

**YAKIT PİLLERİNDE KULLANILMAK ÜZERE POLİVİNİL ALKOL
BAZLI KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ**

Ayşe TAŞKIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2008
ANKARA**

Ayşe TAŞKIN tarafından hazırlanan YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANMAK ÜZERE POLİVİNİL ALKOL BAZLI KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İrfan AR

.....

Tez Yöneticisi, Kimya Mühendisliği AD

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

Prof. Dr. Ercan ATAER

.....

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü

Prof. Dr. İrfan AR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü

Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü

Doç. Dr. Yakup İÇİNGÜR

.....

Makine Eğitimi Anabilim Dalı, G.Ü

Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü

Tarih : 09/10/2008

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

Prof.. Dr. Nermin ERTAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ayşe TAŞKIN

**YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANMAK ÜZERE POLİVİNİL ALKOL
BAZLI KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Ayşe TAŞKIN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ekim 2008

ÖZET

Membran, Proton Değiştirici Membran Yakıt Hücrelerinin (Proton Değiştiren Membran Yakıt Hücresi - PEMYH) performansını etkileyen en önemli bileşenidir. Bu nedenle, membranların düşük maliyete, yüksek proton iletkenliğine, mekanik dayanıklılığa, kimyasal ve ısıl kararlılığa sahip olması önemlidir.

PEMYH' de en yaygın olarak kullanılan membran, perfluro sülfonik asit (örneğin: Nafyon) membrandır. Nafyonun proton iletkenliği 0,1 S/cm'dir. Ancak, Nafyon yüksek sıcaklıkta proton iletkenliğini kaybetmektedir. Bu nedenle, yüksek sıcaklıkta yüksek proton iletkenliğine, fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip membran sentezi hedeflenmiştir. Sülfosüksinik Asit (SSA), Polietilen Glikol (PEG) ve Titanyum dioksit (TiO_2) gibi farklı katkıları kullanılarak Polivinil Alkol (PVA) bazlı membranlar sentezlenmiştir. Membran sentezinden sonra FT-IR, su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi (IEC) ve elektrokimyasal empedans ölçümleri gibi karakterizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu karakterizasyon deneylerine göre, % 10 TiO_2 içeren membranın proton iletkenlik değerlerinin daha uygulanabilir olduğu tespit edilmiştir. SSA-10 TiO_2 içeren PVA bazlı membranlar kendi aralarında değerlendirildiğinde, % 100 nemlilikte 20SSA-10 TiO_2 membranın proton

iletkenliğinin 0,0025 S/cm (25°C) ile en yüksek olduğu görölmüştür. Sıcaklık arttıkça proton iletkenliği azalmıştır ve 20SSA-10TiO₂ membranının 80°C’de proton iletkenliği 0,00032 S/cm’e düşmüştür. Bunlara ilave olarak bu membranın iyon değişim kapasitesi 9,64 meq/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen membranların karakterizasyon deneyleri sonuçları, bu membranların Proton Değiştiren membranlı yakıt hücrelerinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 912.1.094
Anahtar Kelimeler : PEM, PEMYH, membran sentezi,
Polivinil Alkol bazlı.
Sayfa Adedi : 99
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. İrfan AR

**SYNTHESIS OF POLYVINYL ALCOHOL BASED COMPOSITE
MEMBRANE FOR FUEL CELLS**

(M.Sc. Thesis)

Ayşe TAŞKIN

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

October 2008

ABSTRACT

Membrane is the most important and effective component on the performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC). Membrane must have some properties such as high proton conductivity, mechanical stability, ability to withstand the high temperatures, low cost and chemically inert in order to fuel cell operate efficiently.

The most widely used membranes are perfluoro sulphonic acid membranes such as Nafion. Proton conductivity of Nafion membranes is 0,1 S/cm. But, it loses its proton conductivity at high temperatures. Therefore, in this work, PVA based composite membranes were synthesized in order to provide that the membrane has high proton conductivity with more robust physical and chemical characteristics. Polyvinyl alcohol based composite membranes were synthesized by using different additives such as SSA/PEG/TiO₂. After membranes were synthesized, some characterization tests such as; FT-IR, TGA-DSC, capacity of water uptake, ion exchange capacity (IEC) and electrochemical impedance measurements (EIM) were performed. According to characterization results, SSA-10TiO₂ PVA based membranes show better properties. The highest proton conductivity values were obtained for the 20SSA-10TiO₂ membranes under the

experimental conditions of 25 °C at 100 % relative humidity. These values are 0,0025 S/cm. Proton conductivity values are decreased, when temperature is increased and 20SSA-10TiO₂ membranes proton conductivity is decreased in 0,00032 S/cm at 80°C. In addition to these, IEC of this membrane is found as 9,64 meq/g. The results of the characterization tests show that synthesized membranes can be used in polimer electrolit membrane fuel cells.

Science Code : 912.1.094
Key Words : PEM, PEMFC, membrane synthesis,
Polyvinyl Alcohol based membrane
Page Number : 99
Adviser : Prof.Dr. İrfan AR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. İrfan AR'a ve kıymetli tecrübelerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI'ya, yardımlarını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Alpay ŞAHİN'e, desteğini eksik etmeyen eşim Süleyman TAŞKIN'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT HÜCRELERİ VE MEMBRANLAR.....	3
2.1. Yakıt Hücresi.....	3
2.1.1. Yakıt hücresinin tarihçesi.....	4
2.1.2. Yakıt hücresi çalışma prensibi ve tipleri.....	5
2.1.3. Proton Değiştiren yakıt hücresi.....	8
2.1.4. Yakıt hücrelerinde ideal verim.....	10
2.1.5. Yakıt hücrelerinin polarizasyonu.....	11
2.2 Membranlar.....	12
2.2.1. Membranlarda aranan özellikler.....	16
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
4.1. Materyal ve Metot.....	31
4.1.1 Poli(vinil alkol)(PVA).....	31

	Sayfa
4.1.2 Sülfosüksinik(SSA).....	32
4.1.3 Polietilen glikol (PEG).....	33
4.1.4 Titanyumdioksit (TiO ₂).....	33
4.2 Sentez Çalışmaları.....	33
4.2.1. Polivinil alkolün çözülmesi.....	34
4.2.2. Sülfosüksinik asit eklenmesi.....	34
4.2.3. Polietilen glikol eklenmesi.....	35
4.2.4. Titanyum dioksit eklenmesi.....	35
4.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	35
4.3.1. Membranın FT-IR analizi.....	35
4.3.2. Membranın su tutma özelliği.....	36
4.3.3. Membranın şişme özelliği (IEC).....	37
4.3.4. Membranın iyon değişim kapasitesi	37
4.3.5. Membranın proton iletkenliği için empedans ölçümleri (EIM).....	39
4.3.6. Membranların kimyasal dayanıklılığı (Fenton Testi).....	41
4.3.7. TGA+DSC analizleri.....	41
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
5.1. FTIR Sonuçları.....	44
5.2. Su Tutma Kapasiteleri.....	47
5.3. Şişme Özelliği.....	55
5.4. İyon Değişim Kapasiteleri.....	56
5.5. Proton İletkenlikleri.....	64
5.6. Kimyasal Dayanıklılık Testi.....	72

	Sayfa
5.7. TGA+DSC Analizi.....	73
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR.....	78
EKLER.....	88
EK-1 SSA/5PEG/TiO ₂ katkılı membranları için empedans analizleri.....	89
EK-2 SSA/5PEG/TiO ₂ katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.....	91
EK-3 SSA/5PEG/TiO ₂ katkılı membranları için örnek aktivasyon hesaplaması....	95
8. ÖZGEÇMİŞ.....	99

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri.....	7
Çizelge 2.2. Perfluorokarbon İyon değiştirici polimerlerin özellikleri.....	13
Çizelge 2.3. Membran malzemelerin gruplandırılması.....	18
Çizelge 5.1. Sentezlenen membranlar.....	43-44
Çizelge 5.2. Membranların şişme özelliği (%)......	56
Çizelge 5.3. SSA/5PEG katkılı membranların proton iletkenliklerinin SSA miktarı ile değişimi (24 saat).....	64
Çizelge 5.4. SSA/5PEG katkılı membranların proton iletkenliklerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).....	65
Çizelge 5.5. SSA/5PEG/5TiO ₂ katkılı membranların proton iletkenliklerinin SSA miktarı ile değişimi.....	65
Çizelge 5.6. SSA/5PEG/10TiO ₂ katkılı membranların proton iletkenlikleri.....	66
Çizelge 5.7. % 10 TiO ₂ içeren membranların 25-80°C sıcaklıktaki proton iletkenlikleri.....	67
Çizelge 5.8. 20SSA-10TiO ₂ membranın farklı sıcaklıktaki proton iletkenlikleri.....	69
Çizelge 5.9. SSA/5PEG/15TiO ₂ katkılı membranların proton iletkenlikleri (2 saat).....	70
Çizelge 5.10. SSA/5PEG/TiO ₂ membranların proton iletkenliklerinin karşılaştırılması.....	71
Çizelge 5.11. SSA/TiO ₂ katkılı membranların sıcaklık dayanımı.....	73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yakıt dönüşüm diyagramı.....	3
Şekil 2.2. Yakıt hücresi düzeneği.....	6
Şekil 2.3. Yakıt düccesi tiplerine genel bakış.....	8
Şekil 2.4. PEMYH'nin çalışma düzeneği.....	9
Şekil 2.5. Tafel eğrisi.....	12
Şekil 2.6. Nafyon membranın kimyasal formülü.....	13
Şekil 2.7. PVA ve SSA ile oluşan çapraz bağlanma.....	15
Şekil 4.1. PVA'nın yapısı.....	32
Şekil 4.2. Deneysel yöntem.....	34
Şekil 4.3. Jasco FT/IR-480+ çalışma şeması	36
Şekil 4.4. Shott TA500 plus titrasyon cihazının çalışma seması.....	39
Şekil 4.5. Setaram TGA+DSC cihazının çalışma şeması.....	42
Şekil 5.1. (a) 30SSA-5PEG, (b) 25SSA-5PEG, (c) 35SSA-5PEG, (d) 20SSA-5PEG, (e) 15SSA-5PEG FT-IR spektrumları (2 saat).....	45
Şekil 5.2. (a) Saf PVA, (b) 30SSA-5TiO ₂ , (c) 20SSA-5TiO ₂ , (d) 25SSA-5TiO ₂ , (e) 15SSA-5TiO ₂ , (f) 35SSA-5TiO ₂ FTIR spektrumları.....	45
Şekil 5.3. (a) 35SSA-10TiO ₂ , (b) 30SSA-10TiO ₂ , (c) 15SSA-10TiO ₂ , (d) 20SSA-10TiO ₂ (e) 25SSA-10TiO ₂ FTIR spektrumları.....	46
Şekil 5.4. (a) Saf PVA, (b) 25SSA-15TiO ₂ , (c) 20SSA-15TiO ₂ , (d) 30SSA-15TiO ₂ , (e) 15SSA-15TiO ₂ , (f) 35SSA-15TiO ₂ FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 5.5. Membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.....	48
Şekil 5.6. SSA/5PEG katkılı membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (24 saat).....	49

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. SSA/5PEG katkıli membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).....	50
Şekil 5.8. SSA/5PEG/5TiO ₂ katkıli membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).....	51
Şekil 5.9. SSA/5PEG/10TiO ₂ katkıli membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).....	52
Şekil 5.10. SSA/5PEG/15TiO ₂ katkıli membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).....	53
Şekil 5.11. SSA/5PEG/10MCM41 katkıli membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).....	54
Şekil 5.12. SSA/5PEG/TiO ₂ katkı maddeleri eklenen membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.	55
Şekil 5.13. Membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.....	57
Şekil 5.14. SSA/5PEG katkıli membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (24 saat).....	58
Şekil 5.15. SSA/5PEG katkıli membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).....	59
Şekil 5.16. SSA/5PEG/5TiO ₂ katkıli membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.....	60
Şekil 5.17. SSA/5PEG/10TiO ₂ katkıli membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.....	60
Şekil 5.18. SSA/5PEG/15TiO ₂ katkıli membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).....	61
Şekil 5.19. SSA/5PEG/10MCM41 katkıli membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.....	62
Şekil 5.20. SSA/5PEG/TiO ₂ katkı maddeleriyle sentezlenen membranların iyon değişim kapasiteleri.	63
Şekil 5.21. SSA/5PEG/TiO ₂ katkı maddeleriyle sentezlenen membranların iyon değişim kapasitelerinin TiO ₂ miktarıyla değişimi.....	63

Şekil	Sayfa
Şekil 5.22. SSA/5PEG/5TiO ₂ katkılı membranların empedans ölçüm sonuçları.....	66
Şekil 5.23. SSA/5PEG/10TiO ₂ katkılı membranların empedans ölçüm sonuçları.....	67
Şekil 5.24. % 10 TiO ₂ içeren membranların 25°C sıcaklıktaki empedans ölçümü.....	68
Şekil 5.25. % 10 TiO ₂ içeren membranların 80°C sıcaklıktaki empedans ölçümü.....	69
Şekil 5.26. SSA/5PEG/15TiO ₂ katkılı membranların empedans ölçüm sonuçları.....	71
Şekil 5.27. Membranların H ₂ O ₂ 'de bekletilen ağırlık kayıpları 1: 5PVA-20SSA, 2: 5PVA-20SSA-10TiO ₂	72
Şekil 5.28. Membranların H ₂ O ₂ 'de bekletilen iyon değişim kapasiteleri 1: 5PVA-20SSA, 2: 5PVA-20SSA-10TiO ₂	73
Şekil 5.29. PVA/SSA/PEG katkılı membranların TGA+DSC analizi.....	74
Şekil 5.30. PVA/SSA/PEG/TiO ₂ katkılı membranların TGA+DSC analizi.....	74

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Jasco FT/IR-480+ cihazı.....	36
Resim 4.2. Shott TA500 plus titrasyon cihazı.....	38
Resim 4.3. Solartron 1260 1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi.....	40
Resim 4.4. TGA+DSC cihazı.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Elektrot Yüzey Alanı, cm^2
E_a	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
IEC	İyon Değişim Kapasitesi
K_{ıslak}	Nemli Membranın Kalınlığı, μm
K_{kuru}	Kuru Membranın Kalınlığı, μm
K_{membran}	Membranın Kalınlığı, μm
N_{HCl}, N_{NaOH}	Sırasıyla Hidroklorik Asidin ve Sodyum Hidroksitin Normalitesi, N
R	Direnç, Ohm
Ş	Şişme Kapasitesi
T	Sıcaklık, K
W	Su Tutma Kapasitesi
W_{ıslak}	Nemli Membranın Ağırlığı, g
W_{kuru}	Kuru Membranın Ağırlığı, g
V_{HCl}	Hidroklorik Asidin Hacmi, mL
V_{NaOH}	Sodyum Hidroksitin Hacmi, mL
σ	Proton İletkenliği, S/cm

Kısaltmalar**Açıklama**

CO	Karbonmonoksit
CO₂	Karbondioksit
CS	Çitosan
Cr S-P	Sülfolanmış Polimerlerin
DBSA	4-dodesillbenzen sulfonik asit
DMA_c	Dimetilasetamit
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Hücrelerinde
H₂	Hidrojen
HPA	Heteropoliasit
H₃PO₂	Hipofosforous Asit
GLA	Gluteraldehit
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Yakıt
NASA	Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (ABD)
NMP	N-metil-2-pirrolidon
PAA	Poli(akrilik asit)
P₂O₅-SiO₂	Fosfosilika
PEMYH	Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Hücresi
PEG	Poli(etilen glikol)
PEO	Poli(etilen oksit)
PPO	Poli (2-6 dimetil-1,4-fenilen oksit)
PS-b-PVBPA	Poli(stiren-b-vinil benzilfosfonik asit)
PSSA-MA	Poli(stiren sulfonik asit-co-maleik asit
PVA	Polivinil Alkol
PVP	Poli(vinil polirolidon)
PWA	Fosfotungstik
SA	Sodyum Alginate
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
SPAEBI	Poli (arilen eter benzimidazol)
SPEEK	Sülfolanmış Poli (eter eter ketone)

Kısaltmalar**Açıklama****SPAES**

Sulfolanmış Poli (arilen eter sulfon)

SPEKK

Sülfolanmış Polieter keton keton

SPI

Sülfolanmış Polimide

SPPESK

Sülfolanmış Poli(fatalazinon eter sülfon keton)

TEOS

Tetraetilortosilikat

TiO₂

Titanyum Dioksit

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve gelişen teknoloji nedeniyle, belirli bir hayat standardını yakalamak için gerekli olan enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Günümüzde bu ihtiyaç büyük oranda fosil yakıtlar kullanılarak karşılanmaktadır. Kullanılan fosil yakıtların tükenmekte oluşu, çeşitli çevre sorunlarına neden olması gibi sebeblere ilave olarak, fosil yakıtların sadece enerji için değil günlük hayatta kullandığımız birçok malzemenin hammaddesini oluşturması, yeni enerji kaynakları arayışlarını zorunlu kılmaktadır. Güneş, rüzgâr veya diğer yenilenebilir güç kaynakları ile elektrik üretilerek veya yakıt hücresi kullanılarak tüm bu olumsuz etkiler engellenebilmektedir.

Doğada en çok bulunan elementlerden biri olması, yanma ürünlerinin çevreyi kirletmemesi ve yüksek enerji yoğunluğa sahip olması nedeniyle hidrojen, üzerinde en çok durulan enerji taşıyıcıdır.

Yapılan araştırmalar, hidrojen enerjisinin temiz ve tekrar kullanılabilen iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir. Hidrojenin yanmasından sonra su buharı açığa çıkması nedeniyle çevreye hiçbir zararı bulunmamaktadır. Yüksek alev hızı ve tutuşma yeteneği, düşük ateşleme enerjisi gerektirmesi, geniş tutuşturma ve yanma sınırları, yüksek ısı değeri ve ısı verimi, kirletici egzoz gazı emisyonlarının azlığı, hidrojen enerjisini çekici kılmaktadır [1]. Bu kaynaktan yararlanmak için ise yakıt hücresi teknolojisinin gelişmesi gerekmektedir.

Yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli yaklaşımlardan biridir. Ayrıca yakıt hücreleri cep telefonlarının ihtiyacı olacak kadar az ya da bir kente yetecek kadar çok güç üretebilecek kapasitede tasarlanabilmektedir. Sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı yakıt hücreleri, yenilenebilir enerji kaynakları teknolojisi arasında, birinci sırada yer almaktadır.

Yakıt hücre teknolojisinin gelişerek yaygınlaşması, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltacak ve atmosferde SO_x ve NO_x emisyonu engelleyecektir. Ayrıca yakıt pillerinden enerji elde edilmesi diğer enerji elde edilme yöntemleri ile kıyaslandığında daha yüksek verimliliğe sahiptir. Tüm yakıt pilleri arasında Proton Değiştiren membran yakıt hücresi (PEMFC), uygun çalışma sıcaklıklarına (60-120°C) sahip olması ve havadan oksidant olarak faydalanabilmesi nedeniyle dikkatleri üzerine çekmektedir [2].

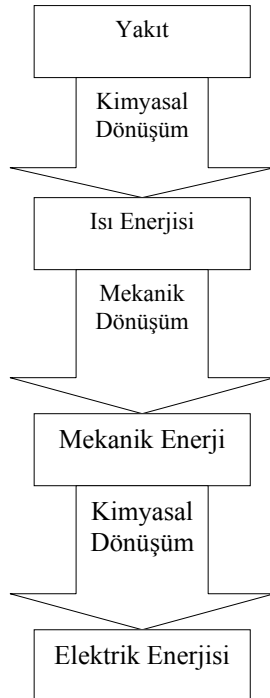
Yakıt hücrelerinin kalbi olan Proton Değiştiren membranın (PEM) en önemli özelliği, proton iletimi için gerekli ortamı sağlamak ve yakıt ile oksidant arasındaki teması engellemektir. Perflurosülfonik asit bazlı (Nafyon) membran, proton iletkenliğinin (0,1 S/cm) yüksek olması ile mekanik ve sıcaklığa karşı dayanıklılığından dolayı, yakıt hücresi uygulamalarında genel olarak kullanılmaktadır. Yakıt olarak hidrojen kullanıldığında, Nafyon membranlar, 90°C'nin altındaki sıcaklık ve yüksek nemlilikte mükemmel performans göstermektedirler. Ancak, anottaki oksijen indirgenme reaksiyonunun hızının artması, yakıt hücresinin verimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir ve bu sıcaklık artırılarak elde edilebilmektedir. Ayrıca, oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiğinin iyileştirilmesiyle Pt yerine daha ucuz katalizörler ve H_2 dışında alternatif yakıtlarda kullanılabilir. Dolayısıyla, bu reaksiyonun kinetiğinin iyileştirilmesi, yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı artırılarak sağlanabilir. Fakat Nafyon membranların proton iletkenlikleri yüksek sıcaklıklarda (120°C) içerdikleri suyun buharlaşması nedeniyle azalmaktadır [3].

Bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda mekanik, kimyasal, elektriksel özelliklerini yitirmeyen, çevre dostu, ucuz membran sentezi amaçlanmıştır.

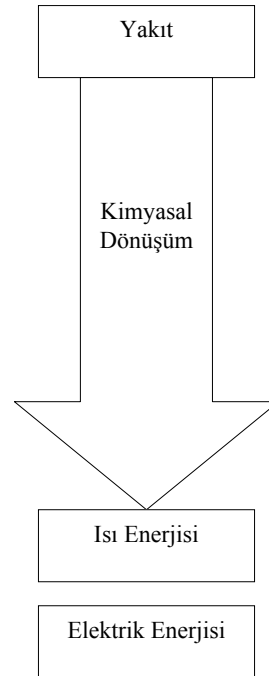
2. YAKIT HÜCRELERİ VE MEMBRANLAR

2.1. Yakıt Hücresi

Yakıt hücresi kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Diğer bir deyişle, buhar kazanı, pistonlu motor veya türbin olmaksızın, hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyondan enerji elde etmeye yarayan sistemdir. Ayrıca, yakıt hücresi hareketli bölümler içermediği için sessiz çalışmaktadır ve atık olarak su dışarıya vermesinden dolayı çevreyi kirletmemektedir. Bunlara ilave olarak, yakıt hücrelerinde enerjinin dönüşümü tek seferde olurken, diğer bilinen araçlarda enerji birden fazla dönüşüme uğramakta, bu da enerji kayıplarının artmasına ve dolayısıyla verimin düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, yakıt hücrelerinde, kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştüğü için verim oldukça yüksektir.



(a) Motor Güç Üretimi



(b) Yakıt Hücresi Güç Üretimi

Şekil 2.1. Yakıt dönüşüm diyagramı.

2.1.1. Yakıt Hücresinin Tarihçesi

Yakıt hücreleri ilk defa 1839'da Galli bir bilim adamı olan William Grove tarafından üretilmiştir. Geliştirilmesi ise 1950'lerin sonlarında ABD uzay programında olmuştur. Atık olarak atmosfere sadece saf su bırakmasına, patlamasız kimyasal enerjiden elektrik enerjisi sağlamasına, hiç bir hareketli parçası bulunmamasına, solar enerjiden ucuz ve nükleer enerjiden daha az riskli olmasına rağmen, o yıllarda yakıt hücreleri pek önemsenmemiştir [4].

1960'lı yıllarda NASA, yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve atık olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmüştür. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreşim, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamıştır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır. 1970'li yıllarda General Motor "Elektrovan" adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970'li yıllarda, ABD'nde devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur.

Bugüne kadar, yakıt hücrelerini çeşitli yönleriyle inceleyen 200'den fazla araştırma projesi NASA tarafından desteklenmiştir. Bugün, Apollo ve Space Shuttle görevlerinde güvenli olarak elektrik ve su sağlamış olmaları nedeniyle, yakıt hücreleri uzaydaki rollerini ispatlamış bulunmaktadır.

Bu başarılar, 1960'larda, yakıt hücrelerinin dünyanın enerji problemlerinin tümüne çözüm olabileceği tahminlerine yol açmış ve 1970'li yıllarda çalışmalara başlanmış, 2000'li yıllarda ülkelerin enerji politikalarında önemli ölçüde yer tutmaya başlamıştır.

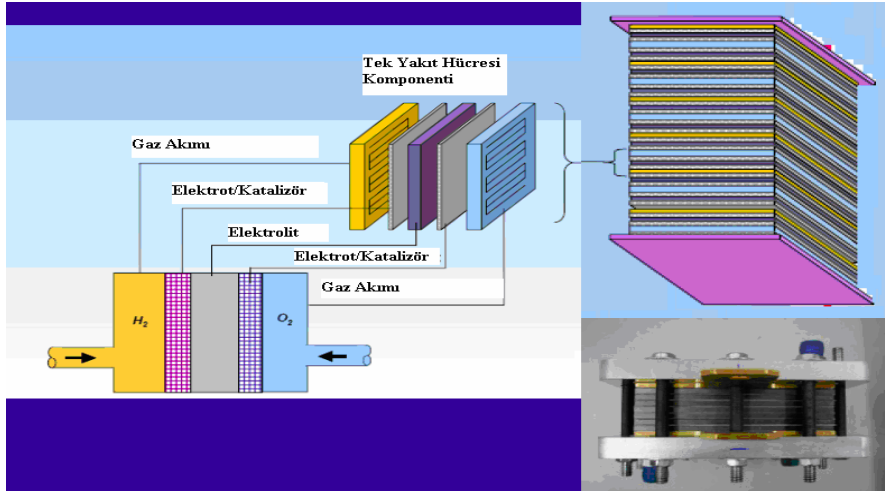
Araştırmalar, mevcut koşullarda yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak

kullanımının ancak hidrojen üretimindeki maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, günlük veya mevsimlik periyotlarda oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için geçerli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi, yakıt hücresine dayalı teknolojilerin (toplu taşıma araçları, otomobiller gibi) geliştirilmesine bağlıdır.

2.1.2. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi ve Tipleri

Çevresel kirlilik oranının düşük olması, enerji üretim veriminin yüksek olması, farklı yakıtlarla çalışabiliyor olması (Doğal gaz, LPG ve Metanol gibi), egzoz ısısının yeniden kazanılabiliyor olması, modüler yapıda olması, montaj süresinin kısa olması, çok yüksek miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) gerektirmemesi, güvenilir bir sistem olması, işletim özelliklerinin uygulamada kolaylıklar sağlaması, geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyelinin oldukça yüksek olması, katı atık ve gürültü problemi olmaması yakıt hücrelerinin diğer güç üretim sistemlerine üstünlükleri olarak öne çıkmıştır [5].

Yakıt hücrelerinde yakıt olarak genelde H_2 kullanılır. H_2 , elektron vererek anotta yükseltgenir. Elektron, anottan katoda giderek elektrik enerjisi elde edilir. H^+ protonu ise elektrolitten katoda ulaşır ve katottaki oksijenin indirgenmesiyle birlikte oksijen iyonları ile birleşerek atık olarak suyu oluşturur. Şekil 2.2’de yakıt hücre düzeneği görülmektedir.



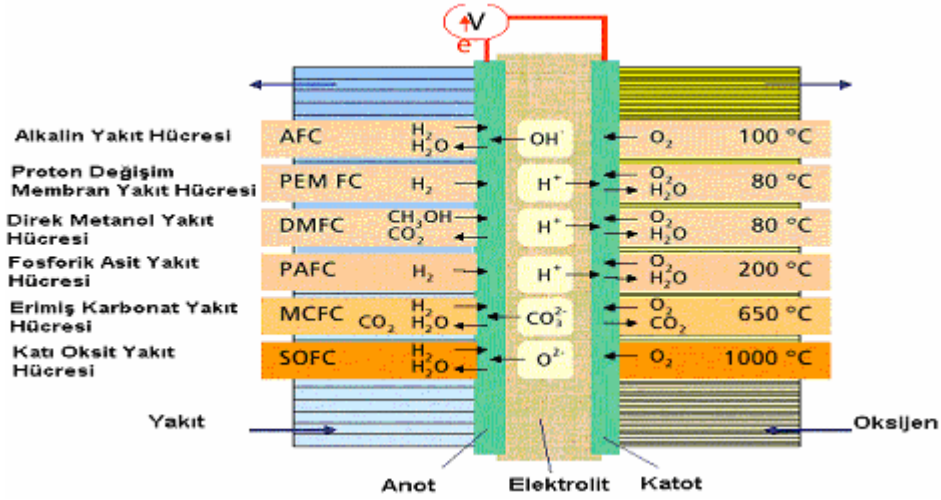
Şekil 2.2. Yakıt hücresi düzeneği.

Kullanılan elektrolit malzeme çeşidine göre: proton değiştirici membranlı yakıt hücresi, fosforik asitli yakıt hücresi, alkali yakıt hücresi, erimiş karbonatlı yakıt hücresi, katı oksit yakıt hücresi olmak üzere 5 çeşit yakıt hücresi tanımlayabiliriz. Yakıt hücrelerinin özellikleri hakkında bilgi Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Yakıt Hücresi Çeşitleri ve Özellikleri [6].

