



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPEEK/KİTOSAN/İL KOMPOZİT YAPILARININ 1)PEM YAKIT
HÜCRELERİNDE PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN OLARAK KULLANIMI
2)MÜREKSİT ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSAN TEZİ
Fatih BAYIROĞLU
185107010

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mesut YILMAZOĞLU

OCAK 2021



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SPEEK/KİTOSAN/İL KOMPOZİT YAPILARININ 1)PEM YAKIT
HÜCRELERİNDE PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN OLARAK KULLANIMI
2)MÜREKSİT ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSAN TEZİ
Fatih BAYIROĞLU
185107010**

**Kimya Mühendisliği Anabilimi Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mesut YILMAZOĞLU

OCAK 2021

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 185107010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Fatih BAYIROĞLU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“SPEEK/KİTOSAN/İL KOMPOZİT YAPILARININ 1)PEM YAKIT HÜCRELERİNDE PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN OLARAK KULLANIMI 2)MÜREKSİT ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde sunmuş ve oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunmuştur.

İmza / Kanaati
(Kabul/Red)

Tez Danışmanı :

Yalova Üniversitesi

..... /

Jüri Üyeleri :

Yalova Üniversitesi

..... /

Kocaeli Üniversitesi

..... /

Teslim Tarihi : 8 Ocak 2021

Savunma Tarihi : 27 Ocak 2021

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmamın yönetimini üstlenen, "*Bir mum diğerini tutuşturmakla ışığından bir şey kaybetmez*" felsefesi, kararlılığı ve sabrı ile her konuda yol gösterici olan saygıdeğer hocam Dr. Mesut YILMAZOĞLU 'na ve öğrencilerine karşı her daim güler yüzünü eksik etmeyen, her daim bizlere ışık tutacağına inandığımız saygıdeğer hocam Prof. Dr. Fehime Julide YÜCEL HIZASOY'a,

Tez çalışmam kapsamında gerçekleştirdiğim proton iletkenlik ve dielektrik ölçümlerimde desteklerinden dolayı Doç. Dr. Ufuk ABACI'ya,

Eğitim ve öğretim hayatımda her konuda, her zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2021

Fatih BAYIROĞLU
Kimya ve Süreç Mühendisi



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR VE KAPSAM.....	3
2.1. Yakıt Hücreleri.....	3
2.1.1 Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	8
2.1.2 Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)	10
2.1.3 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	12
2.1.4 Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)	14
2.1.5 Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	16
2.1.6 Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH).....	18
2.1.6.1 PEM yakıt hücresi çalışma prensibi ve bileşenleri	19
2.1.6.1.1 Polimer elektrolit membran	20
2.1.6.1.2 Katalizör katmanı.....	21
2.1.6.1.3 Gaz difüzyon katmanları.....	22
2.1.6.1.4 Bipolar plakalar.....	22
2.2. Polimer Elektrolit Membranlar	23
2.3. Tez Kapsamı	26
3. MALZEME ve YÖNTEM	31
3.1. Malzeme.....	31
3.2. 1-Etil-3-Metilimidazolyum Tetrafloroboratın (IL) Hazırlanması.....	31
3.3. Sülfone Poli (Eter Eter Keton) (SPEEK) Polimer Matrisinin Hazırlanması	32
3.4. SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL Kompozit Membranlarının Hazırlanması..	32
3.5. SPEEKCH-IL Kompozit Membranlarının Hazırlanması	33
3.6. Adsorpsiyon Denemeleri	34
3.7. Karakterizasyonlar	35
3.7.1 Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	35



3.7.2	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	35
3.7.3	Termogravimetrik Analiz (TGA-DTG)	35
3.7.4	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi.....	35
3.7.5	Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....	35
3.7.6	Proton İletkenlik ve Dielektrik Ölçümleri	36
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	37
4.1.	SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL Kompozit Membranlara Ait Deneysel Sonuçlar ve Tartışma.....	37
4.1.1	FT-IR Analiz Sonuçları.....	37
4.1.2	SEM Analizi Sonuçları	38
4.1.3	TGA-DTG ve DSC Analizi Sonuçları	39
4.1.4	Proton İletkenliği (AC-DC) ve Dielektrik Ölçüm Sonuçları	43
4.2.	SPEEKCH-IL Kompozit Membranlara Ait Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	50
4.2.1	FT-IR Analiz Sonuçları.....	50
4.2.2	TGA Analizi Sonuçları	51
4.2.3	Proton İletkenliği (AC-DC) ve Dielektrik Ölçüm Sonuçları	52
4.3.	Adsorpsiyon Sonuçlarının İrdelenmesi	59
5.	GENEL SONUÇLAR	63
	KAYNAKLAR	65
	ÖZGEÇMİŞ	77



KISALTMALAR

AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
CH	: Kitosan
CO	: Karbonmonoksit
DAYH	: Doğrudan Alkollü Yakıt Hücresi
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EKYH	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
GE	: General Electric
HOR	: Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
IL	: İyonik Sıvı
İDK	: İyon Değişim Kapasitesi
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
MB	: Metilen Mavisi
MX	: Müreksit
PAEK	: Poliaril Eter Keton
PBI	: Polibenzimidazol
PEK	: Polieter Keton
PES	: Polieter Sülfon
PEM	: Proton Değişim Membranı
PEMYH	: Proton Değişim Membranı Yakıt Hücresi
PFO	: Polifenilen Oksit
PI	: Poliimid
PSA	: Perflorosülfonik Asit
PSF	: Polisülfon
PTFE	: Poli Tetra Floro Etilen
SD	: Sülfanosyan Derecesi
SPEEK	: Sülfone Polieter Eter Keton
SPEEK-CH	: Sülfone Polieter Eter Keton-Kitosan

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Alkali yakıt hücresi (AYH) özellikleri	9
Çizelge 2.2 Katı oksit yakıt hücresi (KOYH) özellikleri	11
Çizelge 2.3 Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) özellikleri	13
Çizelge 2.4 Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH) özellikleri	15
Çizelge 2.5 Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) özellikleri	17
Çizelge 2.6 Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) özellikleri	19
Çizelge 2.7 Proton değişim membranı (PEM) malzemeleri olarak kullanılan çeşitli aromatik bazlı polimerlerin tipik birim yapıları.....	25
Çizelge 3.1 Polimer elektrolit membranları ve bu çalışmada sunulan kompozisyonları.....	34



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Proton değişim membranlı yakıt hücresi şeması	4
Şekil 2.2 Geleneksel sistemler ve yakıt hücrelerinde enerji dönüşümü.....	5
Şekil 2.3 1834 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi	5
Şekil 2.4 Tipik bir alkali yakıt hücresi	8
Şekil 2.5 Tipik bir katı oksit yakıt hücresi	10
Şekil 2.6 Tipik bir doğrudan metanol yakıt hücresi	12
Şekil 2.7 Tipik bir fosforik asit yakıt hücresi	14
Şekil 2.8 Tipik bir erimiş karbonat yakıt hücresi	16
Şekil 2.9 Tipik bir proton değişim membranı yakıt hücresi	18
Şekil 2.10 Polimer elektrolit yakıt hücresi (PEMYH)	20
Şekil 2.11 Nafion® membranının atomik yapısı	21
Şekil 2.12 Polimer türüne göre polimer elektrolit membranların sınıflandırılması...	26
Şekil 3.1 PEEK (SPEEK-30) sülfonasyonu ve SPEEK-30xIL kompozit membranların hazırlanması.....	33
Şekil 4.1 PEEK, SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.2 (a) PEEK (b) SPEEK-30 ve (c) SPEEK-30x1IL ve (d) SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait SEM mikrografları.....	38
Şekil 4.3 PEEK, SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait TGA eğrileri	39
Şekil 4.4 PEEK, SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait DTG eğrileri.....	40
Şekil 4.5 Isı akışının sıcaklığa karşı DSC grafikleri (SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL).	41
Şekil 4.6 SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait Tan δ - sıcaklık profilleri.....	42
Şekil 4.7 SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL membranlarının AC iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.....	44
Şekil 4.8 SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL membranlarının DC iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.....	45



Şekil 4.9 (a) SPEEK-30, (b) SPEEK-30x1IL, (c) SPEEK-30x2IL için 20 Hz'den 1 MHz'e kadar frekanslarla dielektrik sabiti reel kısmının (ϵ') değişimi.	47
Şekil 4.10 (a) SPEEK-30, (b) SPEEK-30x1IL, (c) SPEEK-30x2IL için 20 Hz'den 1 MHz'e kadar frekanslarla dielektrik sabiti sanal kısmının (ϵ'') değişimi.	49
Şekil 4.11 SPEEKCH-IL1, SPEEKCH-IL 2, SPEEKCH-IL 3, SPEEKCH-IL 4 ve SPEEK-IL 5 polimer elektrolitlerine ait FT-IR spektrumları	50
Şekil 4.12 SPEEKCH-IL1, SPEEKCH-IL 2, SPEEKCH-IL 3, SPEEKCH-IL 4 ve SPEEK-IL 5 polimer elektrolitlerine ait TGA eğrileri.....	51
Şekil 4.13 SPEEKCH-IL 4 kompozit membranın çeşitli sıcaklıklarda frekansa bağlı AC iletkenliği.....	52
Şekil 4.14 SPEEKCH – IL kompozit membranların sıcaklığa bağlı AC iletkenliği .	53
Şekil 4.15 SPEEKCH-IL kompozit membranların DC iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	55
Şekil 4.16 Oda sıcaklığında frekans ile (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kaybı SPEEKCH-IL kompozit membranların değişimi (300K).....	56
Şekil 4.17 SPEEKCH–IL 4 kompozit membranın (a) Dielektrik sabiti (ϵ') ve (b) Dielektrik kaybının (ϵ'') sıcaklıkla değişimi.....	58
Şekil 4.18 Müreksitin zamana bağlı giderimi	60
Şekil 4.19 Metilen mavisinin zamana bağlı giderimi	60



SPEEK/KİTOSAN/İL KOMPOZİT YAPILARININ 1)PEM YAKIT HÜCRELERİNDE PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN OLARAK KULLANIMI 2)MÜREKSİT ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

ÖZET

Endüstriyel ve teknolojik gelişmelerle birlikte artan enerji ihtiyacı, geleneksel enerji kaynaklarından olan fosil yakıtlara olan talebin artmasına neden olmaktadır. Bu artan talebe karşılık fosil yakıtların yaygın kullanımı ile hava kirliliği ve küresel ısınma gibi ciddi problemler ortaya çıkmaktadır. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMYH), alternatif enerji kaynakları arasında giderek önem kazanan yakıt hücrelerinin, hidrojeni yakıt olarak kullanan en önemli sınıfıdır. PEMYH sistemlerinde, kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüşümü gerçekleşmekte ve atık olarak yalnızca su ve ısı çıkışının gerçekleşmesi bu sistemleri çevre dostu enerji teknolojileri olarak öne çıkarmaktadır.

PEMYH sistemlerinde enerji dönüşüm verimliliğini etkileyen en önemli unsur, proton iletimini sağlayan polimer elektrolit membranlardır. PEMYH sistemlerinde, yaygın olarak kullanılan ticari membranlara alternatif, yüksek iyonik iletkenlik değerlerine ve termal/mekanik mukavamete sahip, düşük maliyetli membran yapılarının geliştirilmesi öncelikli araştırma konularından biridir.

Bu tez çalışmasında, ticari membranlara alternatif olacak sülfone polieter eter keton (SPEEK) ve biopolimer kitosan (CH) esaslı, iyonik sıvı (İL) katkılı polimer elektrolit membranların hazırlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan kompozit membranların, yapısal, termal, morfolojik ve mekanik analizleri gerçekleştirilmiş, proton iletkenlikleri ve dielektrik karakterleri geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen termal ve mekanik analizler ile proton iletkenliği ve dielektrik ölçümleri, hazırlanan polimer elektrolitlerin, geniş sıcaklık aralığında yüksek proton iletkenlik değerleri ve termal/mekanik kararlılık sergilediğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar ışığında, tez kapsamında hazırlanan kompozit polimer elektrolitlerin PEMYH sistemlerinde, verimli, alternatif proton değişim membranları olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, CH içeren üçlü kompozitlerin, sulu çözeltilerden boyar madde adsorpsiyon prosesinde etkinliği de denenmiştir. Üçlü kompozit yapının, müreksit boyar madde giderimindeki düşük adsorpsiyon verimliliğine rağmen, metilen mavisi boyar madde adsorpsiyonunda yüksek giderim potansiyeli sergilediği ve PEMYH uygulamalarında etkin bir elektrolit alternatifi olmasının yanı sıra boyar madde gideriminde de verimli bir adsorban potansiyeli taşıdığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Yakıt hücresi, PEM, SPEEK, Dielektrik özellikler, İyon iletkenlik.



THE USE OF SPEEK/CHITOSAN/IL COMPOSITE STRUCTURES AS
1)PROTON EXCHANGE MEMBRANE IN PEM FUEL CELLS
2)MUREXIDE ADSORBENT

ABSTRACT

The increasing need for energy with industrial and technological developments causes an increase in the demand for fossil fuels from traditional energy sources. In response to this increasing demand, serious problems such as air pollution and global warming arise with the widespread use of fossil fuels. Due to the limited reserves and disadvantages of fossil fuels, it is inevitable to move towards cleaner and more efficient energy sources. Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) are the most important class of fuel cells that use hydrogen as fuel, which is becoming increasingly important among alternative energy sources. In PEMFC systems, chemical energy is directly transformed into electrical energy and only water and heat are released as waste, which highlights these systems as environmentally friendly energy technologies.

The most important factor affecting energy conversion efficiency in PEMFC systems is polymer electrolyte membranes that provide proton transport. In PEMFC systems, the development of low-cost membrane structures with high ionic conductivity and thermal/mechanical strength is one of the primary research topics.

In this thesis, it is aimed to prepare sulphonated polyether ether ketone (SPEEK) and biopolymer chitosan (CH) based polymer electrolyte membranes with ionic liquid (IL) additives, which will be alternative to commercial membranes. Structural, thermal, morphological and mechanical analyzes of the prepared composite membranes were carried out and their proton conductivity and dielectric characteristics were evaluated in a wide range of temperatures and frequencies. The thermal and mechanical analysis and proton conductivity and dielectric measurements revealed that the prepared polymer electrolytes exhibit high proton conductivity values and thermal/mechanical stability in a wide temperature range. In the light of these results, it is thought that composite polymer electrolytes prepared within the scope of the thesis can be used as efficient, alternative proton exchange membranes in PEMFC systems. In addition, the effectiveness of CH-containing ternary composites in the dye adsorption process from aqueous solutions has been tested. Although polymer composite has low adsorption efficiency in murexide removal, it has been observed that CH-containing ternary composite has a high removal potential in methylene blue dye adsorption. CH-containing ternary composite is an effective electrolyte alternative in PEMFC applications as well as an efficient adsorbent potential in methylene blue dye removal.

Keywords: Fuel cell, PEM, SPEEK, Dielectric properties, Ion conductivity.



1. GİRİŞ

Petrol ve geleneksel fosil yakıtlar, saf halde ve kolayca elde edilebilen temel enerji kaynaklarıdır. Birincil enerji kaynakları olarak bilinen fosil yakıtlara karşılık gelen rezervler modern toplum ihtiyaçlarına cevap veremeyecek ölçüde sınırlıdır. Sınırlı rezervler ve fosil yakıtların yaygın ve yüksek kapasitelerde kullanılması iki önemli probleme sebep olmaktadır. Bunlardan ilki, geleneksel fosil yakıt kaynaklarının yenilenemez olması ve yakın gelecekte tükenecek olmasıdır. Bu nedenle enerji gereksinimine karşılık bulamamanın yanı sıra sanayide ve günlük hayatta yaygın olarak kullandığımız pek çok ürünün hammaddesi olan önemli bir kaynaktan yoksun kalma tehlikesi söz konusudur. Diğer taraftan, fosil yakıtların yanması sonucunda açığa çıkan karbondioksitin atmosferde kirlilik meydana getirmesi hava kirliliğinin temel sebeplerinden biri olup çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu olumsuz süreç, sera gazı etkisiyle küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Güneş, rüzgâr ve yakıt hücresi teknolojisinin de dahil olduğu hidrojen enerjisi gibi verimli alternatif yenilenebilir enerji sistemlerinin tercihi ile atmosferde bulunan serbest karbon miktarı azaltılabilir [1].

Teknoloji ve sanayideki gelişmeler ile enerjiye olan ihtiyacın giderek artacağı ön görülmektedir. Enerjiye olan bu mutlak ihtiyaç ile mevcut enerji kaynakları arasındaki açığın hızla artışı alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılacaktır. Dünyada artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için, çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynakları arayışı büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla farklı enerji kaynaklarını ve yöntemlerini kullanan sistemler teknolojik ve akademik alanda birçok çalışmaya konu olmaktadır. Güneş, rüzgâr, jeotermal, nükleer, hidrolik, biokütle ve hidrojen gibi yenilenebilir, aynı zamanda çevre kirliliğine ve küresel ısınmaya sebep olmayan enerji kaynakları, çeşitli enerji dönüşüm yöntemleri ve sistemleri olarak dikkat çekmektedir [1, 2]. Alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu popüler enerji sistemleridir. Sahip olduğu bu nitelikler ve avantajlardan dolayı yakıt hücrelerinin yenilenebilir enerji kaynakları arasında giderek yaygınlaşacağı düşünülmektedir [3].

Proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMYH), yakıt hücresi türleri içerisinde en yaygın ölçüde kullanılan sistemlerdir. PEMYH sistemlerinin, otomotiv endüstrisi, askeri uygulamalar, uzay sistemleri, elektronik sistemler ve ulaşım sistemleri gibi birçok durağan ve portatif uygulama alanlarında önemli enerji kaynaklarından biri

olduğu görülmektedir. PEMYH sistemlerinde elektrik üretim performansını etkileyen en önemli bileşen iyon iletimini sağlayan polimer esaslı membranlardır. Güncel PEMYH sistemlerinin büyük çoğunluğunda poli tetra fluroetilen (PTFE, Teflon) esaslı Nafion® ticari membranları kullanılmaktadır. Nafion® membranı iyon iletken bileşen olarak kullanan PEMYH sistemleri membranın suya doymuş olduğu koşullarda ve 60-80°C proses sıcaklığında yüksek verimle çalışmaktadır. Bu çalışma şartlarında açığa çıkan karbonmonoksitin (CO) sebep olduğu katalizör zehirlenmesi, yakıt olarak kullanılan saf hidrojenin yüksek maliyeti, hücre verimini doğrudan etkileyen nemlilik kontrolü ve sınırlı işletim sıcaklık aralığı PEMYH sistemleri için olumsuz özellikler olarak görülmektedir. Bu olumsuz etkilerin giderilmesi için daha geniş işletim sıcaklık aralığında yüksek verimle çalışabilecek alternatif polimerik membranların geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Yüksek sıcaklık şartlarında ve susuz ortamda yüksek iletkenlik değerleri, termal-mekanik kararlılık ve yüksek hücre performansı gösteren alternatif proton iletken membranların geliştirilmesi ile bu dezavantajların giderilebileceği düşünülmektedir [4].

Bu tez çalışmasında PEMYH sistemlerinde kullanılan ticari membranlara alternatif SPEEK ve SPEEK-CH polimer matrisleri ile iyonik sıvı katkılı kompozit katı polimer elektrolitlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle imidazol esaslı iyonik sıvının (1-etil-3-metilimidazolyum bromür) SPEEK polimer omurgasına bağlanmasıyla oluşturulan kompozit membranların yapısal, termal, morfolojik ve mekanik karakterizasyonları gerçekleştirilmiş; dielektrik özelliklerin ve geniş sıcaklık aralığında iyonik iletkenlik davranışının tespiti ile de bu membranların PEMYH sistemlerinde kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Bunun ardından kompozit polimer yapısına iyon iletken fonksiyonel yapı içeren bir biopolimer olan kitosan (CH) ilavesi ile oluşturulan yeni polimerik membran serisi için benzer karakterizasyonlar ve dielektrik ölçümler gerçekleştirilmiş, üçlü kompozit yapıda CH miktarının yapısal ve dielektrik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Bu uygulama alanına ek olarak hazırlanan üçlü kompozit yapıların iyon iletken karakteri dolayısıyla sulu çözeltilerden müreksit adsorpsiyonu kabiliyeti test edilmiş ve farklı bir uygulama alanında da kullanılabilecek performansa sahip potansiyel malzeme karakteristiği değerlendirilmiştir.

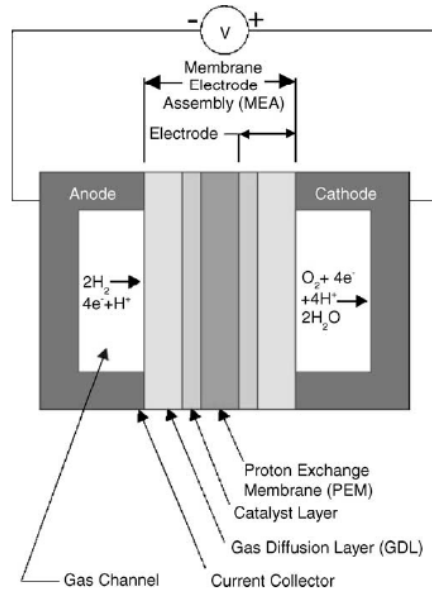
2. GENEL KISIMLAR VE KAPSAM

2.1. Yakıt Hücreleri

Temiz, çevre dostu ve daha verimli enerji kaynaklarına olan ihtiyaç, su ve ısı dışında herhangi bir atık içermeyen yakıt hücresi sistemlerine olan ilginin artmasına neden olmaktadır. Yakıt hücreleri, yakıtın (PEMYH sistemlerinde hidrojen) ve oksidanın (oksijen, kuru hava) reaksiyonundan ileri gelen kimyasal enerjiyi yüksek verimlilikle doğrudan elektriğe dönüştürmek için tasarlanmış elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt hücreleri, hareketli ve durağan üretim sistemleri için potansiyel olarak en temiz alternatif güç kaynaklarından biri olarak kabul edilir. Ek olarak, bilim insanları ve enerji uzmanları hidrojeni geleceğin yakıtı olarak nitelendirmektedir. Dünyadaki enerji talebini sınırlı bir süre için karşılayabilen fosil yakıtların aksine hidrojen enerjisi ve dolayısıyla yakıt hücreleri enerji ekonomisi ve enerji politikasında da önemli bir rol üstlenmektedir [5].

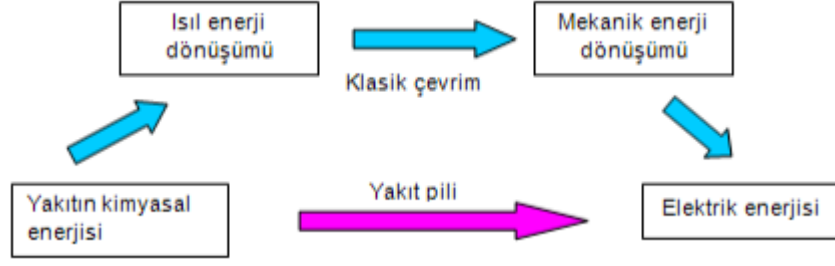
Tipik olarak, örneğin buhar türbini ile elektrik üretimi çeşitli adımlar içerir. Bu geleneksel sistemlerde kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların yanması ile su buhara dönüştürülür. Oluşan kızgın buhar uygun boru sistemleri ile türbin kanatlarına iletilir. Basınçlı buhar türbin kanatlarını döndürerek mekanik bir enerji üretir. Buhar türbininden iletilen mekanik enerji de dişli kutusu vasıtasıyla eklenen bir jeneratör yardımıyla elektrik enerjisine çevrilir. Yakıt hücresi sistemlerinde ise kimyasal enerji mekanik enerji dönüşümüne ihtiyaç duymadan, tek adımda, doğrudan elektrik enerjisine dönüşür ve elektrik enerjisinin yüksek verimlilik ile üretilmesine olanak sağlar. Ayrıca geleneksel sistemlerden farklı olarak herhangi bir hareketli parça içermez [6].

Yakıt hücreleri, tıpkı geleneksel piller gibi iki elektrot içeren ve elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla elektrik üreten sistemlerdir. Piller, elektrokimyasal reaksiyona dahil olan malzemeler biter bitmez elektrik enerjisi üretmeyi durdurur ve bu nedenle değiştirilmesi veya yeniden şarj edilmesi gerekir. Ancak, pillerden farklı olarak, yakıt hücreleri, yakıt ve oksidan beslendiği sürece kesintisiz ve yeniden şarj edilme ihtiyacı duymadan güç sağlamaya devam eder [7]. Şekil 2.1’de tipik bir PEMYH şeması görülmektedir.



