerdeki (Esterly, 2002; Akpanekong, 2012; Pandey ve ark., 2014; Singh ve ark., 2014) değerlerle,  $\text{BPO}_4$ ’e ait pikler de literatürlerdeki (Baykal ve ark., 2001; Mamlouk ve Scott, 2015; Çubuk ve ark., 2018) değerlerle ve Al’a ait pikler literatürdeki değerlerle (Lei ve Ma, 2010) örtüşmektedir.

XRD analizi sonucunda PBFM-1, PBM-1 ve PBM-2 kompozit membranlarda  $\text{BPO}_4$  ve PVDF tanımlanmıştır.



Şekil 4.9. Kompozit membranların karşılaştırılmış XRD grafiği a)PBM-2 b)PBM-1c)PBFM-1

Tablo 4.9. Kompozit membranlardaki  $\text{BPO}_4$ , PVDF ve Al'a ait (hkl) indisleri

| Bileşikler     | 2 $\theta$ : (hkl) |
|----------------|--------------------|
| $\text{BPO}_4$ | 24.463° : (101)    |
|                | 39.946° : (112)    |
|                | 65.966° : (301)    |
| PVDF           | 20.8 : (110)       |
| Al             | 38.473 : (111)     |
|                | 44.740 : (200)     |

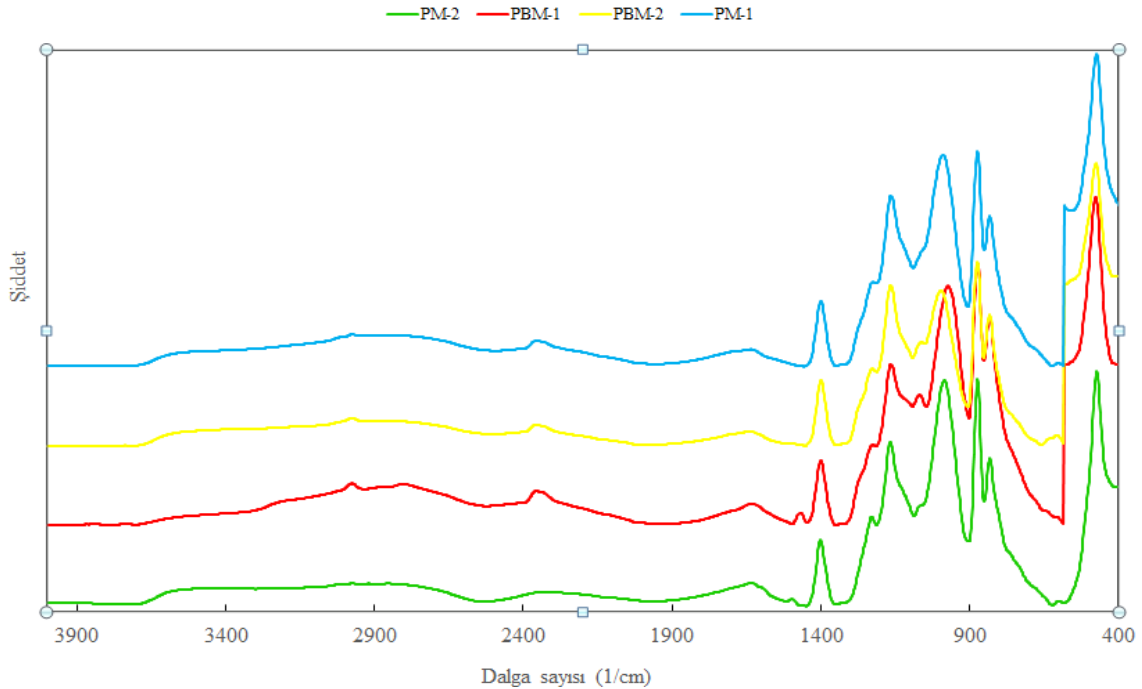
#### 4.6. Kompozit Membranların FTIR Analizleri

PBI, proton akseptör ( $-\text{N}=\text{}$ ) ve proton donör ( $-\text{N}-\text{H}-$ ) grup içermektedir. Şekil 4.10'da döküm membranların, Şekil 4.11'de de fiber membranının FTIR grafiği verilmiştir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 incelendiğinde  $1402-1637.40 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki gözlenen pikler  $\text{C}=\text{N}$  ve  $\text{C}=\text{C}$  gerilim titreşim bantlarını (imidazol karakteristik bandı)

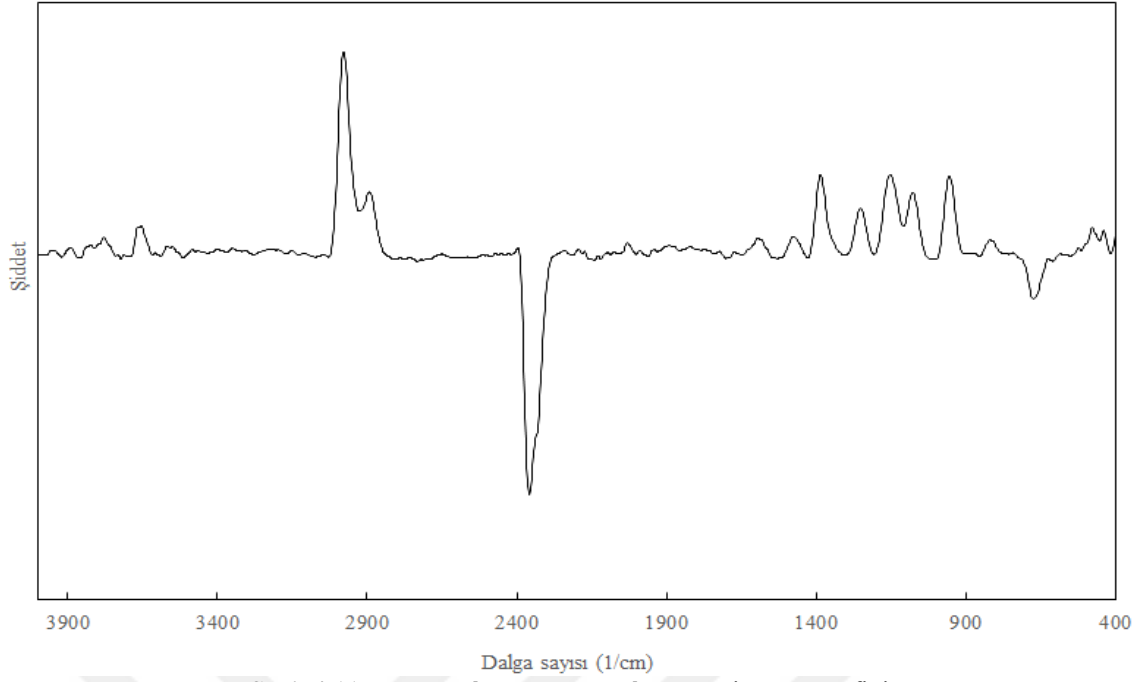
göstermektedirler (Jang ve Yamazaki, 2004; Xu ve ark., 2014). İmidazol (-N-H-) ile hidrofobik PVDF (-CF<sub>2</sub>-) arasındaki spesifik hidrojen bağı fiberde 3070.68 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Döküm kompozit membranlarda bu pikler 2847.83-2976.46 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir (Oflaz, 2016).