Parametre	Alkali Yakıt hücresi	Fosforik Asit Yakıt hücresi	Katı Oksit Yakıt hücresi	Erimiş Karbonatlı Yakıt hücresi	Proton Değiştiren Membran Yakıt hücresi
Çalışma sıcaklığı	80–250 (°C)	150–220 (°C)	650–1000 (°C)	600–700 (°C)	50–120(°C)
Platin Kullanımı	Yok	Var	Yok	Yok	Var
Güç Yoğunluğu	35 – 105 (W/Kg)	120 – 180 (W/Kg)	15 –20 (W/Kg)	30 –40 (W/Kg)	350 – 1500 (W/Kg)
Verim (%)	42 – 73	40 – 47	45 – 50	50 – 57	40 – 60
Atık Isı Kullanımı	Yok	Sınırlı	Var	Var	Yok
Yakıt Kaynağı	Saf H ₂	İşlenmiş Metanol, Doğal Gaz	Doğal Gaz	Doğal Gaz	Saf H ₂ , İşlenmiş Metanol ve Doğal Gaz
Anot Reaksiyonu	$2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{sulu}) + 2\text{e}^-$	$\text{aH}_2(\text{g}) + \text{bCO}(\text{g}) + (\text{a} + \text{b})\text{O}^{2-} \rightarrow \text{bCO}_2(\text{g}) + \text{aH}_2\text{O} + 2(\text{a} + \text{b})\text{e}^-$	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2^{-2} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Katot Reaksiyonu	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	$1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{sulu}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2(\text{a} + \text{b})\text{O}_2(\text{g}) + 2(\text{a} + \text{b})\text{e}^- \rightarrow (\text{a} + \text{b})\text{O}^{2-}$	$1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{-3}$	$1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Hücre Reaksiyonu	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2(\text{a} + \text{b})\text{O}_2(\text{g}) + \text{aH}_2(\text{g}) + \text{bCO}(\text{g}) \rightarrow \text{aH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{bCO}_2(\text{g})$	$2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Yakıt hücreleri uygulamada, çalışma sıcaklığı, elektrolit tipi ve yakıt tipine göre sınıflandırılmaktadır. Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı 150°C 'den düşükse, "düşük sıcaklık yakıt hücresi", 500-1000°C arasında ise "yüksek sıcaklık yakıt hücresi" olarak adlandırılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında erimiş karbonatlı yakıt hücresi ve katı oksit yakıt hücresi, yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi grubuna girmektedir. Düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde hidrojen gibi basit bir yakıt ile platin gibi iyi ve pahalı bir katalizör gereksinimine karşı, yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde hidrokarbon yakıt ve daha ucuz katalizör kullanılması gerekmektedir. Yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları ve reaksiyonlar Şekil 2.3’de verilmiştir.

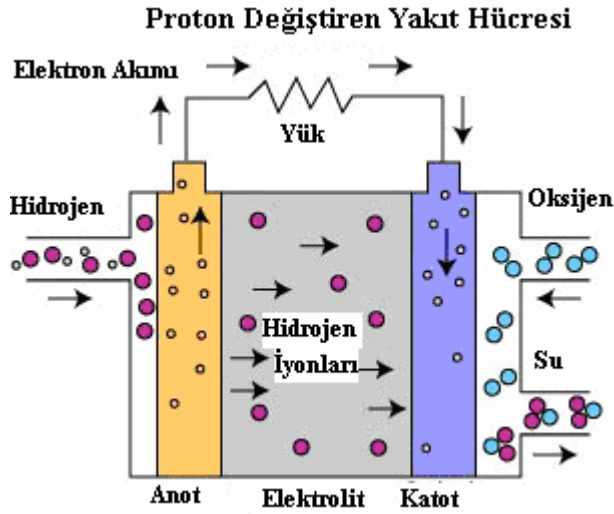


Şekil 2.3. Yakıt hücresi tiplerine genel bakış [6].

Bu çalışma proton değişiren membran üzerine yapıldığı için, proton değişiren yakıt hücresi hakkında daha fazla bilgi verilecektir.

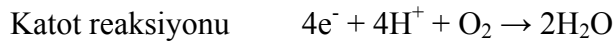
2.1.3. Proton Değişiren Yakıt Hücresi

Proton Değişiren Yakıt Hücresi'nde proton geçirgen membran elektrolit olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan Proton Değişiren Membranlar, poli [perflorosülfonik] asit veya Nafyon'dur. Membranların kalınlığı yaklaşık 50-100 μm 'dir. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir. PEM yakıt hücreleri anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içermektedir. PEM yakıt hücreleri düşük sıcaklıkta çalıştılarından ve bu sıcaklık, gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar için düşük olduğundan elektrotlar ince platin tabakalar ile desteklenmektedirler. Katalizör olarak Pt içeren karbon elektrotlar proton değişirici membranın iki yüzeyine preslenmiştir. Anotta platin katalizör varlığında Hidrojen, serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Protonlar proton değişiren membran elektroliti geçerek katota doğru hareket ederler, katotta havadan gelen oksijen dış çevrimden gelen elektronlar ve protonlar saf su ve ısı oluşturmak üzere Şekil 2.4'de görüldüğü gibi birleşirler.



şekil 2.4. PEMYH'nin çalışma düzeneği.

Pt yanında, hidrojeni difüzleyen ve diğer gazların geçişine izin vermeyen paladyum ya da paladyum-gümüş katalizörler de katalizör olarak kullanılmaktadır. Proton Değiştiren Membran Yakıt Hücrelerinin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 80-100°C'dir.



Proton değiştiren membran yakıt hücresinde termodinamik olarak elde edilebilecek maksimum potansiyel Gibbs denkleminde hesaplanabilir ve bu değer standart şartlarda (1 atm, 25°C) 1,229 V'tur. Bu değer teoriktir. Yakıt hücrelerinin polarizasyon (kinetik, direnç ve konsantrasyon) kayıplarından dolayı, pratikte elde edilen voltaj 0,4 -0,9 V civarındadır. Tek bir hücreden elde edilen güç pek çok

durumda yeterli olmadığından istenilen elektriksel güç miktarını karşılamak için yakıt hücreleri birleştirilmektedirler.

PEM yakıt hücrelerinin kullanımının, küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleri gibi avantajları vardır. Bunların yanında, yüksek verimde çalışmaları, % 40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt hücrelerini tercih edilir konuma getirmektedir.

PEMFC'nin düşük sıcaklıkta çalışması, özellikle atmosferik koşullarda ve yakıt olarak H₂ kullanıldığında hızlı bir şekilde çalışmaya başlaması gibi avantajları vardır. Yakıt olarak metanol (CH₄) kullanıldığında, 120°C'den düşük sıcaklıklarda çalışmasının karbonmonoksit (CO)'in platin katalizörün üzerini kaplayarak hidrojenin aktif sitelere kimyasal adsorpsiyonu ve elektro-oksidasyonunu engelleme gibi dezavantajları da söz konusudur.

2.1.4. Yakıt Hücrelerinde İdeal Verim

Yakıt hücrelerinde kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüşmektedir. Bu sebeple yakıt hücrelerinde diğer sistemlere oranla daha yüksek verimlere ulaşılabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta çalışan bir yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum elektrik işi (W_{el}), Gibbs serbest enerjisindeki değişimle (ΔG) verilebilir.

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (2.1)$$

Burada F Faraday sabiti olup, 96487 coulomb/g.mol elektrona eşittir.

Sistem standart şartlar altında ise (298 K ve 1 atm)

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (2.2)$$

Proton değiştiren membran yakıt hücresinde elde edilebilecek maksimum potansiyel, o koşullardaki hidrojenin toplam entalpi değişimi kadardır. Fakat tersinmez entropi değişimleri sebebiyle toplam entalpi değişiminin sadece Gibbs serbest enerji değişim (ΔG) kısmı elektriğe çevrilebilir. Yani;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

Standart şartlarda yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum potansiyel, hidrojenin standart koşullardaki entalpi değişimi ve entropi değişimi için;

$\Delta H^0=2255$ kJ/mol ve $\Delta S^0=6772$ kJ/mol olduğundan Eşitlik 2.3'den,

$$\Delta G^0=236944 \text{ kJ/mol}$$

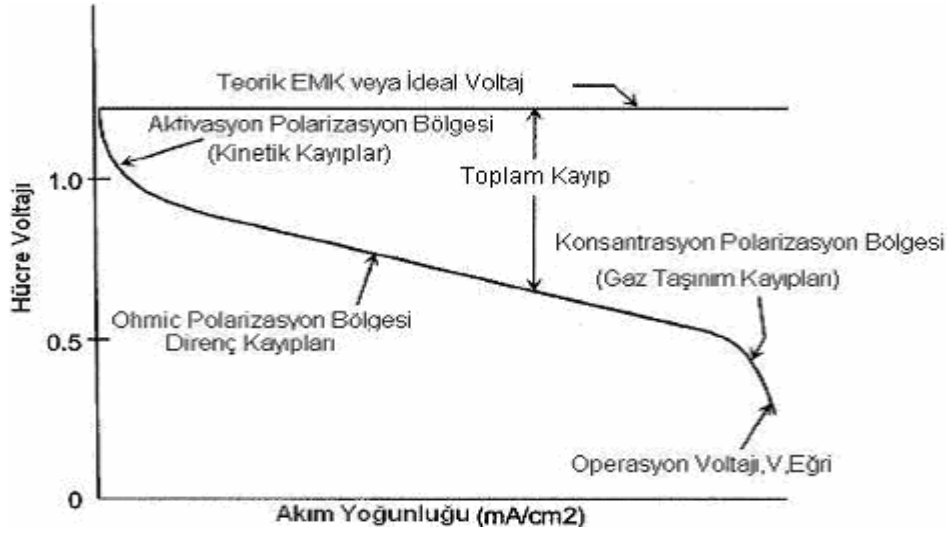
ve eşitlik 2.1'den

$$E^0=1,229 \text{ V}$$

Yakıt hücrelerinde standart şartlarda 1,229 V elde edilmektedir.

2.1.5. Yakıt Hücrelerinin Polarizasyonu

Yakıt hücrelerinde normal şartlarda teorik olarak elde edilmesi gereken voltaj 1,229 V 'tur. Fakat hücredeki tersinmez kayıplar sebebiyle voltaj düşmektedir. Bu kayıplar polarizasyon olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.5. Tafel eğrisi [7].

Tafel eğrisinde de görüldüğü üzere, hücre voltajını etkileyen etkenler reaksiyon kinetik kayıpları, direnç kayıpları ve gaz taşınım kayıplarıdır. Teorik olarak elde edilecek hücre voltajı bu kayıplar nedeniyle farklılaşmaktadır. Bu kayıplardan direnç kayıplarını, Proton taşıyan membran oluşturmaktadır. Öyleyse sentezlenen membranın direncinden meydana gelebilecek kayıpların düşük olması ile ideal hücre voltaj değerinde sabit bir akım yoğunluğu elde edilebilir.

2.2. Membranlar

Proton Değiştiren Membran Yakıt Hücresi (PEMFC), oksidant ortamda ve uygun çalışma sıcaklığında (60-120°C) havadan daha iyi faydalandığından, üzerinde daha çok durulmaktadır [9]. Ayrıca, arabalar, otobüsler, binalar, bilgisayar ve cep telefonlarında kullanım verimi yüksektir.

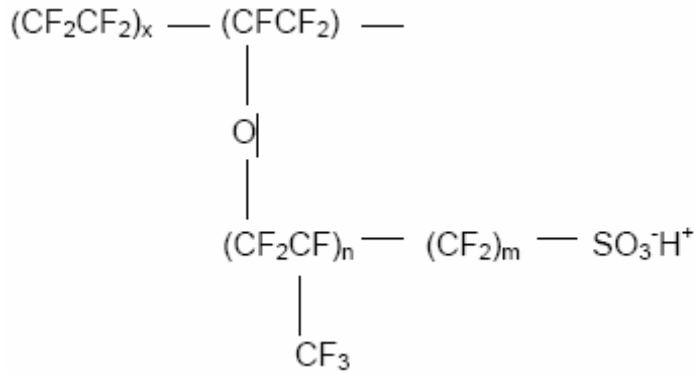
Çalışmalarda genellikle kullanılan elektrolitler perflorokarbon esaslı iyon değiştirici membranlardır. Çalışmalarda yaygın olarak kullanılan 3 çeşit membran Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Perflorokarbon iyon değıştirci polimerlerin özellikleri [6].

Membran	Eşdeğer ağırlık, [g/molSO ₃ ⁻]	Kuru kalınlık, [μm]	Su içeriğı, [%]	İletkenlik, [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]
XUS 13204.10*	800	125	54	0.114
Aciplex®-S**	1 000	120	43	0.108
Nafion-115***	1 100	100	34	0.059

*Dow Chemical Corp.; ** Asahi Chem Ind. Co.; *** DuPont.

Dupont tarafından geliştirilmiş olan Nafyon adlı perflorosülfonik asit kopolimerin, proton iletkenliğı (0,1 S/cm) yüksektir, mükemmel bir mekanik ve ısıl dayanıklılığa sahiptir. Bu nedenle, yakıt hücresi uygulamalarında genel olarak kullanılmaktadır. Yakıt olarak hidrojen kullanılan yakıt hücrelerinde, Nafyon membranlar 90°C'nin altındaki sıcaklıkta ve yüksek nemlilikte mükemmel performans göstermektedir. Fakat elektrikli araçların ve taşınabilir cihazların üzerinde uygulanması pahalı olduğundan uygulamaları sınırlamaktadır [3].



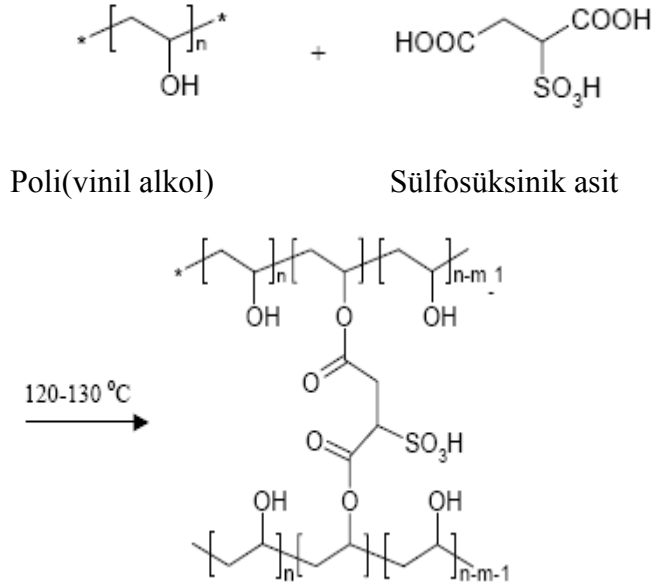
Şekil 2.6. Nafyon membranın kimyasal formülü [6].

Kimyasal dayanıklılığı olan, yüksek termo-oksidatif, kararlı, mekanik özellikleri iyi ve pahalı olmayan sülfolanmış aromatik florlanmamış polimerler; polibenzimidazole, poli(eter keton) ve poli(fenilen oksit) gibi malzemeler PEM olarak geliştirilmiştir. Karbon-hidrojen polimerlerin, Nafyon'a göre aromatik sülfurik asit miktarı düşük olduğundan, proton iletkenliğı düşüktür. Ayrıca bu

membranların iyon değişim kapasitesi (IEC) arttıkça, şişme özelliği artmaktadır [3]. Membranların şişme özelliklerinin yüksek olması membranın kararsızlığına neden olmakta ve protonun alması gereken mesafe uzadığından direnç artmaktadır.

Polimerlerin proton iletkenliklerini artırmak amacıyla bazı teknikler geliştirilmiştir. Bu teknikler; gözenekli dolgu (pore-filling) PEM, PEM ile iyonik çapraz bağ ve PEM ile kovalent çapraz bağdır. Kovalent çapraz bağlar yüksek dayanıklılığa sahiptirler. Poli(vinil alkol)(PVA) kimyasal kararlılığa sahip, film formuna girebilen, mekanik özellikleri iyi, alkol bariyer özelliğine sahip ve pahalı olmayan bir malzemedir. Poli(vinil alkol) (PVA), poli(vinil asetat)‘tan oluşmaktadır. PVA, kâğıt, oksijen resistant filmler, yapıştırıcı, yiyecek sarmalama (food wrapping) ve tuz giderme (desalination) gibi alanlarda kullanılmaktadır. PVA bazlı membranlar, tek başına karboksilik ve sulfonik asit gibi gruplara sahip olmadıkları için, Nafyona göre zayıf proton taşıyıcılarıdır. PVA membranlara, SSA eklenerek çapraz bağ oluşturulabilir ve yapılarına negatif iyonlar katılabilir [3].

Yakıt olarak kullanılan H_2 , platin ile temas ettiği yerde elektron verir. Oluşan proton, membran bünyesindeki su molekülleri ve aktif siteler yardımıyla iyonik etkileşimle anot bölgesinden katot bölgesine ilerler. Proton aktif siteler tarafından tutulduktan sonra, su ile zayıf bağ yapar. Aktif sitelerden kurtulup su ile zayıf bağ yapan proton tekrar aktif sitelere geçer. Böylece proton anot bölgesinden katot bölgesine taşınır.



Şekil 2.7. PVA ve SSA ile oluşan çapraz bağlanma [3].

Proton değıştiren membranları, diğeri membranlardan farklı kılan karakteristik özelliğı, polimer yapılarında proton iletkenliğini sağlayan iyonik grupların bulunmasıdır. Dolayısıyla, membranın bünyesindeki sabit zıt yüklü iyonları geçirmesi ve benzer yüklü iyonları geçirmemesi beklenir. Bunu sağlamak için membranın, yüksek iyon değışim kapasitesine ve düşük direnç özelliklerine sahip olması gerekir.

Yakıt hücrelerinde kullanılan membranları, organik, inorganik ve kompozit membranlar olmak üzere üç grupta toplayabiliriz. Organik membranlar kolay işlenebilir ve kolay şekil verilebilir olmasına rağmen, sıcaklık ve mekanik dayanıklılığı azdır. İnorganik membranlar ise uzun ömürlü, yüksek basınca karşı mekanik dayanıklılığa ve organik çözücülere karşı kimyasal kararlılığa sahip olması ve gözenek boyutlarının ve dağılımının kontrol edilebilmesine rağmen maliyetinin yüksek ve kolay kırılabilir olmasından dolayı tercih edilmemektedirler. Kompozit membranlar ise hem organik hemde inorganik membranların özelliklerini bünyesinde bulundurabilmektedirler.

Proton Değiştiren Membran Yakıt Hücresi (PEMFC) gibi Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinin (DMFC) de düşük emisyonu ve yüksek verimliliğe sahip olması nedeniyle üzerinde çalışılmaktadır. Yakıt olarak hidrojen kullanılan PEMFC’de 80-90°C sıcaklıkta enerji yoğunluğu 300-500 W/cm² dir. Fakat yakıt olarak hidrojenin kullanılması, hidrojenin üretimi, depolanması ve taşınması gibi bazı problemleri beraberinde getirmektedir. Yakıt olarak metanol kullanılan DMFC’de ise, metanolün taşınma ve depolanma kolaylığı yanında, metanol sıvı yakıt olarak normal sıcaklık ve basınçta kullanılabilmektedir [8].

Fakat tüm bu avantajlarının yanında, asidik DMFC uygulamalarında da bazı problemler oluşmaktadır. Karşılaşılan bu problemler;

- i) Metanolün oksidasyon kinetiğinin yavaş olması
- ii) Pt yüzeyi üzerindeki ara mamül olan CO kirliliğinin oluşması
- iii) Polimer membran boyunca metanol geçirgenliğinin yüksek olması ($\sim 10^{-6}$ cm²/s).
- iv) Nafyon membran ve Pt katalizörün pahalı olmasıdır [8].

Anotta yakıt olarak kullanılan metanol, katottan membrana doğru difüzyon olmaktadır ve elektrik üretilmeden reaksiyon gerçekleşmektedir. Metanolün bu şekilde anottan katoda geçmesi, yakıt kaybının yanında, katotta karışık potansiyel oluşmasına ve DMFC’nin elektrokimyasal performansının düşük olmasına sebep olmaktadır [3].

2.2.1. Membranlarda Aranılan Özellikler

Membranların, proton iletkenliğinin yüksek, elektrik direnci ile bünyesindeki su miktarının düşük, kimyasal madde, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarına karşı dayanıklı olması gerekmektedir.

İletkenlik

İletkenlik, iyon değiştiren membranların verimliliğini etkileyen faktörlerdendir. İletkenliği etkileyen parametrelerin en önemlileri ise iyon boyutu, iyon tipi ve membran taşıyıcı kısmıdır. Hareketli iyonu hidrojen ve taşıyıcısı su olan membran elektrolitler, yüksek iletkenliğe sahiptirler [10].

Su Geçirgenliği

Su, hücrede temas halindeki iyonların sebep olduğu elektro-osmotik geçişle ve hücrenin anot ve katot bölgelerinde oluşan konsantrasyon farkından dolayı difüzyon ile iletilir. PEM yakıt hücrelerinde, su membranın bir ucundan diğerine geçerek iyonlar taşınır. Bu yüzden suyun az olduğu kısımlarda daha yüksek direnç oluşmaktadır [10].

Kimyasal Dayanıklılık

Yakıt olarak saf hidrojen kullanılmayan sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan CO ve CO₂ gibi maddeler, membranın aktifliğini kaybettirmemelidir. Aksi takdirde membranlar yakıt hücrelerinde kullanılamaz hale gelir. Bu nedenle, yakıt hücrelerinde oksitleyicilere karşı dayanıklılık çok önemlidir [10].

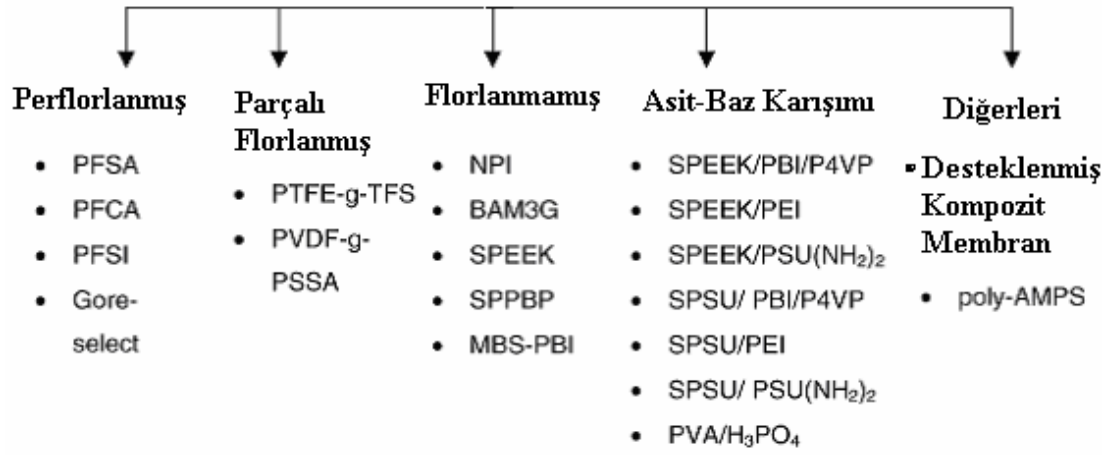
Mekanik Özellikler

Proton iletkenliğini sağlayan aktif grupların membran bünyesindeki yüksek konsantrasyonu, membranda mekanik zayıflık yaratmaktadır [11]. Bu nedenle, yakıt hücreleri uygulamalarında yüksek yoğunluktaki aktif grup bulunduran membranların, mekanik olarak güçlendirilmeye ihtiyaı vardır.

Membranın elektrokimyasal araçlarda proton iletken olarak kullanılabilmesi için; çalışma şartlarında kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlılık, mekanik dayanıklılık ve kararlılık, reaktif gazlara karşı düşük geçirgenlik, yüksek elektrolit

taşıyımını, yüksek proton iletkenliği göstermeli ve üretim maliyetleri uygulamalarla uyumlu olmalıdır. Proton iletken membranların elde edilmesinde kullanılan hammadde ve sentezlenme tipine göre gruplandırılması Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Membran malzemelerinin gruplandırılması [15].



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

C.C.Yang ve arkadaşları, membranın metanol geçirgenliğini engellemek amacıyla PVA'yı TiO_2 ile çapraz bağlamışlardır. TiO_2 miktarı arttıkça membranların metanol geçirgenliği azalmış ve proton iletkenliği artmıştır [8].

Y.-H.Chu ve arkadaşları, silika mezoporous/heteropoliasit (HPA)-PVA/SSA hibrit membranları sol-gel metodu ile sentezlemişlerdir. Bu metod, inorganik–organik hibrit membranlarda HPA'nın kararlılığını sağlamaktadır. Silika mezoporous PVA/SSA membranın proton iletkenliğinin oda şartlarında 10^{-3} S/cm olduğunu ve metanol geçirgenliğinin ise mezoporous arttıkça azaldığını tespit etmişlerdir [12].

S. Gu ve arkadaşları proton değiştiren membranlarda kullanmak amacıyla Poli (vinil alkol) ile sülfolanmış poli Sülfolanmış Poli(phthalazinon eter sülfonketon) (SPPEK) arasında ki çapraz bağları post-heating yöntemi ile oluşturmuşlar ve bu çapraz bağların karakterizasyonunu araştırmışlardır. SPPEK ile PVA'nın oluşturduğu membranlarda bulunan kükürt içeriğine (C_s), iyon değişim kapasitesine ve çözünürlüğüne bakarak çapraz bağlar oluşup oluşmadığını kontrol etmişlerdir. Bu araştırmaya göre, çapraz bağ yapmış sülfolanmış polimerlerin (Cr S-P), 252-273°C sıcaklık arasında yüksek sıcaklık dayanıklılığa sahip olduğunu görmüşlerdir. 80°C sıcaklıkta, düşük miktarda PVA içeren Cr S-P membranın (% 15 ve % 20), su tutma kapasitesinin (% 111 ve % 98) yüksek olduğunu kaydetmişler ve Cr S-P membran'ın PVA miktarı arttıkça, su tutma kapasitesinin azaldığını tespit etmişlerdir. Yine 80°C sıcaklıkta, % 15-35 PVA içeren Cr S-P membranın şişme oranının en düşük seviyede ($\leq$ % 36'dan az) olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, düşük miktar PVA ihtiva eden Cr S-P membranın proton iletkenliğinin ($2,00 \times 10^{-2}$ S/cm), SPPEK içeren membranın proton iletkenliğine ($1,03 \times 10^{-2}$ S/cm) göre yüksek olduğu sonucuna varmışlardır [13].

Yonggang Jin ve arkadaşları, Poli(vinil alkol)(PVA)'e fosfosilikat kolloidal ($\text{P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$) parçacıklarını dağıtarak proton iletkenliğe sahip olan 80 ve 200 μm kalınlıklardaki komposit membranlar hazırlamışlardır. PVA, inorganik fazlar ile

çapraz bağlar yaptırmışlar ve aradaki boşlukları fosfosilikat parçacıkları ile doldurmuşlardır. Elde edilen membranların içinde fosfosilikat parçacıkların homojen olarak dağıldığı SEM mikrograf cihazıyla yapılan ölçümlerle tespit etmişlerdir. Proton iletkenliği, nemlilikle orantılı şekilde artmıştır ve çevre şartlarında ve % 100 nemli ortamda proton iletkenliği 0,02 S/cm gibi maksimum değere ulaşmıştır. 20–70°C sıcaklıkta aktivasyon enerjisi 7,3 kJ/mol’a kadar düşmüştür. Metanol geçirgenliğinin Nafyon 117’e göre 5-10 kat daha düşük olduğunu bulmuşlardır [14].

S. Zhong ve arkadaşları, çapraz bağlanmış sülfolanmış poli (eter eter ketone) (SPEEK) membranları, döküm (membrane casting) yöntemi ile hazırlamışlardır. Benzofenon ve tritlamin foto inhibitörünü çözerek, membranları UV ışığına maruz bırakmışlar ve SPEEK membranların fotokimyasal çapraz bağlanmasını sağlamışlardır. Fotoirradiyasyona maruz kalma zamanı ile membranların fiziksel ve taşınım özelliklerinin değişimini araştırmışlardır. Membranların, fotoirradiyasyona 10 dakika maruz kaldığında, optimum performansa sahip olduklarını ve çapraz bağlanmamış SPEEK membranlar ile karşılaştırıldığında, fotoirradiyasyona maruz kalmış çapraz bağlanmış SPEEK membranlar 10 kat daha sıcaklık dayanıklılığa, hidroliz ve oksidasyon kararlılığına sahip olduğunu, bunun yanında metanol difüzyon katsayısının ve su tutma kapasitesinin azaldığını ortaya çıkarmışlardır. Fotoirradiyasyona 10 dakika maruz kalan SPEEK membranlar Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri (DMFC) uygulamalarına ümit vereceği sonucuna varmışlardır [16].

C.G.Cho ve arkadaşları, yüksek sıcaklıkta kullanılmak üzere Polimer Değiştiren Membranlar sentezlemişlerdir. İyon içeren Poli(stiren-b-vinil benzilfosfonik asit)’in blok kopolimeri (PS-b-PVBPA) ile poli (2-6 dimetil-1,4-fenilen oksit) (PPO)’yu karıştırmışlardır. Bu karışımdan oluşan membrana “blok kopolimer” eklenmesiyle metanol geçirgenliğinin, proton iletkenliğinin, iyon değişim kapasitesinin (IEC) ve su tutma kapasitesinin arttığını ve proton iletkenliğinin ve metanol geçirgenliğinin değişim trendinin benzer olduğunu bulmuşlardır. Bunun yanında su tutma kapasitesinin düşük olduğu (% 16’dan daha düşük) ve 25°C deki proton iletkenliğinin $1,48 \times 10^{-3}$ S/cm (nemlilik oranı = % 100) değerinden, 140°C’de

$2,85 \times 10^{-2}$ S/cm değerine arttığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca metanol geçirgenliği ve proton iletkenliğinin Nafyon 117 ile kıyaslanabilir ölçüde olduğunu bulmuşlardır [17].