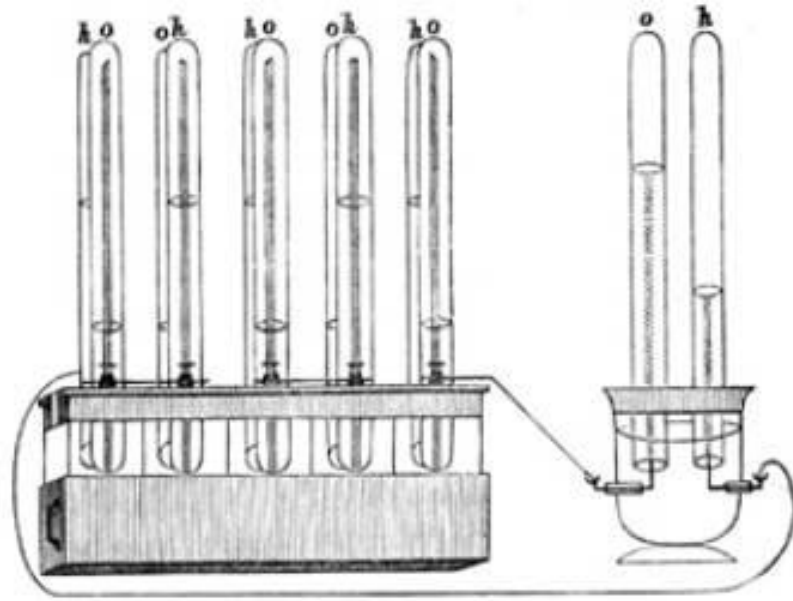
Şekil 2.1 Proton değişim membranlı yakıt hücresi şeması [7].

Yakıt hücreleri, kimyasal bir reaksiyonla elektrik üreten umut verici enerji dönüşüm cihazları olarak kabul edilir. Bununla birlikte fosil yakıtların yakılmasından daha yüksek verimle enerjiye dönüşümüne olanak sağlarlar. Doğrudan elektrokimyasal dönüşüm sunmaları ve ısı dönüşümü içermemeleri sebebiyle Carnot Çevrimi sınırlamalarına tabi olmazlar. Yakıt hücreleri, elektrik üretmek için elektrokimyasal olarak yakıtı ve oksidantı birleştirir. Yakıttaki kimyasal enerjiyi herhangi bir yanma işlemi olmaksızın doğrudan elektriğe çevirirler. Yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığında yan ürün olarak sadece su ürettiği için sıfır kirlilik verirler. Kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine çevirme açısından geleneksel pillere oldukça benzer şekilde çalışırlar. Bununla birlikte, fark, yakıt hücrelerinin, reaktanlar sağlandığı sürece sürekli olarak elektrik enerjisi üretmesini sağlayan açık bir sistem cihazı olmalarıdır. Aksine, piller için üretilen enerji, cihazda depolanan reaktan miktarı nedeniyle sınırlıdır [8]. Şekil 2.2’de geleneksel sistemler ile yakıt hücrelerinin enerji dönüşümleri şematize edilmiştir.



Şekil 2.2 Geleneksel sistemler ve yakıt hücrelerinde enerji dönüşümü

Güncel alternatif sistemler olarak bilinmelerine rağmen yakıt hücreleri 1800’lü yıllardan itibaren bilim çevreleri tarafından konu edilmeye başlanmıştır. Bu yıllarda hücre prensiplerini konu alan çalışmalar, 1940’lı yıllardan itibaren büyük bütçeli araştırma ve geliştirme faaliyetleri ile devam etmektedir. Sir William Grove 1834 yılında, bir gaz voltaik pilin beş hücresi içinde seyreltik sülfürik aside batırılmış ayrı platin elektrotlar üzerinde oksijen ve hidrojeni reaksiyona sokarak ve üretilen akımı, başka bir benzer hücrede suyu elektrolize etmek için kullanarak ilk yakıt hücresini geliştirdi (Şekil 2.3) [9].



Şekil 2.3 1834 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi [10]

Bilim insanları tarafından pratik bir yakıt hücresi icat etmek ve bu yeni teknolojinin verimliliğini artırmak için birkaç girişimde bulunuldu. İlk pratik yakıt hücresi, General Electric (GE) tarafından NASA’nın uzay çalışmalarında kullanması

amacıyla geliştirildi [11]. Bununla birlikte, 1932'de Bacon tarafından tasarlanan yakıt hücresi, bir kaynak makinesini, bir daire testereyi ve iki tonluk bir forklifti çalıştırabiliyordu [12]. “Bacon Cell” olarak bilinen bu tasarım aynı zamanda ilk alkali yakıt hücresi (AYH) olarak da bilinmektedir.

Yakıt hücreleri genellikle hücrede kullanılan elektrolite göre sınıflandırılır. Bunlar sırasıyla; alkali yakıt hücreleri (AYH), fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH), erimiş karbonat yakıt hücreleri (EKYH), proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMYH), doğrudan alkollü yakıt hücreleri (DAYH) ve katı oksit yakıt hücreleridir (KOYH). Bunlar arasında son üç yakıt hücresi tipi bugün en kapsamlı olarak çalışılan yakıt hücreleridir. Diğer taraftan bu yakıt hücrelerinin ticarileştirilerek güçlü bir alternatif olabilmeleri için geliştirilmesi gereken çok sayıda parametre mevcuttur [13].

Araştırılan ve uygulamaya konulan ilk yakıt hücresi türü alkali yakıt hücreleridir (AYH) [14]. 1950'de, AYH'ye dayalı araç uygulamasıyla ilk deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra NASA, Apollo Programı için AYH'yi geliştirmiştir. AYH'de, iyonların elektrotlar arasında transferine olanak sağlayan elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılır. Bununla birlikte, PEMYH sistemlerindeki hızlı gelişmeler nedeniyle, AYH çalışmalarına olan ilgi azalmıştır.

Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) ilk olarak 1970'lerde tasarlanmıştır. O tarihten günümüze dünya çapında 500'den fazla FAYH enerji santrali kurulmuş ve test edilmiştir. Adından da anlaşılacağı gibi, bu sistemlerde sıvı fosforik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, 2000 yılından bu yana, ekonomik ve teknik zorluklar nedeniyle piyasadaki FAYH sayısı azalmış ve ilgi diğer yakıt hücresi teknolojilerine yönelmiştir [15].

Erimiş karbonat yakıt hücreleri (EKYH), elektrolit olarak lityum ve potasyum karbonatların ötektik bir karışımını kullanır. Bu sistemlerdeki gelişmeler, Broers ve Ketelaar'ın bir magnezyum oksit diski içinde tutulan alkali metal karbonatların karışımını içeren bir elektrolit kullanan yüksek sıcaklıklı bir yakıt hücresini rapor etmesiyle 1960 yılında başlamıştır. EKYH, AYH, FAYH ve PEMYH sistemleri gibi harici bir hidrojen kaynağı gerektirmez. Yüksek çalışma sıcaklığı (600-700°C), yakıt hücresinin kendi içinde yakıtları hidrojene dönüştürür. EKYH teknolojisindeki ana sorun dayanıklılıktır. Yüksek çalışma sıcaklığı ve kullanılan korozif elektrolit

nedeniyle, yakıt hücresinin bileşenlerinin ve malzemelerinin dayanıklılığı sorun teşkil eder ve dolayısıyla yakıt hücresinin ömrü kısalmır [16].

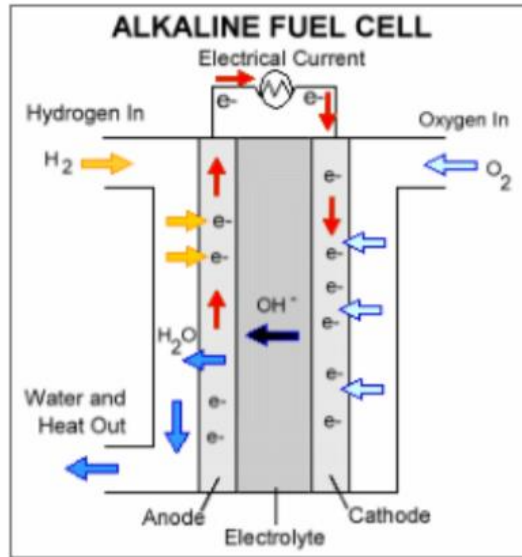
Doğrudan alkollü yakıt hücreleri (DAYH), yakıtın yakıt hücresine beslendiği ve elektrolit olarak proton değişim membranlarının kullanıldığı PEMYH sistemlerine benzer. DAYH'lerde kullanım için düşünülen etanol, etilen glikol ve propanol gibi birkaç farklı alkol vardır, ancak metanol avantajları nedeniyle en umut verici organik yakıttır [17]. Bununla birlikte, metanolün PEM elektroliti boyunca yüksek nüfuzu ve metanol geçişi nedeniyle, hücre verimliliği doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ile ilgili ana sorun haline gelmiştir [18].

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH), elektrolit olarak bir metal oksit (stabilize zirkonya) kullanır ve 1000°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda çalışır. Seramik yakıt hücrelerinin 1000°C'de ilk çalışması 1937'de Baur ve Preis tarafından gerçekleştirilmiştir [19]. Bununla birlikte, KOYH sistemlerinde temel zorluklar, esas olarak nispeten yavaş başlatma ve yüksek sıcaklık şartlarıdır. KOYH'ler yüksek sıcaklıkta çalıştıklarından, yakıt hücresinin bileşenlerinin dayanıklılığı da bir sorun haline gelir ve yakıt hücresinin bileşenleri için malzeme seçiminde birçok kısıtlama söz konusudur. Malzeme seçimini çeşitlendirmek ve çalışma sıcaklığının etkilerini gidermek amacıyla araştırma ve geliştirme faaliyetleri devam etmektedir [20].

Yakıt hücreleri, daha yüksek verime, düşük emisyonlara, hareketli parçası olmayan basit yapılara sahip olmaları ve farklı ölçekte enerji üretmek için farklı boyutlarda ve ağırlıklarda tasarlanabilmeleri nedeniyle, onları en cazip enerji dönüşüm teknolojilerinden biri yapan birçok özelliğe sahiptir [6]. Daha önceden bahsedildiği üzere kullanılan elektrolit ve/veya yakıtı göre sınıflandırılacak birçok tipte yakıt hücresi vardır. Ayrıca, çalışma sıcaklığına bağlı olarak, yakıt hücreleri, PEMYH'ler gibi düşük sıcaklık ve KOYH'ler gibi yüksek sıcaklık yakıt hücreleri olarak sınıflandırılabilir.

2.1.1 Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

Alkali yakıt hücresi (AYH), ilk olarak 1930'larda Francis Bacon tarafından geliştirilmiştir. AYH, düşük sıcaklıkta çalışmak için alkali elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanır. Bu sistemlerin yakıt elektrotunda hidrojen iyonları ile birlikte elektronlar açığa çıkar. Açığa çıkan elektronlar, iki elektrot arasında kurulan bir devre üzerinden akarken hidrojen iyonları potasyum hidroksit elektrolitinden geçerek oksijen molekülleri ile suyu oluşturur. Tipik bir AYH 60-80°C işletim sıcaklıklarında çalışırken, hücre verimliliği %40-80 arasında değişmektedir. AYH sistemlerinin karbondioksit absorpsiyonu sebebiyle hareketli sistemlerde pratik olmaması ve elektrolit sirkülasyonu nedeniyle güç verimliliği düşüktür [21]. Şekil 2.4'te tipik bir AYH sistemi sunulmuştur.



Şekil 2.4 Tipik bir alkali yakıt hücresi [22]

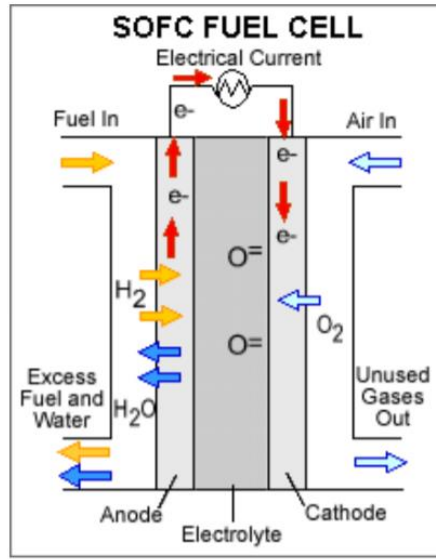
Alkalın yakıt hücreleri, düşük maliyetli hücre bileşenleri ve elektrolit yönetimindeki iyileştirmeleriyle cazip olabilir. Bir klasik AYH sisteminin çalışma şartları, hücre performansı, hücre elemanları ve uygulama alanları Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Alkali yakıt hücresi (AYH) özellikleri [21]

Elektrolit	Bir Matrise Batırılmış Sulu Potasyum Hidroksit Çözeltilisi
Sıcaklık [°C]	65-220
Sistem Çıkışı [W]	10 k- 100 k
Elektrik Verimliliği	%60
Güç ve Isı (CHP) Verimliliği	> %80 (minimum ısı atığı seviyesi)
Anot Reaksiyonu	$H_2 + 2OH^- \rightarrow H_2O + 2e^-$
Katot Reaksiyonu	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2e^-$
Genel Reaksiyon	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
Taşıyıcı	OH^-
Kullanılabilir Yakıtlar	Saf Hidrojen
Avantajları	* Düşük sıcaklıkta hızlı çalışır * Yüksek verim * Korozyon sorunu yok * Basit kullanım * Düşük hacim ve ağırlık
Dezavantajları	* CO'ya tolerans göstermez ve CO₂'ye çok tolerans göstermez (350 ppm'ye kadar). * Oksidan için saf oksijen veya havada CO₂ yok * Yakıt için saf hidrojen * Sıvı elektrolitten kaynaklanan kullanım sorunları * Nispeten kısa ömür
Uygulamaları	* Askeri * Uzay

2.1.2 Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)

Katı oksit yakıt hücreleri, 800-1000°C aralığında yüksek sıcaklıkta çalışır. KOYH, bir elektrolit ile ayrılan bir anot ve bir katottan oluşur. Elektrolit, itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit gibi katı bir seramiktir [22]. Katı oksit yakıt hücresinin temel kimyasal yapısı Şekil 2.5'te gösterilmektedir. KOYH, doğalgaz gibi doğrudan iç yakıtın işlenmesine izin veren yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle %60'a varan yüksek verime sahiptir.



Şekil 2.5 Tipik bir katı oksit yakıt hücresi [22]

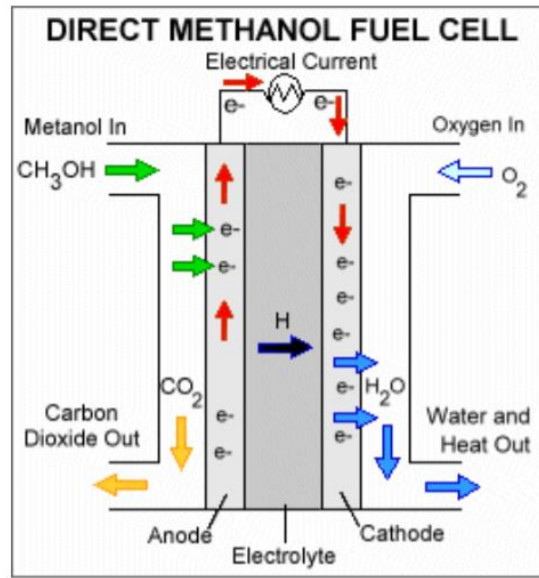
Tipik bir KOYH sisteminin özellikleri Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Katı oksit yakıt hücresi (KOYH) özellikleri [21]

Elektrolit	İttriya Stabilize Zirkonya
Sıcaklık [°C]	600- 1000
Sistem Çıkışı [W]	<1 k – 3 M
Elektrik Verimliliği	%35- %43
Güç ve Isı (CHP) Verimliliği	<%90
Anot Reaksiyonu	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Katot Reaksiyonu	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Genel Reaksiyon	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
Taşıyıcı	O^{2-}
Kullanılabilir Yakıtlar	* Kömür * Doğal Gaz * Metanol * Petrol
Avantajları	* Oksit iyonlarının elektrolit boyunca yer değiştirmesi nedeniyle dahili yakıtın kendiliğinden yenilenmesine izin verir * Herhangi bir yanıcı gaz yakıt hücresinde oksitlenebilir * Çok fazla ısı üretir; CHP için uygun * Daha hızlı kimyasal reaksiyonlar * Yüksek verim * Daha yüksek akım yoğunlukları ve ardından erimiş karbonat yakıt hücreleri * Sıvı işleme sorunu yoktur: elektrolit katıdır * Asil metal katalizörlere gerek yok
Dezavantajları	* Ekonomik üretim için, yüksek sıcaklıklarda çalışırken sağlam kalan, iyi mekanik direnç ve iletkenliğe sahip malzemelere ihtiyaç vardır. * Kükürt (50 ppm civarında), orta intolerans
Uygulamaları	* Yardımcı güç * Elektrik Tesisatı * Büyük Dağıtılmış Üretim

2.1.3 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) (Şekil 2.6), 1990'ların ortasında hafif hizmet araçlarının tahrikinde kullanılmak üzere icat edilmiş, ancak birkaç yıl sonra, kişisel elektronik (bilgisayarlar, dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonları) yakıt hücreleri için kullanılan ana teknolojilerden biri haline gelmiştir [23]. DMYH, PEMYH'ye benzer aynı iç yapıya sahip sistemlerdir ve her ikisinde de elektrolit olarak kullanılan bileşen polimerik membranlardır. PEMYH sistemlerinde saf hidrojen yakıt olarak kullanılırken, DMYH sistemlerinde ana yakıt metanoldür. Bu nedenle DMYH'nin reaksiyonundan kaynaklanan atık karbondioksit içerir.



Şekil 2.6 Tipik bir doğrudan metanol yakıt hücresi [24]

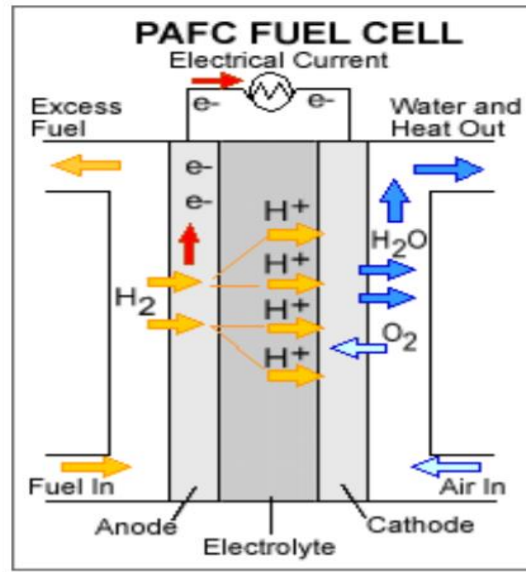
DMYH'nin özellikleri Çizelge 2.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) özellikleri [21]

Elektrolit	Polimer Membran
Sıcaklık [°C]	Yaklaşık 130
Sistem Çıkışı [W]	~ 0.1 ~ 10
Anot Reaksiyonu	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H + + 6e^-$
Katot Reaksiyonu	$3/2 O_2 + 6H + + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
Genel Reaksiyon	$CH_3OH + 3/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$
Taşıyıcı	H^+
Kullanılabilir Yakıtlar	* Metanol
Avantajları	* Yakıt, alt yapıya uygun hale getiren küçük tortulara sahip sıvıdır. * Reform süreci yok * PEM yakıt hücresi ile aynı tipte elektrolit. Bu tür bir elektrolit, asidin veya diğer aşındırıcıların taşınmasını ortadan kaldırdığı için güvenliği artırır. * Katı yapısı nedeniyle sıvılarda daha az kullanım sorunu
Dezavantajları	* Hidrojen hücreleri bu hücreden daha iyi verime sahiptir * Metanolün elektro-oksidasyonunun yüzeyinde meydana geldiği anodik katalizör tabakası için asil metal ihtiyacı.
Uygulamaları	* 3C (Bilgisayarlar / Kameralar / Cep telefonları) ürünleri * Tüketici Elektroniği

2.1.4 Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)

Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH), yüksek elektrik ve ısı üretimleri nedeniyle büyük sabit uygulamalarda kullanılmak için ideal sistemlerdir (Şekil 2.7). FAYH sistemlerine olan talep uzun süreli kullanımda işletim güvenilirliğinin yetersiz olması nedeniyle 1990'ların sonlarında azalmıştır [28]. Bir FAYH, bir anot ve karbon üzerinde ince dağılmış platin katalizörden ve fosforik asit elektroliti tutan bir silikon karbür yapısından oluşan bir katottan oluşur [25].



Şekil 2.7 Tipik bir fosforik asit yakıt hücresi [22]

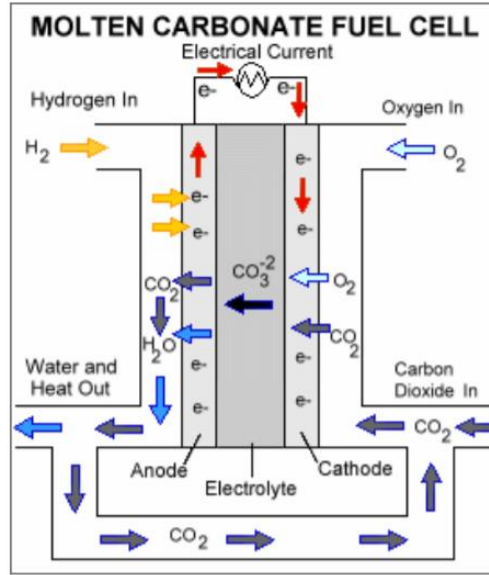
Bir FAYH sisteminin temel özellikleri Çizelge 2.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.4 Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH) özellikleri [21]

Elektrolit	Bir matrise batırılmış sıvı fosforik asit
Sıcaklık [°C]	150- 200
Sistem Çıkışı [W]	~ 200 k
Elektrik Verimliliği	> %40
Güç ve Isı (CHP) Verimliliği	> %85
Anot Reaksiyonu	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Katot Reaksiyonu	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Genel Reaksiyon	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
Taşıyıcı	H^+
Kullanılabilir Yakıtlar	* Nafta, * Doğal gaz, * Metanol
Avantajları	*%30 CO₂'ye kadar tolere ettiği için doğrudan atmosferdeki havayı kullanır * CHP (Birleşik Isı ve Güç) ile daha yüksek genel verimlilik * Daha yüksek sıcaklıklarda kararlı elektrolit
Dezavantajları	*%2 CO toleransı * İzin verilen su girişi nedeniyle asit elektrolitin seyrelmesi * Sıvı ve aşındırıcı elektrolit kullanımı nedeniyle güvenlik sorunları ile kolay değil
Uygulamaları	* Dağıtılmış Üretim

2.1.5 Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) ile birlikte erimiş karbonat yakıt hücreleri (EKYH), yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklık sınıfını temsil eder. EKYH'ler, sabit uygulamalar için en önemli yakıt hücresi teknolojilerinden biridir. Bir EKYH sistemine ait genel şema Şekil 2.8'de verilmiştir. EKYH sistemleri yüksek sıcaklıkta, yaklaşık 600 °C'nin üzerinde çalışabilir [26].



Şekil 2.8 Tipik bir erimiş karbonat yakıt hücresi [26]

EKYH sisteminin temel özellikleri Çizelge 2.5'te gösterilmektedir.