XRD analizleri incelenen PBM-1,PBM-2 ve PBFM 'da β fazında PVDF'lerin varlığına rastlanmıştır. FTIR grafiğinde de bu membranlarda β-PVDF varlığı, fiberde 508.90 ve 850.48 cm<sup>-1</sup>'de; PBM-1 membranında 832.13 cm<sup>-1</sup>'de ve PBM-2 membranında da 832.76 cm<sup>-1</sup>'de pikler ile belirlenmiştir (Adanur ve Liao, 1999; Lanceros-Mendez ve ark., 2001; Bormashenko ve ark., 2004; Gregorio Jr, 2006).

BPO<sub>4</sub>'e ait asimetrik tetrahedral (>B-O-) gerilme pikleri 1100 ve 850 cm<sup>-1</sup> 'de iki karakteristik pik ile tanımlanmıştır. İlk karakteristik pikimiz, fiberimizde (>B-O-) gerilme piki 1107.37 cm<sup>-1</sup>'de, PBM-1 ve PBM-2 döküm kompozit membranlarında ise 1065.38 cm<sup>-1</sup>'deki pikle ile doğrulanmıştır. İkinci karakteristik asimetrik tetrahedral B-O gerilme piki fiberde 850.48 cm<sup>-1</sup>, PBM-1 ve PBM-2 döküm kompozit membranlarında ise 832.45 cm<sup>-1</sup> pikle doğrulanmıştır (Farmer, 1974).



Şekil 4.10. Çakıştırılmış döküm kompozit membranlara ait FTIR grafiği



Şekil 4.11. PBFM-1 kompozit membranına ait FTIR grafiği

#### 4.7. Kompozit membranların TGA Analizleri

Membranların yüksek sıcaklığa dayanıklılığı önemlidir. Membranların yüksek sıcaklığa dayanıklılıkları arttıkça katalizörde CO zehirlenmesinin önüne geçilmiş olur. Şekil 4.12’de döküm ve fiber membranların karşılaştırılmış TGA grafiği verilmiştir.

Tablo 4.10’da çalışmamızdaki fiber ve döküm kompozit membranların bozunma sıcaklıkları, kütle kayıpları ve 900°C sonrası atık madde miktarları verilmiştir.

**Tablo 4.10.** 900°C sonrası toplam bozulan madde miktarları

| Membranlar                                       | PBM-1 | PM-1     | PBFM-1   | PBM-2   | PM-2    |
|--------------------------------------------------|-------|----------|----------|---------|---------|
| Birinci bozunma sıcaklığı(°C)                    | 200   | 420      | 390      | 200-500 | 200-500 |
| İkinci bozunma sıcaklığı(°C)                     | 380   | 420- 500 | 390- 450 | 500-650 | 500-650 |
| Birinci kütle kaybı(%)                           | 7     | 5        | 12       | 39      | 36      |
| İkinci kütle kaybı(%)                            | 12    | 61       | 20       | 17      | 17      |
| 900°C sonrası toplam bozulan madde miktarları(%) | 73    | 76       | 85       | 81      | 88      |

Çakıştırılmış TGA analizi grafiği incelendiğinde ana zincirinde oksijen içeren PM-2 ve PBM-2 kompozit döküm membranlarında iki tane bozunma reaksiyon sıcaklığı gözlenmiştir.

PM-2 membranında 200 °C'ye kadar % 20'lik membranın yapısında bulunan su moleküllerinden kaynaklanana kütle kaybı gözlenmiştir. 200°C ve 500 °C aralığında ilk bozunma reaksiyonu % 36'lık bir kütle kaybı meydana gelmiştir. İkinci bozunma reaksiyonu 500-650 °C aralığında ve %17'lik kütle kaybı ile gözlenmiştir. İki bozunma reaksiyonu sonucunda 900 °C'ye kadar reaksiyon kabından uzaklaşan (bozunan) madde miktarı toplamda % 88 olarak belirlenmiştir.

PBM-2 membranında PM-2 membranında olduğu gibi, 200 °C'ye kadar % 21'lik membranın yapısında bulunan su moleküllerinden kaynaklanana kütle kaybı gözlenmiştir. 200 °C ve 500 °C aralığında ilk bozunma reaksiyonu ile % 39'lık bir kütle kaybı olmuştur. İkinci bozunma reaksiyonu 500-650°C aralığında ve % 17'lik kütle kaybı gözlenmiştir. 900 °C'ye kadar reaksiyon kabından uzaklaşan (bozunan) madde miktarı toplamda % 81 olarak belirlenmiştir.

PM-1, PBM-1 ve PBFM-1 kompozit döküm membranlarında bir tane bozunma reaksiyonu gözlenmiştir.