Y. T. Hong ve arkadaşları, farklı mol oranlarda sulfonlanmış (% 0-50 mol) amfilik polimerler olan poli (arilen eter benzimidazol) (SPAEBI)'e sulfonlanmış poli (arilen eter sulfon)(SPAES)'a ekleyerek membran sentezlemişlerdir. Bunun sonucunda iyonik çapraz bağlar boyunca $[\text{PAES-SO}_3^-, ^+[\text{H-SPAEBI}]$ gibi asid-amfilik kompleksi oluşturmuşlardır. İyonik çapraz bağların oluşumu, su miktarını ve proton iletkenliğini azaltmıştır. Sonuç olarak, membranların metanol bariyer özelliğinin, proton iletkenlik kabiliyetinin ve SPAES-SPAEBI-50-5 performansının aynı şartlar altındaki Nafyon 117'e göre 1,2 kat daha yüksek olduğunu görmüşlerdir [18].

J. H. Son ve arkadaşları, sulfonlanmış çapraz bağlı poli(vinil alkol)/polirotaksan ile iyonik kanal özelliklere sahip Proton Değiştiren membranlar hazırlamışlardır. Poli(etilen glikol)(PEG) ve sayklodekstran arasına iyonik kanallar oluşturup polirotaksan'lar ekleyerek membranları hazırlamışlardır. Membranların, proton iletkenlik ve metanol geçirgenlik özelliğinin, ihtiva ettiği sulfonlanmış polirotaksan miktarı ile arttığını bulmuşlardır. Proton iletkenliği polirotaksan boyutuna bağlı olmamasına rağmen, metanol geçirgenliğinin polirotaksan boyutuna bağlı olduğunu görmüşlerdir [19].

H. Bai ve arkadaşları, sulfonlanmış polimide (SPI) kopolimer içeren poli(etilen oksit) (PEO) ile membran sentezlemişler ve bu membranların karakterizasyon özelliklerini araştırmışlardır. Yüksek sıcaklıkta ve nemlilikte, bu membranların mekanik ve sıcaklık dayanıklılığı ve proton iletkenliklerinin Nafyon 115 kadar iyi olduğunu görmüşlerdir [20].

X. Cui ve arkadaşları, silikon içeren nano parçacık yapıdaki SiPANs serileri emülsifier-free emülsiyon tekniği kullanarak SiPANP ve SiPANP/fosfotungstik (SiPANP/PWA) hibrit membranları sentezlemişler ve karakterizasyon özelliklerini araştırmışlardır. Sentezlenen hibrit membranlar, saf SiPANP membranlar ile

karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklık dayanımına ve daha yüksek proton iletkenliğine (10^{-3} - 10^{-2} S/cm) (su tutma kapasitelerinin düşük olmasına rağmen) sahip olduklarını bulmuşlardır. Silika ile çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi, membranların iyi sıcaklık ve hidrolik dayanıklılıkta olmalarını sağlamıştır. Ayrıca uygun su tutma kapasitesi, iyi proton iletkenliği ve ucuz elde edilebilmeleri nedeniyle bu membranların dikkatleri üzerlerine çektiklerini belirtmişlerdir [21].

M. L. Hill ve arkadaşları, proton değiştiren membran yakıt hücresi uygulamaları için zirkonyum hidrojen fosfat/disülfolanmış poli(arilen eter sulfon) random kopolimer komposit membranlarını ağırlıkça % 40 zirkonyum fosfat nano parçacık boyutta ekleyerek, situ çökeltme yöntemi (situ precipitation metot) ile sentezlemişlerdir. Bu komposit yapıdaki filmler, 100 saat boyunca 120°C sıcaklıktaki su ile muamelesi sonucunda sıcaklık kararlılığı yüksek ve çok iyi zirkonyum hidrojen fosfat tutma özelliği göstermişlerdir. Fakat oda şartlarında saf kopolimer membranlara göre daha düşük proton iletkenlik özelliği göstermişlerdir. Ayrıca, ortamda inorganik parçacıkların olması yüksek sıcaklıktaki proton iletkenliğini artırmıştır [22].

S. Swier ve arkadaşları, farklı sülfolanma seviyelerinde SPEKK membranları, N-metil-2-pirrolidon (NMP) ve dimetilasetamit (DMAc) solüsyonları kullanarak dökmüşlerdir. Yapılan yakıt hücresi testleri membranların dayanıklı olduğunu ortaya çıkarmıştır [23].

S.Gu ve arkadaşları, yüksek iletkenlik ve iyi mekanik dayanıklılığa sahip proton değiştiren membranlar elde etmek amacıyla, post-heating yöntemi ile sülfolanmış poli(fatalazinone eter sulfon keton) (SPPEK) ve Poli(vinil alkol) (PVA) kullanarak membranlar hazırlamışlardır. Çapraz bağ yapmış bu membranların (özellikle PVA % 15–20 içeren) proton değiştiren membranlar için bir alternatif olabileceği sonucuna varmışlardır [24].

Huanting Wang ve arkadaşları, Nafyon'a su tutma kapasitesini ve proton iletkenliğini artırmak amacıyla –Si-OH içeren sülfolanmış fenetilsilika ve proton taşıyıcı görevi olan –SO₃ grupları eklemişlerdir. Kompozit yapıdaki Nafyon-

bifonksiyonal silika (NBS) membranlar, sülfolanmış fenetilsilika sol ile nafyon-etanol solüsyon karışımını dökme (cast) yöntemi ile hazırlamışlardır. NBS'nin iyon değişim kapasitesi, silika miktarı ile doğru orantılı şekilde artmış ve % 7,5 silikaya sahip NBS için iyon değişim kapasitesi yaklaşık olarak $1,96 \times 10^{-3}$ mol $-\text{SO}_3\text{H g}^{-1}$ olmuştur. Ayrıca, NBS komposit membranın Nafyon'a göre daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu sonucuna varmışlardır [25].

Zheng Peng ve arkadaşları, farklı miktarlarda SiO_2 içeren Poli(vinil alkol)/Silika (PVA/ SiO_2)'yı Self-assembly monolayer (SAM) teknik ile sentezlemişlerdir. Silikanın dinamik mekanik dayanıklılığa etkisi, Dinamik Mekanik analiz (DMA) ve Quasi-sıcaklık mekanik analiz (Q-TMA) ile araştırmışlardır. Depolama modülü (E), kayıp faktör (lga), cam geçiş (glass transition) sıcaklığı (T_g) ve aktivasyon enerjisinin (E_a), SiO_2 miktarına bağlı olduğunu bulmuşlardır [26].

Dae Sik Kim ve arkadaşları, Doğrudan Metanol Yakıt Hücrelerinde(DMFC) kullanılmak üzere, çapraz bağlanmış Poli(vinil alkol) (PVA) / poli(akrilik asit) (PAA)/silika hibrit membranları araştırmışlardır. Çapraz bağlanmayı sağlayan sülfonik asit grup ($-\text{SO}_3\text{H}$), hem proton iletkenliğini artırmakta, hem de metanol bariyer görevi görmektedir. Metanol geçirgenlik özelliğini engellemek maksadıyla SSA'nın yanında, silica parçacıklarını da kullanmışlardır. SSA içeren membranların proton iletkenliği, 10^{-3} – 10^{-2} S/cm ve metanol geçirgenliği 10^{-8} – 10^{-7} cm²/s dir. PVA, PAA ve SSA çapraz bağları ile proton iletkenlik özelliğini kaybetmeden metanol geçirgenliğinin azaldığı sonucuna varmışlardır [27].

Moon-Sung Kang ve arkadaşları, suda çözünebilen poli(vinil alkol) ve poli(stiren sülfonik asit-co-maleik asit) (i.e. PVA/PSSA–MA)'nın polimer karışımını kullanarak yüksek verimliliğe sahip olan proton değıştiren membranlar elde etmişlerdir. Membranların sıcaklık ve kimyasal dayanıklılığa sahip olmasının yanında, metanol geçirgenliğinin Nafyon 117'ye göre daha az olduğunu gözlemişlerdir. Sülfonik asit gruplar için, uygun çapraz bağlayıcılar (örneğin, gluteraldehit) ve farklı mol oranlarda maleik asit gruplar ile membranların su tutma kapasitesini kontrol edebilmişlerdir [28].

Weilin Xu ve arkadaşları, Doğrudan Metanol Yakıt Hücresine uygun Poli(vinil alkol) (PVA), fosfotungstik asit (PWA) ve silika ile proton değıştiren membranlar sentezlemişlerdir. En uygun PVA/PWA/SiO₂ membranın ağırlık oranlarını ise PVA/PWA/SiO₂ = 0,40:0,40:0,20 olarak bulmuşlardır. Sentezlenen membranın proton iletkenliği 0,017 S/cm ve metanol geçirgenliği ise 10⁻⁷-10⁻⁸ cm²/s'dir. Ayrıca, hem PWA ve hem de SiO₂ eklenmesinin, PVA membranların su tutma kapasitesini azalttığı sonucuna varmışlardır [29].

M.Y. Kariduraganavar ve arkadaşları, Poli (vinil alkol) (PVA) ve tetraetilortosilika (TEOS) kullanarak membran sentezlemişlerdir. Membranda TEOS miktarı arttıkça, su tutma kapasitesinin önemli ölçüde azaldığı ve hidrojen ve kovalent bağların oluşmasına neden olduğunu görmüşlerdir. 1:2 oranda PVA ve TEOS içeren membranın, yüksek ayrılma seçiciliğine sahip olduğu sonucuna varmışlardır [30].

Dae Sik Kim ve arkadaşları, asidik ortamda sol gel yöntemi ile sülfonik asit gruplar içeren Poli (vinil alkol)(PVA)/ SiO₂ hibrit membranlar hazırlamışlardır. PVA/ sülfosüksinik asit (SSA)/ silica hibrit membranları farklı miktarda SSA (% 5-25) içerecek şekilde hazırlamışlardır. Proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğinin SSA miktarına bağlı olarak değıştiği, ağırlıkça % 20 SSA miktarına kadar, SSA arttıkça proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğinin azaldığı, SSA miktarının % 20'nin üstünde ise SSA miktarı arttıkça proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğinin arttığını tespit etmişlerdir. Proton iletkenlik değerlerinin ise 10⁻³ ile 10⁻² S/cm arasında olduğunu bulmuşlardır. Silika miktarının organik polimer membranda bulunması, membranın serbest su oranını azaltarak metanol geçirgenliğini önemli ölçüde azalttığını görmüşlerdir [31].

Prashantha Kalappa ve arkadaşları, % 57 derece ile sülfolanmış poli(eter eter keton) (SPEEK), içindeki nano parçacık yapıdaki titanyumdioksitin (TiO₂) etkisini değlendirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar göstermiştir ki inorganikoksit ağlar (network), proton iletkenliğini ve su tutma kapasitesini ve metanol geçirgenliğini azaltmıştır. Sıcaklık 80°C'de kompozit membranların proton iletkenliği (10⁻² S/cm⁻¹) Nafyon membranların proton iletkenlik değerlerine yakın değerdedir.

SPEEK membranların metanol geçirgenliği ise Nafyon membranlara göre azdır [32].

Nicholas W. DeLuca ve arkadaşları, ağırlıkça % 5, % 10 ve % 20 oranlardaki PVA miktarlarıyla, Nafyon/Poli(vinil alkol) (PVA) membranlar hazırlamışlar ve çeşitli (2, 4, 8 ve 16 M) metanol konsantrasyonlarda membran performansını araştırmışlardır. 8 M metanol ile beslendiğinde ağırlıkça % 5 PVA membranın maksimum enerji yoğunluğuna sahip olduğunu ve bu değer Nafyon®117 membrana göre % 33 daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır [33].

Nicholas W. DeLuca ve arkadaşları, Nafyon 117 ve solüsyon olarak dökülmüş Nafyon, Poli(vinil alkol) (PVA) ve Nafyon/PVA karışım membranların, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği değerlerini farklı sıcaklıklar da ölçmüşlerdir. 230°C sıcaklıkta, ağırlıkça % 5 PVA'ya sahip Nafyon/PVA karışımı benzer proton iletkenliğe sahip olduğu ve Nafyon 117'ye göre daha düşük proton iletkenliğine sahip olduğu sonucuna varmışlardır [34].

M. Helen ve arkadaşları, heteropoli asit, zirkonyum fosfat ve polivinil alkol cesium tuzu bazlı hibrit membran sentezlemişler ve karakterizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Membranların, moleküler etkileşimini, sıcaklık kararlılığını, yüzey morfolojisini ve su tutma kapasitesini değerlendirmişlerdir. Nafyon 115 ile karşılaştırıldığında metanol geçirgenliğinin daha az olduğunu tespit etmişlerdir. % 50 nemli ortamda, hibrit membranların proton iletkenliğini, 10^{-3} - 10^{-2} S cm⁻¹ arasında bulmuşlardır [35].

P. Mustarelli ve arkadaşları, (i) dolgu maddesi (filler) olarak poli(viniliden florit-heksafluoropropilen) eklemişler ve poli(benzimidazol) bazlı membranlar H₃PO₄ ile aktifleştirmişlerdir. Ayrıca, (ii) tetraetoksisilan ve poli (etilen glikol) ve aktifleştirilmiş fosfotungstik asit (PWA) bazlı matiks hibritler kullanmışlardır. Dolgu maddesi olarak asidik silika eklemek, proton iletkenliğini arttırdığı sonucunu bulmuşlardır [36].

Moon-Sung Kang ve arkadaşları, Poli(vinil alkol)(PVA) /poli (stiren sulfonik asit-ko-maleik asit) (PSSA-MA) membran sentezlemişler ve su tutma kapasitesini, iyon değişim kapasitesini (IEC) karakterize etmişlerdir. PVA/PSSA-MA membranın, düşük elektrik direnci ($1,0-1,5 \Omega \text{ cm}^2$) sergilediğini ve iyon değişim kapasitesinin (IEC) çapraz bağlanma derecesine göre değiştiğini görmüşlerdir [37].

H.Y. Chang ve arkadaşları, DMFC yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmak üzere polietilen glikol (PEG)/SiO₂ bazlı organik/inorganik kompozit membranları sol-gel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Farklı ağ yapıdaki, emdirilmiş asidik 4-dodesillbenzen sulfonik asit (DBSA), proton iletkenlik özelliği sağlamaktadır. DBSA'nın yüksek yoğunlukta olması, ağ yapının içine yerleşememesine neden olmuştur. Bunun yanında, DBSA network yapının içine emdirildikten önce ve sonra, hem iyonik iletkenliklerde ve hem de iyon değişim kapasitelerinde (IEC) önemli bir fark oluşmadığı sonucuna ulaşmışlardır. Bu membranın proton iletkenliği $2,79 \times 10^{-3}$ - $2,39 \times 10^{-2}$ S/cm arasındadır. Nanokompozit yapıda SiO₂ eklenmesi, sıcaklık dayanıklılığı artırmıştır. Ayrıca bu membranların metanol geçirgenliği tatmin edici oranda olduğu sonucuna varmışlardır [38].

Mallikarjunagouda B. Patil ve arkadaşları, solüsyon dökme (solution casting) ve çözücü buharlaştırma (solvent evaporation) metot ile tetraetioksisilan ile çapraz bağlanmış Poli(vinil alkol) bazlı membranlar hazırlamışlardır. Farklı kalınlıktaki (30 mm ve 50 mm) membranların kimyasal etkileşimi görmek için Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve membranların morfolojisini ve sıcaklık dayanıklılığını araştırmak içinde Thermogravimetre (TGA), X-ray diffractometre (XRD) cihazları ile membranları karakterize etmişlerdir. Oksijen geçirgenliğinin, 30 mm kalınlıktaki membran için 0,0091-1,6165 aralığında ve 55 mm kalınlıktaki membran için ise 0,0305-0,1409 aralığında olduğunu görmüşlerdir [39].

Zheng Peng ve arkadaşları, poli(vinil alkol/silika)(PVA/SiO₂) nanokompozit membranı “incorporating solution compounding” ve “self-assembly” teknik ile sentezlemişlerdir. SiO₂ parçacıklar, PVA matrisin içine homojen olarak dağıtmışlardır (ağırlıkça $\leq \% 5$ 'in altında). SiO₂ içeren membranlarda, SiO₂'nin

ortalama olarak boyutunun 50 nm'nin altında ve SiO₂ (ağırlıkça % 10 ve % 15) ortalama boyutunun 110 nm, 250 nm civarına ulaştığını gözlemişlerdir. Yüksek oranlarda ki SiO₂ miktarları için, partiküllerin gözle görülebildiğini tespit etmişlerdir [40].

M.A. Vargas MA ve arkadaşları, hipofosforous asit (H₃PO₂) emdirilmiş Poli(vinil alkol) (PVA) membran hazırlamışlardır. Oda şartlarında iyonik iletkenlik, emdirilme miktarı ile değiştiğini görmüşlerdir [41].

B. Smitha ve arkadaşları, doğrudan metanol yakıt hücresi için Poli(vinil alkol)(PVA) ve sodyum alginate (SA) ile membran sentezlemişler ve bu membranın karakterizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Membranların, metanol geçirgenliğinin ve proton iletkenliğinin Nafyon 117 ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğunu bulmuşlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda küçük miktar anyonik polimer eklemenin metanol geçirgenliğini önemli ölçüde azalttığını tespit etmişlerdir (PVA için $8,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'den PVA-SSA için $6,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'ye kadar düşmüştür) [42].

M. Aparicio ve arkadaşları, SiO₂-P₂O₅-ZrO₂ ile Nafyon içeri sızarak (infiltrate) yöntemi ile Nafyon'a SiO₂-P₂O₅-ZrO₂ maddeleri ekleyerek komposit membranları hazırlamışlardır. Membranların Differensiyel Sıcaklık Analiz ve Neak-Empedans Spektroskopi cihazlarla ile farklı nemlilik oranlarda karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır. Nafyon'a eklenen SiO₂-P₂O₅-ZrO₂ maddelerinin membranın proton iletkenliğini ve sıcaklık kararlılığını arttırdığını gözlemlemişlerdir [43].

S. S. Kulkarni ve arkadaşları, Poli(vinil alkol) (PVA) ve yoğunluktan sonra hidroliz yolu ile tetraetilortosilika (TEOS) hibrit membranları hazırlamışlardır. Membranın içindeki TEOS miktarı arttıkça, su tutma kapasitesinin azaldığını gözlemişlerdir. Bunun nedeni membran matrisin içinde hidrojen ve kovalent bağlarının oluşmasıdır. Su-asetik asit karışımını ayırmak için bu membranların performanslarının, çapraz bağlanmasını sağlayan TEOS miktarı ile değişimini araştırmışlardır. 1:2 oranda PVA, TEOS içeren membranların en yüksek ayırma seçiciliğine sahip olduğunu tespit etmişlerdir [44].

T. Kotoky ve arkadaşları, polivinil alkol/silika hibrit komposit membranları, HCl (0,5 N) katalizörü kullanarak (aqueous medium) sol-gel metodu ile sulu ortam sentezlemişlerdir. Yaptıkları karakterizasyon çalışmalarına göre, 0,0004 mmol PVA: 0,048 mmol Sodyum silikat: 0,004 mmol HCl karışım oranlarda silika parçacıkları dağılmıştır [45].

Dae Sik Kim ve arkadaşları, farklı sıcaklıkta ve farklı miktarlarda (ağırlıkça % 5–11) poli (stiren sulfonik asit-ko-maleik asit) (PSSA MA) kullanarak, çapraz bağlanmış PVA bazlı membranlar hazırlamışlardır. PSSA MA, hidrofilik grup olarak ($-\text{SO}_3\text{H}$ ve/veya $-\text{COOH}$) ve çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlardır. PSSA MA miktarının artması ile birlikte membranın metanol geçirgenliği ve proton iletkenliği azalmıştır. 25-90°C sıcaklık arasında tüm membranların proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği sırasıyla 10^{-3} - 10^{-2} S/cm ve 10^{-7} - 10^{-6} cm^2/s arasında olduğunu görmüşlerdir [46].

Bandyopadhyay ve arkadaşları Poli(vinil alkol)/silika organik inorganik komposit membranı, katalizör olarak hidroklorik asiti kullanarak ve pH'ı 1,5 olan sulu çözelti içinde sol-gel tekniğini kullanarak hazırlamışlardır. Bütün hibrit bileşiklerin mükemmel su direnci olduğunu gözlemişlerdir [47].

A. Martinelli ve arkadaşları, silika dolgu maddesi ile çapraz bağlanmış Poli(vinil alkol) bazlı proton değıştiren membranları sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Membran hazırlama esnasında $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplar oluşmuş, oluşan bu $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplar proton taşıyıcılık özelliğini artırmıştır. Çapraz bağlanmak için glutraldehit (GLA)'i kullanmışlardır. Çapraz bağlanma PVA bazlı membranların kristallik özelliğini azaltırken, silika parçacıkların eklenmesi PVA bazlı membranların kristalik özelliğini arttırmıştır. PVA:GLA:silika sistemin sıcaklık kararlılığı GLA ve silika eklenmesi ile artmıştır. Sülfürik asit solüsyonu içinde membranların iletkenliği 10^{-1} S/cm bulmuşlardır [48].

N. Seeponkai ve arkadaşları, Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)'nde proton iletken membran olarak kullanmak amacıyla sülfolanmış Poli(vinil alkol) (PVA),

sülfoasetik asit, poli(akrilik asit) ve PVA karışımı ile membran hazırlamışlardır. Membranın su tutma kapasitesi, sülfoasetik asit miktarı ve poli(akrilik asit) miktarı ile azalmıştır. Membranın proton iletkenlik ve iyon değişim kapasitesi (IEC) değerleri önce artmış, daha sonra sülfoasetik asit miktarı ile azalmıştır. Sülfolanmış PVA membranların metanol geçirgenliğinin, sülfoasetik asit miktarı ile azaldığını görmüşlerdir [49].

D. S. Kim ve arkadaşları, tetraetilortosilika (TEOS) miktarı artarken su tutma kapasitesinin ve proton geçirgenliğinin azaldığını gözlemişlerdir. Fakat ağırlıkça % 20 TEOS miktarına kadar TEOS miktarı ile doğru orantılı şekilde proton iletkenliği artmıştır, % 20 TEOS miktarının üzerinde ise TEOS miktarının artmasıyla proton iletkenliği azalmıştır. Silika parçacıklarını, membranların metanol geçirgenliğini engellemek amacıyla kullanmışlardır. Ayrıca, silika parçacıkları, su moleküllerini absorplayarak proton taşımışlardır. PVA/PSSA_MA/silika membranın proton iletkenliğini sırasıyla $1,01 \times 10^{-2}$ – $2,6 \times 10^{-2}$ S/cm ve metanol geçirgenliğini $1,2 \times 10^{-6}$ – $4,6 \times 10^{-7}$ cm²/s arasında bulmuşlardır [50].

K. Kuraoka ve arkadaşları, enerji kaynağı olarak Gly-TMOS, polifosforik asit ve polietilen glikol dimetakrilat (PDE) kullanarak SiO₂–P₂O₅–PEG hibrit membranlar hazırlamışlardır. Fosforik asit, proton iletken olarak iyi bilinen bir malzemedir. Hazırlanan membranın nemli olmayan ortamda proton iletkenliğini, 10^{-4} ~ 10^{-3} S/cm olarak bulmuşlardır [51].

B. S. Pivovarov ve arkadaşları, Poli(vinil alkol) pervaporation membranların kötü bir iletken olmasına rağmen, iyi bir metanol bariyer görevi gördüğünü göstermişlerdir [52].

M. Aparicio ve arkadaşları, poli(stiren-ko-metakrilat)-silika kovalent hibrit membranlar, monomer kopolimerizasyon yöntemi ile HEMA hidroksil gruplarla ve pre-hidroliz tetraetilortosilika (TEOS) arasında kovalent bağ oluşturularak sentezlemişlerdir. Benzil grupların sülfolanması, membranların proton iletkenlik özelliğini sağlamıştır. Membranların sıcaklık, kimyasal kararlılık ve proton

iletkenliği gibi özelliklerini karşılaştırarak, % 25 SiO₂ içeren hibrit membranların PEMFC uygulamalarında en uygun seçenek olduğu sonucuna varmışlardır [53].

Steven Swier ve arkadaşları, iyon değişim kapasiteleri (IEC), 0,2 ve 3,4 meq/g arasında olan sülfolanmış poli(eter keton keton) (SPEKK) iyonomerler, PEKK'i sülfonlayarak membran hazırlamışlardır. Sülfonlanma, eter ve keton gruplarının fenil ringlerine bağlanması ile olmaktadır. Kuru SPEKK iyonlarının sıcaklığı arttıkça, iyon değişim kapasitesinin (IEC) arttığını gözlemişlerdir. Hidratlanmış SPEEK membranların iyon değişim kapasitesi 1,0 meq/g değerinden 2,4 meq/g değerine artarken, bu membranların proton iletkenliği, 10⁻³ meq/g değerinden 10⁻¹ S/cm değerine çıkmıştır [54].

Hidrofilik bir yapıya sahip olması ile kimyasal ve ısı olarak kararlı olması nedeniyle, çitosan (CS) membranlarda kullanılmaktadır. Ayrıca hem hidroksil ve hem de aminogruplara sahip olmasından dolayı kimyasal olarak birçok formlara modifiye olmaktadır ve kimyasal reaksiyonlara katılabilmektedir. B. Smitha ve arkadaşları, çitosan (CS) ve poli(vinil poliolidon) (PVP)'den oluşan membranlar sentezlemişlerdir. Bu membranların iyon değişim ve su tutma kapasitelerini hesaplayarak, doğrudan metanol yakıt hücrelerine uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Polimer karışıma sülfurik asit ekledikten sonra, gluteraldehit çözeltisinde bekleterek çapraz bağların oluşmasını sağlamışlardır. Elde ettikleri membranların CS eklenmesi ile metanol geçirgenliğinin 9,2×10⁻⁸ cm².s⁻¹'den 7,3×10⁻⁸ cm².s⁻¹'e azaldığı ve proton iletkenliğinin ise 0,019 S.cm⁻¹'den 0,024 S.cm⁻¹'e arttığı sonucuna varmışlardır [58].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

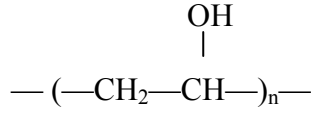
4.1. Materyal ve Metot

Daha önce yapılan araştırmalar ışığında poli(vinil alkol) bazlı membranların sentezlenmesine karar verilmiştir. Poli(vinil alkol) (PVA) ile sülfosüksinik asiti (SSA) çapraz bağlayarak ve Polietilen Glikol (PEG)/Titanyum dioksit (TiO₂) katkı maddeleri ekleyerek membranlar sentezlenmiştir.

4.1.1 Poli(vinil alkol) (PVA)

Poli(vinil alkol), PVA, hafif kokulu, beyaz granül yapısına sahiptir. Özgül ağırlığı 1,19-1,31 gr/dm³ arasındadır. Suda çok az çözünür. Sulu çözeltisi, nötr veya hafif asidik karakterdedir. Erime noktası 200°C (392°F) dir. Camsı geçiş sıcaklığı 85°C'dir. PVA, çoğunlukla sentetik olarak üretilen, polihidroksi polimer bir reçinedir. Polivinil asetatın hidroliziyle üretilir. PVA mükemmel kimyasal ve fiziksel dayanıklılığa sahiptir. Çok iyi bir yapıştırıcıdır ve diğer polimerlere göre iyi bir çözücüdür. Bu yüzden endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir. Birkaç dakikalık ısıtma işlemi, kristallenmeyi artırır ve çözünürlüğü büyük ölçüde düşürür. PVA en çok tekstil sanayinde, yapıştırıcı olarak, emülsiyon polimerizasyonlarında koruyucu kolloid olarak kullanılır. Ayrıca çimento üretiminde, suda çözünür ambalaj üretiminde de azımsanamayacak kadar fazla kullanılır [63].

Ayrıca Poli(vinil alkol)(PVA) kimyasal kararlılığa sahip, film formuna girebilen, mekanik özellikleri iyi, alkol bariyer özelliğine sahip ve pahalı olmayan bir malzeme olması nedeniyle, membran sentezinde dikkatleri üzerine çekmektedir. PVA bazlı membranlar, tek başına karboksilik ve sulfonik asit gibi gruplara sahip olmadıkları için, Nafyona göre zayıf proton taşıyıcılarıdır. PVA membranlara, SSA eklenerek çapraz bağ oluşturulabilir ve yapılarına negatif iyonlar katılabilir [3].



Şekil 4.1. PVA'nın yapısı.

Hidroksil gruplarla etkileşen çok fonksiyonlu bileşikler kullanılarak, PVA kolayca çapraz bağlanabilir. Bu işlem su dayanımını ve viskoziteyi arttırdığı için çok önemlidir. En çok kullanılan çapraz bağlama ajanları gluteraldehit, ure-formaldehit, melamin-formaldehit, trimetilolmelamin, sodyum borat, borik asit ve izosiyanatlardır [63].

4.1.2. Sülfosüksinik asit (SSA)

Aktif grup içermediğinden zayıf proton taşıma özelliğine sahip olan PVA, ayrıca suda parçalanmaktadır. Sülfosüksinik asit, iki karboksil grubu (-COOH-) ve bir sülfon (-SO₃H) grubu içermektedir. Karboksil grupları çapraz bağlanmayı sağladığından suda çözünmeyi azaltır. Sülfon, aktif bir grup olduğundan proton iletkenliğini artırır. Belirtilen özelliklerinden dolayı sülfosüksinik asit membran sentezinde kullanılmıştır.

Yapılan araştırmalar da, farklı miktarlarda SSA (% 5-30) ihtiva eden PVA membranların, proton iletkenliklerinin 10⁻³-10⁻² S/cm aralığında olduğu bulunmuştur. Bu değer Nafyon ile kıyaslanabilir düzeydedir [3].