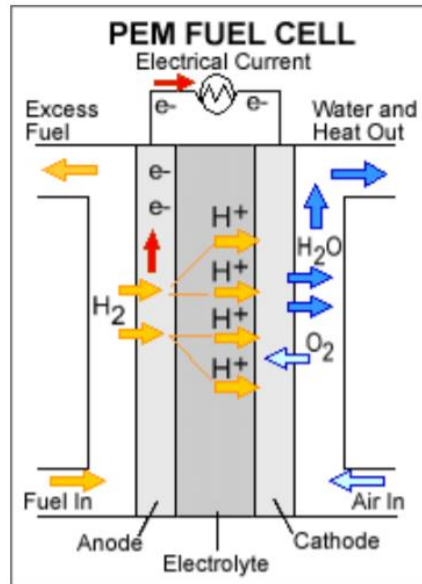
Çizelge 2.5 Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) özellikleri [21]

Elektrolit	Matris içine batırılmış sıvı lityum, sodyum ve / veya potasyum karbonat çözeltisi
Sıcaklık [°C]	600- 650
Sistem Çıkışı [W]	~ 500 k
Elektrik Verimliliği	%45- %47
Güç ve Isı (CHP) Verimliliği	> %80
Anot Reaksiyonu	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$
Katot Reaksiyonu	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Genel Reaksiyon	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
Taşıyıcı	CO_3^{2-}
Kullanılabilir Yakıtlar	* Hidrojen * Doğal gaz * Karbon Oksitler
Avantajları	* Kendiliğinden dahili reformlara izin verir * Yakıt esnekliği * Yüksek hızlı reaksiyonlar ve verimlilik
Dezavantajları	* Arıza problemi, nikel oksit katalizör katotunun elektrolit içinde çözülmesinden kaynaklanmaktadır. * Boyutsal dengesizlikten kaynaklanan bozulma sorunu * Aşındırıcı sıvı elektrolit nedeniyle işleme sorunları * Çalışmaya başlamadan önce ön ısıtma gerektirir
Uygulamaları	* Büyük Dağıtılmış Üretim * Elektrik Tesisatı

2.1.6 Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)

Proton değişim membranlı yakıt hücresi, yaygın olarak polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEMYH) olarak da adlandırılır ve yüksek enerji verimliliği ve çevresel özellikleri sayesinde mobil ve sabit uygulamalar için uygun, ideal bir güç kaynağı olarak kabul edilir [27, 28]. PEMYH'ler, yanma olmaksızın kimyasal tepkimelerden verimli bir şekilde elektrik voltajı üreten olağanüstü enerji dönüştürme cihazlarıdır (Şekil 2.9).

PEMYH sistemleri, düşük güç gerektiren cep telefonları ve bilgisayar gibi elektronik cihazlardan başlayarak, otomobiller, uzay araçları ve denizaltılar gibi yüksek güç gerektiren birçok uygulamada kullanılabildikleri için en popüler yakıt hücresi tipi olarak kabul edilir [29]. PEMYH, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışabilen, yüksek güç yoğunlukları sağlayan, hızlı çalıştırmayı mümkün kılan ve neredeyse sıfır emisyon üreten yakıt hücreleridir. PEMYH'lerin sahip olduğu tüm faydalara rağmen, yüksek üretim maliyeti, katalizör tabakası (platin) ve polimer membran (Nafion® malzeme) maliyetinin yüksek olması, ayrıca reaktif gazların hücreye girmeden önce nemlendirilmesi için gereken nemlendirme ünitelerinin maliyeti gibi dezavantajları vardır [30].



Şekil 2.9 Tipik bir proton değişim membranı yakıt hücresi [22]

PEMYH sisteminin temel özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) özellikleri [21]

Elektrolit	Polimer Membran
Sıcaklık [°C]	30- 100
Sistem Çıkışı [W]	1k - 200k
Elektrik Verimliliği	% 25 -% 35 (sabit) % 53 -% 58 (ulaşım)
Güç ve Isı (CHP) Verimliliği	% 70-% 90 (minimum ısı atığı seviyesi)
Anot Reaksiyonu	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Katot Reaksiyonu	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Genel Reaksiyon	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
Taşıyıcı	$(H_2O)_n$
Kullanılabilir Yakıtlar	* H_2 * Doğal gaz * Metanol
Uygulamaları	* Yedek güç * Küçük Sabit * Taşınabilir güç

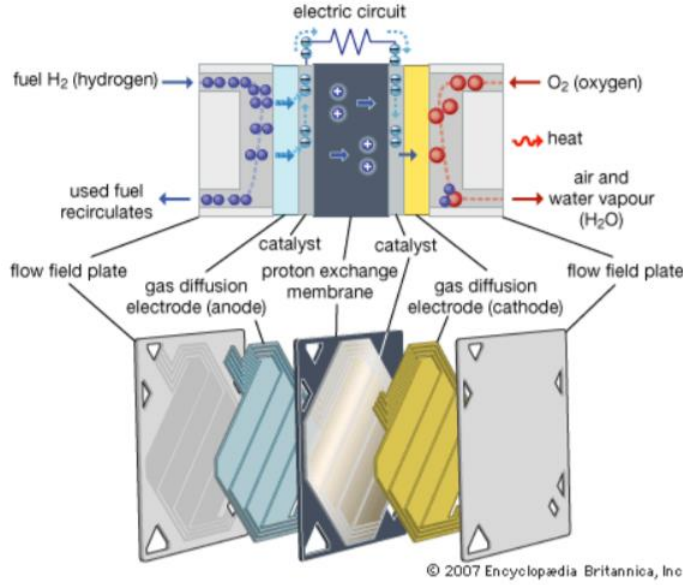
2.1.6.1 PEM yakıt hücresi çalışma prensibi ve bileşenleri

Bir PEMYH, her iki tarafında ince bir platin katalizör tabakası ve grafit kâğıttan yapılmış gaz geçirgen bir elektrotla kaplanmış geçirgen bir polimerik membran içerir. Anot tarafında nemlendirilmiş hidrojen yakıtı gaz kanalı katmanına akar ve anot gazı difüzyon katmanından yayılır, daha sonra anot katalizör katmanında bir elektrokimyasal reaksiyon (HOR, hidrojen oksidasyon reaksiyonu) gerçekleşir. Bu reaksiyon sonucu protonlar (H^+) ve elektronları oluşur. Elektronlar bipolar plakadan harici devreye akarak faydalı elektrik gücü sağlar. Bu arada protonlar, katot gaz difüzyon tabakası boyunca yayılan nemlendirilmiş oksijen ile ve dış devreden gelen elektronlar ile reaksiyona girdikleri katot katalizör tabakasına doğru zardan göç ederek su ve ısı üretirler.

Elektrotlardaki reaksiyonlar:



Bir PEMYH, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi bir anot elektrot (negatif), bir katot elektrot (pozitif), bir elektrolit membran ve bipolar plakadan oluşur.

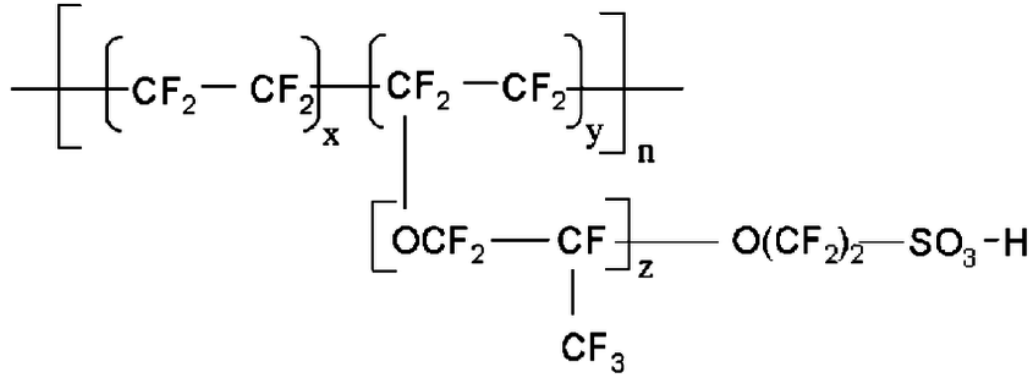


Şekil 2.10 Polimer elektrolit yakıt hücresi (PEMYH) [32]

2.1.6.1.1 Polimer elektrolit membran

Yakıt hücresi membranı, hidrojen protonlarının anot katalizör katmanından katot katalizör katmanına taşındığı PEM yakıtının kalbi olarak kabul edilir. Membran, hidrojen / yakıt ve oksijeni izole etme işlevi görür, bu nedenle katodu anottan elektronik olarak yalıtır [33]. Ayrıca, hidrojen protonları zar boyunca göç ettiğinden, zarın nispeten yüksek bir proton iletkenliğine sahip olması ve yakıt hücresi ortamında kimyasal ve mekanik olarak kararlı olması gerekir [6]. En tipik membran, perfloro-sülfonik asit iyonomeridir (PSA). Ticari olarak en yaygın şekilde kullanılan PEMYH membranı DuPont® tarafından üretilen sülfolanmış politetrafloroetilen esaslı Nafion®'dur [33]. Yüksek maliyetli ticari membranlara alternatif daha ucuz hidrokarbon temelli membranlar geliştirmek araştırmacıların en temel hedefidir. Bununla birlikte membran boyunca proton hareketinin tam mekanizmasını anlamak da aktif bir araştırma konusudur. Elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında üretilen su, membranda gerekli nemlendirme seviyesini korumak için yetersiz olduğundan, proton iletkenliği için tamamen nemlendirilmiş bir membranın sağlanması esastır. Ek olarak, kuru reaktan gazlar ve anottan katoda hareket eden protonlu su moleküllerini getiren elektro-ozmotik sürüklenmenin etkileri, az nemlendirilmiş koşullara neden olabilir. Bu nedenle, membranda istenen nemlendirme seviyesini korumak ve

membran nemlendirme gereksinimlerini azaltmak için hücreye girmeden önce giriş gaz akımlarının nemlendirilmesi tercih edilir [33].



Şekil 2.11 Nafion® membranının atomik yapısı [34]

2.1.6.1.2 Katalizör katmanı

PEM yakıt hücresinin yapısında, membranın her iki tarafına bağlanmış iki katalizör tabakası bulunur. Bu katalizör katmanları, sırasıyla anot ve katot taraflarında membran ve gaz difüzyon katmanları arasında yer alır. Elektrokimyasal reaksiyonlar, katalizör tabakasının yüzeyinde meydana gelir. Elektrokimyasal olarak aktif katalizör sahaları, üç fazlı ara yüzü gerektirir [33]:

- Elektron taşıma yolları sağlamak için dış yola elektriksel olarak bağlanan Pt katalizör yüzeyi,
- Protonları taşımak için iyonomer veya elektrolit teması,
- Reaktif gaz fazına erişim.

Katalizör tabakaları yüksek aktif yüzey alanı sağlamak amacıyla oldukça gözenekli yapıda üretilir. Bir katalizör tabakası, yüksek aktivite, geniş aktif yüzey alanı, yüksek iyonik ve elektriksel iletkenlik, reaktan erişimi ve uzaklaştırılması için oldukça gözenekli ve stabil morfoloji gibi gereksinimleri karşılamalıdır [35]. Platin, yüksek stabilitesi ve reaktivitesi nedeniyle PEMYH sistemlerinde katalizör olarak kullanılır. Platin alaşımları da ayrıca kinetik aktiviteyi daha da artırmak, stabiliteyi korumak ve dönüştürülmüş yakıtta kullanım için anot üzerindeki kirletici maddelere toleransı iyileştirmek için kullanılabilir [33]. Platinin maliyeti yüksek olduğu için maksimum kullanım gerektirir ve genellikle daha büyük karbon partikülleri üzerinde desteklenmek üzere yaklaşık 2-8 nm çapında çok küçük partiküller şeklin kullanılır. Bu yapı dağılımı arttırmak için yüksek yüzey alanlı bir destek yapısı sağlar. Karbon

partikülleri ve iyonomer karışımı, reaksiyona giren gazın katalizör reaksiyonunu gerçekleştirmek için katalizör tabakasında yeterli gözenekliliği sağlamalıdır [33].

2.1.6.1.3 Gaz difüzyon katmanları

Gaz difüzyon katmanları, anotta ve katotta her katalizör katmanının yanında yer alır. Tipik olarak gaz difüzyon katmanları, substrat adı verilen hidrofobik karbon fiber kağıt veya kumaştan üretilir. Hidrofobiklik tipik olarak substrata PTFE (Poli Tetra Floro Etilen) uygulanması ve PTFE'nin substrat üzerine kaplanacak bir karbon mürekkebinde karbon partikülleri ile karıştırılmasıyla elde edilir. Gaz difüzyon katmanları birkaç önemli işleve sahiptir [33, 36]:

- Reaktif gazların akış alanı kanallarından katalizör katmanına taşınması için bir yol görevi görerek, bunların tüm aktif alana (sadece kanallara bitişik olanlara değil) erişimini sağlar.
- Ürün suyunun katalizör katmanından akış alanı kanallarına çıkarılması için bir yol görevi görür.
- Isı iletkeni görevi görür.
- Katalizör katmanını iki kutuplu plakaya elektriksel olarak bağlayarak elektronların elektrik devresini tamamlamasını sağlar.
- Akış alanı kanallarını uzatmak için membran ve katalizör katmanlarını destekler.

Membran elektrot yığını, literatürde genellikle membran, katalizör katmanları ve gaz difüzyon katmanlarının kombinasyonunu adlandırmak için kullanılan bir terimdir.

2.1.6.1.4 Bipolar plakalar

Çift kutuplu bipolar plakalar, gaz difüzyon katmanlarının her iki tarafına monte edilir ve tüm ünite, yakıt hücrelerinin istiflenmiş birim hücresinden oluşur. Bipolar plakalar, genellikle karbon veya grafit polimer kompozit malzemelerden veya metallerden üretilir [33]. Bipolar plakaların temel işlevleri şunlardır [33]:

- Gelen reaktif gazları gaz difüzyon katmanlarına taşımak ve egzoz gazlarını ve ürün suyunu çıkarmak,
- Elektronları ve ısıyı aktarmak,
- Mekanik destek sağlamak.

Tüm bu işlevleri sağlamak için, bipolar plakalar yakıt hücresi ortamının çalışma koşulları altında kimyasal olarak kararlı, elektriksel ve termal olarak iletken, mekanik olarak sağlam ve kirlilikten arınmış olmalıdır [33].

2.2. Polimer Elektrolit Membranlar

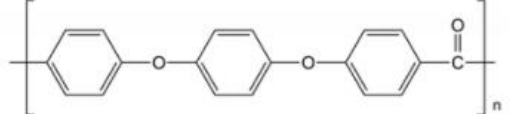
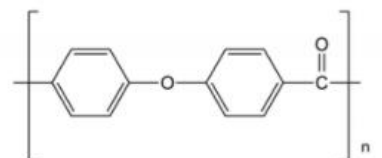
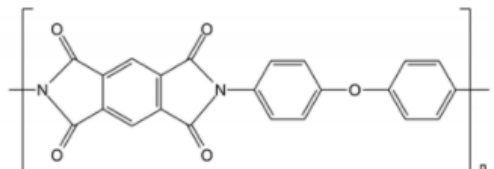
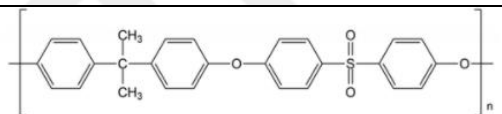
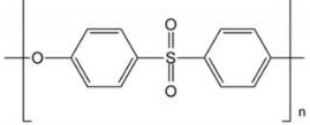
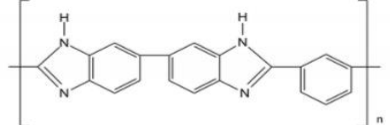
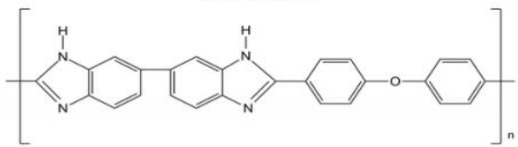
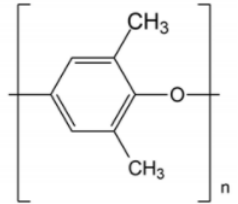
PEMYH yakıt hücreleri üstün verimlilikleri, kolay uygulanabilirliği ve çalışma koşulları sebebiyle en çok tercih edilen yakıt hücresi tipleridir. PEMYH sistemlerinin hücre performansı açısından en etkili bileşeni iyon iletken özelliğe sahip polimer esaslı elektrolit membranlardır. Bu nedenle PEMYH sistemlerinin performansının geliştirilmesine yönelik çalışmalarda yeni tip yüksek verimlilikte ve kararlılıkta polimer elektrolit membranların hazırlanması öne çıkmaktadır. PEMYH sistemlerinde kullanılacak polimer elektrolit membranların yüksek hücre performansı sergilemeleri için birçok özelliğe sahip olması beklenir. Öncelikle polimer elektrolit membran iyi seviye proton iletkenliği göstermeli, yani proton geçirgen özellikte olmalıdır. Anot katalizör kısmında üretilen H^+ iyonlarını yüksek verimlilikle katot kısmına aktarmalıdır. Proton geçirgen özellik gösteren membranların, su, yakıt, oksijen ve kuru havadaki diğer gazları geçirmemesi istenir. Polimer elektrolit membranların PEMYH işletim koşullarında termal ve mekanik dayanımları da yüksek olmalıdır. Uygulama alanlarına göre uzun süreli proses şartlarında ısı ve kimyasal direncinin yüksek olması, endüstride yaygın olarak kullanılabilmesi için de ucuz ve emniyetli olması gerekir [37].

PEMYH uygulamalarında şu anda DuPont firması tarafından geliştirilen Nafion® ticari membranları yaygın olarak kullanılmaktadır. Üstün hücre performanslarına rağmen bu ticari membranların performanslarını sınırlayıcı özellikleri de bulunmaktadır. Bunlardan en dikkat çeken, düşük sıcaklıklarda ve yüksek nemlilikte üstün iletkenlik özelliği gösterirken, düşük nem ve yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliğinin düşük olmasıdır. Ayrıca Nafion® membranın yüksek üretim ve temin maliyeti de önemli bir kısıttır. Bununla birlikte yakıt olarak metanolün beslendiği PEMYH sistemlerinde bu ticari membranların gösterdiği yüksek metanol geçirgenliği hücre performansını olumsuz etkilenmektedir. Tüm bu sebepler dikkate alınarak ticari Nafion® membrana alternatif olabilecek yeni tip, farklı yapıda, ucuz ve yüksek verimlilikte polimer elektrolit membranların sentezi önem kazanmıştır [37].

Ticari membranların kullanıldığı PEMYH sistemlerinde daha önce de belirtildiği gibi membranın suya doymun olduğu koşullarda üstün hücre performansı elde edilmektedir. Fakat bu çalışma şartlarında (60-80°C) açığa çıkana karbonmonoksitten kaynaklanan katalizör zehirlenmesi ve su/nemlilik yönetimindeki maliyet ve zorluklar yakıt hücresi performansını olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz etkilerin, PEMYH sistemlerinin yüksek sıcaklıklarda ve düşük nemlilikte çalıştırılarak giderileceği düşünülmektedir. Bu sayede katalizör zehirlenmesi engellenecek, iletkenlik suya doymunluğa ve nemliliğe bağılı olmadığında da su/nemlilik yönetimindeki zorluklar ortadan kalkacaktır [37].

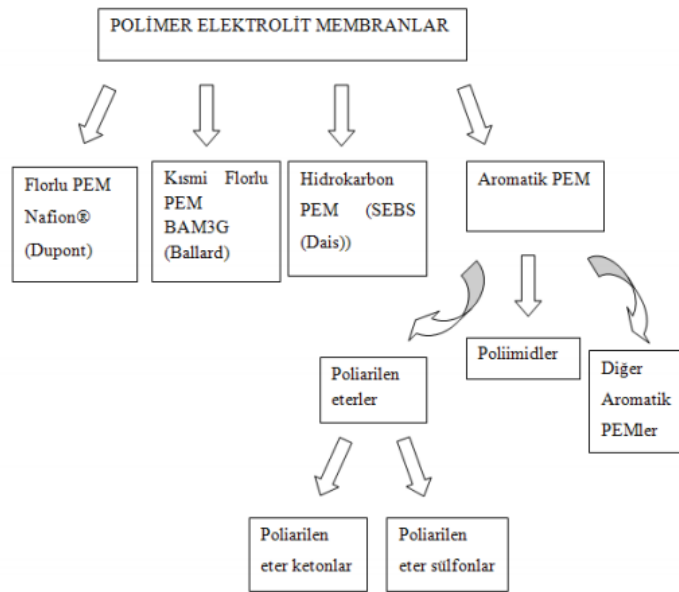
Yüksek sıcaklık ve düşük nemlilikte çalışması istenen PEMYH membranlarının bu hücre şartlarında üstün kimyasal, mekanik ve termal mukavamete sahip olması beklenir. Organik membran sınıfı içerisinde sayılan aromatik yapılı polimer elektrolit membranlar, ana omurgalarında aromatik ve fenil halkaları bulunan polimerden üretilir. Bu polimer matrislerinin yapısında bulunan C-C, C=C ve C-H bağları üretilen membranlara mükemmel mekanik, termal ve kimyasal mukavemetler kazandırır. Bu bağlamda yüksek sıcaklıklarda çalışacak polimer elektrolit membranların hazırlanmasında polimer matrisleri olarak, poli eter keton (PEK), polieter eter keton (PEEK) ve poliaril eter keton (PAEK) gibi çeşitli sayıda eter ve keton işlevselliğine sahip polimerler; polieter sülfon (PES) ve polisülfon (PSF) gibi sülfon işlevselliğine sahip polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca imid bağları içeren poliimid (PI), benzimidazol halkaları içeren polibenzimidazol (PBI) ve eter grubu içeren polifenilen oksit (PFO) yapıları da alternatif polimer matrisleri olarak sayılabilir [38-43]. Bahsedilen polimerlerin tipik birim yapıları Çizelge 2.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.7 Proton değişim membranı (PEM) malzemeleri olarak kullanılan çeşitli aromatik bazlı polimerlerin tipik birim yapıları

Polimer Adı	Tipik Birim Yapıları
Poli aril eter keton (PAEK)	 (a) Polyether ether ketone (PEEK)  (b) Polyether ketone (PEK)
Poliimid (PI)	 (a) Aromatic polyimide
Polisülfon (PSF veya PSU)	 (a) PSF with alkyl linkage  (b) Polyether sulfone (PES)
Polibenzimidazol (PBI)	 (a) meta(m)-PBI  (b) PBI with ether linkage (OPBI)
Polifenilen oksit (PFO)	

Bu polimer matrislerinde üretilen polimer elektrolit membranlar saf halde iyonik iletkenlik özelliği göstermezler. Yüksek mekanik ve termal mukavemete sahip bu polimerlere iyonik iletkenlik özelliği, polimer omurgalarına bağlanan çeşitli fonksiyonel gruplar vasıtasıyla kazandırılır. Yaygın olarak güçlü asidik, proton iletken sülfonik asit grupları ($-\text{SO}_3\text{H}$) bu polimer zincirlerine sülfolayıcı malzemelerle (sülfirik asit, sülfonasyon ajanları) reaksiyonlar yoluyla eklenir. Bu polimerlerin sülfonik asit grubu içeren fonksiyonel türevleriyle üretilen polimer elektrolit membranlar PEMYH sistemlerinde proton taşıyıcı elektrolit olarak kullanılabilir. Sülfonik asit gruplarına ek olarak kuaterner amonyum, imidazolyum veya benzimidazol grupları da işlevsel fonksiyonel gruplara örnek olarak verilebilir [38-43].

Literatürde yakıt hücresi sistemleri için önerilen ve geliştirilen polimer elektrolit membran yapıları Şekil 2.12’de sunulmaktadır.



Şekil 2.12 Polimer türüne göre polimer elektrolit membranların sınıflandırılması

2.3. Tez Kapsamı

En sık kullanılan aromatik polimer matrislerinden biri olan sülfone PEEK (SPEEK), ticari membranlara alternatif, uygun maliyetli, yüksek performanslı yakıt hücresi membranı olarak birçok çalışmada sunulmuştur [44]. Ek olarak, SPEEK ve kompozit SPEEK yapılarının, gaz ayırma işlemleri [45], vanadyum redoks akış pilleri [46], aktüatör-sensör sistemleri [47], adsorpsiyon uygulamaları [48] ve pervaporasyon işlemleri gibi birçok farklı alanda iyi performans gösterdiği bildirilmiştir [49].

SPEEK membran filmler, yüksek su tutma kapasitesi, yüksek termal stabilite, mükemmel kimyasal ve oksidatif direnç, uzun servis ömrü, etkin maliyet ve kolay hazırlama prosedürü gibi üstün özellikleri ile öne çıkmaktadır [44, 50]. SPEEK polimer elektrolitlerinin proton iletkenliği ve iyon hareketliliği, asit konsantrasyonuna ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişen sülfonasyon derecesine (SD) bağlıdır [51]. Yüksek SD, iyonik iletkenliği artırırken, yüksek şişme özelliği nedeniyle polimer yapının mekanik mukavemetini azaltır. Bu nedenle, uygulama alanına bağlı olarak, SPEEK bazlı polimer elektrolitlerin iletkenliğini ve mekanik mukavemetini istenen sınırlar içinde tutmak için çeşitli yaklaşımlar gereklidir. Ana yaklaşım, SPEEK polimer matrisini diğer polimerler, hidrofobik malzemeler, çapraz bağlama ajanları ve çeşitli inorganik katkı maddeleri ile harmanlayarak mekanik mukavemet sağlamaktır [51, 52].

Katı polimer elektrolit matrisleri, istenen üstün iyon iletkenlik özelliklerini göstermek için çeşitli organik ve inorganik tuzlarla katıkılanır. İyonik sıvılar (IL), benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok araştırmanın ana odağı olan tuz sınıfıdır. Yüksek termal kararlılıkları, birçok organik çözücüde yüksek çözünürlükleri ve uçucu olmayan/yanıcı olmayan özellikleri nedeniyle büyük potansiyel taşırlar [53]. Ayrıca yüksek iyonik iletkenlikleri ile yukarıda bahsedilen tüm elektrokimyasal uygulamalarda geniş bir perspektif sunarlar. IL yapıları, yapısal olarak imidazol, piridin, pirolidin ve tetra alkil gibi organik katyonlardan ve Cl^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- gibi inorganik anyonlardan oluşan ve moleküler tasarımı istenen özellikleri elde etmek için dizayn edilebilen anyon-katyon çiftleridir [54]. İmidazol, diğer IL katyonlarına göre üstün termal stabilitesi, nispeten yüksek iyonik iletkenliği ve daha yüksek amfoterik karakteri nedeniyle dikkat çekmektedir. Her şeyden önce, amfoterik davranışı nedeniyle, imidazol halkası hem proton kabul eden hem de proton veren karakter gösterir [55, 56]. Bu nedenle, elektrokimyasal sistemlerde imidazol katyon içeren IL yapıların kullanımı yaygındır. Song ve arkadaşları, sodyum piller için 1-etil-3-metilimidazolyum bis (florosülfonil) imid (Emim-FSI) ve nano boyutlu SiO_2 katkılı PEO bazlı katı polimer elektrolitleri sentezledi [57]. Bu çalışmada üretilen hibrit PEO_{20} - %4-5 NaClO_4 - %70 SiO_2 Emim-FSI katı elektrolit yüksek iyonik iletkenlik ($1.3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) sergilemiştir. Singh ve arkadaşları ise, PVDF-HFP polimer matrisinin 1-etil 3-metil imidazolyum disiyanamid (Emim-DCA) ile oluşturduğu katı elektrolitlerin yapısal ve elektrokimyasal

karakterizasyonunu gerçekleştirdi [58]. PVDF-HFP + ağırlıkça %250 Emim DCA kompozit elektrolitinin, yüksek iyonik iletkenliğe ($3.42 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) ve hücre performansına (22 mFcm^{-2}) sahip yeni bir süper kapasitör tipi olarak kullanılabileceğini bildirdiler. Başka bir çalışmada, PEO bazlı polimer elektrolite 1-etil-3-metillimidazolium bis(triflorometilsülfonil) imid(Emim-TFSI) ilavesi ile iyonik iletkenlikte ve elektrokimyasal performansta önemli artış sağlandığını belirtilmiştir. Yüksek iyonik iletkenliğe ($1.85 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) ve güçlü polimer-iyonik etkileşime sahip bu elektrolitlerin lityum iyon pillerde alternatif olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir [59]. Başka bir yaklaşımda ise Smith ve arkadaşları, 1-vinil imidazol ve 4-vinil imidazol bazlı IL yapılarından türetilen polimer elektrolitlerin dielektrik özelliklerini inceledi [60]. 1-vinilimidazol bazlı elektrolitlerin geniş bir sıcaklık aralığında ($30\text{-}210^\circ\text{C}$) yalnızca bir gevşeme modu gösterdiğini, 4-vinil imidazolden türetilen elektrolitlerin aynı sıcaklık aralığında iki farklı gevşeme modu gösterdiğini bildirdiler. IL yapılarının kompozit membran yapılarından fiziksel olarak ayrılması bu membran sistemlerinde karşılaşılan en temel problemdir. IL yapılarının polimer omurgasına kimyasal bağlanması ve polimerleşebilir IL yapılarının kullanılması, bu sorunun üstesinden gelmek için önerilen yaklaşımlardır [61, 62].

Literatürde, organik ve inorganik katkı maddeleri ile harmanlanarak SPEEK bazlı elektrotların karakteristik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Sunulan bir çalışmada, nano bağlayıcı olarak sBH ile modifiye edilmiş SnO_2 nanoküpleri kullanılmış ve sBH katmanları, kompozit SPEEK membranları için ısı difüzyon bariyerleri görevi üstlenmiştir. Aynı zamanda SnO_2 ve sülfonik asit gruplarına bağlı moleküler su, DMYH uygulamaları için iyon taşınmasını kolaylaştırmıştır [63]. Başka bir çalışmada, DMYH için iyon değişim membranları olarak hazırlanan, sülfonatlı perovskit tipi stronsiyum zirkonid (sSrZrO_3) ve SPEEK matrisine entegre edilmiş $\text{sSrZrO}_3@\text{TiO}_2$ nanofillerlerden oluşan nanokompozit membranları sentezlendi. Bu çalışmada, perovskit dolgu maddelerinin, SPEEK membranlarının termal ve oksidatif kararlılığını iyileştirdiğini ve nanokompozit yapıda oluşturulan dar kanallardan yakıt geçişini azaltarak proton taşınmasını kolaylaştırdığını gösterdiler [64]. Farklı bir yaklaşımla, ısınlama tekniğı ve nanokompozit tekniklerin kombinasyonu ile polimer kompozit elektrolitlerde montmorillonit parçacıklarının oluşturduğu zorlanmış yolların yakıt geçirgenliğini

azaltarak proton iletimini iyileştirdiği bildirilmiştir [65]. Batalha ve arkadaşları, protik IL/zirkonyum oksit katkılı hibrid SPEEK elektrolitlerinde zirkonya katkısının oluşturduğu fraktal yapının saf SPEEK elektrolitinden çok daha yüksek iyonik iletkenlik sağladığını bildirmişlerdir [66]. Başka bir çalışmada, stabil polimer elektrolitlerin 1-butil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIMPF₆) ve SPEEK polimer matrisinin iyonik etkileşimi ile üretilebileceği bildirilmiştir. Bu çalışmada, SPEEK yapısındaki imidazol katyonu ile sülfonik asit gruplarının iyonik etkileşiminin proton iletkenliğini iyileştirdiği belirtilmiştir [67].

Bu tez çalışmasında, 1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroboratin SPEEK polimer matrisi ile iyonik etkileşimi sonucu oluşan katı polimer elektrolitlerin dielektrik davranışı araştırılmıştır. Hazırlanan IL yapılarının imidazol katyonu ile polimer matrisinin sülfonik asit grubunun yüksek iyonik etkileşimi, etkili bir hazırlama prosedürünü sağlamış ve membran elektrolitler pratik olarak çözeltiden dökme yöntemi (solution casting method) ile üretilmiştir. İlk olarak üretilen polimer elektrolit membran serisinde IL, SPEEK yapısındaki sülfonik asit gruplarına, molce eşit (SPEEK-30x1IL) ve molce iki katı olacak şekilde (SPEEK-30x2IL) eklenmiştir. Bu şekilde IL miktarının membran özelliklerine etkisi belirlenmiştir. Bunun ardından ikinci kısımda, kompozit polimer yapısına iyon iletken fonksiyonel yapı içeren bir biopolimer olan kitosan (CH) ilavesi ile oluşturulan yeni polimerik membran serisi için benzer karakterizasyonlar ve dielektrik ölçümler gerçekleştirilmiş, üçlü kompozit yapıda CH miktarının yapısal ve dielektrik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Üretilen polimer elektrolit membranlar için, yapısal, termal, morfolojik ve mekanik karakterizasyonlar, Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA-DTG), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve dinamik mekanik analiz (DMA) ile gerçekleştirilmiştir. Polimer elektrolit membranların AC iletkenliği (σ_{ac}), DC iletkenliği (σ_{dc}) ve dielektrik özellikleri (ϵ' , ϵ'') ayrıntılı şekilde tartışılmış ve PEMYH sistemlerinde kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Bu uygulama alanına ek olarak hazırlanan üçlü kompozit yapıların iyon iletken karakteri dolayısıyla sulu çözeltilerden müreksid (MX) adsorpsiyonu kabiliyeti test edilmiş ve farklı bir uygulama alanında da kullanılabilecek performansla sahip potansiyel malzeme karakteristiği değerlendirilmiştir.



3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Malzeme

Poli(eter eter keton) (PEEK), Röchling Sustaplast SE & Co.Kg'den temin edildi. Sülfürik asit (H_2SO_4 , ağırlıkça %95-98) Merck'ten temin edildi. PEEK kullanımdan önce kurutuldu (24 saat, $65^\circ C$ 'de) ve 1 saat boyunca $80^\circ C$ su banyosunda H_2SO_4 ile sülfonasyon işlemi gerçekleştirildi. Kitosan (CH) ve asetik asit (CH_3COOH , >%99.5) Merck'ten satın alındı ve alındığı gibi kullanıldı. Gümüş (I) oksit (Ag_2O , $\geq$ %99.99), 1-etil-3-metilimidazolyum bromür ($C_6H_{11}BrN_2$, $\geq$ %97.0) tetrafloroborik asit çözeltisi (H_2O 'da ağırlıkça %48) ve N, N-dimetilformamid (DMF, susuz, %99.8) Aldrich'ten satın alındı ve temin edildikleri şekilde saflaştırma işlemine gerek duymadan kullanıldı. Sodyum hidroksit (NaOH, ACS reaktifi, $\geq$ %97.0, peletler) ve sodyum klorür (NaCl, BioXtra, $\geq$ % 99.5) Merck'ten satın alındı ve alındığı şekilde kullanıldı. Müreksit (MX) ve metilen mavisi (MB) organik boyar madde olarak adsorpsiyon işlemlerinde kullanıldı.

3.2. 1-Etil-3-Metilimidazolyum Tetrafloroboratın (IL) Hazırlanması

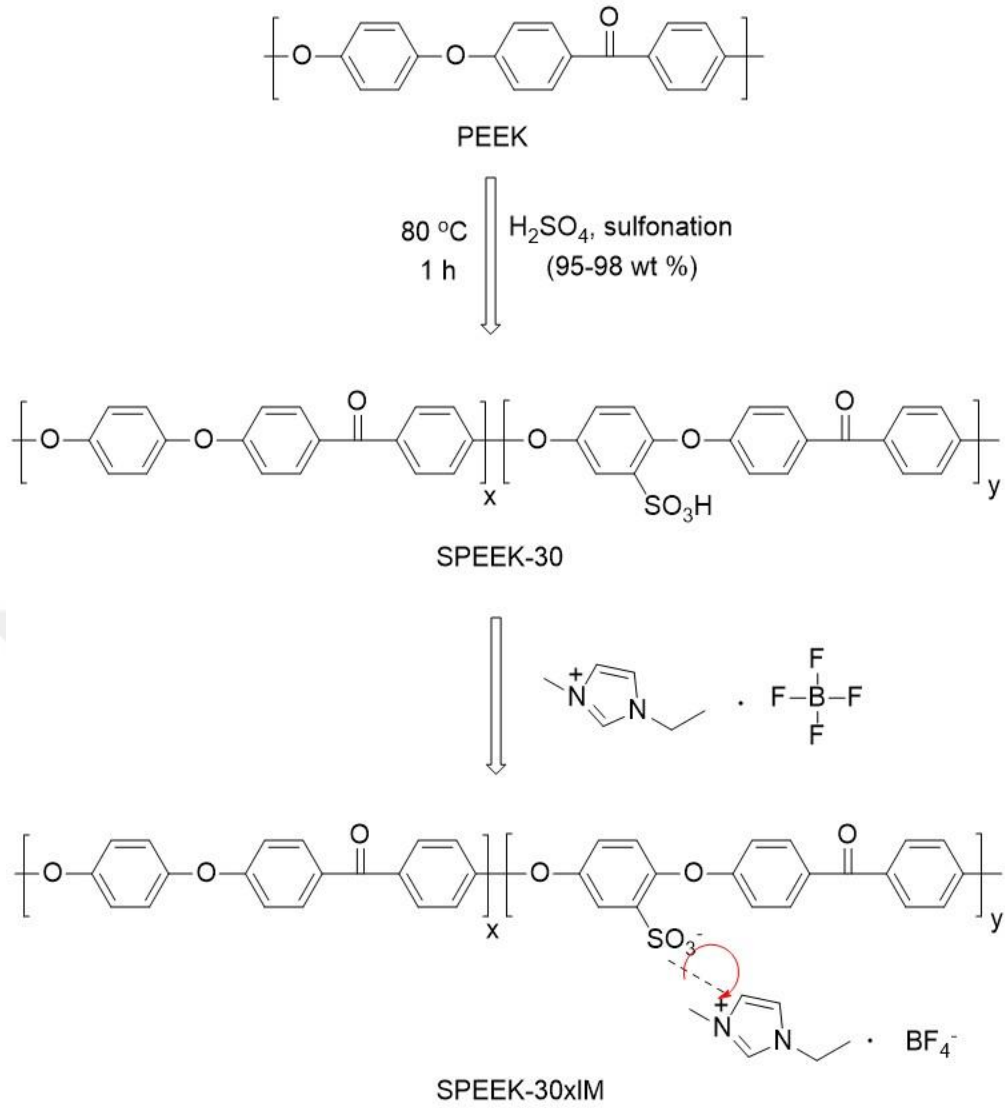
Gümüş (I) oksit, belirli bir miktarda su içinde bulamaç olarak karıştırılırken, tetrafloroborik asit çözeltisi, yaklaşık 30 dakikada yavaşça ilave edildi. Reaktör, fotodegradasyonu önlemek için alüminyum folyo ile kaplandı ve gümüş (I) oksit, renksiz homojen bir çözelti oluşana kadar karıştırılarak tamamen tükenene kadar işleme devam edildi. Daha sonra homojen karışıma eşit molar oranda 1-etil-3-metilimidazolyum bromür ilave edildi ve karışım, oda sıcaklığında 4 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan sarı gümüş bromür çökeltileri süzülerek ayrıştırıldı. Sarı yağsı-sıvı fazdaki IL (1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat), sıvı fazın vakumlu döner buharlaştırıcıda $80^\circ C$ 'de uzaklaştırılmasıyla elde edildi [Verim:% 98.4, 1H -NMR: 9.13 (s, 1H), 7.54 (t, 1H), 7.79 (t, 1H), 4.01 (q, 2H), 3.91 (s, 1H), 1.44 (t, 3H)].

3.3. Sülfone Poli (Eter Eter Keton) (SPEEK) Polimer Matrisinin Hazırlanması

1 g kurutulmuş PEEK, 10 mL H_2SO_4 içinde karıştırılarak çözündürüldü ve 80°C'de 1 saat sülfonasyon işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen koyu kırmızı viskoz sıvı, ısıyı uzaklaştırmak ve reaksiyonu sonlandırmak için yavaş yavaş 1 L damıtılmış su / buz karışımına damlatıldı. Damla formunu alan sülfone polimer, yapıdaki fazla sülfürik asidi uzaklaştırmak için pH 5-6'ya kadar damıtılmış su ile yıkandı ve SPEEK, 65°C'de 48 saat kurutuldu. SPEEK'in SD ve iyon değişim kapasitesi (İDK) daha önce literatürde verilen analitik yöntemlerle belirlendi ve sırasıyla %30 ve 0,94 olarak bulundu [68]. 1 saatlik sülfonasyon işleminin sonunda elde edilen %30'luk SD uygun görüldü ve bu polimer matrisi kullanılarak kompozit elektrolitler hazırlandı.

3.4. SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL Kompozit Membranlarının Hazırlanması

SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL kompozit membranlar çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. IL katkılı membranlar, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL, sırasıyla mol oranları (n, IL/ HSO_3), 1 ve 2 olacak şekilde hazırlandı. İlk olarak, belirli bir miktarda SPEEK-30 tartıldı ve 2 saat çözücü (DMF) içinde karıştırılarak çözüldü. Daha sonra, oda sıcaklığında IL/ HSO_3 mol oranını göre polimer çözeltisine IL ilave edildi. Karışımlar, 6 saat karıştırıldı ve çözücüyü uzaklaştırmak için cam petri kaplarına dökülerek 40°C'de 48 saat etüvde bekletildi. Kompozit membranlar cam petri kaplarından film halinde sıyrılarak elde edildi. SPEEK-30 membran, IL ilave edilmeden aynı prosedür uygulanarak üretildi. Şekil 3.1'de, polimer matris SPEEK-30'un sülfonasyon işlemi ve kompozit membranların SPEEK-IL iyonik etkileşimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1 PEEK (SPEEK-30) sülfonasyonu ve SPEEK-30xIL kompozit membranların hazırlanması.

3.5. SPEEKCH-IL Kompozit Membranlarının Hazırlanması

SPEEKCH-IL1, SPEEKCH-IL 2, SPEEKCH-IL 3, SPEEKCH-IL 4 ve SPEEK-IL 5 kompozit membranlar çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Kitosan katkılı membranlar, SPEEK-CH-IL1, SPEEK-CH-IL 2, SPEEK-CH-IL 3 ve SPEEK-CH-IL 4, sırasıyla 50:50, 60:40, 70:30 ve 80:20 (SPEEK:CH) kütle oranında hazırlanmıştır. İlk olarak 5,0120 g asetik asit kullanılarak %5 lik asetik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan her kompozit membran için tartılan kitosan 30 mL %5 lik asetik asit çözeltisinde çözüldü. Çözülen her kitosan seti 24 saat buzdolabında bekletildi. IL katkılı membranlar, SPEEKCH-IL1, SPEEKCH-IL 2, SPEEKCH-IL 3, SPEEKCH-IL 4 ve SPEEK-IL 5, mol oranları (n, IL/HSO₃), 1 alınarak hazırlandı. İlk olarak,

belirli bir miktarda SPEEK tartıldı ve 2 saat çözücü (DMF) içinde karıştırılarak çözüldü. Daha sonra, oda sıcaklığında IL/HSO₃ mol oranını sağlayacak şekilde polimer çözeltisine IL ilave edildi. Karışımlar, 6 saat karıştırıldı ve çözücülerini uzaklaştırmak için cam petri kaplarına dökülerek 40°C'de 48 saat etüvde bekletildi. Kompozit membranlar petri kaplarından sıyrılarak film şeklinde elde edildi. Hazırlanan membranlar ve bileşimleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Polimer elektrolit membranları ve bu çalışmada sunulan kompozisyonları

Set Adı	Kullanılan madde miktarı (g)			
	SPEEK	Kitosan	İyonik Sıvı	SPEEK:KİTOSAN KÜTLE ORANI
SPEEKCH-IL 1	0,408	0,408	0,188	50:50
SPEEKCH-IL 2	0,482	0,322	0,222	60:40
SPEEKCH-IL 3	0,568	0,244	0,262	70:30
SPEEKCH-IL 4	0,655	0,164	0,302	80:20
SPEEK-IL 5	0,812	0,000	0,374	100:0

3.6. Adsorpsiyon Denemeleri

Sentezlenen SPEEK-CH-IL kompozit membranının adsorpsiyon özelliklerini incelemek için sulu çözeltilerden müreksit (MX) ve metilen mavi (MB) boyar maddelerinin zamana bağlı giderimi çalışılmıştır. 0,01 g adsorban deney tüplerine tartılmış ve üzerlerine 10 mL 50 mg/L boyar madde çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan süspansiyonlar oda sıcaklığında, çalkalayıcıda (Wisemix RT-10) 50 RPM hızda 30-180 dk arasında farklı sürelerde çalkalanmıştır. Adsorbat çözeltilerinin denge konsantrasyonları MX için 518 nm'de, MB için 665 nm'de UV-Vis Spektrofotometre (T80+ UV/VIS Spectrometer) ile tayin edilmiştir. Denemeler iki tekrarlı olarak çalışılmıştır. MX ve MB'nin yüzde adsorpsiyon değerleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Denklem (3.1, 3.2)'e göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.2)$$

C₀, MX ve MB'nin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L), C_e MX ve MB'nin denge konsantrasyonunu (mg/L), Q_e adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), V adsorbat çözelti hacmini (L) ve m adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

3.7. Karakterizasyonlar

3.7.1 Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Tez kapsamında hazırlanan sülfone polimer matrisinin ve polimer elektrot membranların yapısal karakterizasyonları, Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizleri, oda sıcaklığında $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ATR birimini içeren Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Tez kapsamında hazırlanan polimer elektrolitlerin morfolojik karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. SEM mikrografları bir ZEISS EVO LS 10 sistemi kullanılarak elde edilmiştir.

3.7.3 Termogravimetrik Analiz (TGA-DTG)

Tez kapsamında hazırlanan polimer elektrolitlerin termogravimetrik analizleri (TGA), SEIKO TG/DTA 6300 cihazında, oda sıcaklığından 800°C 'ye azot akışı altında $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'lık bir ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

3.7.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi

Tez kapsamında hazırlanan polimer elektrolit membranların diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleri, azot akışı altında $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla 0°C ile 300°C sıcaklık aralığında SEIKO Electronics (Tokyo) DSC 7020 diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.7.5 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Tez kapsamında hazırlanan polimer elektrolit membranların dinamik mekanik analizi (DMA), SEIKO DMS 6100 cihazı ile gerilim modunda $2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla ölçülerek değerlendirilmiştir.

3.7.6 Proton İletkenlik ve Dielektrik Ölçümleri

Tez kapsamında hazırlanan polimer elektrolit membranların proton iletkenlik ve dielektrik ölçümleri, susuz koşullar altında 310-450 K sıcaklık aralığında 20 Hz-1 MHz geniş frekans aralığında Agilent 4284A LCR Metre cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

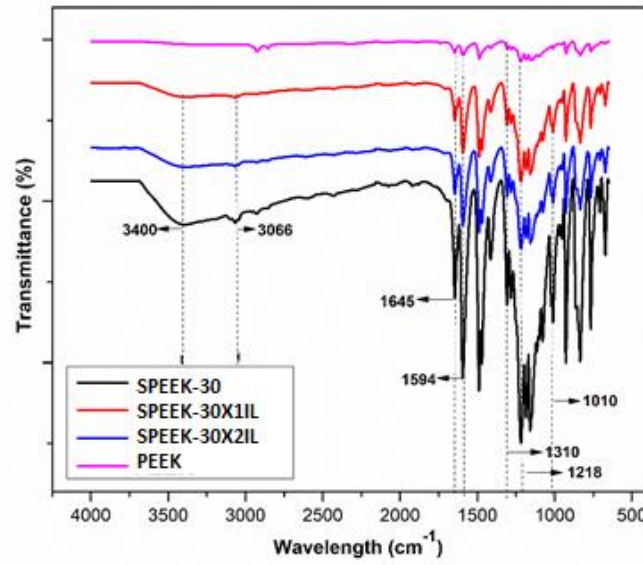


4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL Kompozit Membranlara Ait Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.1.1 FT-IR Analiz Sonuçları

SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL numuneleri, sülfonasyon işlemini ve SPEEK ile IL'nin kimyasal etkileşimini doğrulamak için FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi. Örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



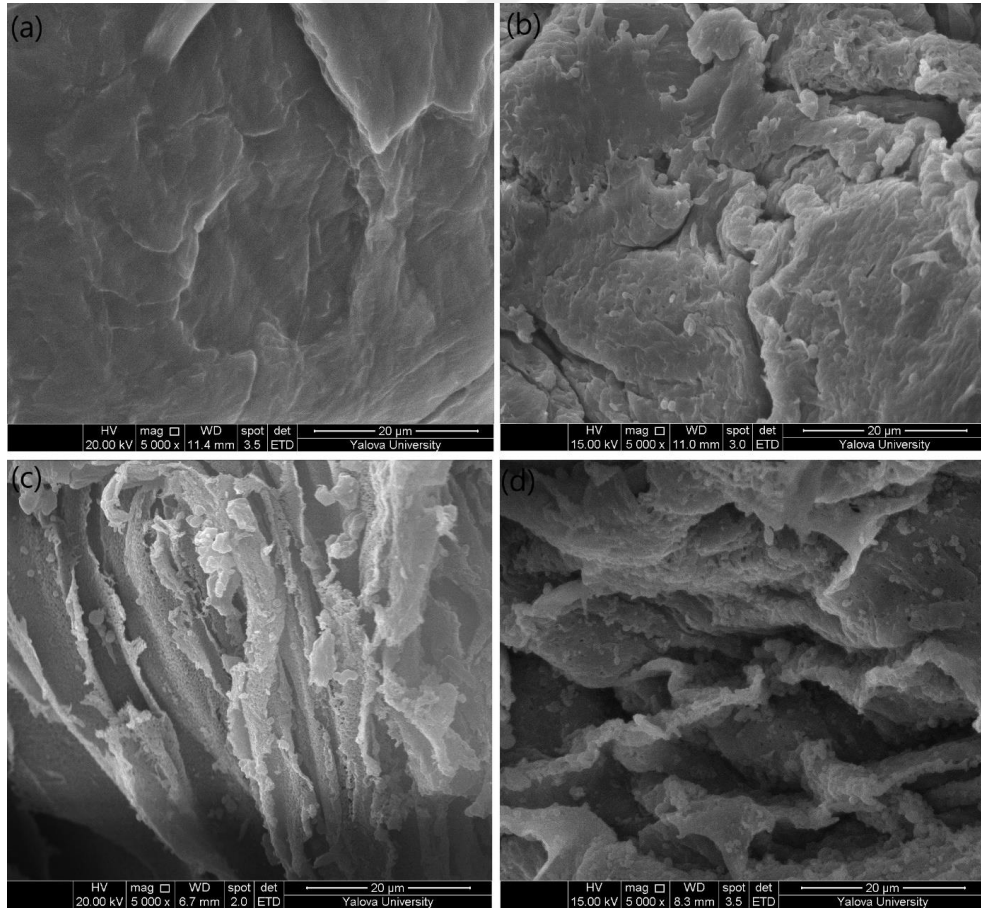
Şekil 4.1 PEEK, SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, PEEK polimerinin sülfonasyonu ile elde edilen SPEEK-30 polimer matrisi, 3400 cm^{-1} dalga boylarında yaygın bir tepe gösterdi. Bu tepe, genellikle sülfonasyon işlemiyle oluşturulan sülfonik asit gruplarından kaynaklanan OH titreşimlerine atfedilir. 1010 ve 1310 cm^{-1} dalga boylarındaki titreşimler S-O bağlarından ileri gelir. Diğer taraftan yapıda oluşan S=O ve O=S=O bağları sırasıyla 1072 ve 1218 cm^{-1} dalga boylarındaki sinyallerle ispatlanmıştır [69]. IL katkılı membranlarda, OH gruplarına atfedilen bölgedeki geniş bant titreşimleri kısmen daralmıştır. Bu davranış, IL moleküllerinin, polimer matrisinde sülfonasyon işlemi ile oluşturulan sülfonik asit gruplarına bağlanması ve bunun sonucunda OH

yoğunluğunun düşmesiyle açıklanabilir. Ek olarak, 1060 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen titreşimler, kompozit membranların yapısında anyonik BF_4^- gruplarının varlığına bağlanmıştır [56, 70]. 3066 cm^{-1} 'de gözlemlenen zirveler, aromatik halkalardaki C-H esnemesini doğrular. 1486 ve 1594 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları membran yapılarındaki aromatik halkaları gösterirken, 1645 cm^{-1} 'de tespit edilen titreşim tüm numunelerde bulunan karbonil gruplarının varlığından ileri gelir. Sonuç olarak, FT-IR analiz sonuçları, hem sülfone polimer matrisi hem de IL katkılı kompozit membranların bu tez çalışmasında başarıyla hazırlandığını açıkça doğrulamıştır.

4.1.2 SEM Analizi Sonuçları

Hazırlanan polimer elektrolitlerin (PEEK, SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL) yüzey morfolojilerini incelemek için yapılan SEM analizleri sonucu elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 4.2 (a)-(b)-(c)-(d)'de sunulmuştur.

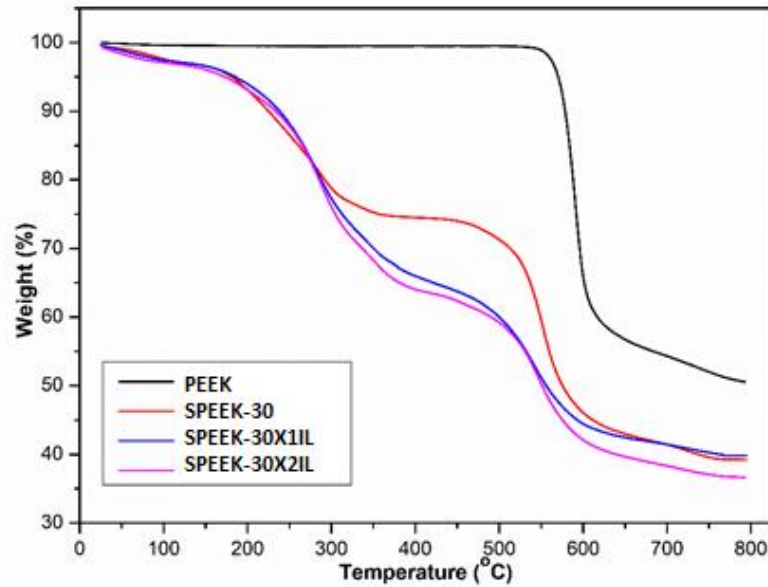


Şekil 4.2 (a) PEEK (b) SPEEK-30 ve (c) SPEEK-30x1IL ve (d) SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait SEM mikrografları.

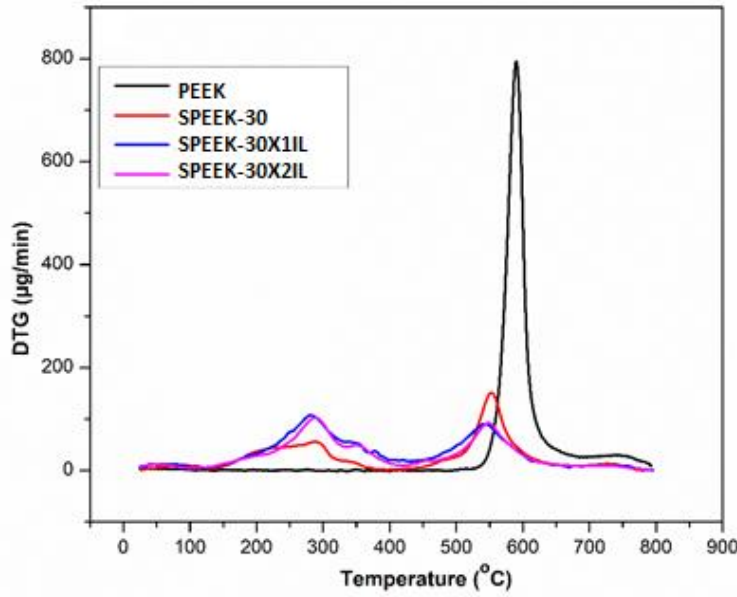
Saf PEEK ve SPEEK-30 polimer elektrolitleri homojen ve oldukça yoğun bir yüzey morfolojisi gösterdi (Şekil 4.2 (a), (b)). Polimer omurgasında zincir hareketliliği, bu numunelerde IL katkılı kompozit elektrolitlere kıyasla daha azdır. SPEEK-30 yüzeyinde kısmen gözlenen kırıklar ve boşluklar, PEEK polimer matrisinin sülfonasyonu ile sağlanan fonksiyonel hareketlilikten kaynaklanmıştır (Şekil 4.2 (b)). IL katkılı polimer elektrolitler, saf SPEEK-30 elektrolitinden daha esnek, yumuşak ve hareketli hale gelmiştir (Şekil 4.2 (c), (d)). IL molekülleri yüzeydeki polimer zincirleri arasında dağıldıkça, polimer zincirleri arasındaki mesafe artmış ve yoğun dallanma ve boşluklar oluşmuştur [56, 71].

4.1.3 TGA-DTG ve DSC Analizi Sonuçları

PEEK, SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL membranlarının ısı davranışı, azot atmosferinde TGA analizleri ile incelenmiştir. TGA ve DTG eğrileri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 'de gösterilmektedir.



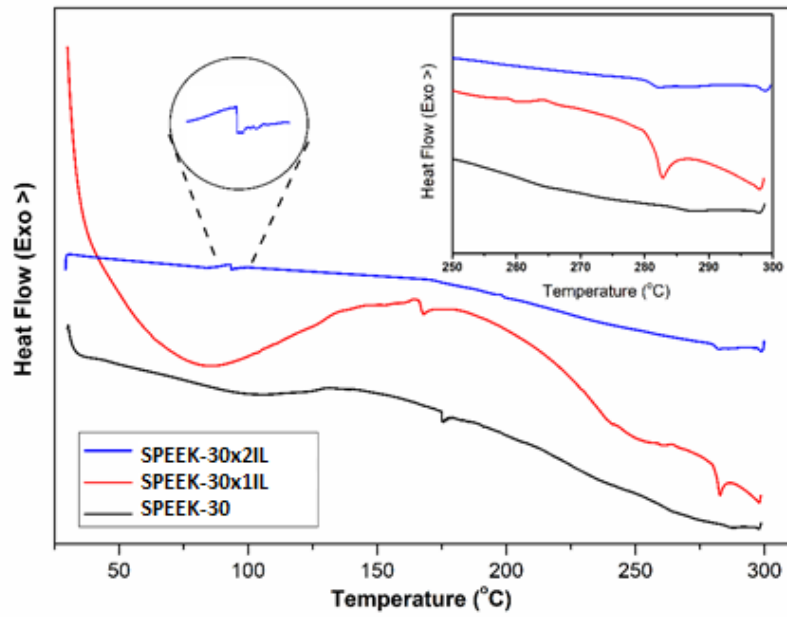
Şekil 4.3 PEEK, SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait TGA eğrileri



Şekil 4.4 PEEK, SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait DTG eğrileri.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, saf PEEK polimeri yalnızca 600-650°C sıcaklık aralığında ana polimer omurgasının bozunmasına bağlı olarak bir termal bozulma davranışı göstermiştir. Öte yandan, SPEEK-30 polimer matrisi ve kompozit polimer elektrolitleri, üç farklı bozunma adımı sergiledi. 100°C'nin altında başlayan ilk bozunma aşamasının, fiziksel olarak bağlı su ve nemin buharlaşmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. 200°C ile 300°C arasında gözlenen ikinci bozunma adımı, SPEEK-30 ve kompozit membranlar için sülfonik asit gruplarının degradasyonlarına bağlıdır [71]. Yaklaşık 300°C'ye kadar IL katkılı kompozit elektrolitler, termal stabilite açısından SPEEK-30 polimer matris ile benzer bir davranış sergilemiştir. 500°C üzerinde gözlemlenen üçüncü aşamadaki ağırlık kaybı, SPEEK-30 için ana polimer omurgasının bozunmasına atfedilir. SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL numunelerinde yapıda bulunan IL dolayısıyla bu bozunma adımı 440-480°C'ye düşmüştür [71, 72]. TGA analizleri, IL katkılı kompozit membranların termal stabilitesinin, yüksek sıcaklıkta çalışacak PEMYH elektrokimyasal uygulamaları için makul ölçüde yüksek olduğunu açıkça göstermiştir. Şekil 4.4, kompozit membranların (SPEEK-30x1IL) termal geçişini göstermektedir. Literatürde sunulan önceki çalışmalarda PEEK'in sırasıyla 150°C ve 341°C civarında camsı geçiş

sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) gösterdiği bildirilmiştir [73, 74]. Ayrıca sülfone PEEK membranlarının, sülfonasyon derecesine bağlı olarak 190-210°C arasında T_g geçişi gösterdiği görülmüştür [73-76]. T_g değerlerinde böyle bir artışın nedeni, sülfonik asit gruplarının polimer omurgası ile güçlü etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Polimer yapısına $-SO_3H$ gruplarının eklenmesi ile, güçlü iyonik etkileşimler (fiziksel çapraz bağlanma veya agregasyon) nedeniyle segmental hareket kısıtlanır ve bu da T_g değerlerini sülfone PEEK yapıları için daha yüksek sıcaklıklara kaydırır.

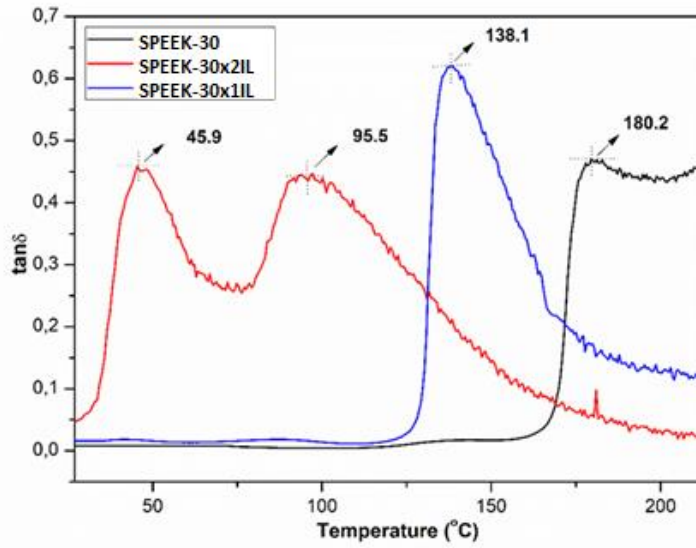


Şekil 4.5 Isı akışının sıcaklığa karşı DSC grafikleri (SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL).

Bu çalışmada, SPEEK-30 membranı, önceki çalışmalarla tutarlı olan 175°C'de T_g geçişi gösterdi. IL'nin SPEEK polimer matrisine dahil edilmesi, sülfonik asit gruplarının birbirleriyle iyonik etkileşimlerini azaltmış ve böylece zincir hareketliliğini artırarak T_g sıcaklığında 93°C'ye kadar bir düşüşe neden olmuştur (Şekil 4.5). DSC ve DMA'dan farklı T_g değerleri elde etmek tipiktir ve mekanik T_g genellikle daha yüksek sıcaklıklarda ölçülür. SPEEK membranlarının erimesi, $-SO_3H$ gruplarının plastikleştirici etkileri nedeniyle PEEK'e göre daha düşük sıcaklıklarda gözlenmiştir. PEEK'in kristallliği SD'deki artışla azalır ve yüksek SD değerlerinde

SPEEK yapılarının tamamen amorf karakterde olduğu bildirilmiştir [77]. PEEK yapısına $-SO_3H$ gruplarının eklenmesi zincir yapısını değiştirir ve sonuç olarak kristallikte bir kayba neden olur [78, 79]. Görünüşe göre, IL'lerin varlığına bağlı olarak, membranların erime noktaları SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL için sırasıyla 283°C ve 281°C'ye düşmüştür. Bu davranış, IL'nin daha yüksek bir molar kütesinin kompozit membranların kristalleşmesini daha da inhibe edebileceğini göstermektedir.

Tan δ 'nin sıcaklığa bağlı spektrumları ile kompozit membranların camsı geçiş sıcaklıklarındaki (T_g) değişiklikleri araştırmak için DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL polimer elektrolit membranları için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tan δ eğrileri Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.6 SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL polimer elektrolitlerine ait Tan δ - sıcaklık profilleri.

Tan δ grafiğinde her bir eğride gözlenen maksimumlar, malzemelerin T_g değerlerini temsil etmektedir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi SPEEK-30 polimer matrisinin T_g değeri 180.2°C olarak belirlenmiştir. Bu değer, literatürde sunulan farklı SPEEK membranları ile elde edilen sonuçlara benzerdir [72, 75]. SPEEK-30'da sülfonik asit

gruplarına eşmolar miktarda IL eklendiğinde (SPEEK-30x1IL) Tg değeri 138.1°C'e düşmüştür. Tg değerindeki bu düşüş, IL ile katkılандığında SPEEK-30 polimer matris kristal yapısının bozulmasına bağlanabilir. Bu davranışın polimer omurgasında zincir hareketliliğini artırdığı ve IL ile SPEEK-30 zincirleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan hareketliliğin proton iletkenliğini daha da iyileştirdiği aşıkardır [80]. Beklendiği gibi, IL'lerin daha fazla eklenmesiyle, kompozit elektrolitin (SPEEK-30x2IL) Tg değeri, daha da güçlenen amorf karakter nedeniyle 95,5°C'ye düşmüştür. Ek olarak, 45°C'de gözlemlenen ekstra tan δ maksimum değeri, kompozit yapıdaki sülfonik asit gruplarına bağlanmadan kalan fazla IL molekülleri nedeniyle oluşan elektrolitin heterojen karakterine atfedilmiştir.

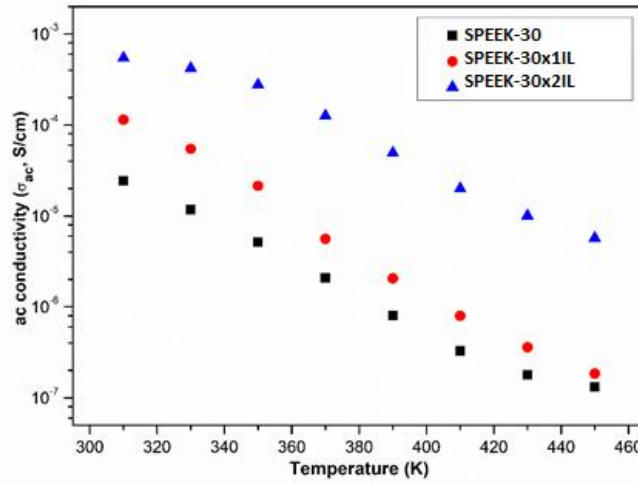
4.1.4 Proton İletkenliği (AC-DC) ve Dielektrik Ölçüm Sonuçları

Saf SPEEK-30 ve kompozit membranların (SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL) proton iletkenliğini ölçmek için dairesel kesilen numunelerle AC empedans analizörü kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Membranlar, sıcaklık kontrollü bir kriyosistem ile donatılmış hücrede iki paslanmaz çelik blok elektrot arasına yerleştirilmiştir. Numunelerin proton iletkenlikleri susuz koşullarda 20 Hz–1 MHz frekans aralığında ve 310–450 K sıcaklık aralığında ölçülmüş ve proton iletkenlik değerleri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (4.1)$$

Burada L kalınlık, R direnç ve A, membranın kesit alanıdır.

Şekil 4.7'de, SPEEK-30'un ve değişen miktarlarda IL'ye sahip kompozit membranların proton iletkenlikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir.

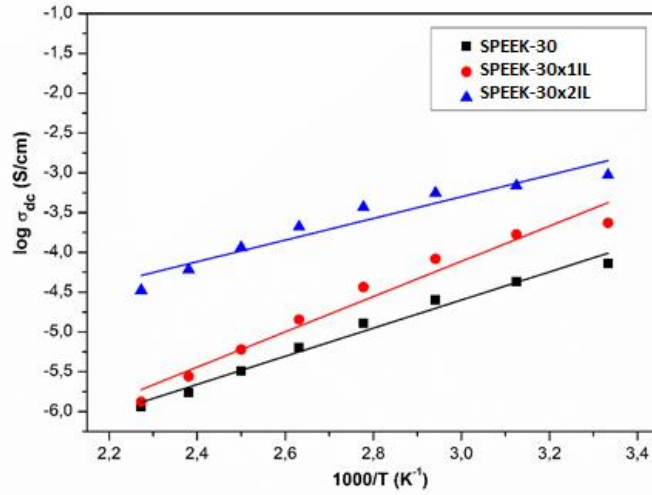


Şekil 4.7 SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL membranlarının AC iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

Saf SPEEK-30 ve kompozit membranların proton iletkenliğinin susuz koşullarda artan sıcaklıkla azaldığı açıktır, bu sonuç literatürdeki gerçekleştirilen önceki çalışmalarla tutarlıdır [68, 81]. Artan sıcaklıkla birlikte hem polimer matrisinde hem de IL'de tutulan moleküler su buharlaşmaya başlar. Bu sonuç, Şekil 4.3'te gösterildiği gibi TGA eğrileriyle de doğrulanmıştır. Ek olarak, artan sıcaklıkla birlikte az miktarda $-SO_3$ gruplarının yoğunlaşması gerçekleşir ve moleküler su membran yapısından salınır. Bu davranış, ortamda yüksek sıcaklıklarda mobil faz yani su bulunmadığından, iletkenlikte bir azalmaya neden olur. SPEEK'teki sülfonik asit grupları iletkenliğe kayda değer bir katkı sağlamaz ve susuz koşullar altında neredeyse hareketsiz hale gelir. Katkısız SPEEK-30 membran matrisi ile karşılaştırıldığında, kompozit membranların proton iletkenliği, Şekil 4.7'de gösterildiği gibi susuz koşullar altında artan miktarlarda IL ile 10 kattan fazla artış gösterir. İletkenlikteki bu tür önemli artış, hidrodinamik taşınmanın katkısıyla açıklanabilir. IL'nin polimer matrisine dahil edilmesi, polimer zincir hareketliliğinde bir artışa yol açar, bu da iyonik hareketliliği geliştirir ve membranlar içinde proton taşınımını kolaylaştırır [82]. Dahası, IL'nin kompozit membranlarda, suyla şişmiş polimer elektrolit membranlardaki suya benzer şekilde proton taşıma ortamı olarak davranması beklenmektedir [83]. Protonların SPEEK-30 yapısındaki sülfonik asit gruplarından ayrışması artan IL miktarı ile artar ve bu da proton iletkenliğini artırır.

En yüksek iletkenlik SPEEK-30x2IL kompozit membranları için $5.45 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ iken saf SPEEK-30 için sadece $2.44 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak gözlenmiştir. $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlanmaya maruz kaldığı ve bunun da artan sıcaklıkla iletkenlikte daha fazla düşüşe neden olabileceği bilinmektedir. Çapraz bağlanmaya bağlı olarak SPEEK-30'un iletkenliğindeki azalma literatürde önceden bildirilmiştir [84].

Genel olarak, polimerik zarlarda proton iletimi için iki ana mekanizma vardır. Bunlar sırasıyla; Grotthuss mekanizması ve Vehicle mekanizmasıdır. Polimer/IL kompozit membranlarda, Grotthuss mekanizmasının proton iletimine hakim olması beklenir. IL'ler proton ileten ortam olarak hareket ederken, IL'nin katyonu polimer matrisi ile etkileşime girer ve daha sonra sülfonik asit grubunun ($-\text{SO}_3\text{H}$) karşı iyonlarının yerini alır, sonuç olarak IL anyonu polimer matrisine bağlanır [85]. Bu etkileşim, iletkenliği iyileştirmek için sürekli proton transfer kanalları üretir. Bir iyon transfer işlemi (Grotthuss mekanizması) için, proton iletkenliği DC iletkenliği ile değerlendirilebilir. Frekanstan bağımsız iletkenlik, genel olarak DC iletkenliği ile tanımlanır (σ_{dc}). Polimer elektrolit membranların sıcaklığa bağlı DC iletkenliği davranışı Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8 SPEEK-30, SPEEK-30x1IL ve SPEEK-30x2IL membranlarının DC iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

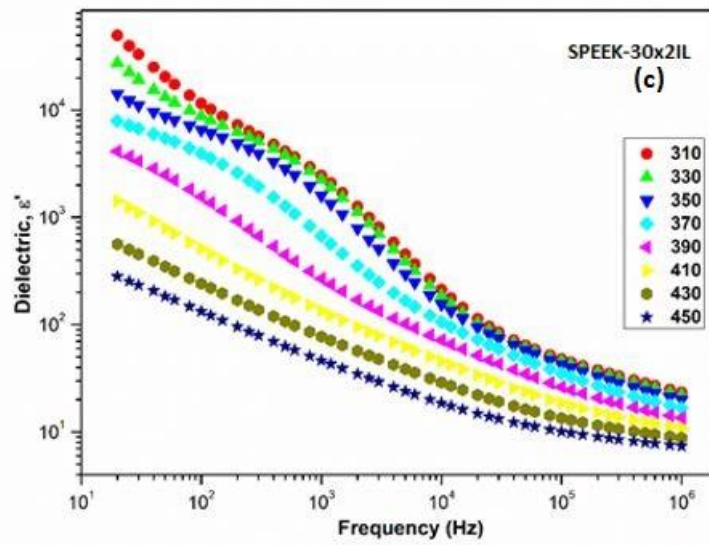
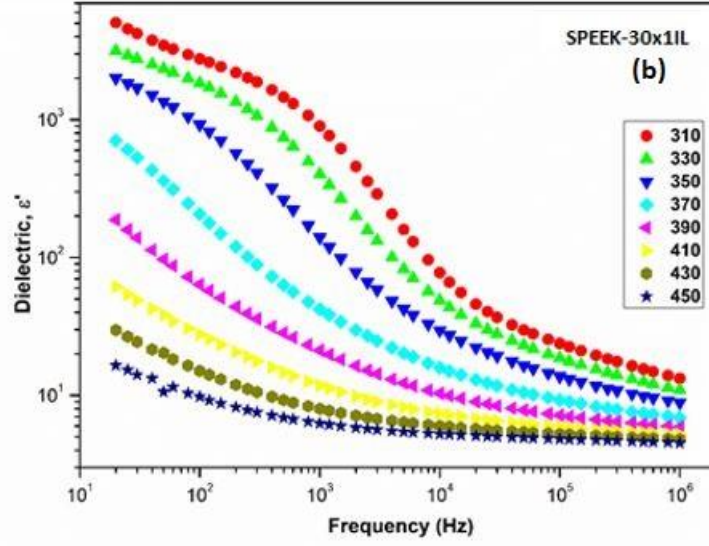
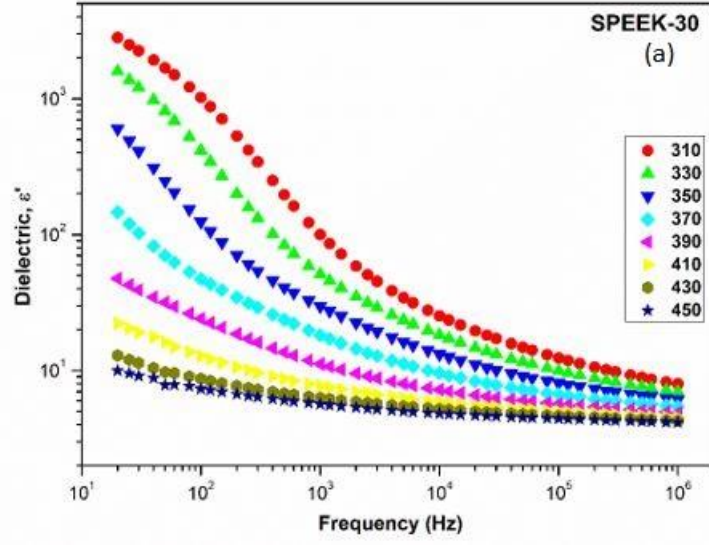
İletkenlik eğrileri, tüm sıcaklıklarda aşağıda bulunan Arrhenius denklemi ile hesaplanmıştır:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

Bu denklemde sırasıyla; σ iletkenlik (mScm^{-1}), σ_0 ön üstel faktör, E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T mutlak sıcaklık (K) ve R evrensel gaz sabitidir (8.314 J/molK).