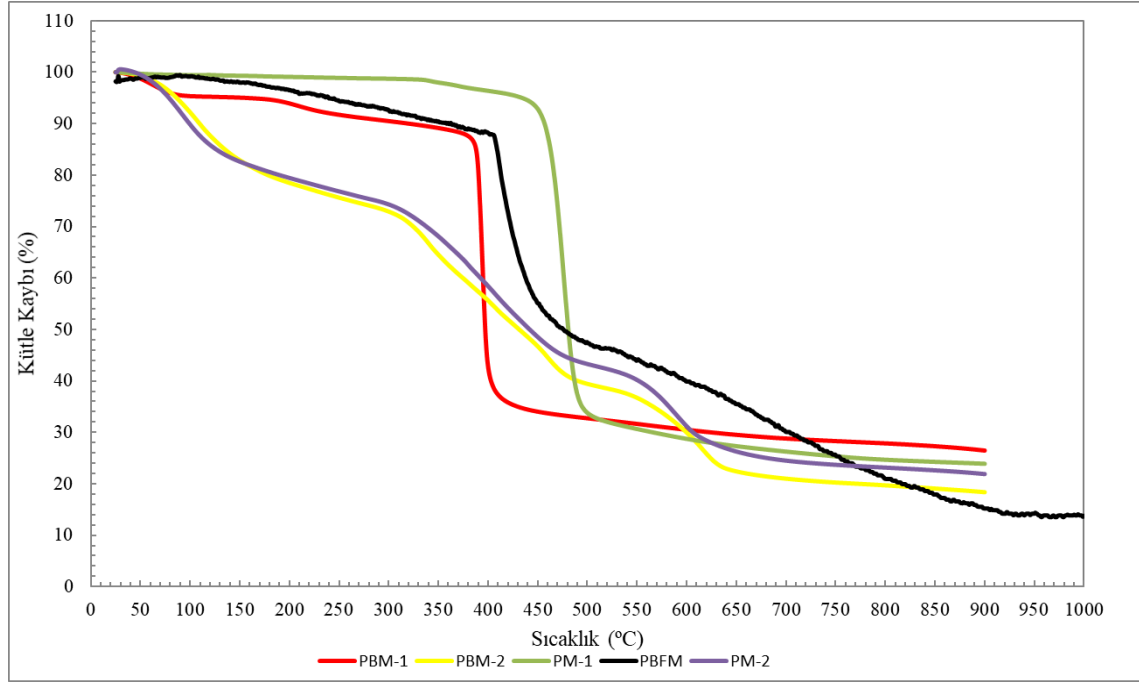
PM-1 membranının 420 °C'de ilk bozunma reaksiyonu gerçekleşmiştir. 420-500 °C aralığında % 61'lik kütle kaybı gözlenmiştir. 900 °C'ye kadar reaksiyon kabından uzaklaşan (bozunan) madde miktarı toplamda % 76 olarak belirlenmiştir.

PBM-1 membranında 200 °C'ye kadar yapıdaki suyun uzaklaşması sonucu %7'lik kütle kaybı gözlenmiştir. 380°C'de tek bozunma reaksiyonu ile %12'lik kütle kaybı gözlenmiştir. 900 °C'ye kadar reaksiyon kabından uzaklaşan (bozunan) madde miktarı toplamda %73 olarak belirlenmiştir.

PBFM-1 membranında fiberdeki su moleküllerinin uzaklaşması sonucu 200 °C'ye kadar % 4'lük kütle kaybı meydana gelmiştir. 390 °C'de bozunma reaksiyonu başlamış ve 900 °C'ye kadar reaksiyon kabından uzaklaşan (bozunan) madde miktarı toplamda % 85 olarak belirlenmiştir.

IDT sıcaklıkları kıyaslandığında PM-1>PBFM-1>PBM-1>PM-2>PBM-2 şeklindedir. Bu sıralamada BPO<sub>4</sub>'ün termal dayanımı düşürdüğü belirlenmiştir. Ancak literatürlerle kıyaslandığında elde ettiğimiz membranlarda PBI içeriğinden dolayı termal dayanımın yüksek olduğunu söyleyebiliriz (Yu, 2016; Özdemir ve ark., 2017). TGA analizi sonucunda sentezlenen kompozit membranların PEM yakıt pillerinde kullanımının uygun olduğu görülmüştür.

TGA bozunma reaksiyonlarından sonra 900 °C’de bozunan madde miktarı sıralaması PBM-1<PM-1<PBM-2<PBFM-1<PM-2 şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıralamada da BPO<sub>4</sub> ilavesi ile malzemenin termal dayanımının düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Çakıştırılmış kompozit membranların TGA grafiği

#### 4.8. Kompozit Membranların DSC Analizleri

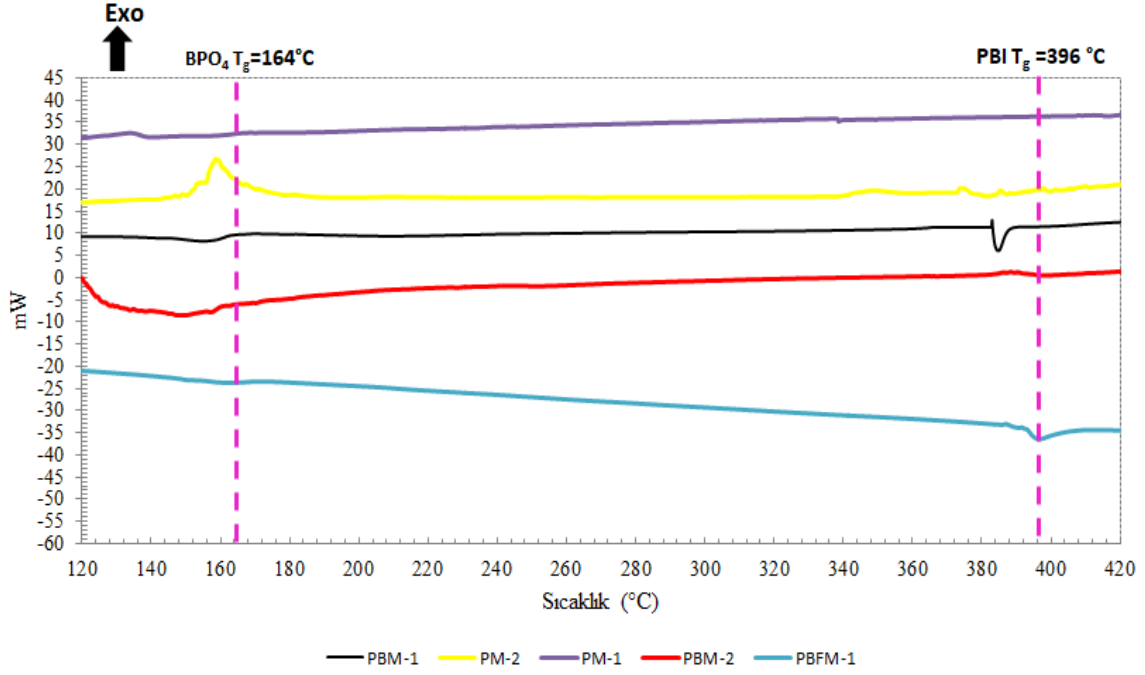
DSC analizi ile erime ve T<sub>g</sub> sıcaklıkları belirlenen döküm ve fiber kompozit membranların Şekil 4.13’de çakıştırılmış DSC grafiği verilmiştir. BPO<sub>4</sub> için camısı geçiş sıcaklığı BPO<sub>4</sub> içeren PBFM-1, PBM-1 ve PBM-2 kompozit membranlarında 107 - 210 °C aralığında endotermik pik olarak belirlenmiştir (Kmecl ve Bukovec, 1999).