PVA/SSA/Silika membranların proton iletkenliklerinin 10⁻³-10⁻² S/cm aralığında olduğu bulunmuştur. Ayrıca SSA ile çapraz bağ oluşturan membranların daha kararlı oldukları görülmüştür [31].

Yapılan araştırmaların ışığında aktif gruplar içeren sülfosüksinik asit membran, PVA ile çapraz bağ yaparak daha kararlı bir yapı elde edebilmek ve SSA'da mevcut olan sülfon grupları ile proton iletkenliğini artırmak amacıyla SSA katkı maddesi eklenmiştir.

4.1.3. Polietilen Glikol (PEG)

İlk sentezlenen membranlar, PVA ve SSA malzemelerinden elde edilmiştir. Görülmüştür ki elde edilen malzemenin yapısı kırılgandır. Bu kırılganlığı engellemek amacıyla elastiklik sağlayan ve membranlarda organik destek maddesi olarak kullanılan PEG membran setezinde kullanılmıştır [38].

4.1.4. Titanyumdioksit (TiO_2)

Titanyumdioksit, genel olarak beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. Boya, tekstil, plastik, kağıt, mürekkep, ilaç ve kozmetik gibi bir çok alanda yer almaktadır. dayanıklılığı artmasını sağlayan plastikleştirici özelliğe sahiptir. Ayrıca TiO_2 proton iletkenliğine olumlu etkisi olan yarı iletkenlik özelliği artırıcı tercih edilen bir malzemedir [55].

PVA ve TiO_2 ile sentezlenen membranların daha yüksek proton iletkenlik değerlerine sahip oldukları görülmüştür [8]. Ayrıca TiO_2 eklenen membranların yapısının daha kararlı olduğu bulunmuştur [8, 32].

Literatür araştırmaların ışığında daha yüksek proton iletkenlik özelliği, daha iyi sıcaklık, kimyasal ve mekanik kararlılığı olan ve kompozit yapıya sahip membran sentezlemek için TiO_2 , dolgu maddesi olarak kullanılmaya karar verilmiştir.

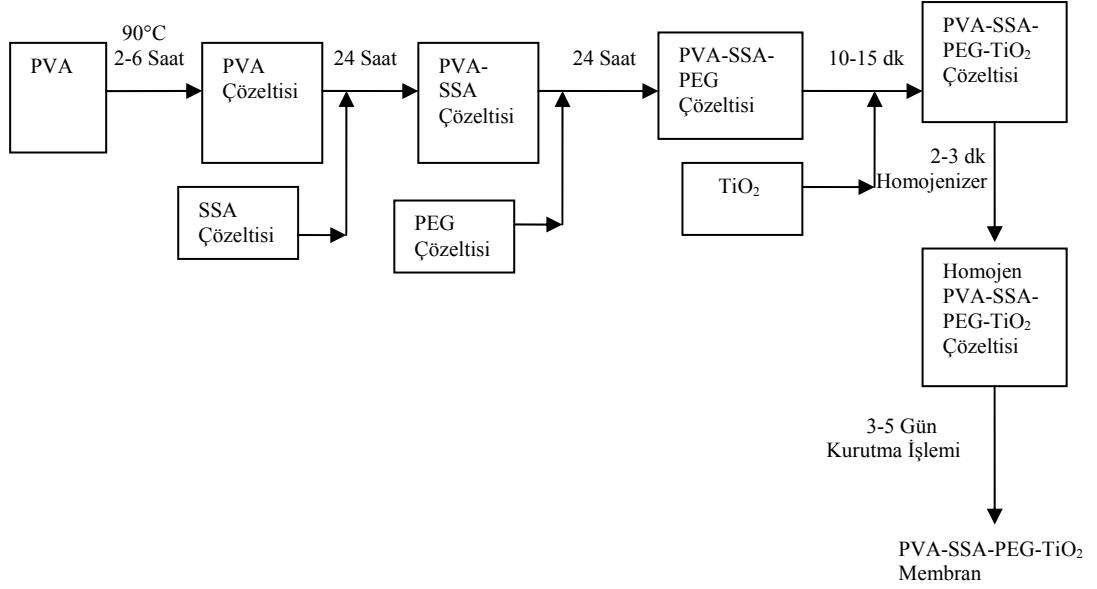
4.2. Sentez Çalışmaları

Sentez çalışması beş temel başlıkta gruplandırabiliriz.

- i) PVA Çözülmesi,
- ii) SSA Eklenmesi (Çapraz bağlanmanın sağlanması),
- iii) PEG Eklenmesi,
- iv) TiO_2 Eklenmesi (Dolgu maddenin eklenmesi),
- v) Membran Dökme,

vi) Isıl İşlem.

Takip edilen deneysel yöntem Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Deneysel yöntem.

4.2.1. Polivinil alkolün çözülmesi

90°C sıcaklıkta, PVA’ya (ortalama molekül ağırlığı: 61000 gr/mol (Aldrich)) ağırlıkça % 5’lik PVA çözeltisi oluşturmak üzere saf su eklenerek manyetik karıştırıcı ile 2-6 Saat karıştırarak homojen bir çözelti elde edilir. Daha sonra bu çözelti oda şartlarında soğumaya bırakılır.

4.2.2. Sülfosüksinik asit eklenmesi

Oda şartlarında soğumaya bırakılmış olan PVA çözeltisine ağırlıkça % 15-35 (SSA/PVA) arasında SSA (% 70 sulu çözeltisi (Aldrich)) çözeltisi eklenir. Bu çözelti, oda şartlarında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.

4.2.3. Polietilen glikol eklenmesi

PVA-SSA çözeltisi 24 saat karıştırıldıktan sonra, ağırlıkça % 5 (PEG/PVA) oranında PEG eklenir ve yine oda şartlarında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.

4.2.4. Titanyum dioksit eklenmesi

PVA-SSA-PEG çözeltisine ağırlıkça % 5-10-15 (TiO_2 /PVA) olacak miktarlarda TiO_2 eklenir ve 15-20 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra homojenizer (1-3 dakika) ile TiO_2 katkı maddesinin homojen olarak çözeltide dağılması sağlanır.

Homojen halde dağılmış bu çözelti daha sonra düz petri kalıplarına dökülür. Oda şartlarında 3-5 gün kurutulan membranlar, çapraz bağlanma gerçekleşmesi için 2 saat ısıtılma tabi tutulur.

4.3. Karakterizasyon Çalışmaları

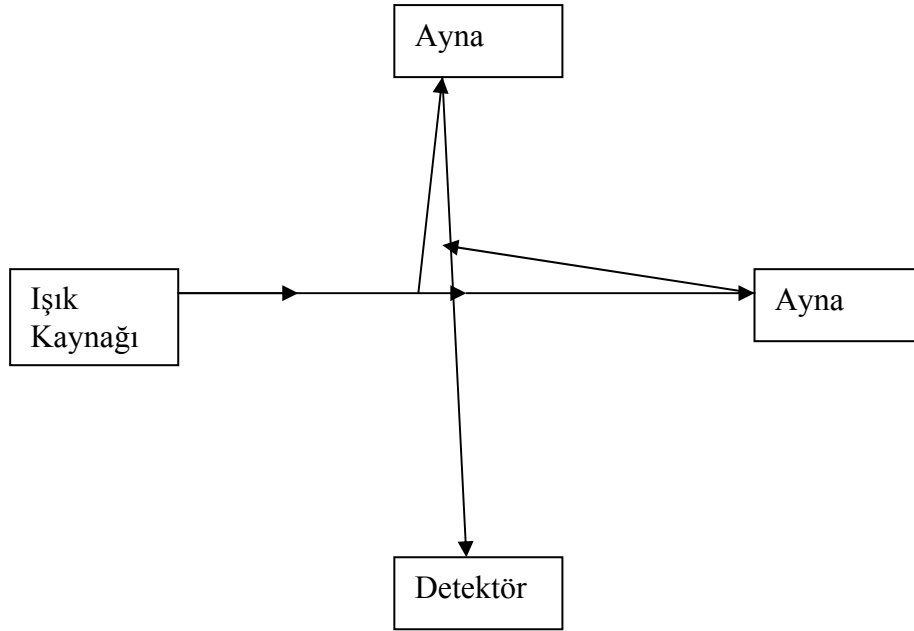
Membranların FT-IR spektrumları, su tutma kapasiteleri, şişme özellikleri, iyon değişim kapasiteleri ve proton iletkenlikleri incelenmiştir.

4.3.1. Membranların FT-IR analizi

Membranların yapısında, hangi fonksiyonel grupların bulunduğunu görebilmek amacıyla FT-IR analizleri yapılmıştır. FT-IR analizleri Jasco FT/IR-480+ cihazı (Resim 4.1) ile ölçülmüştür. Ölçümler $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



Resim 4.1. Jasco FT/IR-480+ cihazı



Şekil 4.3. Jasco FT/IR-480+ çalışma şeması [59].

4.3.2. Membranın su tutma kapasitesi

Su da bekleyen membranların matrislere, su molekülleri yerleşmektedir. Su molekülleri ve aktif grup olan HSO_3^- molekülleri ile proton iletilmektedir. Bu nedenle su moleküllerinin membran yapısındaki miktarı arttıkça, proton iletkenliği

artmaktadır. Membranın yapısındaki su molekül miktarını bulmak için ise su tutma kapasiteleri hesaplanmıştır.

Kuru tartımı alınan numuneler (W_{kuru}), oda sıcaklığında saf suda dengeye ulaşincaya kadar (yaklaşık 24 saat) bekletilir. Sudan çıkartılan numunelerin üzerindeki su tanecikleri silinir ve numunelerin ıslak ağırlığı ($W_{ıslak}$) tartılır. Membranların su tutma kapasitesi, eşitlik 4.1. ile hesaplanır.

$$W = \frac{(W_{ıslak} - W_{kuru})}{W_{kuru}} \quad (4.1)$$

4.3.3. Membranın şişme özelliği

Membranların sulu ortamlarda şişmesi, protonların difüzyon mesafesini uzatacağından difüzyon direncini artıracak ve membranların proton iletkenliğini azaltacaktır. Bu nedenle membranların şişme özelliğinin olmaması gerekir.

Kuru kalınlığı alınan numuneler (K_{kuru}), oda sıcaklığında saf suda dengeye ulaşincaya kadar (yaklaşık 24 saat) bekletilir. Sudan çıkartılan numunelerin üzerindeki su tanecikleri silinir ve numunelerin ıslak kalınlıkları ($K_{ıslak}$) ölçülür. Membranın şişme özelliği, eşitlik 4.2 ile hesaplanır.

$$S = \frac{(K_{ıslak} - K_{kuru})}{K_{kuru}} \quad (4.2)$$

4.3.4. Membranların iyon değişim kapasitesi (IEC)

Membranların iyon değişim kapasitesinin yüksek olması proton iletkenliğinin yüksek olduğunu gösterir.

120°C’de 2 saat ısıt işlem görmüş membranların kuru tartımları (W_{kuru}) alındıktan sonra 0,1 M NaOH çözeltisinde oda şartlarında 24 saat bekletilir. Bekletme

işleminde sonra membranlar çözeltiden çıkartılır. Böylece değiştirilmiş iyonların yeniden yer değiştirmesi önlenmiş olur. Daha sonra membranlar çözeltiden saf su ile yıkanarak alınır ve yıkama sularını da içeren çözelti, 0,1 M HCl ile titre edilir. Titrasyonlar için Shott marka TA500 plus model, 0,01 mL hassasiyetli, bilgisayar kontrollü titrasyon cihazı kullanılmıştır.



Resim 4.2. Shott TA500 plus titrasyon cihazı.

İyon değişim kapasitesi (IEC), eşitlik 4.3 ile hesaplanır.

$$IEC(\text{meq/g}) = \frac{[(M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - (M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})]}{W_{\text{kuru}}} \quad (4.3)$$

Bu denklemde;

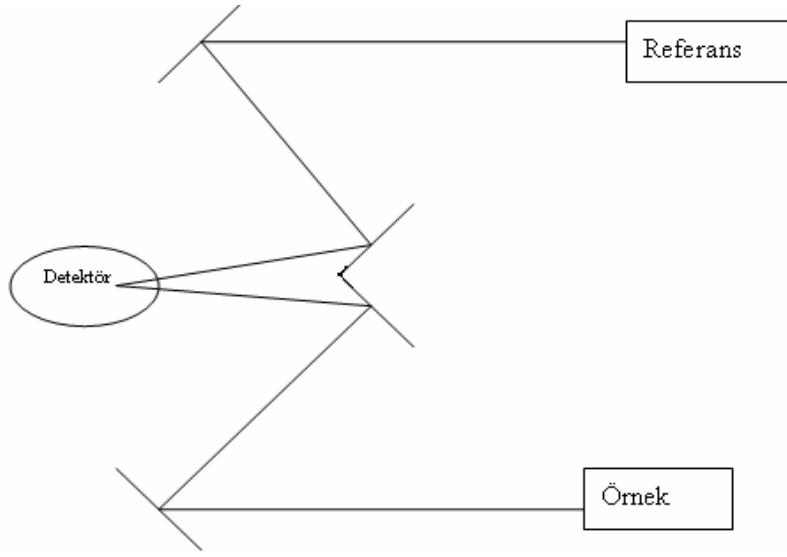
M_{NaOH} : NaOH çözeltisinin molaritesi,

V_{NaOH} : NaOH çözeltisinin hacmi,

M_{HCl} : HCl çözeltisinin molaritesi,

V_{HCl} : HCl çözeltisinin hacmi,

W_{kuru} : Membranın kuru ağırlığıdır.



Şekil 4.4. Shott TA500 plus titrasyon cihazının çalışma seması [60].

4.3.5. Membranların proton iletkenliği için empedans ölçümleri (EIM)

İletkenlik ölçümleri A.C. Empedans Spektroskopisi ile membranın kalınlığı yönünde iki nokta veya dört nokta ölçüm tekniği ile yapılır. Fakat iki nokta ölçümleri daha kolay uygulanması ve daha kararlı sonuçlar vermesi nedeniyle tercih edilmektedir.

Empedans spektroskopisi, malzemelerin elektriksel ve ara yüzey özelliklerini belirleyen güçlü bir karakterizasyon yöntemidir. Empedans spektroskopisi temel elektrokimya, elektroanalitik kimya, korozyon bilimi, elektrokimyasal sentez, enerji depolama ve dönüşümü ve biyoelektrokimya gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Empedans maddenin elektrik akımına karşı gösterdiği direnç, cihazların devrelerinin birbirleri ile olan bağlantılarının elektronik bakımdan uyumlu olmasını belirleyen temel ölçüttür. Bu direnç Ohm kanunu ile tanımlanabilir. Buna göre direnç voltaj ile akımın oranı olarak verilir.

$$R = \frac{E}{I} \quad (4.4)$$

Elektrokimyasal empedans, harekete geçen sinyaller ile ölçülür. Bu durum hücrenin pseudo-doğrusal olmasını sağlar. Doğrusal bir sistemde, sinüzoidal potansiyele karşılık gelen akım tepkisi aynı frekansta faz kaymasına sebep olmaktadır [64].

Membranlarda aranan en önemli özellik membranın proton iletkenliğidir. Membranların proton iletkenlikleri Solartron 1260 ile 1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi ile (Resim 4.3) gerçekleştirilmiştir.



Resim 4.3. Solartron 1287 1260 kombinasyonu ve ölçüm hücresi.
1: 1287 ve 2:1260 [61].

Empedans ölçümleri 2 elektrotlu teknikle 1MHz ile 4Hz aralığında, 25°C arasında ve % 100 nemlilikte gerçekleştirilmiştir.

Membran direnci kullanılarak membranın proton iletkenliği şu şekilde hesaplanır.

$$\sigma = \frac{K_{membran}}{R \cdot A} \quad (4.5)$$

Burada;

σ : Proton iletkenliği

$K_{membran}$: Membran kalınlığı

R: Direnç

A: Elektrot yüzey alanı

4.3.6. Membranların kimyasal dayanıklılığı (Fenton Testi)

Membranların iyi bir proton değiştirilen membran olabilmesi için kimyasal dayanıklılığa sahip olması gerekir. Kimyasal dayanıklılığı ölçmek için Fenton Testi yapılmıştır. Fenton Testi ile yaşlandırılmış olan membranların ağırlıklarını kaybetmesi, kimyasal kararlılığının azaldığını göstermektedir [56, 57].

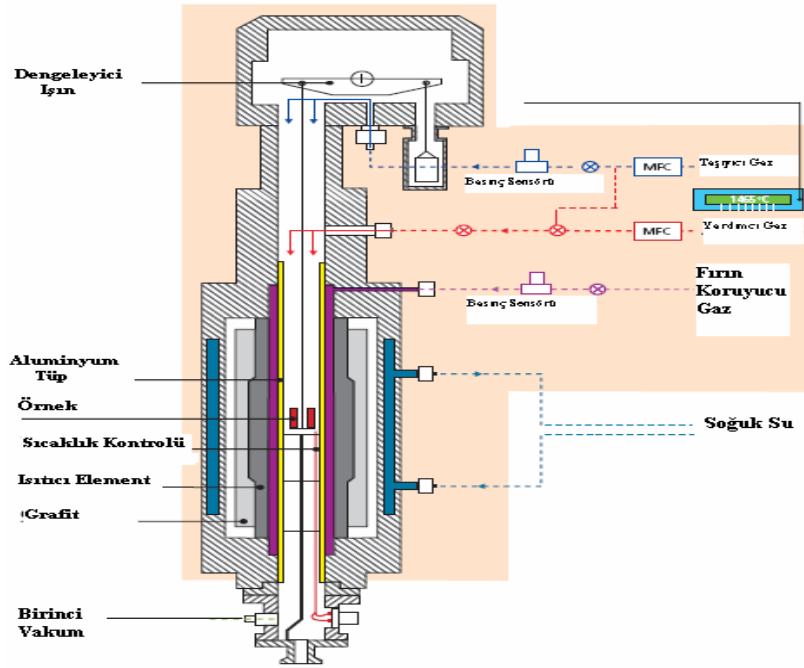
2 saat 120°C’de ısıtıl işlem görmüş membranlar, 60°C’deki vakumlu fırında 12 saat bekletilmiş ve kuru ağırlıkları alınmıştır. Membranlar 1,5 saat ve 3 saat 70°C’de manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 4ppm NH_3FeSO_4 + % 3 H_2O_2 çözeltisinde bekletilmiştir. Membranların daha fazla H_2O_2 ’den etkilenmemesi için membranlar saf suya daldırılmış ve tekrar 60°C’deki vakumlu fırında 12 saat bekletilmiştir. Fırında bekletilen membranların kuru ağırlıkları, önceki ağırlıkları ile kıyaslanmıştır.

4.3.7. TGA+DSC analizleri

Yakıt pilinin çalışma sıcaklığında membranlar kararlılığını kaybetmemesi gerekir. Yakıt olarak metanol kullanıldığında, yakıt pilinin yüksek sıcaklıkta çalışması katalizörün CO gazı ile zehirlenmesini engellemektedir. Bu nedenle membranların yüksek sıcaklığa dayanımı son derece önemlidir. Membranların sıcaklık dayanımları Setaram TGA+DSC (Resim 4.4) cihazı ile belirlenmiştir.



Resim 4.4. Setaram TGA+DSC cihazı.



Şekil 4.5. Setaram TGA+DSC cihazının çalışma şeması[62].

Şekil 4.5'te Setaram TGA+DSC cihazının çalışma şeması sunulmuştur.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

SSA/PEG/TiO₂/MCM41 katkı maddeleri kullanılarak sentezlenen membranlar Çizelge 5.1’de listelenmiştir.

Çizelge 5.1.Sentezlenen membranlar.

Katkı Maddeleri	Isıl İşlem Zamanı	Sembol	Membranların Bileşimleri
SSA Katkılı	24 saat	5 SSA (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 5)
		10 SSA (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 10)
		15 SSA (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 15)
		20 SSA (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 20)
		25 SSA (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 25)
		30 SSA (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 30)
		35 SSA (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 35)
SSA ve PEG Katkılı	24 saat	15SSA-PEG (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 15) + PEG (PEG/PVA = % 5)
		20SSA-PEG (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 20) + PEG (PEG/PVA = % 5)
		25SSA-PEG(24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 25) + PEG (PEG/PVA = % 5)
		30SSA-PEG (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 30) + PEG (PEG/PVA = % 5)
		35SSA-PEG (24)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 35) + PEG (PEG/PVA = % 5)
SSA ve PEG Katkılı	2 saat	15SSA-PEG (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 15) + PEG (PEG/PVA = % 5)
		20SSA-PEG (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 20) + PEG (PEG/PVA = % 5)
		25SSA-PEG(2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 25) + PEG (PEG/PVA = % 5)
		30SSA-PEG (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 30) + PEG (PEG/PVA = % 5)
		35SSA-PEG (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 35) + PEG (PEG/PVA = % 5)
SSA, PEG ve TiO ₂ Katkılı	2 saat	15SSA-5TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 15) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 5)
		20SSA-5TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 20) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 5)
		25SSA-5TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 25) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 5)
		30SSA-5TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 30) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 5)
		35SSA-5TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 35) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 5)
SSA, PEG ve TiO ₂ Katkılı	2 saat	15SSA-10TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 15) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 10)
		20SSA-10TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 20) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 10)
		25SSA-10TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 25) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 10)
		30SSA-10TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 30) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 10)
		35SSA-10TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 35) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA = % 10)

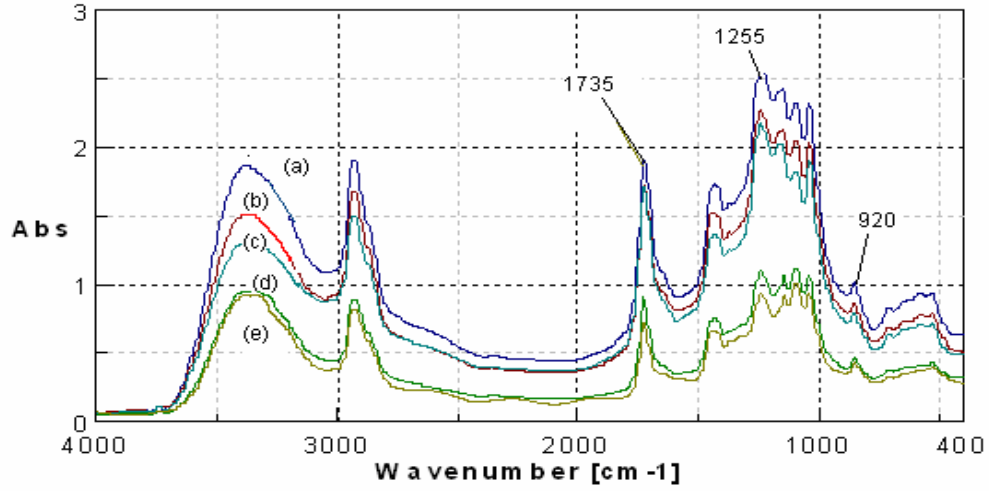
Çizelge 5.1. (Devam) Sentezlenen membranlar.

Katkı Maddeleri	Isıl İşlem Zamanı	Sembol	Membranların Bileşimleri
SSA, PEG ve TiO ₂ Katkılı	2 saat	15SSA-15TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 15) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA= % 15)
		20SSA-15TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 20) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA= % 15)
		25SSA-15TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 25) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA= % 15)
		30SSA-15TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 30) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA= % 15)
		35SSA-15TiO ₂ (2)	% 5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 35) + PEG (PEG/PVA = % 5) + TiO ₂ (TiO ₂ / PVA= % 15)
SSA, PEG ve MCM41 Katkılı	2 saat	15SSA-10MCM41	%5 PVA+ SSA (SSA/PVA = % 15) + PEG (PEG/PVA = % 5) +10MCM41 (10MCM41/ PVA= % 10)
		20SSA-10MCM41	%5 PVA+SSA(SSA/PVA = % 20) + PEG (PEG/PVA = % 5) +10MCM41 (10MCM41/ PVA= % 10)
		25SSA-10MCM41	%5 PVA+ SSA (SSA/PVA = % 25) + PEG (PEG/PVA = % 5) +10MCM41 (10MCM41/ PVA= % 10)
		30SSA-10MCM41	%5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 30)+ PEG (PEG/PVA = % 5) +10MCM41 (10MCM41/ PVA= % 10)
		35SSA-10MCM41	%5 PVA + SSA (SSA/PVA = % 35) + PEG (PEG/PVA = % 5) +10MCM41 (10MCM41/ PVA= % 10)

Sentezlenen membranların istenilen özelliklere sahip olup olmadığını belirlemek amacıyla su tutma kapasiteleri, şişme özellikleri, iyon değişim kapasiteleri, FTIR spektrumları ve proton iletkenlik değerleri incelenmiştir.

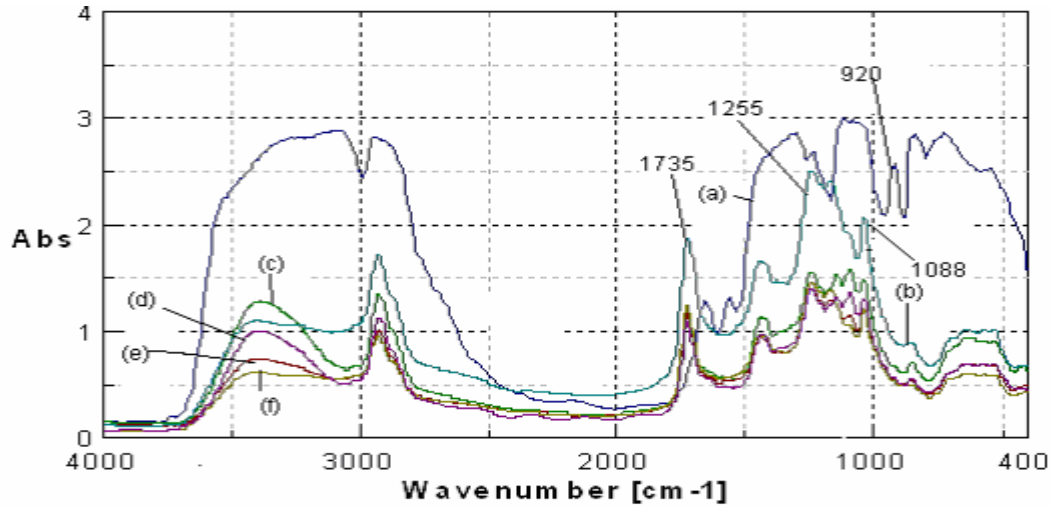
5.1. FTIR Sonuçları

2 saat ısıtıl işlem uygulanan SSA-5PEG membranların FTIR sonuçları şekil 5.1’de sunulmuştur. 1730–1735 cm⁻¹ dalga boyunda (–COO–) gerilme bandı, membranın ihtiva ettiği SSA miktarı ile artmıştır. Yapıdaki (O–H) gerilmelerinden kaynaklanan 920 cm⁻¹ dalga boyundaki pikin şiddeti, SSA eklenmesi ile azalmıştır. 1088 ve 1255 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pikler membranlarda –SO₃H gruplarının olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, PVA’da bulunan –OH ile SSA’da bulunan (–COOH) arasında esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir [3,27].



Şekil 5.1. (a) 30SSA-5PEG, (b) 25SSA-5PEG, (c) 35SSA-5PEG, (d) 20SSA-5PEG, (e) 15SSA-5PEG FT-IR spektrumu (2 saat).

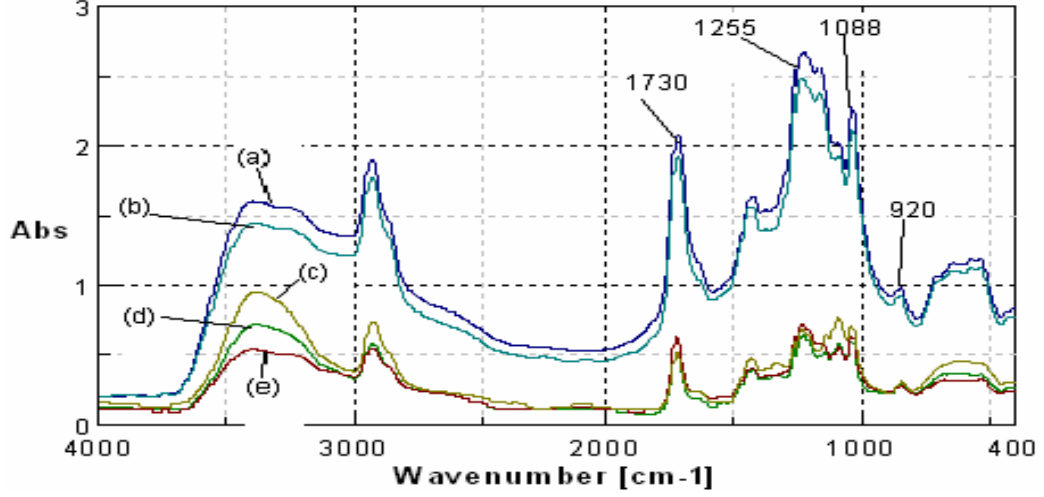
SSA/5PEG/5TiO₂ eklenmesi ile elde edilen FTIR sonuçları şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2. (a) Saf PVA, (b) 30SSA-5TiO₂, (c) 20SSA-5TiO₂, (d) 25SSA-5TiO₂, (e) 15SSA-5TiO₂, (f) 35SSA-5TiO₂ FTIR spektrumları.