Saf ve kompozit membranların aktivasyon enerjileri, eğrilerin eğiminden $E_{a1}=11.32 \text{ kJ/mol}$ (SPEEK-30), $E_{a2}=18.42 \text{ kJ/mol}$ (SPEEK-30 x1IL) ve $E_{a3}=14.69 \text{ kJ/mol}$ (SPEEK-30x2IL) (Şekil 4.8) olarak hesaplanmıştır. Yüksek aktivasyon enerjisi değerleri, bu tür düşük DC iletkenliklerini açıklayabilir. Arrhenius grafiklerinde membranların DC iletkenliği, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sürekli olarak azalır. Sonuç olarak, ölçülen proton iletkenliği büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır ve bu bağımlılık çoğunlukla değişen sıcaklık değerlerine bağlı logaritmik iletkenlikte bir eğim olarak ifade edilir.

Çeşitli sıcaklıklarda frekansın bir fonksiyonu olarak membranların dielektrik eğrileri Şekil 4.9 a-c'de gösterilmektedir. Düşük frekanslarda ve düşük sıcaklıklarda, SPEEK'in dipolar yapısı nedeniyle yüksek dielektrik sabitleri gözlenmiştir.

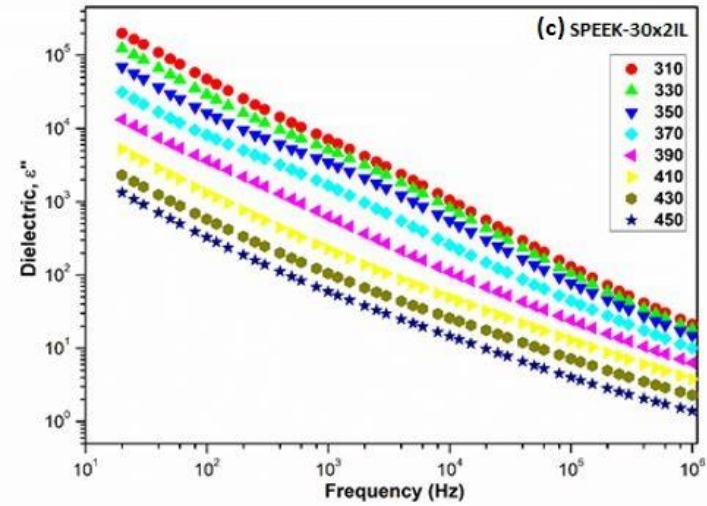
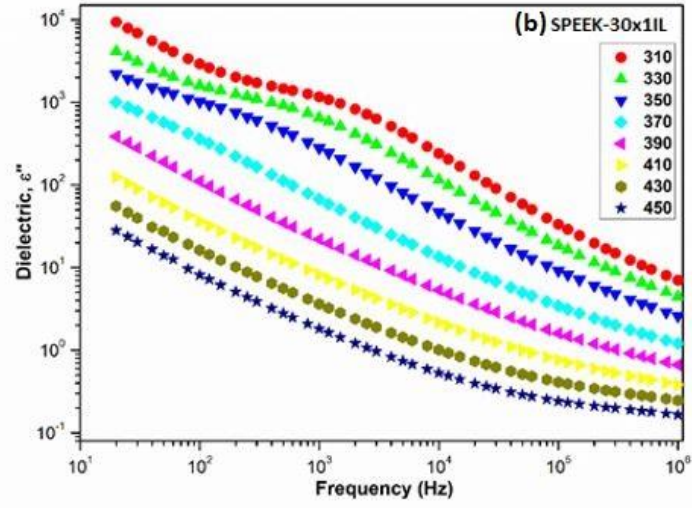
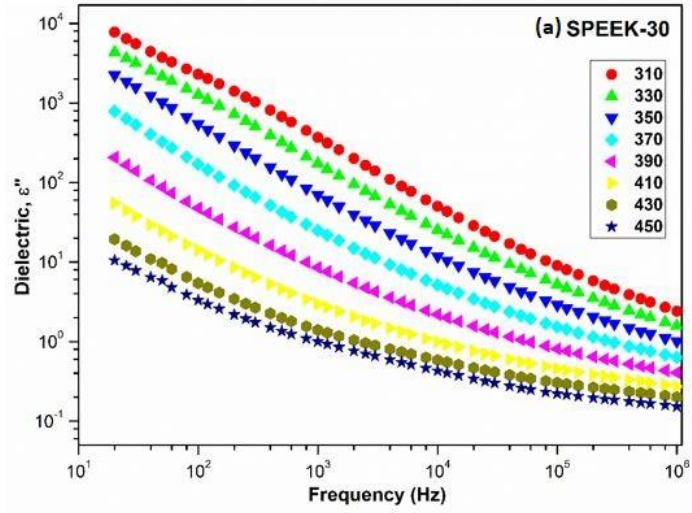


Şekil 4.9 (a) SPEEK-30, (b) SPEEK-30x1IL, (c) SPEEK-30x2IL için 20 Hz'den 1 MHz'e kadar frekanslarla dielektrik sabiti reel kısmının (ϵ') değişimi.

Dielektrik sabiti reel değerleri (ϵ'), yüksek sıcaklık aralığında polar grupların ($-\text{SO}_3\text{H}$) yeniden düzenlenmesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda hafifçe düşerken, frekansla keskin bir üssel bozulma sergiler. Açıktır ki, dipollerin kendilerini dış elektrik alanına yönlendirmek için çok daha fazla zamanları vardır ve bu daha düşük frekanslarda daha yüksek ϵ' değerlerine sebep olur [86, 87]. Frekans arttığında, çift kutuplar, yüksek frekanslarda ϵ' değerlerinde düzenli düşüşe yol açan dış alan değişimini takip edemez. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda ϵ' değerlerinin değişiminin, yüksek frekanslı harici elektrik alanı uygulamasında bir dereceye kadar daha az önemli olduğu sonucuna varılabilir.

Dielektrik sabitinin reel kısmı (ϵ'), sıcaklık ile ters orantılıdır. Bu, suyun buharlaşması ve bir dereceye kadar sıcaklıkla çapraz bağlanma nedeniyle sınırlı polimer zinciri hareketliliği ile açıklanabilir. lm sıcaklıkları camsı geçiş bölgesinin dışına düştüğü için faz geçişi gözlenmez. Camsı geçiş bölgesi civarında, artan sıcaklıklar ile dipollerin daha kolay yönlendirilmesi nedeniyle ϵ' değerlerinde hızlı bir artış beklenir [88, 89, 90]. Saf SPEEK-30 membran ile karşılaştırıldığında, kompozit membranlar artan IL miktarı ile daha yüksek ϵ' değerlerine sahiptir. Bu durumda, artan IL miktarı polimeri plastikleştirerek elektrik dipollerinin oryantasyonunu kolaylaştırır ve sonuç olarak dielektrik sabitini arttırır [91]. Ek olarak, yük taşıyıcı konsantrasyonundaki artış, uygulanan AC elektrik alanında dipollerin kolay hizalanmasına yol açar ve buna bağlı olarak dielektrik sabitleri artar. Sonuç olarak, dielektrik sabiti artan sıcaklıkla azalır ve artan IL içeriği ile artar.

şekil 4.10 a-c'de, farklı sıcaklıklarda frekansın bir fonksiyonu olarak dielektrik sabitinin sanal kısmı (ϵ'') gösterilmektedir. Tüm membranlar için grafikler, daha düşük sıcaklıklarda daha önemli hale gelen, frekansla doğrusal bir düşüş göstermektedir. Bu doğrusallık, $\epsilon''_{dc} = \sigma_{dc}(\omega C_o)$ denklemi kullanılarak DC iletkenliği ile açıklanabilir; burada σ_{dc} DC iletkenliğidir ve C_o ise elektrot plakası aralığının numune kalınlığına eşit olduğu doldurulmamış hücre için vakum kapasitansdır [92]. Bu, iletim mekanizmasının, muhtemelen yapısal difüzyon nedeniyle yeniden yapılanmanın hem sıcaklığına hem de karakterine bağlı olduğu gerçeğini ortaya çıkarır.

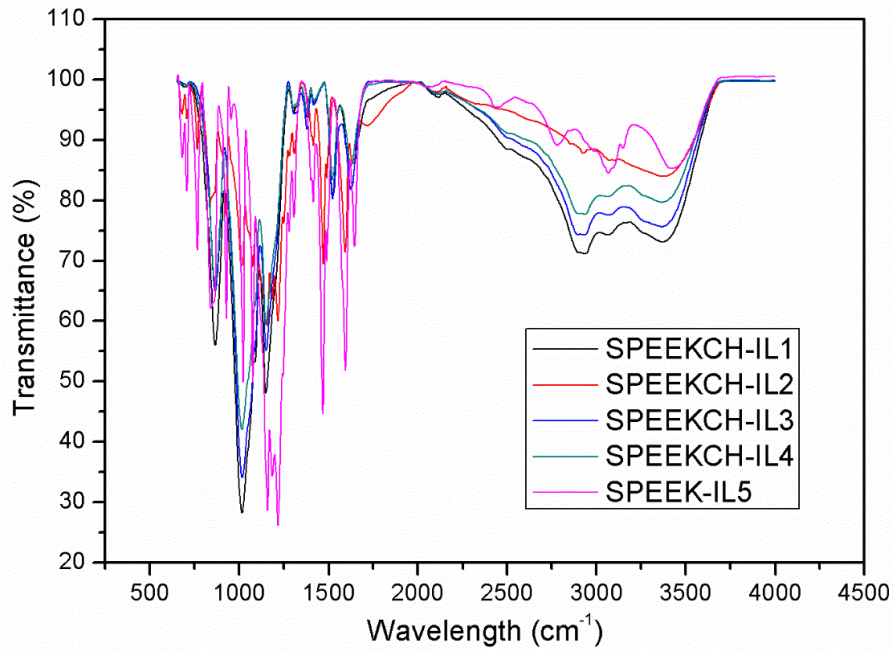


Şekil 4.10 (a) SPEEK-30, (b) SPEEK-30x1IL, (c) SPEEK-30x2IL için 20 Hz'den 1 MHz'e kadar frekanslarla dielektrik sabiti sanal kısmının (ϵ'') değişimi.

4.2. SPEEKCH-IL Kompozit Membranlara Ait Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.2.1 FT-IR Analiz Sonuçları

SPEEKCH-IL1, SPEEKCH-IL 2, SPEEKCH-IL 3, SPEEKCH-IL 4 ve SPEEK-IL 5 numuneleri, sülfonasyon işlemini ve SPEEK ile CH ve IL'nin kimyasal etkileşimini doğrulamak için FTIR spektroskopi ile karakterize edilmiştir. Örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4.11'de gösterilmektedir.

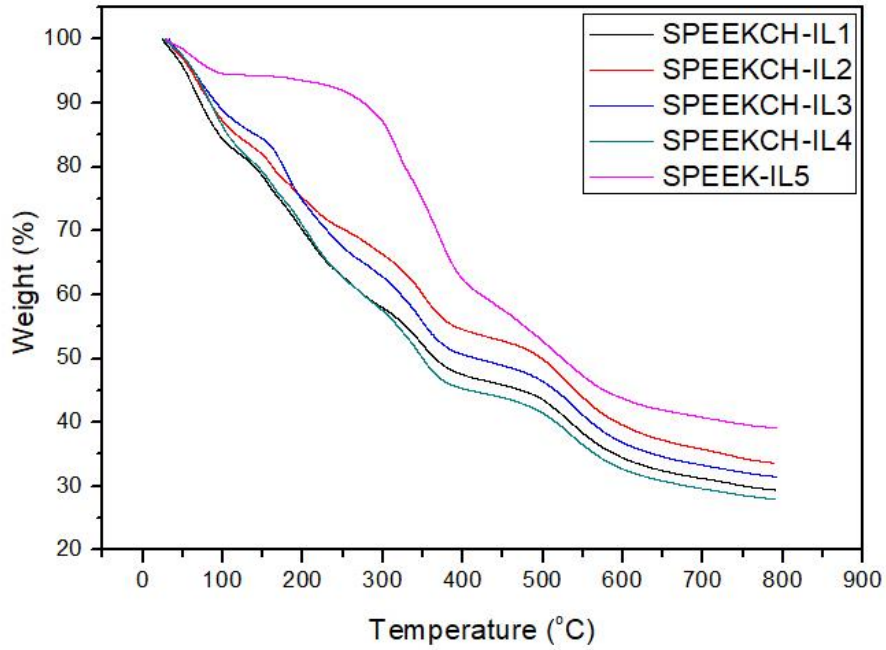


Şekil 4.11 SPEEKCH-IL1, SPEEKCH-IL 2, SPEEKCH-IL 3, SPEEKCH-IL 4 ve SPEEK-IL 5 polimer elektrolitlerine ait FT-IR spektrumları

Polimer elektrolit membran yapılarındaki O-H germe titreşimine karşılık gelen tepe, tüm numunelerde yaklaşık 3450 cm^{-1} 'de güçlü şekilde görülmektedir. SPEEK membranda sülfonasyonun varlığı, ayrıca simetrik ve asimetrik O=S=O germe bantlarına karşılık gelen 1024 ve 1080 cm^{-1} 'de gözlemlenen titreşimlerle kanıtlanmıştır. Ayrıca 1150 cm^{-1} 'de gözlemlenen titreşim SPEEK-CH örneklerinde SPEEK ve kitosan arasındaki etkileşimin ilerlediğini gösterir. 1150 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik iyonik sıvı yapısındaki imidazol gruplarına ve SPEEK-CH yapısındaki simetrik NH_3^+ deformasyonuna atfedilir.

4.2.2 TGA Analizi Sonuçları

Yakıt hücrelerinde kullanılacak olan polimer bazlı membranların önemli kriterlerinden biri, polimer elektrolit membranlarının ısı direncidir. Bu amaçla, SPEEKCH-IL1, SPEEKCH-IL 2, SPEEKCH-IL 3, SPEEKCH-IL 4 ve SPEEK-IL 5 membranlarının ısı davranışı, azot atmosferinde 25-800°C sıcaklık aralığında TGA analizleri ile incelenmiştir. TGA eğrileri Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.12 SPEEKCH-IL1, SPEEKCH-IL 2, SPEEKCH-IL 3, SPEEKCH-IL 4 ve SPEEK-IL 5 polimer elektrolitlerine ait TGA eğrileri

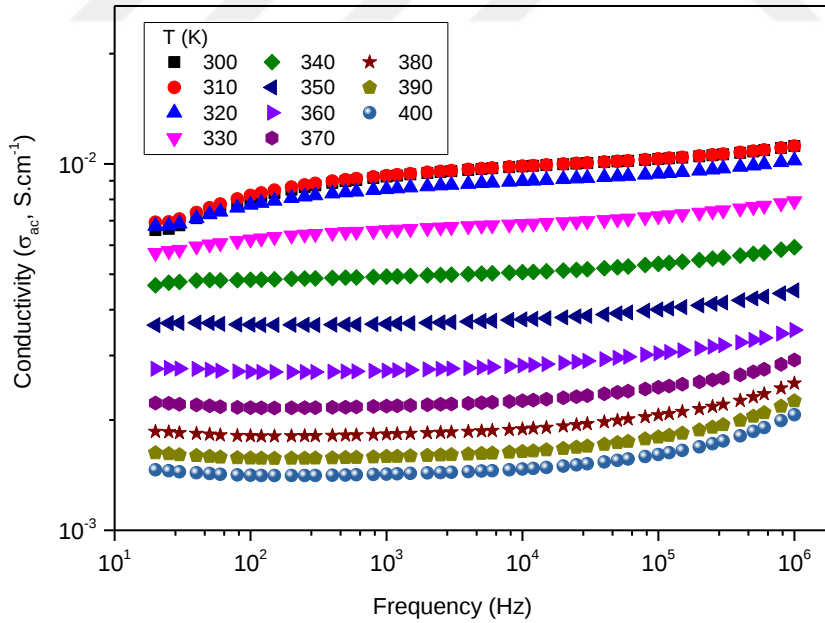
Şekilde gösterildiği gibi, saf PEEK membran, tek polimer ana zincir degradasyon davranışını gösterirken, SPEEK-CH-IL membranlar üç degradasyon davranışı göstermiştir. Saf PEEK için 550°C'de başlayan tek termal bozunma fazı, polimer ana zincirinin bozulmasına karşılık gelmekte ve bu saf PEEK numunesine ait TGA eğrisi Şekil 4.3'te görünmektedir. Kompozit polimer elektrolitler için başlangıç ağırlık kaybı, polimerlerdeki adsorbe edilmiş nemin buharlaşmasına bağlı olarak yaklaşık 100°C'de gözlemlenmiştir. Kompozit membranların ikinci ağırlık kaybı bölgesi, kompozit membran yapısındaki sülfonik asit gruplarından dolayı 150°C ila 250°C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Kompozit yapıda kitosan içermeyen SPEEK-IL 5 örneği termal olarak SPEEK-CH-IL kompozit membranlarına kıyasla daha kararlıdır.

4.2.3 Proton İletkenliği (AC-DC) ve Dielektrik Ölçüm Sonuçları

SPEEKCH-IL kompozit membranların iyonik iletkenliği, susuz bir atmosfer altında 20 Hz-1 MHz frekans aralığı ve 310-400 K sıcaklık aralığında AC empedans analizörü ile ölçülmüştür. Membranlar, sıcaklık kontrollü bir hücrede iki paslanmaz çelik blok elektrot arasına sıkıştırılmış ve iyonik iletkenlik değerleri (σ_i), aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (Denklem 4.1):

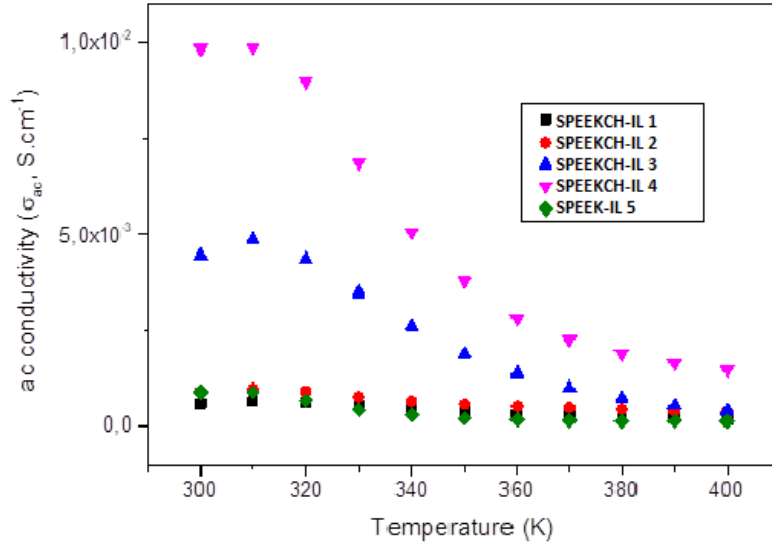
$$\sigma = \frac{d}{RA} \quad (4.1)$$

Burada; d kalınlık, A elektrot temas alanı ve R numunenin direncidir. Genel olarak, proton iletkenliği iki mekanizma ile gerçekleşir (Vehicle ve Grotthuss). Vehicle mekanizmasında, proton bir yük taşıyıcı tarafından transfer edilirken, Grotthuss mekanizmasında proton bir iyonik bölgeden diğerine atlar. SPEEKCH-IL 4 membranının susuz proton iletkenlikleri, çeşitli sıcaklıklarda frekansın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.13'te gösterilmektedir. Kompozit membranların proton iletkenliği, önceki çalışmalarda olduğu gibi susuz koşullarda artan sıcaklıkla azalmıştır [95, 96].



Şekil 4.13 SPEEKCH-IL 4 kompozit membranın çeşitli sıcaklıklarda frekansa bağlı AC iletkenliği

Bu sonuç, hem polimer matrisinde hem de iyonik sıvılarda tutulan suyun sıcaklık arttıkça buharlaşmasıyla açıklanabilir. Daha yüksek sıcaklıkta mobil faz yani su olmadığı için iletkenlikte azalma meydana gelir. Bu koşullar altında, SPEEK'teki -SO₃H grupları iletkenliğe kayda değer bir katkı yapmaz veya susuz ortamda neredeyse hareketsiz hale gelir.