PBI için PBFM-1, PBM-1 ve PBM-2 kompozit membranlarında 396°C’de camısı geçiş sıcaklığına ait endotermik pikler gözlenmiştir. PBFM-1, PBM-1 ve PBM-2 kompozit membranlarına BPO<sub>4</sub> eklenmesiyle T<sub>g</sub>’da düşüş gözlenmiştir. PBI için erime noktası bulunmamakla beraber camısı geçiş sıcaklığı literatürlerde 398 – 427 °C aralığı olarak belirtilmektedir (Földes ve ark., 2000; Zaidi, 2005).

Tablo 4.11’de kompozit membranların camısı geçiş sıcaklık değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.11.** Camısı geçiş sıcaklık değerleri

| Kompozit Membranlar      | Camsı geçiş sıcaklığı T <sub>g</sub><br>Endotermik pik (PBI) | Camsı geçiş sıcaklığı T <sub>g</sub><br>Endotermik pik (BPO <sub>4</sub> ) |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| PBM-1<br>PBFM-1<br>PBM-2 | 396 °C                                                       | 164 °C                                                                     |
| PM-2<br>PM-1             | -                                                            | -                                                                          |

**Şekil 4.13.** Kompozit membranların çakıştırılmış DSC grafiği

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Dünya fosil yakıt rezervlerinin tükenmekte olması ve gittikçe artan çevre kirliliği alternative enerji kaynaklarına arayışa sürüklemektedir. Bor elementinde gelecekte çok değerli olacağı görülmektedir. Çalışmamızda yakıt pillerinde elektrolit olarak kullanılmak üzere bor katkılı PBI/PVDF içerikli iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi ve proton iletkenliği yüksek kompozit membran sentezleri hedeflenmiştir. Sentezlenen membranlar karakterizasyon testleriyle incelenmiştir.

Elektrospin yöntemi ve döküm yöntemi kullanılarak sentezlenen kompozit membranların su tutma kapasiteleri, iyon değişim kapasiteleri, proton iletkenlikleri ve yüzey temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Termal özellikleri için DSC ve TGA analizleri, yüzey morfolojileri için SEM analizleri yaptırılmıştır. FTIR analizleri ile de bağ yapıları incelenmiştir.

Elektrospin yöntemiyle elde edilen fiber membran için ayrıca AFM analizi de yaptırılmıştır. Bunun yanında ayrıca  $BPO_4$  içeren PBM-1, PBM-2 ve PBFM-1 membranları için XRD analizleri yaptırılmıştır.

Sentezlenen fiber yapıdaki PBFM-1 kompozit membranının su tutma kapasitesi (% 5.56) ve proton iletkenlik değerlerinin ( $10^{-8} \text{ 1}/\Omega \times \text{cm}$ ) oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında PBFM-1 membranın TGA analizinde fiber  $390^\circ\text{C}$ 'ye kadar dayanmış olup  $900^\circ\text{C}$  sonrası reaksiyonda % 12'lik madde kalmıştır. TGA analizi ile PVDF oranı da hesaplanmış ve % 62'lik oranda PVDF'e sahip olduğu gözlenmiştir. XRD analizi ve DSC analizi ile de bu doğrulanmıştır. SEM analizi yüzey morfolojisi incelenen fiberin homojen yapıda olduğu gözlenmiştir. 100, 200, 300, 400 ve  $500^\circ\text{C}$ 'ye kadar yakılmış ve fiberin  $390^\circ\text{C}$ 'ye kadar dayandığı SEM analizi ile de doğrulanmıştır. PBFM-1 membranının temas açısı ölçümü  $132.0^\circ$ , RMS değeri 113.404 nm olarak bulunmuştur. EIC ise 3.01 mmol/g olarak hesaplanmıştır. PBFM-1 fiber membranının nafion membranlara alternatif olabilmesi için analiz sonuçları dikkate alınmıştır ve daha iyi sonuç alınacağı düşünülen döküm yöntemi kullanılarak membranlar sentezlenmesi hedeflenmiştir.

PBM-1, PM-1, PBM-2 ve PM-2 döküm kompozit membranları sentezlenmiştir. Bu membranların su tutma kapasiteleri Nafion membranın literatürdeki su tutma kapasitesi (% 38) değeri ile kıyaslandığında en fazla su tutma kapasitesi % 64.18 su

tutma kapasitesine sahip PBM-2 döküm kompozit membranında ulaşıldığı gözlenmiştir. PM-1, PM-2 ve PBM-1 döküm kompozit membranlarında da sırasıyla % 56, % 30.43 ve % 18.60 olarak hesaplanmıştır.

PBM-2, PBM-1, PM-1 ve PM-2 döküm kompozit membranların hidrofilik ya da hidrofobik yapıda olup olmadığını test etmek için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. PBM-2, PM-1 ve PM-2 hidrofilik yapıda, PBM-1 döküm kompozit membranın ise hidrofobik yapıda olduğu test edilmiştir. PBM-1 membranın temas açısı değerinin  $130.05^\circ$  olması ve su tutma kapasitesinin % 18.60 olarak hesaplanması hidrofobik özellikte olduğunu doğrulamıştır. En yüksek su tutma tutma kapasitesine sahip PBM-2 (% 64) membranın en hidrofilik özellikte olduğu da görülmüştür. Bu durum proton ileten inorganik katı  $BPO_4$ 'ın varlığı ile ilişkilendirilmiştir.

PBM-1, PM-1, PBM-2 ve PM-2 döküm kompozit membranların SEM görüntüleri incelendiğinde PBM-2 membranı için daha düz ve homojen bir dağılım olduğu gözlenmiştir. PBM-2 membranının homojen yapıda olması proton iletkenliğini arttırmıştır. Diğer yapılar için daha topaklanmış ve dağılımı heterojen yüzeyler gözlenmiştir.

PBM-1, PM-1, PBM-2 ve PM-2 döküm kompozit membranların iyon değişim kapasiteleri 3.12-5.68 mmol/g arasında değişmiştir. Bulunan sonuçlar Nafion membrandan (0.91 mmol/gr) oldukça yüksektir. En yüksek iyon değişim kapasitesine sahip PBM-2 kompozit membran olduğu test edilmiştir.

PBM-1, PM-1, PBM-2 ve PM-2 döküm kompozit membranların farklı sıcaklıklarda proton iletkenlikleri ölçülmüştür ve en yüksek iletkenliğe  $120^\circ\text{C}$ 'de PBM-2 döküm kompozit membranında  $7.1 \times 10^{-2}$  ( $1/\Omega \times \text{cm}$ ) değerine ulaşılmıştır. Literatürdeki değerlerle kıyaslanmıştır ve oldukça yüksek değer elde edildiği görülmüştür. Proton iletkenliği farklı sıcaklıklarda da yapılmıştır ancak düşük iletkenliklere ulaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça asit kaybıyla birlikte direnç artmıştır. Bununla beraber düşük akım değerleri alınmıştır. Düşük akım değerleri de asitin buharlaşması ile ilişkilendirilmiştir.