1730–1735 cm⁻¹ dalga boyunda (–COO–) gerilme bandı membranın ihtiva ettiği SSA miktarı ile artmıştır. Yapıdaki (O–H) gerilmelerinden kaynaklanan 920 cm⁻¹ dalga boyundaki pikin şiddeti saf PVA’da çok yüksek iken yapıya SSA eklenmesi ile bu pikin şiddeti azalmaktadır. 1088 ve 1255 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pikler membranlarda –SO₃H gruplarının olduğunu göstermektedir [3, 27].

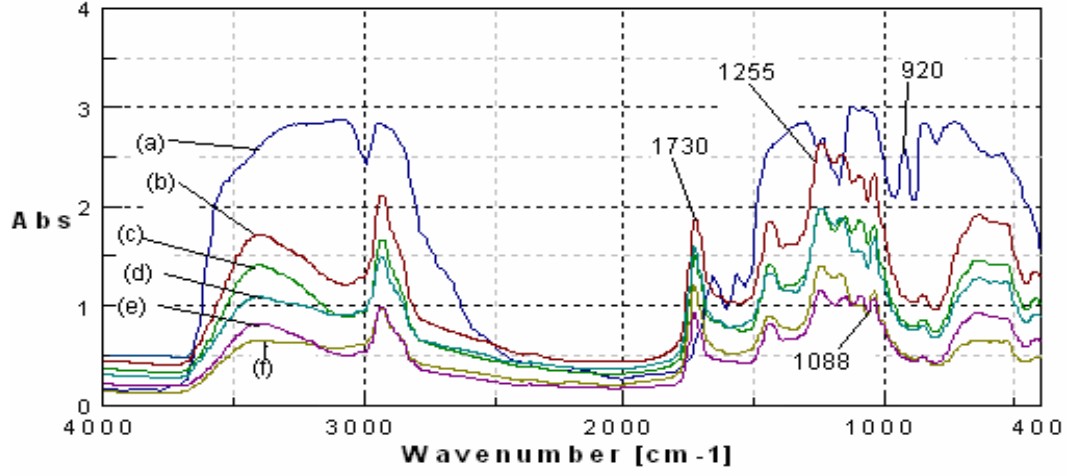
SSA/5PEG/10TiO₂ eklenmesi ile elde edilen FTIR sonuçları şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3. (a) 35SSA-10TiO₂, (b) 30SSA-10TiO₂, (c) 15SSA-10TiO₂, (d) 20SSA-10TiO₂ (e) 25SSA-10TiO₂ FTIR spektrumları.

1730–1735 cm⁻¹ dalga boyunda (–COO–) gerilme bandı membranın ihtiva ettiği SSA miktarı ile artmıştır. Yapıdaki (O–H) gerilmelerinden kaynaklanan 920 cm⁻¹ dalga boyundaki pikin şiddeti saf PVA'da çok yüksek iken yapıya SSA eklenmesi ile bu pikin şiddeti azalmaktadır. –SO₃H gruplarının olduğunu gösteren 1088 cm⁻¹ ve 1255 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler 35SSA-10TiO₂ ve 30SSA-10TiO₂ membranlar da daha şiddetlidir [3, 27]. Bu pikler, % 30 SSA ve % 35 SSA içeren membranlarda çapraz bağlanmanın daha fazla olduğunu göstermektedir.

SSA/5PEG/15TiO₂ eklenmesi ile elde edilen FTIR sonuçları şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4. (a) Saf PVA, (b) 25SSA-15TiO₂, (c) 20SSA-15TiO₂, (d) 30SSA-15TiO₂, (e) 15SSA-15TiO₂, (f) 35SSA-15TiO₂ FT-IR spektrumları.

1730–1735 cm⁻¹ dalga boyunda (–COO–) gerilme bandı, membrana SSA eklenmesi ile artmıştır. Yapıdaki (O–H) gerilmelerinden kaynaklanan 920 cm⁻¹ dalga boyundaki pikin şiddeti, SSA eklenmesi ile azalmıştır. (O–H) ve (–COO–) bağlarını belirten gerilme bantlarının şiddeti azalırken, –SO₃H gruplarının olduğunu gösteren 1088 ve 1255 cm⁻¹ dalga boyunda görülen piklerin şiddeti artmaktadır [3, 27].

SSA -10MCM41 içeren membranların ışığı geçirmemesinden dolayı FTIR analizleri elde edilememiştir.

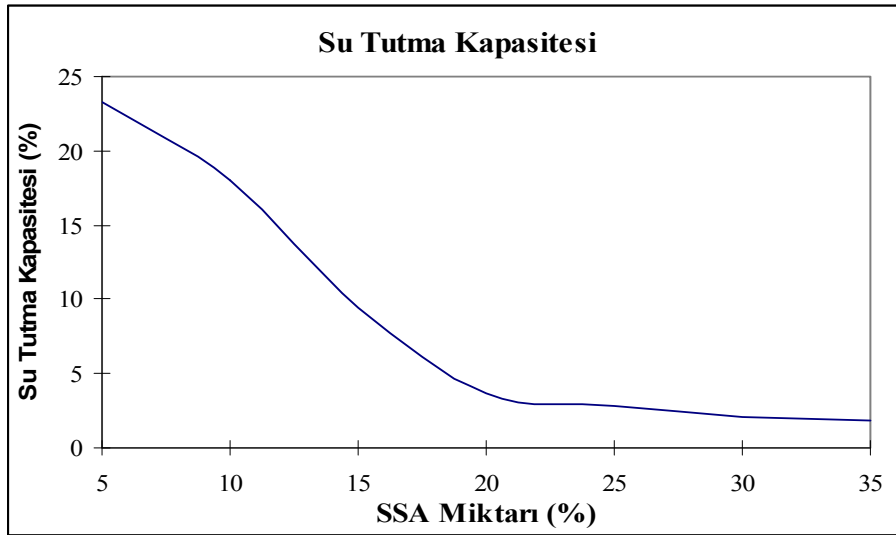
5.2. Su Tutma Kapasiteleri

Proton iletkenliğini artırmak için membranların nemlendirilmesi gerektiği ve katotta oksijenin indirgenme reaksiyonu sonucunda su oluştuğu göz önüne alındığında membranların sulu ortamda mekanik ve kimyasal özelliklerini kaybetmemesi gerekir. Polivinil alkol, hidrofilik bir madde olup katkı maddesi olmaksızın sentezlenen PVA membranlar suda çözünüp parçalanmaktadır. SSA, PVA ile çapraz bağ oluşturarak sulu ortamda membran dayanıklılığını arttırmaktadır.

Proton iletkenliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri de membranın matrisinin içindeki su molekülleridir. Bu nedenle membranların suda parçalanmaması ve aynı zamanda protonu iletebilecek kadar su içermesi istenmektedir.

Bunun yanında proton iletkenliği etkileyen diğer bir faktör de, membranların içerdiği aktif gruplardır. Protonlar, membranların yapısındaki sülfon grupları ($-HSO_3$) yardımıyla anottan katoda taşınır.

Membranların matrisinin içerdiği su miktarını ölçmek için su tutma kapasitesi hesaplandı. Bunun için kuru tartımları alınan membranlar 24 saat su içerisinde bekletildi. 24 saatin sonunda sudan alınan membranların yüzeyindeki fazla su kağıt havlu ile alındıktan sonra ıslak tartımları alınarak su tutma kapasitesi eşitlik 4.1 yardımıyla belirlendi. PVA/SSA katkı maddeleri ile sentezlenen membranlara ait su tutma kapasitesi değerleri Şekil 5.5'te verilmiştir.

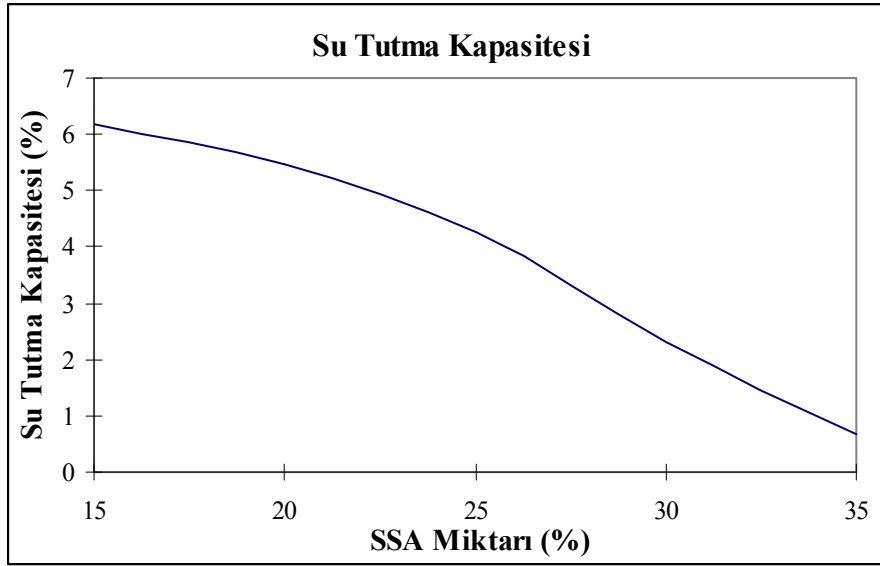


Şekil 5.5. Membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.

Şekil 5.5'te görüldüğü gibi SSA miktarı arttıkça membranların su tutma kapasiteleri azalmıştır. SSA miktarının artması, membranlardaki çarpaz bağlanmayı artırmaktadır. Çarpaz bağlanmanın artmasıyla, suyun tutulmasını sağlayan

membranların matrisi azalmaktadır. Bu nedenle membranların su tutma kapasiteleri SSA miktarı arttıkça düşmektedir.

Sadece SSA katkılı membranların çok kırılğan olduğu görülmüştür. Bu kırılğanlığı ortadan kaldırıp elastik özelliği vermesi için PEG eklenmiştir. PEG'in eklenmesi kırılğanlığı azaltmıştır. Fakat tamamen ortadan kaldırmamıştır. SSA/5PEG katkılı membranların su tutma kapasiteleri Şekil 5.6'da verilmiştir.



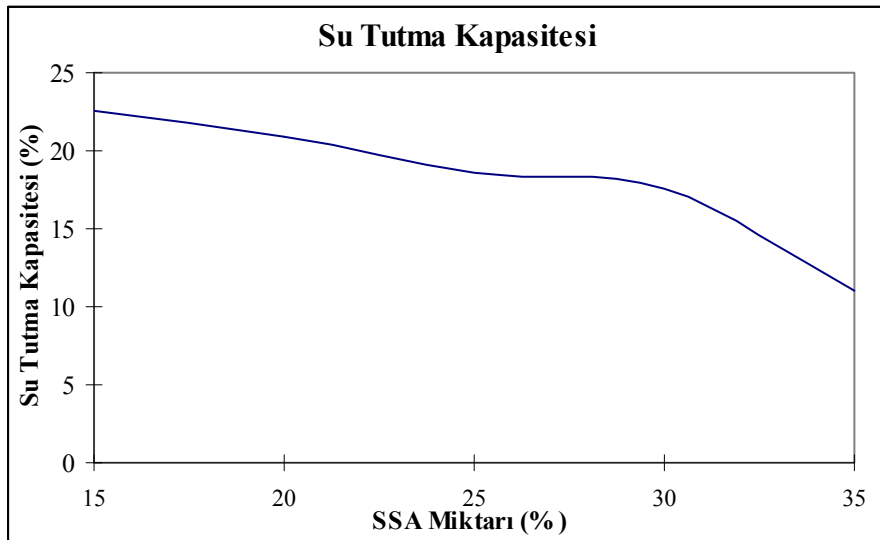
Şekil 5.6. SSA/5PEG katkılı membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (24 saat).

SSA miktarı arttıkça membranların su tutma kapasiteleri azalmıştır. PEG katılmadan önceki membranlarla kıyaslandığında, SSA/5PEG katkılı membranların su tutma kapasitelerinin azalma trendi daha yavaş olmuştur. Bu yavaşlamanın nedeni PEG eklenmesi ile çapraz bağlanmanın yavaşlaması olarak açıklanabilir. Su tutma kapasitesinin daha yavaş azalma trendi, daha fazla SSA ekleyebilme şansı vermektedir.

Çizelge 5.3 incelendiğinde membranların içerdiği SSA miktarı arttıkça membranların proton iletkenlik değerlerinde fazla bir değişiklik görülmemiştir.

Bunun nedeni, SSA miktarı arttıkça membranların su tutma kapasiteleri azalmasına rağmen membranların sahip oldukları sülfon gruplarının artmasıdır.

SSA/5PEG katkı maddeleri ile hazırlanan membranlara 24 saat ısıtıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem süresinden dolayı çapraz bağlanma artmış ve membranlar kırılğan bir yapıya sahip olmuştur. Hatta 24 saat saf suda bekleyen membranların mekanik dayanıklılığının olmadığı gözlenmiştir. Mekanik dayanıklılığı artırmak amacı ile membranlara uygulanan 24 saat ısıtıl işlem 2 saate düşürülmüştür. 2 saat ısıtıl işlem görmüş SSA/5PEG katkılı membranların su tutma kapasiteleri Şekil 5.7’de verilmiştir.



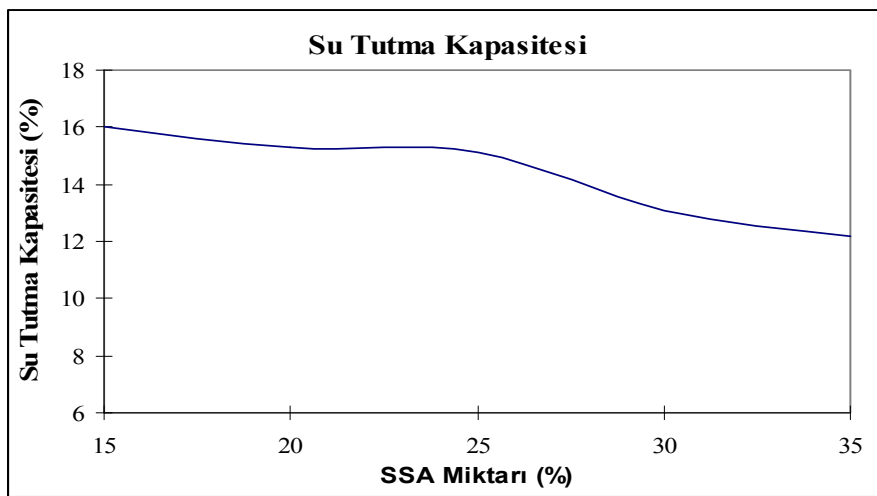
Şekil 5.7. SSA/5PEG katkılı membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi SSA miktarı arttıkça su tutma kapasiteleri azalmaktadır. Çünkü, şekil 5.1’de FT-IR sonuçları incelendiğinde, % 25-30-35 SSA içeren membranların sülfon gruplarını gösteren dalga boyundaki pik daha yüksektir. Sülfon grupların fazla olması çapraz bağlanmanın fazla olduğunu ve membranlardaki matrislerin daha az olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, şekil 5.7’den de anlaşıldığı üzere % 25-30-35 SSA içeren membranların su tutma kapasiteleri diğerlerine göre daha azdır.

2 saat ısıtıl işlem görmüş SSA/5PEG katkılı membranın su tutma kapasitelerinde artış gözlenmiştir. % 15-35 SSA içeren 24 saat ısıtıl işlem görmüş membranların su tutma kapasiteleri sırasıyla % 6,12 - 0,66 iken, 2 saat ısıtıl işlem görmüş membranların su tutma kapasiteleri % 22,6-11'lere kadar çıkmıştır. Su tutma kapasitelerinin artmasının yanında 2 saat ısıtıl işlem görmüş membranlardaki kırılmalık özelliğın azaldığı görülmüştür. Ayrıca, suda bekleyen membranlarda parçalanma görülmemiştir. Bu nedenle, membranların mekanik olarak daha dayanıklı olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.3 ve 5.4 incelendiğinde 2 saat ısıtıl işlem görmüş SSA/5PEG katkılı membranların proton iletkenliklerinin 24 saat ısıtıl işlem görmüş membranlara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Proton iletkenlik değeriindeki bu yükselme, 2 saat ısıtıl işlem görmüş membranların su tutma kapasitelerinin daha fazla olmasıdır.

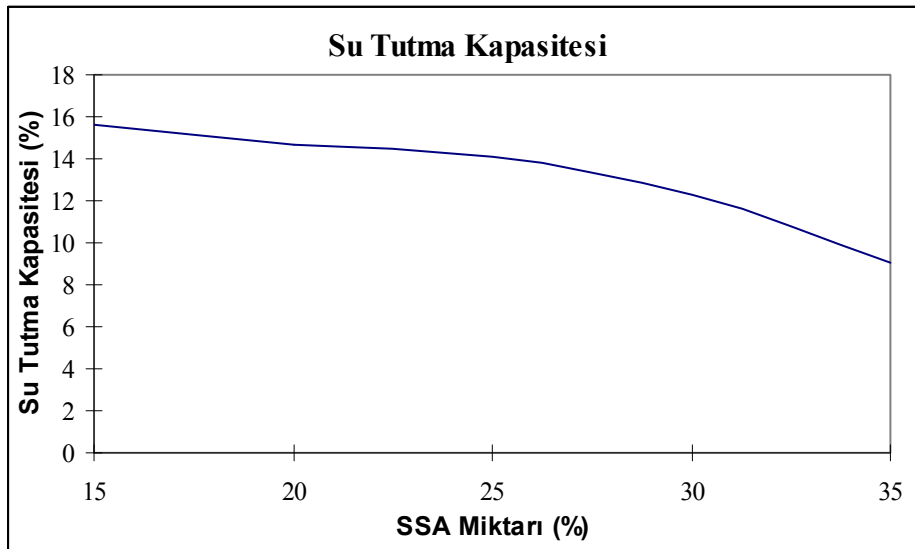
SSA/5PEG katkı maddelerinin yanında, titanyum dioksit yarı iletken ve plastikleştirici özelliğie sahip olmasından dolayı, membranların mekanik dayanıklılığını ve proton iletkenliğini artırmak amacıyla kullanılmıştır. PVA'nın ağırlıkça % 5–10–15 oranlarında TiO_2 eklenerek membranlar sentezlenmiştir. Şekil 5.8'de % 5 TiO_2 oranında eklenen membranların su tutma kapasiteleri verilmiştir.



Şekil 5.8. SSA/5PEG/5 TiO_2 katkılı membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değışimi (2 saat).

TiO₂ katkı maddesi eklenen membranların su tutma kapasitelerinde, TiO₂ katkı maddesi eklenmeyen membranlara göre azalma görülmüştür. Bunun nedeni TiO₂'in eklenmesi nedeniyle matris hacminin azalmasıdır. Membranların matrisinin azalması, daha az suyun depolanmasına neden olmaktadır. Böylelikle su tutma kapasiteleri azalmaktadır.

Çizelge 5.4 ve 5.5 incelendiğinde SSA/5PEG/5TiO₂ katkılı membranların proton iletkenliklerinin, SSA/5PEG katkılı membranlara göre daha düşük olduğu görülmektedir. Proton iletkenlik değerlerindeki bu azalma, TiO₂ eklenmesi ile membranların su tutma kapasitelerinin azalmasındandır.



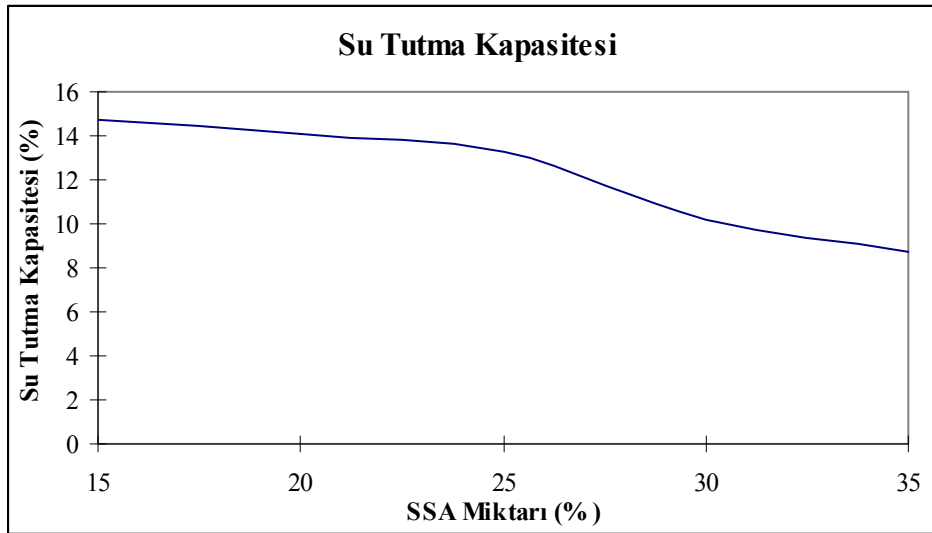
Şekil 5.9. SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).

Şekil 5.9'da % 10 TiO₂ içeren membranların su tutma kapasiteleri verilmiştir. SSA miktarı arttıkça membranların su tutma kapasiteleri azalmıştır. Bunun nedeni, şekil 5.3'te FT-IR sonuçları incelendiğinde, SSA miktarı arttıkça membranların sülfon gruplarını gösteren dalga boyundaki pikin şiddetinin daha yüksek olmasıdır. Sülfon grupların fazla olması çapraz bağlanmanın fazla olduğunu ve membranların matrislerindeki serbest hacmin daha az olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, şekil

5.9'dan da anlaşıldığı gibi, SSA miktarı arttıkça membranların su tutma kapasiteleri azalmıştır.

% 10 TiO_2 katkı maddesi eklenen membranların su tutma kapasitelerinde, % 5 TiO_2 katkı maddesi içeren membranlara göre azalma görülmüştür. Bunun nedeni TiO_2 'in plastikleştirici özelliği nedeniyle membranın matrisinin içerdiği serbest hacmin TiO_2 ile kapatılarak azalmasıdır. Membranların yapısındaki serbest hacmin azalması, daha az suyun depolanmasına neden olmaktadır. Böylelikle su tutma kapasiteleri azalmaktadır.

Çizelge 5.5 ve 5.6 incelendiğinde, su tutma kapasitelerindeki azalmaya rağmen SSA/5PEG/10 TiO_2 katkılı membranların proton iletkenliklerinin, SSA/5PEG/5 TiO_2 katkılı membranlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Proton iletkenlik değerlerindeki bu artma, TiO_2 maddesinin yarı iletkenlik özelliğinin ön plana çıkmasından kaynaklanmaktadır.

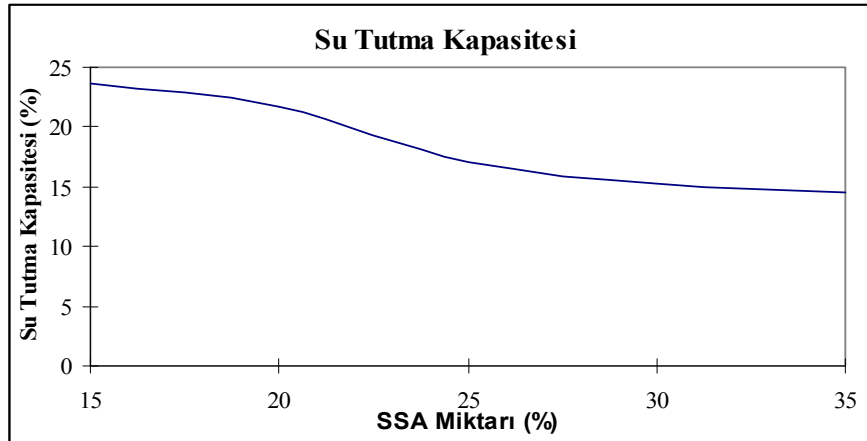


Şekil 5.10. SSA/5PEG/15 TiO_2 katkılı membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).

Şekil 5.10'da %15 TiO_2 içeren membranların su tutma kapasiteleri verilmiştir. % 15 TiO_2 katkı maddesi eklenen membranların su tutma kapasitelerinde, % 10 TiO_2 katkı maddesi içeren membranlara göre azalma görülmüştür. Bunun nedeni TiO_2 'in

membranın matrisinin içerdği serbest hacmin daha fazla TiO_2 ile kapatılarak azalmasıdır. Membranların içerdği boşlukların azalması, daha az suyun depolanmasına neden olmaktadır. Böylelikle su tutma kapasiteleri azalmaktadır.

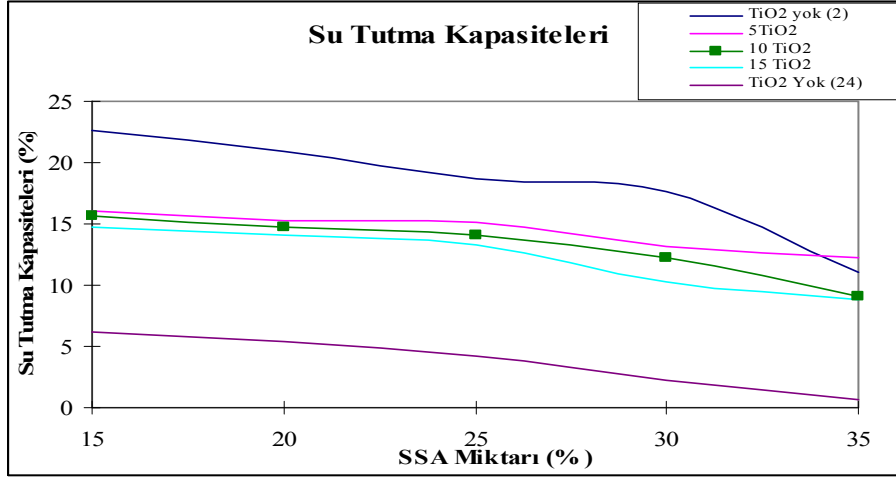
Çizelge 5.6 ve 5.7 incelendiğinde, TiO_2 miktarında artmaya rağmen SSA/5PEG/15 TiO_2 katkılı membranların proton iletkenliklerinin, SSA/5PEG/10 TiO_2 katkılı membranlara göre daha düşük olduğu görülmektedir. Proton iletkenlik değerlerindeki bu azalma, % 15 TiO_2 eklenmesi ile membranların su tutma kapasitelerinin daha fazla azalmasındandır. Burada TiO_2 maddesinin yarı iletkenlik özelliği, su tutma kapasitesindeki düşüşün proton iletkenliğini azaltmasını etkilememiştir.



Şekil 5.11. SSA/5PEG/10MCM41 katkılı membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).

Şekil 5.11’de SSA/5PEG/10MCM41 katkı maddesinin eklenmesi ile su tutma kapasitelerinin değişimi verilmiştir. SSA miktarı arttıkça su tutma kapasitelerinde azalma gözlenmiştir.

SSA/5PEG/10MCM41 katkılı membranlar, SSA/5PEG katkılı membranlarla kıyaslandığında, su tutma kapasitelerinde benzer sonuçlar çıkmasına rağmen proton iletkenlik değerleri azalmıştır. Katkı maddesinin proton iletkenliğine olumlu etkisi görülmemiştir.



Şekil 5.12. SSA/5PEG/TiO₂ katkı maddeleri eklenen membranların su tutma kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.

Şekil 5.12’de tüm membranların su tutma kapasiteleri verilmiştir. 24 saat ısıtılmış SSA/5PEG katkılı membranların su tutma kapasiteleri, 2 saat ısıtılmış SSA/5PEG katkılı membranların su tutma kapasitelerine göre düşük çıkmıştır. Çünkü, ısıtılmış çapraz bağlanmayı artırarak, membranın matris hacmini azaltmıştır. Benzer olarak, SSA miktarının artması ile çapraz bağlanma arttığından su tutma kapasitesi düşmüştür. TiO₂ eklenmesi su tutma kapasitesini düşürmüştür.

5.3. Şişme Özelliği

Membranların sulu ortamlarda şişmesi, protonların difüzyon mesafesini uzatacağından difüzyon direncini artıracak ve membranların proton iletkenliğini azaltacaktır. Bu nedenle membranların şişme özelliğinin olmaması gerekir.

Kuru haldeki membranların ve bir gün suda bekletilmiş olan membranların kalınlıkları arasındaki fark kullanılarak şişme değerleri eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Şişme özelliği çizelge 5.2’de verilmiştir.

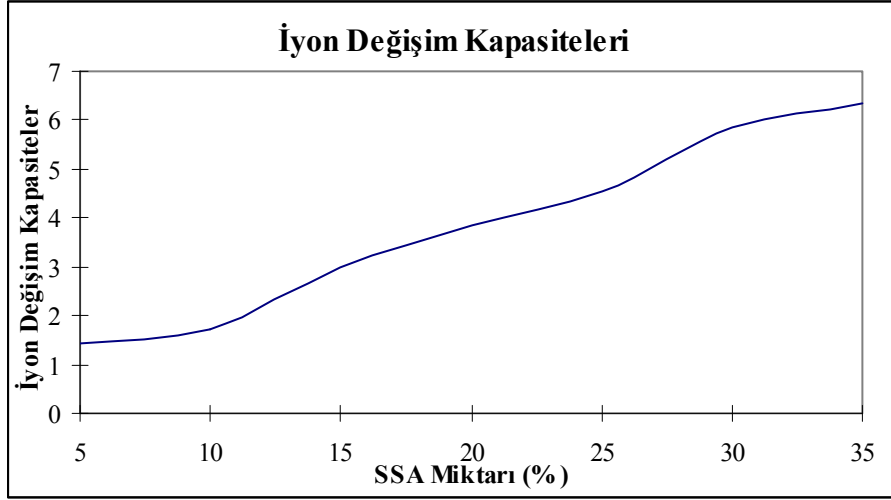
Çizelge 5.2. Membranların şişme özelliği (%).

