

**BORİK ASİT KATKILI  
SÜLFOLANMIŞ POLİSİTİREN MEMBRANIN  
POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRESİNDE  
ELEKTROLİT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ**

**Akif DEMİRCİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2006  
ANKARA**

**BORİK ASİT KATKILI  
SÜLFOLANMIŞ POLİSİTİREN MEMBRANIN  
POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRESİNDE  
ELEKTROLİT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ**

**Akif DEMİRCİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2006  
ANKARA**

Akif DEMİRCİ tarafından hazırlanan BORİK ASİT KATKILI SÜLFOLANMIŞ POLİSİTİREN MEMBRANIN POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRESİNDE ELEKTROLİT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç.Dr.İrfan AR  
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof.Dr. Şenol BAŞKAYA

Üye : Prof.Dr. Çiğdem GÜLDÜR

Üye : Prof.Dr. Metin GÜRÜ

Üye : Doç.Dr. Kemal ERŞAN

Üye : Doç.Dr. İrfan AR (Danışman)

Tarih : 02 / 10 / 2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **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.

Akif DEMİRCİ

**BORİK ASİT KATKILI SÜLFOLANMIŞ POLİSİTİREN  
MEMBRANIN POLİMER ELEKTROLİT YAKIT HÜCRESİNDE  
ELEKTROLİT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Akif DEMİRCİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ekim 2006**

**ÖZET**

Yakıt hücreleri, geleneksel enerji dönüştürme teknolojilerine göre çevreyi daha az etkilemekte ve temiz elektrik üretiminin sağlanabileceği göstermektedir. Günümüzde Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücrelerinde (PEMYH) kullanılan membranlar pahalı, sınırlı kalınlıklarda ve belirli iyon iletkenliklerinde üretilmektedir. Membranların daha düşük maliyetlerle ve daha düşük iyon iletme dirençlerinde üretilmesi gerekmektedir. Özellikle PEMYH için yüksek akım yoğunluğuna ihtiyaç duyan ulaşım sektöründe önemlidir. Bu çalışmada PEMYH için alternatif membranlar geliştirilmiştir. Polistiren, polimer membran yakıt hücresinde elektrolit olarak kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Hazırlanan polistiren asetil sülfatla sülfolanmış proton değiştirilen polimer formuna dönüştürülmüştür. Daha sonra bu karışıma borik asit ilave edilmiştir. Hazırlanan membranların su tutma, iyon değiştirme ve proton iletkenlikleri ölçülmüştür.

Yapılan ölçümler sonucunda su tutma % 44, iyon değiştirme kapasitesi 1,35 meq/g ve proton iletkenliği  $6,3 \times 10^{-6}$  S/cm olarak bulunmuştur. Elde edilen proton iletkenlik değeri literatürde yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında  $10^3$  kat daha düşük değer bulunmuştur.

Bilim Kodu : 603.02.01  
Anahtar Kelimeler :PEM, Kompozit membran, Membran sentezi,  
:Polistiren membran  
Sayfa Adedi :89  
Tez Yöneticisi :Doç. Dr. İrfan Ar

**BORIC ACID DOPED INTO SULFONATED POLYSTYRENE  
USED AS POLYMER ELECTROLYTES  
IN A PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL  
(M.Sc. Thesis)**

**Akif DEMİRCİ**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**October 2006**

**ABSTRACT**

Fuel cells offer the tantalizing promise of cleaner electricity with less environmental impact than conventional energy conversion technologies. The membranes used in the present fuel cells are expensive and available only in limited ranges of thickness and specific ionic conductivity. There is a need to lower the cost of the present membranes and to investigate lower cost membranes that exhibit low resistivity. This is particularly important for transportation applications where high current density operation is needed. Cheaper membranes promote lower cost Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) and thinner membranes with lower resistivities could contribute to power density improvements. In this study, alternative membranes for PEMFC were investigated. Polystyrene were prepared as polymer electrolytes for a proton exchange membrane fuel cell. Prepared polystyrene was converted into proton exchange polymers by sulfonation with acetylsulfate.

And then boric acid dopped to this polymer. Prepared membrane's water uptake, ion exchange and proton conductivity prproperties were measured as % 44, 1,35 meq/g and  $6,3 \times 10^{-6}$  S/cm.

**Science Code** :603.02.01

**Key Words** :PEM, Composite membrane, Membrane synthesis,  
:Polystyrene membrane

**Page Number** :89

**Adviser** : Doç. Dr. İrfan Ar

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma DPT Proje No:2003 K1204470-32 ve 2001 K120590 projeleri kapsamında alınan cihazlarla gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım boyunca değerli katkıları ile beni yönlendiren sayın Doç.Dr.İrfan AR'a, yardımlarını hiç esirgemeyen sayın Yrd.Doç.Dr.Muzaffer BALBAŞI' hocama ve sayın Arş.Gör.Alpay Şahin'e teşekkür ederim. Bu çalışmada yardımları olan fakülte çalışanlarına ve öğrencilerine teşekkürlerimi belirtmek isterim. Tezim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve Kara ailesine teşekkürlerimi bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                              | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET.....                                                    | iv    |
| ABSTRACT.....                                                | vi    |
| TEŞEKKÜR.....                                                | viii  |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                    | xi    |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                      | xii   |
| RESİMLERİN LİSTESİ.....                                      | xiii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                 | xiv   |
| 1. GİRİŞ.....                                                | 1     |
| 2. GELENEKSEL ENERJİLER VE ALTERNATİF HİDROJEN ENERJİSİ..... | 4     |
| 2. 1. Hidrojen Enerjisi.....                                 | 5     |
| 2.1.1. Buhar metan biçimlendirmesi.....                      | 6     |
| 2.1.2. Elektroliz.....                                       | 7     |
| 3. YAKIT HÜCRELERİ..                                         | 8     |
| 3.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi.....                       | 10    |
| 3.2. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi ve Türleri.....          | 12    |
| 3.2.1. Alkali yakıt hücreleri.....                           | 12    |
| 3.2.2. Erimiş karbonat yakıt hücreleri.....                  | 13    |
| 3.2.3. Fosforik asit yakıt hücreleri.....                    | 13    |
| 3.2.4. Katı oksit yakıt hücresi.....                         | 14    |
| 3.2.5. Polimer elektrolit yakıt hücresi.....                 | 16    |
| 3.3. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH).....   | 17    |
| 3.4. Yakıt Hücrelerinde İdeal Verim.....                     | 18    |
| 3.5. Yakıt Hücrelerinde Polarizasyonlar.....                 | 20    |
| 3.5.1. Aktivasyon polarizasyonu.....                         | 21    |
| 3.5.2. Direnç polarizasyonu.....                             | 22    |
| 3.5.3. Konsantrasyon polarizasyonu.....                      | 22    |
| 3.5.4. Yakıt geçişi.....                                     | 23    |
| 3.6. İyon Değiştiren Membranlar.....                         | 23    |
| 3.7. Katyon Değiştiren Membranlar.....                       | 23    |
| 3.7.1. İletkenlik.....                                       | 25    |

|                                                              | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------|--------------|
| 3.7.2. Su geçirgenliği.....                                  | 25           |
| 3.7.3. Kimyasal dayanıklılık.....                            | 26           |
| 3.7.4. Mekanik özellikler.....                               | 26           |
| 3.8. Yakıt hücrelerinde kullanılan pfsa membranlar.....      | 27           |
| 3.8.1. Modifiye pfsa membranlar.....                         | 32           |
| 3.8.2. Diğer sülfonlanmış polimerler ve kompozitleri.....    | 35           |
| 4. MATERYAL VE METOT.....                                    | 41           |
| 4.1. Polistiren.....                                         | 41           |
| 4.1.1. Kullanım alanları.....                                | 42           |
| 4.1.2. Üretimi.....                                          | 42           |
| 4.2. Polistirenin Sülfonasyonu.....                          | 42           |
| 4.2.1. Asetil sülfat çözeltisi hazırlanması.....             | 44           |
| 4.2.2. Polistirenin sülfonasyonu.....                        | 44           |
| 4.3. Membranların Hazırlanması.....                          | 44           |
| 4.4. Membranın Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi..... | 45           |
| 4.4.1. Membranın su tutma özelliği.....                      | 45           |
| 4.4.2. Membranların iyon değiştirme kapasitesi.....          | 46           |
| 4.4.3. SEM görüntüleri.....                                  | 46           |
| 4.4.4. FTIR analizi.....                                     | 47           |
| 4.4.5. Membran iletkenlik ölçümleri.....                     | 49           |
| 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....               | 58           |
| 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....                                | 66           |
| KAYNAKLAR.....                                               | 69           |
| EKLER .....                                                  | 73           |
| EK-1 Membranların direnç değerleri.....                      | 74           |
| EK-2 Membranların SEM görüntüleri.....                       | 79           |
| EK-3 Membranların FTIR spektrumları.....                     | 83           |
| ÖZGEÇMİŞ ... ..                                              | 89           |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                             | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Enerji sistemlerinde üretilen kirletici miktarları.....                                | 5     |
| Çizelge 3.1. Yakıt hücresi tipleri.....                                                             | 15    |
| Çizelge 3.2. Kompozit membranlarla ilgili yapılmış çalışmalar.....                                  | 36    |
| Çizelge 3.3. Bazı membranların hücre performansları.....                                            | 37    |
| Çizelge 4.1. Membranların su tutma değerleri.....                                                   | 45    |
| Çizelge 4.2. Hazırlanan membranların IEC'leri.....                                                  | 46    |
| Çizelge 4.3. Yeni membranların su tutma değerleri.....                                              | 51    |
| Çizelge 4.4. Yeni hazırlanan membranların IEC'leri.....                                             | 52    |
| Çizelge 4.5. Yeni hazırlanan membranların yığın direnç ve<br>proton iletkenlik ölçüm değerleri..... | 54    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                     | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1 Hidrojenin üretim yöntemleri.....                                               | 6     |
| Şekil 3.1 Yakıt dönüşüm diyagramı.....                                                    | 8     |
| Şekil 3.2 Geleneksel motorlar ve yakıt hücrelerinin güç kapasitesi - verim değerleri..... | 9     |
| Şekil 3.3 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.....       | 10    |
| Şekil 3.4 Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi.....       | 11    |
| Şekil 3.5 Yakıt hücrelerine genel bir bakış.....                                          | 15    |
| Şekil 3.6 PEMYH 'ın örnek bir gösterimi.....                                              | 17    |
| Şekil 3.7 Bir PEMYH'da iç yapı.....                                                       | 18    |
| Şekil 3.8 Tafel eğrisi.....                                                               | 20    |
| Şekil 3.9 Nafion® zincir yapısı.....                                                      | 27    |
| Şekil 3.10 Nafionun nano iç yapısı.....                                                   | 28    |
| Şekil 3.11 Yüksek sıcaklığın etkisi.....                                                  | 29    |
| Şekil 3.12 Besleme akımındaki CO in yakıt hücresinin voltaj-akım yoğunluğuna etkisi.....  | 31    |
| Şekil 3.13 İnorganik katılımın etkisi.....                                                | 34    |
| Şekil 3.14 Nafion ve SPEEK'in iç gösterimi.....                                           | 35    |
| Şekil 3.15 PBI'nın şeması.....                                                            | 36    |
| Şekil 4.1 Polistirenin yapısı.....                                                        | 41    |
| Şekil 4.2 Proton iletken membran sentez yöntemleri.....                                   | 43    |
| Şekil 4.3 Polistirenin sülfolanmış yapı şekli.....                                        | 43    |
| Şekil 4.6 Polistirenin IR spektrumu.....                                                  | 48    |
| Şekil 4.7 Sülfolanmış polistirenin IR spektrumu.....                                      | 48    |
| Şekil 4.8 %30'luk borik asit katkılı sülfolanmış polistirenin IR spektrumu.....           | 49    |
| Şekil 4.9 Ps-(%10) Pva membranın direnç değeri.....                                       | 53    |
| Şekil 4.10 Ps-(%5) Pva -(%10) Borik asit membran direnç değeri.....                       | 53    |
| Şekil 4.12 Saf polistirenin IR spektrumu.....                                             | 56    |
| Şekil 4.13 Sülfolanmış polistirenin IR spektrumu.....                                     | 56    |

| <b>Şekil</b>                                                              | <b>Sayfa</b> |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 4.14 Ps – Pva ‘ün IR spekturumu.....                                | 57           |
| Şekil 4.15 Polistiren membranda Pva artışı (%w/w 5-10).....               | 57           |
| Şekil 5.1 Su tutma değerleri.....                                         | 61           |
| Şekil 5.2 (%5 w/w) Polivinil alkol ilavesindeki İDK(iyon değ. kap.).....  | 64           |
| Şekil 5.3 (%10 w/w) Polivinil alkol ilavesindeki İDK(iyon değ. kap.)..... | 64           |

**RESİMLERİN LİSTESİ**

| <b>Resim</b>                                                                | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Resim 4.1 Sülfolanmış polistirenin SEM görüntüsü.....                       | 47           |
| Resim 4.2 %30 borik asit içeren sülfolanmış polistirenin SEM görüntüsü..... | 47           |
| Resim 4.3 a) Sülfolanmış polistirenin SEM görüntüsü.....                    | 55           |
| b)%10 Borik Asit ilave edilmiş polistirenin SEM görüntüsü.....              | 55           |
| c)%20 Borik Asit ilave edilmiş polistirenin SEM görüntüsü.....              | 55           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simge ve kısaltmalar aşağıda açıklamaları ile verilmiştir.

| Simgeler                | Açıklama                                                |
|-------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>a</b>                | Tafel sabiti                                            |
| <b>b</b>                | Tafel eğimi                                             |
| <b>C<sub>p</sub></b>    | Isı kapasitesi (kJ/mol K)                               |
| <b>d<sub>m</sub></b>    | Membran kalınlığı (cm)                                  |
| <b>E<sup>0</sup></b>    | Standart şartlarda potansiyel (V)                       |
| <b>E<sub>akt.</sub></b> | Aktivasyon polarizasyonu                                |
| <b>E<sub>kon.</sub></b> | Konsantrasyon polarizasyonu                             |
| <b>E<sub>0</sub></b>    | Yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum potansiyel |
| <b>E<sub>ohm</sub></b>  | Direnç polarizasyonu                                    |
| <b>F</b>                | Faraday sabiti                                          |
| <b>ΔG</b>               | Gibbs serbest enerjideki değişim (kJ/mol)               |
| <b>ΔG<sup>0</sup></b>   | Standart şartlarda Gibbs serbest enerjideki değişim     |
| <b>ΔH</b>               | Entalpi değişimi (kJ/mol)                               |
| <b>ΔH<sup>0</sup></b>   | Standart şartlarda entalpi değişimi (kJ/mol)            |
| <b>IEC</b>              | Membran iyon değişim kapasitesi                         |
| <b>i</b>                | Akım                                                    |
| <b>i<sub>0</sub></b>    | Ulaşılabilecek maksimum akım yoğunluğu                  |
| <b>i<sub>L</sub></b>    | Limit akım                                              |
| <b>M<sub>wet</sub></b>  | Membranın ıslak ağırlığı (g)                            |
| <b>M<sub>dry</sub></b>  | Membranın kuru ağırlığı (g)                             |
| <b>n</b>                | Elektron sayısı                                         |
| <b>N<sub>HCl</sub></b>  | Hidroklorik asit normalitesi                            |
| <b>N<sub>NaOH</sub></b> | Sodyum hidroksit normalitesi                            |
| <b>S<sub>w</sub></b>    | Su tutma oranı                                          |
| <b>ΔS</b>               | Entropi (kJ/mol K)                                      |

| <b>Simgeler</b> | <b>Açıklama</b>                        |
|-----------------|----------------------------------------|
| $\Delta S^0$    | Standart şartlarda entropi (kj/ mol K) |
| T               | Sıcaklık (K)                           |
| V               | Hacim (ml)                             |
| $V_{HCl}$       | Hidroklorikasit hacmi (ml)             |
| $V_{NaOH}$      | Sodyum hidroksit hacmi (ml)            |
| W               | Membran ağırlığı (g)                   |
| $W_{el}$        | Maksimum elektrik işi (kj)             |
| $\eta$          | Yakıt hücresi verimi                   |
| $\rho$          | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )          |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                          |
|--------------------|------------------------------------------|
| AYH                | Alkali yakıt hücresi                     |
| EKYH               | Erimiş karbonat yakıt hücresi            |
| FAYH               | Fosforik asit yakıt hücresi              |
| FTIR               | Fourier transform infrared spektrum      |
| IEC                | İyon değiştirme kapasitesi               |
| KOYH               | Katı oksit yakıt hücresi                 |
| MEA                | Membran-elektrot çifti                   |
| PC                 | Polikarbonat                             |
| PEMYH              | Polimer elektrolit membran yakıt hücresi |
| PEM                | Polimer elektrolit membran               |
| PFSA               | Perflorasülfonikasit                     |
| PS                 | Polistiren                               |
| PTFE               | Politetrafloroetilen                     |
| PVA                | Polivinilalkol                           |
| SEM                | Taramalı elektron mikroskop              |
| SPEEK              | Sülfolanmış polietetereterketon          |
| TGA                | Termogravimetrik analiz                  |

## 1.GİRİŞ

Tüm dünyanın hidrokarbon kökenli yakıtları birincil enerji kaynağı olarak kullanmasıyla günümüz ve geleceğimiz için birçok yönden ciddi problemlerle karşı karşıya kalmamıza neden olmuştur. Milyonlarca yıllık bir prosesin sonucu oluşan bu sınırlı fosil yakıtların bir tükenme zamanının olduğu gözden kaçırılmamalıdır.

Petrol ve diğer fosil yakıtlar büyük bir enerji kaynağı olup, saf olarak ve kolayca elde edilebilirler, fakat yeryüzünde sınırlı miktardadırlar. Hayvanların milyonlarca yıl önce ölmesi ve yerin altında uygun sıcaklık ve basınç altında gömülü kalmasıyla, fosil yakıtlar oluşur. Petrolün bu şekilde elde edilmesi iki önemli problemi meydana getirmektedir, ilki; yeryüzünde yakıt sınırlı miktarda bulunmaktadır ve insanoğlu onu hızla tüketmektedir. Bu kaynak önümüzdeki yüzyıllarda yani çok yakında tükenecektir(kömür için 230, doğal gaz için 120 ve petrol için 60 yıl ömür biçilmektedir)[1].

İkincisi; fosil bir yakıt yakıldığında çevreye gaz, katı, aerosoller şeklinde pek çok kirlletici verilmekte ve hava kirliliği meydana gelmektedir. Şehirlerde görüş mesafesinin önemli ölçüde azalma şeklinde artık gözle görülür hale gelen kirliliğin nedeni bu atıklardır. İnsan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Birçok bilim adamı fosil yakıtları yakmanın küresel ısınmaya sebep olduğu inancındadır. Güneş, rüzgar veya diğer yenilebilir güç kaynakları ile elektrik üretilerek veya yakıt hücresi kullanılarak, atmosferde bulunan serbest karbon azaltılabilir [1].

Teknolojinin ilerlemesi ve sanayileşmenin hızlanması gün geçtikçe enerjiye olan ihtiyacıyla doğru orantılı olarak artması anlamına gelmektedir. Böylece enerjiye olan ihtiyaç ile enerji kaynakları arasındaki açığın hızla açılıyor olması alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmıştır. 19.yy buharlı makinelerin, 20.yy içten yanmalı makinelerin yüz yılı idi. Öyle görünüyor ki 21.yy da yakıt hücrelerindeki gelişmeler ön planda olacaktır.

Alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli yaklaşımlardan biridir.

Temelleri William Grove tarafından atılan yakıt hücresi, bugün mobil telefonlardan, beyaz ev eşyalarına, taşımacılık sektöründen büyük tesislerin enerji ihtiyaçlarının karşılanmasına kadar çok geniş bir uygulama alanına ulaşmıştır. Yakıt hücrelerinin ticari olarak kullanım alanının gelişmesinin önünde bugün iki büyük engel vardır; birincisi hidrojen son kullanıcıya ulaşıncaya kadar emniyetli bir şekilde depolanması ve taşınması, ikincisi ise yakıt hücrelerinin yüksek maliyetidir. Bu yüksek maliyetlerde elektrotlarda kullanılan katalizörlerin platin, paladyum gibi pahalı maddeler olmasının yanı sıra, yakıt hücresinin kalbi olarak kabul edilen membranların yüksek fiyatlarının da önemli bir payı bulunmaktadır.

Bugün yakıt hücrelerinde kullanılan membranların geliştirilmesi yönündeki çalışmalar sadece daha ekonomik değil aynı zamanda farklı yakıt türlerinin de kullanımına olanak verecek şekilde iyileştirilmelerine yöneliktir. Ancak gerek doğalgaz veya kömürden gerekse biyokütleden elde edilen yakıtlar pahalı elektrot katalizörlerini zehirleyen CO içermektedirler. Bu problemin çözümü ise 120<sup>0</sup>C'un üstündeki sıcaklıklarda çalışmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan membran olan Nafion ve benzeri perfluoro sülfonik asit membranların pahalı olmalarının yanı sıra en büyük dezavantajları yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliklerinin çok düşük olması ve bunun sonucunda yakıt hücresinin verimini düşürmeleridir. Bu sakıncaları ortadan kaldırmak amacıyla bilim insanları çok yoğun bir çaba içerisine girmişler ve sonuç olarak çok çeşitli membranlar geliştirmişlerdir. Son zamanlarda geliştirilen membranların büyük bir çoğunluğu kompozit membranlar olup, membranı oluşturan temel bileşenin cinsine göre organik bazlı, inorganik bazlı veya organik- inorganik kompozit membranlar olarak sınıflandırılabilirler.

Literatürde yer alan çok sayıda çalışmaya karşın günümüzde hala proton iletkenliği yüksek, mekanik, kimyasal ve termal yönden kararlı, zehirli olmayan, düşük maliyete sahip membran geliştirilmesine yönelik çalışmalar büyük bir hızla sürdürülmektedir.

Bu çalışmada da yukarıda belirtilen özelliklere sahip PEMYH'de yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek polistiren bazlı kompozit bir membran geliştirilmeye çalışılmıştır. Polistirenin seçilmesinin nedenleri ucuz, mekanik dayanımı ve iyonik iletkenliğinin iyi olması ve ülkemizde üretildiği için bol ve kolayca elde edilebilir olmasıdır. Köpük önleyici ve jelleştirici özellikleri nedeniyle de PVA (polivinil alkol) seçilmiştir. Katkı maddesi olarak borik asit'in seçilmesinde ise iyonik iletkenliğinin yüksek olması ve yurdumuzda bol olarak üretilen, ucuz bir malzeme olması rol oynamıştır. Sentezi gerçekleştirilen membranların karakterizasyon deneylerinin sonuçları umut vermektedir

## 2.GELENEKSEL ENERJİLER VE ALTERNATİF HİDROJEN ENERJİSİ

Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık %4-5 oranında artmaktadır. Buna karşılık bu ihtiyacı karşılayan fosil-yakıt rezervi ise, çok daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. En iyimser tahminler bile, en geç 2030 - 2050 yılları arasında petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceğini ve ihtiyacı karşılayamayacağını göstermektedir. Kömür ve doğal gaz için de benzer bir durum söz konusudur.

Fosil yakıtların yanmasıyla atmosfere salınan değişik gazlar, karbon dioksit, kükürt ve azot oksitler ile organik bileşikler hava kirliliğine neden olur. Bu kirleticiler, atmosferde güneş ışığı, su veya diğer atmosferik bileşiklerle kimyasal reaksiyona girip ozon, aerosol ve çeşitli asitler gibi ikincil kirleticileri meydana getirebilirler. Kükürt ve azot oksitlerin bu ikincil kirleticiler içinde çözünmesiyle de sülfürik asit ve nitrik asit oluşarak asit yağmurlarına neden olurlar.

Fosil yakıtların yanma ürünlerinden olan CO<sub>2</sub> ve azot oksitler, dünyanın atmosfere yaydığı kızılötesi enerjiyi absorplayıp bir kısmını tekrar dünyaya yaymak suretiyle, sıcaklık değişmelerine ve küresel sıcaklığın artmasına neden olur. Çok duyarlı ve kararlı bir dengede bulunması gereken dünya ortalama sıcaklığının, 1860 yılından bu yana 0,7°C 'lik artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu artışın 2025 yılında 1,25, 2050 yılında 2,2, 2075 yılında 3,5 ve 2100 yılında 5,4 °C olacağı tahmin edilmektedir. İlk bakışta küçük gibi görünen bu sıcaklık artışlarının olası etkileri ne yazık ki küçük olmayıp, dünyadaki yaşamı alt üst edebilecek kadar büyüktür. Çünkü her bir derecelik artış, kuzey ve güney yarım kürede iklim kuşaklarına 160 km'lik yer değiştirebilecek, 5 derecelik artış ise kutuplardaki buz erimeleri sonucu denizlerin 1 mm'den daha çok yükselmesine, göllerin kurumasına, tarımsal kuraklığa ve toprak erozyonuna neden olabilecektir.

Bu doğal afetlerin önüne geçmek için ekolojik denge ile uyumlu temiz yakıtlara ve temiz enerji dönüşüm teknolojilerine gereksinim vardır [2].

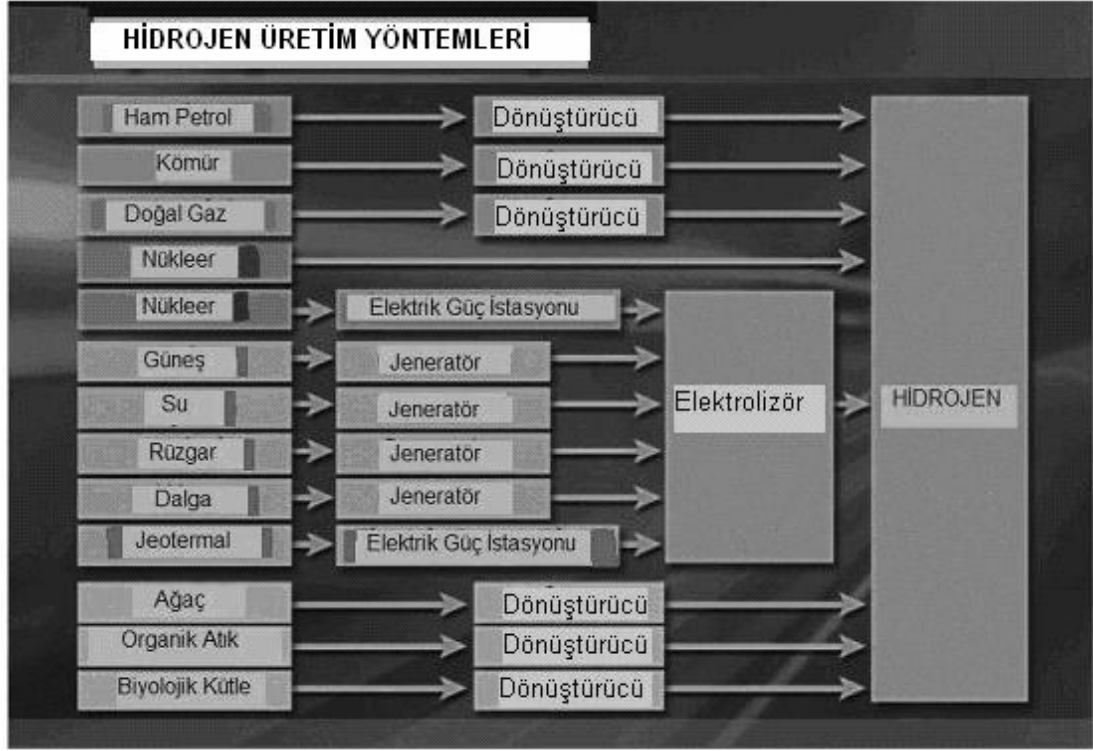
Çizelge 2.1. Enerji sistemlerinde üretilen kirlenici miktarları [3]

| Kirlenici       | Fosil Yakıt Sistemi (kg/GJ) | Kömür/Sentetik Fosil Sistem (kg/GJ) | Solar-Hidrojen Sistemi (kg/GJ) |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 72,40                       | 100,00                              | 0                              |
| CO              | 0,80                        | 0,65                                | 0                              |
| SO <sub>2</sub> | 0,38                        | 0,50                                | 0                              |
| NO <sub>x</sub> | 0,34                        | 0,32                                | 0,10                           |
| HC              | 0,20                        | 0,12                                | 0                              |
| Partikül Madde  | 0,09                        | 0,14                                | 0                              |

## 2.1 Hidrojen Enerjisi

Alternatif enerji kaynaklarında olması gereken en önemli özelliklerin başında süreklilik teşkil etmesi, depolanabilir olması, ulaşımda kullanılabilir olması ve diğer enerji kaynaklarına kolayca dönüştürülebilir olması gerekmektedir. Bu özellikler; güneş, rüzgar, jeotermal, su gibi doğal kaynaklar ve hidrojen ile gerçekleştirilebilir. Bu anlamda hidrojenin bir enerji kaynağı olmayıp, enerji taşıyıcısı olduğunun altını çizmekte yarar vardır.

Doğada bol miktarda bulunan, renksiz, kokusuz ve tatsız olan hidrojen kimyasal elementler ailesinin en basit üyesidir. Hidrojen atomu; bir birim pozitif elektrik yükü taşıyan proton ve bir birim negatif elektrik yükü taşıyan elektrondan oluşur.



Şekil 2.1. Hidrojen üretim yöntemleri [4]

En çok su ve hidrokarbonlar gibi kimyasal bileşikler içindedir. Hidrojen dünyada en yaygın iki şekilde üretilir.

- 1) Buhar Metan Biçimlendirmesi
- 2) Elektroliz

### 2.1.1 Buhar metan biçimlendirmesi

Buhar metan biçimlendirmesinde hidrojen, yüksek sıcaklıklı buharın metandaki karbon atomlarından ayrıştırılması ile üretilir ve hidrojenin en ekonomik elde edilme yöntemidir. Genellikle bu yöntem ile üretilen hidrojen yakıt olarak değil de endüstriyel bir proses içinde kullanılır. Bu metodun en büyük dezavantajı yan ürün olarak karbon monoksit açığa çıkarmasıdır.

Burada altı çizilmesi gereken diğ er bir nokta da bu yöntem ile fosil yakıtlara bağımlılık devam etmektedir.