DSC analizlerinde  $BPO_4$  için camsı geçiş sıcaklığı  $BPO_4$  içeren PBFM-1, PBM-1 ve PBM-2 kompozit membranlarında  $107 - 210^\circ\text{C}$  aralığında endotermik pik gözlenmiştir. Ayrıca PBFM-1, PBM-1 ve PBM-2 membranlarında PBI için  $396^\circ\text{C}$ 'de camsı geçiş sıcaklığına ait endotermik pik gözlenmiştir.

TGA analizleri sonucunda PM-2, PM-2, PBFM-1 ve PBM-1 membranlarında  $200^\circ\text{C}$ 'ye kadar membranların yapısında bulunan su moleküllerinden kaynaklanan kütle kaybı gözlenmiştir. PM-1 membranının  $420^\circ\text{C}$ 'de ilk bozunma reaksiyonu

gerçekleşmiştir. IDT sıcaklıkları kıyaslandığında  $PM-1 > PBFM-1 > PBM-1 > PM-2 > PBM-2$ , 900 °C’de bozulan madde miktarı sıralaması ise  $PBM-1 < PM-1 < PBM-2 < PBFM-1 < PM-2$  şeklindedir. Sıralamalarda  $BPO_4$ ’ın termal dayanımını düşürdüğü belirlenmiştir. TGA analizi sonucunda sentezlenen kompozit membranların PEM yakıt pillerinde kullanımının uygun olduğu görülmüştür.

XRD analizlerinde çalışmamızda  $\beta$ -PVDF ‘e ait pikler ise  $2\theta = 20.8^\circ$ ’de,  $BPO_4$ ’e ait pikler  $2\theta = 24.463^\circ$ ,  $65.966^\circ$ ,  $39.946^\circ$ ’de, Al folyo üzerine kaplanan fiberin, Al ‘a ait pikleri  $2\theta = 38.473^\circ$  ve  $44.740^\circ$ ’de görülmüştür. Literatürde verilen hkl indisleri ile uyum göstermişlerdir. Analiz sonucunda PBFM-1, PBM-1 ve PBM-2 kompozit membranlarda  $BPO_4$  ve PVDF tanımlanmıştır.

FTIR analizleri sonucunda  $1402-1637.40\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikler  $C=N$  ve  $C=C$  gerilim titreşim bantlarını (imidazol karakteristik bandı) göstermiştir. İmidazol ( $-N-H-$ ) ile hidrofobik PVDF ( $-CF_2-$ ) arasındaki spesifik hidrojen bağı fiberde  $3070.68\text{ cm}^{-1}$ ’de , döküm kompozit membranlarda  $2847.83-2976.46\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir . Fiberde  $508.90$  ve  $850.48\text{ cm}^{-1}$ ’de, PBM-1 membranında  $832.13\text{ cm}^{-1}$ ’de ve PBM-2 membranında da  $832.76\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler  $\beta$ -PVDF varlığını kanıtlamıştır.  $BPO_4$ ’e ait asimetrik tetrahedral ( $>B-O-$ ) gerilme pikleri  $1100$  ve  $850\text{ cm}^{-1}$  ‘de, ikinci karakteristik asimetrik tetrahedral B-O gerilme piki fiberde  $850.48\text{ cm}^{-1}$ , PBM-1 ve PBM-2 döküm kompozit membranlarında ise  $832.45\text{ cm}^{-1}$  pikle doğrulanmıştır.

## 5.2. Öneriler

Nafion membranların yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliğinin düşük olması ve yüksek maliyetli olması nedeniyle nafion membranlara alternatif fiber ve döküm kompozit membranlar sentezlenmiştir. Daha önceden membran sentezi çalışmaları yapılmıştır. Ancak proton iletkenliği yüksek membranlar sentezlemek için çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada rezervi bol miktarda bulunan ve iletkenliği yüksek olan borun bileşiklerinden katkı maddesi olarak  $BPO_4$  ilave edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu sentezlenen fiber ve döküm kompozit membranların karakterizasyonu incelenmiş ve fiber membranın dezavantajından (hidrofobik karakterden dolayı su tutma kapasitesi düşüklüğü, proton iletkenliği düşüklüğü) dolayı membran sentezleri döküm yöntemi tercih edilmiştir. Sentezlenen

döküm kompozit membranlar kendi aralarında  $\text{BPO}_4$  içeren ve  $\text{BPO}_4$  içermeyen membranlar arasında kıyaslanmıştır.  $\text{BPO}_4$  içeren PBM-2 membranının yüksek proton iletkenliğine ve su tutma kapasitesine sahip olduğu test edilmiştir. Ancak TGA-DSC analizlerinde  $\text{BPO}_4$ 'nın termal dayanımı düşürdüğü görülmüştür.

Bor içerikli yakıt pilleri için elektrolit çalışmaları devam etmektedir.  $\text{BPO}_4$  yerine ticari olarak üretilip kullanılan  $\text{NaBH}_4$  içeren döküm kompozit membranlar geliştirilebilir.  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrojeni depolayabilme ve yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak da kullanılabilmesinden dolayı tercih edilebilir. Hem proton iletkenliği yüksek hem de PBI den dolayı termal dayanımı daha yüksek membranlar olarak kullanılabilir.

Membran sentezinde çözeltinin homojen dağılmasına da dikkat edilmesi ve proton iletkenliği ölçümü yapılmadan önce  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile doplanan membranların ölçümün hemen yapılması önerilir. Aksi takdirde asidin uçması ile birlikte proton iletkenliği düşer.