	15 SSA	20 SSA	25 SSA	30 SSA	35 SSA
SSA/5PEG Katkılı (24)	0,52	0,86	2,02	1,24	0,95
SSA/5PEG Katkılı (2)	5,04	4,89	0,3	3,55	2,89
SSA/5PEG/5TiO₂ Katkılı (2)	4,33	4,50	3,54	1,9	1,54
SSA/5PEG/10TiO₂ Katkılı (2)	5,02	0,9	4,69	4,95	0,22
SSA/5PEG/15TiO₂ Katkılı (2)	4,85	3,89	2,55	2,38	1,79
SSA/5PEG/10MCM41 Katkılı (2)	1,25	3,81	4,02	2,3	2,46

Çizelge 5.2’de görüldüğü üzere, membranların şişme özelliği sonuçları % 5’in altındadır. Bu sonuç bize membranların şişme özelliklerinin olmadığını göstermektedir.

5.4. İyon Değişim Kapasiteleri

Kuru ağırlığı alınmış olan membranlar 0,1 M NaOH çözeltisinde 24 saat bekletildikten sonra 0,1 M HCl çözeltisi ile titre edilmiş ve eşitlik 4.3 kullanılarak iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır. Hesaplanan iyon değişim kapasiteleri şekil 5.13’te verilmiştir.

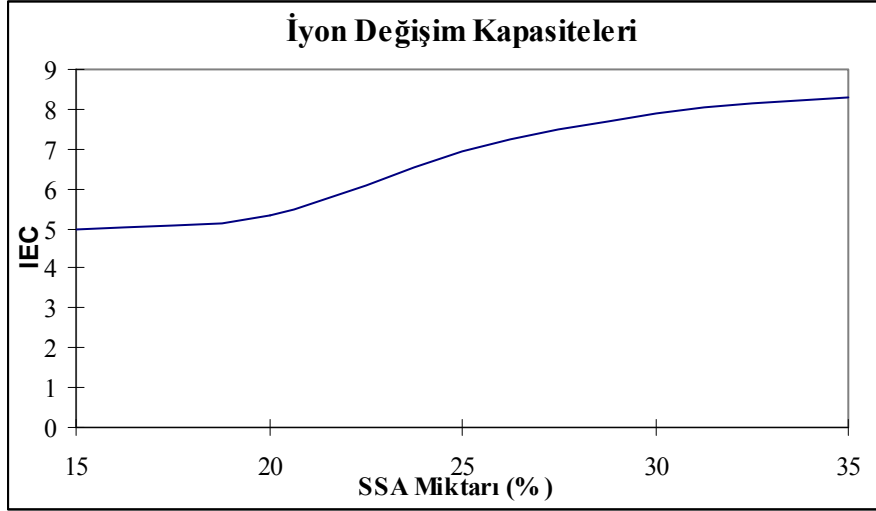


Şekil 5.13. Membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.

Şekil 5.13’de görüldüğü üzere, SSA miktarının artması ile membranların iyon değişim kapasiteleri artmıştır. Artan SSA miktarı ile meydana gelen çapraz bağ miktarı doğrusal olarak artar. Bu nedenle matris içindeki serbest hacim (boşluk) miktarı azalır.

Şekil 5.13’de görüldüğü üzere, % 5-10 SSA içeren membranların iyon değişim kapasiteleri diğerlerine göre düşük çıkmıştır. Bu nedenle PEG ve TiO_2 katkı maddeleri eklenmesi işleminde % 5 ve % 10 SSA içeren membranlar kullanılmamıştır.

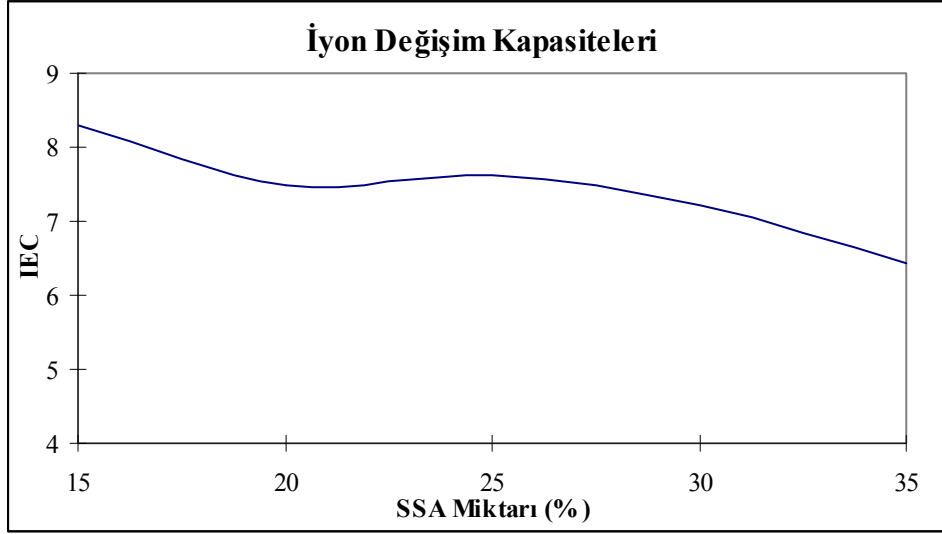
Şekil 5.14’te SSA/5PEG katkı maddeleri ile sentezlenen 24 saat ısıtılmış işlem görmüş membranların iyon değişim kapasiteleri verilmiştir.



Şekil 5.14. SSA/5PEG katkıli membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (24 saat).

Şekil 5.14'te görüldüğü üzere, SSA miktarı arttıkça membranların iyon değişim kapasiteleri artmaktadır. Membranların daha fazla ısı işlem görmesi ve SSA miktarıyla çapraz bağlanmanın artması moleküllerin birbirine daha fazla yaklaşmasına neden olmuş ve iyon değiştirmeyi daha kolaylaştırmıştır. Bu nedenle SSA miktarı ile artmıştır.

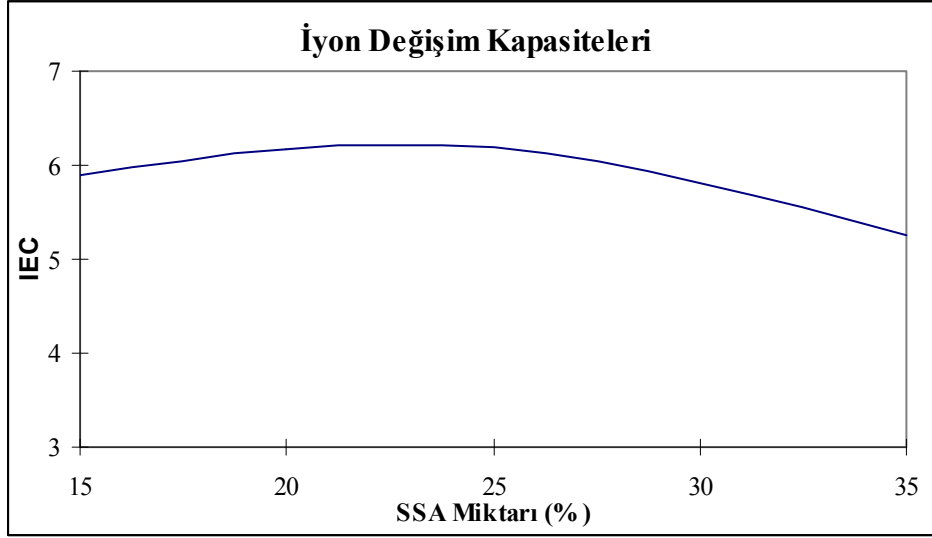
SSA/5PEG katkı maddeleri kullanılarak sentezlenen membranların iyon değişim kapasiteleri ile sadece SSA katkı maddeleri kullanılarak sentezlenen membranların iyon değişim kapasiteleri kıyaslandığında fazla bir farklılık görülmemiştir. Öyleyse membranlara elastiklik özelliği veren PEG maddesi, membranların iyon değişim kapasitelerini olumsuz etkilememiştir.



Şekil 5.15. SSA/5PEG katkılı membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).

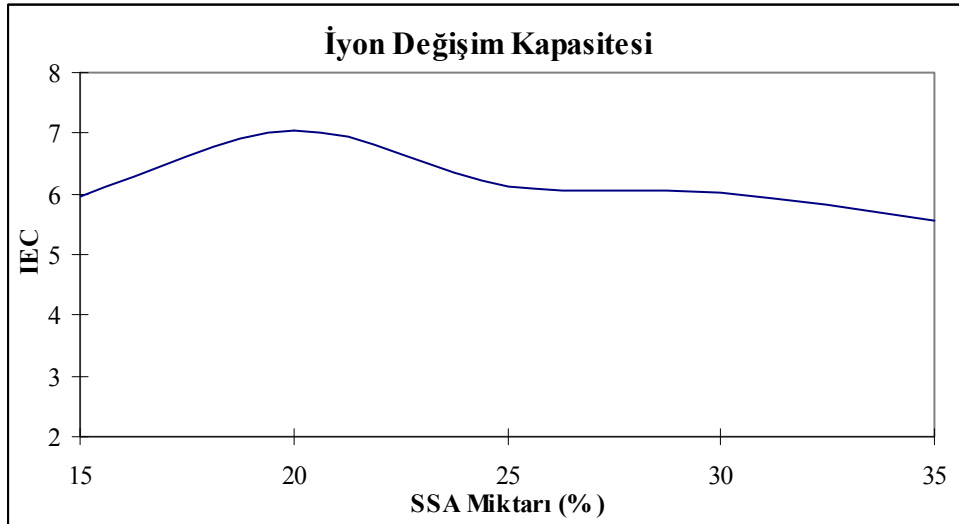
Şekil 5.15'te SSA/5PEG katkılı 2 saat ısıtılmış membranların iyon değişim kapasiteleri sunulmuştur. Bu membranların iyon değişim kapasiteleri su tutma kapasiteleri ile benzer özellik göstererek SSA miktarı ile azalmıştır.

Şekil 5.1'de FT-IR sonuçları incelendiğinde, % 25-30-35 SSA içeren membranların sülfon gruplarını gösteren dalga boyundaki pikin şiddeti daha yüksek çıkmıştır. Sülfon grupların fazla olması çapraz bağlanmanın fazla olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlanma ile PVA yapısındaki (-OH) miktarı azalmıştır. Azalan (-OH) miktarı, iyon değişim kapasitesini azaltmıştır.



Şekil 5.16. SSA/5PEG/5TiO₂ katkılı membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.

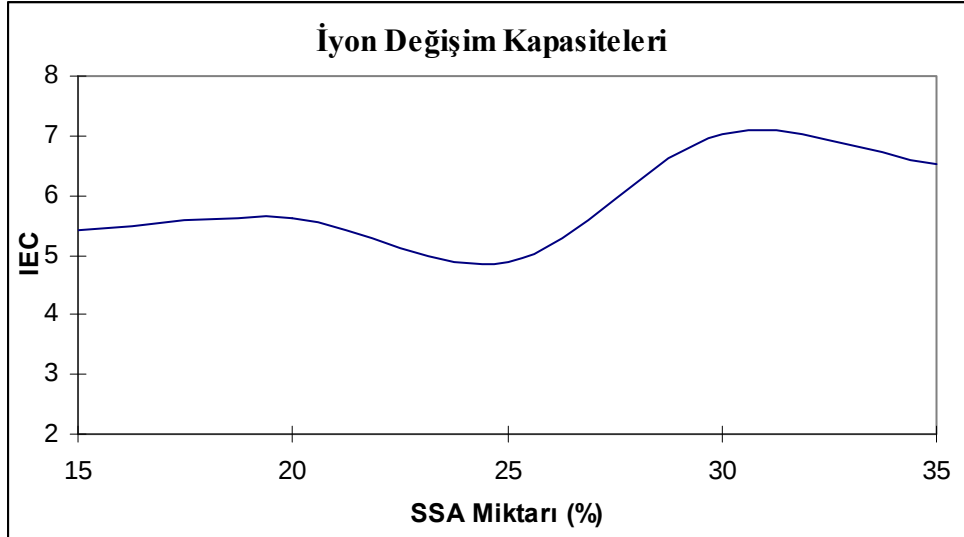
Şekil 5.16'da SSA/5PEG/5TiO₂ katkılı membranların iyon değişim kapasiteleri sunulmuştur. % 15-25 arasında SSA miktarı ile bu membranların iyon değişim kapasiteleri artarken, % 30-35 SSA miktarında azalmaktadır.



Şekil 5.17. SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.

Şekil 5.17’de görüldüğü gibi, SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranların iyon değişim kapasiteleri su tutma kapasiteleri ile benzer özellik göstererek SSA miktarının artmasıyla azalmıştır.

Şekil 5.3’te FT-IR sonuçları incelendiğinde, % 30-35 SSA içeren membranların sülfon gruplarını gösteren dalga boyundaki pikin şiddeti daha yüksektir. Sülfon grupların fazla olması çapraz bağlanmanın fazla olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlanma ile PVA yapısındaki (-OH) miktarının azalmaktadır. (-OH) miktarındaki azalma ise iyon değişim kapasitesini azaltmıştır.

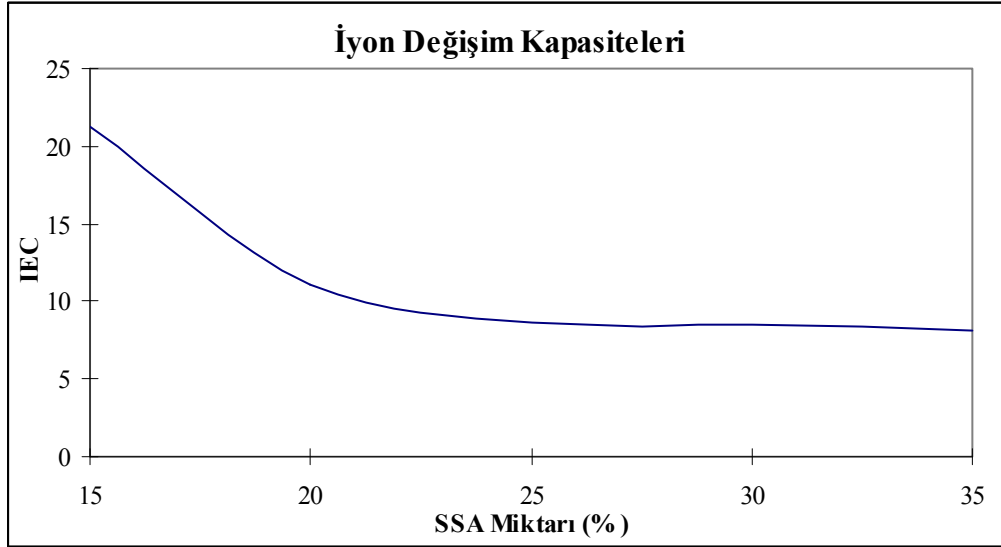


Şekil 5.18. SSA/5PEG/15TiO₂ katkılı membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).

Şekil 5.18’te SSA/5PEG/15TiO₂ katkılı membranların iyon değişim kapasiteleri sunulmuştur. % 20-25 SSA içeren membranlarda iyon değişim kapasitelerin de hafif azalma görülmesine rağmen, genel olarak artış görülmüştür.

Şekil 5.4’te FT-IR sonuçları incelendiğinde, % 20-25 SSA içeren membranların sülfon gruplarını gösteren dalga boyundaki pikin şiddeti daha yüksektir. Sülfon grupların fazla olması çapraz bağlanmanın fazla olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlanma ile PVA yapısındaki (-OH) miktarının azalmaktadır. (-OH) miktarındaki azalma ise iyon değişim kapasitesini azaltmıştır.

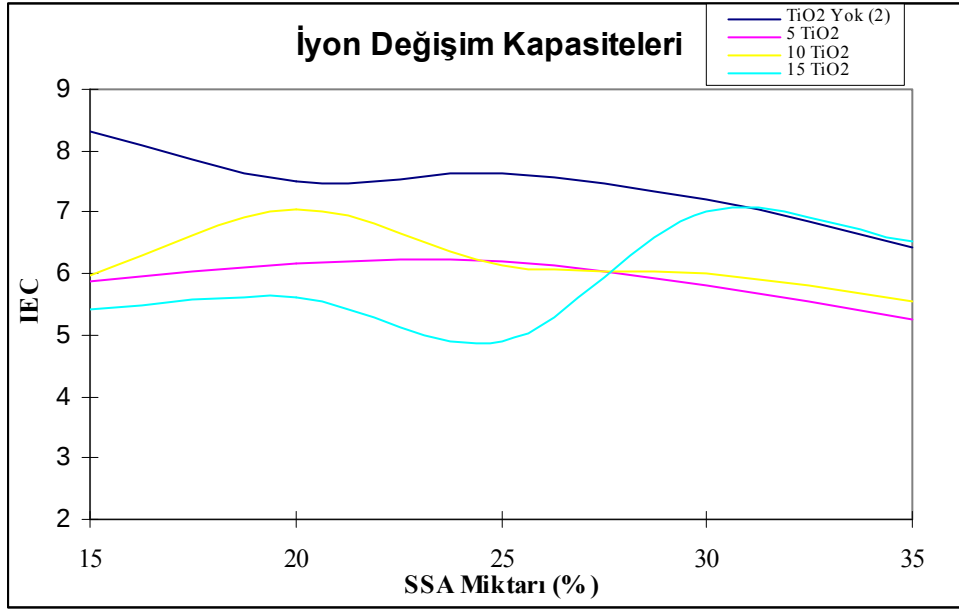
% 10 MCM41 ihtiva eden membranın iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi şekil 5.19’da verilmiştir.



şekil 5.19. SSA/5PEG/10MCM41 katkılı membranların iyon değişim kapasitelerinin SSA miktarı ile değişimi.

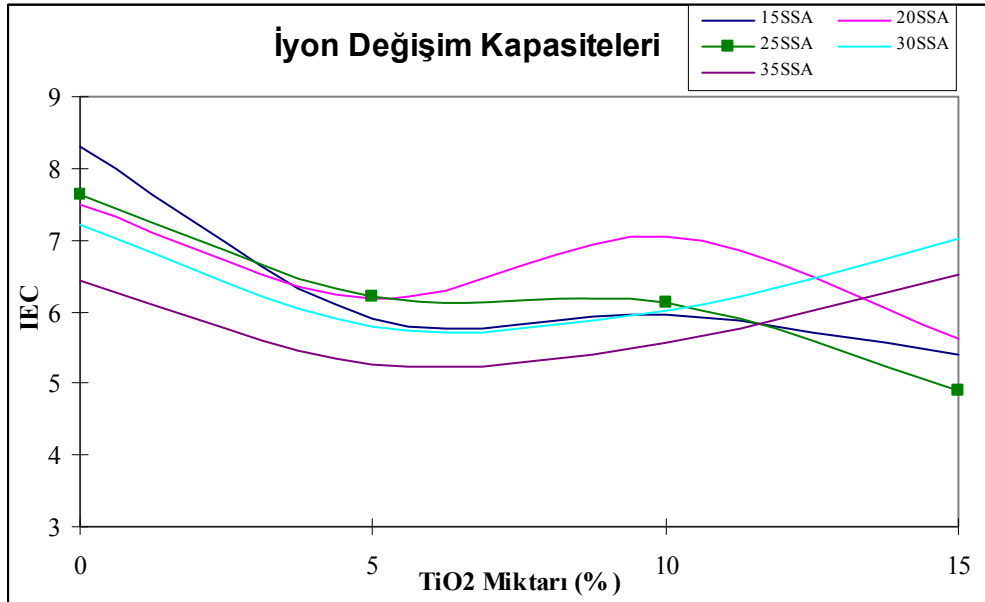
% 10 MCM41 ihtiva eden membranın iyon deęiřim kapasiteleri SSA miktarı ile hızlı řekilde dūřmüřtür.

şekil 5.20’de ve 5.21’de SSA/5PEG/TiO₂ katkı maddeleri eklenen membranların iyon değişim kapasiteleri sunulmuştur.



Şekil 5.20. SSA/5PEG/TiO₂ katkı maddeleriyle sentezlenen membranların iyon değişim kapasiteleri.

İyon değişim kapasiteleri genel olarak SSA miktarı ile azalma eğilimindedir.



Şekil 5.21. SSA/5PEG/TiO₂ katkı maddeleriyle sentezlenen membranların iyon değişim kapasitelerinin TiO₂ miktarıyla değişimi.

Şekil 5.21’de TiO_2 katkı maddesinin miktarı ile iyon değişim kapasitelerindeki değişim sunulmuştur. % 10 TiO_2 dolgu maddesi içeren membranların iyon değişim kapasiteleri diğerlerine göre yüksek çıkmıştır.

5.5. Proton İletkenlikleri

Solartron 1260 1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi ile 2 proflu teknikle 1MHz ile 100Hz aralığında, % 100 nemlilikte ve oda şartlarında membranların proton iletkenlikleri ölçülmüştür. Çizelge 5.3’te 24 saat ısıt işlem gören SSA/5PEG katkıli membranların, proton iletkenliklerinin SSA miktarı ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.3. SSA/5PEG katkıli membranların proton iletkenliklerinin SSA miktarı ile değişimi (24 saat).

Membranlar	Proton İletkenliği σ (S/cm) $\times 10^4$
15SSA - 5PEG (24)	1,9
20SSA - 5PEG (24)	1,8
25SSA - 5PEG (24)	2,8
30SSA- 5PEG (24)	1,8
35SSA -5PEG (24)	2,3

SSA/5PEG katkıli membranların proton iletkenlikleri, SSA miktarı ile fazla değişmemiştir.

2 saat ısıt işlem görmüş membranların proton iletkenliklerinin SSA miktarı ile değişimi çizelge 5.4’te sunulmuştur.

Çizelge 5.4. SSA/5PEG katkılı membranların proton iletkenliklerinin SSA miktarı ile değişimi (2 saat).

Membranlar	Proton İletkenliği $\sigma(\text{S/cm}) \times 10^4$
15SSA - 5PEG (2)	6,8
20SSA - 5PEG (2)	10,1
25SSA - 5PEG (2)	16,9
30SSA - 5PEG (2)	9,7
35SSA - 5PEG (2)	10,4

2 saat ısıtıl işlem görmüş 25SSA/5PEG katkılı membranların proton iletkenliği daha yüksek çıkmıştır. Bu membranların proton iletkenliği, 24 saat ısıtıl işlem görmüş membranların proton iletkenlikleri ile karşılaştırıldığında 24 saat ısıtıl işlem görmüş membranların proton iletkenlikleri daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni membranlardaki çapraz bağlanmanın artmasıyla su tutma kapasitesi için gerekli olan serbest hacim miktarının azalmasıdır. Bu sebeble 2 saat ısıtıl işlem görmüş membranların proton iletkenlik değerleri yüksek çıkmıştır.

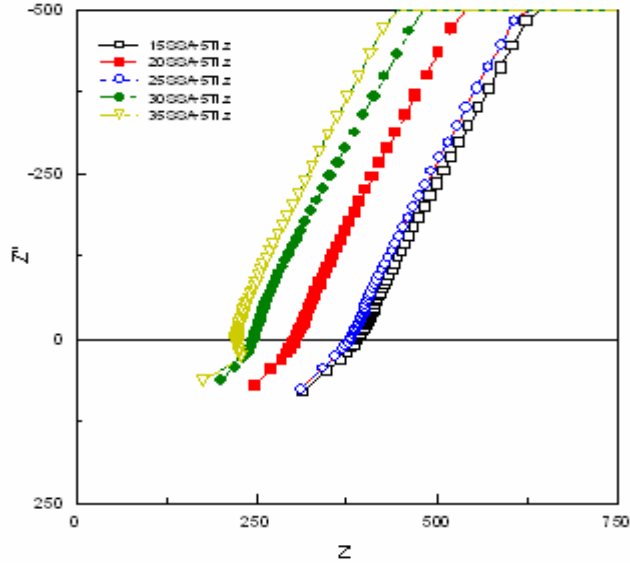
Çizelge 5.5’de SSA/5PEG/5TiO₂ katkılı membranların proton iletkenliklerinin SSA miktarı ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.5. SSA/5PEG/5TiO₂ katkılı membranların proton iletkenliklerinin SSA miktarı ile değişimi.

Membranlar	Proton İletkenliği $\sigma (\text{S/cm}) \times 10^4$
15SSA -5TiO ₂ (2)	2,9
20SSA -5TiO ₂ (2)	4,3
25SSA -5TiO ₂ (2)	2,8
30SSA -5TiO ₂ (2)	5,2
35SSA -5TiO ₂ (2)	6,4

Genel olarak bakıldığında SSA miktarı arttıkça proton iletkenlik değerleri artmaktadır. 25SSA-5TiO₂(2) membranın proton iletkenliğinin genel artış eğilimine uygun çıkmaması deneysel hatadan kaynaklanabilir. SSA miktarı arttıkça proton iletkenliğinin artması, -HSO₃ aktif grupların artmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.22’de SSA/5PEG/5TiO₂ katkılı membranların empedans ölçüm sonuçları verilmiştir. Değerlerin 0’ın altında başlaması ohmik direncin düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca şekilde de görüldüğü gibi SSA miktarı arttıkça direnç değerleri azalmaktadır.



Şekil 5.22. SSA/5PEG/5TiO₂ katkılı membranların empedans ölçüm sonuçları.

SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranların proton iletkenlikleri çizelge 5.6’da sunulmuştur.

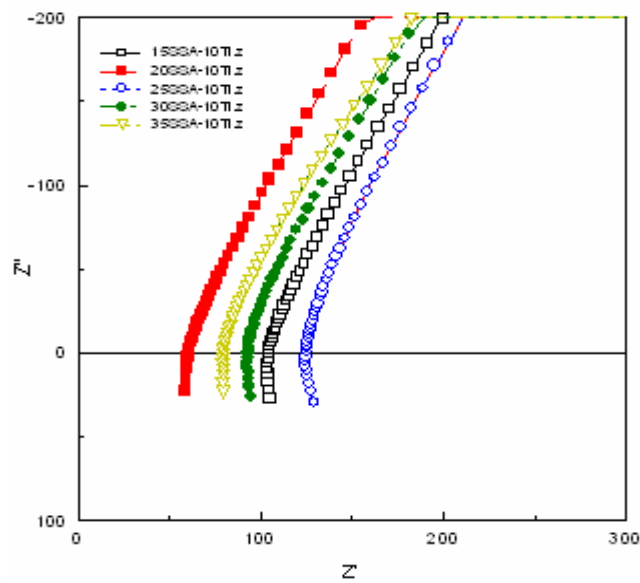
Çizelge 5.6. SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranların proton iletkenlikleri.

Membranlar	Proton İletkenliği $\sigma(\text{S/cm}) \times 10^4$
15SSA-10TiO ₂ (2)	14
20SSA-10TiO ₂ (2)	25
25SSA-10TiO ₂ (2)	11,2
30SSA-10TiO ₂ (2)	16,1
35SSA -10TiO ₂ (2)	19,8

Çizelge 5.5 ve 5.6 karşılaştırılırsa genel eğilim SSA miktarı arttıkça proton iletkenliğinin artması yönündedir. TiO₂ oranı % 5’den % 10’a çıkması proton iletkenlik değerini 2 kat artırmıştır. 20SSA-10TiO₂ (2) ve 25SSA-10TiO₂ (2)

membranların proton iletkenlikleri genel eğilimin dışında çıkmıştır. Bunun nedeni deneysel hata olabilir.

Şekil 5.23'te SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranların empedans ölçüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.23. SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranların empedans ölçüm sonuçları.

Şekil 5.23 ve 5.22 karşılaştırılırsa, membranların direnci 250 k Ω 'dan 100 k Ω 'un altına kadar düşmüştür.

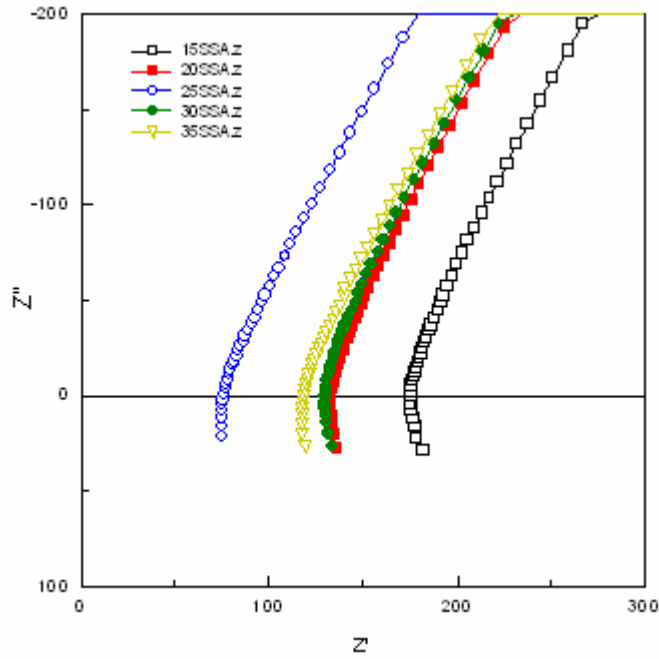
Çizelge 5.7 % 10 TiO₂ içeren membranların 25-80°C sıcaklıktaki proton iletkenlikleri sunulmuştur.

Çizelge 5.7. % 10 TiO₂ içeren membranların 25-80°C sıcaklıktaki proton iletkenlikleri.