### **2.1.2 Elektroliz**

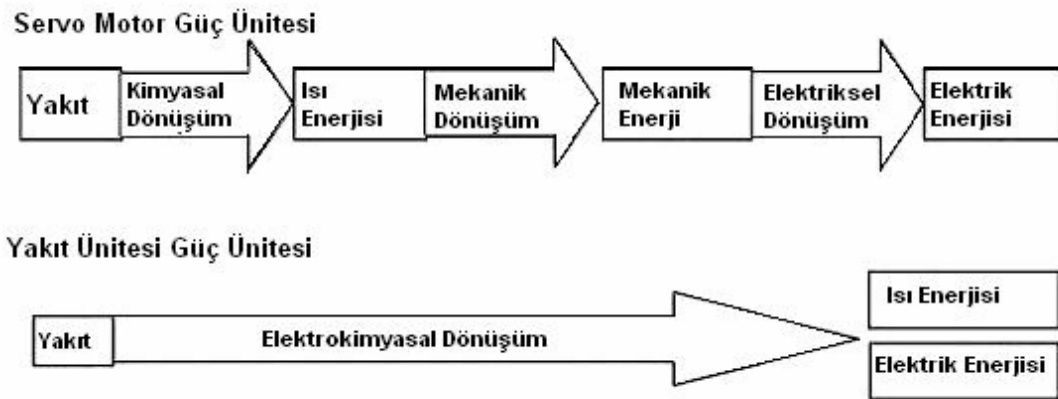
En yaygın hidrojen üretim yöntemlerinden ikincisi elektrolizdir. Elektroliz yönteminde suyun içinden geçirilen akım ile su en temel elemanları olan hidrojen ve oksijene ayrıştırılır ve hidrojen negatif yüklenmiş katot, oksijen ise pozitif yüklenmiş anot elektrot'unda toplanır. Elektroliz yöntemi ile elde edilen hidrojen son derece saftır. Suyun bol ve yenilenebilir olması ve elektriğın bu şekilde doğıal kaynaklardan üretiliyor olması; elektroliz yöntemini hidrojenin elde edilmesi için çok cazip kılmaktadır.

Bu iki ana hidrojen üretim yönteminin yanında yarı iletkenler ile foto elektroliz, biyokütle gazlaştırılması ve bazı bakterilerden hidrojenin üretilmesi mümkündür. Fakat bu çalışmalarla daha az miktarda hidrojen üretilmekte ve ilgili araştırmalar devam etmektedir.

Güneş, rüzgar, jeotermal ve hidroelektrik gibi yenilenebilir doğıal enerji kaynaklarını kullanarak elektroliz yöntemi ile doğıayı kirletmeden suyun ayrıştırılması ile elde edilen hidrojen, enerji ihtiyacı olan taşıt uygulamaları, evsel uygulamalar, endüstriyel uygulamalar gibi uygulamalarda yakıt hücreleri vasıtasıyla atmosferdeki oksijen ile birleşerek elektrik enerjisine dönüştürülebilir ve bu enerji dönüşümünde atmosfere verilen yan ürün ise su buharıdır. Bu döngüde su ile oksijenin atmosfer üzerinden değışimi daima denge oluşturur ve kirlilik oluşturmaz [3].

### 3. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir. Sadece kimyasal madde kullanarak elektrik enerjisi ve ısı enerjisi üretir. Şekil 3.1'den de görüleceği gibi 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.



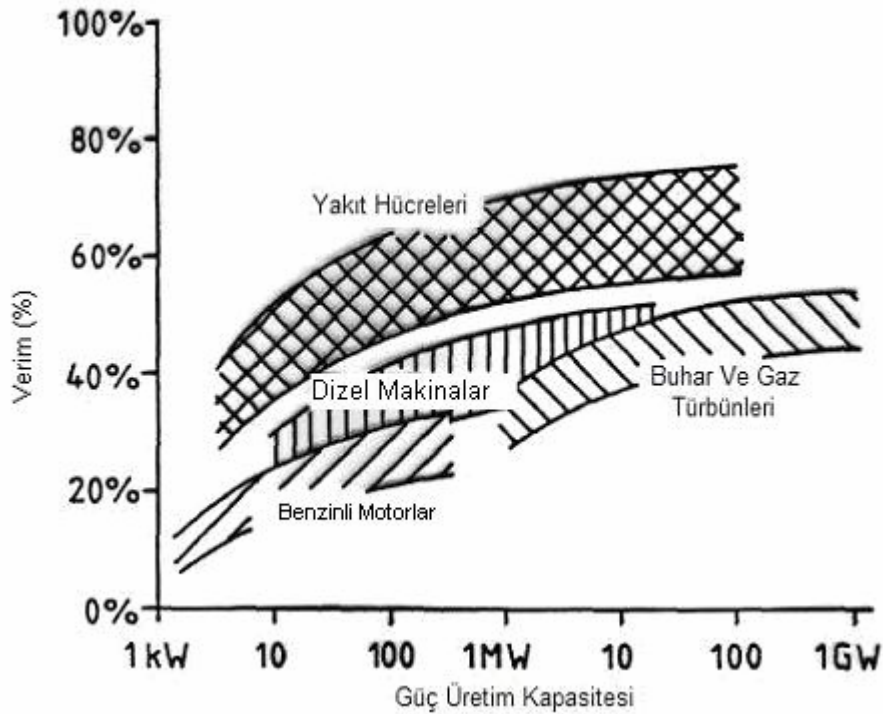
Şekil 3.1. Yakıt dönüşüm diyagramı [5]

Şekil 3.2'den de görüleceği gibi yakıt hücrelerinde ki verim %80 -%85 'lere kadar ulaşabilmektedir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve minimum seviyelerdeki emisyonları yakıt hücrelerini avantajlı kılmaktadır. Gelecek yıllarda yakıt pilinin dünya çapında araçların kullanımında inanılmaz şekilde artacağı ve enerji için dünya çapında rağbet göreceği tahmin edilmektedir. Enerji stoklarımızı korumak, çevremizi korumak ve yaşam kalitesini düzeltmek için dünyanın enerji ihtiyaçları için teknolojiye yeterince yararlanmak gerekmektedir.

Arabalar, evler ve enerji santralleri için yeterli düzeyde çok yönlü bir teknolojiye ihtiyaç vardır. Çevremize verilen zararları tersine döndürmeye yardım edebilecek yeterince temiz bir teknoloji gereklidir.

Yakıt hücreleri, geleneksel güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir [6].

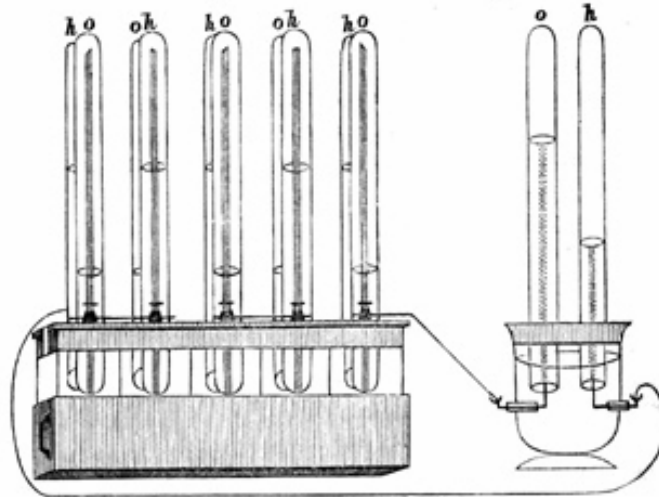
- Çevresel kirlilik oranı düşüktür.
- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Farklı yakıtlarla çalışabilir. (Doğal gaz, LPG, Metanol ve Nafta)
- Egzoz ısısı yeniden kazanılabilir.
- Modüler yapıdadır.
- Montaj süresi kısadır.
- Çok yüksek miktarda soğutma suyu ( deniz suyu gibi ) gerektirmez.
- Güvenilir bir sistemdir.
- İşletim karakteristiği uygulamada kolaylıklar sağlar.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.
- Katı atık ve gürültü problemi yoktur.



Şekil 3.2. Geleneksel motorlar ve yakıt hücrelerinin güç kapasitesi-verim değerleri [7]

### 3.1 Yakıt Hücresinin Tarihçesi

Yakıt hücreleri ilk defa 19. yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt hücreleri Apollo uzay programı için 1960'larda yapılmıştır. Günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir. 1839 yılında Sir William Grove seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır.



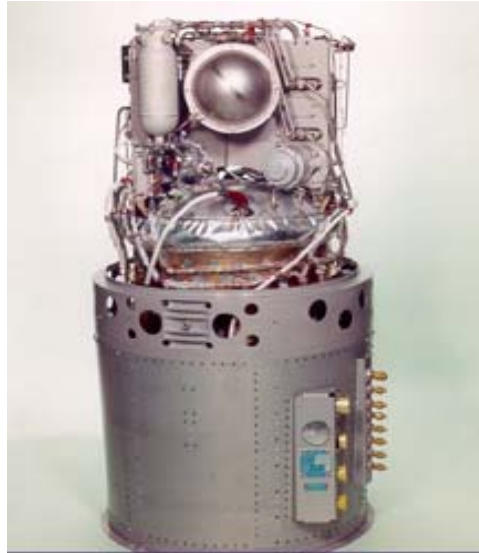
Şekil 3.3. 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889'da Ludwing Mond ve Charles Longer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1,5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir.

1894'de Wilhem Oswald kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932'de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresinin geliştirmiştir.

1952’de Bacon ve arkadaşları 5 kW’lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur.

1960’lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreşim, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.4). 1970’li yıllarda General Motor “Elektrovan” adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970’li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur.



Şekil 3.4. Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi.

### 3.2 Yakıt Hücresi Çalışma Prensipleri ve Türleri

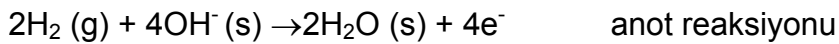
Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir süreçte elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt hücreleri düşük gürültü seviyesinde, az kirlletici ürün açığa çıkararak yüksek verimle çalışabilmektedirler, tek yan ürün saf sudur.  $H_2$ , katottaki oksijenin indirgenmesiyle birlikte anotta yükseltgenir. Bunun yanı sıra yakıt hücresinde metanol, su ve  $CO_2$ 'ye veya CO'e dönüşebilmektedir.

Yakıt hücrelerinin en önemli uygulaması uzay araçlarında başlıca enerji kaynağı olarak kullanılmalarıdır.  $H_2$ - $O_2$  yakıt hücrelerinin insanlı uzay araçlarında kullanımı; içme ve soğutma amaçlı olarak saf suyun üretimini sağlamaktadır.

Nüfusu yoğun olan bölgelerde bile yakıt hücrelerini baz alan güç istasyonları kurulabilmektedir. Yakıt hücrelerinin; düşük emisyon ve gürültü seviyeleri ile  $H_2$ 'nin temel enerji kaynağı olması durumundaki yüksek verimlilikleri nedeniyle yakın gelecekte önemli rol oynayacağı tahmin edilmektedir [7].

#### 3.2.1 Alkali yakıt hücreleri

Alkali yakıt hücrelerinde KOH (potasyum hidroksit) elektrolit olarak kullanılmaktadır (ağırlıkça 30-45%). Bu hücreler oda sıcaklığında çalışırlar ve diğer yakıt hücreleriyle karşılaştırıldıklarında daha yüksek voltaj verimi elde edilir.

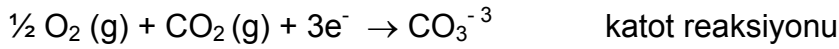
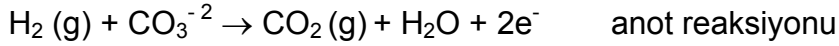


Alkali ortamda karbon dioksit karbonata dönüştüğünden dolayı, gaz girişinde CO<sub>2</sub> bulunmasına izin verilmemektedir. Gözenekli nikel anot ve katot kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda Pt (Platin) katalizör elektrotlar üzerine konularak kullanılmaktadır. Bazı hücreler yaklaşık 200°C'de ve yüksek basınçlarda çalışabilmektedir.

Alkali yakıt hücre sistemleri uzay gemilerinde, elektrikli araçlarda ve denizaltılar da kullanılmaktadır. Bu tür yakıt hücrelerinde uzun çalışma ömrüne ulaşabilmektedir. Kullanılan pahalı katalizörlerden, hidrojenin sıvılaştırılması ve sıkıştırılması için ekstra enerji tüketiminden ve saf hidrojenin pahalı olmasından dolayı bu tür yakıt hücreleri yüksek maliyetlidir.

### 3.2.2 Erimiş karbonat yakıt hücreleri

Erimiş karbonat yakıt hücre (EKYH) sistemlerinde elektrolit olarak LiAlO<sub>2</sub> matrisi üzerine tutuklanmış erimiş lityum-potasyum karbonat karışımı kullanılmaktadır. Sistemde meydana gelen reaksiyonlar:

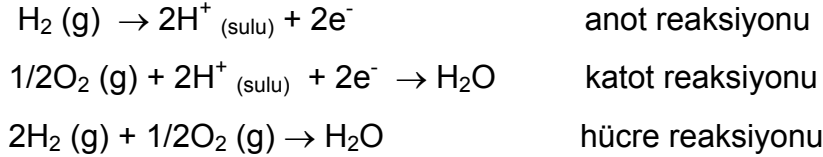


Bu tür yakıt hücre sistemlerinin çalışma sıcaklığı 500-700°C arasındadır. Bu sıcaklıklarda elektrotları aktifleyen Pt gibi katalizörler kullanılmaktadır.

Hidrokarbonlar yakıt olarak kullanıldıklarında hücreye doğrudan beslenirler ve burada hidrojen içeren gazlara dönüşürler. Yakıt hücresinin dayanımı önemli bir problemdir. Hücrenin yapımında kullanılacak düşük maliyetli materyallerin bulunması da karşılaşılan önemli bir zorluktur.

### 3.2.3 Fosforik asit yakıt hücreleri

Bu hücrelerde ince silikon karbür matris içindeki fosforik asit elektrolit olarak kullanılmaktadır. Asidik ortamda meydana gelen reaksiyonlar



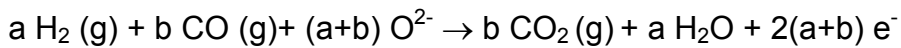
Kullanılan elektrolit kararlıdır ve bu hücreler karbon dioksit içeren hava ile de çalışabilirler. Sistemin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 170-200°C arasındadır.

Oldukça yüksek çalışma sıcaklıkları katalizörlerin CO ile zehirlenmesini azaltır. Sistem oldukça düşük maliyetlidir ve yaklaşık olarak 40000 saat çalışma ömrüne ulaşılabilir.

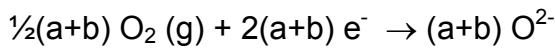
### 3.2.4 Katı oksit yakıt hücreleri

Bu tür yakıt hücrelerinde elektrot ve elektrolit arası kararlı yitrium oksit ya da zirkonyum gibi katı oksit seramik bir materyalden yapılmıştır. Bu materyaller 800°C'nin üstünde  $\text{O}^{2-}$  iyonlarını iletirler. Eğer hücre 900°C civarında çalışıyorsa meydana gelen reaksiyonlar:

Anot reaksiyonu;

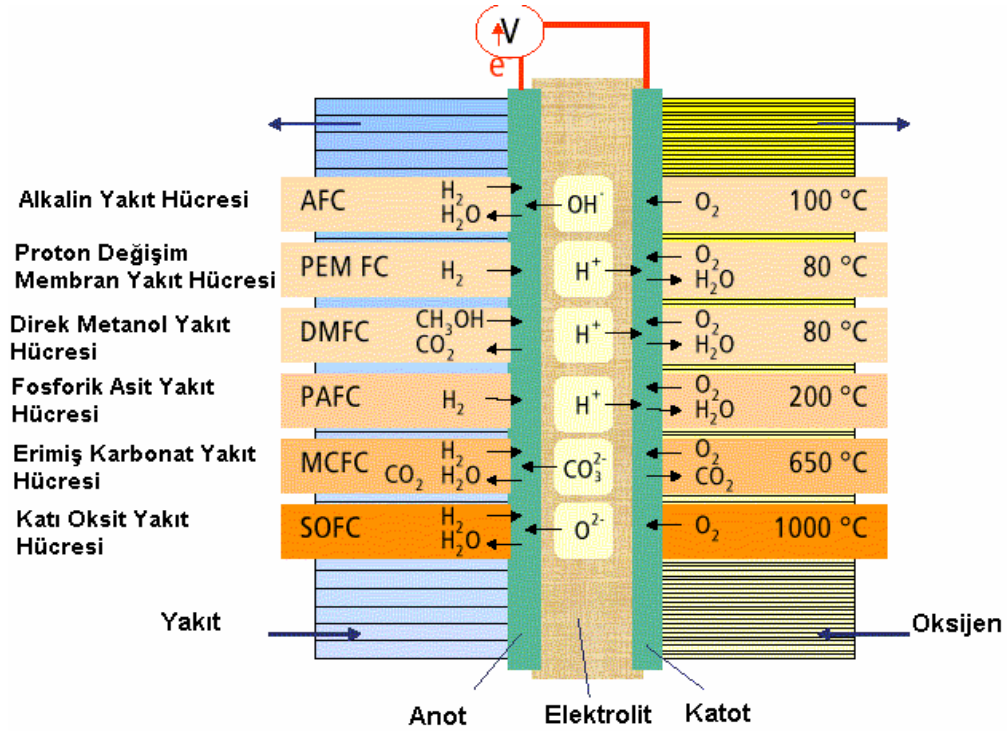


Katot reaksiyonu;



Hücre reaksiyonu;





Şekil 3.5 Yakıt hücrelerine genel bir bakış

Çizelge 3.1 Yakıt hücresi tipleri

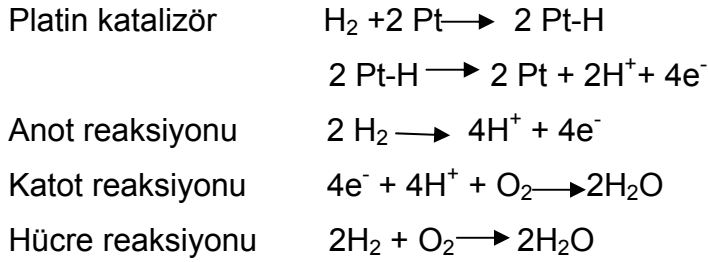
| Hücre Özellikleri      | Yakıt Hücresi Türü         |                |                              |                               |
|------------------------|----------------------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|
|                        | Polimer Elektrolit Membran | Fosforik Asit  | Karbonat                     | Katı oksit                    |
| Elektrolit             | İyon Değiştirici Membran   | Fosforik Asit  | Bazik Karbonat Karışımı      | İtiryum Oksit ya da Zirkonyum |
| Çalışma Sıcaklığı (°C) | 80                         | 200            | 650                          | 1000                          |
| Yük Taşıyıcı           | H <sup>+</sup>             | H <sup>+</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> | O <sup>=</sup>                |
| Elektrolit Şekli       | Katı                       | Durgun Sıvı    | Durgun Sıvı                  | Katı                          |
| Hücre Donanımı         | Karbon-Metal               | Grafit         | Paslanmaz Çelik              | Seramik                       |
| Katalizör              | Platin                     | Platin         |                              |                               |
| Yakıt Hücresi Verimi % | <40                        | 40-45          | 50-60                        | 50-60                         |

### 3.2.5 Polimer elektrolit yakıt hücresi

Bu sistemlerde proton iletken polimerik membran elektrolit olarak kullanılmaktadır. Kullanılan membranlar yaklaşık 50µm kalınlığındadır. Elektrot reaksiyonları asidik yakıt hücre sistemlerindeki gibidir.

Katalizör olarak Pt içeren karbon elektrotlar proton değiştirici membranın iki yüzeyine preslenmiştir. Bir diğer yaklaşım ise hidrojeni difüzeleyen ve diğer gazların geçişine izin vermeyen paladyum yada paladyum-gümüş membranların kullanılmasıdır.

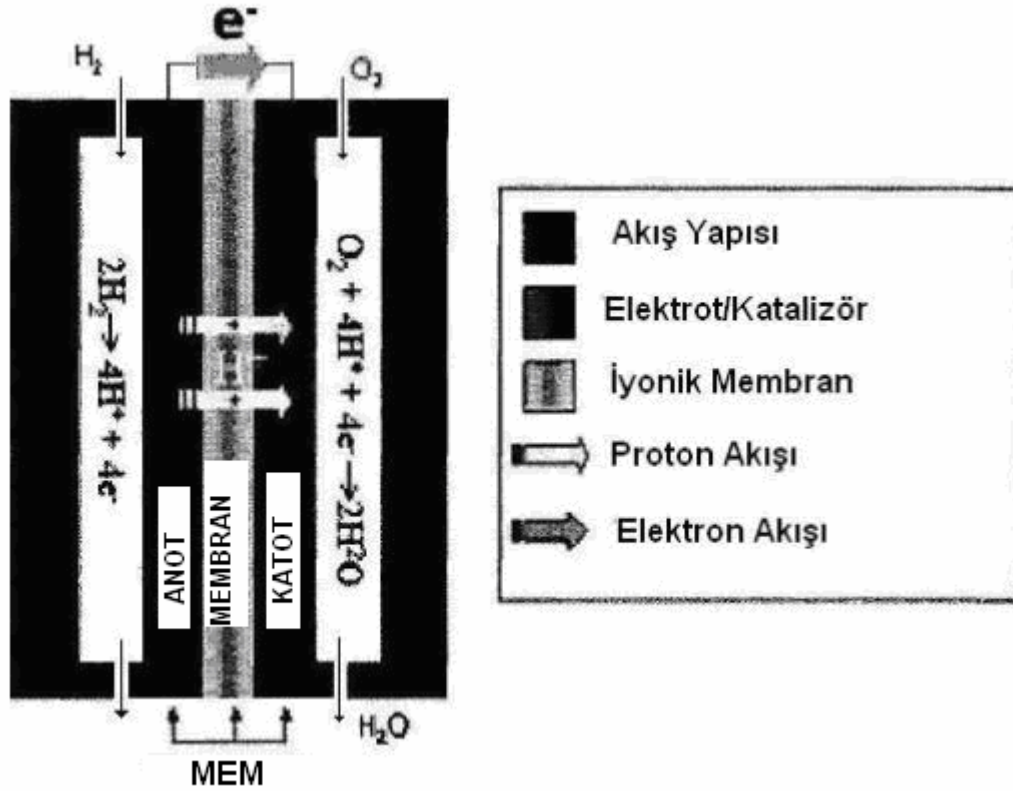
Proton değiştiren membran yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 80-100°C'dir.



### 3.3 Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)

Temelde PEMYH, platin emdirilmiş gözenekli iki elektrot (anot ve katot) arasına preslenmiş perflorlu sülfonik asit polimer gibi proton iletken bir membrandan oluşur. Elektrotlar arka tarafı su geçirmeyen hidrofobik teflon gibi bir kaplama ile katalizör yüzeyine gaz difüzyonu için bir yol sağlar [8].

Yakıt hücresinin başında ve sonunda yani membranın, her iki yanında elektrotlar ve her iki elektrotun ardındaki gaz difüzyonu kanalcıklarının ardında da gövde levhaları bulunur.

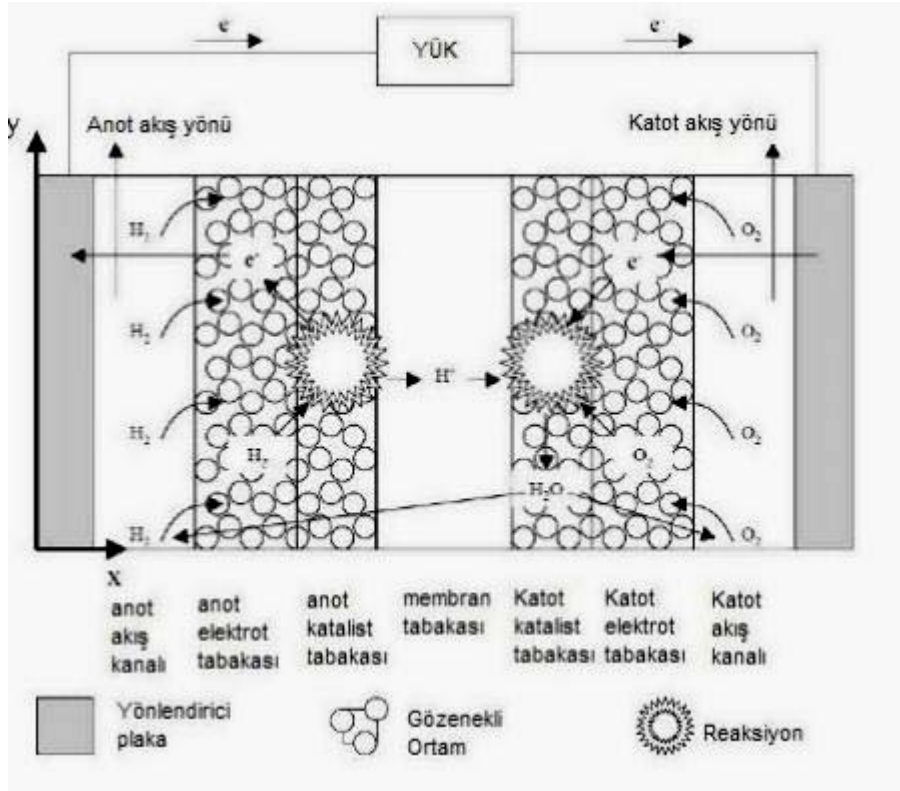


Şekil 3.6. PEMYH 'nin örnek bir gösterimi

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde membranın işlevi protonu anot bölgesinden katot bölgesine iletmektir. Hidrojen, elektronunu platin ile asidik membran üzerindeki aktif sitelerin, ki genelde sülfon ( $-SO_3H^+$ ) gruplarıdır, temas ettiği yerlerde verir.

Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlar.

Başka bir deyişle, membran üzerindeki aktif siteler sadece hidrojenden elektronun koparılması, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun anottan katoda ilerlemesi ile sorumludur.



Şekil 3.7. PEM yakıt hücresinde elektrokimyasal ve taşınım prosesinin şematik gösterimi

### 3.4 Yakıt Hücrelerinde İdeal Verim

Yakıt hücresiyle eşit verimde çalışan bir ısı makinesi karşılaştırılırsa yakıt hücresi, ısı makinesindeki gibi sıcaklıkla sınırlanmamaktadır [8].

Ayrıca yakıt hücrelerinde kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüşmektedir. Bu sebeple yakıt hücrelerinde daha büyük verimlere ulaşılabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta çalışan bir yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum elektrik işi ( $W_{el.}$ ), Gibbs serbest enerjisindeki değişimle ( $\Delta G$ ) verilebilir [8].

$$W_{el.} = \Delta G = -nFE \quad (3.1)$$

F:96487 coulomb/g.mol elektrona eşittir.

Eğer sistem standart şartlarda ise (298 K ve 1 atm)

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (3.2)$$

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde elde edilebilecek maksimum potansiyel, o koşullardaki hidrojenin toplam entalpi değişimi kadardır. Fakat tersinmez entropi değişimleri sebebiyle toplam entalpi değişiminin sadece Gibbs serbest enerji değişim ( $\Delta G$ ) kısmı elektriğe çevrilebilir. Yani ;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.3)$$

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

$$\Delta H^{\circ} = 2255 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{\circ} = 6772 \text{ kJ/mol}$$

Eş. 3.3'den,

$$\Delta G^{\circ} = 236944 \text{ kJ/mol} \quad (3.4)$$

ve Eş. 3.1'den

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

Yakıt hücrelerinde verim ise kullanılabilir enerji maksimum enerjiye oranıdır. Yakıt hücresinde kullanılabilir enerji eşitlik 4'den serbest enerjiye eşittir, benzer şekilde eğer tersinmez işlem olsaydı elde edilebilecek maksimum enerji toplam entalpiye ( $\Delta H$ ) eşit olacağından verim;

$$\eta = \Delta G / \Delta H \quad (3.5)$$

Standart koşullarda bölüm 3.2.5'deki hücre reaksiyonun toplam entalpi değişimi ve serbest değişiminden yakıt hücresinin verimi;

$$\Delta H^{\circ}=285830\text{kJ/mol}$$

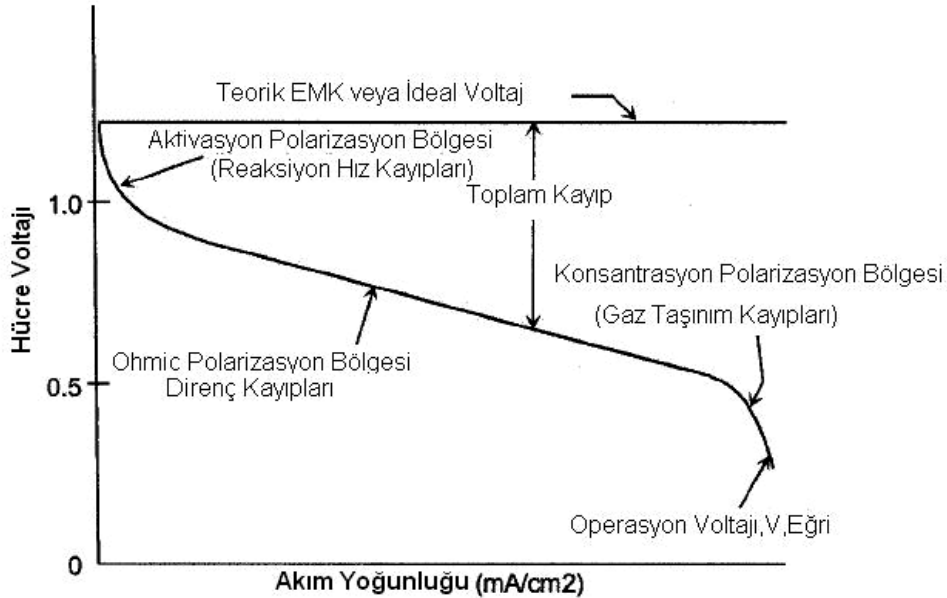
$$\Delta G^{\circ}=237141\text{kJ/mol}$$

$$\eta=237141/285830=0,83 \quad (3.6)$$

Yakıt olarak saf  $H_2$  ve  $O_2$  beslenen bir yakıt hücresinden standart koşullarda maksimum %83 verim elde edilebilmektedir.

### 3.5 Yakıt Hücrelerinde Polarizasyonlar

Yakıt hücrelerinde normal şartlarda teorik olarak elde edilmesi gereken voltaj 1,229 V 'tur. Fakat hücredeki tersine çevrilmez kayıplar sebebiyle voltaj devamlı düşmektedir. Bu kayıplar polarizasyon olarak adlandırılmaktadır. Ve dört çeşittir.



Şekil 3.8. Tafel eğrisi [9]

### 3.5.1 Aktivasyon polarizasyonu

Doğrudan elektrokimyasal reaksiyonların hızlarıyla orantılıdır. Hem elektrokimyasal hem de kimyasal reaksiyonlarda ortak olarak gözlenen ve moleküllerin aşması gereken bir aktivasyon bariyeri vardır. Aktivasyon polarizasyonu Tafel denkleminde hesaplanabilir [10].

$$\sigma_{akt.} = RT/\alpha nF \ln i/i_o \quad (3.7)$$

Tafel eğrisi, eğer hücrede polarizasyonlar olmasaydı ölçülebilecek maksimum akımın ( $i_o$ ) hesaplanmasında kullanılabilir [10].

Ayrıca çizilen eğrinin eğimi (b) Tafel katsayısını vermektedir. Tafel denkleminin genel formu ;

$$\sigma_{akt.} = a + b \log i \quad (3.8)$$

burada,

$$a = -2.303 RT/\alpha nF \log i_o \quad (3.9)$$

$$b = 2.303 RT/\alpha nF \quad (3.10)$$

Tafel eğrisi aktivasyon polarizasyonu ( $\sigma_{akt.}$ ),  $\log i$  'ye karşı grafiğinin çizilmesi ile elde edilir. Bu eğrinin eğimi(b) ; Tafel eğimi olarak adlandırılır.

Elektrokimyasal reaksiyonlar için küçük Tafel eğimine sahip elektro katalizörler geliştirme çalışmaları devam etmektedir [10].

Çünkü Tafel eğiminin azalması demek hücreden elde edilebilecek maksimum akımın artması demektir.

### 3.5.2. Direnç polarizasyonu

İyonların elektrolitten ve elektronların elektrot maddesinden geçişi sırasında oluşan dirençlerden kaynaklanmaktadır. Direnç polarizasyonu, membranın iyon iletkenliği artırılarak düşürülebilir. Hem elektrotlar hem de elektrolit Ohm kanununa uyduğu için Eş. 3.11 ile hesaplanabilir:

$$\sigma_{ohm}=i.R_D \quad (3.11)$$

### 3.5.3. Konsantrasyon polarizasyonu

Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu tükenen reaktanlar ve yeni gelecek olan reaktanların yeterince hızlı iletmemesi sonucu görülen kayıplardır.

Sebepler olan etkenler;

- Elektrot gözeneklerindeki yavaş gaz difüzyonu
- Çözelti ve elektrot yüzeyi arasındaki düşük madde transfer hızı
- Veya reaktan ve ürünlerin membran bölgesindeki düşük difüzyon hızları gösterilebilir.

Konsantrasyon polarizasyonu ;

$$\sigma_{kon.}=RT/nF \ln(1-i/i_o) \quad (3.12)$$

şeklinde hesaplanabilir.

### 3.5.4 Yakıt geçişi

Bu kayıplara ek olarak yakıt hücresinden akım çekilmeden önceki voltaj değeri termodinamik voltaj değeri nden düşüktür. Bu birinci kayıp yakıt ve elektronların sızarak elektrolit membrana geçmesiyle kaynaklanmaktadır. Sözde elektrolit sadece protonların geçmesini sağlar ancak gaz akımı ve elektron akımının da geçişi olasıdır. Bu küçük sızmalar yakıt hücresinde küçük bir kısa devre oluşturarak yakıt hücresinin voltajını azaltmaktadır [9].

### 3.6 İyon Değıştiren Membranlar

İyon değıştiren membranları diğeri membranlardan ayıran karakteristik özellik polimer yapılarının içinde iyon veya yüklü grupların bulunmasıdır. Bünyesinde negatif yüklü sabit aktif siteler bulunduran membranlar katyon değıştiren membranlar, pozitif yüklü sabit aktif siteler bulunduran membranlar ise anyon değıştiren membranlardır. Membranlarda istenilen en önemli özellik, membranın bünyesindeki sabit iyonla zıt yüklü iyonları geçirmesi, benzer yüklü iyonları geçirmemesidir.

Bu, ancak membranın sahip olması istenen yüksek iyon değışim kapasitesi ve düşük direnç özellikleri ile sağlanır.

### 3.7 Katyon Değıştiren Membranlar

İyon değıştiren membranlarda ve dolayısıyla katyon değıştiren membranlarda ekonomiyi etkileyen en önemli faktör, membranın karakteristiğidir. Bir katyon değıştiren membranda bulunması istenen özellikler şöyle sıralanabilir;

Yüksek akım iletkenliğine ve düşük elektrik direncine sahip olması. Katyon değıştiren membranın yüksek akım etkinliğine sahip olması için yüksek miktarda iyon değıştirme kapasitesinin olması ve bünyesindeki su miktarının mümkün olduğunca düşük olması istenir. Diğeri taraftan, düşük elektrik

direncinin olması için membranın bünyesindeki su miktarının fazla olması istenir. Membran bünyesindeki su miktarı iyon değiştiren gruplara, iyon değiştirme kapasitesine ve sisteme verilen besleme çeşidine bağlı olarak değiştiği için, bu faktörlerin bir optimum kombinasyonu seçilmelidir.

Kasyon değiştiren membran, sisteme verilen diğer kimyasallara karşı dayanıklı olması ve onlarla kimyasal tepkimeye girmemelidir. Bu sebeple membran seçilirken uygun iyon değişim grubunu bulunduran, uygun membran seçilmelidir.

Kasyon değiştiren membran uzun süre sürekli çalışmaya, sistemdeki yüksek basınç gibi çalışma koşullarına, strese dayanabilecek kadar mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Mekanik dayanıklılık, membranı oluşturan polimerin yapısına, iyon değişim kapasitesine ve iyon değiştiren aktif grupların çeşidine göre değişmektedir. İyon değiştiren grupların, yüksek akım elde edebilmek için, membranda fazla olması istenir, fakat iyon değiştiren grupların membran yapısında yüksek miktarda bulunması, yani membran üzerinde yüksek miktarda negatif kutup bulunması, membranın mekanik dayanıklılığını azaltmaktadır. Bu sebeple uygun membran belirlenirken bu faktörlerin optimum kombinasyonu belirlenmelidir.

Kasyon değiştiren membranda yapıyı oluşturan maddeler ucuz ve kolayca sağlanabilmelidir. Aynı zamanda membran üretim prosesi ucuz olmalıdır. Polistiren, polikarbonat, polisülfon ve polifenilenoksit gibi aril iskelete sahip ticari polimerleri yakıt hücrelerinde proton ileten membran olarak kullanmak için, uygun ajan ile sülfolanır ve potansiyelleri araştırılır. Bu şekilde sentezlenen membranlarda karakterizasyon çalışmaları yapılır. FTIR (fourier transform infrared) ve <sup>1</sup>H NMR, sülfonasyonu belirlemek ve proton iletimi için mevcut sitelerin teşhisi için kullanılır. DSC(differential scanning calorimetry) ve TGA (thermo gravimetric analysis ) alışmaları sülfolanmış membranın ısıya dayanıklılığını araştırmak için yapılır. Yüzey morfolojisi ve dayanımı SEM (scanning electron microscopy ) ve UTM yöntemiyle belirlenir.

Sülfolanmış polimerlerin su ve metanole karşı davranışını incelemek için su ve metanol tutma çalışmaları yapılır. Bir proton iletim miktarı ölçüsü IEC (ion exchange capacity) ve DS (degree of substitution) membranın, ticari olarak kullanılan Nafion membranlarla örtüşmesini incelemek için yapılır [11].

### **3.7.1 İletkenlik**

İletkenlik, iyon değiştiren membranların kullanımını etkileyen en önemli özelliklerden biridir. İyon değiştiren membranların iletkenliğine etki eden birkaç faktör vardır.

Bunların en önemlileri; iyon boyutu, iyon tipi ve membranın taşıyıcı kısmıdır. En çok iletkenliğe sahip membran elektrolitler, hareketli iyonu hidrojen olan ve taşıyıcısı su olanlardır. Yakıt hücreleri için gözlenen en iyi membran tipi, gerekli güç miktarına çıkabilmek için, hareketli iyonu hidrojen olan ve taşıyıcısı su olan membran elektrolitlerdir.

### **3.7.2 Su geçirgenliği**

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

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

### 3.7.3 Kimyasal dayanıklılık

İyon değiştiren membranların değişik kimyasal ortamlardaki dayanıklılıkları hakkında bilgi literatürde çok azdır. Bununla birlikte yakıt hücrelerinde hidrolitik ve oksitleyicilere karşı dayanıklılıkları çok önemlidir.

Membran, yakıt olarak saf hidrojen kullanmayan sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan CO ve CO<sub>2</sub> gibi maddelerle aktivitesini kaybetmektedir.

### 3.7.4 Mekanik özellikler

Yapılan çalışmalar sonucunda görölmüştür ki; iyonlaşmayı sağlayan aktif grupların membran bünyesindeki yüksek konsantrasyonu, membranda mekanik zayıflık yaratmaktadır [12].

Bu sebeple yakıt hücreleri uygulamalarında bir avantaj sağlayan yüksek yoğunluktaki aktif grup bulunduran membranların mekanik olarak güçlendirilmeye ihtiyacı vardır. Bu ihtiyaçtan dolayı membranın mekanik dayanıklılığını artıran malzemelerin önemi çok fazladır.

Polimer elektrolit yakıt hücrelerinde membran olarak kullanılmak amacı ile Nafion membranlar ve Nafion membranlara alternatif oluşturmak amacıyla üretilmeye çalışılan diğer polimerik membranlar kullanılmaktadır. Yapılan çalışmaların amacı daha yüksek sıcaklıklarda kararlı, iyonik iletkenliği yüksek ve membranın çalışma sıcaklık şartlarında mekanik olarak kararlı olması ve de üretim maliyetleri düşürmek amacıyla çalışmalar yapılmış ve halen yapılmaktadır.

Bu amaçla bu bölümde membranları perflorlu sülfonik asit membranlar ve diğer polimerlerin sülfolanarak aktif hale getirilmesiyle üretilen membranlar ve bunların özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan kompozitler membranlar anlatılmaya çalışılmıştır.

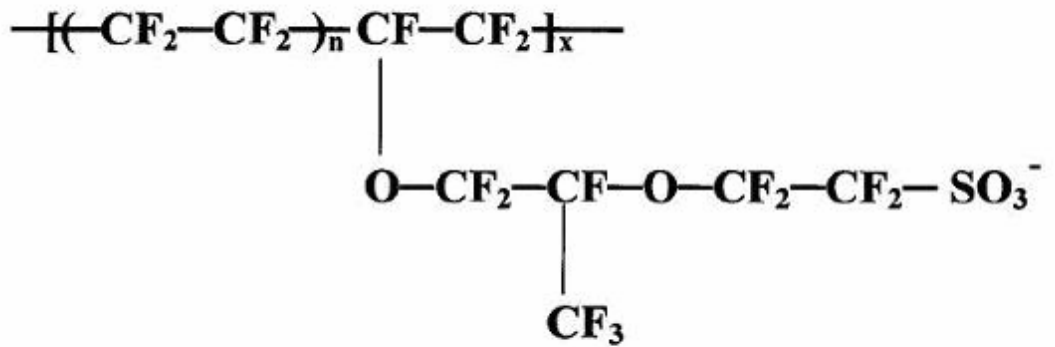
Membranlar ;

PFSA (perflorlu sülfonik asit) membranlar

Diğer sülfolanmış polimerler ve kompozitleri şeklinde sınıflandırılabilir.

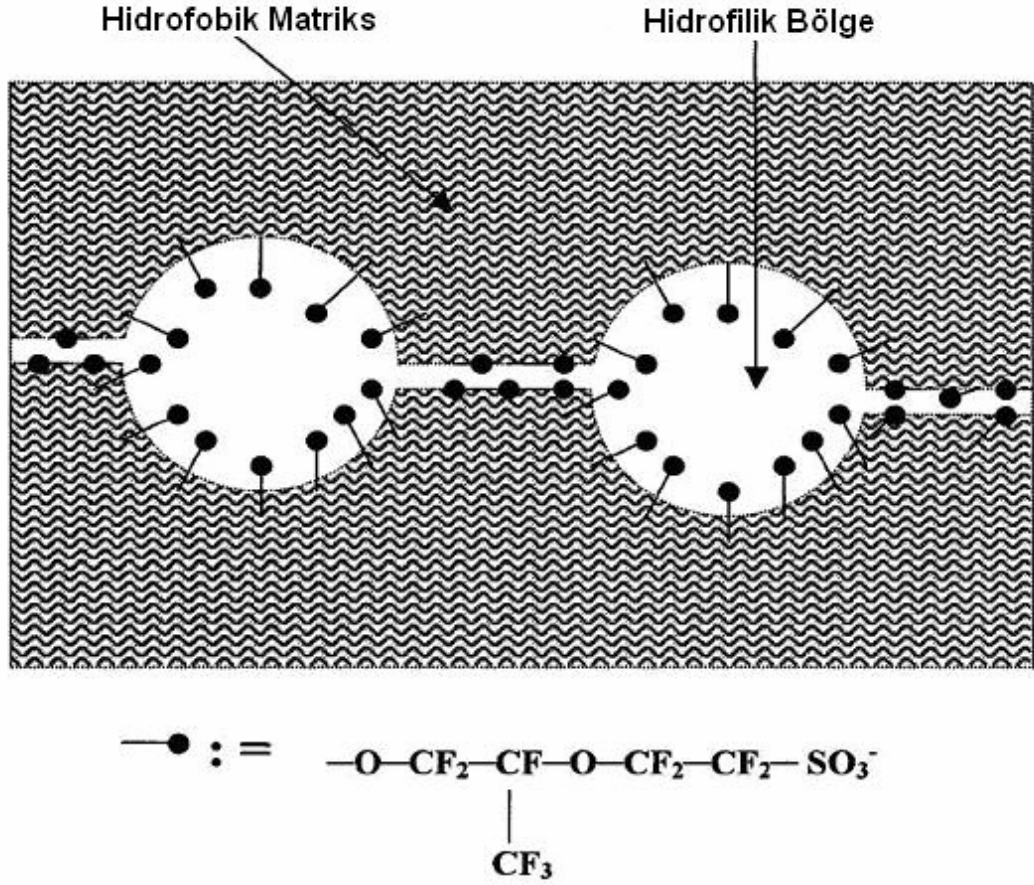
### 3.8 Yakıt Hücrelerinde Kullanılan PFSA Membranlar

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde membranın görevi anot ile katot arasında bir gaz bariyeri oluşturmak ve anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlamaktadır. Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde genellikle perflorlu sülfonik asit (PFSA) membranlar kullanılmaktadır. En çok bilineni ve kullanılanı Du Pont tarafından geliştirilen Nafion® ticari isimli asidik polimerdir [13]. Şekil 3.9'da Nafionun zincir yapısı, Şekil 3.10'da ise Nafionun nano boyutta iç yapısı görülmektedir.



Burada , n = 6.5 (ortalama), x ≈ 230<sup>7</sup>

Şekil 3.9. Nafion® zincir yapısı [14]

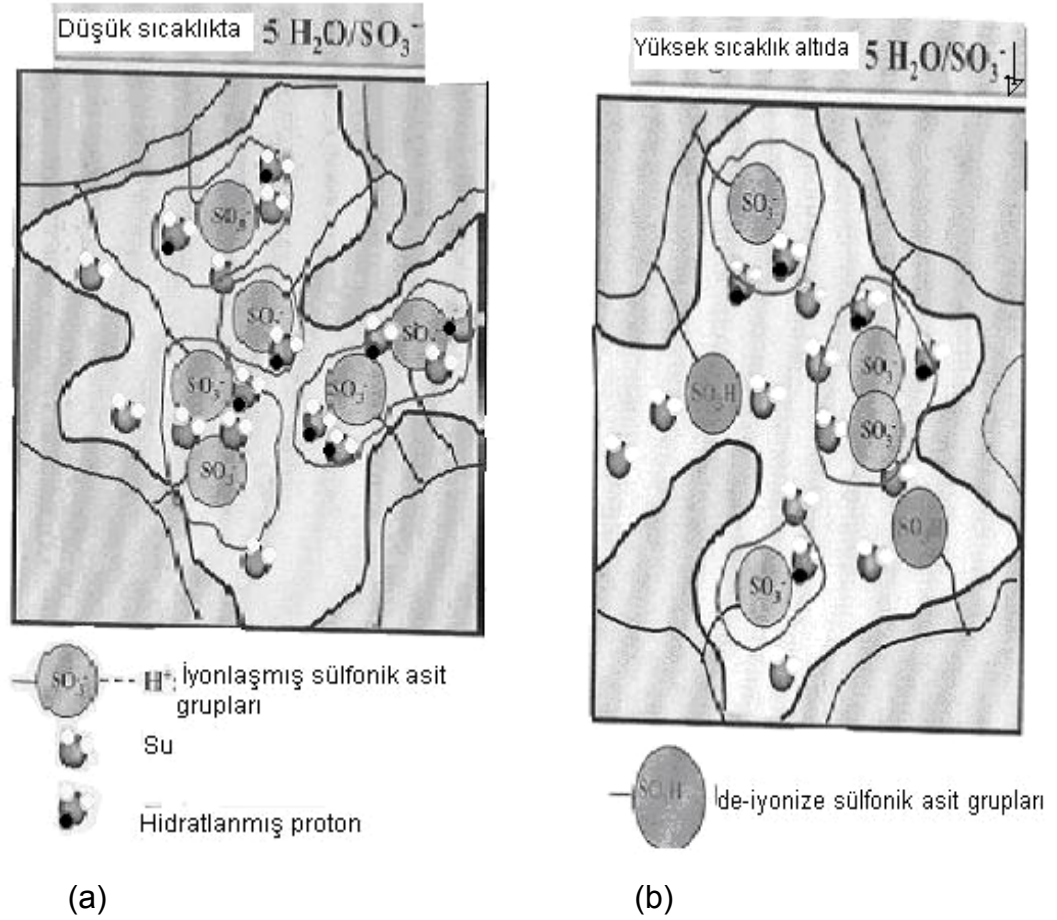


Şekil 3.10. Nafionun nano boyuttaki iç yapısı [14]

Dow 'un geliştirdiği (co- monomer yapısı  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ) [13] olan membranı ile Asahi Glass Corporation'ın geliştirdiği Flemion<sup>®</sup> ve Asahi Chemicals 'ın yaptığı Aciplex'de yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Flemion (co - monomer yapısı  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  [13]) ve Aciplex (co-monomer yapısı  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  [13]) membranlar da benzer kalınlık ve eşdeğer ağırlık (EW) göstermektedirler [13]. Nafion 'un eşdeğer ağırlığı 1100-1000 arasında ve kalınlıkları da 175-25 $\mu\text{m}$  aralığındadır. PFSA membranlar karbon - flor ana zincirine, sülfonik grup içeren yan halkaların bağlanmasıyla oluşmuştur. Nafion<sup>®</sup> membranın kullanım ömrü 80°C 'de 60000 saate ulaşabilmektedir [15]. Bu tip membranlar tamamen sulu ortam şartlarında 0.10  $\text{Scm}^{-1}$  gibi yüksek proton iletkenliği göstermektedir [16].

PFSA membranların elektro-osmotik katsayıları  $3\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$  'dir [15]. Bu her proton taşıyıcısı başına kaç su molekülünün, membranda geçişe yardım ettiğinin bir göstergesidir. PFSA membranlardaki proton iletkenliği suyun sülfonik asit gruplarındaki protonlarla birleşmesine bağlıdır. Yüksek sıcaklıklardaki ( $80^\circ\text{C}$  üzerinde ) operasyon boyunca PEMYH'sin de elektro-osmotik çekim nedeni ile membranın anot tarafı dehidratasyona uğramakta ve buna bağlı olarak proton iletkenliği azalmaktadır [16].

Şekil 3.11'deki a) ve b) şekillerinde sülfon gruplarının bünyede tuttuğu hidratlanmış protonlar ve su moleküllerin sıcaklıkla olan değişimleri verilmiştir.



Şekil 3.11. Yüksek sıcaklığın etkisi a) sıcaklık öncesi ve b) sıcaklık sonrası

Bu nedenle membrandaki bölgesel kurumalara engel olmak amacıyla reaktif gazların hücreye girmeden önce nemlendirilmesi gerekmektedir. Membrandaki kuruma, membranın daha kırılgan olmasına, elektrot-membran arasındaki etkileşimin azalmasına bunun sonucu olarak da membranda iğne deliği şeklinde gözeneklere yol açmakta ve bu gözeneklerden de reaktif gazların geçişine neden olup, PEMYH'sinin verimini ve performansını azaltmaktadır [16].

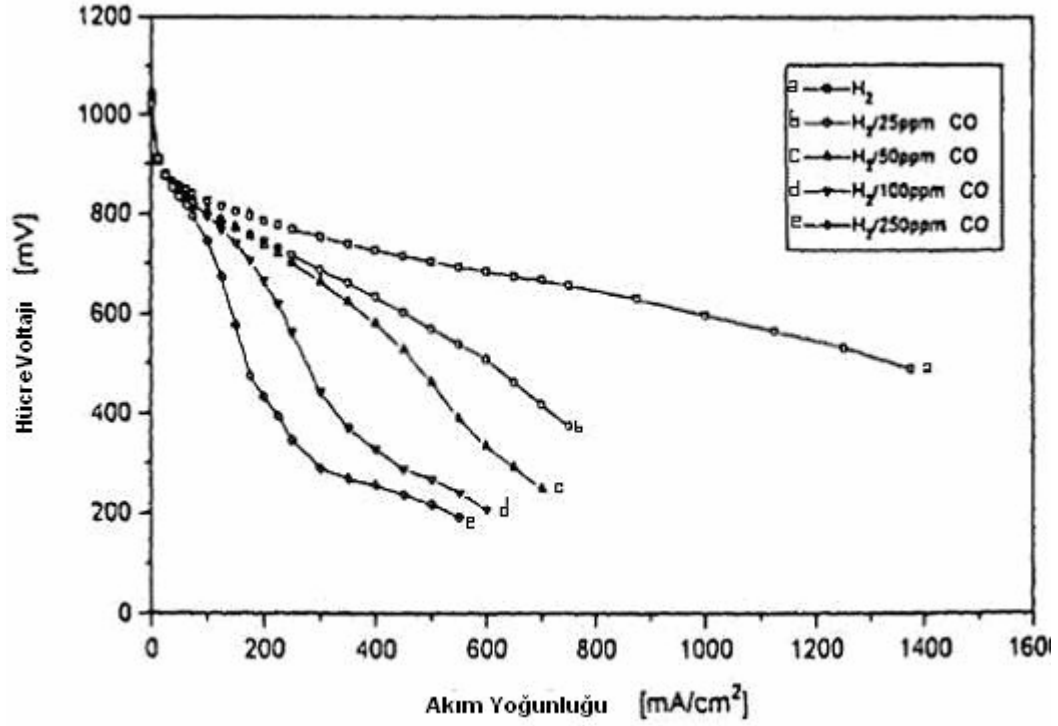
Reaktif gazların geçişi ile birlikte yakıt hücrelerinde kullanılan yakıtların elektro katalizörle reaksiyona girmeden membranı terk etmesine neden olmaktadır. Bu kayıp olan yakıtla beraber hücrede verim azalmaktadır.

Direk metanol yakıt hücrelerinde kullanılan PFSA membranlar büyük miktarda metanol geçişine ( $10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) engel olamamakta, bu da akım yoğunluğunda 50-100  $\text{mAcm}^{-2}$  ' lik bir performans kaybına neden olmakta ve hücrenin enerji verimini düşürmektedir [13].

Ayrıca düşük sıcaklıklardaki ( $<80^{\circ}\text{C}$  ) PEMYH uygulamalarında CO'nin ppm seviyesindeki değerlerde bile Pt elektrokatalizör'ü zehirlemektedir. (Pt-Mo,Pt-Ru) gibi elektrotlarla CO'nin toleransı ancak 50 ppm'e ulaşmaktadır.

CO toleransı için en avantajlı uygulama yüksek sıcaklıklardır. CO'nin Pt üzerine adsorpsiyon mutlak serbest enerjisi  $\text{H}_2$ 'e göre sıcaklığa daha fazla bağlıdır. Bu yüzden CO'nin toleransının sıcaklıkla arttırılabileceği görülmüştür [10].

Şekil 3.12'de yakıt hücresine verilen reaktif gazların içinde CO bulunması ve besleme akımında artan CO miktarı ile yakıt hücresindeki elde edilen verimdeki azalma gösterilmektedir.



Şekil 3.12. Besleme akımındaki CO'nun yakıt hücresinin voltaj-akım yoğunluğuna etkisi. a) %100 H<sub>2</sub> beslenmesi durumunda b) 25 ppm CO varlığında c) 50 ppm CO varlığında d) 100 ppm CO varlığında e) 250 ppm CO varlığında [18]

Yeni bir membran geliştirmek için birçok neden ortaya çıkmaktadır.

Bunlar;

- CO'nun düşük sıcaklıklarda platin üzerindeki zehirli etkisini azaltmak.
- Daha yüksek termal ve su yönetimi göstermek.
- Yüksek kimyasal ve mekanik dayanım göstermek.
- 650 \$/m<sup>2</sup> veya daha az üretim maliyeti vb. özellikleri göstermesi beklenir.

Yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek membranların için takip edilen yol ise; polimer elektrodun su tutma kapasitesini düzenlemek ve proton iletimini membranın nemliliğinden bağımsız kılmaya çalışmak şeklinde özetlenebilir [13].

Bu amaçlar doğrultusunda yapılan çalışmalarda PFSA membranlara alternatif olması amacıyla bir çok çalışma yapılmıştır. İlk olarak PFSA membranların farklı yöntemlerle modifiye ederek maliyetlerini düşürmek, üretim yöntemlerini basitleştirmek ve yüksek sıcaklıklarda dayanımını artırmak amacıyla kompozit membranlar geliştirmek ve de membrandaki protonu taşımaya yardımcı olan su yerine daha farklı maddeler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bütün bu çabaların sonunda amaçlanan ; yakıt hücreleri için ideal membrana ulaşmaktır. İdeal bir membranda bulunması gereken özellikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

Bir membranın elektrokimyasal araçlarda proton iletken olarak kullanılabilmesi için

- Operasyon sistemlerinde kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalıdır.
- Operasyon sistemlerinde mekanik dayanım ve kararlılık gösterebilmelidir.
- İçerdiği bileşenlerin kimyasal özellikleri PEM'deki bağlarla uyumlu olabilmelidir.
- Reaktif gazlara karşı olabildiğince düşük geçirgenlik göstermelidir. (Bu kolombik etkinin en aza indirilmesi için önemlidir.)
- Yüksek elektrolit taşınımı göstermelidir. (Bu bölgesel kurumlara engel olmak ve homojen elektrolit içeriğinin sağlanması için önemlidir.)
- Yüksek proton iletkenliği göstermelidir (yüksek akım ve minimum direnç sergilenmesine destek olması içindir).
- Üretim maliyetleri uygulamalarla uyumlu olmalıdır .

Yapılan bütün çalışmalarla ideal membrana ulaşma gayesi yatmaktadır. Bu bölümde yakıt hücrelerinde kullanılan PFSA membranlara alternatif olması amacı ile yapılan bazı çalışmalar verilmiştir.

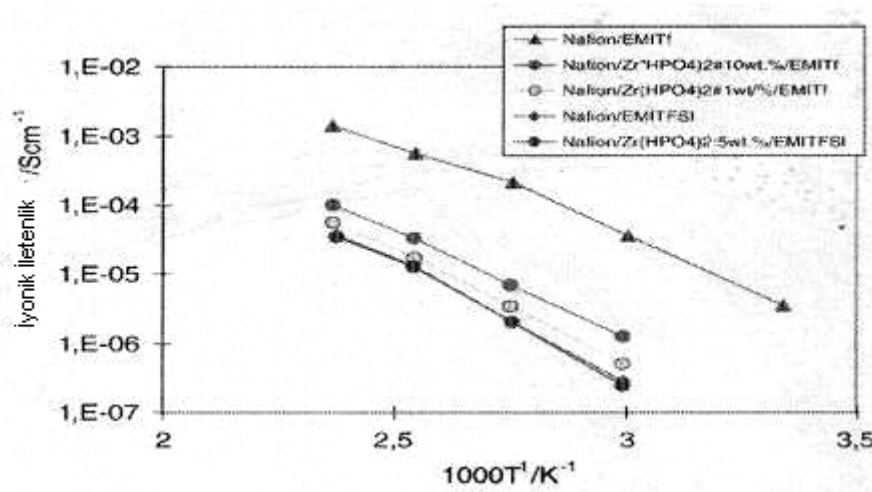
### 3.8.1 Modifiye PFSA membranlar

Membranda suyun yerini alabilecek, susuz ve az uçucu bir çözücü üzerine yoğunlaştırılmıştır. İlk olarak 1994'de Savinell tarafından Nafion 'un içine fosforik asit katılmış ve 150°C da 0.05 S/cm'lik bir iletkenlik değerine ulaşılmıştır. Düşük uçuculuk gösteren fosforik asit Brönsted bazı gibi davranıp güçlü sülfonik asit grubundan protonu suyun yaptığı gibi çözdüğünü göstermiştir [19]. Nafion/fosforik asit elektrolitin saf fosforik asit ile karşılaştırıldığında katottaki oksijenin reaksiyon indirgenme kinetiklerinde düzelmeler olduğu rapor edilmiştir [20]. Bu maç doğrultusunda yapılan bir başka çalışmada suyun yerini alabilecek potansiyele sahip olan heterosiklik (imidazol, pirazol veya benimidazol)'ler de proton verici (NH) ve alıcı (N) gruplar içermektedir. Kreuer [19] saf sülfürik asitle heterosiklik karışımın iletkenliği arttırdığını 100°C 'de yaklaşık  $10^{-3}$  S/cm olduğunu rapor etmiştir.

Daha ince membranların kullanılması PEMYH'sinde çalışma şartlarında su yönetimini düzelttiği, aynı zamanda ara faz dirençlerini ve malzeme maliyetini azalttığı görülmüştür. Kompozit PFSA membranlar ya gözenekli politetrafloroetilen (PTFE) levha veya mikro PTFE elyaf takviyelerle yapılmaktadır. PFSA membranın kalınlığı takviyenin yardımıyla 5-30µm'ye düşürülmüş , iyi iletkenlik ve mekanik özellikler göstermiştir. Katottan anoda suyun etkin geri difüzyonu ile su yönetimi ve ortalama iletkenlik düzeltilmiştir[20]. Bu düzelmeler sonucunda yüksek sıcaklıklarda anotta meydana gelen yerel kurumaların önüne geçilerek daha iyi bir şekilde membranın bünyesinde bulunan suyun, proton taşımadaki etkinliğinin azalmasının önüne geçilmeye çalışılmıştır.

PFSA membranların düşük nemlilik ve yüksek sıcaklıklarda çalışabilmeleri için SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> gibi hidroskopik oksitlerle nafionun karıştırılmasını ilk kez Watanabe rapor etmiştir. Oksit içeren membranın saf Nafiona göre su tutma özelliğinin daha fazla olduğunu göstermiştir [21]. Oksit yüzeye suyun adsorplanması sonucu , katotta üretilen suyun geri difüzyonu yükseltilmiş ve

anottan katoda suyun elektro-osmotik çekimi azaltılmıştır. Modifiye Nafion membranlarla düşük çalışma sıcaklıklarında kendi kendine nemlendirilmesi amaçlanmıştır [22,23]. Bu membranların üretim tekniği olarak sol-jel kullanılmıştır. Sol-jel tekniği ile silisyum oksit parçacıkları PFSA membranda hidrofilik kanallar ( $50\text{\AA}$  çapında ) oluşturmuştur [24]. Bu metot Nafion çözeltisinin tetraetilortosilikat (TEOS) ile karıştırılması sonucu oluşturulmaktadır [25]. Bu kompozit membran  $\text{H}_2/\text{O}_2$  PEMYH'de  $100^\circ\text{C}$  de test edilmiştir. Bi-fonksiyonel yani hem hidrofilik ve proton ileten partiküller, PFSA membranlara katılmıştır. Buradaki amaç hidrofilik gruplarla suyu rahat iletmek ve hidrofobik gruplarla da membranın suya karşı mekanik olarak dayanımını artırmaktır. İnorganik katı iletken olarak ZrP [24,25,26] ve HPA'ler katılmaktadır[27,28]. Şekil 3.13'de Zirkonyum fosfatın değişik sıcaklıklarda iletkenlik değerleri verilmiştir.



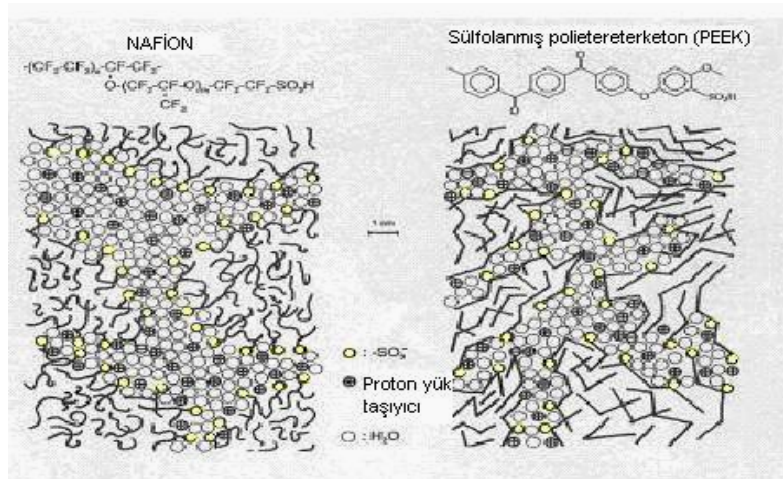
Şekil 3.13. İnorganik katılımın etkisi [26].

Membranların üretimi birkaç yol ile yapılabilir. Bir veya daha fazla inorganik bileşen içeren çözeltinin geri dökümü ile hazırlanabildikleri gibi diğer bir metot ise “değiştirme-çökeltme” prosesidir. Membran kaynayan su-metanol karışımında şişirilir daha sonra zirkonyum klorit'in  $80^\circ\text{C}$  deki çözeltisinde iyon değişimine bırakılır [29]. Bu yolla  $\text{Zr}^{+4}$  iyonları membranda iyon değişimi ile aktif siteler belirlemektedir. Membran fosforik asite ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) daldırıldığında zirkonyum fosfatın (ZrP) çökmesi sırasında metal iyonları büyüyen

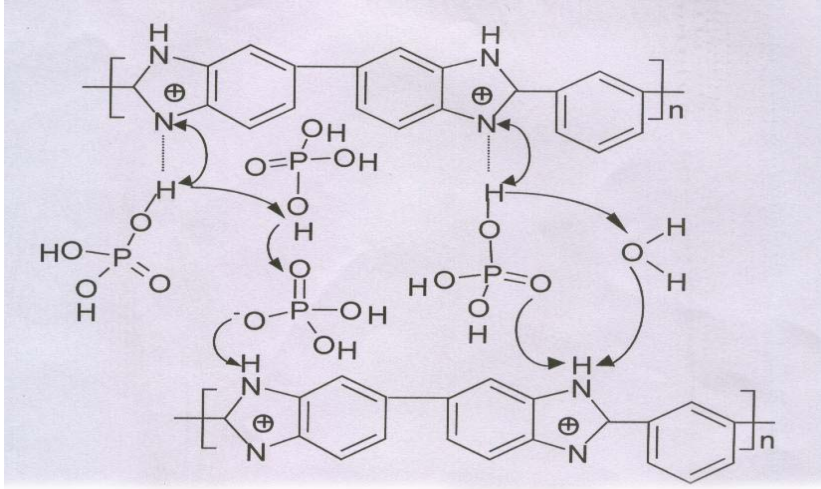
partikülün ortasında yer almaktadır. Hidrofilik katkılar membrandaki suyun potansiyelini azaltmakta ve proton iletimi için ek yollar açmaktadır. Araştırmalar aromatik hidrokarbonlar üzerine yoğunlaşarak devam etmiştir. Bu amaçla birçok polimerle çalışılmış ve bu polimerlerle kompozit membranlar geliştirilmiştir. Bölüm 3.8.2’de bu alanda yapılan bazı çalışmalara yer verilmiştir.

### 3.8.2 Diğer sülfolanmış polimerler ve kompozitleri

Polimerlerin büyük bir grubu olan aromatik hidrokarbonlar düşük maliyet, kolay ulaşılabilirlik, kimyasal ve termal kararlılık göstermektedir. PEMYH ‘leri için sülfone polisulfon (PFS) (30-34), Poli eter eter keton(PEEK) (35-38), polibenzimidazol (PBI) (39), Poliimid (PI) ve diğerleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bu sülfonik membranlar düşük sıcaklıklarda PFSA membranlara alternatif olabilmektedirler. Elde edilen değerler PFSA bir membran olan Nafion ile karşılaştırıldığında elde edilen iyonik iletkenlik değeri oda sıcaklığında 0.06 S/cm olarak bulunmuştur [38]. Bir karşılaştırma yapabilmek amacıyla Nafion ve SPEEK membranların yapıları Şekil 3.15’de verilmiştir. Polibenzimidazol’ün yapısı da Şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.14. Nafion ve SPEEK'in iç gösterimi



Şekil 3.15. PBI'nın şeması

PEO (poli etilen oksit), PVA (poli vinil alkol) ve diğer asit bazlı elektrolitler araştırılmıştır. Oda sıcaklığında birçok asit polimer karışımları  $10^{-3}$  S/cm 'den daha düşük proton iletkenliği göstermişlerdir.  $100^{\circ}\text{C}$  üzerinde yüksek asit konsantrasyonları sonucu iletkenlik yükselmiş ancak mekanik dayanım da sorunlar yaşanmıştır[15]. Çizelge 3.2'de ve 3.3'de yakıt hücreleri üzerine yapılmış bazı çalışmalar ve bu çalışmalardan elde edilmiş yakıt hücresi performansları verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kompozit membranlarla ilgili yapılmış çalışmalar [15].

| Organik Yapı | İnorganik Katkı                                                                   | Açıklama                                                                                                                 |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SPEK, SPEEK  | ZrP+(SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> )                     | Metanol geçişi azalmıştır                                                                                                |
| SPEEK        | SiO <sub>2</sub> , ZrP, Zr-SPP                                                    | 0.09 S/cm $100^{\circ}\text{C}$ 'de, %100 RH de H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> yakıt hücresinde ( $95^{\circ}\text{C}$ ) |
| SPEEK        | HPA                                                                               | 0,1 S/cm $100^{\circ}\text{C}$ nin üzerinde                                                                              |
| SPEEK        | BPO <sub>4</sub>                                                                  | $5 \times 10^{-1}$ S/cm, $160^{\circ}\text{C}$ , tamamen hidratlanmış                                                    |
| SPEEK        | SiO <sub>2</sub>                                                                  | $3-4 \times 10^{-2}$ S/cm, $100^{\circ}\text{C}$ , %100 RH                                                               |
| SPSF         | PWA                                                                               | 0,15 S/cm, $130^{\circ}\text{C}$ , %100 RH                                                                               |
| SPSF         | PAA                                                                               | 0,135 S/cm, $50^{\circ}\text{C}$ , %100 RH                                                                               |
| SPSF         | PAA                                                                               | $2 \times 10^{-2}$ S/cm, $80^{\circ}\text{C}$ , %98 RH                                                                   |
| SPSF         | PAA                                                                               | H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> hücre, 500 h $80^{\circ}\text{C}$ ve 4 bar                                                |
| PBI          | ZrP+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>PWA/SiWA+<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | $9 \times 10^{-2}$ S/cm, $200^{\circ}\text{C}$ , %5 RH<br>$3-4 \times 10^{-2}$ S/cm, $200^{\circ}\text{C}$ , %5 RH       |
| PBI          | SiWA + SiO <sub>2</sub>                                                           | $2.2 \times 10^{-3}$ S/cm, $160^{\circ}\text{C}$ , %100 RH                                                               |
| PBI          | PWA+SiO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                              | $1.5 \times 10^{-3}$ S/cm, $150^{\circ}\text{C}$ , %100 RH                                                               |

Çizelge 3.3. Bazı membranların hücre performansları [15]

| Hücre                           | Çeşitler               | Membranlar                                               | Test Sonuçları                                                                               |
|---------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| H <sub>2</sub> / O <sub>2</sub> | Modifiye PFSA          | Nafion-ZrP                                               | 130 <sup>0</sup> C, 3 bar                                                                    |
|                                 |                        | Nafion-SiO <sub>2</sub>                                  | 140 <sup>0</sup> C, 3 bar                                                                    |
|                                 | Hidrokarbon Polimerler | SPEEK                                                    | H <sub>2</sub> (3.5 bar)/Hava (4 bar), 90-110 <sup>0</sup> C                                 |
|                                 |                        | SPEEK-ZrP                                                | 50-70µm, 120 <sup>0</sup> C, 2.6/2.6 bar, 4/4 bar (Hava)                                     |
|                                 | Asit Bazlı Polimerler  | PBI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | 55-200 <sup>0</sup> C, 1 bar, 0.45 mg Pt                                                     |
|                                 |                        | PBI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , 1 bar, 150 <sup>0</sup> C, 200 saat                         |
|                                 |                        | PBI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | 55-200 <sup>0</sup> C, 1 bar, 0.45 mg Pt                                                     |
|                                 |                        | PBI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | 50-185 <sup>0</sup> C, 1 bar, %3 CO                                                          |
|                                 | Diğerleri              | Katı CsHSO <sub>4</sub>                                  | 150-160 <sup>0</sup> C, atmosfer ortamında                                                   |
| DMYH                            | Modifiye PFSA          | Nafion-HPA                                               | 145 <sup>0</sup> C, Anot 3 bar, Katot 4 bar                                                  |
|                                 |                        | Nafion- ZrP                                              | 150 <sup>0</sup> C'a kadar, 4 bar                                                            |
|                                 |                        | Nafion- SiO <sub>2</sub>                                 | 145 <sup>0</sup> C, 0.6 A/cm <sup>2</sup> , 0.4 Volt'da                                      |
|                                 | Asit Bazlı Polimerler  | SPEEK - PBI<br>SPSU - P4VP<br>SPEEK - P4VP<br>SPSU – PBI | 80-100 <sup>0</sup> C, 1.5/1.5 bar                                                           |
|                                 |                        | SPEEK- PBI-PSU                                           | 110 <sup>0</sup> C, 2.5/4.0 bar, hava                                                        |
|                                 |                        | PBI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | 1 bar, O <sub>2</sub> , 200 <sup>0</sup> C                                                   |
|                                 |                        | PBI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | 150-200 <sup>0</sup> C, O <sub>2</sub> , 1 bar, 4 mg/cm <sup>2</sup> , 0.1 W/cm <sup>2</sup> |
|                                 |                        | PBI-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | trimetoksimetan                                                                              |

1985'de katı proton iletkenlerin poli vinil alkol ve fosforik asit'in karıştırılmasıyla bulunmasından beri bu konu üzerinde birçok polimer, asit ve asit tuzlarının kombinasyonları kullanılmıştır. Suda şişen bu tip membranlarda, iletkenlik polimer dinamikleri ile direkt bağlı olmayıp, T<sub>g</sub> (camsı geçiş) sıcaklığın altında yüksek iletkenlik gösterebildiği ve iletkenliğinde sıcaklığa bağlı olarak Arrhenius eşitliği ile verilebilmektedir.

$$\sigma = \sigma_0 e^{(-E_a/kT)} \quad (3.12)$$

PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Su ile oluşturulan kompozit membranlardan alınan, önceden ısıtılmamış ve ısıtılmış (tavlanmış) örneklerle ve farklı asit derişimlerinde, 70-80°C sıcaklıkları arasında deneyler yapılmıştır. 70°C'da 24 saat ve 90°C'da 12 saat tavlanan örneklerde artan kristalinite ile birlikte polimerdeki iletkenliğin azaldığı görülmüştür. Asit konsantrasyonuna bağlı olarak iletkenliğin OH/P =0.1 oranında 10<sup>-2</sup>S/cm'ye vardığını görmüşlerdir [35].

PVA çok iyi bir yalıtkan özellik gösteren polimerik malzeme olarak bilinmektedir. Hidrat halindeki PVA membranın proton iletkenliği 3.65x10<sup>-5</sup> S/cm' ye varabilmektedir. PVA 'ya HPA (hetero poli asit) katıldığında, HPA'ların bir proton taşıyıcısı rolü alması ve membranın iletkenliğini modifiye etmesi beklenebilmektedir. En iyi sonuç %50 (ağırlıkça ) PWA katılması ile 6,27.10<sup>-3</sup> S/cm olarak elde edilmiştir [36].

Direkt metanol yakıt hücresi (DMYH) için PVA, fosfo tungustik asit (PWA) ve silika (SiO<sub>2</sub>) ile kompozit bir membran hazırlanmıştır. PVA/PWA/SiO<sub>2</sub>' in ağırlık oranları 0.4/0.4/0.2 olarak uygulanmıştır. Proton iletimi ortam sıcaklığında 0.017S/cm olarak ölçülebilmektedir. PVA 'ün T<sub>g</sub> 'si 85°C iken bu kompleks membranda T<sub>g</sub>'nin142°C 'ye ulaştığı görülmüştür [37].

PVA hibrid membranın sülfonik asit nedeniyle yüksek proton iletimi, PVA ile SSA arasındaki çapraz bağlanma ile düşük metanol geçirgenliği ve de silika katılması ile de iyi termal kararlılık göstermesi beklenilmektedir. Silika parçacıkların ortalama boyutları < 50nm olduğu SEM ile görülmüştür. PVA/silika hibrid membranın PVA 'ya göre su ile daha güçlü bir bağlanma gösterdiği belirtilmiştir. PVA/SSA/Silika membranın proton iletimi 10<sup>-3</sup>-10<sup>-2</sup> S/cm ve metanol geçirgenliği 10<sup>-8</sup> ve 10<sup>-7</sup>cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir .

Bazı araştırmacılar proton iletkenliğini arttırmak için membranları düşük moleküler yoğunluklu güçlü asitlere (fosforik asit, sülfürik asit ve  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) daldırmışlardır. Aside daldırılan membranların iletkenlik değerleri Nafion® 'un iki misline ulaşılmıştır. Ancak bu düşük molekül ağırlığına sahip asitler membran bünyesinden belli bir saat sonra uzaklaşmaktadır. Membrandaki polimer halkaları çapraz bağ yaptırılarak membranın mekanik dayanımı artırılmış ve şişme derecesi azaltılmıştır. Polimer belki sülfonasyondan önce çapraz bağlı yapılabilir fakat yapıdaki çapraz bağ difüzyonu sınırlandırıp sülfonasyon derecesini sınırlamaktadır. Buna alternatif olarak çapraz bağ oluşturdudan sonra sülfonasyon yapılabilir. Bu işlem farklı moleküller üzerinde sülfonik asit çiftlerini gerektirmekte ve bunun sonucu olarak polimerik membranda iletkenlik kaybına sebep olmaktadır.

Polistiren sülfonat (PSS) membranlar, aromatik halkaları sülfolanmış stiren-etilen-bütadien veya stiren-bütadien ko-polimerlerinden hazırlanmaktadır. Etilen-bütadien polimeri daha esnek yapmaktadır ve de elektrot ile daha iyi temas sağladığı görülmüştür. Bu tür membranlar yüksek proton iletimi ve düşük maliyet değerlerine sahipken aynı zamanda düşük çekme modülü ve de bulunduğu kimyasal çevrede dayanımının azaldığı görülmüştür.

S.L. Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada IEC (iyon değişim kapasite ) değeri saf PSS de 1,50 meq/g, %20 reçine katkısında 2.02 ve %45 reçine katkısında ise 2.72 meq/g gibi bir değer elde etmişler ve ayrıca yakıt hücresinde ki membranın performansı %45'lik reçine katılmış olan membranda ki değer 120°C de 0,323 S/cm olarak bulmuşlardır. Aynı şartlardaki Nafion 115 membrandan elde edilen değer 0,166 S/cm'dir.

B.Smitha ve arkadaşları polistiren membran geliştirmek için çalışmışlardır. Ucuz, bol ve ticari olarak kolayca ulaşılabilen polimerler olan polikarbon ve polistirenin sülfonasyondan sonra yüksek sıcaklığa ve kimyasal ortama dayanımlarının arttığının bulunmasından sonra bu polimerlere ilgi artmıştır. B. Smitha ve arkadaşları sülfone edilen polistirenin IEC değerini 0,2799

meq/g olarak bulmuşlardır. Bu değerde göstermiştir ki membranda optimum bir sülfonasyon derecesinin olduğudur. Yaptıkları denemelerde sülfonasyon derecesini 0,03436 olarak uygulamışlardır. Bu değerin üzerine çıktıklarında membranda fazla sülfon grupları polimerde gelişi güzel dağıldığını ve IEC değerinin arttığını ancak kırılma hızında sülfonasyonla arttığını gözlemlemişlerdir.

A.Borriello ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sindiotaktik polistireni klorosülfonik asit ile sülfonasyon derecesini kontrol ederek teorik olarak %44 sülfone olan örneğin su tutma değerini %746 ve proton iletkenliğini de 26 mS/cm olarak bulmuşlardır. Bu ve bunun gibi yapılan çalışmalar göstermiştir ki polistiren bazlı membranlar iyon değişim kapasiteleri belli sınırlar içinde olmakla beraber florlu polimerik yapılara nazaran yüksek sıcaklığa daha dayanıklıdır [39].

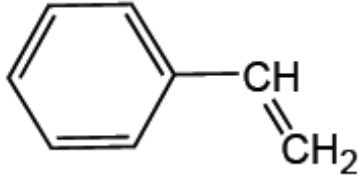
Bu veriler doğrultusunda ucuz, bolca ülkemizde bulunan polistiren yaptığımız çalışmada polimerik yapı malzemesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen membranların mekanik olarak dayanımlarını artırmak için düşük yoğunluklu PVA kullanılmış olup, polistiren membranın sülfonasyonundan sonra yapıya ilave edilerek sülfolanmış yapı gruplarının gölgelenmesi engellenmeye çalışılmıştır. Ayrıca yapıya ülkemizde bolca bulunan ve Lewis asiti özelliği gösterdiği bilinen borik asit katılmıştır. Aynı zaman da katılan borik asitin membranda bir destek maddesi olarak çalışması amaçlanmıştır. Bölüm 5’de polimer elektrolit membran yakıt hücresi için geliştirilen kompozit membranda kullanılan malzemeler ve membranın karakterizasyon çalışmalarında ölçülen değerler verilmiştir.

#### 4. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada yakıt hücrelerinde kullanılmak için alternatif membranlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda polistiren bazlı ve buna katkı maddesi olarak ( $H_3BO_3$ ) borik asit ilave edilmiş kompozit membran geliştirilmeye çalışılmıştır. Membranların hazırlanması için takip edilen yöntem; öncelikle polistirenin sülfolandı. Daha sonra sülfolan polistirene çapraz yapması için PVA katıldı. En sonda ise elde edilen yapıya iyonik iletkenliği artırmak ve destek maddesi olarak borik asit katıldı. Çeşitli denemeler sonucu elde edilen membranların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

##### 4.1 Polistiren

Polimer matris olarak polistiren kullanılmıştır. Polistirenin açık formülü Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Polistirenin yapısı

Polistiren, saf halde renksiz, katı ve saydam bir maddedir. Özgül ağırlığı 23<sup>0</sup>C da 1,04-1,09 arasındadır. Siyah isli yavaş yanan, şeffaf, sert, özgül ağırlığı düşük, kırılma indisi yüksek bir termoplastiktir. Sentetik reçineler içinde en yüksek izolasyon özelliğine sahip olan polistiren aromatik ve klorlu hidrokarbonlarda, esterlerde çözünebilir. Suda, genel olarak alkollerde (metanol, etanol vb.) normal heptan ve asetonda çözünmez. Su buharı, oksijen, azot gibi bir çok gazı kolaylıkla geçirir. Nem absorpsiyonu düşüktür [40].

#### 4.1.1 Kullanım alanları

Polistiren yüksek yalıtım kabiliyeti ve üstün dielektrik özelliklerinden dolayı izolasyon malzemesi olarak, elektriksel yük taşımayan bir madde olması, seyreltik asitlere, tuz çözeltilisine ve bazlara karşı dayanıklı olması nedeniyle meşrubat sanayi ve yiyeceklerin paketlenmesinde kullanılmaktadır.

Ayrıca, ilaç ve kozmetik kutularının, buzdolabı, aspiratör ve çamaşır makineleri gibi araçların parçalarının, teyp makaralarının, elektronik araçların ve duvar kaplamalarının imalatında kullanılır.

#### 4.1.2 Üretimi

Polistiren, stiren monomerlerinin polimerizasyonu ile elde edilmektedir.

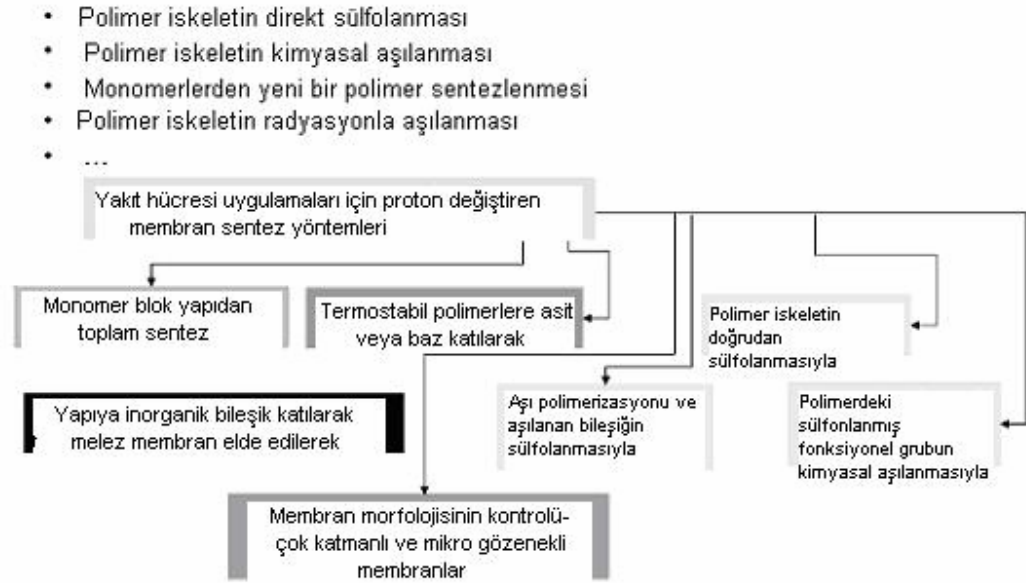
Yaygın olarak kullanılan üretim prosesleri;

- Emülsiyon polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Kütle polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu 'dur.

#### 4.2 Polistirenin Sülfonasyonu

Polimerin sülfolanması, membranın hidrofilik özelliğini arttırarak proton iletimini arttırır. Proton iletken membranın aktif olması bünyesinde bulunan sülfon ( $-\text{SO}_3\text{H}^+$ ) grupları ile bağlantılıdır. Şekil 4.1.de görüleceği üzere saf halde polistirenin bünyesinde sülfon grupları bulunmamaktadır. Bu yüzden polistiren sülfonasyon işlemine tutulmuştur.

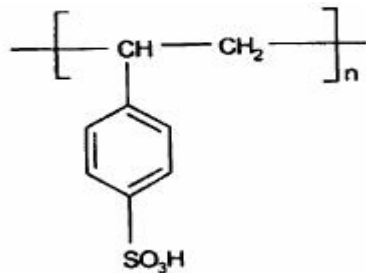
Sülfonasyon işlemi sülfürik asit, klorosülfonik asit ve asetil sülfat kullanılarak gerçekleştirilir.



Şekil 4.2. Proton iletken membran sentez yöntemleri

Şekil 4.2’den de anlaşılacağı gibi birçok sentez yöntemi mevcuttur. Bu çalışmada tercih edilen sentez yöntemi ise polimer iskeletin direkt olarak sülfolanmasıdır. Sülfonasyon sonrası polistirenin yapısı Şekil 4.3’de verilen biçime dönüşür. ( Sülfonasyon işleminde aktif  $\text{HSO}_3^-$  grubu Şekil 4.3’de verildiği gibi benzen halkasına bağlanır.)

Asetil sülfatla sülfonasyon: Bu yöntemde sülfonik asit grupları polimerde homojen olarak dağılır. Sülfonasyonu kontrol etme aşamasında diğer yöntemlere nazaran daha kolaydır. Bu nedenlerden dolayı sülfonasyon işlemi asetil sülfat çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. Sülfonlanmış polistirenin yapısı [41]

Sülfonasyon çözeltisinin hazırlama yöntemi ve sülfonasyon işlemi sırada verilen bölümlerde verilmiştir.

#### **4.2.1 Asetil sülfat çözeltisi hazırlanması**

Asetik anhidrit, %98-99'luk 1,2-dikloroetan içinde oda sıcaklığında çözündü. Daha sonra %95-98'lik sülfirik asit damlatma yolu ile hazırlanan çözeltiye ilave edildi. Şeffaf ve renksiz bir çözelti elde edildi. Bu çözeltideki asetil sülfat konsantrasyonu 1,0 M'dır [45].

#### **4.2.2 Polistirenin sülfonasyonu**

Polistiren 1,2-dikloroetan içinde çözöldü. Taze olarak hazırlanan asetil sülfat çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak çözönmüş olan polistirene ilave edildi. İşlem sıcaklığı 50°C da gerçekleştirilmiş ve yaklaşık 1 saat sülfonasyon işleminin sürmesi sağlandı. Sülfonasyon işlemini sonlandırmak için karışıma metanol ilave edildi. Polivinilalkol (PVA) çözeltiye oda sıcaklığında eklenip karışması sağlandı. Daha sonra elde edilen karışım cam yüzeylere dökölerek bir gece oda sıcaklığında atmosfer ortamında bekletildikten sonra vakum etüvde 40°C de bir gece kurumaya bırakıldı.

#### **4.3 Membranların Hazırlanması**

Vakum etüvde bekletilen ara membran dediğimiz sülfolanmış polistiren membranlar cam yüzeyden kazınarak erlen içine konuldu. Çözücü olarak N,N dimetilformamid kullanılarak sülfolanmış polistirenin çözönmesi sağlandı. Homojen bir karışım elde edildiğinde, çözücüde çözönmüş olan borik asit karışıma ilave edildi. Daha sonra elde edilen homojen karışım düz cam yüzeylere dökölerek vakum etüvde 90°C da 17 saat bekletildi.

Elde edilen membranlar krem rengine, ışığı geçiren ve fazla esnek olmayan bir yapıya sahiptiler. Ancak membran katılan inorganik katkının homojen bir

şekilde dağıldığı gözlemlendi. Bu şekilde meydana getirilen membranların karakteristik özelliklerine bakılmıştır.

#### 4.4 Membranın Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi

Yapılan çalışmada membranların su tutma, iyon değiştirme kapasitesine SEM mikrogramlarına ve FT-IR spektrumlarına bakılmıştır.

##### 4.4.1 Membranın su tutma özelliği

Membran numunesinden ( $\text{SO}_3\text{H}$  formunda) 0,2-0,8 g alınıp, oda sıcaklığında saf suda dengeye ulaşıncaya kadar (yaklaşık 48 saat ) bekletildi. Daha sonra alınan numunelerin üzerlerindeki su tanecikleri kaba süzgeç kağıdı ile silindi. Membranın ıslak ağırlığı ( $M_{\text{wet}}$ ) tartılarak bulundu. Daha sonra ıslak olan bu membranlar  $100^\circ\text{C}$  de sabit tartıma gelinceye kadar (yaklaşık 48 saat) etüvde kurutuldu [46]. Bu kuru membranların ağırlıkları ( $M_{\text{dry}}$ ) tartıldı. Su tutma oranı aşağıdaki eşiklikten hesaplandı:

$$S_w = (M_{\text{wet}} - M_{\text{dry}}) / M_{\text{dry}} \times 100\% \quad (4.1)$$

Çizelge 4.1. Membranların su tutma kapasiteleri

| Hazırlanan membranlar               | Su tutma oranları (%) |
|-------------------------------------|-----------------------|
| PS+PVA                              | 24,30                 |
| PS+ PVA+%5 $\text{H}_3\text{BO}_3$  | 39,75                 |
| PS+ PVA+%10 $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 45,75                 |
| PS+ PVA+%15 $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 48,66                 |
| PS+ PVA+%20 $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 60,89                 |
| PS+ PVA+%25 $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 86,59                 |
| PS+ PVA+%30 $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 89,11                 |

#### 4.4.2 Membranların iyon değiştirme kapasitesi

Membran numunesi 0,1 N NaOH çözeltisine konuldu, 70°C de 1 saat bekletildi. Bu şekilde membran bünyesindeki H<sup>+</sup> iyonları Na<sup>+</sup> formuna çevrildi. Daha sonra NaOH çözeltisi yaklaşık 0,1 N HCl çözeltisi (V<sub>HCl</sub>) ile titre edildi ve iyon değiştirme kapasitesi (IEC) aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

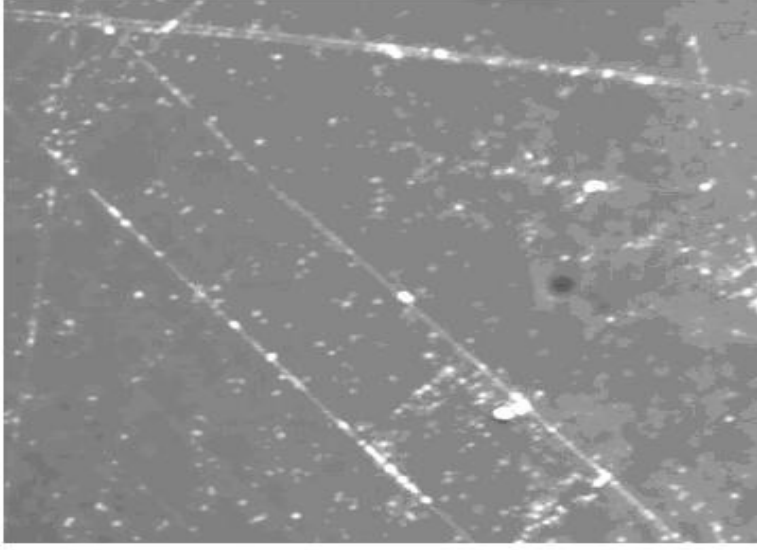
$$IEC(\text{meq/g}) = (N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) / W \quad (4.2)$$

Çizelge 4.2. Hazırlanan membranların iyon değişim kapasite (IEC) leri

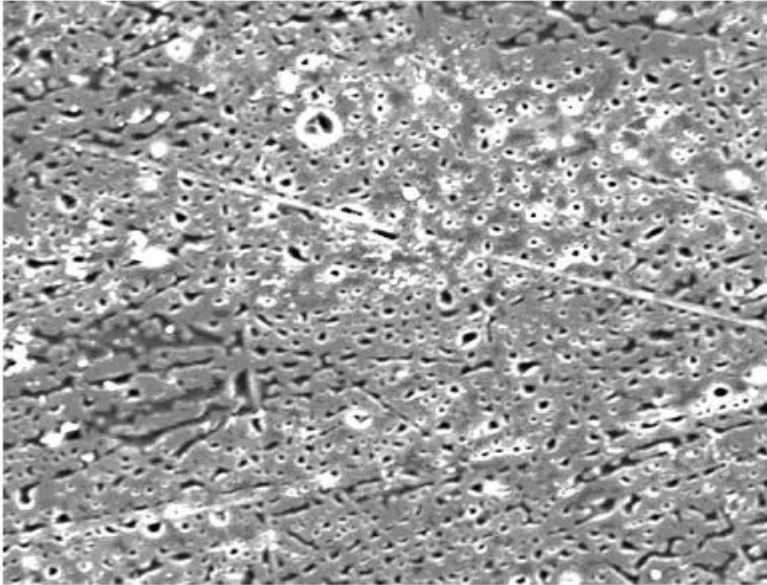
| Hazırlanan Membranlar                           | IEC (meq/g) |
|-------------------------------------------------|-------------|
| PS +PVA                                         | 0,2343      |
| PS+ PVA+%5(w/w) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 0,4371      |
| PS+ PVA+%10(w/w) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 0,5301      |
| PS+ PVA+%15 (w/w)H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 0,6306      |
| PS+ PVA+%20 (w/w)H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 1,0855      |
| PS+ PVA+%25 (w/w)H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 1,4130      |
| PS+ PVA+%30 (w/w)H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 1,6657      |

#### 4.4.3 SEM (Taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri

Hazırlanan membranın morfolojik yapısı hakkında bize bilgi vermesi için SEM mikrogramları çekilmiştir. Resim 4.1 ve 4.2’de ayrı ayrı SEM resimleri görölmektedir.



Resim 4.1 Sülfolanmış polistirenin SEM görüntüsü (×500)

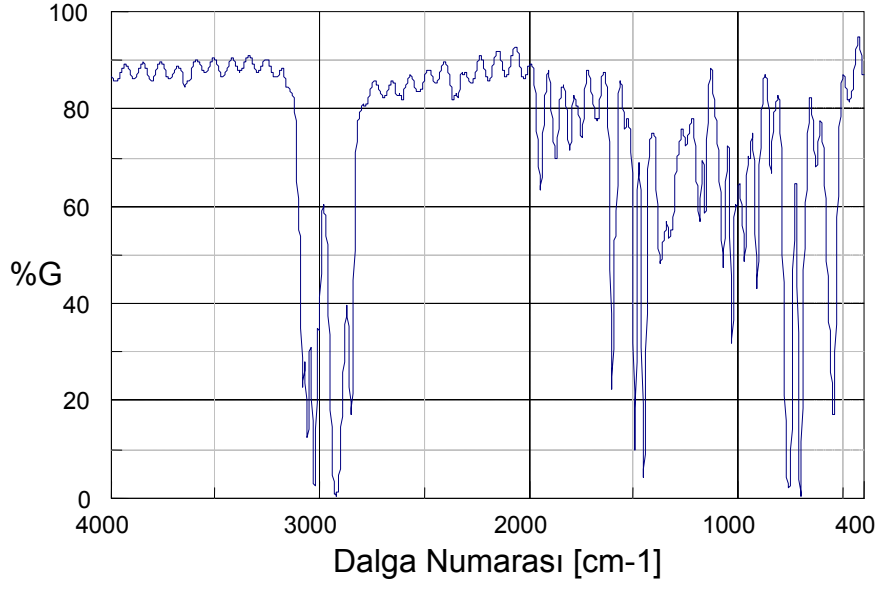


Resim 4.2 %30'luk borik asit içeren sülfolanmış polistirenin SEM görüntüsü (×500)

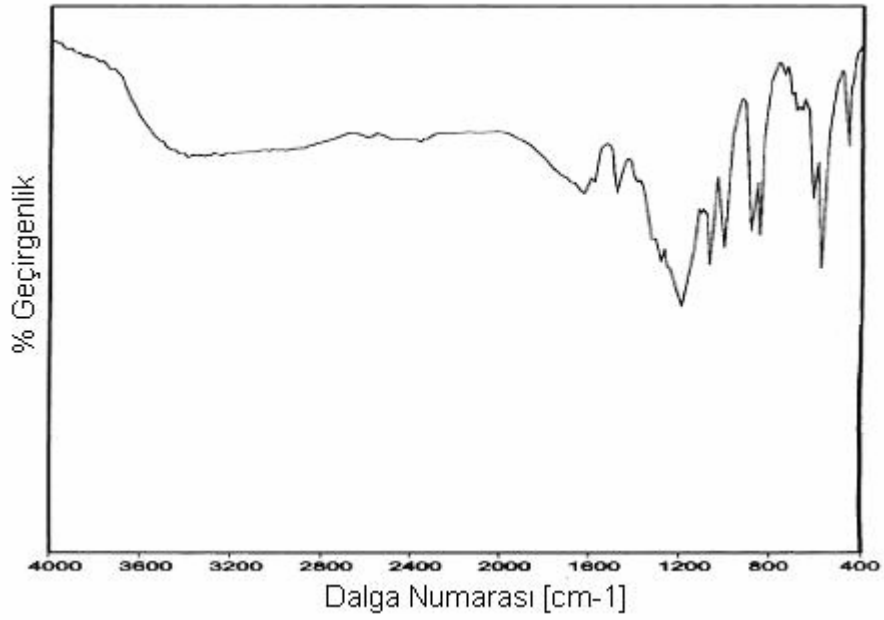
#### 4.4.4 FT-IR (Fourier transform infrared) analizi

Karşılaştırma yaparak sülfonasyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak amacıyla saf polistiren membranın Şekil 4.4 ve sülfolanmış polistiren membranın Şekil 4.5 FT-IR analizleri yapıldı. Membranın mekanik dayanıklılığını artırmak amacıyla membran çözeltisine ağırlıkça %30

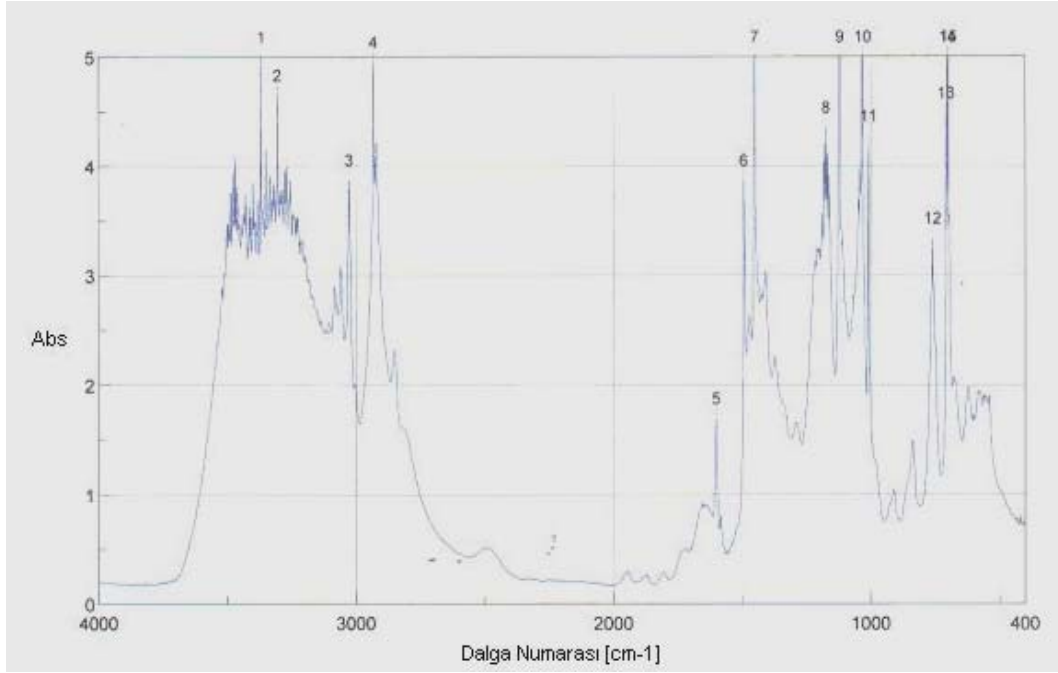
oranında borik asit katılarak elde edilen membranın FT-IR spektrumu ise Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.4. Polistirenin IR spektrumu



Şekil 4.5. Sülfolanmış polistirenin IR spektrumu [11].



Şekil 4.6. %30'luk borik asit katkılı sülfolanmış polistiren IR spektrumu

#### 4.4.5 Membran iletkenlik ölçümleri

Hazırlanan membranların iletkenlik değerlerinin ölçülmesi, literatürde olduğu gibi Solartron 1260 AC-İmpedans spektroskopisi cihazı ile yapıldı.

Membran direncine göre membranın proton iletimi şu şekilde hesaplanmıştır.

$$\sigma_{\text{pro.}} = \ell_{\text{memb.}} / A_{\text{memb.}} R_{\text{yığ.}} \quad (4.3)$$

Bu eşiklikteki  $\ell_{\text{memb}}$  membranların kalınlığını (cm),  $A_{\text{memb}}$  gerilim uygulandığı membran yüzey alanını (cm<sup>2</sup>),  $R_{\text{yığ.}}$  uygulanan gerilim sonucu membrandan elde edilen yığın direnç (ohms) değeridir. Daha önceki bölümde belirtilen membranların direnç değerleri ölçülemeyecek kadar büyük olduğu için bu membranlardan ölçüm alınamamıştır. Bu nedenden dolayı hazırlanmış olan bu membranlar terk edilmiş ve yeni membran hazırlanmaya başlanılmıştır.

Polistiren sülfonik asit ile polivinil alkol karışım membranı hazırlanmıştır. Membran hazırlama aşamasında 10g polistiren ( $M_w$  240000) (%10 w/v) olacak şekilde 1,2-dikloreten içinde çözüldü. Sülfonasyon çözeltisi 1/ 2,67 /13 oranlarıyla sırasıyla konsantre sülfürik asit / asetik anhidrid ve 1,2-dikloreten karışımı kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan karışım damla damla 1,2-dikloreten içinde çözünmüş ve sıcaklığı  $50^{\circ}\text{C}$  olan çözeltiye ilave edildi. 4 saat sonra metanol ilavesi ile reaksiyon sonlandırıldı.

Etüv ortamında  $60^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ve 3 gün boyunca çözeltideki çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır. Polivinil alkol ve elde edilen polistiren sülfonik asitten ağırlıkça %10'luk membran çözeltisi hazırlamak üzere karışım dimetilsülfoksit içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan polimer çözeltisi çözücünün uzaklaşması için  $60^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta vakum etüvde bekletilmiştir. Daha sonra membranlar  $110^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta vakum etüvde 24 saat tutularak elde edildi.

Hazırlanan membranların elastikiyet özellikleri çok üstün olmasına karşın su içinde aşırı şişme göstermişlerdir. Membranın suda aşırı şişmesi, yakıt hücresi ortamında bolca su oluşacağı için membranın o sıcaklıkta dayanıklılığını ve elektrotlarla olan etkileşimini azaltacaktır. Ayrıca şişme ile membran kalınlığının artması difüzyon direncini de arttıracaktır. Bu nedenle membranların yakıt hücreleri için kullanılabilir özelliklere sahip olmadıklarına karar verilip bu membranlardan vazgeçilmiştir.

Daha sonra daha düşük molekül ağırlığındaki polivinil alkol ile (<125000) polistiren bazlı membran hazırlanmaya devam edilmiştir. Sülfonasyon çözeltisinin hazırlanması bölüm 4.2.1'de anlatılan yöntem ve miktarlar değiştirilmeden kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10 g polistiren 100 mL 1,2-dikloreten içinde  $50^{\circ}\text{C}$  da çözünmüş ve taze olarak hazırlanan asetil sülfat çözeltisi ilavesiyle sülfonasyon  $50-55^{\circ}\text{C}$  da ve 1-1,5 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonu sonlandırmak amacı ile metanol ilave edilmiştir. Kütlege %5 ve %10 olarak hazırlanan polivinil alkolün sudaki

çözeltisi karışıma yavaş yavaş ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım cam yüzeylere dökülerek 48 saat atmosfer koşullarında çözücü ve metanol'den uzaklaşması sağlanmıştır.

Hazırlanan yapıdan belirli oranlarda tartım alınarak dimetilformamid içinde 60°C da homojen bir karışım elde edene kadar karıştırmaya devam edilip hazırlanmak istenen oranlarda borik asit (%5-10-15-20) ilave edilmiştir. Karışım homojen halde iken cam yüzeylere dökülmüş ve vakum ortamında 24 saat 40-100°C arası sıcaklıkta kurutulması sağlanmıştır. Cam yüzeyden alınan membranlar karakterizasyon deneyleri için deiyonize su bulunan kaplarda muhafaza edilmiştir.

#### Su Tutma Değerlerinin Bulunması

Bölüm 4.4.1'de bahsedildiği gibi membranlar saklandıkları deiyonize su içinden alınarak sabit tartıma gelinceye kadar oda koşullarında kurutulur. Daha sonra saf su içinde 48 saat dengeye gelene kadar beklenir. Islak ağırlığı tartılır ve 100°C da etüv ortamında kurutulur. Su tutma değerleri Eş. 4.1'e göre hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. Yeni membranların su tutma kapasiteleri

| Ps-PVA-B.A<br>(%w/w) | Su tutma<br>(%) | Membran<br>kalınlıkları(μm) |
|----------------------|-----------------|-----------------------------|
| Ps-5-0               | 18,20           | 117 ± 3                     |
| Ps-5-5               | 18,92           | 31±2                        |
| Ps-5-10              | 21,50           | 67±4                        |
| Ps-5-15              | 27,56           | 80±5                        |
| Ps-5-20              | 30,68           | 116±8                       |
| Ps-10-0              | 35,63           | 66±16                       |
| Ps-10-5              | 37,42           | 63±4                        |
| Ps-10-10             | 40,65           | 119±11                      |
| Ps-10-15             | 44,62           | 48±4                        |
| Ps-10-20             | 22,99           | 47±6                        |

### İyon değiştirme kapasitesinin bulunması

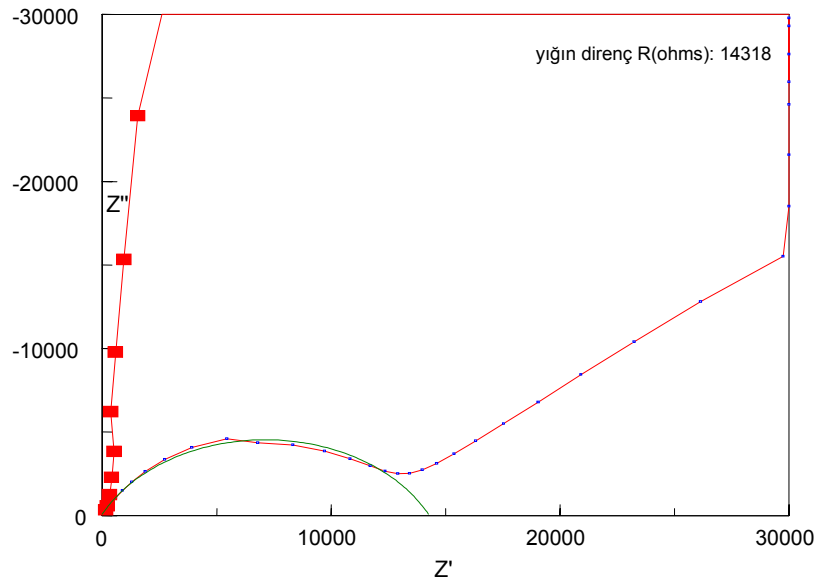
Hazırlanmış olan membranların iyon değiştirme kapasitelerinin hesaplanmasında bölüm 4.4.2’de belirtilen şekilde ve Eş. 4.2’ye göre hesaplanmıştır. Sonuçta hesaplanan veriler çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Yeni hazırlanan membranların iyon değiştirme kapasiteleri

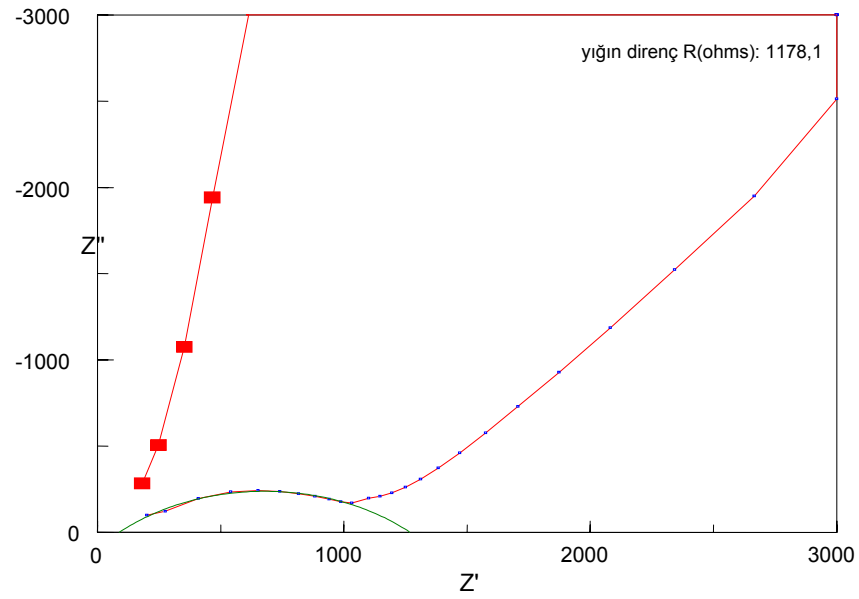
| Ps-PVA-Borik asit (%w/w) | İyon değiştirme kapasitesi (meq/g) | Membran kalınlıkları (µm) |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Ps-5-0                   | 0,3013                             | 117 ± 3                   |
| Ps-5-5                   | 0,3087                             | 31±2                      |
| Ps-5-10                  | 0,4437                             | 67±4                      |
| Ps-5-15                  | 0,5125                             | 80±5                      |
| Ps-5-20                  | 0,6559                             | 116±8                     |
| Ps-10-0                  | 0,7363                             | 66±16                     |
| Ps-10-5                  | 0,7494                             | 63±4                      |
| Ps-10-10                 | 0,8207                             | 119±11                    |
| Ps-10-15                 | 1,2618                             | 48±4                      |
| Ps-10-20                 | 1,3513                             | 47±6                      |

### Membranın Proton İletkenlik Ölçümü

Bölüm 4.4.5’de verildiği gibi iletkenlik ölçümleri AC-impedans cihazında membranların dirençleri ölçülerek ve daha sonra Eş. 4.3 kullanılarak proton iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır. Sabit yüzey alanında ölçüm alınmıştır. Yüzey alanı  $\pi r^2$  den  $\pi(1.5)^2 \text{ cm}^2$  dir.



Şekil 4.7. Ps-(%10) PVA membran



Şekil 4.8. Ps-(%5) PVA-(%10) Borik asit membran

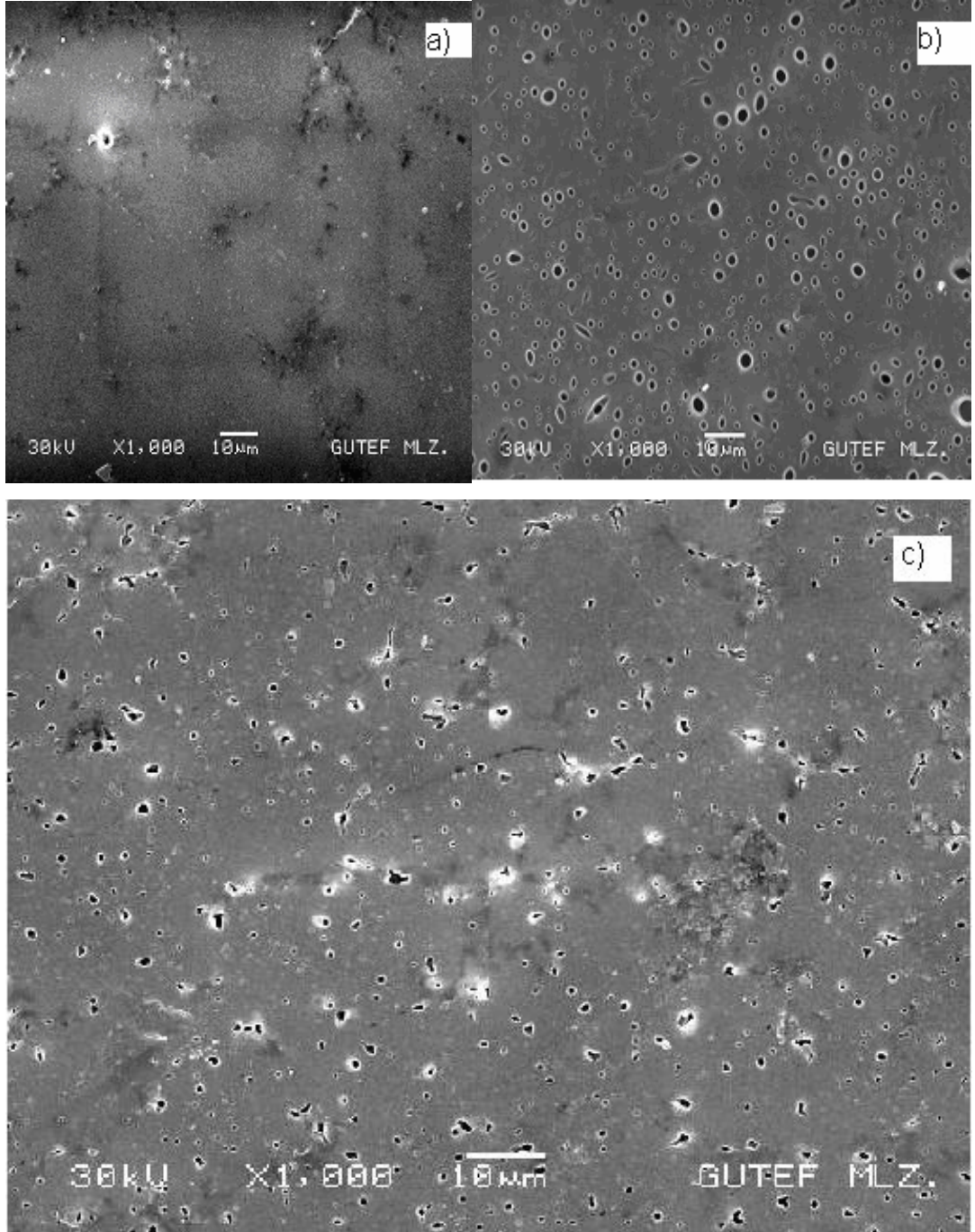
Çizelge 4.5. Yeni hazırlanan membranların yığın direnç ve proton iletkenlik ölçüm değerleri

| Ps-PVA-<br>Borik Asit<br>(%w/w) | Yığın Direnç<br>Değerleri<br>(ohms)( $\Omega$ ) | Proton İletkenlik<br>Değerleri (S/cm) | Rutubet<br>Değerleri (%) |
|---------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Ps-5-0                          | 1178,1                                          | $12,30 \times 10^{-8}$                | 9,60                     |
| Ps-5-5                          | 10051                                           | $3,788 \times 10^{-8}$                | 3,11                     |
| Ps-5-10                         | 4481,4                                          | $5,843 \times 10^{-8}$                | 28,75                    |
| Ps-5-15                         | 3380,9                                          | $1,322 \times 10^{-10}$               | 24,49                    |
| Ps-5-20                         | 4,128,8                                         | $6,321 \times 10^{-6}$                | 35,72                    |
| Ps-10-0                         | 18220                                           | $6,994 \times 10^{-7}$                | 18,90                    |
| Ps-10-5                         | $3,8199e^7$                                     | $7,848 \times 10^{-8}$                | 22,94                    |
| Ps-10-10                        | 14318                                           | $3,315 \times 10^{-7}$                | 29,12                    |
| Ps-10-15                        | $7,5249e^6$                                     | $1,775 \times 10^{-7}$                | 30,68                    |
| Ps-10-20                        | 227,99                                          | $1,402 \times 10^{-7}$                | 34,09                    |

Ölçüm yapılan membran örneklerinden birkaç tanesi (cole-cole) nyquist eğrisine benzerlik göstermiştir. Ölçüm alınan diğer membranların direnç değerleri EK-1’de verilmiştir.

#### SEM Görüntülerinin Alınması

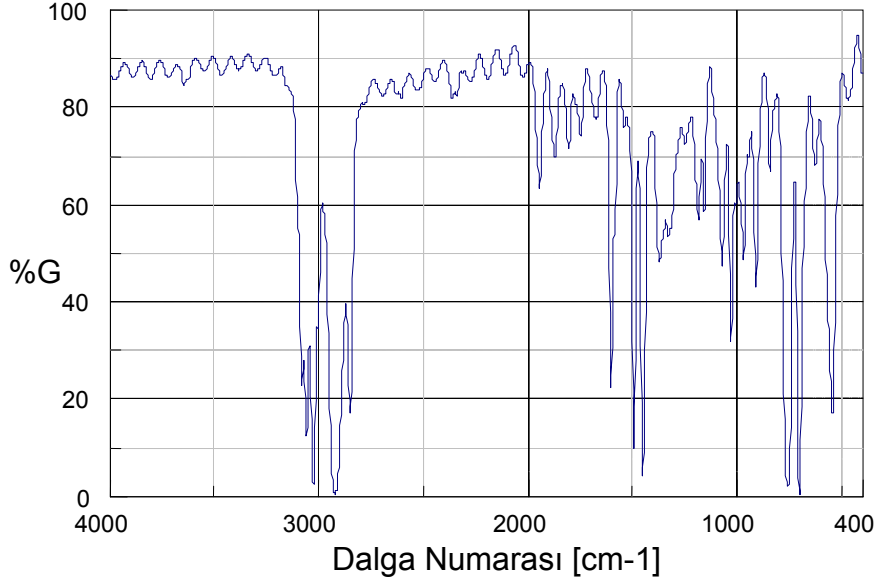
Hazırlanmış olan membranların SEM görüntüleri çekilmiştir. Çekilen görüntülerden de görüleceği üzere borik asit katılımı ile membranlardaki yapısal değişim net bir şekilde gözlenebilmektedir. Diğer membranların SEM görüntüleri Ek-2’de verilmiştir.



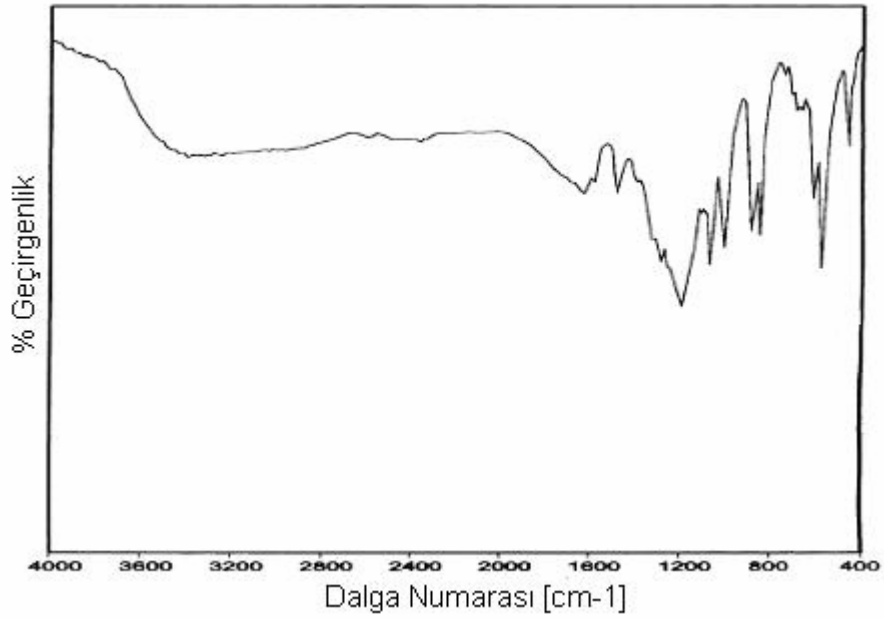
Resim 4.3. a) Sülfolanmış polistirenin görüntüsü b) %10 Borik asit ilave edilmiş polistirenin görüntüsü c) %20 Borik asit ilave edilmiş polistiren görüntüsü

### Membranların FTIR Spektrumlarının Alınması

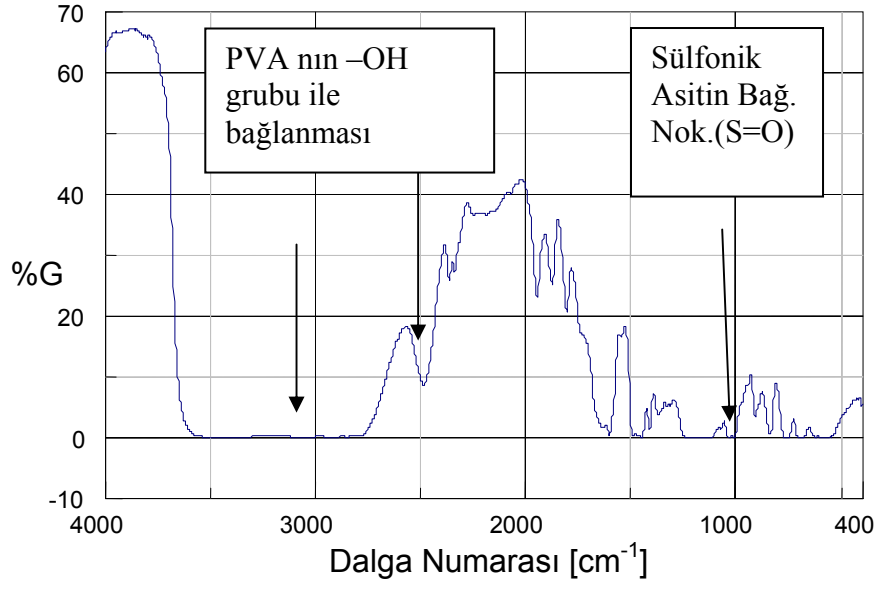
Elde edilen membranların FTIR spektrumları alınmıştır. Diğer membranların FTIR spektrumları Ek-3'de verilmiştir.



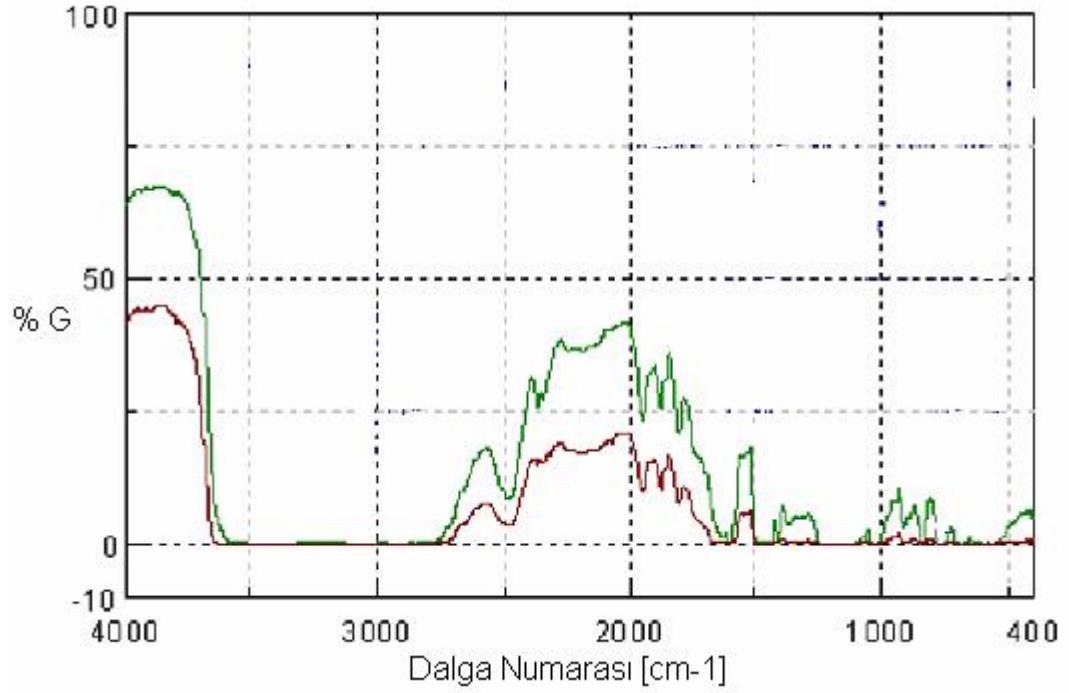
Şekil 4.10. Saf polistirenin IR Spektrumu



Şekil 4.11. Sülfolanmış polistirenin IR Spektrumu



Şekil 4.12. PS – PVA 'ün IR spektrumu



Şekil 4.13. Polistiren membranda PVA artışı (%w/w 5-10)

## 5.DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Yakıt hücrelerinin kalbi olarak kabul edilen membranların geliştirilmesi amacıyla literatürde çok sayıda çalışma yer almaktadır. Günümüzde en yaygın kullanıma sahip Nafion'un yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliğinin azalması, çok pahalı olması gibi dezavantajları nedeniyle alternatif membran aramaları büyük bir ivme kazanmıştır. Çalışmalar özellikle yakıt çeşitliliğini arttırmak ve Pt katalizörün CO tarafından zehirlenmesini önlemek amacıyla yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek, membran sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. İşleme kolaylığı nedeniyle organik bazlı kompozit membranlar son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır. Bu çalışmada da, PEM yakıt hücresinde denenmek üzere polistiren bazlı ve borik asit katkılı membran sentezi gerçekleştirilmeye çalışılmış ve sentezlenen membranların özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen membranların kırılma olmaı nedeniyle yapıya yüzey gerilimini düşürmek için az miktarda PVA (polivinilalkol) ilave edilmiştir. Bu ilaveden sonra elde edilen membranlarda belirgin bir şekilde kırılmaı azaldığı görülmüştür. Ancak hazırlanan membranların mutlaka deiyonize su içinde saklanması gerekmektedir.

İlk grup deneylerde yüksek molekül ağırlığına sahip PVA ( $M_w=185000\text{g/gmol}$ ) kullanılmıştır. Elde edilen membranların özellikleri incelenirken öncelikle su tutma kapasiteleri araştırılmıştır.

Bilindiği gibi membranların proton iletkenlikleri dolayısıyla yakıt hücresinin verimi membranın su tutma kapasitesi ile doğrudan orantılıdır [42]. Yaptıkları çalışmada yakıt hücresinin verimindeki azalmanın, yüksek sıcaklıklarda membranların kurummasının elektro-osmotik sürüklenmeden kaynaklandığını göstermişlerdir [42]. Bugün protonların membran içinde su molekülleri tarafından taşındığı bilindiği için bu çalışmada da öncelikle su tutma özelliklerine bakılmıştır. Ancak unutulmaması gereken bir diğer önemli

noktada membranda tutulan fazla su ile katotta oluşan suyun birlikte meydana getirdikleri taşma (flooding) problemidir. Bu nedenle yakıt hücrelerinde kullanılacak membranların su tutma kapasitelerinin belli değerler arasında yer alması istenir [41].

Sentez yapılan ilk membranların su tutma kapasiteleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Sabit PVA katkılı bu membranlarda hidrofilik karakteri nedeniyle beklenildiği gibi içerdiği borik asit miktarı arttıkça membranın su tutma kapasitesi artmıştır. Yukarıda belirtilen nedenlerle bu durum membranlar için olumlu bir sonuçtur. Kırılganlığı artırması nedeniyle borik asit membranlara en fazla %30 oranında katıldığı için daha fazla borik asit katılması durumları incelemeye alınmamıştır.

Membranların proton iletkenliğinin bir diğer ölçüsü de iyon değiştirme kapasiteleridir. Sentezi yapılan farklı borik asit içeriğine sahip membranları iyon değiştirme kapasiteleri (IEC-ion exchange capacity) Çizelge 4.2’de verilmiştir. Sülfolan polistirendeki  $\text{HSO}_3^-$  aktif grupları, Pt katalizör eşliğinde hidrojenin elektron ve protonlara parçalanmasını sağlamaktadır. Bu nedenle membran verimini doğrudan etkileyen bir parametredir ve su tutma kapasitesi deney sonuçları ile IEC deney sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olması gerekir. Çizelge 4.2’deki değerler Çizelge 4.1’deki değerlerle birlikte ele alındığında membranın yapısındaki borik asit miktarı arttıkça su tutma kapasitesinde olduğu gibi IEC’nin de arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.1 ve 4.2’deki bu sonuçlar bize borik asit ve PVA katkılı polistiren bazlı membranların yakıt hücrelerinde kullanım için iyi bir aday olabileceği olasılığının var olduğunu göstermektedir. Burada “olasılık” denmesinin nedeni membranların IEC ve su tutma kapasitesi kadar önemli mekanik ve termal kararlılık ile kimyasal açıdan da kararlı olmak gibi özelliklerinin de incelenmesi ve ondan sonra karar verilmesi gerektiğidir.

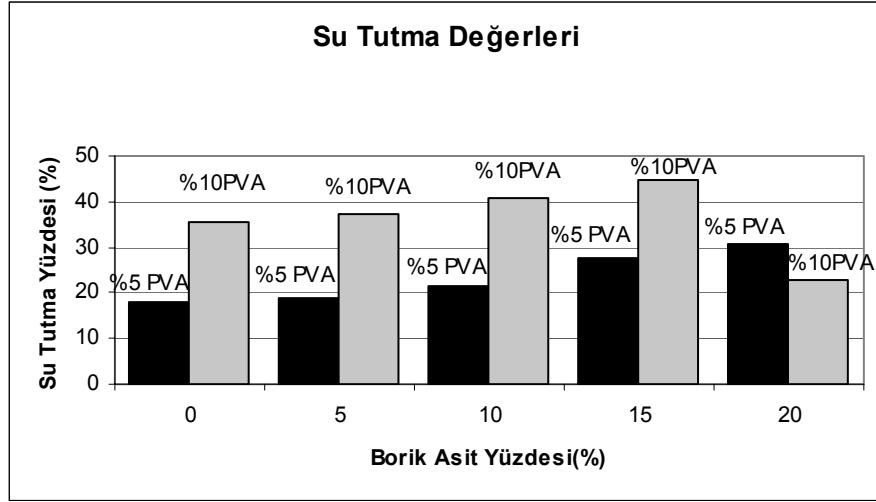
Yüksek molekül ağırlıklı PVA kullanılarak elde edilen membranların Resim 4.1 ve 4.2’de verilen SEM mikrogramlara bakıldığında en dikkat çekici özellik olarak borik asit katılmasıyla membranın gözenekliliğinin arttığı görülmektedir. Bu artış Çizelge 1’de verilen, borik asit içeriğinin artmasıyla membranın su tutma kapasitesinin artışı da açıklamaktadır. Gözenekliliğin çok olması, çok küçük bir atom olan hidrojenin bu gözeneklerden parçalanmadan geçmesi (hydrogen crossover) bu nedenle yakıt hücresinin verimini düşürmesi beklenebilir. Ancak gözeneklerin su ile dolması durumunda difüzyon hızının çok düşmesi nedeniyle parçalanmadan katoda geçen  $H_2$  miktarının ihmal edilebileceği düşünülebilir.

Membranların yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi özellikle sülfonasyon işleminin gerçekleştirilip gerçekleştirilemediğinin görülebilmesi amacıyla membranların FT-IR spektrumları çekilmiştir. Şekil 4.4’de karşılaştırma yapabilmek amacıyla çekilen saf polistiren membranın FT-IR spektroskopisi görülmektedir. Şekil 4.5’de sülfonasyon polistirenin, Şekil 4.6’da ise PVA ve borik asit katkılı membranın FT-IR spektrumu verilmiştir. Şekil 4.6’da FT-IR spektrumunda 10 rakamı ile gösterilen pik değeri  $1030.77\text{ cm}^{-1}$ ’dir. Bu değer sülfonik asitin karakteristik pik değeridir. Bu da bize polistiren bazlı membranın sülfolandığını göstermektedir.

Yüksek molekül ağırlıklı PVA ile elde edilen membranların iletkenlik ölçümleri Solartron 1260 impedans analizörü ile yapılmaya çalışılmıştır. Ancak membranların dirençleri cihazın ölçüm aralığı dışında olduğundan değerler alınamamış ve bu kadar yüksek dirence sahip membranların yakıt hücresinde kullanılması mümkün olmayacağından bu membranlar terk edilmiştir.

Hazırlanan membranın kırılma dayanıklılığını azaltmada borik asit miktarının biraz daha azaltılması gerektiği düşünülmüştür. Bu oranı belirlemek amacıyla değişik miktarlarda borik asit ile çalışılmıştır. Borik asit miktarının yanı sıra polistiren ile çapraz bağ oluşturarak membranın mekanik dayanıklılığını

artırmada kullanılan PVA'nın de daha düşük molekül ağırlığına (daha kısa zincirli) sahip polimeri kullanılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı PVA ile üretilen membranların su tutma kapasiteleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.1'de sunulmuştur.



Şekil 5.1. Su tutma değerleri

Membranın su tutma değerleri ilave edilen polivinil alkol ve borik asit miktarı ile belirgin bir oranda artış göstermiştir.

Smitha B. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada polistirenin su tutma miktarının sülfonasyondan önce %0,16 olarak ve sülfonasyondan sonra %10,78 olarak bulmuşlardır.

Bu çalışmada hazırlanan sülfolanmış polistiren için %18-44 aralığında su tutma değeri elde edilmiştir. Membranın su tutma kapasitesindeki bu büyük değişimin yapıdaki PVA ve borik asit miktarlarının değişiminden kaynaklandığı düşünülebilir. Şekil 4.12'deki FTIR çıktısında sülfonik asit ( $\text{HSO}_3^-$ ) grubuna ait karakteristik pik  $1033,66 \text{ cm}^{-1}$  bandında açıkça görülmektedir. Bu nedenle sülfonasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiği söylenebilir.

Sülfolanmış membranın Çizelge 4.3’de verilen en düşük değerinin (%18,23) bile Smitha B. ve arkadaşları [11] tarafından rapor edilen değerden daha yüksek çıkması ise PVA’nın varlığı ile açıklanabilir. Diğer değerlerin yüksekliğini ise PVA yanı sıra membran yapısına borik asidin ilave edilmesiyle açıklanabilir. Nitekim Resim 4.3 a, b ve c’de verilen SEM mikrograflarında Resim 4.3 a’da görülen sülfolanmış, borik asit katkısız membranın hemen hemen gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu gözlenirken, Resim 4.3 b ve Resim 4.3 c’de sunulan borik asit katkılı membranların daha gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Borik asidin hidrofilik yapısı kadar bu gözeneklerin suyla dolması sonucu membranın su tutma kapasitesinin arttığı düşünülebilir.

Şekil 5.1’de su tutma sonuçları PVA ve borik asit miktarlarının membranın su tutma kapasitesi üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Borik asit katılmamış membran çözeltisine %5 PVA katıldığında membranın su tutma kapasitesi % 18,23 iken, %10 PVA katıldığında %35’e artmaktadır.

Beklenildiği gibi membran yapısına katılan PVA miktarı arttığında membranın su tutma kapasitesi de artmaktadır. Diğer taraftan içerisinde %5 PVA ve %10 PVA bulunan membran çözeltilerine katılan borik asit miktarı arttırıldığında da önce her iki durumda da membranın su tutma kapasitesi artmakta ancak borik asit miktarı %20’ye ulaştığında %5 PVA katkılı membranda su tutma kapasitesindeki artış devam ederken %10 PVA katkılı membranda su tutma kapasitesi yaklaşık %23 değerine düşmektedir. Borik asit katılımıyla başlangıçtaki artış borik asidin hidrofilik karakteri ile normal karşılanabilir.

Ancak borik asit miktarının %20’ye ulaşması durumunda %10 PVA katkılı membranda, polistiren ile çapraz bağ oluşturma reaksiyonundan geriye kalan PVA’nın borik asit ile reaksiyona girdiği ve borik asidin su tutma özelliğini azalttığı düşünülebilir. Ancak kesin bir açıklama yapabilmek için ilave deneyler yapılması gerekir. Bu çalışmada borik asit yüzdesi, membran kırılabilirliğini arttırdığı için %20’den fazla arttırılmamıştır.

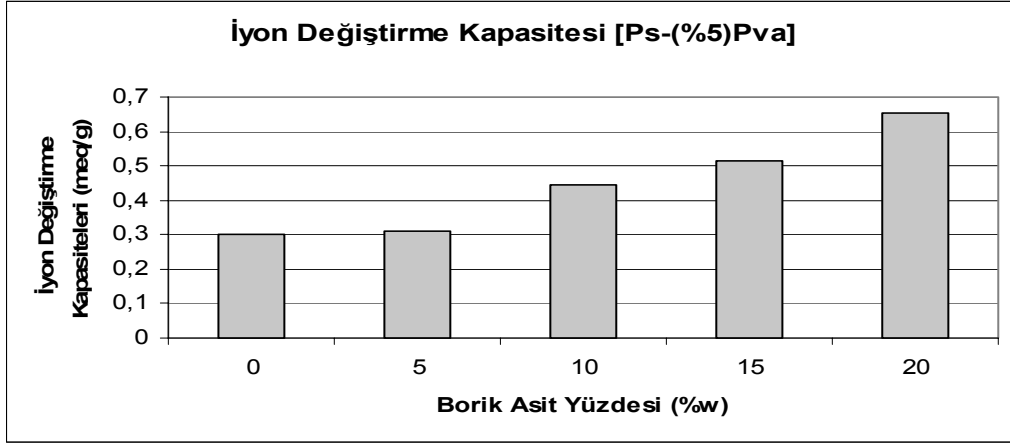
Resim 4.3 a), b) ve c) deki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere Resim 4.3 a'daki polistirenin sülfonasyondan sonra ki yapıda sülfonasyondan kaynaklanan gözenek sayısının çok az olduğu gözlenmiştir. Ancak Resim b ve c'de ise borik asit katılımı ile yapıda yeni gözeneklerin oluştuğu ve bu nedenle suyun girebileceği yollar açıldığı söylenebilir. Ayrıca su tutma değeri polivinil alkol ilavesi ile de artmaktadır.

Şekil 4.12 deki  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki geniş ve yüksek pik  $-\text{OH}$  gruplarının karakteristik dalga boylarını bize göstermektedir. Şekil 4.12'den anlaşılacağı üzere sentezin başarıldığı söylenebilir. Elde edilen en yüksek değer %15 borik asit katılması ile elde edilmiş ve %44 olarak bulunmuştur.

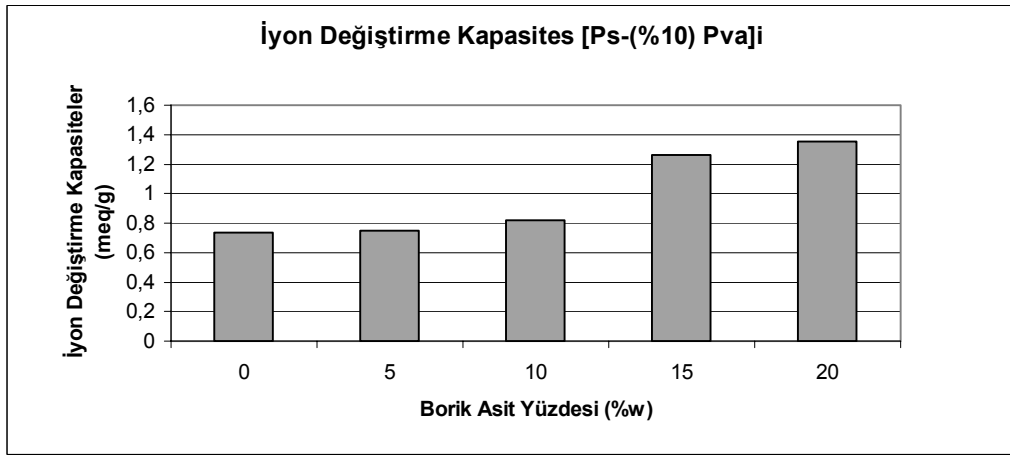
Literatürde Lee H.C. (42) ve arkadaşları yaptıkları çalışmada membranın su tutma oranının artması, membranın iyon değişimi ve proton iletkenliği ile orantılı olduğunu ve proton iletkenliği fazla olan membranlardan elde edilecek yakıt hücresi potansiyelinin daha yüksek olduğunu gösteren veriler elde etmişlerdir.

Hazırladığımız membranların iyon değiştirme kapasitesine geçerse elde edilen değerler ümit vaat etmektedir. Literatürde Nafion 117 membranın oda sıcaklığında,  $\text{IEC}=0.91\text{ meq/g}$  olarak verilmiştir.

Şekil 5.2 ve 5.3'de verilen %5 PVA'lı ve %10 PVA'lı polistiren bazlı membranlara, borik asit katılmasıyla doğru orantılı bir şekilde iyon değişim kapasitesi gittikçe artmıştır. Aynı zamanda artan PVA oranı ile de artış gözlenmiştir. Elde edilen en yüksek iyon değiştirme kapasite değeri %15 Borik asit katılan %10 PVA içeren membran ile  $1,3513\text{ meq/g}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 5.2. (%5 w/w) Polivinil alkol ilavesindeki IEC (iyon değ. kap.)



Şekil 5.3. (%10 w/w) Polivinil alkol ilavesindeki IEC (iyon değ. kap.)

Hazırlanan membranların proton iletkenlik değerleri, İyon değişirme kapasiteleri orantılı olarak ilerlemediği gözlenmiştir. En yüksek proton iletkenlik değeri %5 polivinil alkol-%20 borik katkılı membranda  $6,321 \times 10^{-6}$  S/cm değeri elde edilmiştir. Polivinil alkolün %10 olduğu membranlarda  $\times 10^{-7}$  S/cm değerleri belirgin bir şekilde süreklilik arz etmektedir. Genel olarak polivinil alkol ilavesinin artmasıyla iletkenlik değeri de yaklaşık 10 kat artış göstermiştir. Ancak borik asit miktarı ile düzenli bir artış gözlenmemiştir. Hatta membranların artan borik asit miktarı ile dirençleri arında genel bir artıştan söz edilebilir. Hazırlanan polistiren bazlı membranların FT-IR analizi

sonucunca sülfolanmış polistirendeki (Şekil 4.11)  $1033,66\text{ cm}^{-1}$  absorbands bant değeri  $\text{SO}_3^-$  anyonunun simetrik bağ titreşimini gösterdiğini belirtilebilir.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada polistiren/borik asit membran sentezlenmiştir. Membrandan elde edilen değerler çok olumludur. Üretilen membranın su tutma değeri %15'lik borik asit ilavesinde %44 ve iyon değiştirme kapasitesi değeri de 1,3513 meq/g olarak bulunmuştur.

Yapılan bu ve buna benzer çalışmalarla hedeflenen gaye DuPont firması tarafından geliştirilen Nafion'a alternatif olabilecek membranlar geliştirmektir. Polistirenin polimer matris olarak seçilmesinde ki amaç ekonomik olması, kolay bulunur olmasıdır. Yapısal avantajları polimer iskeletin sağlamlığı, su da şişme göstermemesi ve düşük gaz geçirgenliğidir. Özellikle DMYH de kullanılabilir olması için metanol geçirgenliğinin oldukça düşük olması gerekmektedir. Polistirenin sağlam bir omurgasından bahsettik ancak yan halkadaki grupların (-CH-CH<sub>2</sub>) bağlarla çözücülere ve iyon hareketlerine olanak sağlamaktadır.

Yapıya borik asit katılması ile belirgin bir şekilde su tutma ve IEC değerlerinin arttığını görüyoruz. Bu da bizlere yakıt hücre potansiyeli açısından umut vermektedir. İnorganik katkı miktarı artırılarak elde edilen sonuçların olumlu bir şekilde artış gösterdiği söylenebilir. Ancak su tutma ve iyon değişiminde ki artışa rağmen membranın proton iletkenlik değeri en yüksek  $6,321 \times 10^{-6}$  S/cm olarak elde edilen değer oldukça düşüktür. Proton iletkenlik ölçümleri sırasında membranın bünyesindeki suyu kısa bir zaman zarfında kaybetmesi akla şu soruları getirmektedir.

Şekil 4.12'deki FTIR spekttrumundan görüleceği üzere membran yapısına sülfonik asitin simetrik bağ titreşimi gösterip, asimetrik bağ titreşimini göstermemiş olmasıdır. Aynı zaman da  $1200 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda (S=O) bağ titreşiminin görülmemiş olması da polistirenin yeterince sülfolanmadığı ve bu nedenle suyu daha kuvvetli bağla tutması beklenen sülfonik asitin membran bünyesindeki gözeneklerde çok seyrek sıralandığı söylenebilir. Bu nedenledir

ki suyun yalnızca oluşan gözeneklerde yığın bir şekilde alı konduğu söylenebilir ve membran bünyesinden kolayca uzaklaştığı belirtilebilir.

Polistirenin yeterince sülfolanmadığına dair diğer bir gösterge, hazırlanmış olan membranların SEM görüntüleridir. Resim 4.3 a) daki görüntüde membran yüzeyinde tek tük gözenek görülebilirken Smitha B. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; Polistirenin sülfonasyondan sonraki SEM görüntülerinde membranın  $\text{cm}^2$ 'sinde 2-3 milyon gözenek sayısına ve  $2,5\mu\text{m}$  gözenek büyüklüğü gözlemlenmiştir. Bunun sonucu olarak da hidrofilik ve hidrofobik yapılar arasında yeterince uzaklığın olduğunu ve bunun da protonların verimli bir şekilde iletileceğini öne sürmüşlerdir.

Elde edilen membranın proton iletkenliğini artırmak amacıyla asetil sülfat çözeltisindeki sülfürik asit miktarı artırılabilir veya farklı sülfonasyon ajanlarıyla (derişik sülfürik asit, kloro sülfonik asit vb..) sülfonasyon işlemi gerçekleştirilebilir. Böylece elde edilecek membranda istenen sülfonasyona ulaşılabilir. Ancak bu sülfonasyon sonrasında polistiren bazlı membranda kırılma artacağı için membranın sentez aşamasında monomerden yola çıkılmalıdır.

Membranın sentezlenmesi aşamasında senteze monomerden başlanarak, stiren monomerine aşı polimerizasyonu ile butadien gibi yapıların katılmasıyla membranın daha esnek olması sağlanabilir.

Polistirenin çapraz bağ için seçilen PVA yerine divinil benzen veya dietilen glikol gibi çapraz bağ yapma ajanları seçilebilir.

Polistiren membrana  $\text{SiO}_2$  ,  $\text{TiO}_2$  gibi inorganik katkıları ile membrandaki su tutma kapasitesi artırılabilir. Aynı zamanda membranın mekanik dayanımını artırmak için PTFE gibi takviyelerle kalınlığı daha da düşürülerek daha iyi su yönetimi ve daha düşük direnç değerlerine ulaşılabilir.

Sonuç olarak yakıt hücreleri için geliştirilen bu membran, ticari ve pahalı olan perflorlu membranlara alternatif olması açısından ümit vermekle beraber esas olan kriter yakıt hücresinde vereceği potansiyellerdir. Yakıt hücresinde 100°C nin üzerine çıkılabilir ve yeterli potansiyeller elde edilip yüksek sıcaklıklarda 5000-6000 saat kararlılığını kaybetmeden durdurulabilirse gelecek açısından alternatif bir membran olabilir. Bununla da kalmayıp yerel kaynakların (borik asit) kullanılması ile ülke ekonomisine de bir katkı sağlanılabilir.

## KAYNAKLAR

1. Stone, C., Morrison A.C., "From curiosity to power to change the world" , ***Solid State Ionics***, 152 :1-9 (2002).
2. Ar.F., "Yakıt hücreleri: Tarihsel gelişimi, teknolojisi, çeşitleri ve dünyadaki uygulamaları", ***Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni*** Ankara 1-2 (1998)
3. Savadago, O., " Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems" , ***J. New Mat. Electrochem. Systems***, 1: 47-66, (1998).
4. Larminie, J., Dicks, A., "Bölüm 4", Fuel cell systems explained first ed. , ***John Wiley & Sons***, New York, 23-27 (2000).
5. Hickner, A.M., "Transport and structure in fuel cell proton exchange membranes" Doktora Tezi, ***Virginia Üniversitesi Politeknik Enstitüsü***, Virginia, 2-8 (2003).
6. Onovwionaa, H.I., Ugursalb, V.I., "Residential cogeneration systems: review of the current technology" , ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 10: 389-431 (2006).
7. Costamagna, P., Srinivasan, S., "Quantum jumps in the pemfc science and technology from 1960's to the year 2000: Part i. fundamental scientific aspects", ***Journal of Power Sources***, 102: 242-252 (2001).
8. Adjemian, K.T., Lee S.J., Sirinivasan.S., Benziger .J., Bocarsky A.B., "Silicon oxide nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140°C", ***J.of the Elektrochem.Soc.***, 149: A256-A261 (2002).
9. O'Hayre, R., "Microscale electrochemistry application to fuel cells", Doktora Tezi, ***Stanford Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendislik Enstitüsü***, Stanford, 35-37 (2004).
10. Heirschhofer, J.H., Stauffer, D.B., Engleman,R.R., Klett. M.G., "Fuel cells handbook", ***Dep. of energy of U.S***, 45-47 (1998).
11. Smitha,B., Sridhar,S., Khan,A.A., "Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cell", ***Journal of Membranes Science***, 225: 63-76 (2003).
12. 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).

13. Savadogo, O., " Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications", **Journal of Power Sources**, 127: 135-161 (2004).
14. Navessin, T., Holdcroft, S., Wang, Q., Song, D., Liu, Z., Eikerling, M., Horsfall, J., Lovell, V. K., "The role of membrane ion exchange capacity on membrane/gas diffusion electrode interfaces: a half-fuel cell electrochemical study", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 567: 111-122 (2004) .
15. Mokrini, V., Huneault, M.A., "Proton exchange membranes based on PVDF/SEBS blends", **Journal of Power Sources**, 154: 51–58 (2006).
16. Li.Q., Hjuler.H.A., Bjerrum,N.J., " Phosphoric acid doped poly benzimidazole membranes: Physiochemical characterization and fuel cell applications", **J.Appl.Electrochem**, 31(7): 778-779 (2001).
17. Mosdale, R., Srinivasan, S., " Analysis of performance and of water and thermal management in proton exchange membrane fuel cells", **Electrochim. Acta**, 40 (4): 413–421 (1994).
18. Oetjen, H.F., Schmidt, V.M., Stimming, U., Trila, F., " Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H<sub>2</sub>/CO as fuel gas", **J.Electrochem.Soc.**, 143: 3838-3842 (1996).
19. Peled, E., Duvdevani, T., Melman, A., "A novel proton-conducting membrane", **Electrochem. Solid State Lett.**, 1 (5): 210–211(1998).
20. Kobayashi, T., Rikukawa, M., Sanui, K., Ogata, N., "Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene)", **Solid State Ionics**, 219 (106): 219-225 (1998).
21. Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y., Emori, M., Stonehart, P., "Self-Humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells", **Journal of Electrochem. Soc.**, 143: 3847-3852 (1996).
22. Watanabe, M., Uchida, H., Emori, M., "Analyses of self-humidification and suppression of gas crossover in pt-dispersed polymer electrolyte membranes for fuel cells", **Journal of Electrochem.Soc.**, 145: 1137-1141 (1998).
23. Wang, H., Holmberg, B.A., Huang, L., Wang, Z., Mitra, A., Norbeck, J.M., Yan,Y., "Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes", **Journal Mater.Chem.**, 12: 834 (2002).

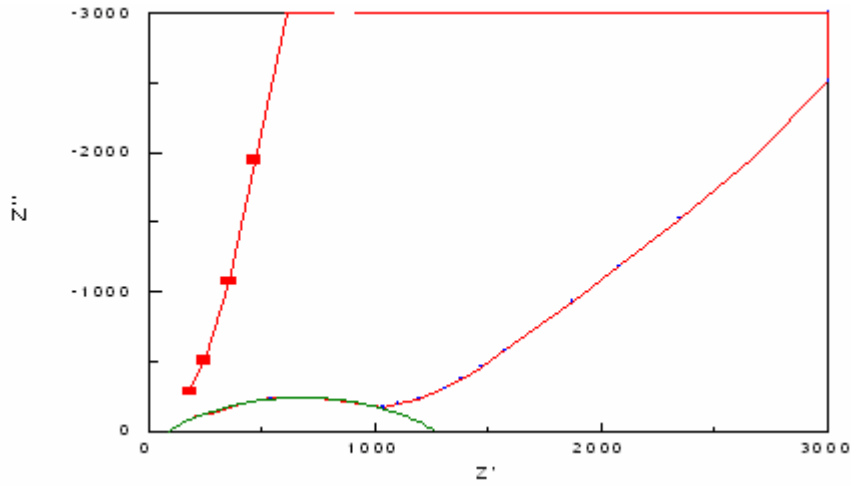
24. Guo, Q.H., Pintauro, P.N., Tang, H., O'Connor, S., "Sulfonated and cross linked polyphosphazene-based proton-exchange membranes", **J. Membr. Sci.**, 154 (2): 175-181 (1999).
25. Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U., "Fuel cells: principles, types, fuels, and applications", **ChemPhysChem.**, 1:162-163 (2000).
26. La Conti, A.B., Hamdan, M., McDonald, R.C., " Mechanisms of membrane degradation for PEMFCs." , Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, Vol. 3, Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H.A., **Wiley** , New York, 235-242 (2003).
27. Staiti, P., Arico, A.S., Baglio, V., Lufrano, F., Passalacqua, E., Antonucci, V., "Hybrid nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells", **Solid State Ionics** 145:101-107 (2001)
28. Dimitrova, P., Friedrich, K.A., Stimming, U., Vogt, B., "Modified Nafion - based membranes for use in direct methanol fuel cells", **Solid State Ionics**, 150:115-122 (2002).
29. Liu, W., Ruth, K., Rusch, G., "Membrane durability in PEM fuel cells", **J. New Materials for Electrochem. Systems**, 4: 227-231 (2001).
30. Li, P.W., Zhang, T., Wang, Q.M., Schaefer, L., Chyu, M.K., " The performance of PEM fuel cells fed with oxygen through the free-convection mode", **J. Power Sources**, 114: 63-69 (2003).
31. Staiti, P., Arico, A., Passalacqua, E., Antonucci, V., "Sulfonated polybenzimidazole membranes-preparation and physico-chemical characterization", **J.Memb.Sci.**, 188: 71-78 (2001).
32. Natarajan, D., Nguyen, T.V., "A two-dimensional, two-phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors", **J. Electrochem. Soc.**, 148: A1324-A1335 (2001).
33. Cho, M.S., Son, H.D., Nam, J.D., Suh, S.J., Lee, Y., "Proton conducting membrane using multi-layer acid-base complex formation on porous PE film ", **Journal of Membrane Science**, 284: 155-160 (2006).
34. Ghassemi, H., McGrath, J. E., Zawodzinski, Jr.T. A., " Multiblock sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell ", **Polymer**, 47: 4132-4139 (2006).

35. Vargas, M.A., Vargas, R.A., Mellander, B.E., “ New proton conducting membranes based on PVAL/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O”, ***Electrochem.Acta***, 44: 4227-4232 (1999).
36. Lei, L., Xu, L., Wang, Y., “ Novel proton conducting composite membranes for direct methanol fuel cell”, ***Material Letters***, 57: 1406-1410 (2003).
37. 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).
38. Wang, Z., Li, X., Zhao, C., Ni, H., Na, H., “ Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether ketone ketone sulfone) membranes for application in proton exchange membrane fuel cells”, ***Journal of Power Sources***, 160: 969-976 (2006).
39. Seland, F., Berning, T., Børresen, B., Tunold, R., “Improving the performance of high-temperature PEM fuel cells based on PBI electrolyte“, ***Journal of Power Sources***, 160: 27-36 (2006)
40. Xu, W., Liu, C., Xue, X., Su, Y., Xing, W., “ New proton exchange membranes based on poly (vinyl alcohol) for DMFCs”, ***Solid State Ionics***, 171: 121-127 (2004).
41. Chen, S.H., Krishnan, L., Srinivasan, S., Benziger, J., Bocarsly, A.B., “Ion exchange resin / polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells.”, ***J. Membr. Sci.***, 243: 327-333 (2004).
42. Borello, A., Lavagna, M., Malagnino, N., Mensitieri, G., Napolitano, T., Nicolais, L., “Polyelectrolyte membranes based on sulfonated syndiotactic polystyrene in its clathrate form”, ***Macromol. Symp.***, 218: 293-302 (2004).
43. Li, S., Liu, M., “Synthesis and conductivity of proton electrolyte membranes based on hybrid inorganic-organic copolymers”, ***Electrochimica Acta***, 48: 4271-4276 (2003).
44. Darius, A., “ Reduction of methanol crossover in direct methanol fuel cell (DMFC) ” Doktora Tezi, ***Alabama Üniversitesi Kimya Bölümü***, Alabama, 23-24 (2004).
45. Lee, H.C., Hong, H.S., Kim, Y.M., Choi, S.H., ”Preparation and evolution of sulfonated - fluorinated poly(arylene ether)s membranes for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)”, ***Electrochimica Acta***, 49: 2315-2323 (2004).

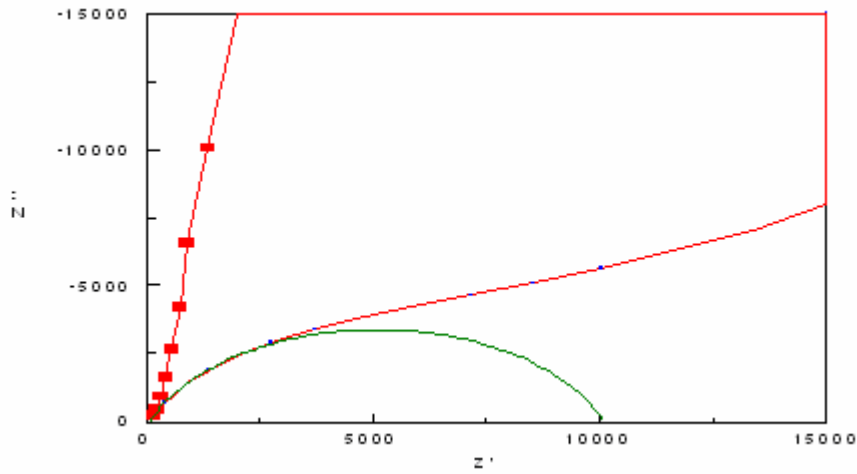
**EKLER**

### EK-1. Membranların direnç değeri

Hazırlanan membranların direnç ölçümleri aşağıda verilmiştir.

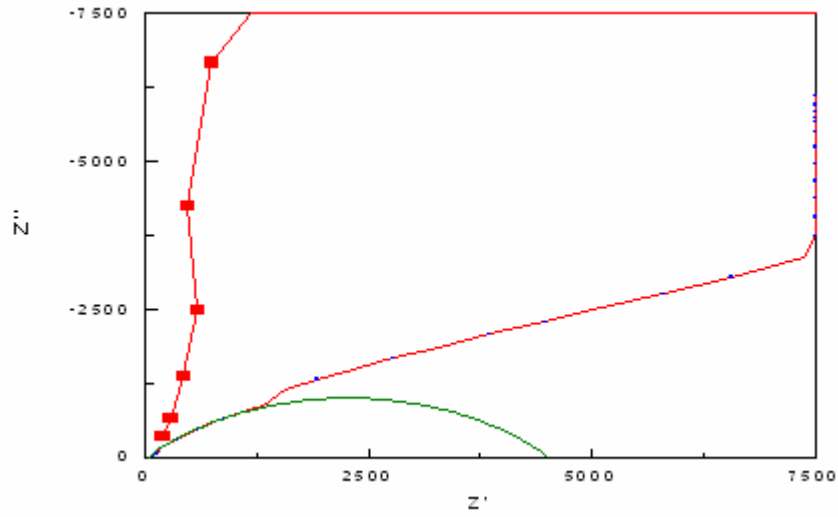


Şekil 1.1 PS-(%10 w/w) Pva-(%0w/w) Bor. Ast. membranının direnç değeri

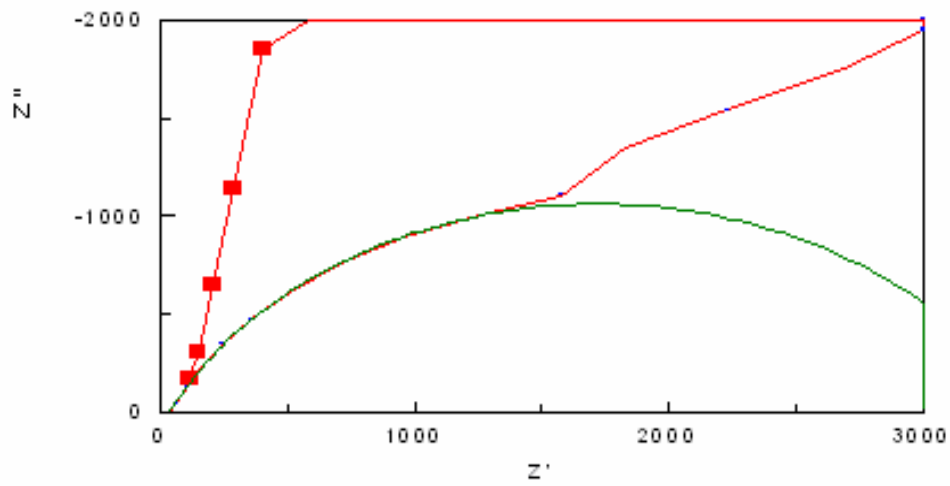


Şekil 1.2 PS-(%10 w/w) Pva-(%5w/w) Bor. Ast. membranının direnç değeri

EK-1. (Devam) Membranların direnç değerleri

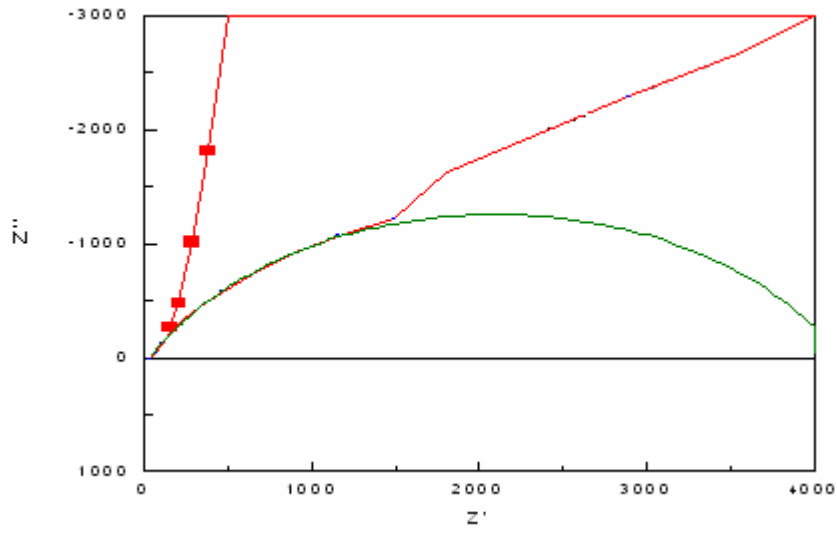


Şekil 1.3 PS-(%10 w/w) Pva-(%10w/w) Bor. Ast. membranın direnç değeri

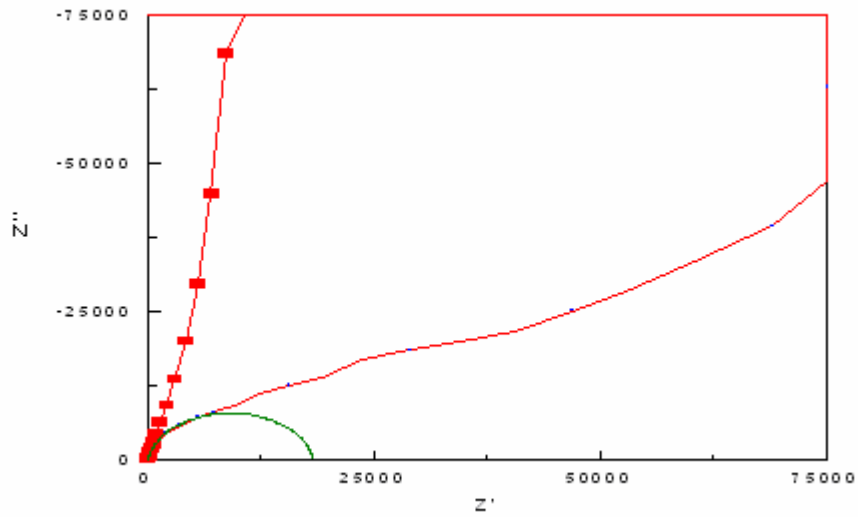


Şekil E-1.4 PS-(%10w/w) Pva-(%15w/w) Bor.Ast membranın direnç değeri

EK-1. (Devam) Membranların direnç değerleri

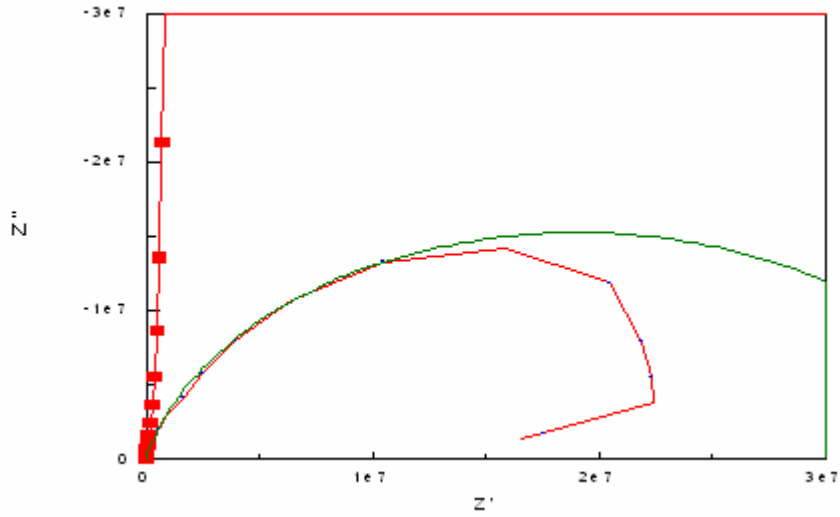


Şekil 1.5 PS-(%10w/w) Pva-(%20w/w) Bor.Ast membranının direnç değeri

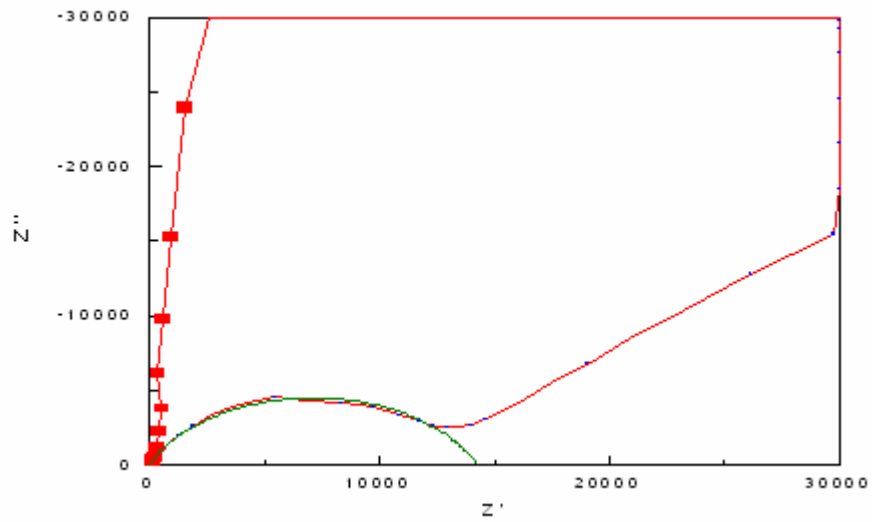


Şekil 1.6 PS-(%5w/w) Pva-(%0w/w) Bor.Ast membranının direnç değeri

EK-1. (Devam) Membranların direnç değerleri

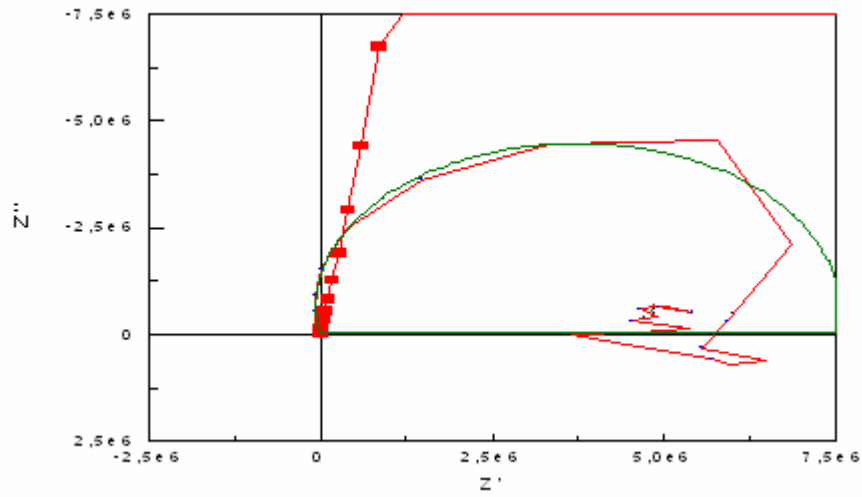


Şekil 1.7 PS-(%5w/w) Pva-(%5w/w) Bor.Ast membranının direnç değeri

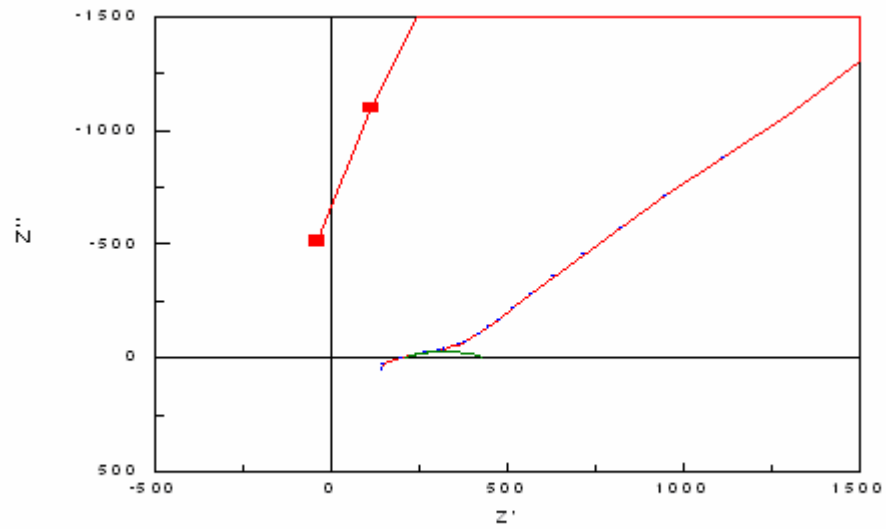


Şekil 1.8 PS-(%5w/w) Pva-(%10w/w) Bor.Ast membranının direnç değeri

EK-1. (Devam) Membranların direnç değerleri



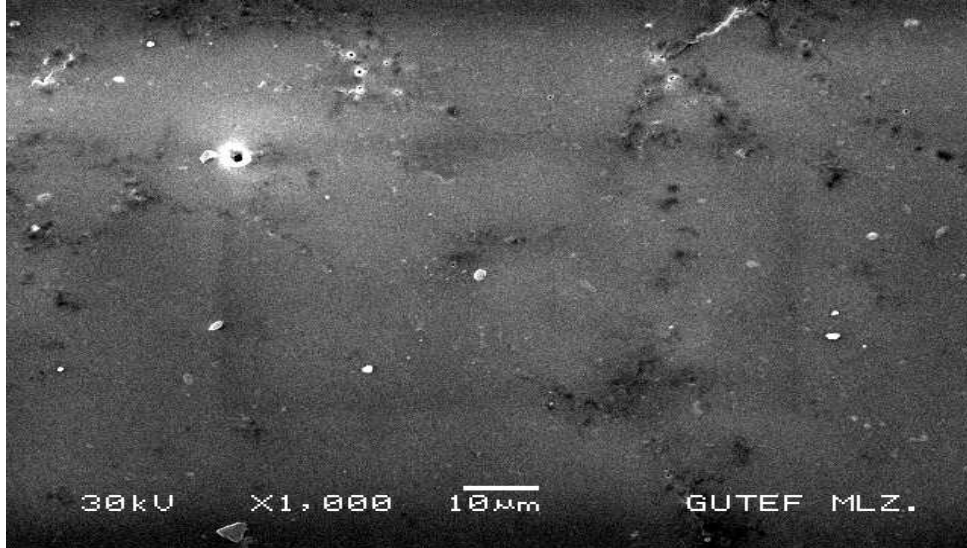
Şekil 1.9 PS-(%5w/w) Pva-(%15 w/w) Bor. Ast. membranının direnç değeri



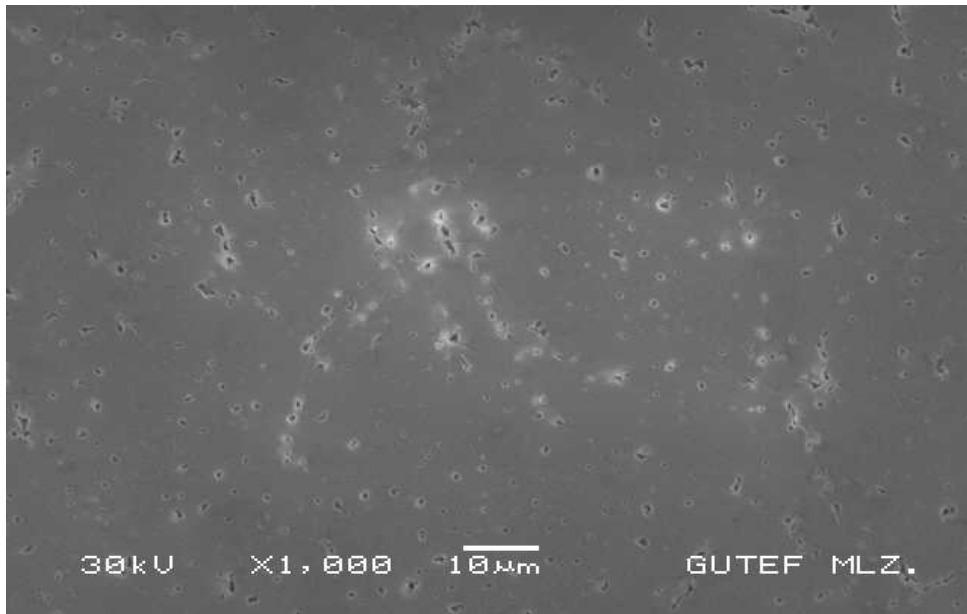
Şekil 1.10 PS-(%5 w/w) Pva-(%20 w/w) Bor. Ast. membranının direnç değeri

## EK-2. Membranların SEM görüntüleri

Hazırlanan membranların SEM görüntüleri

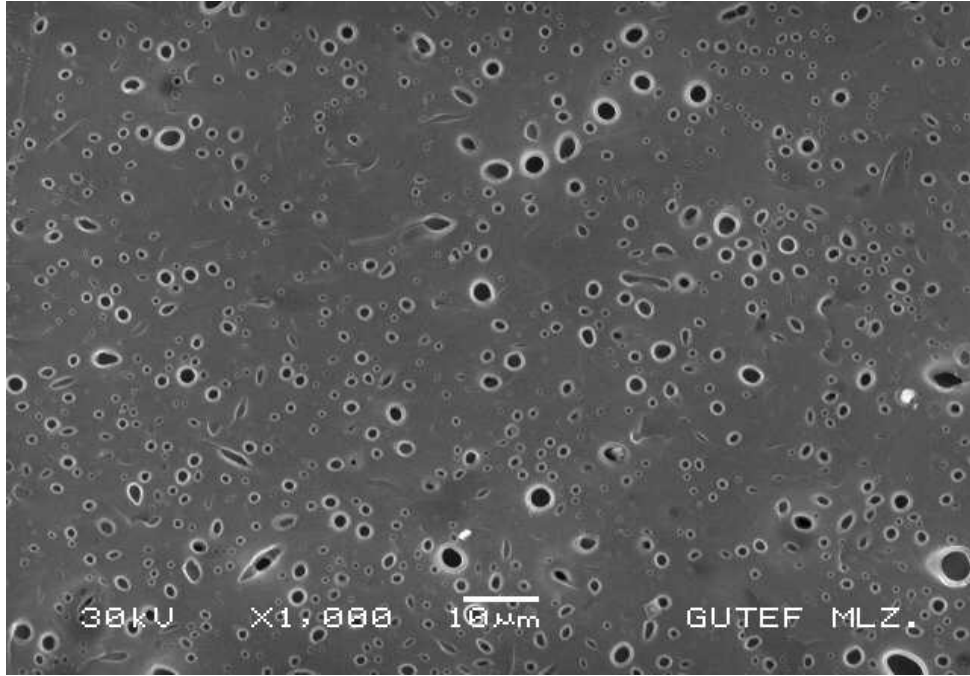


Resim 2.1 PS-(%10 w/w) Pva-(%0 w/w) Bor. Ast. membranin SEM görüntüsü

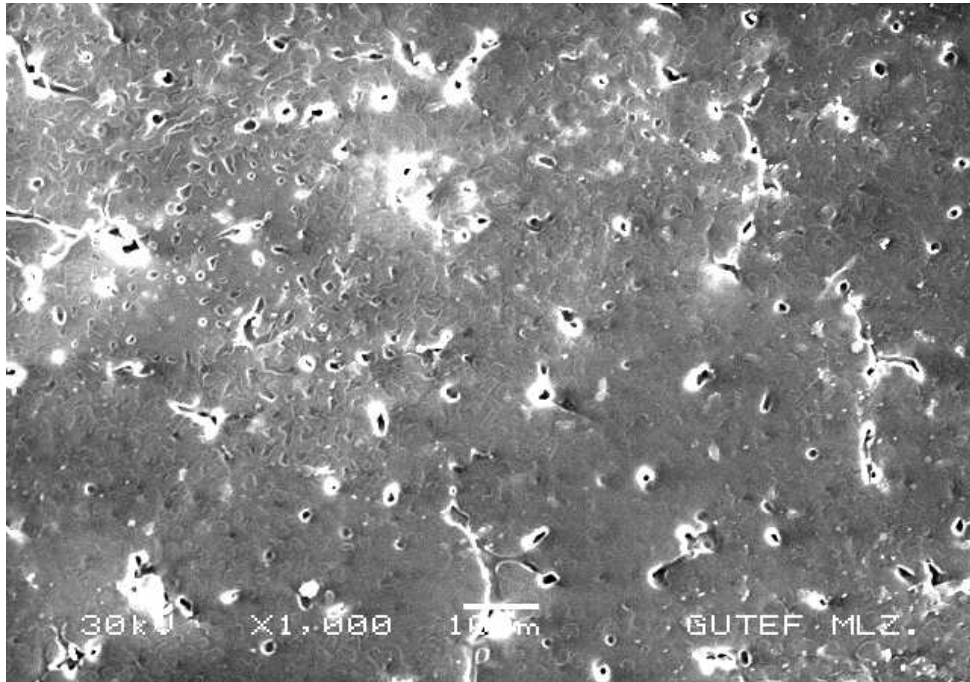


Resim 2.2 PS-(%10 w/w) Pva-(%5 w/w) Bor. Ast. membranin SEM görüntüsü

EK-2. (Devam) Membranların SEM görüntüleri

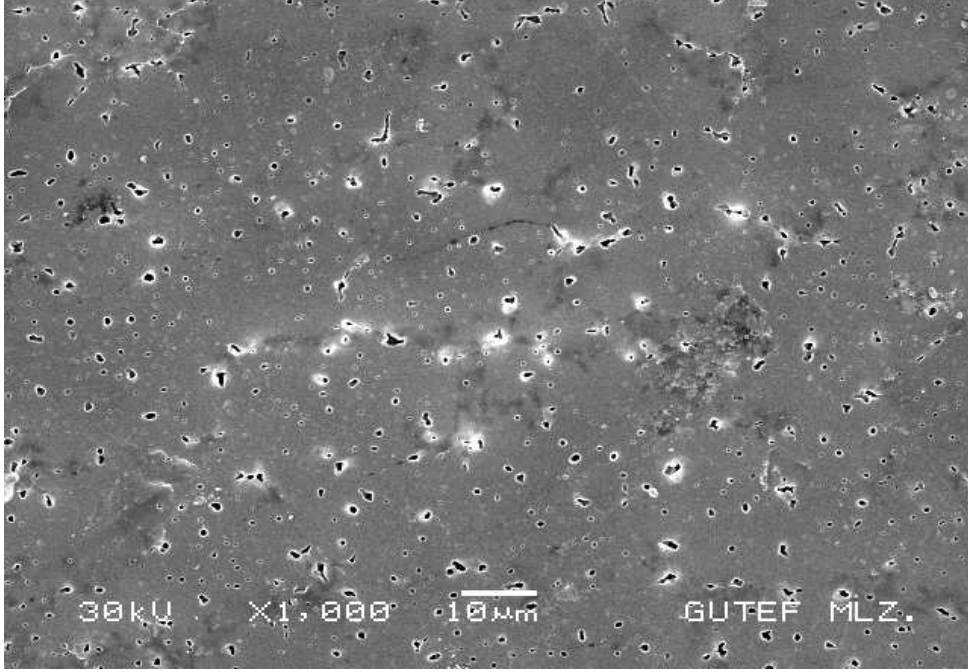


Resim 2.3 PS-(%10 w/w) Pva-(%10 w/w) Bor. Ast. membranının SEM görüntüsü

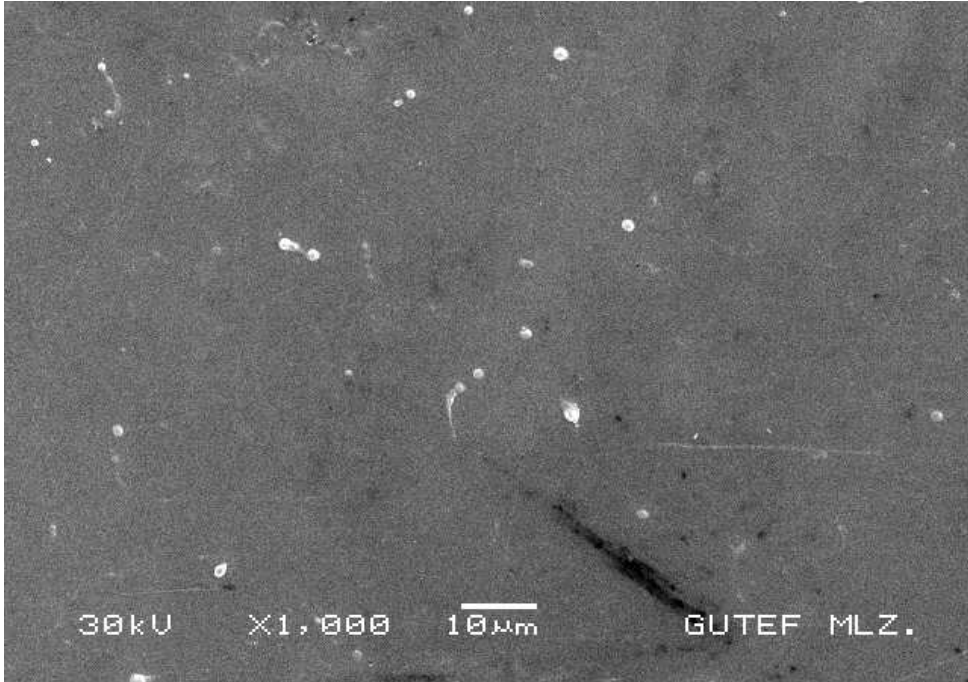


Resim 2.4 PS-(%10 w/w) Pva-(%15 w/w) Bor. Ast. membranının SEM görüntüsü

EK-2. (Devam) Membranların SEM görüntüleri

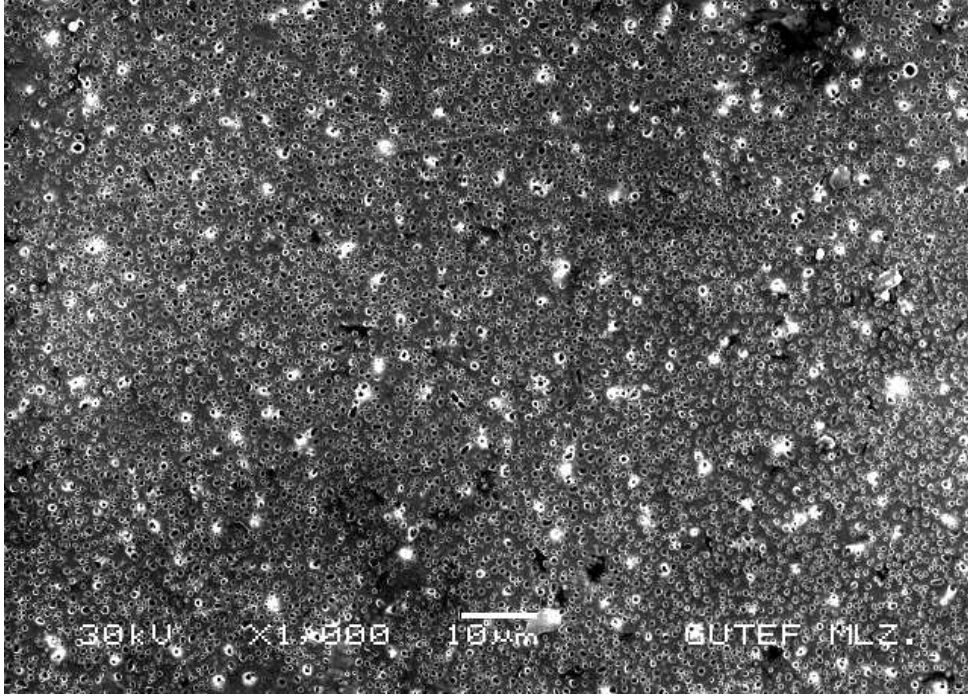


Resim 2.5 PS-(%10 w/w) Pva-(%20 w/w) Bor. Ast. membranının SEM görüntüsü

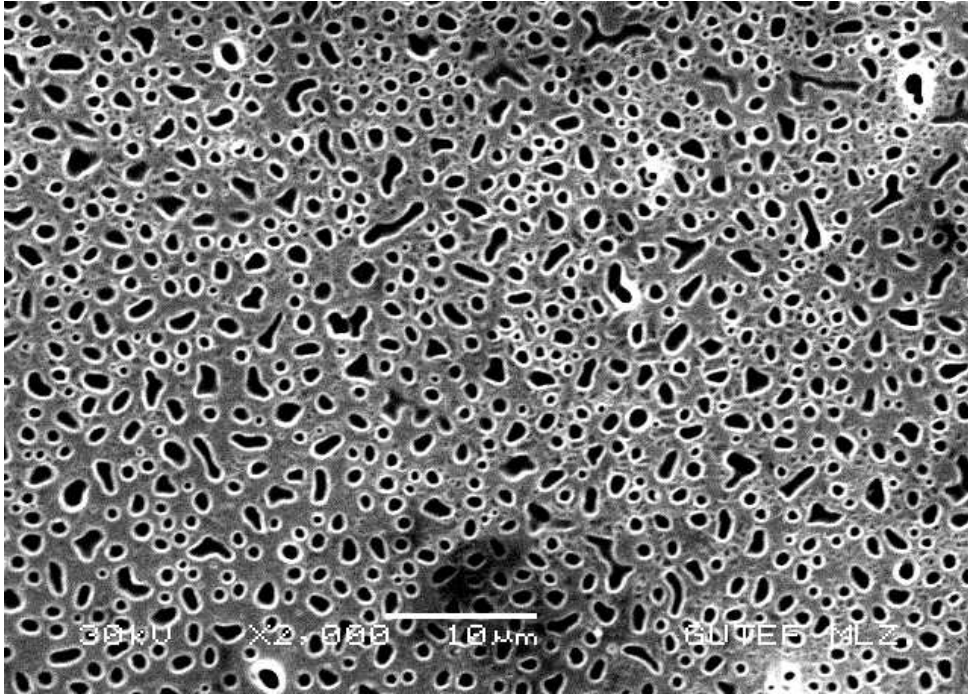


Resim 2.6 PS-(%5 w/w) Pva-(%0 w/w) Bor. Ast. membranının SEM görüntüsü

EK-2. (Devam) Membranların SEM görüntüleri



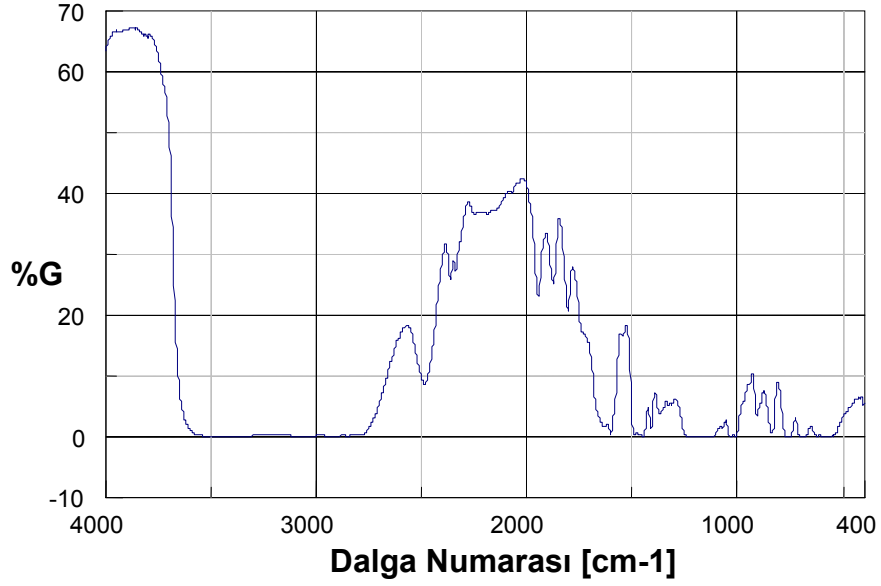
Resim 2.7 PS-(%5 w/w) Pva-(%10 w/w) Bor. Ast. membranının SEM görüntüsü



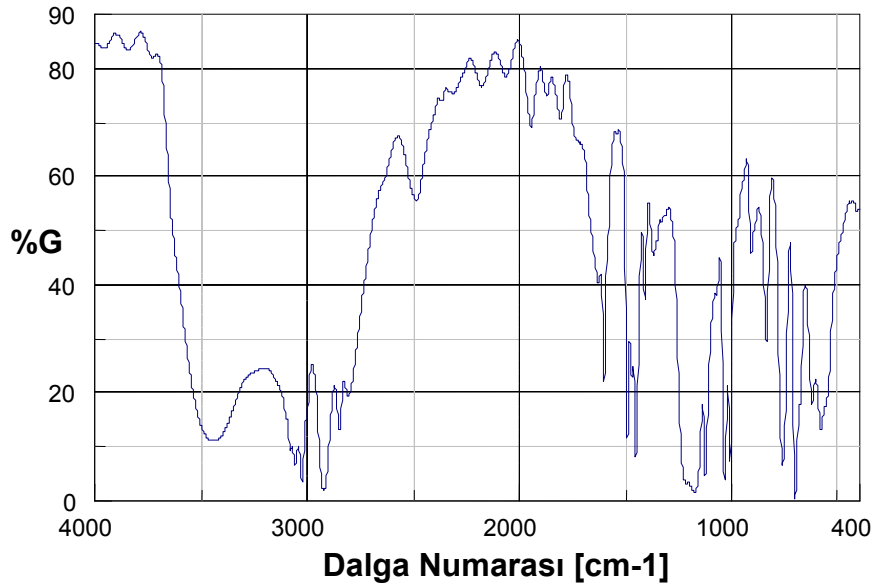
Resim 2.8 PS-(%5 w/w) Pva-(%20 w/w) Bor. Ast. membranının SEM görüntüsü

### EK-3 Membranların FTIR spektrumları

#### Hazırlanan membranların FTIR spekturumları

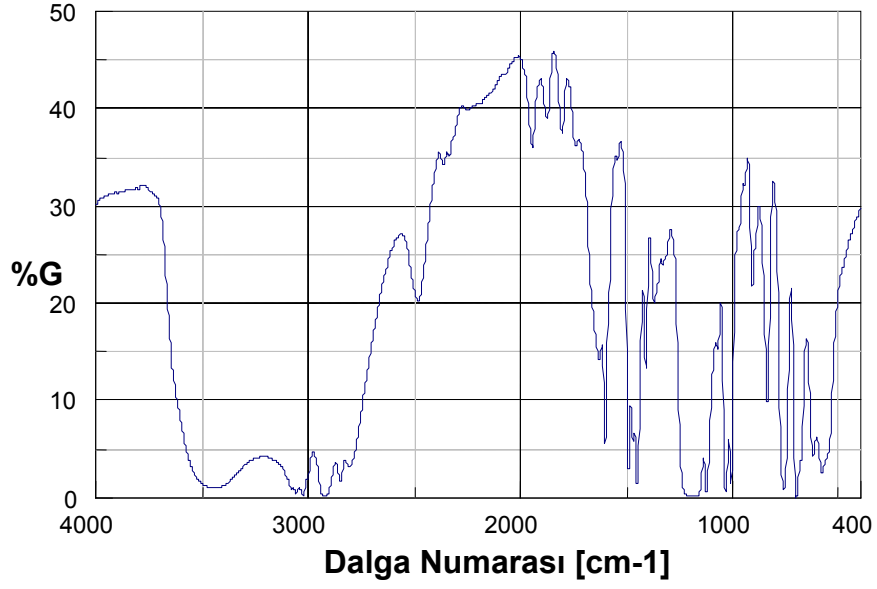


Şekil 3.1 PS-(%5 w/w) Pva-(%0 w/w) Bor. Ast. membranının FTIR spektrumu

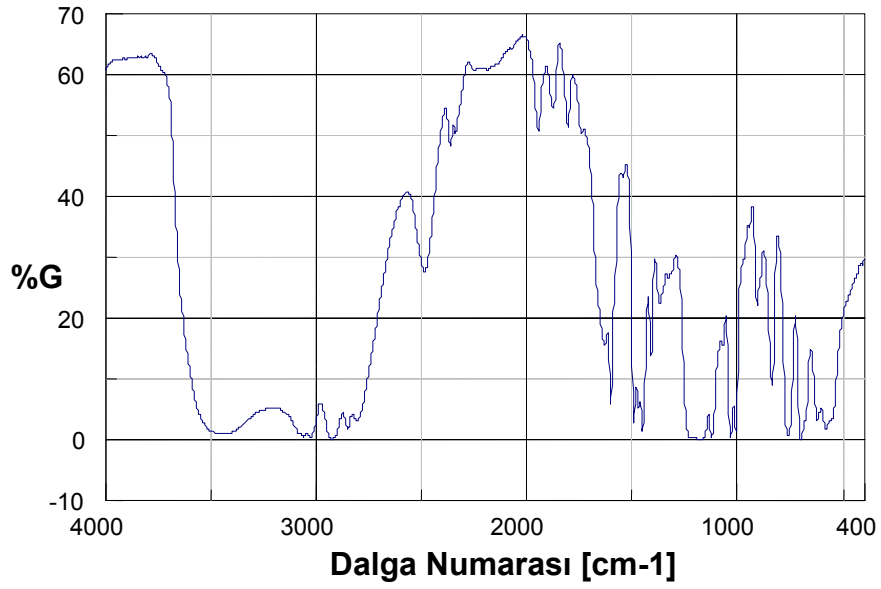


Şekil 3.2 PS-(%5 w/w) Pva-(%5 w/w) Bor. Ast. membranının FTIR spektrumu

### EK-3. (Devam) Membranların FTIR spektrumları

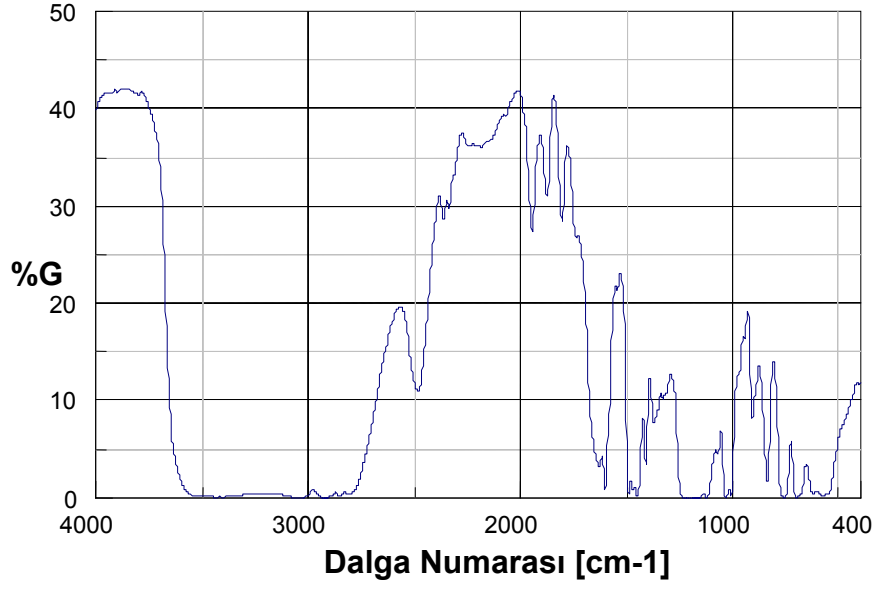


Şekil 3.3 PS-(%5 w/w) Pva-(%10 w/w) Bor. Ast. membranının FTIR spektrumu

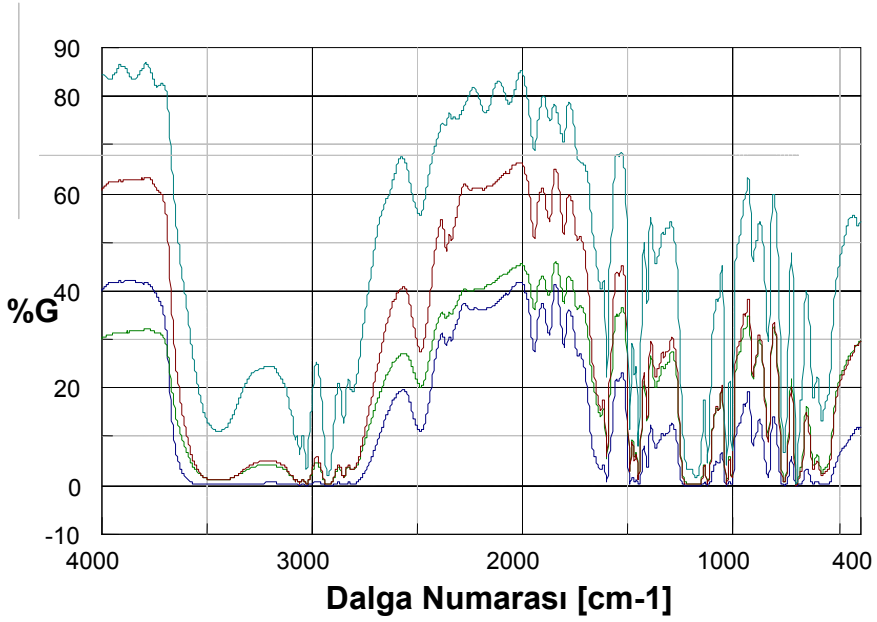


Şekil 3.4 PS-(%5 w/w) Pva-(%15 w/w) Bor. Ast. membranının FTIR spektrumu

### EK-3. (Devam) Membranların FTIR spektrumları

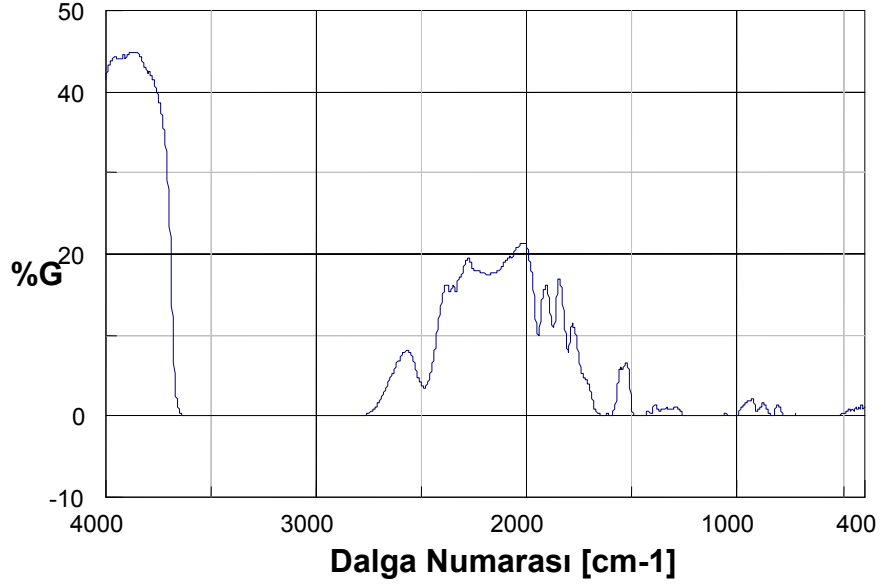


Şekil 3.5 PS-(%5 w/w) Pva-(%20 w/w) Bor. Ast. membranının FTIR spektrumu

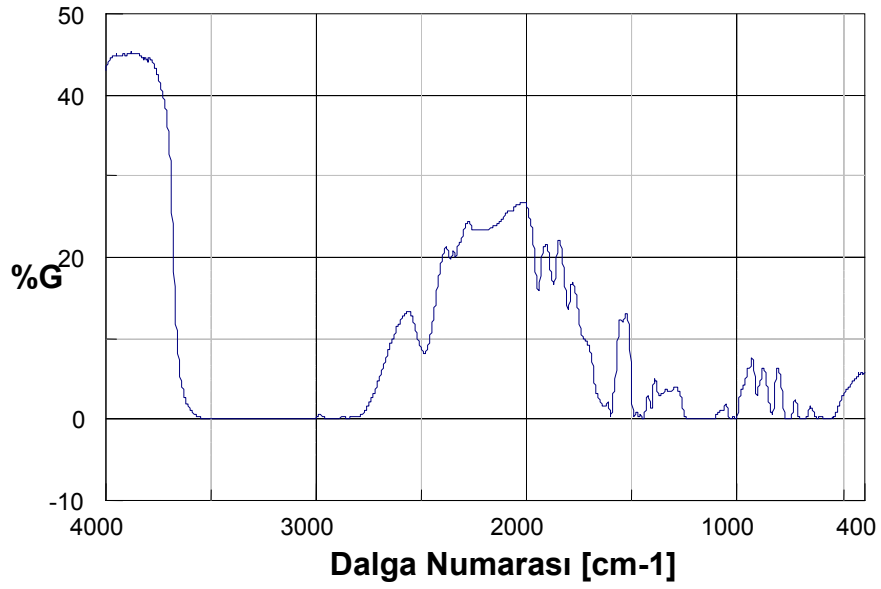


Şekil 3.6 PS-(%5 w/w) Pva-Bor. Ast. membranların FTIR spektrumu

### EK-3. (Devam) Membranların FTIR spektrumları

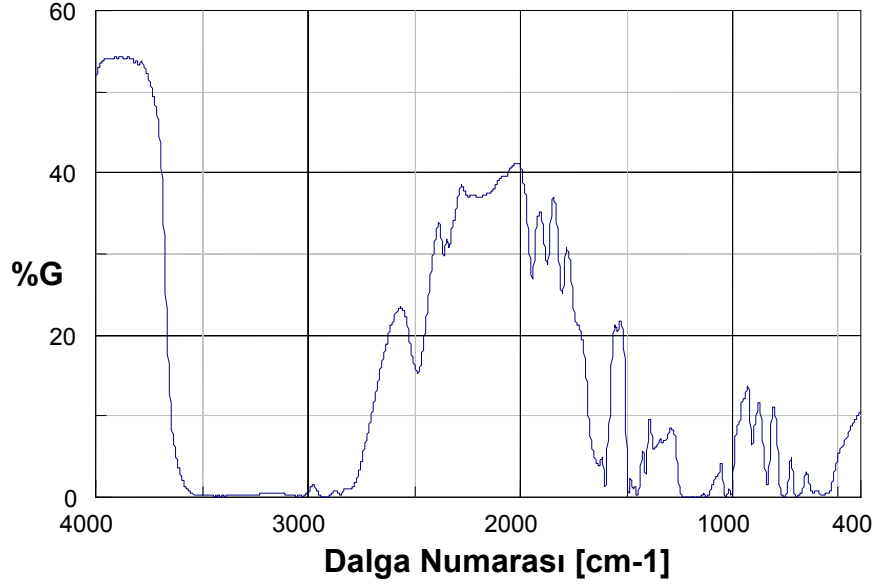


Şekil 3.7 PS-(%10 w/w) Pva-(%0 w/w) Bor. Ast. membranının FTIR spektrumu

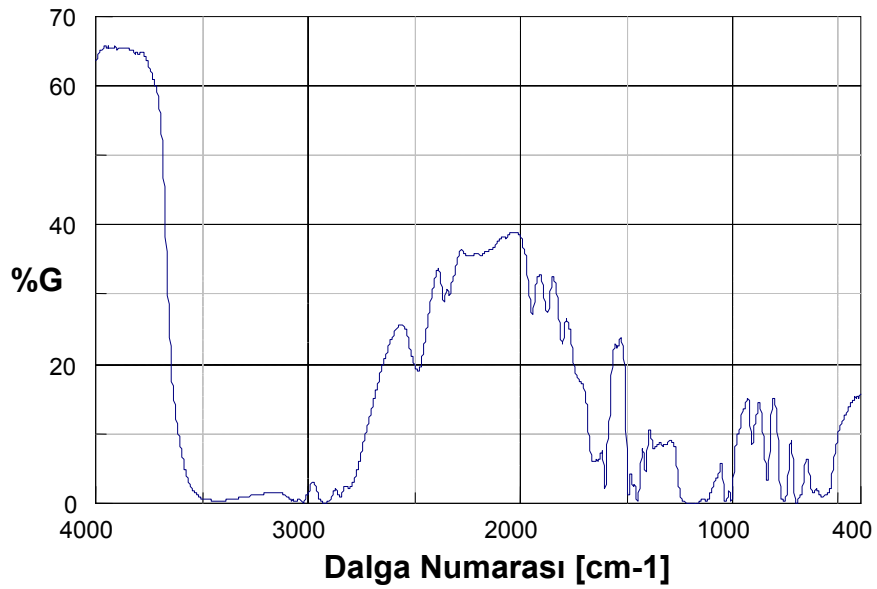


Şekil 3.8 PS-(%10 w/w) Pva-(%5 w/w) Bor. Ast. membranının FTIR spektrumu

### EK-3. (Devam) Membranların FTIR spektrumları

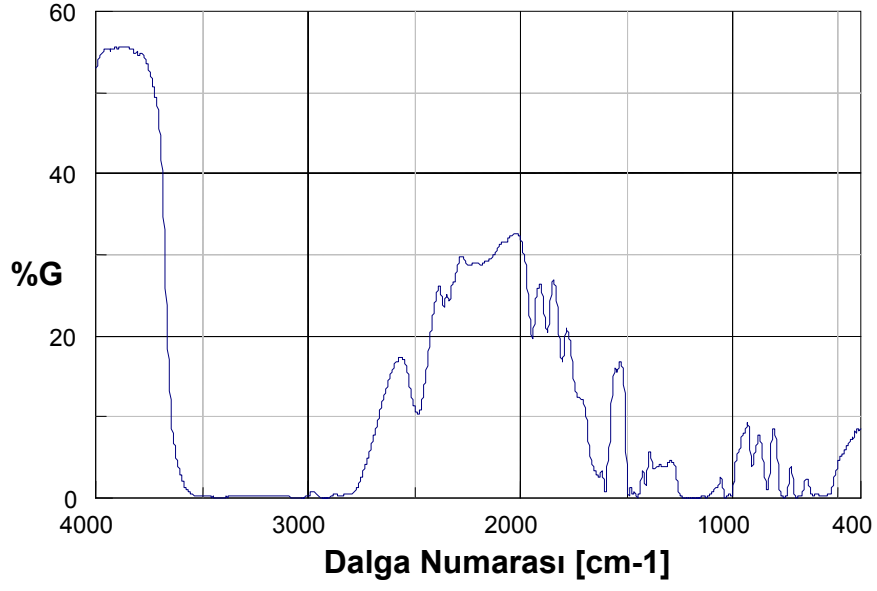


Şekil 3.9 PS-(%10 w/w) Pva-(%10 w/w) Bor. Ast. membranin FTIR spektrumu

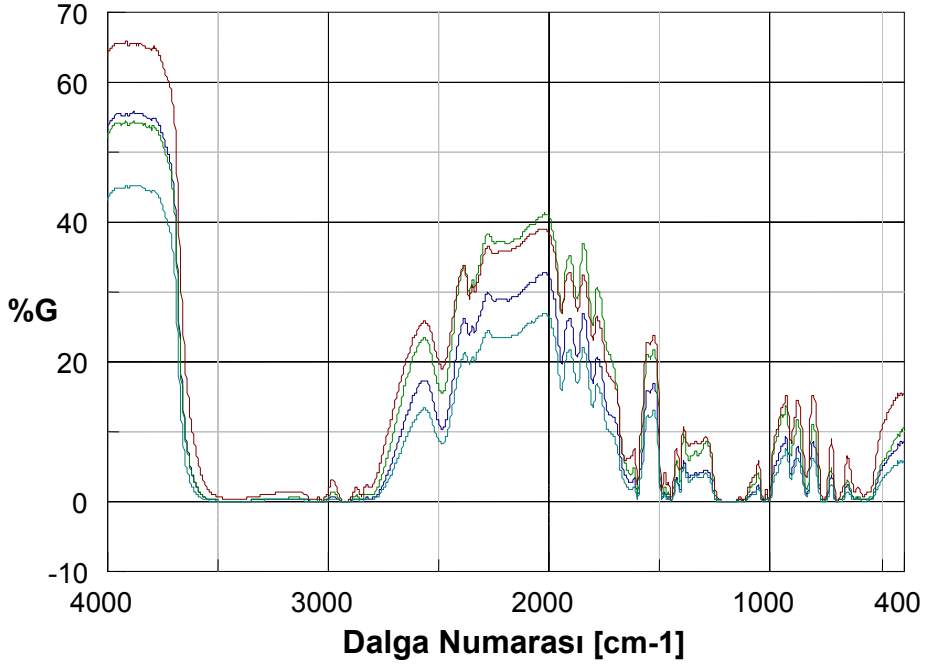


Şekil 3.10 PS-(%10 w/w) Pva-(%15 w/w) Bor. Ast. membranin FTIR spektrumu

### EK-3. (Devam) Membranların FTIR spektrumları



Şekil 3.11 PS-(%10 w/w) Pva-(%20 w/w) Bor. Ast. membranin FTIR spektrumu



Şekil 3.12 PS-(%10 w/w) Pva-Bor. Ast. membranin FTIR spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DEMİRCİ Akif  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 20.06.1980 Burdur  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 248 2326660  
 Faks : -  
 e-mail : [akifdemirci80@yahoo.com](mailto:akifdemirci80@yahoo.com)

### Eğitim Derecesi

### Eğitim Birimi

### Mezuniyet Tarihi

|               |                                       |      |
|---------------|---------------------------------------|------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Bölümü  | 2006 |
| Lisans        | Atatürk Üniversitesi/ Kimya Müh. Böl. | 2003 |
| Lise          | Cumhuriyet Lisesi                     | 1998 |

### İş Deneyimi Yıl

### Yer

### Görev

-

-

-

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

### Hobiler

Fotoğraf çekmek, Sinema, Seyahat etmek