## KAYNAKLAR

- Adanur, S. ve Liao, T., 1999, Fiber arrangement characteristics and their effects on nonwoven tensile behavior, *Textile Research Journal*, 69 (11), 816-824.
- Afgan, N., 2004, Sustainability assessment of hydrogen energy systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (13), 1327-1342.
- Akpanekong, E., 2012, Fabrication and Evaluation of Polyvinylidene Flouride/Polyvinyl Alcohol (PVA/PVDF) Hybrid Membranes for Lithium-Air Battery Applications.
- Alkaya, L., Behçet, R. ve İlkılıç, Ç., 2008, Yakıt Pilleri ve Uygulama Alanları, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 67-71.
- Angle, C., 1975, DSA25, D. S. A., Krüss, [https://www.selcuk.edu.tr/ileri\\_arage/tr/](https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arage/tr/), [31.07.2018].
- Arabul, A. Y., 2010, Yakıt pillerinin şebekeden bağımsız ev uygulaması.
- Atkinson, K., Roth, S., Hirscher, M. ve Grünwald, W., 2001, Carbon nanostructures: an efficient hydrogen storage medium for fuel cells, *Fuel Cells Bulletin*, 4 (38), 9-12.
- Barbir, F., 1999, Safety issues of hydrogen in vehicles, *Energy Partners*, 1501.
- Barbir, F., 2005, PEM Fuel Cells Theory and Practice p.
- Barbir, F., 2012, PEM Fuel Cells Theory and Practice, *Elsevier Academic Press* 2, 75-77.
- Baykal, A., Kızılyallı, M., Toprak, M. ve Kniep, R., 2001, Hydrothermal and Microwave Synthesis of Boron Phosphate, BPO\_ {4}, *Turkish Journal of Chemistry*, 25 (4), 425-432.
- Bıyıkoglu, A., 2003, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 3 (16), 523-542.
- Bormashenko, Y., Pogreb, R., Stanevsky, O. ve Bormashenko, E., 2004, Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation, *Polymer testing*, 23 (7), 791-796.
- Bouzek, K., Cílová, Z., Podubecká, P., Paidar, M. ve Schauer, J., 2006, Homogeneous vs. heterogeneous membranes for the application in PEM type fuel cells, *Desalination*, 200 (1-3), 650-652.

- Büchi, F. N., Inaba, M. ve Schmidt, T. J., 2009, Polymer electrolyte fuel cell durability, Springer, p.
- Carollo, A., Quartarone, E., Tomasi, C., Mustarelli, P., Belotti, F., Magistris, A., Maestroni, F., Parachini, M., Garlaschelli, L. ve Righetti, P. P., 2006, Developments of new proton conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications, *Journal of Power Sources*, 160 (1), 175-180.
- Carrette, L., Friedrich, K. ve Stimming, U., 2001, Fuel cells–fundamentals and applications, *Fuel cells*, 1 (1), 5-39.
- Casciola, M., Alberti, G., Sganappa, M. ve Narducci, R., 2006, On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity, *Journal of Power Sources*, 162 (1), 141-145.
- Cheddie, D. ve Munroe, N., 2007, A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (7), 832-841.
- Chuang, S.-W., Hsu, S. L.-C. ve Yang, M.-L., 2008, Preparation and characterization of fluorine-containing polybenzimidazole/imidazole hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells, *European Polymer Journal*, 44 (7), 2202-2206.
- Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, F., 2003, Yakıt Pilleri, *Tesisat Mühendisliği*, 18-30.
- Çubuk, M., Gürü, M., Baran, B. ve Ağır, A. S., 2018, Anortit Fazlı Seramiklere Bor Fosfat Katkısının Etkileri.
- Di, S., Yan, L., Han, S., Yue, B., Feng, Q., Xie, L., Chen, J., Zhang, D. ve Sun, C., 2012, Enhancing the high-temperature proton conductivity of phosphoric acid doped poly(2,5-benzimidazole) by preblending boron phosphate nanoparticles to the raw materials, *Journal of Power Sources*, 211, 161-168.
- Dilsiz, N., 1998, The Targeting Mechanisms of Membrane Proteins, *Turkish Journal of Biology*, 22 (1), 21-28.
- Doğan, İ. M., 2008, Güneşin Yakıt Pillerinde Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması, *Trakya Üniversitesi*, <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>.
- Doğan, M. F. ve Çolak, Ö. Ü., 2009, Proton Değişim Membran Hücrelerinde Kullanılan Polimerik Membranın Deneyisel Olarak İncelenmesi, 5. *Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (İATS'09)*, Karabük Üniversitesi.
- Dubey, R. S., Rajesh, Y. B. R. D. ve More, M. A., 2015, Synthesis and Characterization of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications, *Materials Today: Proceedings*, 2 (4-5), 3575-3579.

- Dutta, K., Das, S. ve Kundu, P. P., 2015, Partially sulfonated polyaniline induced high ion-exchange capacity and selectivity of Nafion membrane for application in direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 473, 94-101.
- Eapen, D. E., Suseendiran, S. R. ve Rengaswamy, R., 2016, Phosphoric acid fuel cells, In: *Compendium of Hydrogen Energy*, Eds, p. 57-70.
- Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I. ve Brandon, N. P., 2008, Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future, *Energy policy*, 36 (12), 4356-4362.
- Eren, E., Sarihan, A., Eren, B., Gumus, H. ve Kocak, F. O., 2015, Preparation, characterization and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using PBI as hydrophilic modifier, *Journal of Membrane Science*, 475, 1-8.
- Esterly, D. M., 2002, Manufacturing of Poly (vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties, *Virginia Tech*.
- Farmer, V. C., 1974, Infrared spectra of minerals, Mineralogical society, p.
- Fergus, J. W., 2006, Electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 162 (1), 30-40.
- Fettah, S., 2010, Katı Oksit Yakıt Pilinin Atık Isısından Elektrik Enerjisi Üretim Sisteminin Deneysel Analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Földes, E., Fekete, E., Karasz, F. ve Pukanszky, B., 2000, Interaction, miscibility and phase inversion in PBI/PI blends, *Polymer*, 41 (3), 975-983.
- FTIR, 1975, FTIR Spektroskobu, [https://www.selcuk.edu.tr/ileri\\_arage/birim/web/sayfa/ayrinti/29864/tr](https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arage/birim/web/sayfa/ayrinti/29864/tr), [02.02.2018].
- Fukuda, K., Eguchi, T. ve Tsuji, M., 2010, Polymer electrolyte fuel cell, Google Patents.
- Geçim, G., 2017, Yüzey Gerilimi ve Temas Açısı Ölçümü. Bursa Teknik Üniversitesi DBMMF Kimya Mühendisliği Bölümü.
- Gözütok, B., 2007, Poli(Vinil Alkol) (PVA) Bazlı Membranların Yakıt Hücrelerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Üniversitesi Kimya Mühendisliği*.

- Gregorio Jr, R., 2006, Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (4), 3272-3279.
- Gülzow, E., 2004, Alkaline Fuel Cells, *Fuel Cells*, 4 (4), 251-255.
- Güvendiren, M., Ünal, H. E. ve Öztürk, T., 2003, Hidrojen Depolama Amacıyla Magnezyum Tozlarının Öğütülmesinde Katkı Maddelerinin Etkisi, *Mühendis ve Makina*.
- Hartono, A., Satira, S., Djamal, M., Ramli, R., Herman, B. ve Sanjaya, E., 2013, Effect of mechanical treatment temperature on electrical properties and crystallite size of PVDF Film, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3 (1), 71.
- Hermann, A., Chaudhuri, T. ve Spagnol, P., 2005, Bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *International journal of hydrogen Energy*, 30 (12), 1297-1302.
- Hidrojen, E., 2012, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü,
- Hirano, S. ve Fujikawa, F., 2000, Polymer electrolyte fuel cell, Google Patents.
- Hu, J., Luo, J., Wagner, P., Agert, C. ve Conrad, O., 2011, Thermal Behaviours and Single Cell Performance of PBI- OO/PFSA Blend Membranes Compositized with Lewis Acid Nanoparticles for Intermediate Temperature DMFC Application, *Fuel Cells*, 11 (6), 756-763.
- Hwang, K., Kim, J.-H., Kim, S.-Y. ve Byun, H., 2014, Preparation of Polybenzimidazole-Based Membranes and Their Potential Applications in the Fuel Cell System, *Energies*, 7 (3), 1721-1732.
- İder, S. K., 2003, Hidrojen Enerji Sistemi, *Metalurji Dergisi*, 134.
- İletkenlik, P., 2018, BT-11x Membrane Conductivity Hardware, <http://www.scribner.com/products/membrane-conductivity-testing/bt-11x-membrane-conductivity-hardware/>, [22.06.2018].
- Jang, M. Y. ve Yamazaki, Y., 2004, Preparation, characterization and proton conductivity of membrane based on zirconium tricarboxybutylphosphonate and polybenzimidazole for fuel cells, *Solid State Ionics*, 167 (1-2), 107-112.
- Jheng, L.-C., Hsu, S. L.-C., Tsai, T.-Y. ve Chang, W. J.-Y., 2014, A novel asymmetric polybenzimidazole membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (12), 4225-4233.

- Karaoğlu, M. U. ve Sefa, N., 2014, PEM Yakıt Hücresi Modeli, *Mühendis ve Makine*, 55 (667), 51-58.
- Kavici, B., 2015, Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan  $(Yb_2O_3)_x(Dy_2O_3)_y(Bi_2O_3)_{1-x-y}$  Üçlü Bileşiminin Sentezlenmesi ve Mikroyapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı*.
- Kerres, J., Ullrich, A., Haring, T., Baldauf, M., Gebhardt, U. ve Preidel, W., 2000, Preparation, characterization, and fuel cell application of new acid-base blend membranes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 3 (3), 229-240.
- Kim, D., Guiver, M., Nam, S., Yun, T., Seo, M., Kim, S., Hwang, H. ve Rhim, J., 2006, Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid), *Journal of Membrane Science*, 281 (1-2), 156-162.
- Kıvrak, H. ve Ulaş, B., 2017, Doğrudan Metanol Yakıt Pili Karbon Destekli Pt-Ru Anot Katalizörlerinin Sıralı İndirgeme Yöntemi ile Sentezi ve Geliştirilmesi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 (1), 21-32.
- Kmecl, P. ve Bukovec, P., 1999, Boron phosphate: its synthesis, gradual crystallisation and characterisation of bulk properties, *Acta Chimica Slovenica*, 46 (2), 161-172.
- Ko, E. I., 1999, Sol-Gel Process, *Preparation of Solid Catalysts*.
- Krishnan, P., Park, J.-S. ve Kim, C.-S., 2006, Preparation of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone)/boron phosphate composite membranes by an in situ sol-gel process, *Journal of Membrane Science*, 279 (1-2), 220-229.
- Kumar, V., Mondal, S., Nandy, A. ve Kundu, P. P., 2016, Analysis of polybenzimidazole and polyvinylpyrrolidone blend membranes as separating barrier in single chambered microbial fuel cells, *Biochemical Engineering Journal*, 111, 34-42.
- Külekçi, Ö. C., 2009, Yenilenebilir enerji kaynakları arasında jeotermal enerjinin yeri ve Türkiye açısından önemi, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 1 (2), 83-91.
- Lanceros-Mendez, S., Mano, J., Costa, A. ve Schmidt, V., 2001, FTIR and DSC studies of mechanically deformed  $\beta$ -PVDF films, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 40 (3-4), 517-527.
- Larminie, J. ve Dicks, A., 2003, Fuel Cell Systems Explained, Wiley, p.

- Lee, H. C., Hong, H. S., Kim, Y.-M., Choi, S. H., Hong, M. Z., Lee, H. S. ve Kim, K., 2004, Preparation and evaluation of sulfonated-fluorinated poly (arylene ether) s membranes for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), *Electrochimica acta*, 49 (14), 2315-2323.
- Lei, X.-f. ve Ma, J.-x., 2010, Synthesis and electrochemical performance of aluminum based composites, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (2), 209-213.
- Li, S. ve Liu, M., 2003, Synthesis and conductivity of proton-electrolyte membranes based on hybrid inorganic–organic copolymers, *Electrochimica Acta*, 48 (28), 4271-4276.
- Litster, S. ve McLean, G., 2004, PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*, 130 (1-2), 61-76.
- Lobato, J., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Úbeda, D. ve Pinar, F. J., 2011, A novel titanium PBI-based composite membrane for high temperature PEMFCs, *Journal of Membrane Science*, 369 (1-2), 105-111.
- Lovinger, A. J., 1982, Poly (vinylidene fluoride), In: Developments in crystalline polymers—1, Eds: Springer, p. 195-273.
- Mamlouk, M. ve Scott, K., 2015, A boron phosphate-phosphoric acid composite membrane for medium temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 286, 290-298.
- Niu, H., Zhang, J., Xie, Z., Wang, X. ve Lin, T., 2011, Preparation, structure and supercapacitance of bonded carbon nanofiber electrode materials, *Carbon*, 49 (7), 2380-2388.
- Nunes, S. ve Peinemann, K. V., 2006, Presently available membranes for liquid separation, *Membrane Technology: in the Chemical Industry*, 15-38.
- Oflaz, K., 2016, Manyetik Nanofiber Membranlar, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*.
- Oğuz, A., 2006, Hidrojen Yakıt Pilleri ve PEM Yakıt Pili'nin Analizi, *Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Nisan*.
- Özaytekin, İ. ve Karataş, İ., 2008, Synthesis and characterization of thermally stable polymers (polybenzimidazoles), *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (3), 1861-1870.
- Özdemir, Y., Üregen, N. ve Devrim, Y., 2017, Polybenzimidazole based nanocomposite membranes with enhanced proton conductivity for high temperature PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (4), 2648-2657.

- Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N., 2006, Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları, *Tekstil ve Konfeksiyon* (3), 159-168.
- Pandey, M., Joshi, G. M., Deshmukh, K., Khutia, M. ve Ghosh, N. N., 2014, Optimized AC conductivity correlated to structure, morphology and thermal properties of PVDF/PVA/Nafion composites, *Ionics*, 20 (10), 1427-1433.
- Polat, K., 2013, Yakıt Hücresi Uygulamaları İçin Stiren-(Etilen-Bütilen)-Stiren (Sebs) Esaslı Kompozit Polielektrolit, *Hacettepe Üniversitesi*.
- Qingfeng, L., Hjuler, H. A. ve Bjerrum, N., 2001, Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: physiochemical characterization and fuel cell applications, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (7), 773-779.
- Selvam, P., Viswanathan, B., Swamy, C. ve Srinivasan, V., 1986, Magnesium and magnesium alloy hydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 11 (3), 169-192.
- SEM, 1975, Taramalı Elektron Mikroskobu, [https://www.selcuk.edu.tr/ileri\\_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5874/tr](https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5874/tr),
- Shahi, V. K., 2007, Highly charged proton-exchange membrane: Sulfonated poly (ether sulfone)-silica polyelectrolyte composite membranes for fuel cells, *Solid State Ionics*, 177 (39-40), 3395-3404.
- Shao, Z.-G., Joghee, P. ve Hsing, I.-M., 2004, Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 229 (1-2), 43-51.
- Shi, X., Tal, G., Hankins, N. P. ve Gitis, V., 2014, Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review, *Journal of Water Process Engineering*, 1, 121-138.
- Singh, P., Borkar, H., Singh, B., Singh, V. ve Kumar, A., 2014, Ferroelectric polymer-ceramic composite thick films for energy storage applications, *AIP advances*, 4 (8), 087117.
- Singhal, S. C. ve Kendall, K., 2003, High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications, Elsevier, p. 405.
- Spiegel, C., 2008, Mathematical Modeling of Polymer Exchange Membrane Fuel Cells, Doctoral Thesis, *University of South Florida, Florida, USA*

- Staiti, P., Lufrano, F., Arico, A., Passalacqua, E. ve Antonucci, V., 2001, Sulfonated polybenzimidazole membranes—preparation and physico-chemical characterization, *Journal of Membrane Science*, 188 (1), 71-78.
- Su, A., 2012, Hidrojen Üretimi, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Yenilebilir Enerji Genel Müdürlüğü,
- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S. ve Ramkumar, S. S., 2005, Electrospinning of nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 96 (2), 557-569.
- Şahin, A., Balbaşı, M. ve Ar, İ., 2009, Borik Asit ve Boron Fosfat Destekli, Sülfolanmış Polistiren/Polivinil Alkol Kompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi* 24 (1), 137-144.
- Şahin, A., 2013, Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Nanokompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Üniversitesi*.
- Şahin, F., 2011, Sülfolanmış Maleik Anhidrit-Stiren Ardışık Kopolimer Membranının Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hitit Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü*.
- Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K., 2010, Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi* 7, 111-118.
- Şenaktaş, B., 2005, Hidrojen enerjisi, üretimi ve uygulamaları, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Şenol, R., Üçgül, İ. ve Acar, M., 2006, Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, *Mühendis ve Makine*, 47 (563), 37-50.
- Şenol, R. ve Üçgül, İ., 2007, Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, *Mühendis ve Makine*, 47 (563), 37-50.
- Tang, Y., Santare, M., H., Karlsson, A., M., Cleghorn, S. ve Johnson, W., B. 2006, Stresses in Proton Exchange Membranes Due to Hygro-Thermal Loading, *Mechanical Engineering Faculty Publications* (5).
- Tavman, A., 2004, Bor Esaslı Yakıt Hücresi ve Bataryalar, *Sigma*, 2.
- Timurkutluk, B., 2007, Performance analysis of an intermediate temperature solid oxide fuel cell, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (105).

- Tosun, Ç. G., 2015, Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri İçin Polibenzimidazol (PBI) Membran Üretimi ve Geliştirilmesi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Vossen, J. L. ve Kern, W., 1991, Thin Film Processes II, *Thin film processes two*, 502-509.
- Wang, K. Y., Chung, T.-S. ve Gryta, M., 2008, Hydrophobic PVDF hollow fiber membranes with narrow pore size distribution and ultra-thin skin for the fresh water production through membrane distillation, *Chemical Engineering Science*, 63 (9), 2587-2594.
- Wen, S., Gong, C., Tsen, W.-C., Shu, Y.-C. ve Tsai, F.-C., 2009, Sulfonated poly (ether sulfone)(SPES)/boron phosphate (BPO<sub>4</sub>) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells, *International journal of hydrogen energy*, 34 (21), 8982-8991.
- XRD, 2010, Powder-diffractometer-X'Pert-PRO-MPD-(PANalytical), Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, [29].
- Xu, Y., Cui, X., Zhu, F., Luo, X., Yin, Q. ve Zhang, L., 2014, Synthesis of soluble and thermally stable poly (N- arylenebenzimidazole) s, *Polymer International*, 63 (3), 537-545.
- Yıldırım, Y., 2011, Yakıt Pilleri, Ders Notları, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği*.
- Yılmaz, A., Ünvar, S., Ekmen, M. ve Aydın, S., 2017, Yakıt Pili Teknolojisi, *Technological Applied Sciences*
- Yu, T. L., 2016, Polybenzimidazole/Porous Poly (tetrafluoro ethylene) Composite Membranes, In: High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Eds: Springer, p. 251-273.
- Zaidi, S. M. J., 2005, Preparation and characterization of composite membranes using blends of SPEEK/PBI with boron phosphate, *Electrochimica Acta*, 50 (24), 4771-4777.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Suheda TOSUN  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Karapınar/KONYA 10.01.1988  
**Telefon** : 531 6899166  
**Faks** :  
**e-mail** : shdatc21@outlook.com

### EĞİTİM

| Derece        | Adı, İlçe, İl                 | Bitirme Yılı |
|---------------|-------------------------------|--------------|
| Lise          | : Muhittin Güzelkılınç Lisesi | 2006         |
| Üniversite    | : Beykent Üniversitesi        | 2013         |
| Yüksek Lisans | : Selçuk Üniversitesi         |              |
| Doktora       | :                             |              |

### İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl | Kurum | Görevi |
|-----|-------|--------|
|-----|-------|--------|

### UZMANLIK ALANI

### YABANCI DİLLER

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR

Nanotr-13 13<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology conference ‘Boron phosphate reinforced thermal resistance nanocomposite membrane’ poster sunumu