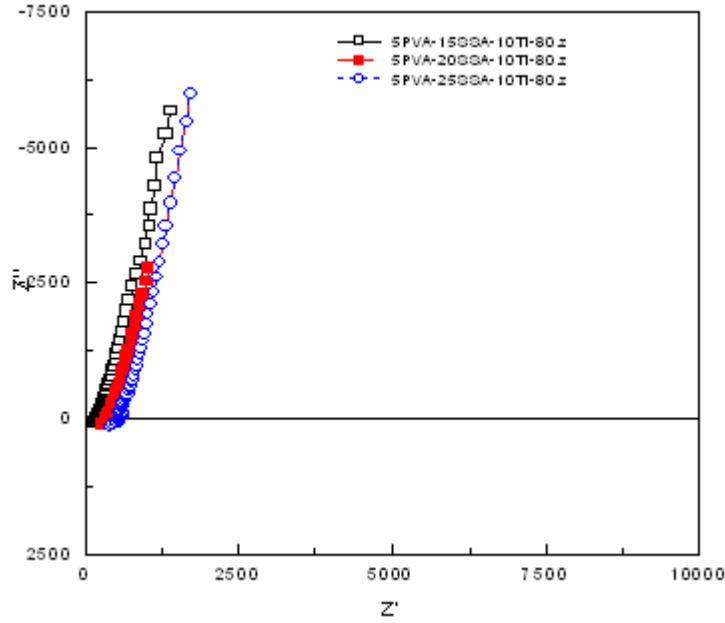
Membranlar	σ (S/cm) $\times 10^4$ (25°C)	σ (S/cm) $\times 10^4$ (80°C)
15SSA - 10TiO ₂ (2)	14	5,1
20SSA - 10TiO ₂ (2)	25	3,2
25SSA - 10TiO ₂ (2)	11,2	2,1

Çizelge 5.7’de membranların sıcaklıkla proton iletkenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi membranın, % 100 nemli ortamda sıcaklıkla nemini yavaşça kaybetmesi ve direncinin artmasıdır.

Şekil 5.24’de 25°C sıcaklıkta ve şekil 5.25’de 80°C sıcaklıktaki empedans ölçümü verilmiştir.



Şekil 5.24. % 10 TiO₂ içeren membranların 25°C sıcaklıktaki empedans ölçümü.



Şekil 5.25. % 10 TiO₂ içeren membranların 80°C sıcaklıktaki empedans ölçümü.

Şekil 5.24 ile 5.25 kıyaslandığında sıcaklık artınca direncin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni membranların 80°C’de nemini kaybetmesidir.

Çizelge 5.8’de 20SSA-10TiO₂ membranının farklı sıcaklıktaki proton iletkenlikleri sunulmuştur.

Çizelge 5.8. 20SSA-10TiO₂ membranının farklı sıcaklıktaki proton iletkenlikleri.

Sıcaklık (°C)	Proton İletkenliği σ (S/cm) $\times 10^4$
25	43,42
30	46,26
35	50,86
40	54,35
50	52,86
60	2,84
70	3,45
80	3,25

Sıcaklık arttıkça, iyonik mobilite nedeniyle difüzyon hızı artar. Dolayısıyla sıcaklık artarken proton iletkenlik artması beklenir. Çizelge 5.8’de, 20SSA-10TiO₂

membranların proton iletkenlikleri 50°C sıcaklığa kadar artmıştır. Fakat 50°C sıcaklığın üzerinde, sıcaklık etkisiyle membranın nemini kaybetmesinden dolayı proton iletkenlik değerlerinde yüksek oranda düşüş görülmüştür.

Aktivasyon Enerjisi

Sentezlenen 20SSA - 10TiO₂ kodlu membranların aktivasyon enerjileri eşitlik 5.1 ve 5.2 ile bulunmak istenmiştir. Fakat proton iletkenliği ve sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius eşitliğine uygunluk göstermemiştir.

$$\sigma = \sigma_0 \times e^{-E_a / RT} \quad (5.1.)$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a / RT \quad (5.2.)$$

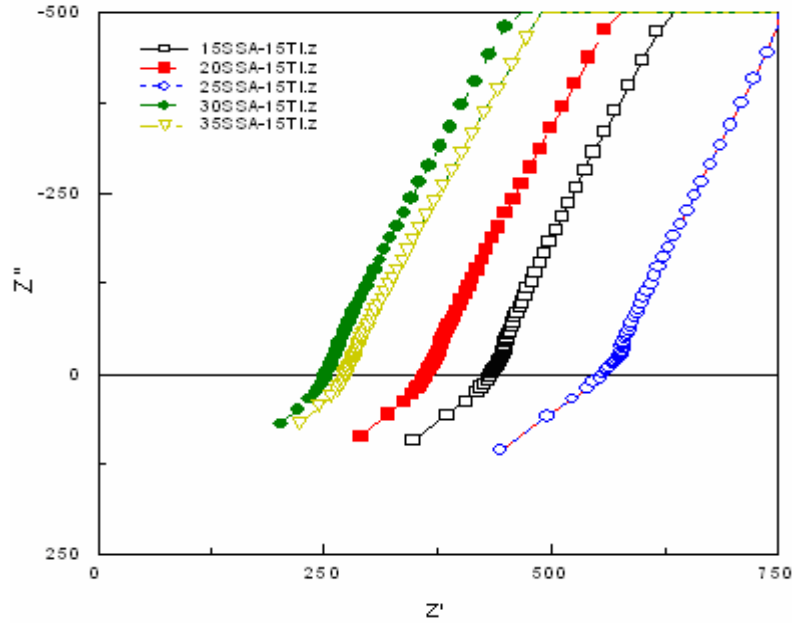
SSA/5PEG/15TiO₂ katkılı membranların proton iletkenlikleri (2 saat), çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. SSA/5PEG/15TiO₂ katkılı membranların proton iletkenlikleri (2 saat).

Membranlar	Proton İletkenliği $\sigma(\text{S/cm}) \times 10^4$
15SSA - 15TiO ₂ (2)	2,9
20SSA - 15TiO ₂ (2)	3,2
25SSA - 15TiO ₂ (2)	2
30SSA - 15TiO ₂ (2)	5,8
35SSA - 15TiO ₂ (2)	4

Elde edilen sonuçlara göre genel olarak SSA miktarı arttıkça proton iletkenlik değerleri artmaktadır. % 10 TiO₂ miktarı ile kıyaslandığında proton iletkenlik değerlerinde düşme olduğu görülmüştür. Dolgu maddesinin, membran matrisinin hacmini azaltması nedeniyle proton iletkenliği azalmıştır.

Şekil 5.26’da SSA/5PEG/15TiO₂ katkılı membranların empedans ölçüm sonuçları verilmiştir. SSA miktarı arttıkça membranların gösterdikleri direnç azalmıştır.



Şekil 5.26. SSA/5PEG/15TiO₂ katkılı membranların empedans ölçüm sonuçları.

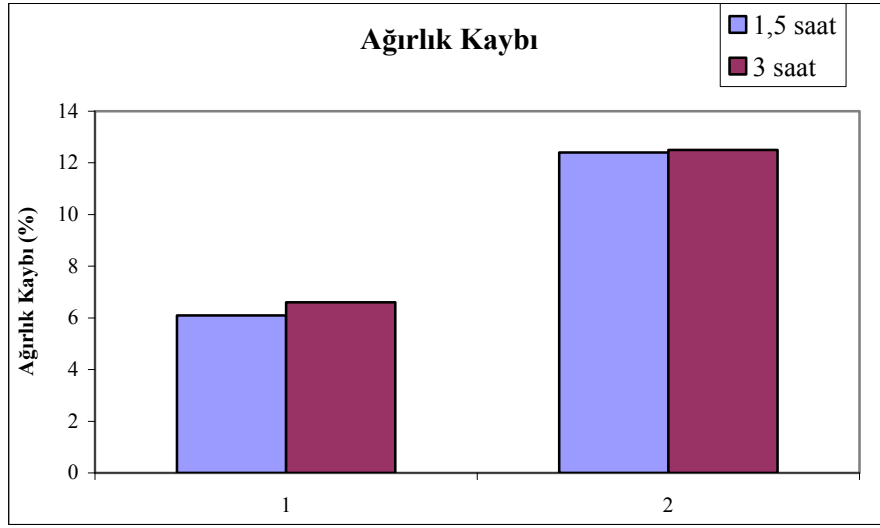
SSA/5PEG/TiO₂ katkılı tüm membranların proton iletkenlikleri çizelge 5.10’da verilmiştir. Bulunan bu sonuçlara göre, SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranların proton iletkenlikleri daha yüksektir.

Çizelge 5.10. SSA/5PEG/TiO₂ membranların proton iletkenliklerinin karşılaştırılması.

Membranlar	15SSA σ (S/cm) $\times 10^4$	20SSA σ (S/cm) $\times 10^4$	25SSA σ (S/cm) $\times 10^4$	30SSA σ (S/cm) $\times 10^4$	35SSA σ (S/cm) $\times 10^4$
5PVA-5PEG (24 Saat)	1,9	1,8	2,8	1,8	2,3
5PVA-5PEG (2 Saat)	6,8	10,1	16,9	9,7	10,4
5PVA-5PEG-5TiO ₂	2,9	4,3	2,8	5,3	6,4
5PVA-5PEG-10TiO ₂	14	25	11	16	19
5PVA-5PEG-15TiO ₂	2,9	3,2	2,1	5,8	4
5PVA-5PEG-10MCM41	5,3	6	4,7	27,6	6,1

5.6. Kimyasal Dayanıklılık Testi

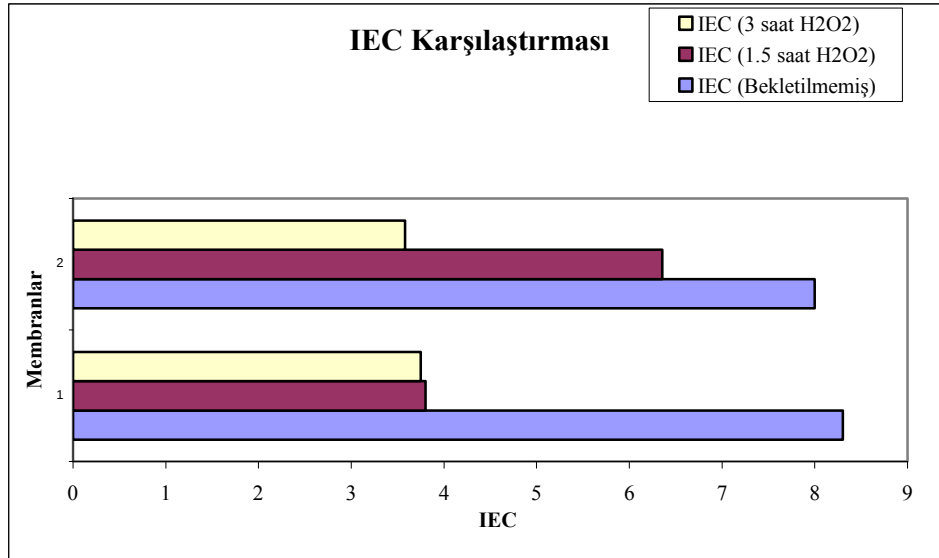
20SSA-10 TiO₂ katkılı membranın, iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliği diğer membranlara göre yüksek çıkmıştır. 20SSA ve 20SSA-10TiO₂ katkılı membranların kimyasal dayanıklılığı Fenton testi ile ölçülmüştür.



Şekil 5.27. Membranların H₂O₂'de bekletilen ağırlık kayıpları
1: 5PVA-20SSA, 2: 5PVA-20SSA-10TiO₂.

TiO₂ maddesi eklenmesi membranlara plastikleştirici özellik verdiğinden membranların daha dayanıklı olması beklenmiştir. Fakat, şekil 5.27'de deney sonuçlarına göre, H₂O₂'de bekleyen membranların ağırlık kayıpları en çok TiO₂ katkılı membranlarda olmuştur. Çünkü, aktif gruplar (-SO₃H) ile H₂O₂'nin bıraktığı -OH iyonları ile reaksiyona girmesinin yanında TiO₂ dolgu maddesinin de membranın yapısından ayrılmıştır.

Fenton testi uygulanan membranlar 0,1 M NaOH çözeltisinde 24 saat bekletilmiş ve 0,1 M HCl çözeltisi ile titre edilerek iyon değişim kapasiteleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak, H₂O₂ solüsyonunda bekletilen membranların iyon değişim kapasiteleri düşmüştür. Sonuçlar şekil 5.28'de sunulmuştur.



Şekil 5.28. Membranların H₂O₂'de bekletilen iyon değişim kapasiteleri
1: 5PVA-20SSA, 2: 5PVA-20SSA-10TiO₂.

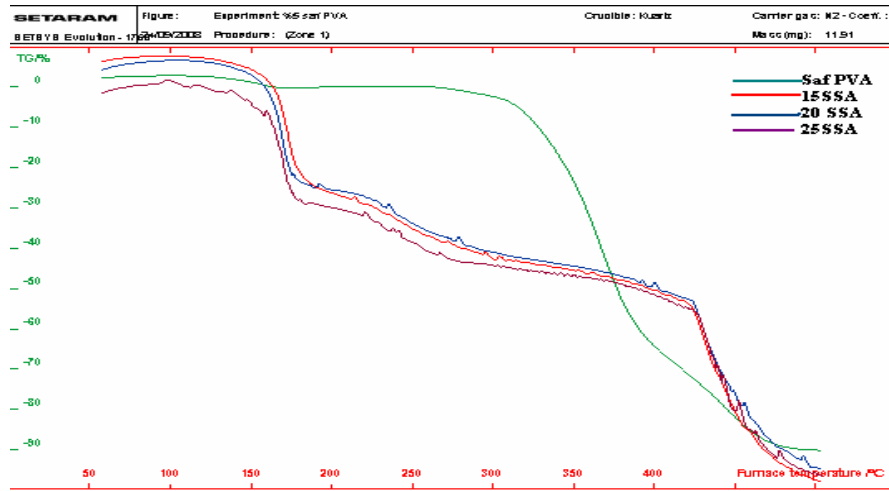
5.7. TGA+DSC Analizi

TGA+DSC analizleri sentezlenen membranların sıcaklık dayanımları ve meydana gelen reaksiyonlar hakkında genel bilgi elde edilebilmektedir. Sentezlenen membranlara ait sıcaklık dayanım değerleri Çizelge 5.11'de görülmektedir.

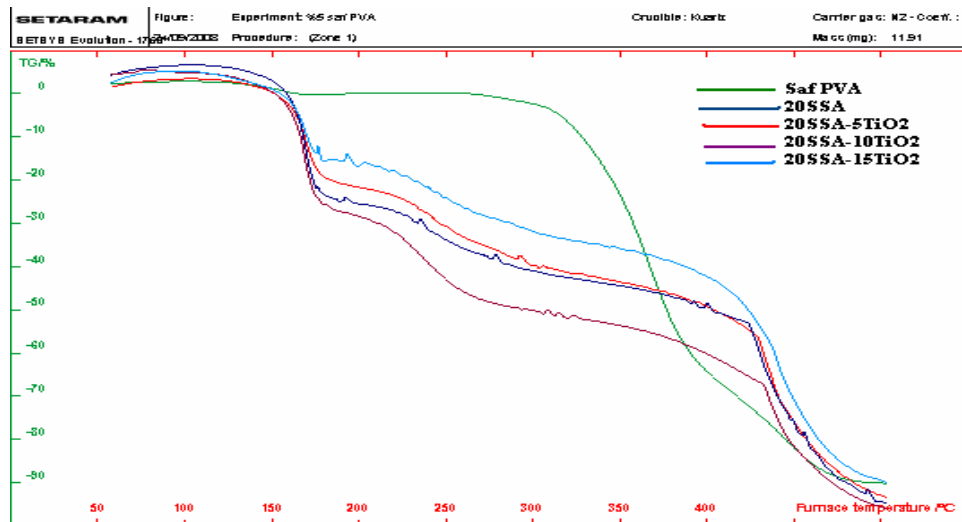
Çizelge 5.11. SSA/TiO₂ katkılı membranların sıcaklık dayanımı.

Sembol	Sıcaklık dayanımı (°C)
Saf PVA	368
15SSA	170
20SSA	168
25SSA	164
20SSA-5TiO ₂	168
20SSA-10TiO ₂	168
20SSA-15TiO ₂	167

Elde edilen sonuçlara göre, SSA eklenen membranların saf membrana göre sıcaklık dayanımları 368°C'den 160-170°C'ye düşmüştür. Ayrıca, SSA konsantrasyonu arttıkça membranların sıcaklık dayanımı azalmıştır. Yapıya SSA eklenmesi membranların sıcaklık dayanımlarını azaltmıştır. TiO₂ eklenen membranların ise sıcaklık dayanımlarında fazla bir farklılık görülmemiştir. Bu sonuç TiO₂ katkı maddesinin membran malzemesi ile kimyasal reaksiyona girmediğini göstermektedir. Şekil 5.29 ve 5.30'da membranların TGA+DSC analizleri verilmektedir.



Şekil 5.29. PVA/SSA/5PEG katkılı membranların TGA+DSC analizi.



Şekil 5.30. PVA/SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranların TGA+DSC analizi.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Proton değiştiren yakıt hücresinde en çok kullanılan proton değiştiren membranlar poli perflorosülfonik asittir (örneğin Nafyon'dur). Fakat Nafyon membranların yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve fiziksel kararlılığını kaybetmesi ve düşük nem oranlarında proton iletkenliğinin azalması nedeniyle alternatif membran araştırılmaktadır. Bu çalışmada, hem organik hem de inorganik yapıyı bir arada içermesi ve daha fazla kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olması nedeniyle kompozit membran sentezlenmiştir.

Proton iletkenliğini artırmak için membranların nemlendirilmesi gerektiği ve katotta oksijenin indirgenme reaksiyonu sonucunda su oluştuğu göz önüne alındığında membranların sulu ortamda mekanik ve kimyasal özelliklerini kaybetmemesi gerekir. Fakat Polivinil alkol, hidrofilik bir madde olup katkı maddesi olmaksızın sentezlenen PVA membranlar, suda çözünüp parçalanmaktadır. Bu nedenle SSA, PVA ile çapraz bağ yaparak membran dayanıklılığını artırmak amacıyla kullanılmıştır.

Membranlar da çapraz bağ oluşturmak amacıyla 24 saat ısıtıl işlem uygulanmış membranlar, çapraz bağ fazla olması nedeniyle kırılgan bir yapı oluşturmuşlardır. Bu nedenle ısıtıl işlem süresi 24 saatten 2 saate çekilmiştir. Ayrıca bu kırılganlığı ortadan kaldırmak amacıyla PEG katkı maddesi eklenmiştir. PEG'in eklenmesi membranın daha az kırılgan olmasını sağlamıştır, ancak kırılganlığı tamamen ortadan kaldırmamıştır.

Proton iletkenlik değerleri % 25 SSA miktarına kadar yükselirken, bu değerden sonra proton iletkenliği azalmıştır. Membranların proton iletkenlikleri karşılaştırıldığında, % 20-25 SSA ve % 10 TiO₂ katkılı membranların proton iletkenlik değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür.

Membranların farklı sıcaklıklarda proton iletkenlikleri ölçülmüştür. Sıcaklık arttıkça, iyonik mobilite artması nedeniyle difuzyon hızı artmaktadır. Bu nedenle

sıcaklık arttıkça proton iletkenlik artması beklenmektedir. Fakat membranların 50°C'ye kadar proton iletkenliklerinin arttığı, bu sıcaklıktan sonrasında ise proton iletkenliklerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu azalmanın nedeni sıcaklıkla birlikte ortamdaki nem oranının düşmesi ve dolayısıyla protonun taşınmasının zorlaşması olarak açıklanabilir.

Kimyasal dayanıklılığı ölçmek amacıyla Fenton testi yapılmıştır. Fenton testine göre ağırlık kayıpları TiO₂ içermeyen membranlarda % 6 iken, bu değer % 10 TiO₂ içeren membranlarda % 12'ye kadar çıkmıştır. Ayrıca, 20SSA ve 20SSA-10TiO₂ membranların iyon değişim kapasitelerinde aynı ölçüde düşüş görülmüştür. Sonuç olarak, titanyum dioksit plastikleştirici özelliğe sahip olmasına rağmen, membranların mekanik ve kimyasal kararlılığını artırmamıştır.

TGA+DSC analizlerine göre, SSA oranı arttıkça membranların sıcaklık dayanımı azalmıştır. Ayrıca, farklı miktarlarda TiO₂ eklenen membranların sıcaklık dayanımlarında fazla bir değişiklik görülmemiştir. Bu nedenle, TiO₂ dolgu maddesinin sıcaklık dayanımına olumlu etkisi görülmemiştir.

10MCM41 ile sentezlenen membranların su tutma ve iyon değişim kapasitesi zamanla azalmıştır. 10MCM41 membranlar ışığı geçiremeyecek kadar koyu renkli olması nedeniyle, FTIR analizi yapılamamıştır. Proton iletkenlikleri yaklaşık olarak 5×10^{-4} S/cm olarak bulunmuştur.

Katkı maddeleri eklenirken sol-gel yöntemi uygulanmıştır. Fakat katkı maddelerini ayrı ayrı eklenmesi membran yapının homojen olmamasına neden olmuş olabilir. Bunu engellemek amacıyla tüm katkı maddeleri birlikte karıştırılarak membranların yapısı incelenebilir.

Yakıt olarak metanol kullanılması durumunda membranın CH_4 gazı geçirgenliği ölçülerek, direk metanol yakıt hücrelerinde kullanılabilirliği araştırılabilir.

Sentezlenen membranların en iyi sonuç vereni yakıt hücresi test donanımında denenebilir. Böylelikle gerçek çalışma şartlarındaki performansı konusunda bir fikir sahibi olunabilir. Ayrıca bu test sonuçları kullanılarak çizilen Tafel eğrisinden membranların ne tür bir iyileştirmeye tabi tutulması gerektiği görülebilir.

KAYNAKLAR

1. Çetinkaya M., Karaosmanoğlu F., “Türkiye Enerji Profili ve Hidrojen”, **II. Ulusal Hidrojen Kongresi**, 25-40 (2003).
2. Kerres J.A., “Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells”, **J. Membrane Sci.**, 185: 3-27 (2001).
3. Rhim J., Park H., Lee C., Jun J., Kim D., Lee Y., “ Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes Containing Sulfonic Acid Group: Proton and Methanol Transport Through Membranes”, **Journal of Membrane Science**, 238: 143–151 (2004).
4. İnternet: Mekatronik grubu, “Yakıt Hücreleri”
www.mekatronik.org (2007).
5. İnternet: Hacettepe Üniversitesi “Yakıt Hücresi”
www.yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakithücresi.htm (2007).
6. Gözütok, B., “Poli(vinil alkol) (PVA) Bazlı Membranların Yakıt Hücrelerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi”, Y. Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 16-17 (2007).
7. Şahin A., “Yakıt Hücrelerinde Kullanmak Üzere Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Kompozit Membran Sentezi”, Y. Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 9 (2007).
8. Yang C.C, “Synthesis and Characterization of The Cross-linked PVA/TiO₂ Composite Polymer Membrane for Alkaline DMFC”, **Journal of Membrane Science**, 288: 51-60 (2006).
9. Kerres J.A., “Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells”, **J. Membrane Sci.**, 185: 3–27 (2001).

10. Ögüt, E., “Sülfolanmış Polistiren Membran Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 32-48 (2005).
11. Martins C.R., Ruggeri G. And De Paoli M.A., “Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene”, **J. Braz. Chem. Soc.**, 14 (5): 797-802 (2003).
12. Chu Y.-H., Lim J.-E., Kim H.-J., Lee C.-Ha., Han H.-S. and Shul Y.-G., ”Proton Conducting Silica Mesoporous/Heteropolyacid-PVA/SSA Nanocomposite Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 146: 787-790 (2003).
13. Gu S., He G., Wu X., Guo Y., Liu H., Peng L., Xiao G., ” Preparation and Characteristics of Crosslinked Sulfonated Poly (Phthalazinone Ether Sulfone Ketone) with Poly (vinyl alcohol) for Proton Exchange Membrane”, **Journal of Membrane Science**, 312: 48–58 (2008).
14. Jin Y., Costa J.C.D., Lu G.Q., “Proton Conductive Composite Membrane of Phosphosilicate and Polivinil alkol”, **Solid State Ionics**, 178: 937–942 (2007).
15. Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R., Klett, M. G., “Fuel Cell Handbook 4th Edition”, **National Energy Technology Laboratory**, 300-310 (1998).
16. Zhong S., Cui X., Cai H., Fu T., Zhao C., Na H.,” Crosslinked Sulfonated Poly(ether ether ketone) Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications”, **Journal of Power Sources**, 164: 65–72 (2007).

17. Cho C.G., Kim S. H., Park Y. C., Kim H., Park J.-W., “Fuel Cell Membranes Based on Blends of PPO with Poly(styrene-*b*-vinyl benzylphosphonic acid) C o p o l y m e r s ” , *J o u r n a l o f M e m b r a n e Science*, 308: 96–106 (2008).
18. Hong Y.T., Lee C.H., Park H.S., Min K.A., Kim H.J., Nam S.Y., Lee Y.M., “Improvement of Electrochemical Performances of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) *Via* Incorporation of Sulfonated Poly(arylene ether benzimidazole)”, *Journal of Power Sources*, 175: 724–731 (2008).
19. Son J. H., Kang Y. S., Won J., “Poly(vinyl alcohol)-Based Polymer Electrolyte Membranes Containing Polyrotaxane”, *Journal of Membrane Science*, 281: 345–350 (2006).
20. Bai H., Ho W.,” New Poly(ethylene oxide) Soft Segment-Containing Sulfonated Polyimide Copolymers for High Temperature Proton-Exchange Membrane Fuel Cells”, *Journal of Membrane Science*, 313: 75–85 (2008).
21. Cui X., Zhong S., Wang H., “Organic–Inorganic Hybrid Proton Exchange Membranes Based on Silicon-Containing Polyacrylate Nanoparticles with Phosphotungstic Acid”, *Journal of Power Sources*, 173: 28–35 (2007).
22. Hill M. L., Kim Y. S., Einsla B.R., McGrath J. E., “Zirconium Hydrogen Phosphate/ Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymer Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Journal of Membrane Science*, 283: 102–108 (2006).
23. Swier S., Ramani V., Fenton J.M., Kunz H.R., Shaw M.T., Weiss R.A., “Polymer Blends Based on Sulfonated Poly(ether ketone ketone) and Poly(ether sulfone) as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells”, *Journal of Membrane Science*, 256: 122–133 (2005).

24. Gu S., He G., Wu X., Guo Y., Liu H., Peng L., Xiao G., "Preparation And Characteristics of Crosslinked Sulfonated Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) with Poly(vinyl alcohol) for Proton Exchange Membrane", ***Journal of Membrane Science***, 312: 48–58 (2008).
25. Wang H., Holmberg B. Huang A., L., Wang Z., Mitra A., Norbeck J. M., Yan Y., "Nafion-bifunctional Silica Composite Proton Conductive Membranes", ***Journal of Material Chemistry***, 12: 834-837 (2002).
26. Peng Z., Kong L.X., Li S. D., "Dynamic Mechanical Analysis of Polyvinylalcohol/Silica Nanocomposite", ***Synthetic Metals***, 152: 25–28 (2005).
27. Kim D. S., Park H. B., Rhim J. W., Lee Y. M., "Proton Conductivity and Methanol Transport Behavior of Cross-linked PVA/PAA/Silica Hybrid Membranes", ***Solid State Ionics***, 176: 117–126 (2005).
28. Kang M.-S., Kim J. H., Won J., Moon S.-H., Kang Y.S., "Highly Charged Proton Exchange Membranes Prepared by Using Water Soluble Polymer Blends for Fuel Cells", ***Journal of Membrane Science***, 247: 127–135 (2005).
29. Xu W., Liu C., Xue X., Su Y., Lv Y., Xing W., Lu T., "New Proton Exchange Membranes Based on Poly(vinyl alcohol) for DMFCs", ***Solid State Ionics***, 171: 121–127 (2004).
30. Kariduraganavar M. Y., Kulkarni S.S., Kittur A.A., "Pervaporation Separation of Water–Acetic Acid Mixtures Through Poly(vinyl alcohol)-Silicone Based Hybrid Membranes", ***Journal of Membrane Science***, 246: 83–93 (2005).
31. Kim D. S., Park H. B., Rhim J. W., Lee Y. M., "Preparation and Characterization of Crosslinked PVA/SiO₂ Hybrid Membranes Containing Sulfonic Acid Groups for Direct Methanol Fuel Cell Applications", ***Journal of Membrane Science***, 240: 37–48 (2004).

32. Kalappa P., Lee J.-H., "Proton Conducting Membranes Based on Sulfonated Poly(ether ether ketone)/TiO₂ Nanocomposites for a Direct Methanol Fuel Cell", ***Polymer International***, 56: 371–375 (2007).
33. DeLuca N. W., Elabd Y.A., "Direct Methanol Fuel Cell Performance of Nafion®/ Poly(vinyl alcohol) Blend Membranes", ***Journal of Power Sources***, 163: 386–391 (2006).
34. DeLuca N. W., Elabd Y.A., "Nafion®/Poly(vinyl alcohol) Blends: Effect of composition and Annealing Temperature on Transport Properties", ***Journal of Membrane Science***, 282: 217–224 (2006).
35. Helen M., Viswanathan B., Murthy S. S., "Fabrication and Properties of Hybrid Membranes Based on Salts of Heteropolyacid, Zirconium Phosphate and Polivinil alkohol", ***Journal of Power Sources***, 163: 433–439 (2006).
36. Mustarelli P., Carollo A., Grandi S., Quartarone E., Tomasi C., Leonardi S., Magistris A., "Composite Proton-Conducting Membranes for PEMFCs", ***Fuel Cells*** 07, 6: 441–446 (2007).
37. Kang M.-S., Choi Y.-J., Moon S.-H., "Water-swollen Cation-Exchange Membranes Prepared Using Poly(vinyl alcohol)(PVA)/Poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)", ***Journal of Membrane Science***, 207: 157–170 (2002).
38. Chang H.Y., Lin C.W., "Proton Conducting Membranes Based on PEG/SiO₂ Nanocomposites for Direct Methanol Fuel Cells", ***Journal of Membrane Science***, 218: 295–306 (2003).
39. Patil M. B., Patil S. A., Veerapur R. S., Aminabhavi T. M., "Novel Poly(vinyl alcohol)-Tetraethoxysilane Hybrid Matrix Membranes as Oxygen Barriers", ***Journal of Applied Polymer Science***, 104: 273–278 (2007).