Şekil 4.14 SPEEKCH – IL kompozit membranların sıcaklığa bağlı AC iletkenliği

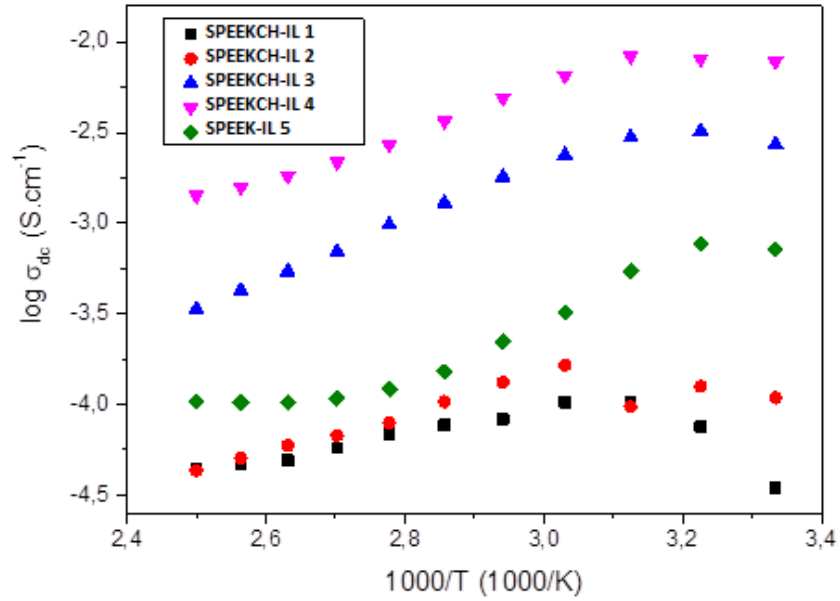
Şekil 4.14'te, bir kitosan-SPEEK polimer matrisine IL'lerin başarıyla ilavesinin yapıldığı kolaylıkla anlaşılmaktadır. IL'lerin dahil edilmesi, esas olarak kompozit membranlar içerisindeki yüksek iyonik yük içeriğine atfedilen polimer matrisine kıyasla iyonik iletkenlikte 10 kattan fazla büyüklükte bir artışa yol açmıştır. Ayrıca, iyonik hareketliliği artıran ve kompozit membranlar içinde proton taşıma yollarının oluşumunu sağlayan polimer zincir hareketliliği artmıştır [97]. Ek olarak IL, hidratlanmış haldeki polimer elektrolit membranlardaki suya benzer şekilde, kompozit membranlarda proton taşıma ortamı olarak davranabilir [98]. Yapıdaki artan iyonik sıvı miktarı, protonların SPEEK'in sülfonik asit gruplarından ayrılmasını kolaylaştırarak proton iletkenliğinde bir artışa yol açar. Tüm kompozit membranlar, literatürdeki önceki çalışmalarda bildirilen, saf kitosan (CH), SPEEK ve SPEEK-CH kompozit membranlarının proton iletkenlik değerlerini aşan, 1×10^{-4} S.cm⁻¹'den daha yüksek iyonik iletkenlik değerleri sergilemektedir [99-102]. En yüksek iletkenlik,

SPEEKCH-IL 4 kompozit membranı için $9.87 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak gözlenirken, SPEEK-IL 5 membran (sadece SPEEK ve IL'ye sahiptir) $1.70 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ile en düşük iyonik iletkenlik değerini sergiler. SPEEK üzerindeki -OH grubu, proton transferi için daha fazla iletim sahası sağlayabilir ve CH ile SPEEK arasındaki etkileşim, proton transferinin difüzyon mekanizması yoluyla gerçekleşmesine izin veren sürekli bir hidrofilik kanal üretir. Ayrıca, kitosan, SPEEK ve IL arasındaki elektrostatik etkileşimler, kompozit membranlarda çeşitli hidroksil iyonları, -NH_3^- ve heteropolianyonların gelişmesine neden olur. Proton transferi, protonların bir fonksiyonel gruptan diğerine iletimi ile iyonik bağlar ve hidrojen bağları boyunca gerçekleşir. Bu nedenle, kompozit membranların proton iletkenlikleri hem Vehicle hem de Grotthuss mekanizmalarıyla meydana gelebilir. Şekil 4.14'te, kitosan içeriğinin artmasıyla proton iletkenliğinin azaldığı görülmektedir. Kompozit membranlarda, kitosan yapısındaki amino grupları (-NH_2), SPEEK'teki sülfonik asit gruplarıyla ($\text{-SO}_3\text{H}$) etkileşime girerek -NH_3^+ oluşturur ve bu da çapraz bağlanma benzeri bir davranışa yol açar [103, 104]. Çapraz bağlanmanın bir sonucu olarak SPEEK'e sahip kompozit membranların iletkenliğindeki azalma halihazırda literatürde bildirilmiştir [105-107]. -NH_2 türlerinin (tüketilen sülfonik asit gruplarının miktarı) sayısının artmasıyla, iletim mekanizmasında önemli rol oynayan $\text{-SO}_3\text{H}$ türlerinin sayısı azalmaktadır. Daha önce açıklandığı gibi, $\text{-SO}_3\text{H}$ gibi polar gruplardan oluşan iyonik kümeler arasındaki proton transferi iletkenliğe önemli ölçüde katkıda bulunur. Buna göre kitosan içeriğinin artmasıyla birlikte $\text{-SO}_3\text{H}$ türlerinin sayısı azaldıkça iyonik kümelerin sayısı da azalmaktadır. Bu nedenle, membranlarda $\text{-SO}_3\text{H}$ türlerinin azalması, protonların hareketliliğini kısıtlayarak proton iletkenliğinde düşüşe neden olabilir.

Frekanstan bağımsız iletkenlik, DC iletkenliği (σ_{dc}) olarak tanımlanır. Susuz haldeki membranların DC proton iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi, Arrhenius ilişkisi denklemi ile ifade edilir:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

Burada; E_a : iyonik iletim enerjisi için aktivasyon enerjisi (kJ/mol), σ : iletkenlik (S.cm^{-1}), σ_0 : ön üstel faktör, T: mutlak sıcaklık (K) ve R: evrensel gaz sabiti (8.314 J/molK).

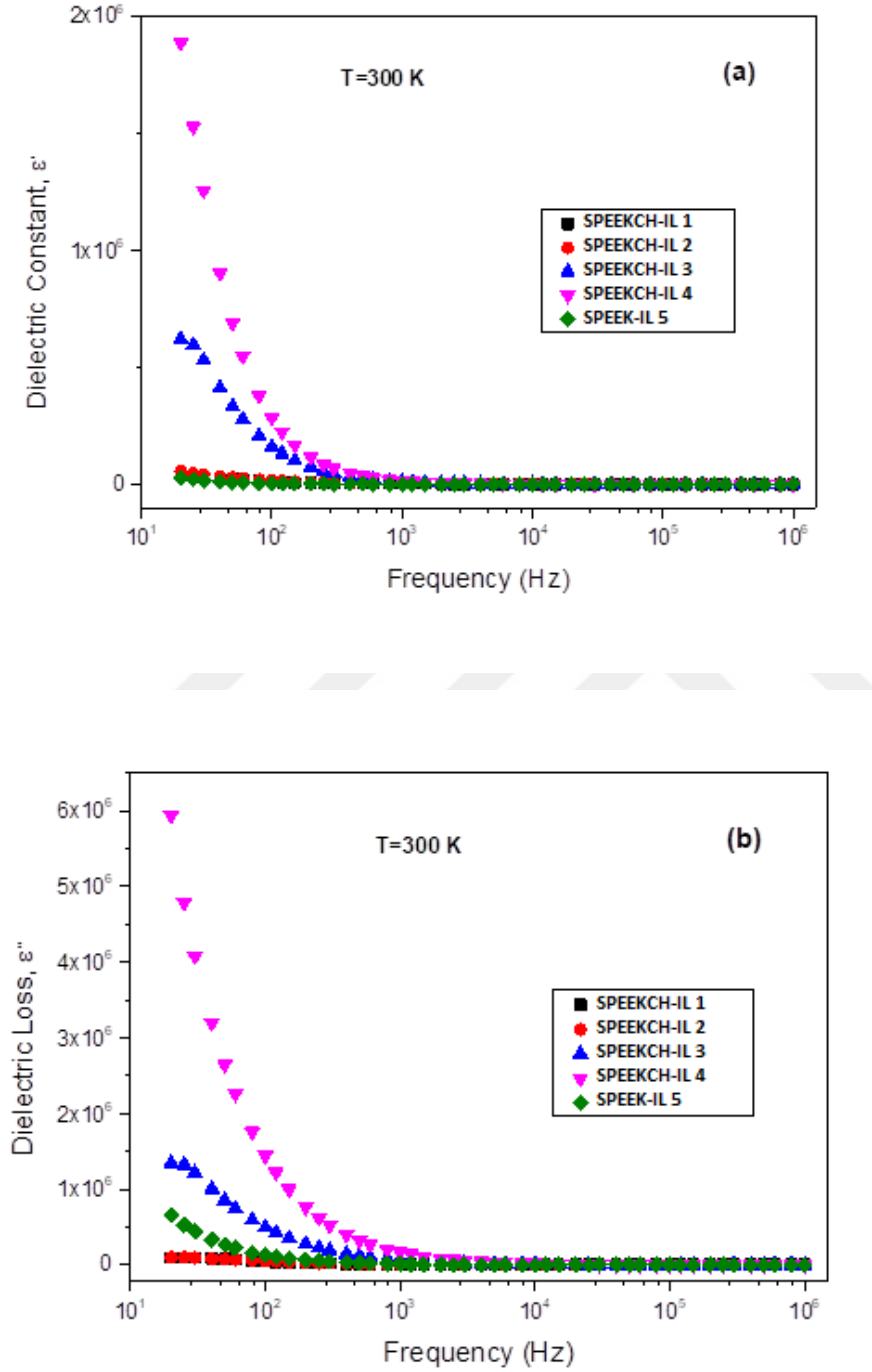


Şekil 4.15 SPEEKCH-IL kompozit membranların DC iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi

Proton transferi için gerekli aktivasyon enerjisi veya minimum enerji, iletkenlik eğrilerinin doğrusal bölgelerinin eğiminden elde edilir (Şekil 4.15). En yüksek aktivasyon enerjisi SPEEKCH-IL 3 kompozit membran için $35,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak elde edilirken, en yüksek IL ve en düşük CH içeriğine sahip SPEEKCH-IL 4 kompozit membran $30,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak daha düşük aktivasyon enerjisi göstermiştir. Bu sonuç, düşük enerji bariyeri ile proton iletimi için sürekli proton iletken ağının oluşturulmasını da destekler. İyonik iletkenlik, tüm membranlar için sıcaklıkla hemen hemen aynı eğilimi izlemiştir. Düşük sıcaklıklarda kavisli şeklin varlığı ve yüksek sıcaklıklarda doğrusallığın varlığı, iyonik türlerin yük transferi ve difüzyonunun sırasıyla daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda daha baskın süreçler olduğunu gösterir. Ek olarak, eğriler, incelenen sıcaklık aralığında membranlarda faz geçişi olmadığını göstermiştir. Bu da polimer matrisinde dinamik konformasyonel değişiklik olmadığını ve esas olarak SPEEK ve kitosan zincirlerinin kafes yapısı tarafından oluşturulan iletim yolu aracılığıyla iyon taşınmasının meydana gelmediğini gösterir.

Dielektrik ölçümler, polimer kompozitlerin iyon-polimer etkileşimini ve iletim mekanizmasını incelemenin önemli bir yoludur. Polarizasyon fenomeni nedeniyle,

dielektrik malzemeler bir elektrik alanı uygulandığında elektriksel olarak polarize hale gelir.



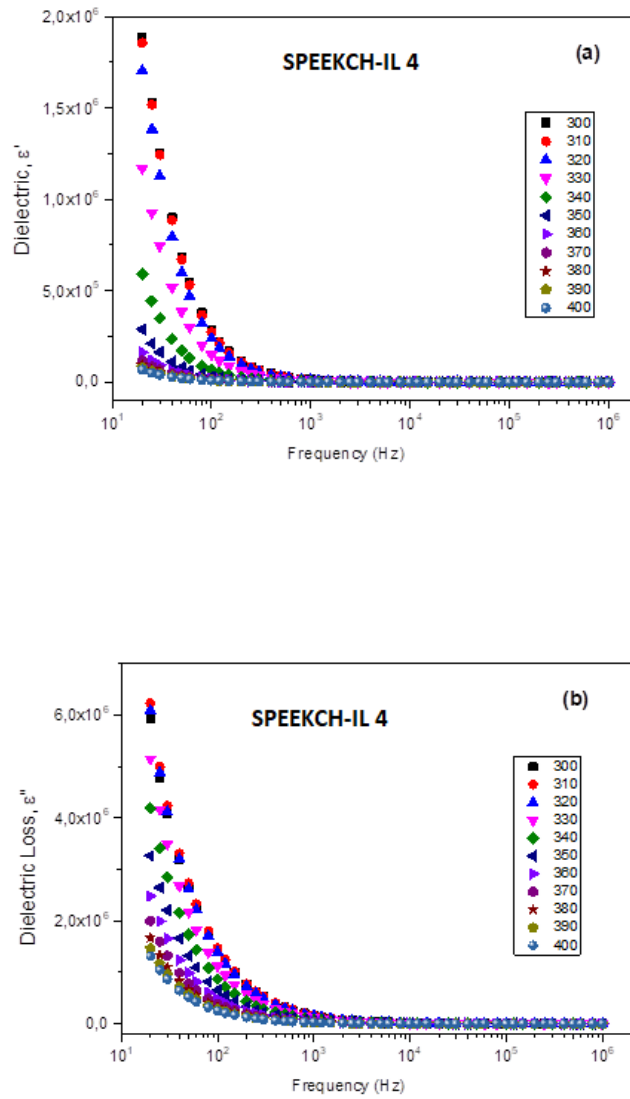
Şekil 4.16 Oda sıcaklığında frekans ile **(a)** dielektrik sabiti ve **(b)** dielektrik kaybı SPEEKCH-IL kompozit membranların değişimi (300K)

Şekil 4.16 (a) ve (b), SPEEKCH- IL kompozit membranların oda sıcaklığında (300 K) frekansa bağlı dielektrik sabitini (ϵ') ve dielektrik kaybını (ϵ'') gösterir. IL ilavesi ile kompozit membranların dielektrik sabiti artar ve SPEEKCH-IL 4 için maksimum değerler gözlemlenmiştir. Bu, Maxwell-Wegner iyonik iletimi ve SPEEK-CH'de $-\text{SO}_3\text{H}$ ve $-\text{NH}_2$ polar gruplarının varlığından kaynaklanan elektrot polarizasyonunun katkısını temsil eder. SPEEKCH-IL 4'e kıyasla SPEEK-IL 5 membranın dielektrik sabitinde önemli düşüş (en yüksek miktarda IL'ye sahiptir ve CH içermemektedir) gözlemlenmiştir. Proton taşınımı için yeterli serbest iyonik sıvı olmadığından iletkenlik konusunda IL bir plastikleştirici olarak davranır, bu nedenle polimer matrisinde artan IL içeriği, elektrik dipollerinin oryantasyonunu sağlar ve bu sayede dielektrik sabitini iyileştirir [108]. SPEEKCH-IL 4 durumunda, $-\text{SO}_3\text{H}$ ve $-\text{NH}_2$ polar grupları arasındaki etkileşim, yük taşıyıcı konsantrasyonunda (IL) bir artışa yol açarak dipollerin hizalanmasını kolaylaştırır ve buna bağlı olarak dielektrik sabitlerini artırır.

Şekil 4.16 (a)'daki tüm kompozit membranlar için, düşük frekans bölgesindeki yüksek dielektrik sabit değerleri, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde yük yoğunluğu nedeniyle debye tipi olmayan davranışın varlığını doğrular. Dielektrik sabitleri artan frekansla düzenli olarak azalır ve daha yüksek frekanslarda, dielektrik sabitleri neredeyse frekanstan bağımsız davranış sergiler. Daha düşük frekanslarda, yük taşıyıcı çift kutuplar kendilerini uygulanan elektrik alanı yönünde yönlendirmek için yeterli zamana sahiptirler ve bu da daha yüksek ϵ' değerlerine neden olur [109-111]. Dielektrik kayıp faktörü (ϵ''), dipolar gevşemenin özelliklerine bağlıdır ve gevşemenin kuvvetini ve sıklığını ölçmek için uygundur. Şekil 4.16 (b), dielektrik kayıp faktörlerini göstermektedir. İyonik sıvı miktarı arttıkça hacim gevşemesi fark edilir şekilde artar ve buna bağlı olarak dielektrik kaybı, tipik iyonik iletkenlik davranışının bir sonucu olan frekansın (ω^{-1}) tersi ile artış gösterir. Gevşeme süresinin düşüşü ve dielektrik kaybındaki azalma, IL konsantrasyonunun düşüşünden, dolayısıyla polimer matrisindeki yük taşıyıcılarının hareketliliğinin kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır.

SPEEKCH-IL 4 membran için 300-400 K arasındaki sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti (ϵ') Şekil 4.17 (a)'da gösterilmektedir. Özellikle düşük sıcaklıklarda ve düşük frekans aralığında dielektrik sabitlerindeki keskin üssel düşüş, yüksek sıcaklıklarda nispeten hafif düşüş olarak görülmektedir. Bu davranış, polar grupların ($-\text{SO}_3\text{H}$ ve $-\text{NH}_2$)

NH₂) yeniden düzenlenmesine atfedilebilir. Suyun buharlaşmasına bağlı olarak polimer zincirlerinin hareketinin sınırlanması ve bir dereceye kadar sıcaklık artışıyla iyonların çapraz bağlanması ile hareketsizleşmesi bu sıcaklık ile ters korelasyonun nedeni olarak sunulabilir [111, 112]. Daha önce belirtildiği gibi, incelenen sıcaklık aralığında hiçbir faz geçişi gözlenmemiştir, ancak artan sıcaklıklarla dipollerin daha kolay oryantasyonu olduğundan geçiş bölgesi civarında dielektrik sabitinde (ϵ') önemli bir artış görülmesi beklenmektedir [109, 113].



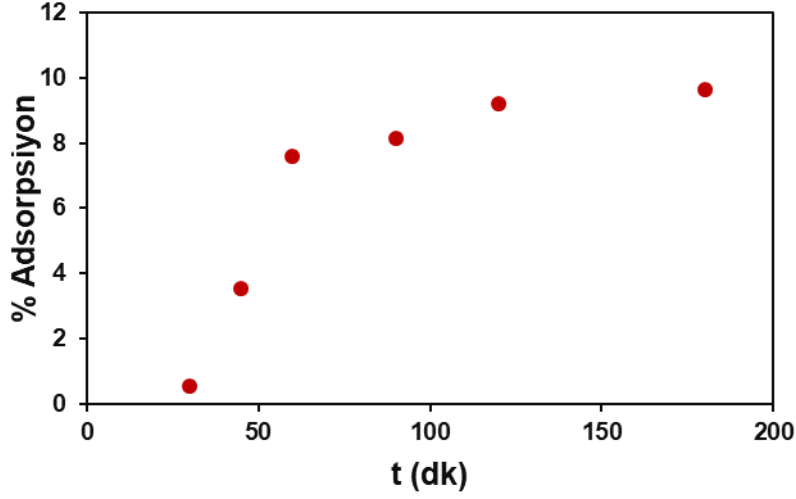
Şekil 4.17 SPEECH–IL 4 kompozit membranın **(a)** Dielektrik sabiti (ϵ') ve **(b)** Dielektrik kaybının (ϵ'') sıcaklıkla değişimi

Dielektrik sabitindeki artış, SPEEK ve CH arasında yük taşıyıcıları için sıçrama merkezleri olarak davranan ara fazlar üreten polimer matrisinin farklı kristal karakterinin varlığına da atfedilebilir. Frekans artarken, dielektrik sabiti keskin bir şekilde azalmış ve çok daha yüksek frekanslarda, neredeyse sabit hale gelmiştir. Bu sonuç, yönelimsel polarizasyonun başarısız olmasına bağlanabilir.

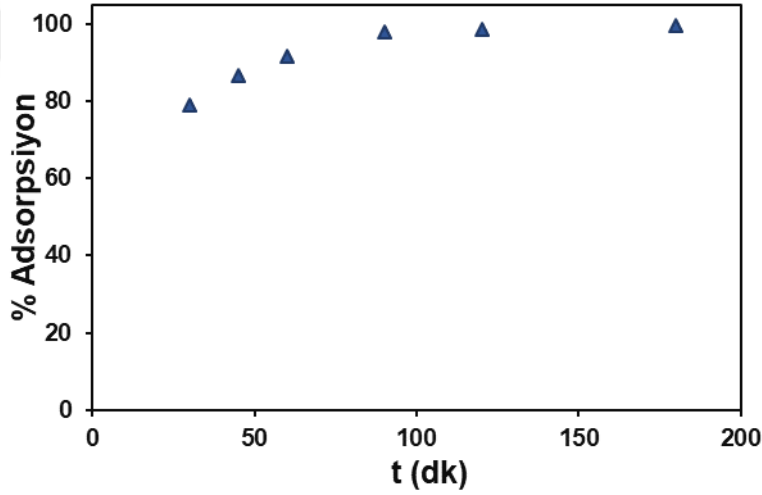
Şekil 4.17 (b) çeşitli sıcaklıklarda frekansın bir fonksiyonu olarak SPEEKCH-IL 4 membranın dielektrik kaybını (ϵ'') göstermektedir. Örnekler, düşük frekansta en yüksek dielektrik kaybını sergiler ve daha düşük sıcaklıklarda dielektrik kaybı (ϵ'') doğrusal olarak azalır. Membranların kapasitif yanıtının sıcaklığa bağımlılığı, polar grupların ($-\text{SO}_3\text{H}$ ve $-\text{NH}_2$) yeniden düzenlenmesinin doğasına bağlı olarak baskındır [114-116]. İlk gevşeme zirvesi, muhtemelen elektrolit-elektrot ara yüzünde üretilen serbest yük taşıyıcılarından kaynaklanmaktadır. Yük taşıyıcıları termal olarak etkinleştirilmiş bir davranış gösterdiğinden, dielektrik kayıp eğrileri daha yüksek frekansa doğru kayar. Dielektrik kaybı, sıcaklıklarla doğrusal bir düşüş gösterir ve düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Bunun nedeni, daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi sıcaklıktaki artışa paralel olarak hapsolmuş suyun buharlaşması ve iyonların rastgele etkileşimlerinin sınırlanması olabilir. Tahmin edildiği gibi, kutup gruplarının ($-\text{SO}_3\text{H}$ ve $-\text{NH}_2$) yeniden düzenlenmesi bir kez gerçekleştirildiğinde, dielektrik kayıp değerlerine ait eğriler yüksek frekanslarda hemen hemen sabit bir değere ulaşır.

4.3. Adsorpsiyon Sonuçlarının İrdelenmesi

Tez kapsamında PEMYH sistemleri için polimer elektrolit membran olarak değerlendirilen üçlü kompozitin (SPEEKCH-IL) farklı bir uygulama alanı olan adsorpsiyon prosesinde sulu çözeltilerden müreksit boyar maddesi gideriminde performansı değerlendirilmiştir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen süreye bağlı kesikli adsorpsiyon denemeleri sonucunda 180 dk sonunda adsorpsiyon kapasitesi müreksit için 4,67 mg/g bulunurken, farklı bir organik boya olan metilen mavisi için 42,43 mg/g olarak elde edilmiştir. Yüzde adsorpsiyon değerleri müreksit için %9,62 (Şekil 4.18), metilen mavisi için %99,73'e (Şekil 4.19) karşılık gelmektedir.



Şekil 4.18 Müreksitin zamana bağlı giderimi



Şekil 4.19 Metilen mavisinin zamana bağlı giderimi

Kanmaz ve diğ., sulu çözeltilerden müreksit ve rodamin-B boyar maddelerinin gideriminde adsorban olarak SPEEK'i kullanmışlar ve müreksit için adsorpsiyon kapasitesini 434,78 mg/g olarak bulmuşlardır [117]. Hızal ve arkadaşları, metilen mavi ve basic violet-16 katyonik boyar maddelerinin sulardan giderimini SPEEK ile denemişler ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerini metilen mavi için 98,04 mg/g, basic violet-16 için 181,8 mg/g olarak elde etmişlerdir [118]. El-Kousy ve arkadaşları, metilen mavi gideriminde adsorban olarak kitosan/montmorillonit kompozitini kullanmışlardır. Kitosan matrisine 0, 0,05, 0,07 ve 0,10 oranlarda montmorillonit katkılındığında adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 248,9 mg/g, 276,03 mg/g, 204,39 mg/g ve 180 mg/g olarak elde edilmiştir [119].

Deneme sonuçlarının ışığında, sentezlenen SPEEKCH-IL kompoziti anyonik bir boyar madde olan müreksit için etkili ve verimli bir adsorban özelliği göstermezken,

katyonik boyar madde olan metilen mavi adsorpsiyonunda yüksek giderim göstermiştir. Bu sebeple, SPEEKCH-IL kompozitinin, yüzey yüküne bağlı olarak, birçok pozitif yüzey yüküne sahip maddenin adsorpsiyonunda adsorban olarak etkin olabileceği düşünülmektedir.





5. GENEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, sülfone polieter eter keton (SPEEK) ve 1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (IL) esaslı katı polimer elektrolit membranlar sentezlenmiştir. Ayrıca SPEEK-IL kompozit yapılara bir biopolimer olan kitosanın farklı ağırlık oranlarında ilavesi ile SPEEKCH-IL kompozit polimer elektrolit membranlar hazırlanmıştır. %30 SD ile hazırlanan SPEEK polimer matrisleri kullanılmıştır. Yapısal analizler hem sülfone polimer matrisinin hem de IL ve CH katkılı kompozit membranların her iki membran serisinde de başarıyla hazırlandığını doğrulamıştır. Morfolojik analizler, IL içeren polimer elektrolitlerin saf SPEEK-30 polimer matrisinden daha esnek ve hareketli olduğunu göstermiştir. Bu sayede yüzeydeki polimer zincirleri arasında IL moleküllerinin dağılması nedeniyle, polimer zincirleri arasındaki mesafe artmış ve iyonik sıvı bazlı iletim yolları oluşmuştur. Termal analizler yardımıyla, tüm katı polimer elektrolitlerinin yüksek sıcaklıklarda termal kararlılıklarını koruduğu tespit edilmiştir. SPEEK-30 polimer matrisinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 180.2°C olarak belirlenmiş, IL ilavesi ile SPEEK-30x1IL kompoziti için T_g değeri 138.1°C 'ye düşmüştür. Bu azalma, SPEEK-30 polimer matrisinin kristalliliğinin IL ilavesi ile bozulmasına ve amorf karakterin artmasına atfedilmiştir. SPEEK-30x2IL kompozit elektrolit, saf SPEEK-30 elektrolitine kıyasla 20 kat daha yüksek proton iletkenlik değerleri göstermiştir. Saf SPEEK-30 membran ile karşılaştırıldığında, kompozit membranlar artan IL miktarı ile daha yüksek ϵ' değerlerine sahiptir. Bu durumda, artan miktarda IL, polimeri plastikleştirerek, elektrik dipollerinin oryantasyonunu kolaylaştırmış ve sonuç olarak dielektrik sabiti artmıştır. Diğer membran serisinde ise kompozit membran yapısına kitosan ilavesi ile hazırlanan polimer elektrolit membranlar içerisinde SPEEKCH-IL 4 elektroliti en yüksek iletkenlik değerini sergilemiştir ($9.87 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Ek olarak, geçirgenliğin sanal kısmındaki değişiklik, özellikle yüksek frekans aralığında çeşitli sıcaklıklar için nispeten düşük değerler göstermiştir. Sonuç olarak, bu tez çalışması SPEEK-IL ve SPEEKCH-IL kompozit membranlarının proton iletkenlik değerlerinin SPEEK polimer matrisine kıyasla yüksek ölçüde geliştirildiğini ve bu kompozit membranların, PEMYH sistemlerinde alternatif, yüksek iletkenliğe sahip ve termomekanik olarak kararlı katı polimer elektrolitler olarak kullanılabileceğini göstermektedir. SPEEKCH-IL üçlü kompozitlerinin tez önerisinde belirtildiği gibi sulu çözeltilerden müreksit organik boyar maddesinin gideriminde etkili bir adsorban

olmadığı, bunun yanı sıra farklı bir organik boyar madde olan metilen mavisi için yüksek giderim verimliliği gösterdiği tespit edilmiştir.

Bu tez çalışması Yalova Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 2020 / YL / 0009.



KAYNAKLAR

- [1] Akay, R.G., “Development and characterization of composite proton exchange membranes for fuel cell applications”. Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2008.
- [2] F. Barbir, What Is a Fuel Cell, PEM Fuel Cells: Theory and Practice 1st ed., Richard C. Dorf, California, 2001, pp. 1-4.
- [3] S.J. Lee, S. Mukarjee, E.A. Ticianelli, Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta* Volume 44, Issue 19, (1999) 3283-3293.
- [4] A. Bıyıkoglu, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 16 (2003) 523-542.
- [5] S. Srinivasan, Fuel Cells: Reaching the Era of Clean and Efficient Power Generation in the Twenty-First Century, *Annu. Rev. Energy Environ.*, 24 (1999) 281-328.
- [6] M. V. Williams, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, “Operation of Nafion®-based PEM fuel cells with no external humidification: influence of operating conditions and gas diffusion layers,” *J. Power Sources*, vol. 135, no. 1–2, (2004) 122–134.
- [7] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 61–76.
- [8] M. Amirinejad, S. Rowshanzamir, and M. H. Eikani, “Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 161, no. 2, (2006) 872–875.
- [9] K. Sopian and W. R. Wan Daud, “Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells,” *Renew. Energy*, vol. 31, no. 5, (2006), 719–727.
- [10] Haolin Tang, Shen Peikang, San Ping Jiang, Fang Wang, Mu Pan, A degradation study of Nafion proton Exchange membrane of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 85–92.
- [11] K. Prater, “the renaissance of the solid polymer fuel cell keith prater,” *J. Power Sources* vol. 29, (1990) 239–250.
- [12] T. Branch and N. A. Space, “The fuel cell in space: yesterday,” vol. 29, pp. 193–200, 1990.

- [13] M. Tohidi, S. H. Mansouri, and H. Amiri, "Effect of primary parameters on the performance of PEM fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, (2010) 9338–9348.
- [14] G. McLean, "An assessment of alkaline fuel cell technology," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 5, (2002) 507–526.
- [15] N. Sammes, R. Bove, and K. Stahl, "Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 5, (2004) 372– 378.
- [16] A. L. Dicks, "Molten carbonate fuel cells," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 5, (2004) 379–383.
- [17] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, and J. M. Léger, "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)," *J. Power Sources*, vol. 105, no. 2, (2002) 283–296.
- [18] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson, "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 155, no. 2, (2006) 95–110.
- [19] A. B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, no. 5, (2002) 433–455.
- [20] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, (2015) 141–337.
- [21] John Wiley & Sons., Pu, Hongting, "Polymers for PEM Fuel Cells". Hoboken, New Jersey, 2014.
- [22] Raistrick, I.D., *Modified Gas Diffusion Electrode for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Electrochemical Eng. EFCE. Publication Series. Pergamon Press 51, (1986) 172-191.
- [23] Kerry-Ann Adamson: "Stationary Fuel Cells- An Overview" Elsevier, 2007.
- [24] Risper- Construction - Electrical - Future - Fuel Cells,
http://www.enterpriserobotics.com/ER_Details.asp?ID=735, 2020.
- [25] Vladimir S. Bagotsky: "Fuel Cells- Problems and Solutions" Second Edition, Wiley, 2012.

- [26]James Larminie and Andrew Dicks: “Fuel Cell Systems Explained”. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2000.
- [27]Sossina M. Haile, Dane A. Boysen, Calum R. I. Chisholm & Ryan B. Merle: “Solid acids as fuel cell electrolytes”. Nature 410, (2001) 910–913.
- [28]Steele, B.C.H. and A. Heinzl: “Materials for fuel-cell technologies,” Nature 414, (2001) 345– 352.
- [29]James Larminie and Andrew Dicks: “Fuel Cell Systems Explained” John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2000.
- [30]Jung-Ho Wee: “Applications of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems”, Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol (1), (2007) 1720-1738.
- [31]Leonard W. Fine, Herbert Beall, and John Stuehr: “Chemistry for Scientists and Engineers”. Preliminary Edition, Saunders Golden Sunburst Series, 2000.
- [32]Britannica Kids for UK, Fuel Cell,
<https://kids.britannica.com/students/assembly/view/106689> , 2020.
- [33]Hui Li, Shanna Knights, Zheng Shi, John W. Van Zee, JiuJun Zhang: “Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Contamination and Mitigation Strategies”. 2010.
- [34]M. W. Verbrugge, R. F. Hill: “Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes”. J. Electrochem. Soc., Vol.140 (5), (1993) 1218-1225.
- [35]Nafion[®] ticari membranı,
https://www.researchgate.net/profile/Dr_T_Maiyalagan/publication/232041484/figure/fig3/AS:300562982686731@1448671207688/Chemical-structure-of-Nafion.png, 2020.
- [36]Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. W. and M. A. Vorotyntsev: “Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects”. Electrochimica Acta, Vol. 45 (15), (2000) 2403-2421.
- [37]M. Yılmazoğlu, Yüksek Sıcaklık Yakıt Hücreleri İçin Polimer Elektrolit Kompozit Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi,

İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, 2010.

- [38] Peighambaroust, S.J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, (2010) 9349–9384.
- [39] Kausar, A. Progression from Polyimide to Polyimide Composite in Proton-Exchange Membrane Fuel Cell: A Review. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 56, (2017) 1375–1390.
- [40] Knauth, P.; Di Vona, M.L. Sulfonated aromatic ionomers: Analysis of proton conductivity and proton mobility. *Solid State Ion.*, 225, (2012) 255–259.
- [41] Park, J.-S.; Shin, M.-S.; Kim, C.-S. Proton exchange membranes for fuel cell operation at low relative humidity and intermediate temperature: An updated review. *Curr. Opin. Electrochem.*, 5 (2017) 43–55.
- [42] Ogungbemi, E.; Ijaodola, O.; Khatib, F.N.; Wilberforce, T.; El Hassan, Z.; Thompson, J.; Ramadan, M.; Olabi, A.G. Fuel cell membranes—Pros and cons. *Energy*, 172 (2019) 155–172.
- [43] Yan, X.; He, G.; Wu, X.; Benziger, J. Ion and water transport in functionalized PEEK membranes. *J. Membr. Sci.*, 429 (2013) 13–22.
- [44] Wang, S., McGrath, J. E. Synthesis of Poly(arylene ether)s. *Synthetic Methods in Step - Growth Polymers*. s.5, 2003.
- [45] Michael A. Hickner, Hossein Ghassemi, Yu Seung Kim, Brian R. Einsla, and James E. McGrath Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs), *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4587-4612.
- [46] L. Li, J. Zhang, Y. Wang, Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell, *J. Membr. Sci.*, 226 (1-2) (2003) 159-167.
- [47] H. Asghar, A. Ilyas, Z. Tahir, X. Li, A. L. Khan, Fluorinated and sulfonated poly(ether ether ketone) and Matrimid blend membranes for CO₂ separation, *Sep. Purif. Technol.*, 203 (12) (2018) 233-241.
- [48] L. Kong, L. Zheng, R. Niu, H. Wang, H. Shi, A sulfonated poly(ether ether ketone)/amine-functionalized graphene oxide hybrid membrane for vanadium redox flow batteries, *RSC Adv.*, 6 (2016) 100262-100270.

- [49] Y. Tang, Z. Xue, X. Xie, X. Zhou, Ionic polymer–metal composite actuator based on sulfonated poly(ether ether ketone) with different degrees of sulfonation, *Sens. Actuator A Phys.*, 238 (2016) 167-176.
- [50] N. Kanmaz, M. Acar, M. Yılmazoğlu, J. Hızal, Rhodamine B and murexide retention onto sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK), *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 605 (2020) 125341.
- [51] R. Y. M. Huang, P. Shao, X. Feng, W. A. Anderson, Separation of ethylene glycol–water mixtures using sulfonated poly(ether ether ketone) pervaporation membranes: membrane relaxation and separation performance analysis, *ACS Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (12) (2002) 2957–2965.
- [52] E. Şengül, H. Erdener, R. G. Akay, H. Yücel, N. Baç, İ. Eroğlu, Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance, *Int. J. Hydrog. Energy*, 34 (10) (2009) 4645-4652.
- [53] J. Jaafar, A. F. Ismail, A. Mustafa, Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application, *Mater. Sci. Eng. A*, 460-461 (2007) 475–484.
- [54] A. Sahin, The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, 271 (2018) 127-136.
- [55] J. Łuczak, J. Hupka, J. Thöming, C. Jungnickel, Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 329 (3) (2008) 125–133.
- [56] M. G. Freire, P. J. Carvalho, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, A. J. Queimada, J. A. P. Coutinho, Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: anion, cation, temperature and water effect, *J. Colloid Interface Sci.*, 314 (2) (2007) 621–630.
- [57] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *RSC Green Chem.*, 3 (2001) 156-164.

- [58] S. Kim, S. J. Park, Preparation and electrochemical properties of composite polymer electrolytes containing 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate salts, *Electrochim. Acta*, 54 (14) (2009) 3775-3780.
- [59] S. Song, M. Kotobuki, F. Zheng, C. Xu, S. V. Savilov, N. Hu, L. Lu, Y. Wang, W. D. Z. Li, A hybrid polymer/oxide/ionic-liquid solid electrolyte for Na-metal batteries, *J. Mater. Chem. A*, 5 (14) (2017) 6424-6431.
- [60] P. K. Singh, K. C. Sabin, X. Chen, Ionic liquid–solid polymer electrolyte blends for supercapacitor applications, *Polym. Bull.*, 73 (2016) 255–263.
- [61] A. R. Polu, H. W. Rhee, Ionic liquid doped PEO-based solid polymer electrolytes for lithium-ion polymer batteries, *Int. J. Hydrog. Energy*, 42 (10) (2017) 7212-7219.
- [62] T. W. Smith, M. Zhao, F. Yang, D. Smith, P. Cebe, Imidazole polymers derived from ionic liquid 4-vinylimidazolium monomers: their synthesis and thermal and dielectric properties, *Macromolecules*, 46 (3) (2013) 1133-1143.
- [63] L. G. Trindade, K. M. N. Borba, L. Zanchet, D. W. Lima, A. B. Trench, F. Rey, U. Diaz, E. Longo, K. B. Gusmão, E. M. A. Martini, SPEEK-based proton exchange membranes modified with MOF-encapsulated ionic liquid, *Mater. Chem. Phys.*, 236 (2019) 121792.
- [64] E. Rynkowska, K. Fatyeyeva, W. Kujawski, Application of polymer-based membranes containing ionic liquids in membrane separation processes: a critical review, *Rev. Chem. Eng.*, 34 (3) (2018) 341-363.
- [65] M. Ranjani, A. G. Al-Sehemi, M. Pannipara, M. A. Aziz, S. M. Phang, F. L. Ng, G. G. Kumar, SnO₂ nanocubes/bentonite modified SPEEK nanocomposite composite membrane for high performance and durable direct methanol fuel cells, *Solid State Ion.*, (353) (2020) 115318.
- [66] G. G. Kumar, A. Manthiram, Sulfonated polyether ether ketone/strontium zirconite@TiO₂ nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 5 (38) (2017) 20497-20504.
- [67] G. G. Kumar, Irradiated PVdF-HFP-montmorillonite composite membranes for the application of direct ethanol fuel cells, *J. Mater. Chem.*, 21 (43) (2011) 17382-17391.

- [68]J. A. F. L. Batalha, K. Dahmouche, R. B. Sampaio, A. S. Gomes, Structure and properties of new SPEEK/zirconia/protic ionic liquid membranes for fuel cell application, *Macromol. Mater. Eng.*, 302 (3) (2017) 1600301.
- [69]Q. Che, L. Zhou, J. Wang, Fabrication and characterization of phosphoric acid doped imidazolium ionic liquid polymer composite membranes, *J. Mol. Liq.*, 206 (2015) 10-18.
- [70]J. F. Blanco, Q. T. Nguyen, P. Schaetzel, Novel hydrophilic membrane materials: sulfonated polyethersulfone Cardo, *J. Membr. Sci.*, 186 (2) (2001) 267-279.
- [71]R. S. Malik, P. Verma, Veena Choudhary, A study of new anhydrous, conducting membranes based on composites of aprotic ionic liquid and cross-linked SPEEK for fuel cell application, *Electrochim. Acta*, 152 (2015) 352-359.
- [72]S. A. Katsyuba, E. E. Zvereva, N. Y. X. Yuan, Y. Kou, P. J. Dyson, Rationalization of solvation and stabilization of palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids by DFT and vibrational spectroscopy, *ChemPhysChem*, 13 (7) (2012) 1781-1790.
- [73]H. Zhang, W. Wu, J. Wang, T. Zhang, B. Shi, J. Liu, S. Cao, Enhanced anhydrous proton conductivity of polymer electrolyte membrane enabled by facile ionic liquid-based hopping pathways, *J. Membr. Sci.*, 476 (2015) 136-147.
- [74]X. Wang, M. Jin, Y. Li, L. Zhao, The influence of various ionic liquids on the properties of SPEEK membrane doped with mesoporous silica, *Electrochim. Acta*, 257 (2017) 290-300.
- [75]S. Banerjee, K. K. Kar, Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone, *Polymer*, 109 (2017) 176-186.
- [76]P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 229 (1-2) (2004) 95-106.

- [77] S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. Kaliaguine, Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, 173 (1) (2000) 17-34.
- [78] X. Jin, M. T. Bishop, T. S. Ellis, Frank E. Karasz, A sulphonated poly(aryl ether ketone), *Br. Polym. J.*, 17 (1) (1985) 4-10.
- [79] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 25 (10) (2000) 1463-1502.
- [80] M. Vinothkannan, A. R. Kim, K. S. Nahm, D. J. Yoo, Ternary hybrid (SPEEK/SPVdF-HFP/GO) based membrane electrolyte for the applications of fuel cells: profile of improved mechanical strength, thermal stability and proton conductivity, *RSC Adv.*, 6 (2016) 108851-108863.
- [81] C. Gong, X. Zheng, H. Liu, G. Wang, F. Cheng, G. Zheng, S. Wen, W. C. Law, C. P. Tsui, C. Y. Tang, A new strategy for designing high-performance sulfonated poly(ether ether ketone) polymer electrolyte membranes using inorganic proton conductor-functionalized carbon nanotubes, *J. Power Sources.*, 325 (2016) 453-464.
- [82] A. N. Mondal, B. P. Tripathi, V. K. Shahi, Highly stable aprotic ionic-liquid doped anhydrous proton-conducting polymer electrolyte membrane for high-temperature applications *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 4117-4124.
- [83] G. M. Shashidhara, K. N. Kumar, Proton conductivity of SPEEK membranes, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 49 (8) (2010) 796-80.
- [84] S. Yi, F. Zhang, W. Li, C. Huang, H. Zhang, M. Pan, Anhydrous elevated-temperature polymer electrolyte membranes based on ionic liquids, *J. Membr. Sci.*, 366 (1-2) (2011) 349-355.
- [85] M. K. Mistry, S. Subianto, N. R. Choudhury, N. K. Dut, Interfacial interactions in aprotic ionic liquid based protonic membrane and its correlation with high temperature conductivity and thermal properties, *Langmuir*, 25 (2009) 9240-9251.

- [86] D. Gupta, V. Choudhary, Studies on novel heat treated sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK]/diol membranes for fuel cell applications Int. J. Hydrog. Energy., 36 (2011) 8525–8535.
- [87] M. D. Bennett, D. J. Leo, G. L. Wilkes, F. L. Beyer, T. W. Pechar, A model of charge transport and electromechanical transduction in ionic liquid-swollen Nafion membranes, Polymer, 47 (2006) 6782–6796.
- [88] B. Tareev, Physics of Dielectric Materials; Mir Publishers: Moscow, 1975.
- [89] V. M. Mohan, W. Qiu, J. Shen, W. Chen, J. Polym. Res., Electrical properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) based on LiFePO_4 complex polymer electrolyte films, 17 (2010) 143-150.
- [90] M. D. Migahed, F. M. Reicha, M. Ishra, M. El-Nimer, J. Mater. Sci. Mater. Electron., Dielectric and relaxation behaviour studies in acrylonitrile-methylacrylate copolymer, 2 (1991) 146-148.
- [91] E. Ozkazanc, H. Y. Guney, S. Guner, U. Abaci, Morphological and dielectric properties of barium chloride-filled poly (vinylidene fluoride) films, Polym. Compos., 31 (10) (2010) 1782-1789.
- [92] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Dover, New York, 1991.
- [93] H. Erdemi, A. Baykal, E. Karaoglu, M. S. Toprak, Synthesis and conductivity studies of piperidine-4-carboxylic acid functionalized Fe_3O_4 nanoparticles, Mater. Res. Bull., 47 (9) (2012) 2193–2199.
- [94] A. Baykal, H. Erdemi, Md. Amir, Temperature and frequency dependence on electrical properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ caffeic acid nanocomposite, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., 26 (2016) 190–196.
- [95] Rajender Singh Malik, Pawan Verma, Veena Choudhary, Electrochimica Acta, 152 (2015) 352–359.
- [96] G. M. Shashidhara, K. Naveen Kumar, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 49:8 (2010) 796-806.

- [97] S. Yi, F. Zhang, W. Li, C. Huang, H. Zhang, M. Pan, J. Membr.Sci. 366 (2011) 349–355.
- [98] M.K. Mistry, S. Subianto, N.R. Choudhury, N.K. Dut, Langmuir 25 (2009) 9240-9251.
- [99] Rita Leones, Rodrigo C. Sabadini, José M.S.S. Esperança, Agnieszka Pawlicka, M. Manuela Silva, Playing with ionic liquids to uncover novel polymer electrolytes, Solid State Ionics 300 (2017) 46–52.
- [100] Vijayalekshmi V., Dipak Khastgir, Fabrication and comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of chitosan-silica supported silicotungstic acid nanocomposite membranes for fuel cell applications, Energy 142 (2018) 313-330.
- [101] R. Leones, P. M. Reis, R. C. Sabadini, J. M. S. S. Esperança, A. Pawlicka, M. M. Silva, Chitosan polymer electrolytes doped with a dysprosium ionic liquid, Journal of Polymer Research (2020) 27-45.
- [102] Pramod K. Singha, B. Bhattacharya, R.K. Nagarale, Kang-Wook Kim, Hee-Woo Rhee, Synthesis, characterization and application of biopolymer-ionic liquid composite membranes, Synthetic Metals 160 (2010) 139–142.
- [103] B. Smitha, D. Anjali Devi, S. Sridhar, Proton-conducting composite membranes of chitosan and sulfonated polysulfone for fuel cell application, International Journal Of Hydrogen Energy 33 (2008) 4138-4146.
- [104] I.J. Shamsudin, A. Ahmada, N.H. Hassan, H. Kaddami, Bifunctional ionic liquid in conductive biopolymer based on chitosan for electrochemical devices application, Solid State Ionics 278 (2015) 11–19.
- [105] Rajender Singh Malik, Pawan Verma, Veena Choudhary, A study of new anhydrous, conducting membranes based on composites of aprotic ionic liquid

- and cross-linked SPEEK for fuel cell application, *Electrochimica Acta* 152 (2015) 352–359.
- [106] J.H. Chun, S.G. Kim, J.Y. Lee, D.H. Hyeon, B.-H. Chun, S.H. Kim, K.T. Park, Crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone)/silica hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Renew. Energy* 51 (2013) 22–28.
- [107] D. Gupta, V. Choudhary, Studies on novel heat treated sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK]/diol membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrog. Energy*. 36 (2011) 8525–8535.
- [108] Mohan, V. M.; Qiu, W.; Shen, J.; Chen, W. *J Polym Res* 17, 143 (2010).
- [109] Tareev, B. *Physics of Dielectric Materials*; Mir Publishers: Moscow, 1975.
- [110] Z. Tang, L. Qi and G. Gao, Polymer electrolytes based on copolymer of poly(ethylene glycol) di methacrylate and imidazolium ionic liquid, *Solid State Ion* 180, 226 (2009).
- [111] A. L. Saroj, R. K. Singh, Thermal, dielectric and conductivity studies on PVA/Ionic liquid EMIM][EtSO₄] based polymer electrolytes, *J. Phys. Chem. Solids* 73, 162 (2012).
- [112] Sunil G. Rathod, R. F. Bhajantri, V. Ravindrachary, P. K. Pujari† and T. Sheela, Ionic conductivity and dielectric studies of LiClO₄ doped poly(vinylalcohol)(PVA)/chitosan(CS) composites, *Journal Of Advanced Dielectrics*, Vol. 4, No. 4 (2014) 1450033.
- [113] Hamit Erdemi, Ayşe Demir, Abdulhadi Baykal, Electrical Properties of Triethylene Glycol Stabilized Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ Nanoparticles, *J Inorg Organomet Polym*, 23 (2013) 690–702.

- [114] N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover, New York, 1991.
- [115] A. Bozkurt, Dielectric and conductivity relaxations in quaternary ammonium polymer *J. Phys. Chem. Solids*, 63 (2002) 685.
- [116] H. Erdemi, A. Baykal, E. Karaoglu, M.S. Toprak, Synthesis and conductivity studies of piperidine-4-carboxylic acid functionalized Fe_3O_4 nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 2193–2199.
- [117] N. Kanmaz, M. Acar, M. Yılmazoğlu, J. Hızal, Rhodamine B and murexide retention onto sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125341, (2020) 605.
- [118] J. Hızal, N. Kanmaz, M. Yılmazoğlu, Adsorption efficiency of sulfonated poly (ether ether ketone)(sPEEK) as a novel low-cost polymeric adsorbent for cationic organic dyes removal from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, 114761, (2020) 322.
- [119] Salah M. El-Kousy, Hadeel G. El-Shorbagy, M.A. Abd El-Ghaffar, Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 123236, (2020) 245.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Fatih BAYIROĞLU

Lisans: Yalova Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği

Anadolu Üniversitesi, İşletme

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

LC Waikiki Mağzacılık Hiz. Tic. A.Ş., Ürün Uygunluk Uzmanı, 03.2019-

Detay Sanayi Bıçakları, Üretim ve Planlama Müh, 10.2017-03.2018

Özünlü Damper Karoser ve Çelik Kontriksüyon San. Tic. Ltd. Şti, 08.2017-10.2017

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Uluslararası Yayın (SCI indekslerinde taranan dergiler):

- [1] M. Yılmazoğlu, F. Bayıroğlu, H. Erdemi, U.Abaci, H.Yuksel Guney, Dielectric properties of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) electrolytes with 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate salt: Ionic liquid-based conduction pathways, Colloids and Surfaces., Physicochemical and Engineering Aspects, 611, 20 Feb 2021, 125825.

Uluslararası Kongre ve Sempozyumlarda Sunulan Bildiri:

- [2] F.Bayıroğlu, M.Yılmazoğlu, Synthesis, characterization and investigation of dielectric properties of sulfonated PEEK/chitosan/ionic liquid composite membranes, 3rd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, 2020, p.451, Ankara,Turkey.