40. Peng Z., Kong L.X., “Morphology of Self-assembled Polivinil alkohol/Silica Nanocomposites Studied with Atomic Force Microscopy”, *Polymer Bulletin*, 59: 207–216 (2007).
41. Vargas MA M.A., Vargas R.A., Mellander B-E., ”New Proton Conducting Membranes Based on PVAL/H₃PO₂/H₂O”, *Electrochimica Acta*, 44: 4227 ± 4232 (1999).
42. Smitha B., Sridhar S., Khan A. A., “Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol)-Based Membranes for Direct Methanol Fuel Cell”, *Journal of Applied Polymer Science*, 95: 1154–1163 (2005).
43. Aparicio M., Damay F., Klein L.C., ”Characterization of SiO₂-P₂O₅-ZrO₂ Sol-Gel/NAFION Composite Membranes”. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26: 1055–1059 (2003).
44. Kulkarnı S. S., Mutalik V. K., Kariduraganavar M. Y.,” Preparation of Poly(vinyl alcohol)–Silicone Based Hybrid Membranes for the Pervaporation Separation of Water–Acetic Acid Mixtures”, *Composite Interfaces*, 13: 523–534 (2006).
45. Kotoky T., Dolui K.,” Synthesis and Characterisation of Polivinil alkohol (PVA)/Silica Hybrid Composites Derived Through the Sol-Gel Method in Aqueous Medium: Effect of Acid Content, Silica Content and Viscosity of PVA on the Dispersion Characteristics of Silica and the Physical Properties of the Composites”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29: 107–114, (2004).
46. Kim D.S., Guiver M.D., Nam S. Y., Yun T. I., Seo M. Y., Kim S. J., H. Hwang S., Rhim J. W., “Preparation of Ion Exchange Membranes for Fuel Cell Based on Crosslinked Poly(vinyl alcohol) with Poly(styrene sulfonic acid-*co*-maleic acid)”, *Journal of Membrane Science*, (2006).

47. Bandyopadhyay A., Sarkar M. De, Bhowmick A. K., “Poly(vinyl alcohol)/Silica Hybrid Nanocomposites by Sol-gel Technique: Synthesis and Properties”, *Journal of Materials Science* **40**, 5233 – 5241 (2005).
48. Martinelli A., Matic A., Jacobsson P., Börjesson L., Navarra M.A., Fernicola A., Panero S., Scrosati B., ”Structural Analysis of PVA-Based Proton Conducting Membranes”, *Solid State Ionics*, 177: 2431–2435 (2006).
49. Seeponkai N., Wootthikanokkhan J., ”Proton Conductivity and Methanol Permeability of Sulfonated Poly(vinyl alcohol) Membranes Modified by Using Sulfoacetic Acid and Poly(acrylic acid)”, *Journal of Applied Polymer Science*, 105: 838–845 (2007).
50. Kim D. S., Yun T. I., Seo M. Y., Cho H. I, Lee Y. M., Nam S. Y., Rhim J. W., “Preparation of Ion-Exchange Membranes for Fuel Cell Based on Crosslinked PVA/PSSA_ MA/silica hybrid”, *Desalination*, 200: 634–635 (2006)
51. Kuraoka K., Sato M., Hamano Y., Ioroi T., Yasuda K., Yazawa T., “Preparation of a Flexible Organic–Inorganic Hybrid Proton-Conducting Membrane for Non-humidified Conditions”, *J Mater Sci*, 42:2212–2214 (2007).
52. Pivovar B. S., Wang Y., Cussler E.L., “Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, 154: 155±162 (1999).
53. Aparicio M., Duran A., “Hybrid Organic/Inorganic Sol-Gel Materials for Proton Conducting Membranes”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 31: 103–107, (2004).
54. Swier S., Chun Y. S., Gasa J., Shaw M. T., Weiss R.A., “Sulfonated Poly(ether ketone ketone) Ionomers as Proton Exchange Membranes”, *Polymer Engineering and Science*, 1081-1090 (2005).

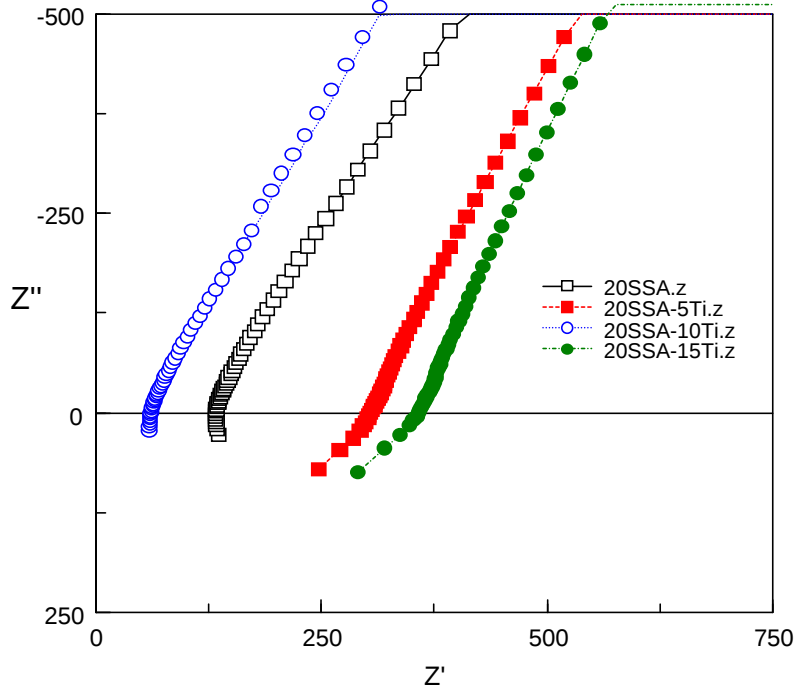
55. Internet: "Titanium Dioxide in Coatings - White Pigment",
[http://specialchem4coatings.com/tc/TiO₂/index.aspx?id=uniformity](http://specialchem4coatings.com/tc/TiO2/index.aspx?id=uniformity) (2008).
56. Hande V. R., Rao S., Rath S.K., Avinash T., Parti M., "Crosslinking Of Sulphonated Poly(ether ether ketone) Using Aromatic Bis(hydroxymethyl) Compound", *Journal Of Membrane Science*, 322: 67-73, (2008).
57. Kundu S., Simon L.C., Fowler M.W., "Comparison Of Two Accelerated Nafion Degradation Experiments", Polymer Degradation and Stability, *Polymer Degradation and Stability*, 93: 214-224 (2008).
58. Smitha B., Sridhar S., Khan A.A., "Chitosan-Poly(vinyl pyrrolidone) Blends as Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications", *Journal of Power Sources*, 159: 846-854 (2006).
59. Internet: "Fourier Transform Spectroscopy",
http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_spectroscopy (2008).
60. Internet: "Schmott Instruments Laboratory Products",
<http://www.schottinstruments.com> (2008).
61. Internet: "Solartron Analytical Brochure",
www.beltec.de/file(2008).
62. Internet: "High Modularity Thermal Analyzer, DSC, TGA",
[www.setaram .com/files/documents/setsys-evolution-A.pdf](http://www.setaram.com/files/documents/setsys-evolution-A.pdf) (2008).
63. Martins C.R., Ruggeri G., De Paoli, M. A., "Synthesis in Pilot Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene", *J.Braz.Chem.Soc.* 145: 797-802 (2003).

64. Rehbach M.S., “Impedances of Electrochemical Systems: Terminology, Nomenclature and Representation”, ***Pure and Appl. Chem.***, 9: 1831-1891 (1994).
65. Macdonald J.R. And Barsoukov, E., “Fundamentals of Impedance Spectroscopy”, Impedance Spectroscopy 2nd ed, ***Wiley-Interscience***, 1-27 (2005).
66. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü “Yakıt Hücreleri”, http://www.eie.gov.tr/hidrojen/yakit_pilleri.html (2008).
67. Lu G.Q., Wang C. Y., “Development of Micro Direct Methanol Fuel Cells for High Power Application”, ***J. Power Sources***, 144: 141 (2005).
68. Kho. B.K., Oh I. H., Hong S.A., Ha H.Y., “The Effect of Pretreatment Methods on The Performance of Passive DMFCs”, ***Electrochim. Acta***, 50: 781 (2004).
69. İnternet: “Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, [www.Proton Exchange Membrane Fuel Cells.htm](http://www.ProtonExchangeMembraneFuelCells.htm) (2008).
70. Aparicio M., Mosa J., Dur'an A., “Hybrid Organic-Inorganic Nanostructured Membranes for High Temperature Proton Exchange Membranes Fuel Cells (PEMFC)”, ***J Sol-Gel Sci Techn***, 40: 309–315 (2006).
71. Oh M., So J.-H., Lee J.- D. and Yang S. M., “Preparation of Silica Dispersion and Its Phase Stability in the Presence of Salts”, ***Korean J. Chem. Eng.***, 16(4): 532-537 (1999).
72. Kim J. H., Min B. R., Lee K. B., Wonc J., Kang Y. S.,” Coordination Structure of Various Ligands in Crosslinked PVA to Silver Ions for Facilitated Olefin Transport”, ***Chem. Commun.***, 2732–2733 (2002).

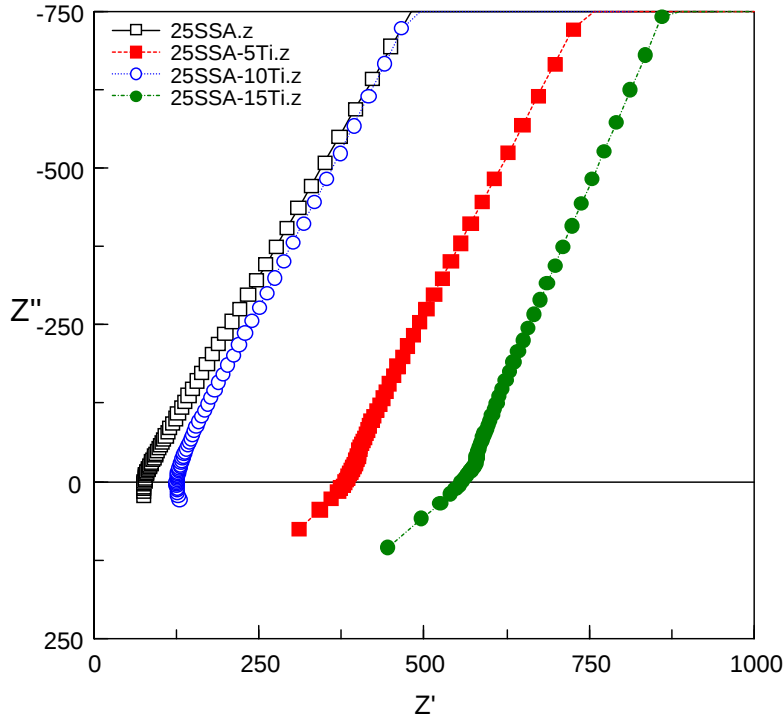
73. Jannasch P., “Recent Developments in High-temperature Proton Conducting Polymer Electrolyte Membranes”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8: 96–102 (2003).
74. Libby B., Smyrl W. H., and Cussler E. L., “Polymer-Zeolite Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells”, *AIChE Journal*, 49: 4 (2003).
75. Park Y.-I., Kim J.-D., Nagai M., “Increase of Proton Conductivity in Amorphous Phosphate–Nafion Membranes”, *Journal of Materials Science Letters*, 19: 1621–1623 (2000).

EKLER

EK-1 SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için empedans analizleri.

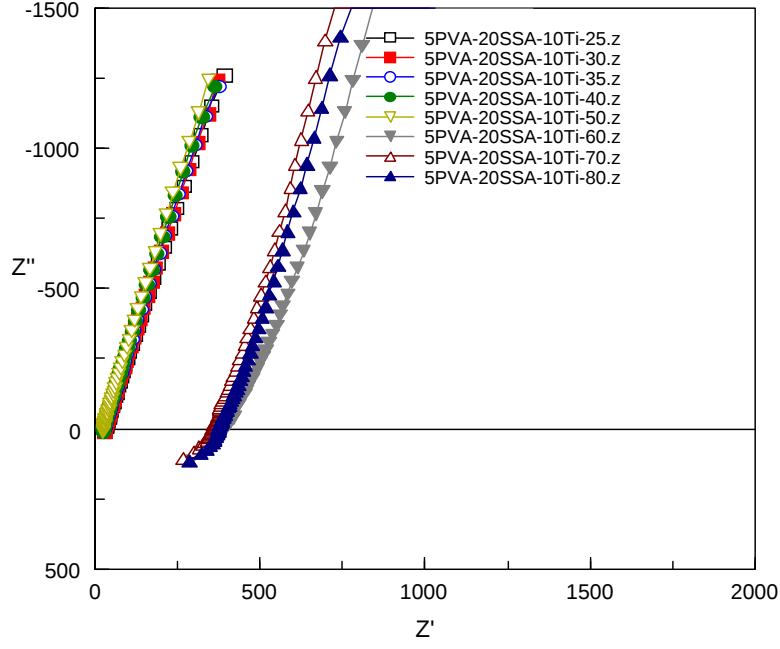


Şekil 1.1. 20SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için empedans analizleri.



Şekil 1.2. 25SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için empedans analizleri.

EK-1 (Devam) SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için empedans analizleri.

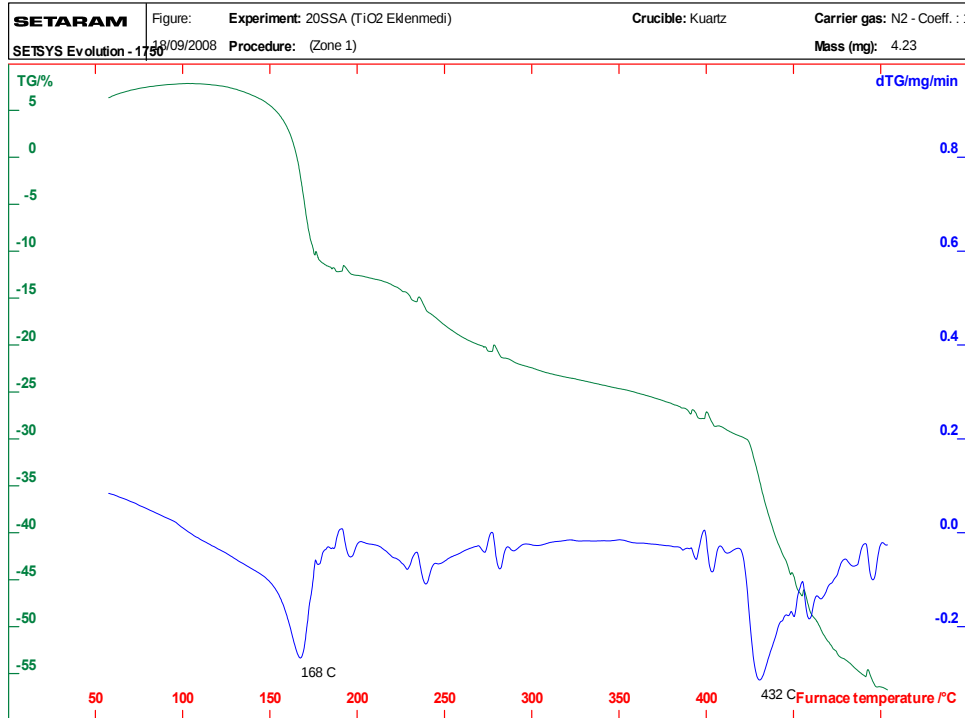


Şekil 1.3. 20SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranları için farklı sıcaklıklarda empedans analizleri.

EK-2 SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.

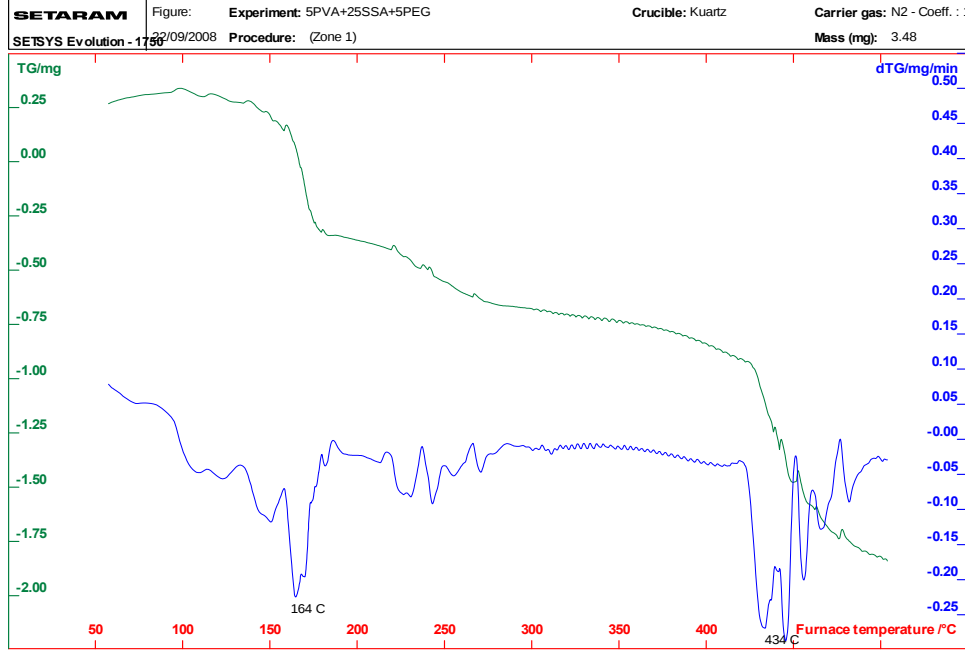


Şekil 2.1. 15SSA/5PEG katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.

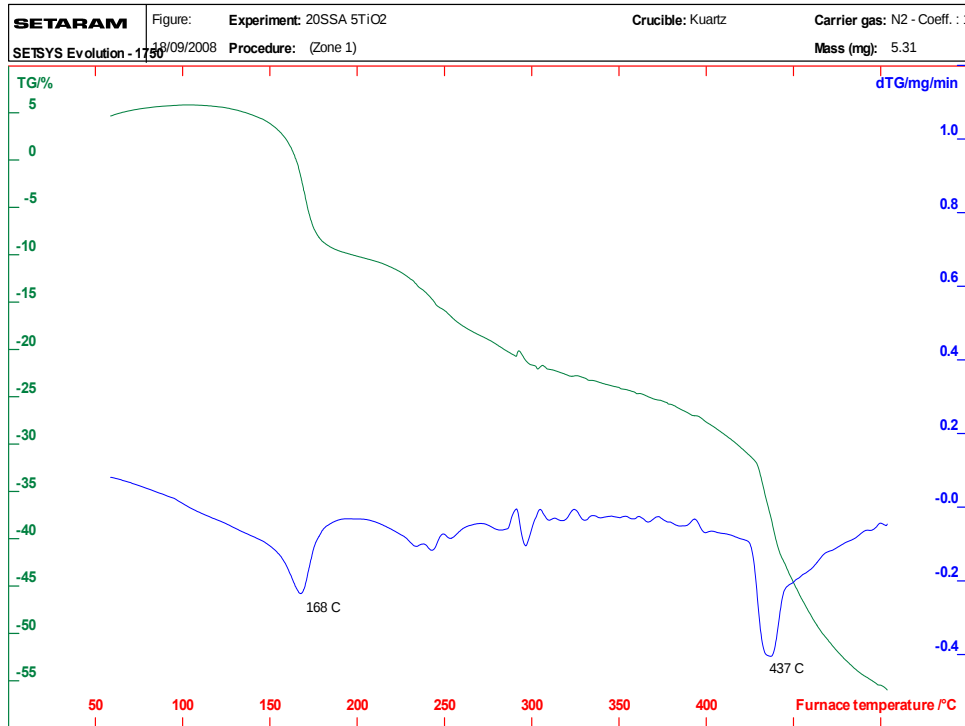


Şekil 2.2. 20SSA/5PEG katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.

EK-2 (Devam) SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.



Şekil 2.3. 25SSA/5PEG katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.

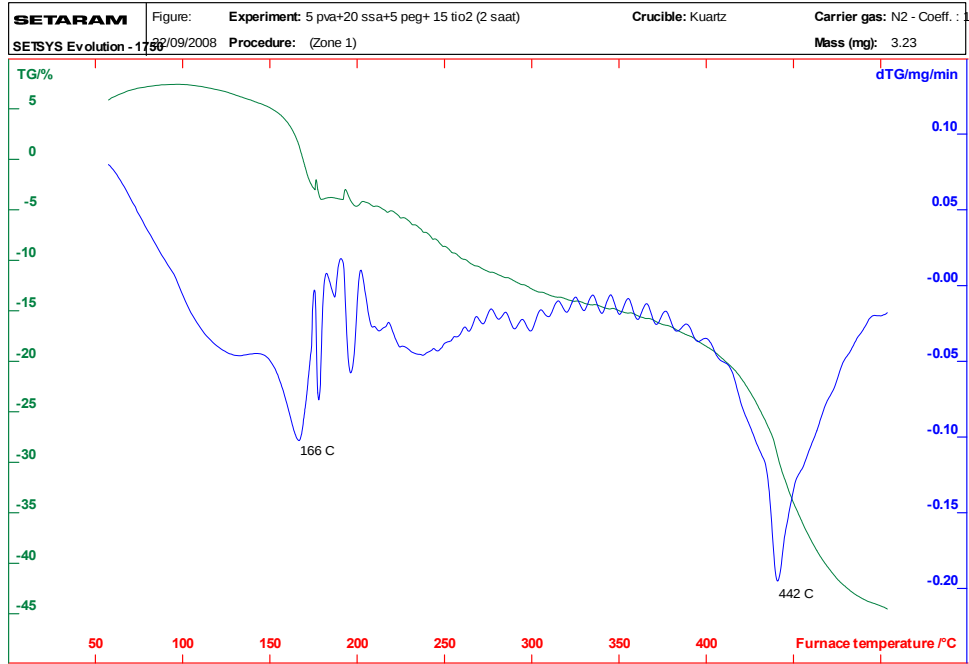


Şekil 2.4. 20SSA/5PEG/5TiO₂ katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.

EK-2 (Devam) SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.



Şekil 2.5. 20SSA/5PEG/10TiO₂ katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.



Şekil 2.6. 20SSA/5PEG/15TiO₂ katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.

EK-2 (Devam) SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için TGA+DSG analizleri.



Şekil 2.7. Saf PVA membranı için TGA+DSG analizleri.

EK-3 SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için örnek hesaplamalar.

Su tutma kapasiteleri

$$W = \frac{(W_{islak} - W_{kuru})}{W_{kuru}}$$

Burada;

W : Su tutma kapasiteleri

W_{islak} : Islak Ağırlık

W_{kuru} : Kuru Ağırlık

Çizelge 3.1. SSA katkılı membranın su tutma kapasite hesabı.

SSA Miktarı (%)	Su tutma kapasitesi
5	23,33
10	18
15	9,41
20	3,66
25	2,76
30	2,09
35	1,886

İyon Değişim Kapasitesi

$$IEC(\text{meq/g}) = \frac{[(M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - (M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})]}{W_{kuru}}$$

Burada;

IEC : İyon Değişim Kapasitesi,

M_{NaOH} : NaOH Molaritesi,

V_{NaOH} : NaOH Hacmi,

M_{HCl} : HCl Molaritesi,

V_{HCl} : HCl Hacmi.

EK-3 (Devam) SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için örnek hesaplamalar.

$$\text{IEC}(\text{meq/g}) = \frac{[(0,1026 \times 30) - (0,10052 \times 25,645)]}{0,0709} = 7,05$$

Proton İletkenliği

$$\sigma = l / R \cdot A$$

Burada;

σ : iletkenlik

l : membranın kalınlığı

R : ölçülen direnç

A : membran-elektrot temas yüzeyi alanı

Çizelge 3.2. SSA/5PEG/10TiO₂ membranı için proton iletkenlik hesabı.

Membranlar	R (Ω)	A (cm)	l (cm)	Proton İletkenliği σ (1/ Ω .cm)
15SSA-10TiO ₂	93,55	0,1256	0,01649	0,00140
20SSA-10TiO ₂	51,35	0,1256	0,01615	0,00250
25SSA-10TiO ₂	112,20	0,1256	0,01573	0,00112
30SSA-10TiO ₂	83,91	0,1256	0,01693	0,00161
35SSA-10TiO ₂	69,59	0,1256	0,01734	0,00198

EK-3 (Devam) SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için örnek hesaplamalar.

Aktivasyon enerjisi

Çizelge 3.1. SSA/5PEG/10TiO₂ membranı için aktivasyon enerjisi hesabı.

T (°C)	T (°K)	1/T (K ⁻¹)	R (Ω)	σ(1/Ω.cm)	ln(σ)
25	298,15	0,003354	29,62	0,00434	-5,439351
30	303,15	0,003299	27,805	0,00463	-5,376117
35	308,15	0,003245	25,289	0,00509	-5,281270
40	313,15	0,003193	23,663	0,00544	-5,214813
50	323,15	0,003095	24,33	0,00529	-5,242611
60	333,15	0,003002	453,02	0,00028	-8,166837
70	343,15	0,002914	372,93	0,00034	-7,972292
80	353,15	0,002832	395,19	0,00033	-8,030267

Empedans spektroskopisinden elde edilen farklı sıcaklıklardaki direç verilerinden iletkenlik yukarıdaki formülden tabloda verildiği gibi hesaplanır. .

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a/RT$$

Burada;

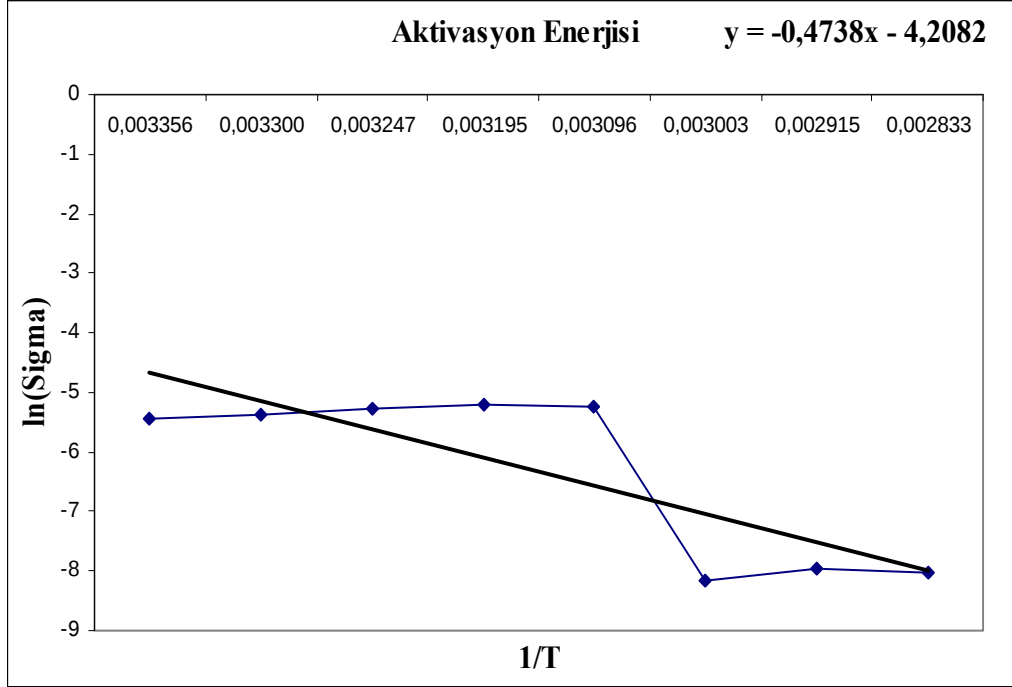
σ : proton iletkenlik (S/cm)

E_a: aktivasyon enerjisi (kJ)

R : gaz sabiti (8,314J/molK)

T : sıcaklık (°K)

EK-3 (Devam) SSA/5PEG/TiO₂ katkılı membranları için örnek hesaplamalar.



Şekil 3.1. Arrhenius bağıntısına göre $1/T$ ye karşı $\ln(\sigma)$ grafiği.

Eğim ($-E_a/R$) değerini verir. Buradan aktivasyon enerji değeri hesaplanarak bulunur.

$$\text{Eğim} = -0,4738 = -(-E_a/R) = E_a / 8,314$$

$$E_a = 3,94 \text{ kJ/mol}$$

Şekil de görüldüğü gibi 50°C'den sonra direnç değerlerinde hızlı bir yükselme görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Arrhenius eğrisine uygunluk göstermemiştir. Bu nedenle elde ettiğimiz aktivasyon enerjisinin doğruluğu konusunda kesin bir kanı elde edemeyiz.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı : Ayşe
 Soyadı, : TAŞKIN
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 05.05.1979 Ermenek / KARAMAN
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 537 4255800
 e-mail : taskinayse@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi	2008
Lisans	Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü	2004
Lise	Adana Fen Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-	5'inci Ana Bakım Merkezi K.lığı	Kimya Mühendisi
2005-2006	Sağlık Bakanlığı Proje Uygulama Birimi	Kimya Mühendisi
2004-2005	Hayat Temizlik ve Sağlık Ürünleri	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce