

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN (PEM) ELEKTROLİZÖR İÇİN MEMBRAN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

NADİLE ECEM KAPUSUZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SAMSUN
2020

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Nadile Ecem KAPUSUZ tarafından hazırlanan “Polimer Elektrolit Membran (PEM) Elektrolizör için Membran Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 20/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Abdurrahman ASAN
Hitit Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Feyza GEYİKÇİ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Anabilim DALı

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum. 20/01/2020

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

20 / 01 /2020

Nadile Ecem KAPUSUZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN (PEM) ELEKTROLİZÖR İÇİN MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nadile Ecem Kapusuz

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR

Günümüzde çoğalan enerji gereksinimi, fosil yakıt kaynaklarının giderek azalması, artan çevre kirliliği sonucu araştırmacılar yenilenebilir enerji kaynaklarına yoğunlaşmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürekliliğini sağlamak için suyun elektrolizi yöntemiyle hidrojen elde edilerek depolanması önem kazanmaktadır.

Hidrojen üzeritiminde PEM elektrolizörler suyun elektrolizi yöntemi ile hidrojen üreten cihazlardır. Nafion gibi perflorosülfonik asit bazlı membranlar, polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücrelerinde çoğunlukla tercih edilmektedir. Fakat Nafion membranların 80°C'den yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliklerinin azalması ve pahalı olmaları sebebiyle çeşitli membran malzemeleri geliştirmeye yönelik yoğun çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmada, çözelti polimerizasyonu yöntemiyle üretilen polibenzimidazol (PBI) polimeri kullanılarak 80°C'den yüksek sıcaklıklarda çalışılabilen bir polimer elektrolit membran hazırlanmıştır. Sentezlenen polimerin molekül ağırlığı ölçümünde Ubbelohde viskometresi kullanılmış ve karakterizasyonu H-NMR, FT-IR, SEM ve TGA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

180 °C'de sentezlenen PBI membran 220 μm kalınlığında viskozitesi 0,04 Pa.s ve molekül ağırlığı $4,72 \times 10^4$ g/mol'dür. 170 °C'de sentezlenen PBI membran 190 μm kalınlığında viskozitesi 0,225 Pa.s ve molekül ağırlığı $1,37 \times 10^4$ g/mol'dür. Sentezlenen PBI membranın sonuçları literatür ile uyum içerisinde olup PBI membran sentezi başarıyla sonuçlanmıştır.

Ocak 2020, 49 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polimer elektrolit membran, Elektrolizör, Fosforik asit yüklü polibenzimidazol membran, PEM, PBI

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MEMBRANE FOR POLYMER ELEKTROLYTE MEMBRANE (PEM) ELEKTROLYZER

Nadile Ecem Kapusuz

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Dr. Fakulty Member Berker FIÇICILAR

Researchers have focused on renewable energy sources as a result of the increasing energy demand, the decrease in fossil fuel resources and the increasing environmental pollution. In order to ensure the sustainability of renewable energy sources, it is important to store water by obtaining hydrogen by electrolysis.

PEM electrolyzers are hydrogen generating devices by the electrolsis method of water. Perfluorosulfonic acid-based membranes such as Nafion are often preferred in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. However, due to the reduced proton conductivity of Nafion membranes at temperatures higher than 80 ° C and because they are expensive, intensive studies are continuing to develop various membrane materials. In this study, a polymer electrolyte membrane which can be operated at temperatures higher than 80 ° C has been prepared by using polybenzimidazole (PBI) polymer produced by solution polymerization method. Ubbelohde viskometer was used to measure the molecular weight of the synthesized polymer and its characterization was carried out by H-NMR, FT-IR, SEM and TGA methods.

The PBI membrane synthesized at 180 °C has a thşckness of 220 μm and a viscosity of 0.04 Pa.s and a molecular weight of $4,72 \times 10^4$ g/mol. The PBI membrane synthesized at 170 °C has a thickness of 190 μm and a viscosity of 0.225 Pa.s and a molecular weight of $1,37 \times 10^4$ g/mol. The results of the synthesized PBI membrane were consistent with the literature and PBI membrane synthesis was successfully completed.

January 2020, 49 pages

Keywords: Polymer electrolyte membrane, Electrolyzer, Phosphoric acid loaded polybenzimidazole membrane, PEM, PBI

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince rehberliği, değerli tecrübe, bilgi ve yardımını benden esirgemeyen, her zaman içtenlikle davranış sergileyen danışman hocam sayın Dr. Öğretim Üyesi Berker Fıçıcılar'a,

Yüksek lisans dönemim boyunca bana yol gösteren, her türlü yardım destek ve motivasyon sağlayan değerli arkadaşım Emine Kaval'a,

Deneysel çalışmalarım boyunca yanımda olan M. Candan Karaeyvaz ve Büşranur Duman'a,

Desteklerini ve bilgilerini biran bile eksik etmeyen, değerli araştırma görevlileri Buğçe Aydın ve Gülce Çakman hocalarıma,

Tüm hayatım boyunca sevgi, şevkat ve desteğini hissettiğim, beni her zaman dinleyen, yol gösteren ve her kararımda arkamda duran bana her zaman güç veren sevgili anne ve babama, dünyaya geldiği ilk günden beri, neşe kaynağım ve yaşama sevincim olan sevgili kardeşim Ceren'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, PYO.MUH.1904.18.013 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Ocak 2020, Samsun

Nadile Ecem KAPUSUZ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROLİZÖR	3
2.1. PEM Elektrolizörler	5
2.2. Membranlar	8
2.2.1. Polimer elektrolit membranların olması istenen özellikleri	13
2.3. Polybenzimidazoles (PBI)	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE YÖNTEM	22
3.1. Polibenzimidazol Polimer Sentezi	22
3.2. Reaksiyon Sonucunda Elde Edilen Polibenzimidazolün Saflaştırılması	24
3.3. PBI Membran Hazırlama	25
3.4. PBI Membranın Yapısal Karakterizasyonları	27
3.4.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrometresi	28
3.4.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	28
3.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	28
3.4.4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	28
3.4.5. Fosforik asit yüklenmesi	28
3.4.6. Molekül ağırlığı tayini	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR	48
ÖZ GEÇMİŞ	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

η	Viskozite, Pa.s
η_{sp}	Spesifik Viskozite, Pa.s
t_c	Polimer Çözeltisinin Akma Süresi, dk
t_0	Saf H ₂ SO ₄ Çözeltisinin Akma Süresi, dk
i	Akım, A

KISALTMALAR

CNG	Sıkıştırılmış doğal gaz
CO	Karbonmonoksit
DAB	3,3'diaminobenzidin
DMAc	N, N-dimetilasetamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
KOH	Potasyum hidroksit
LPG	Likit petrol gazı
NaHCO ₃	Sodyum Bikarbonat
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PBI	Polibenzimidazol
PEEK	Polieter eter keton
PEM	Polimer elektrolit membran
PI	Poliamid
PPA	Polifosforik asit
TGA	Termogravimetrik analiz
SEM	Taramalı elektron mikroskop

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hidrojen üretim metotları	1
Şekil 2.1. Elektrolizör çeşitleri	5
Şekil 2.2. PEM Elektrolizör çalışma prensibi	7
Şekil 2.3. Polibenzimidazol sentez şeması.....	16
Şekil 2.4. Poli 2,2'-m-(phenylene)-5,5'-bibenzimidazol	19
Şekil 2.5. PBI (poly 2,2-(m-phenylene)-5,5-bibenzimidazole) moleküler yapısı	19
Şekil 2.6. Benzimidazol grubunun yapısı.....	20
Şekil 2.7. MPBI'nın kimyasal yapısı	20
Şekil 2.8. Polibenzimidazol'e fosforik asit katılımı reaksiyonu	21
Şekil 3.1. PBI sentezinin gerçekleştirildiği reaktör sistemi	22
Şekil 3.2. PBI sentezinin akım şeması	23
Şekil 3.3. Reaksiyon sonucunda üretilen PBI lifleri.....	24
Şekil 3.4. Saflaştırma ve kurutma işlemlerinden sonra PBI liflerinin görünümü.....	25
Şekil 3.5. PBI membran hazırlamak için kullanılan deney düzeneği	26
Şekil 3.6. Petri kabına dökülen PBI membranlar	26
Şekil 3.7. LiCl'ün uzaklaştırılması amacıyla kaynayan deiyonize su içerisine daldırılmış membran	27
Şekil 3.8. Cam petri kabına dökülen 7 mm'lik PBI	27
Şekil 3.9. Cam petri kabına dökülen 8 mm'lik PBI	27
Şekil 3.10. Ubbelohde viskometre.....	29
Şekil 4.1. PBI membranın F-TIR görüntüsü.....	33
Şekil 4.2. PBI polimeri TGA grafiği.....	34
Şekil 4.3. PBI MEB2B SEM görüntüsü	34
Şekil 4.4. MEB4B PBI polimeri TGA grafiği	36
Şekil 4.5. MEB4B F-TIR grafiği	37
Şekil 4.6. MEB4B H-NMR grafiği	38
Şekil 4.7. MEB4B SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.8. MEB5'in TGA grafiği.....	40
Şekil 4.9. MEB5 H-NMR grafiği.....	41
Şekil 4.10. MEB5 FT-IR grafiği.....	42
Şekil 4.11. MEB5 SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.12. Fosforik asit yüklemesi yapılan PBI5'in EDS haritası	44

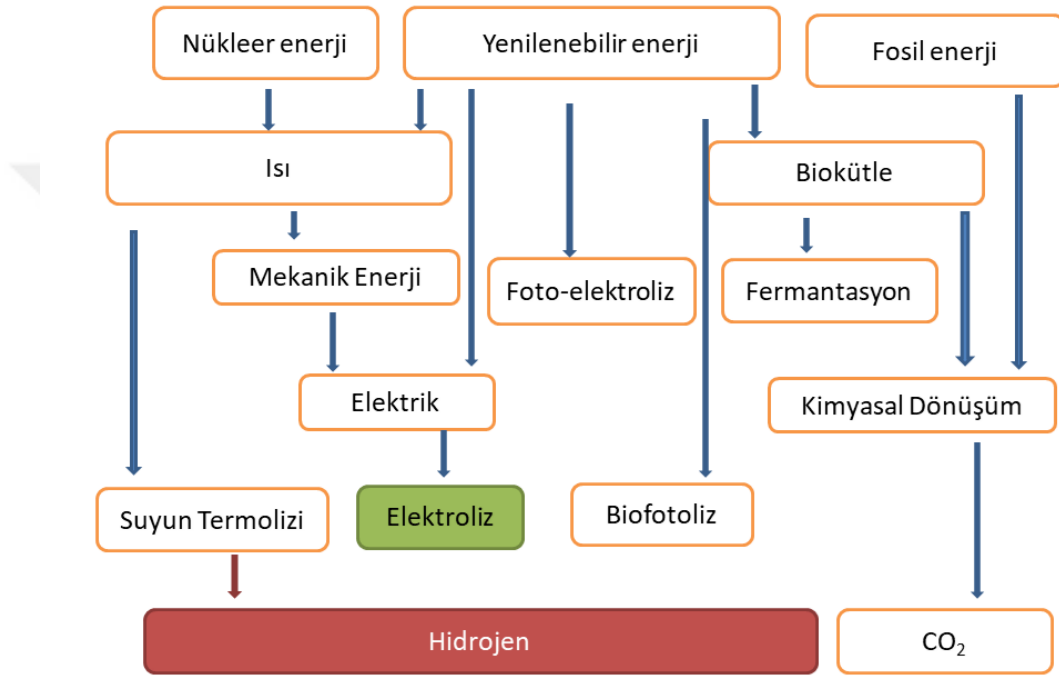
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Polimer membran materyallerinin avantaj ve dezavantajları	11
Çizelge 2.2. İnorganik membranların avantaj ve dezavantajları	11
Çizelge 4.1. PBI lif hazırlama prosedürü	30
Çizelge 4.2. Membran hazırlama prosedürü	31
Çizelge 4.3. EDS karakterizasyon verileri	44



1. GİRİŞ

Hidrojen, birincil enerji kaynaklarından faydalanarak çeşitli ham maddelerden üretilen yakıt türüdür. Kömür ve doğal gaz gibi fosil kökenli yakıtlar sınırlı rezerve sahip olmakla birlikte hidrojen üretiminde birincil enerji kaynağı olarak uygulanması çevresel faktörlere yol açmaktadır. Böylelikle hidrojeni sudan üretmek doğru bir seçim olup en çevreci yöntem olmaktadır.



Şekil 1.1. Hidrojen üretim metotları (Turner, 1999)

Hidrojen üretimi için en kolay ve en verimli yöntemlerden biri elektrolizdir. Elektroliz yönteminde elektrolit içindeki su elektrik akımıyla katot tarafından çıkan hidrojene ve anot tarafından çıkan oksijene ayrışmaktadır. Faraday kanununa göre her bir amper saatte 0,037 g H₂ ve 0,298 g O₂ su'dan ayrışarak açığa çıkabilmektedir. Suyun elektrolizi için normal basınç ve sıcaklıklara uygun olarak 1,23 V belirlenmiştir. Fakat aşırı gerilimden dolayı daha büyük bir potansiyel uygulanmalıdır (Turner, 1999).

Elektrolizörler kullanılan elektrolit tipine göre çeşitlendirilmektedir. Elektrolizörler, tercih edilen elektrolitin sıvı-katı olarak ayrıştırılmaktadır. Sıvı elektrolit yaygın olarak alkali elektrolizörlerde, katı elektrolit ise genellikle PEM elektrolizörlerde ve katı-oksit elektrolizörlerde tercih edilmektedir (Nishimura vd, 1997).

Hidrojen üretimi için PEM (Proton Exchange Membrane) kullanılarak yapılan suyun elektrolizi çalışmaları, General Electric tarafından geliştirilen ilk PEM elektrolizör hücresinden sonra belli bir seviyeye gelmiştir. PEM tabanlı elektrolizörlerin alkali elektrolizörlere göre üstünlüklerinden biri de yüksek akım yoğunluklarında ($1-3 \text{ A/cm}^2$) çalışabilmeleridir (Millet vd, 1989; Nishimura vd, 1997). PEM elektrolizörler alkali elektrolizörlere göre daha maliyetlidirler. Fakat yüksek akım yoğunluklarında çalışabilme özellikleri PEM elektrolizörlerin en önemli dezavantajı olan ilk yatırım maliyetinin göz ardı edilebileceğini tahmin ettirmektedir (Nishimura vd, 1997).

PEM elektroliz sistemleri birçok avantajlı sebebi ile günümüzde ilgi çekmektedir. PEM yakıt hücresinin en önemli bileşeni anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlayan polimer elektrolit membrandır. PEM yakıt hücrelerinde en yaygın olarak kullanılan membran; Dupont firması tarafından geliştirilen perflorosülfonik asit bazlı bir membran olan Nafion membrandır. Nafion membran iyi proton iletkenliği, yüksek kimyasal kararlılık ve mekanik dayanım gibi avantajları dolayısıyla PEM yakıt hücrelerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Becerekli, 2011).

Ancak $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerindeki sıcaklıklarda, Nafion membranının nemliliğinin azalması sebebiyle proton iletkenliğinin düşmesi ve maliyetlerinin pahalı olması sorunlarına çözüm üretmek amacıyla yeni polimer elektrolit membranlar sentezlenmesi amaçlanmıştır.

2. ELEKTROLİZÖR

İçerisinde iki elektrot bulunan bir elektrolit hücresine dışarıdan akım uygulayarak elektrotlarda kimyasal reaksiyonların oluşturulmasına elektroliz denir. Elektrolizörler ise elektrik akımı kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayıran cihazlar olarak tanımlanmaktadır (Genç, 2013). Yakıt pillerinin karşıtı bir prensip ile gerçekleşmektedir. Reaksiyonların zıt yönde işlemesi dışında tüm basit teoriler ve elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar elektrolizörler ve yakıt pilleriyle oldukça benzerlik göstermektedir.

Suyun doğru akım yardımıyla oksijen ve hidrojene ayrılması, hidrojen üretimi için en uygun yöntem olarak kabul edilmektedir. Elektrolizörlerde doğru akım kaynağı elektrotlar üzerinden hücreye verildiği zaman, akım iletken sıvı içerisinde pozitif elektrottan negatif elektrota doğru hareket etmektedir. Bu hareket sonucunda elektrolit içindeki su anot tarafından çıkan oksijen ve katot tarafından çıkan hidrojene ayrılmaktadır (Genç, 2013).

Elektrolizörler, saf hidrojen ve oksijen üretmek için benzersiz cihazlardır. Bireyler, yenilenebilir enerji sistemleri, yakıt istasyonları ve endüstriyel uygulamalar gibi farklı kullanıcıların hidrojen ve oksijen gereksinimlerini karşılamak için geniş çapta dağıtılabilir.

Elektrolizörler, suyu elektrokimyasal olarak bölerek hem H_2 hem de O_2 üretse de her iki ürünü de kullanır. Çoğu zaman elektrolizör, bir hidrojen jeneratörü olarak kabul edilir. Elektrolizörler, suyun üniteye girdiği yere bağlı olarak anot besleme sistemi veya katot besleme sistemi olarak sınıflandırılır. Elektrolizör sadece hidrojen jeneratörü için kullanıldığında, katot besleme sistemi iyi bir seçenek olabilir, çünkü oksijeni ve suyu ayıran ayırıcı anotta elimine edilir ve oksijen su ile havalandırılır. Bu durumun sonucunda, kütle transferi sınırlamalarının meydana gelmesi ve sadece düşük akım yoğunluklarının elde edilebilmesidir (Düzgören, 2013).

Hidrojenin yakıt olarak kullanımı 19. yy'a kadar gitmektedir. Bu tasarı 1974 yılında ABD Florida'da Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü aracılığıyla yapılan "Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı" (THEME) ile bilime atfedilmiştir. Daha sonra "Uluslararası Hidrojen Birliği" (IHEA) kurulmuştur. IHEA'nın kurulmasıyla, diğer ülkelerde ulusal hidrojen örgütlerini oluşturulmasına öncülük etmiştir. Bu şekilde hidrojen üzerine yapılan araştırmalar hızlanmıştır. İstanbul'da gerçekleşen Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi'nin (ICHET) kurulmasına ait sözleşme, T.C. Hükümetiyle Birleşmiş Milletler Sanayi Kalkınma Örgütü (UNIDO) ile

Ekim 2003'te imzalanmıştır. Bugüne değin uzay araçlarının motorlarında yakıt olarak kullanılan hidrojen, günümüzde de özelliğini başka ulaşım araçlarına da aktarma amacındadır. Otomotiv sektörünün öncü kuruluşları, hidrojenin araçlarda yakıt olarak kullanımı konusunda çalışmalar devam etmektedir. Bu özellikte (içten yanmalı) motorlar/taşıtlar ve modern (yakıt pili) motorlar/taşıtlar üzerinde aktif çalışılmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmaların özelliği; hidrojenin içten yanmalı motorlardaki benzin, dizel yakıtı, LPG, CNG ya da kerosen gibi yakılmasıdır. Günümüzdeki özelliği ise; doğrudan güç sistemi olan yakıt pili (yakıt hücresi) tasarlanmaktadır. Hidrojenden enerji elde edilimi araştırmalarında; hidrojenin üretimi ve depolanması üzerine uygulanan çalışmalarla alakalı sürdürülmektedir (Veziroğlu ve Barbir, 1998).

İçten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde ve ocaklarda hidrojen, alevli yanma özelliği ile yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin buhar türbinlerinde uygulanmasındaki kolaylık direkt buhara dönüşüm özelliğinden kaynaklıdır. Bu özelliği ile endüstriyel buhar üretimi daha kolay hale gelmiştir. Mutfak ocakları, su ısıtıcılar ve sobalarda hidrojenin katalitik yanma özelliğinden yararlanılmaktadır. Hidridleşme özelliği, hidrojen depolaması bakımından önemli rol oynamaktadır. Hidrojen Carnot çevriminin sınırlı yapının etkisinde kalmadan, yakıt pillerinde elektrokimyasal çevrimle doğrudan elektriğin elde ediliminde tercih edilmektedir (Veziroğlu ve Barbir, 1998).

Hidrojen Nereelerde Kullanılır?

- Kömür ve benzin oluşumunda,
- Sıvı yağlardan katı yağ üretiminde
- Elektrik enerjisi üretiminde,
- Amonyak oluşumunda,
- Organik bileşiklerin sentetik olarak elde etmek, gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Elektrolizör uygulamaları şunları içerir:

- Yaşam desteği için O₂,
- Sürdürülebilir enerji sistemleri,
- Korozyon kontrolü için H₂ sağlayan,
- Gaz kromatograf sensörleri,
- Metal şekillendirme ve kaynak

Elektrolizör Çeşitleri

Elektrolizörler kullanılan elektrolit tipine göre çeşitlendirilmektedir. Elektrolizörler, kullanılan elektrolitin katı veya sıvı olmasına göre sınıflandırılırlar. Sıvı elektrolit yaygın olarak alkali elektrolizörlerde, katı elektrolit ise genellikle PEM elektrolizörlerde ve katı-oksit elektrolizörlerde kullanılmaktadır (Genç, 2013).

Elektrolizör tipi	Katot Malzemesi	Anot Malzemesi	Ayırıcı Ortam	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı °C
Alkali Elektrolizör	Çelik veya Nikel	Nikel	Asbest	25-35 % KOH	50-60
Katı-oksit Elektrolizör	Nikel İçeren Zirkonyum	Pt	-	Katı Seramik Elektrolit	800-1000
PEM Elektrolizör	Pt, Ir, Ru Kaplama	Pt Kaplama	Proton Geçirgen Zar	Proton Geçirgen Zar	70-90

Şekil 2.1. Elektrolizör çeşitleri (Genç, 2013)

Elektrolizör tiplerinden ticari olarak yaygın kullanılanları Alkali Elektrolizörler ve PEM elektrolizörlerdir. Katı-oksit elektrolizörler henüz araştırma aşamasındadırlar (Genç, 2013).

2.1. PEM Elektrolizörler

PEM Elektrolizörler ile bir kompresöre ihtiyaç duyulmadan yüksek basınçlarda hidrojen üretmek mümkündür. Böylece PEM elektrolizörler kompresör ihtiyacını ortadan kaldırarak sistem maliyetini düşürmekte, aynı zamanda kompresörün gürültü ve titreşimini ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca PEM elektrolizörler alkali elektrolizörlerden farklı olarak değişik sıcaklık, basınç ve akım yoğunluklarında çalışabilirler. Bu özellik PEM elektrolizörleri, elektrik enerjisi üretimi değişken olan yenilenebilir enerji kaynakları ile entegrasyonu mümkün kılmaktadır. Örneğin, fotovoltaik paneller gün içerisinde güneş ışığının değişken olması veya rüzgâr türbinleri rüzgarın hızının sabit olmaması nedeniyle sabit güçte enerji üretmemektedir. PEM elektrolizörler yardımıyla düzenli olmayan yenilenebilir enerji kaynakları kullanarak etkin hidrojen üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Genç ve Kallioğlu, 2018).

PEM elektrolizörlerin işletim açısından birçok avantajı bulunmaktadır. Yakıt pillerinde büyük bir problem olan soğutma, PEM elektrolizörlerde anota pompalanan

deiyonize su aynı zamanda atık ısıyı da uzaklaştırdığı için sorun oluşturmamaktadır. PEM yakıt pillerinde membranı devamlı nemli tutulması için gerekli olan su beslemesi yapılması nedeniyle sorun olmaktan çıkmaktadır.

Günümüzde atmosferik basınçta çalışan PEM tabanlı elektrolizörler başarı ile uygulanmış ve ticari hale gelmiştir. Fakat yüksek basınç PEM elektrolizörlerde sızdırmazlık, gaz difüzyonu sonucu safsızlıkların oluşması, hücre içerisinde kontak problemi, ısıl yönetim, hücre içerisinde suyun homojen dağılmaması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Karşılaşılan bu sorunlar hücre dizaynı ile önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Son yıllarda özellikle yüksek basınç PEM elektrolizörlerde karşılaşılan bu sorunların iyileştirilmesi ve performansın artırılması yönündeki çalışmalara yoğunlaşmıştır.

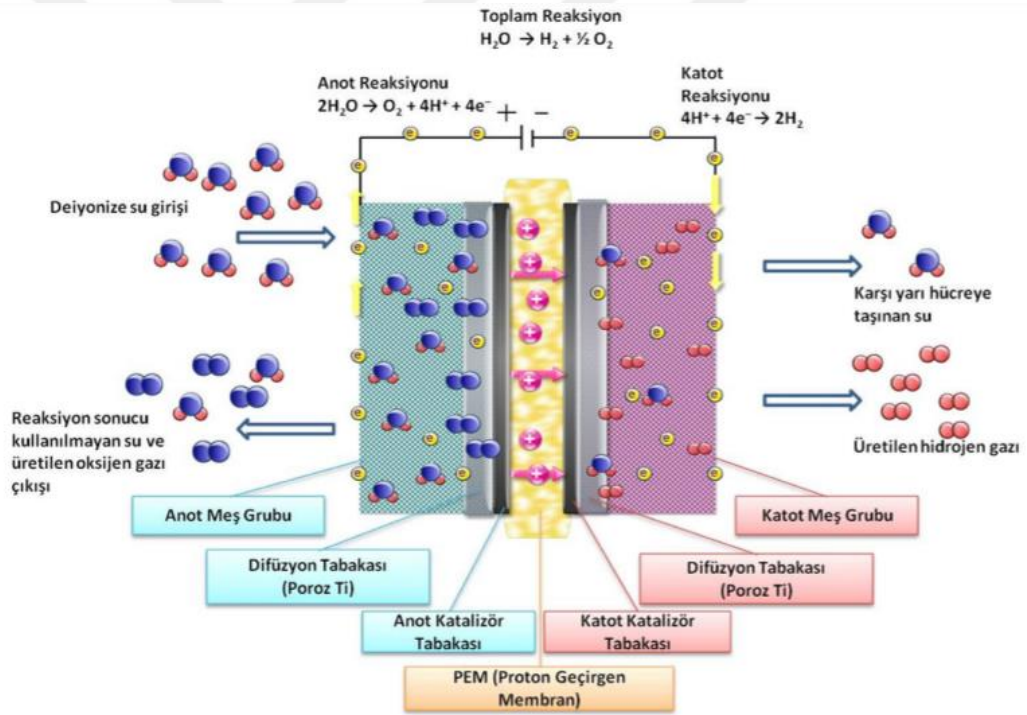
PEM (Proton Exchange Membrane) elektrolizörler ilk olarak GEMINI uzay gemisi projesinin bir modülü olarak geliştirilmişlerdir. PEM elektrolizörlerde alkali elektrolizörlerden farklı olarak sıvı elektrolit yerine katı, iyon geçirgen ince bir membran elektrolit olarak kullanılmaktadır. Genellikle kullanılan bu membran yapısı Nafion'dur. Bu seçici geçirgen yapı sayesinde H^+ iyonları anot tarafından katot tarafına hareket ederek, dış devrede anottan katotta hareket eden elektronlarla birleşir ve anotta oluşan oksijen gazını katotta oluşan hidrojen gazından ayırır (Devrim, 2006).

PEM elektrolizörlerinde elektrolit olarak sadece hidrojen iyonlarının geçmesine olanak sağlayan polimerik elektrolit (Nafion) bulunmakta ve hidrojen membranın katot tarafında oluşurken oksijen de anot tarafında oluşmaktadır. Böylece PEM elektrolizörler ile %99,999 gibi yüksek saflıkta H_2 ve O_2 üretebilmektedir. Üretilen hidrojen alkali elektrolizörlerin aksine, hiçbir saflaştırma ünitesine gerek duymadan doğrudan yüksek saflıkta hidrojen ve oksijene ihtiyaç duyulan uygulamalarda kullanılabilir. Diğer elektrolizör tipleri arasında PEM elektrolizörleri çok basit ve kompakttır. Ayrıca, yüksek akım yoğunluğu seviyelerinde yüksek saflık ve verim sağlarlar. PEM elektrolizörlerinde, H_2O içerisindeki hidrojen ve oksijen arasındaki bağlar, elektromotor kuvveti ve platinyumun DC gerilimi sağlandığında katalitik etkisi ile bozulur. Membran, H_2 'yi O_2 'den ayırır. Hidrojen protonları (H^+), zardan geçer ve katotta geri dönen elektronlar ile yeniden birleşir ve hidrojen, H_2 oluşturur (Becerikli, 2011).

PEM elektrolizörleri, ucuz membranlar geliştirildiğinde, seri üretimde düşük maliyet potansiyeli sunar. Son olarak en önemlisi PEM elektrolizörlerinin diğer önemli

avantajı; PEM elektrolizörünün, hidrojen ve oksijenden küçük düzenlemelerle elektrik üretmek için beslenen bir hücre olarak kullanılabilmesidir.

PEM elektrolizörün temel yapısı ve çalışma prensibi Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Sistem yalnızca protonların geçmesine izin vererek polimer membran, suyun elektrokimyasal reaksiyon ile parçalandığı ve oksijenin olduğu anot katalizör tabakası hidrojenin olduğu katot katalizör tabakası ve elektriğin uygulandığı aynı zamanda sıvının ve gazların katalizör yüzeylerine iletilmesi ve uzaklaştırılması görevini gerçekleştiren elektrot tabakalarından oluşmaktadır. Anot girişinden hücreye alınan su, anot katalizör tabakasında hidrojen iyonu (H^+ , Proton) ve oksijen gazına ayrılmaktadır. Oksijen gazı anot çıkışından dışarı verilirken hidrojen iyonu Nafion membrandan karşıya geçerek katot katalizör tabakasında elektron almakta ve hidrojen gazına dönüşmektedir (Becerikli, 2011). Bu süreçte meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



Şekil 2.2. PEM Elektrolizör çalışma prensibi (Becerikli, 2011)

Anot reaksiyonu



Anot bölgesinde membran yüzeyindeki rutenyum, iridyum katalizör tabakasının etkisiyle su reaksiyon sonucu oksijen elde edilir. Hidrojende elektron vererek (H^+)

katot bölgesine göç eder. Bu geçişte Nafion membranının yapısı nedeniyle bir miktar su göçü de gerçekleşmektedir.

Katot reaksiyonu



Hücreye verilen elektrikle katot bölgesindeki hidrojen iyonları elektron olarak hidrojen gazı ürün olarak elde edilir.

Toplam reaksiyon



Hücrede toplam reaksiyon sonucu ürün olarak anot bölgesinde oksijen ve katot bölgesinde hidrojen elde edilir.

Elektroliz için verilen elektrik enerjisinin bir kısmı hücre içindeki ohmik, konsantrasyon ve aktivasyon kayıplarından dolayı ısı enerjisine dönüşmekte böylece hücre sıcaklığı yükselmektedir. PEM elektrolizörde hücre içerisinde su sirkülasyonu gerçekleştiği için aşırı ısınma problemi ortadan kalkmaktadır. Fakat soğutma için kullanılan su debisi ve ısı transfer koşullarına bağlı olarak hücre içinde belirli seviyede sıcaklık artışı gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık artışı reaksiyon kinetiğini iyileştirmekte ve performansa olumlu etki etmektedir. Fakat sıcaklık arttıkça hücre içindeki metalik parçaların korozyonunda hızlanmaktadır (Görgün, 2006; Becerikli, 2011).

2.2. Membranlar

Membranların çevre, enerji ve endüstriyel alanda önemli ve yaygın uygulama alanları olmaktadır. Membran uygulamalarındaki hedef, membran üzerinde bir çözelti karışımı içerisindeki birtakım bileşenlerin geçişi sağlanırken, kimilerinin ise bünyesinde kalması gerekmektedir (Ergün, 2009).

Membran yapımında birinci hedef, elverişli mekanik kuvvete sahip ve güçlü seçicilik oranıyla yüksek süzüntü oluşturan membran üretilmektedir. Geçirgenlik gözenek yoğunluğunun artışıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Bunun sonucunda daha fazla materyal porozitesini uygun görmektedir. Membran direnci kendi kalınlığıyla doğru orantılıdır. Seçicilik, makro çaplı gözenek boyutun dağılımıyla değişir. Rastgele bir membran materyali için optimum fiziksel yapı, küçük gözenek boyutuna ve yüksek değerde poroziteye sahip olan materyalin kalınlığıyla doğru orantılıdır (Ergün, 2009).

Uygulama Alanları

Membranların kullanım alanları endüstriyel gazların ayrılması, su ve atık suların arıtılmasının yanı sıra, sıvı çözeltilerden, havadan ve endüstriyel baca gazlarından partiküllerin ayrıştırılması gibi birçok önemli uygulamalarda kullanılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal proseslerde iyon ayırma, kan ve idrarın diyalizi, membran bazlı sensörler, tedavi edici ilaçların kontrollü salgılanması gibi birden fazla alanda kullanılmaktadır (Wenten vd, 2010).

Membranların uygulama alanları

- Sertlik giderimi,
- Su ve atıksu arıtımı,
- Biyoenerji üretimi,
- İçme suyu elde ediminde,
- Organik maddelerin ayrılması ve giderilmesi,
- Tuzlu ve acı sulardan tuz ve metal giderimi,
- Deniz suyundan içme ve kullanma suyu eldesi,
- Bakteri ayırma ve gideriminde,
- Protein çözeltilerinin yoğunlaştırılması,
- Deniz suyunun ön arıtma arıtılmasında,
- Azetropik karışımların ayrılması,
- Gaz ayırma işlemleri,
- Biogazların ayrılması ve üretilmesi işlemlerinde,
- Su, atıksu ve sıvı çözeltilerden kıymetli metallerin elde edilmesi, gibi çoklu kullanım alanlarına sahiptirler (Koyuncu, 2018).

Proton değiştirici membran elektrolizör:

- çalışma koşulları,
- uygulanabilirliği,
- yüksek verimi,

gibi özellikleri nedeniyle en çok üzerinde durulan elektrolizör hücresi çeşididir. PEM elektrolizörün en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimer membranlardır.

Polimer elektrolit membran elektrolizöründe membranın işlevi protonu anot bölgesinden katot bölgesine iletmektir. Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlamaktadır.

Membranlar ayırma işlemleri ve sıvı saflaştırma gibi türlü hedeflere sahiptir.

Polimer elektrolit membranlar ile ayırma proseslerindeki membranlar arasında değişiklikler gözlenmektedir. Ayırma proseslerinde, ortamdaki gazlar geçirilirken elektrolizörlerde kullanılan membranlarda gazların geçişi tercih edilmez. Elektrolizörlerde bulunan membranların elektrik enerjisi elde etmek için gazların iyonlarına ayrılmış şekilde iletmesi gerekir.

İyon değiştiren membranları diğer membranlardan farkı; yapısında bulunan iyonik grupların proton iletkenliğini sağlamasıdır. Bu durumda iyon değiştiren membranlardaki en önemli özellik, membran bünyesindeki sabit zıt yüklü iyonları geçirmesi, benzer yüklü iyonları geçirmemesidir. Bu özellik membranın yüksek iyon değişim kapasitesi ve düşük direnç özellikleri göstermesi ayarlanmaktadır (Yılmazoğlu, 2010).

Polimer elektrolit membran elektrolizör hücreleri için; DuPont tarafından üretilen Nafion'u kullanmak en popüler metottur. Elektrolizör hücreleri uygulamalarında Nafion'un iyi kimyasal ve fiziksel özellikleri olmasına rağmen onu sınırlayan nedenler vardır (Yılmazoğlu, 2010). Bunlar;

- Yüksek maliyete sahip olması
- Neme karşı kontrol edilemeyen hassasiyet (çok yüksek veya çok düşük)
- Yüksek metanol geçirgenliği (Hücre verimini azaltan)

Bu nedenlerden ötürü Nafion yerine farklı polimerlerden oluşan membran sentezleri itibar elde etmiştir.

Elektrolizörlerde kullanılan membranlar 3'e ayrılır. Bunlar organik, inorganik ve kompozit membranlardır.

Organik membranlar

Organik membranlar, endüstriyel membran proseslerin büyük bir bölümü, natürel veya sentetik polimerden üretilmiştir. Naturel polimerler yün, kauçuk (polisoprin) ve selülozdan oluşurken, sentetik polimerler ise; poliamit (PA), polistrin politetrafloroetilen (Teflon) ve birebir aynı materyalden oluşturulmaktadır. Organik membran materyallerinde en önemlileri polimer veya makromoleküler olanlarıdır. Uygun olması, basit işlenebilir ve şekil verilebilir olması gibi faydaları bulunmaktadır. Bununla birlikte, termal ve mekanik dayanımının az olması sebebiyle bu membranlara farklı seçenek olabilecek membranlar üretilmektedir.

Çizelge 2.1. Polimer membran materyallerinin avantaj ve dezavantajları (Şahin, 2013)

Polimer	Avantaj	Dezavantaj
Selüloz asetat (CA)	Ucuz, klor dirençli, solvent döküm	Düşük termal, kimyasal ve mekanik stabilite
Polisülfon (PS)	Akım steril edilebilir, geniş pH aralığı	Hidrokarbonlara karşı direnci zayıf
Polipropilen (PP)	Kimyasal olarak dirençli	Hidrofobik olabilir
PTFE	Dirençli, kimyasal kararlılık, steril edilebilme	Pahalı
Poliamit (PA)	Kimyasal ve termal kararlılığı iyi	Klora karşı hassas

Birçok endüstri prosesi yüksek sıcaklıklarda işletilir. Bu koşullarda polimerik membranlar kullanımı uygun değildir. Bu sebepten ötürü yüksek sıcaklıklarda çalışan endüstri proseslerinde inorganik membranların kullanımı tercih edilmektedir.

Inorganik membranlar

Inorganik membranlar seramik, karbon, silika, zeolit, çeşitli oksitler (alüminyum, titanyum, zirkonyum) ve palladyum, gümüş ve alaşımları gibi metallerden sentezlenmişlerdir. Inorganik membranlar mikro gözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Inorganik membranların uzun süreli kullanımı, yüksek basınç koşullarında mekanik kararlılığının iyi olması, organik çözücülere karşı kimyasal kararlılığının iyi olması, gözenek boyutlarının ve gözenek dağılımının düzenli denetlenmesi gibi kazanımlarının yanı sıra; maliyetinin normal değerinden fazla olması sebebiyle tercih edilmezler (Galluci vd, 2011).

Çizelge 2.2. İnorganik membranların avantaj ve dezavantajları (Galluci vd, 2011)

Avantajlar	Dezavantajlar
Yüksek sıcaklıklarda uzun süreli dayanıklılık	Yüksek maliyet
Ağır çevre koşullarına dayanıklılık (Kimyasal ayrışma, pH ve diğer koşullar gibi)	Kırılganlık (özellikle yoğun Palladyum membranlarda)
Yüksek basınca karşı dayanıklılık	Modül hacmine oranla düşük membran yüzey alımı

Mikrobiyolojik bozunmalara karşı dayanıklılık	Geniş çaplı mikro gözenekli membranlarda yüksek seçiciliği sağlamanın zorluğu
Kolay katalitik aktiflik	Yüksek kirlenme ve tıkanma



Kompozit membranlar

Hem organik hem de inorganik yapıları bünyesinde birlikte bulundurduğu için her ikisinin özellikleri taşımakla beraber, sülfonasyon gibi işlemlerle arzu edilen sonuçlar elde edilerek aktif hale getirilebilir (Şahin, 2013).

2.2.1. Polimer elektrolit membranların olması istenen özellikleri

PEM elektrolizörlerini ticari olarak yaygınlaşmasının önüne geçen bilimsel ve teknolojik zorlukların içinde en baskın olan maliyetinin yüksek olmasıdır. Bir PEM elektrolizör hücresinin maliyeti en yüksek olan bileşenleri; grafit bipolar plakalar, platin katalizör ve sıklıkla kullanılan Nafion membranlardır. Bu pahalı bileşenlerin yerini alabilecek düşük maliyetli malzemelerin geliştirilmesi her ne kadar zor olsa da büyük ölçekli üretimlerde bipolar plakaların ve membranların maliyetleri düşürülebilir (Yılmazoğlu, 2010).

PEM elektrolizörlerin ticari olarak yaygınlaşmasını kısıtlayan faktörlerden biri olan Nafion membranın 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda performansının düşmesi ve fiyatlarının pahalı olması sorunlarına çözüm üretmek amacıyla yeni polimer elektrolit membranlar geliştirme amaçlı çalışmalar sürdürülmektedir.

Başarılı bir performans için gereken membran özellikleri

- Çalışma koşullarında yüksek proton iletimi,
- Membranın suda çözünmemesi,
- Suyun membranda çözünmesi,
- H₂ ve O₂ geçirmemesi veya az geçirmesi,
- Hızlı su aktarımı,
- Tersinir hidrasyon,
- Boyutsal kararlılık,
- Çalışma sırasında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,
- Isıl kararlılık,
- Mekanik dayanım,
- Safsızlıklara karşı toleranstır.

Günümüzde en fazla kullanılan proton iletken membran Dupont firması tarafından üretilen perflorosülfonik asit/tetrafloroetilen kopolimerinden üretilen Nafion membrandır. Nafion membran protonların iletimi için nemlendirilmeye ihtiyaç duymaktadır. Nafion membranda proton iletimi taşıma mekanizmasıyla gerçekleştirilmektedir. H⁺ iyonları su moleküllerine bağlanarak H₃O⁺ iyonunu

oluşturmakta ve bu yolla Nafion'un yapısında bulunan su molekülleri üzerinden anottan katoda doğru hareket etmektedirler. Suyun olmadığı durumlarda membranın kuruması sebebiyle Nafion membranının yüksek sıcaklıklarda kullanımı uygun olmamaktadır (Yılmazoğlu, 2010).

Membranın yüksek proton iletkenliğine ehil olması ve bünyesindeki su miktarının olabildiğince az olması istenmektedir. Bununla birlikte bu membranlar sisteme verilen öteki kimyasallara karşı dayanıklı olmalı ve kimyasal tepkimeye girmemelidir. Membran uzun süreli ve devamlı çalışmaya, sistemdeki yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gibi çalışma koşullarına, mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinin maliyetini düşündüğümüzde; membran için seçilen ve membran yapısını oluşturan kimyasal maddeler ucuz ve kolay temin edilebilir olmalıdır.

İletkenlik

İletkenlik, iyon değiştiren membranların uygulanmasında etkin özelliklerdendir. İyon değiştiren membranların iletkenliğini, iyon boyutu, iyon tipi membranın taşıyıcı bölümü gibi faktörler etkilemektedir (Peighambardoust vd, tarih bakılacak).

Su geçirgenliği

Yakıt hücrelerinde beklenen sonucu etkileyen önemli parametrelerden biri de su geçirgenliğidir. Su, hücrede temas halindeki iyonların neden olduğu elektro osmotik sürüklenme ve hücrenin anot ve katot bölgelerinde oluşan konsantrasyon ve basınç farkından dolayı difüzyon ile iletilir. PEM elektrolizörlerinde su ve sıcaklık transferinin önemi, göç eden iyonların, suyu membranın bir ucundan diğerine taşımasından kaynaklanmaktadır (Yılmazoğlu, 2010).

Kimyasal dayanıklılık

Membranların oksitleyicilere (oksidan) karşı dayanımı önemli bir etkidir. Membran, yakıt olarak saf hidrojen bulundurmeyen sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan CO ve CO₂ gibi maddelerle etkinliğini kaybeder ve elektrolizör hücresinde işlev görmez hal alır (Yılmazoğlu, 2010).

Mekanik dayanıklılık

Proton iletkenliğini sağlayan etkin grupların yüksek konsantrasyonu, membranda mekanik dayanıklılığı azaltmaktadır (Tang vd, 2007). Bu nedenle elektrolizör uygulamalarında bir kazanım sağlayan yüksek yoğunluktaki etkin grup bulunduran membranlar mekanik olarak kuvvetlendirilmelidirler.

Yeni bir membran sentezlemek için birden fazla neden vardır;

- Yüksek kimyasal ve mekanik dayanım
- Düşük sıcaklıklarda platin üzerindeki CO zehirlenmesini azaltmak
- Daha az üretim maliyeti
- Daha yüksek termal kararlılık ve su yönetimi

gibi nedenlerden açığa çıkmaktadır.

Membranların yüksek sıcaklığa ulaşması için izlenen yol

- Polimer elektrolitin su tutma kapasitesini ayarlamak
- Proton iletimini membranın nemliliğinden ayırmaya çalışmak (Cheddie ve Munroe, 2006).

Yüksek sıcaklıktaki elektrolizörler

Geliştirilmiş katot kinetiği ve katalizör zehir toleransı, susuz ortamda geliştirildiği için su yönetiminin ortadan kalkması ve geliştirilmiş gaz iletim özelliklerine sahip olması nedeniyle son yıllarda büyük ilgi çekmektedir (Li vd, 2009).

Yüksek sıcaklık uygulamalarının sağladığı başlıca avantajlar

- Geliştirilmiş katot kinetiği,
- Geliştirilmiş katalizör zehir toleransı,
- Geliştirilmiş su yönetimi,
- Geliştirilmiş gaz iletim özellikleri (Itoh vd, 2006).

Yüksek sıcaklıktaki uygulamaları için başlıca aşağıda sunulan polimer esaslı membranlar kullanılmaktadır. Bu membranlar;

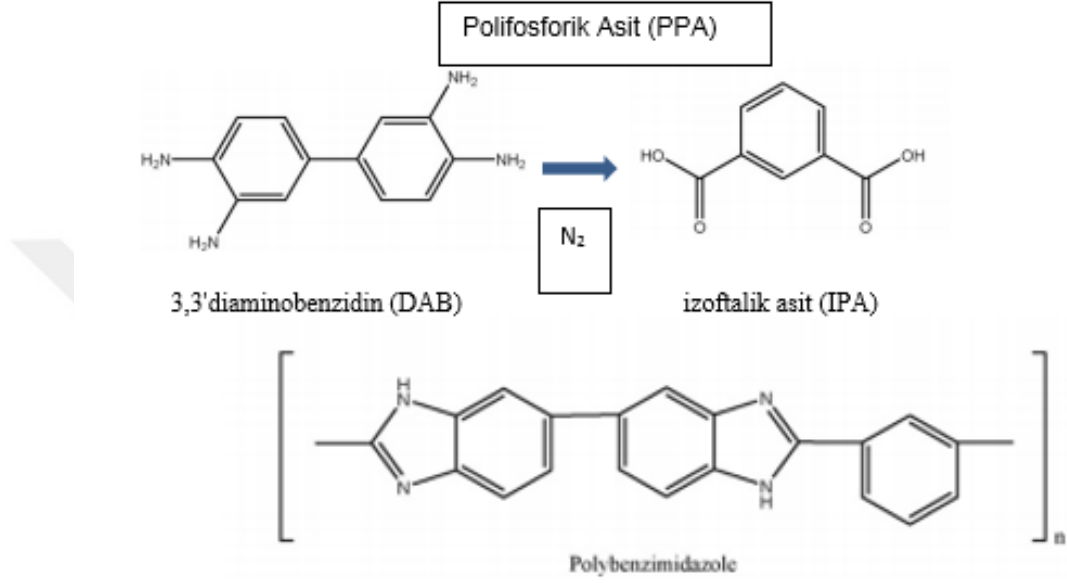
- Polibenzimidazol (PBI) esaslı membranlar,
- Polieter eter keton (PEEK),
- Poliamid (PI) esaslı membranlar

şeklinde sınıflandırılabilir (Higashihara vd, 2009).

2.3. Polybenzimidazoles (PBI)

Poli [2,2-(m-fenilen)-5,5-bibenzimidazol] (genel olarak polibenzimidazol, PBI), ilk olarak 1961'de 3,3,4'lük bir eriyik polikondensasyonu vasıtasıyla Vogel ve Marvel (1961) tarafından sentezlendi. Polimer üretmeyi başardılar, ancak bununla birlikte sentez koşulları oldukça katıydı, çünkü oksijen izleri polimer üretimini engelleyen tetraamini oksitleyebilir özelliği vardır. Ayrıca fenol, reaksiyonun bir yan ürünü idi ve

bir polimerizasyon basamağı sırasında vakum gerekiyordu. Alternatif olarak, Iwakura vd (1964), polifosforik asit ve polikondansatör olarak görev yapan ve izoftalik asit türevlerinin daha stabil bir tetraamin tuzu ve polifosforik asit içinde kullanılmasını önermiştir. Dezavantajları olarak, bu işlemler oldukça uzun reaksiyon süreleri gerektiriyordu, bunun yanı sıra polimer moleküler ağırlığı, reaksiyon koşullarına karşı oldukça hassastır (Yoshio vd, 1967).



Şekil 2.3. Polibenzimidazol sentez şeması (Ergün, 2009)

Daha sonra, mümkün olan maksimum moleküler ağırlığa sahip PBI elde etmek için birkaç patent yayınlandı (Choe, 1982; Choe ve Conciatori, 1985). Ortak özellikler olarak, bu işlemler 480 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklar ve tamamen etkisiz bir reaksiyon ortamı gibi oldukça zor koşullar gerektirmiştir.

Reaktörün gazdan arındırılmasını gerekli kılmış, en azından üç kere reaksiyonun yan ürünü olarak fenol oluşumu (bifenil izoftalat monomer olarak kullanılmıştır).

Bununla birlikte, hepsine, yüksek moleküler ağırlıklı PBI üretiminde anahtar gibi görünen katalizör olarak fosforlu bir bileşik ilave edildi. 2004 yılında Kim vd (2004), reaksiyon ortamı olarak triflorometansülfonik asit, metansülfonik asit ve fosfor pentoksit ve monomerler olarak 3,3,4,4-tetraaminobifenil ve izoftalik asit karışımı kullanılarak yeni bir rota geliştirdiler (Xiao vd, 2005; Xiao vd, 2005). Saf monomerlerin polifosforik asit içinde polikondensasyonu ile çok yüksek moleküler ağırlıklı hem

piridin-PBI hem de PBI elde edebildi ve bu, zarın polimerizasyon ortamından doğrudan asit dökümünü mümkün kıldı.

Polifosforik asit içinde genellikle 3,4-diaminobenzoik asitten polikondensasyon yolu ile poli (2,5-benzimidazol) (ABPBI) sentezlenir. Literatürlerde yapılan tüm çalışmalarda yüksek moleküler ağırlıklar bildirilmiştir (Akita vd, 1999; Asensio vd, 2002).

Bu nedenle, polibenzimidazollerini üretmek için en kolay ve daha az agresif yolun polifosforik asitte polikondensasyon işlemi olduğu görülmektedir. Böylece, bu çalışmada, tüm avantajlarını birleştiren PBI sentezlemek için bir yöntem önerilmiştir

Reaksiyon ortamı için çözücü olarak Polifosforik asit tercih edildi. Çünkü bu değişken, Carother denklemine göre sonraki polimerin kalitesi (moleküler ağırlık) üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu için 3,3,4,4-Tetraaminobifenil ve izoftalik asit, monomer olarak seçildi. (Xiao vd, 2005). Bu bileşiklerin yanı sıra, katalizör olarak az miktarda bir trifenil fosfit ilave edildi. Yazarlar, bu kimyasalın, bu çoklu yoğunlaşma prosedürü üzerinde, patent prosedürleri üzerinde olduğu gibi benzer bir etkiye sahip olacağını umdular (Choe, 1982; Choe ve Conciatori, 1985).

Carother denklemi

$$D = N_0/N = 1/(1 - p) \quad (2.4)$$

Bu denklemde p ;

$$p = \frac{\text{tepkimeye giren fonksiyonel grup sayısı}}{\text{başlangıçtaki fonksiyonel grup sayısı}} \quad (2.5)$$

eşitliği ile elde edilir. Eşitlik 2.5'e göre,

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (2.6)$$

veya

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - p} \quad (2.7)$$

olarak elde edilir.

Polimer sentezlendikten sonra, bir sonraki adım bir PBI membranı dökmek olacaktır. PBI oldukça çözünmez bir polimerdir ve sadece birkaç polar aprotik çözücü ile etkileşime girebilir. Bunlar arasında en yaygın kullanılanlar N, N-dimetilasetamit (DMAc) (Sannigrahi vd, 2007).

Fosforik asit katkılı polibenzimidazol membranları ilk olarak Wainright ve diğerleri tarafından polimer elektrolit olarak önerildi (Wainright vd, 1995). Daha sonra, bu membranın elektrolit özelliklerini geliştirmek için kapsamlı bir araştırma faaliyeti gerçekleştirilmiştir,

Jones ve Roziere (2001) tarafından özetlendiği gibi, Wainright vd, (2003) ve Li vd, (2004), fosforik asidin uçucu olmayan doğası ve polimerin yüksek termal stabilitesi ile birlikte kabul edilebilir iletkenlik seviyelerini koruyarak 200 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda çalışmayı mümkün kılar. Bu sıcaklıkta çalıştırılarak, platin elektrokatalizörler üzerindeki CO zehirlenmesi etkisinin ciddi şekilde azalması ve ayrıca katot performansının iyileştirilmesini sağlar (Savinell vd, 1994; Li vd, 2003).

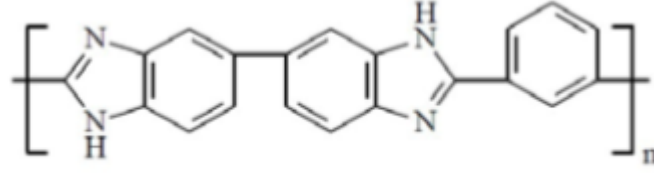
Tüm bu avantajlar, polibenzimidazolü, yüksek sıcaklıktaki PEM elektrolizör alanındaki polimer elektrolit membranları için en ilginç aday haline getirir.

PBI, benzimidazol gruplarının tekrarlayan zincirlerinden oluşan doğrusal aromatik yapıları bir polimerdir. Yüksek mekanik dayanıma ve mukavemete sahip, kimyasal direnci ve ısı dayanım üstünlüğü aromatik ve heterosiklik yapısından kaynaklanmaktadır.

Geliştirilen PBI bazlı membranlar, su yönetimine ihtiyaç duymadan yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadırlar. Fosforik asit yüklü PBI membranlarda protonun anottan katoda hareketi iletimi (Grotus) mekanizmasıyla, protonların eksi yüklü asit grupları üzerinden ilerlemesiyle sağlanmaktadır (Tosun, 2015).

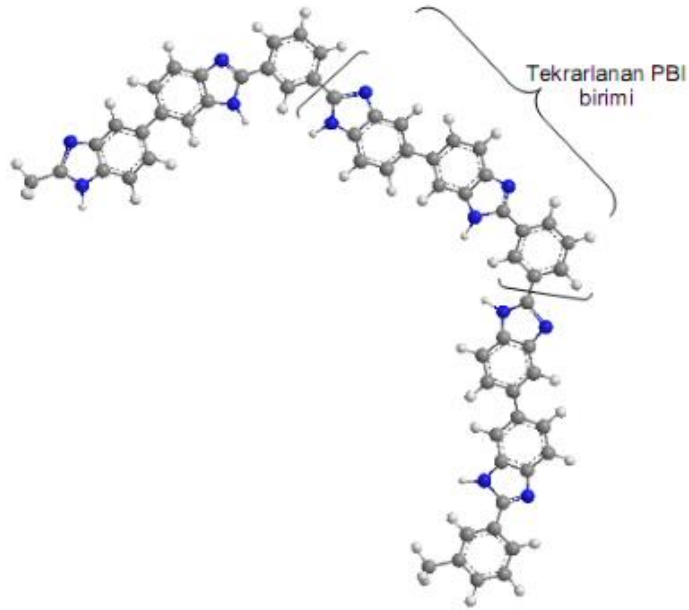
PBI membranların yüksek sıcaklıklarda çalışması, yüksek güç yoğunluğu, karbonmonoksit zehirlenmesinin yüksek sıcaklıklarda azalması ve karmaşık su yönetimi sorunlarının bulunmaması gibi avantajları beraberinde getirmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalışan PEM elektrolizör hücrelerinde, yüksek hücre performansı sergileyen polimer elektrolit membran geliştirme amaçlı çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Ticari membranlara alternatif olarak, sadece PBI bazlı sistemlerin yapılan çalışmalarla kanıtlanmış, yüksek sıcaklıklarda çalışan PEM elektrolizör hücresi performansına dayalı PEM adaylığı söz konusudur.

Yüksek termal stabiliteye sahiptir ($T_g = 425-436$ °C). Ayrıca çok yüksek kimyasal dayanıklılığa sahiptirler, sertliklerini ve dayanıklılıklarını uzun süre koruyabilirler ve iyi şekil alırlar. Şekil 2.4 Polibenzimidazol'ün yapısını göstermektedir.



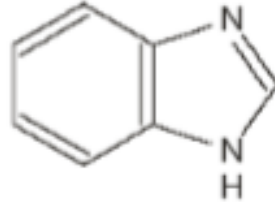
Şekil 2.4. Poli 2,2'-m-(phenylene)-5,5'-bibenzimidazol (Yurdakul, 2007)

Son yapılan araştırmalarda polibenzimidazol (PBI) esaslı, kendi kendini nemlendiren (self humidifying) membran sentez çalışmalarının yüksek sıcaklık elektolizör hücresi uygulamaları için önem kazandığı görülmektedir. PBI esaslı membranlar özellikle düşük bağıl neme sahip ortamlarda bile proton iletkenlik özelliklerini yitirmedikleri ve yakıt/oksitleyici gaz akımlarının nemlendirilmesine gerek olmadan yakıt hücresine beslenebildikleri için daha çok tercih edilmektedirler. Şekil 2.5'de PBI moleküler yapısına ait genel bir gösterim sunulmuştur (Zhang vd, 2007).



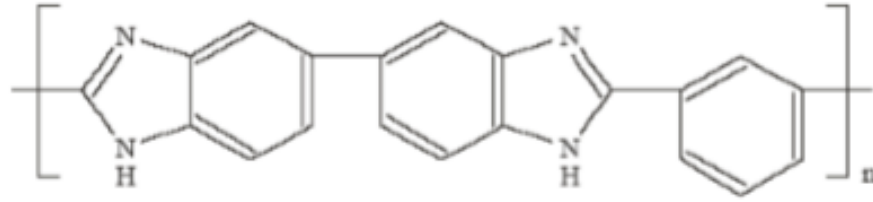
Şekil 2.5. PBI (poly 2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole) moleküler yapısı (Yılmazoğlu, 2010)

PBI, ters ozmoz, yarı iletkenler ve elektrik devreleri gibi birçok mühendislik uygulamasına uygun, temel, yüksek performanslı bir termoplastik polimerdir. İsmi aşağıda gösterilen fonksiyonel grup benzimidazolden alır.



Şekil 2.6. Benzimidazol grubunun yapısı (Yurdakul, 2007)

Tamamen aromatik bir benzimidazol çeşidi olan poli [2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol] (MPBI), yaygın olarak araştırılmış ve ticarileştirilmiştir (Hoechst Celanese Corporation, selazol adı altında). Tokluğu, yanmazlığı, işlenebilirliği, ısı ve kimyasal stabilitesi yapısı aşağıda gösterilmiştir (Salamone, 1996; Akay, 2008).



Şekil 2.7. MPBI'nın kimyasal yapısı (Akay, 2008)

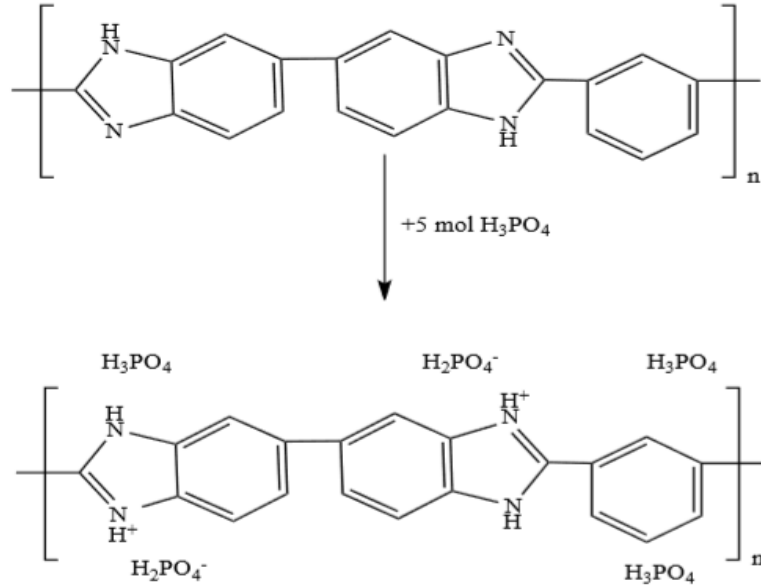
PBI esaslı polimer elektrolit membranlarda asit katkılama işlemiyle proton iletkenlik değerlerinin geliştirildiği tespit edilmiştir (Zhang vd, 2007). Artan iletkenlik değerlerine rağmen asit katkılama işlemi sonucu membranların mekanik dayanımlarının azalması görülen önemli problemlerden birini oluşturmaktadır. Bu sebeple asit katkılama seviyesi ve asit konsantrasyonu optimize edilerek, geliştirilen iyonik iletkenliğin yanı sıra mekanik özelliklerin de korunması sağlanmalıdır.

İyonik çapraz bağlanma yöntemi ile polimerik asit-baz çiftlerinden iyonik iletkenliğe sahip esnek iyonomer yapılar elde edilebilir. Kerres vd (2006), PBI esaslı asit-baz karışımı fosforik asitle (H_3PO_4) katkılanmış membranlar hazırlayarak, asit katkılanmış saf PBI esaslı membranlarla karşılaştırdıklarında asit-baz harman yapılı ürünlerin daha yüksek mekanik dayanım, dolayısıyla daha yüksek asit katkılama seviyesi toleransı gösterdiğini belirtmişlerdir. PBI harman membranlar yüksek fosforik asit katkılama seviyelerinde oldukça yüksek proton iletkenlik değerlerine ($>0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) ulaşmıştır (Kerres, 2001).

Yüksek sıcaklıktaki elektrolizör çalışmalarında en çok kullanılan membran fosforik asit yüklü PBI membrandır. 600 °C'ye kadar ısı kararlılığına sahip olan PBI

polimeri ilk olarak alev geciktirici malzeme elde etmek amacıyla üretilmiştir. Fosforik asit katkılı membran iki şekilde hazırlanabilir. Membran hazırlandıktan sonra asit katma işlemi gerçekleştirilebilir ya da membran hazırlama ve asit katım işlemleri eşzamanlı olarak gerçekleştirilebilir. Birinci yöntem ile elde edilen membranın mekanik dayanımı, ikinci yöntem ile elde edilen membranın mekanik dayanımı daha yüksektir. PBI membranının kullanıldığı elektrolizör hücresi sistemlerinde suyun varlığına ihtiyaç duyulmaması, bu sistemlerin 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda nemlendirme olmaksızın çalışmasına imkân sağlamaktadır (Ergün, 2009).

Asit katılım seviyesi membranın proton iletkenliğini etkileyen en önemli faktördür. Genellikle her bir tekrar eden polibenzimidazol birimi için 5 mol H_3PO_4 kullanılır. İlk iki mol fosforik asit benzimidazol halkalarına proton bağlanmasında, diğer 3 mol fosforik asit ise proton iletken ortamı hazırlamak için kullanılır. İlk iki mole fosforik asit yapıya güçlü bir biçimde bağlanırken, diğer 3 mol fosforik asidin etkileşimi zayıftır. Şekil 2.8'de polibenzimidazole fosforik asit katılımı reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 2.8. Polibenzimidazol'e fosforik asit katılımı reaksiyonu (Tosun, 2015)

3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE YÖNTEM

3.1. Polibenzimidazol Polimer Sentezi

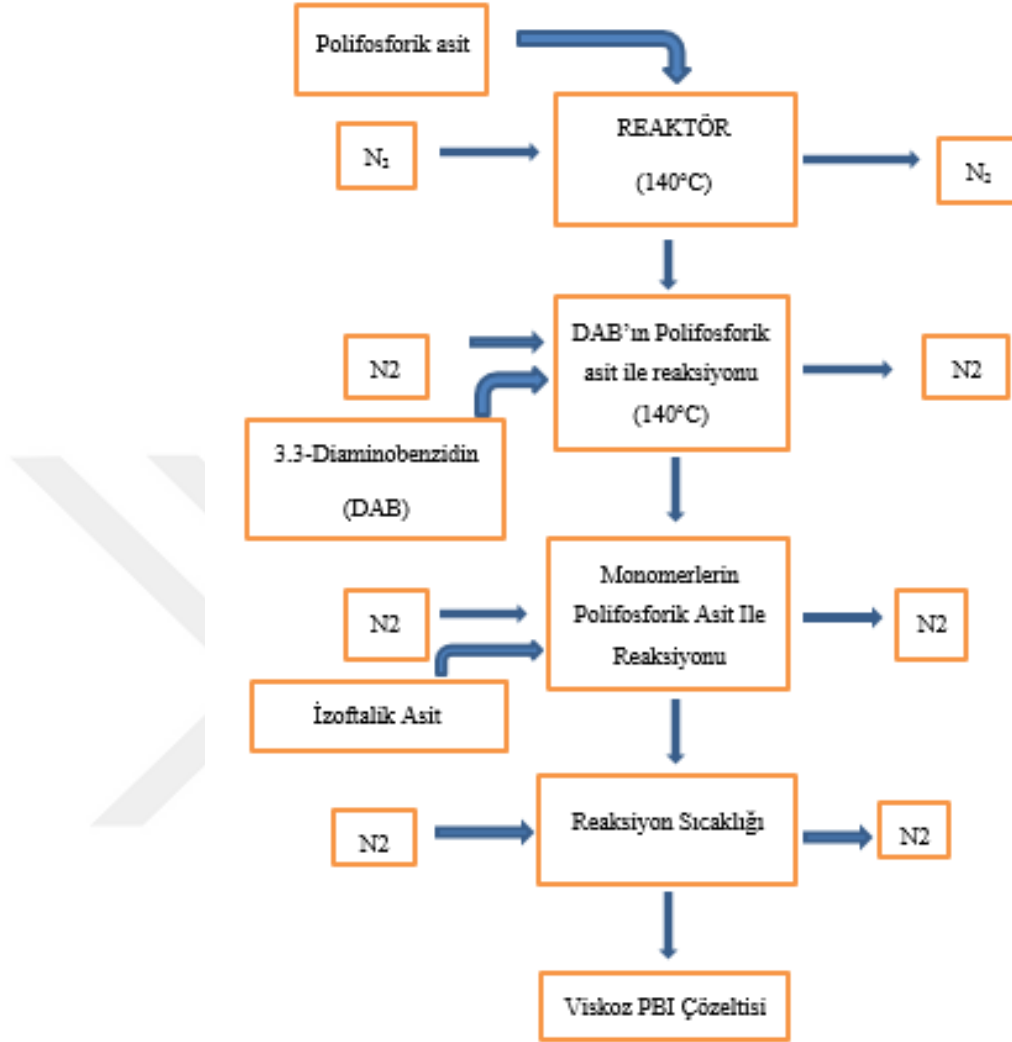
PBI sentezi polifosforik asit ortamında, çözelti polimerizasyonu yöntemiyle yapılmıştır. Polimer sentezi için çözücü olarak polifosforik asit (PPA), çözelti dökümü için dimetil asetamid (DMAc), PBI yığınlarının yapışmasını engellemek için lityum klorür (LiCl), asit katkısı için fosforik asit, reaksiyon çözeltisinden polimer izalasyonu için kullanılan yıkama kimyasalı olarak sodyum bikarbonat (NaHCO_3), monomer olarak 3,3'diaminobenzidin (DAB) ve izoftalik asit (IPA) kullanılmıştır. Şekil 3.1'de PBI sentezinin gerçekleştirildiği reaktör sistemi görülmektedir. Reaktör sistemi 5 boyunlu balon, azot giriş ve çıkış hattı, ısıtıcı, mekanik karıştırıcı içermektedir.



Şekil 3.1. PBI sentezinin gerçekleştirildiği reaktör sistemi

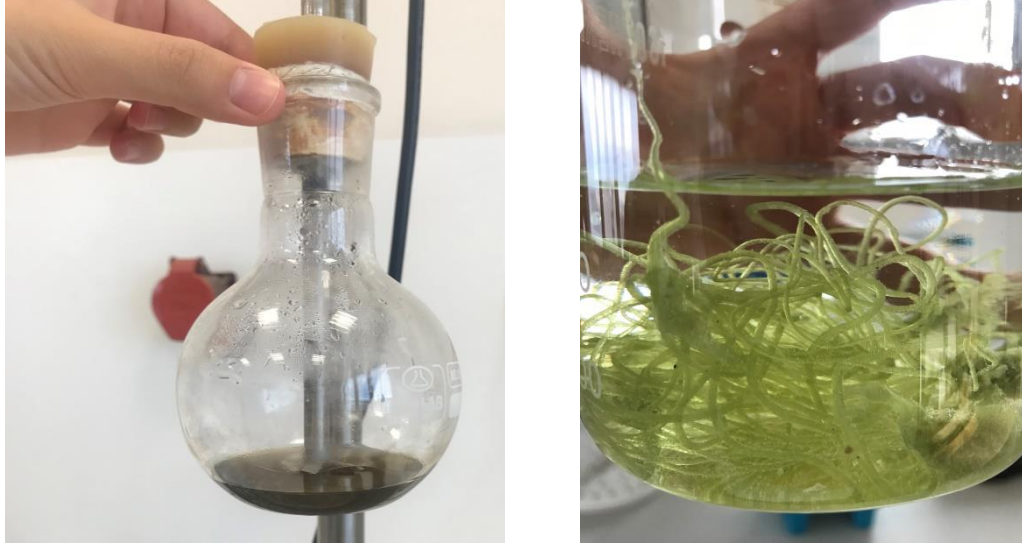
Azot ortamı sağlanan, silikon yağı banyosuna yerleştirilmiş reaktöre 30 g polifosforik asit konularak, kimyasalın içerisindeki suyun uzaklaştırılması amacıyla 1 saat 140 °C'de karıştırılmıştır. Daha sonra 2.80 gr 3,3'Diaminobenzidin (DAB) reaktöre eklenmiş, DAB'nin çözücü içinde homojen dağılımını sağlamak için, azot akışı altında 2 saat 140 °C'de karıştırılmıştır. Sonrasında DAB ile eşit mol sayısında olacak şekilde (1,3 gr) izoftalik asit eklenerek sıcaklık 165 °C'ye ayarlanmış ve monomerlerin homojen dağılımı için 2 saat süre ile 165 °C'de 250 dev/dk hızında

kariştırılmıştır. Sıcaklık ve kariştırma hızı ayarlandıktan sonra reaksiyon süresi başlatılmıştır. Deney süreci şekil 3.2'de gösterilmiştir.



şekil 3.2. PBI sentezinin akım şeması

Reaksiyon sonunda oluşan koyu kahverengi viskoz reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığındaki deiyonize su içerisine dökölerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyon sonucunda üretilen PBI lifleri şekil 3.3'de görölmektedir.



Şekil 3.3. Reaksiyon sonucunda üretilen PBI lifleri

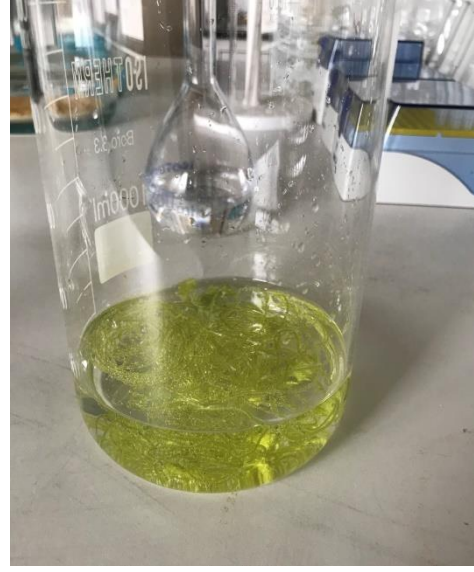
- Kimyasal hazırlığı ile birlikte PBI sentez süreci yaklaşık olarak 22 saat sürmektedir.
- Elimizde bulunan malzemelerin miktarı az olması nedeniyle sentez için belirlenen kimyasal madde miktarları azaltılmıştır.

3.2. Reaksiyon Sonucunda Elde Edilen Polibenzimidazolün Saflaştırılması

Elde edilen lifler Buchner hunisi ile filtre edilerek birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır. PBI lifleri nötrleştirme reaksiyonu ($\text{pH} \sim 7$) sonlanana kadar %5 W NaHCO_3 çözeltisinde bırakılmıştır. Daha sonra NaHCO_3 'ün uzaklaştırılması amacıyla PBI lifleri tekrar deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama suyunun pH'ı 8-9 oluncaya kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Son olarak metanol ile yıkanan PBI lifleri çapı 9 cm'lik cam petri kabına dökülerek 12 saat 100°C 'de etüvde kurutulmuştur. Saflaştırma ve kurutma işlemlerinden sonra PBI liflerinin görünümü Şekil 3.4'de verilmektedir.



a. Filtre edilerek Deiyonize su ile yıkanma işlemi



b. %1W NaHCO₃ çözeltisindeki görünümü



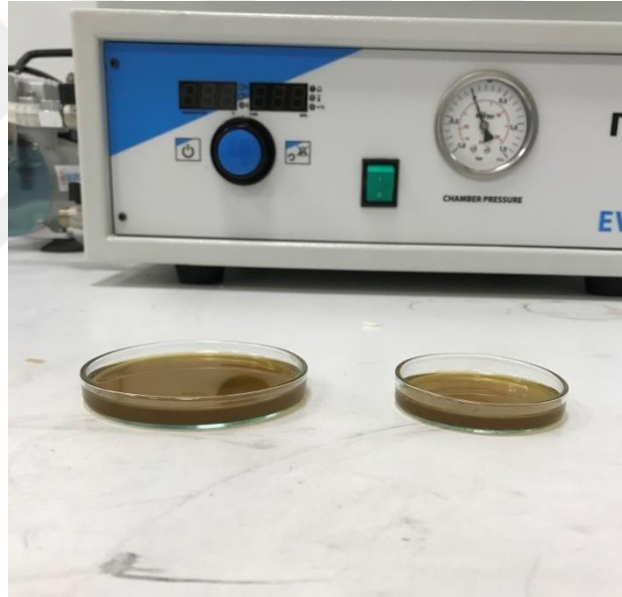
Şekil 3.4. Safılaştırma ve kurutma işlemlerinden sonra PBI liflerinin görünümü

3.3. PBI Membran Hazırlama

Membran hazırlamak için çözelti döküm yöntemi kullanılmış olup, kurutulan polibenzimidazoller öğütülmüş ve dimetilasetamidde çözülerek ağırlıkça sırasıyla %3,5 PBI ve %1,5 LiCl içeren polimer çözeltileri ayrı ayrı hazırlanıp balon içerisine konulmuştur. Çözünme işlemi 70 °C'de ultrasonik banyoda, mekanik karıştırıcı ve balon içerisinde 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Şekil 3.5'de PBI membran hazırlamak için kullanılan deney düzeneği görülmektedir.

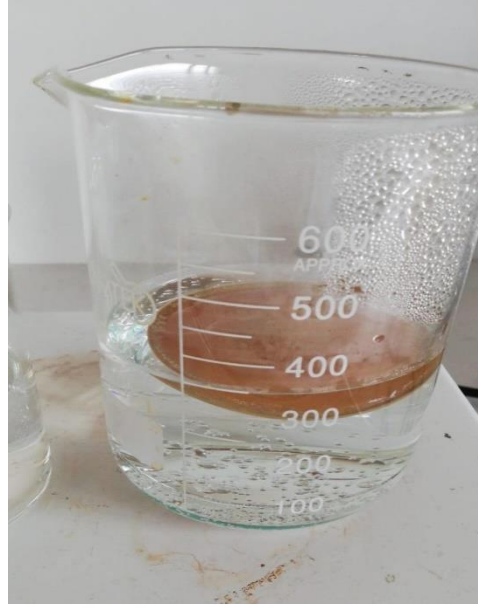


Şekil 3.5. PBI membran hazırlamak için kullanılan deney düzeneği



Şekil 3.6. Petri kabına dökülen PBI membranlar

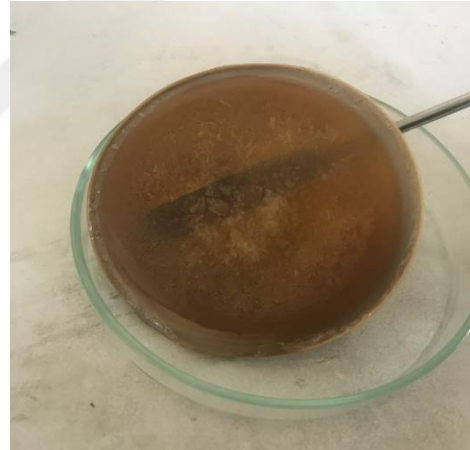
PBI çözeltisi petri kaplarına dökülerek kademeli olarak sıcaklığı 80 °C'ye kadar yükseltilecek şekilde kurutulmuştur. Kurutulan membranlar etüvden uzaklaştırıldıktan sonra oda sıcaklığında deiyonize su eklenerek membranların petri kabından ayrılması sağlanmıştır. LiCl'ün uzaklaştırılması amacıyla membranlar 5 saat süre ile kaynayan deiyonize su içerisinde daldırılmıştır.



Şekil 3.7. LiCl'ün uzaklaştırılması amacıyla kaynayan deiyonize su içerisine daldırılmış membran



Şekil 3.8. Cam petri kabına dökülen 7 mm'lik PBI



Şekil 3.9. Cam petri kabına dökülen 8 mm'lik PBI

3.4. PBI Membranın Yapısal Karakterizasyonları

Sentezlenen polimerin karakterizasyonu için nükleer manyetik rezonans (H-NMR), Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır.

3.4.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrometresi

Sentezlenip öğütülen PBI numuneleri dimetilsülfoksit (DSMO-d6) da çözündürülmüştür. Sentezlenen polimerin H-NMR spektrumları Orta doğu teknik üniversitesi merkez laboratuvarında bulunan 300 MHz Bruker AVANCE cihazı ile kaydedilmiştir.

3.4.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Sentezlenen PBI polimerinin kimyasal yapısının belirlenebilmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrometresi kullanılmıştır. Spektrumlar 4000-400 cm^{-1} aralığında ve oda sıcaklığında 4 cm^{-1} çözünürlükte elde edilmiştir. Her bir örnek için 40 tarama yapılmıştır.

3.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan PBI polimerinin ısı analizleri için Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) sistemleri kullanılmıştır. TGA analizleri 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 25-800 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, 100 ml/dk akış hızıyla beslenen N_2 atmosferinde gerçekleşmiştir. DSC analizleri için 5 mg polimer örneği alüminyum krozelere yerleştirilerek preslenmiştir. Analizler, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 25-500 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, 100 ml/dk akış hızıyla beslenen N_2 atmosferinde gerçekleşmiştir.

3.4.4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Numunelerin yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), (JEOL, JSM-7001F) kullanılarak yapılmıştır. Hızlandırma gerilimi 10.0 kV'dır.

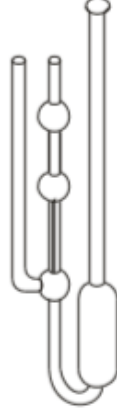
3.4.5. Fosforik asit yüklenmesi

DMAc çözeltisinden dökülen zarlar, H_3PO_4 çözeltilerine batırılarak H_3PO_4 ile katkılı asit doping seviyesi elde etmek için çözeltiler hazırlandı. Membranlar 14 gün boyunca asit çözeltilerinde tutuldu. Bu süre zarfında asit katkısı ve su alımı nedeniyle ağırlıkları ve boyutları artmıştır. Asit katkılama seviyesini bulmak için, membranlar 105 $^{\circ}\text{C}$ 'de havalandırılmış bir fırında kurutuldu, böylece su alımından kaynaklanan ağırlık artışı elimine edildi. Katkılamadan önce ve kuruduktan sonra ağırlık farkı, zardaki asidin ağırlığı olarak alınan zar bulundu. Bu, Doping kullanılarak asit katkılı seviyesini $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{mPBI}$ tekrar birimi molekülleri cinsinden hesaplamak için kullanıldı.

$$\text{Asit yükleme} = \frac{\text{Ağırlık farkı}}{\text{İlk ağırlık}} \times \frac{M_w \text{ mPBI ünitesi}}{M_w \text{ H}_3\text{PO}_4} \quad (3.1)$$

3.4.6. Molekül ağırlığı tayini

Molekül ağırlığı ölçümlerinde Ubbelohde viskometre kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Ubbelohde viskometre

İlk olarak %98 H₂SO₄ (Sigmaldrich) çözeltisinin akma süresi ölçülmüştür. Daha sonra PBI ayrı bir kapta H₂SO₄ içerisinde çözülerek seyreltme yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır (1, 0,75, 0,5 ve 0,25 g/dl). Hazırlanan çözeltilerin akma süreleri 30 °C sabit sıcaklıkta ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları viskozite η hesaplamasında kullanılmıştır. Bulunan η değeri Mark Houwink eşitliğinde yerine konularak polimerin ortalama mol kütlesi hesaplanmıştır.

$$\eta_{sp} = (t_c - t_0)/t_0 \quad (3.2)$$

Burada, η_{sp} ; spesifik viskozite, t_c ; ubbelohde viskometrede belli konsantrasyondaki polimer çözeltisinin akma süresi, t_0 ; saf H₂SO₄ çözeltisinin akma süresini belirtmektedir. Viskozite $[\eta]$;

$$\eta = \lim (\eta_{sp}/c) \quad (3.3)$$

olarak elde edilir. Eşitlik 3.3'de $c \rightarrow 0$ 'a giderken;

$$\eta = K(M\eta)^i \quad (3.4)$$

olur. Burada, K ve i ; Polimer, çözücü ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir (Buckley, 1987). Eşitlik 3.4'de, K sabitinin değeri $K = 1,94 \times 10^{-4}$ ve a sabitinin değeri; $i = 0,791$ 'dir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çözelti polimerizasyonu yöntemi seçilmiştir. Bunun yanı sıra polimerizasyonda çözücü olarak polifosforik asit kullanılması sıcaklık kontrolünü kolaylaştırmıştır.

Polimerizasyonda kullanılan kimyasal miktarları sentez boyunca etkili rol oynamıştır. Deney süreci boyunca sınırlayıcı faktör kısıtlı DAB miktarıdır. Kullanılan malzemelerin maliyetlerinin fazla olması nedeniyle sentez sırasında az miktarda DAP ve PPA kullanılmıştır. Ancak sentez sırasında kullanılan az miktardaki DAB ve PPA membran oluşum aşamasında sorunlar yaratmıştır. PBI membran sentez reaksiyonunda kullanılan PPA miktarının PBI molekül miktarına etki ettiği deneysel olarak görülmüştür. PBI sentezi için kullanılan PPA/DAB oranı ağırlıkça 0,038'dir. Bu oran ile sentezlenen PBI lifleri kullanılarak PBI membran çözeltisi elde edilmiştir. Petri kaplarına dökülen PBI membran çözeltisinin kurutma işlemi sonrasında herhangi bir membran oluşumu gözlenmemiştir. Sorunları gidermek için yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde PPA/DAB oranı için optimum değer 10,7 olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1'de PPA/DAB oranları ve PBI liflerinin hazırlanma prosedürü gösterilmiştir.

Kullanılan kimyasalların miktarlarının artması sonucunda ise polimerin DMAc içinde çözünmesinin zorlaştığı, dolayısıyla homojen bir çözelti elde etmek için reaksiyon süresi ve mekanik karışım süresinin uzatılması gerektiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. PBI lif hazırlama prosedürü

	PPA	DAB	İZFA	REAKSIYON KOŞULU	NaHCO ₃	METANOLLE YIKAMA
PBI 1	5.35 g	0.5 g	0.5 g	17 sa 170 °C 200 dev/dk	%5'lik 500 ml	Çözelti yandığı için bu aşamaya gelineemedi
PBI 2	5.35 g	0.5 g	0.5 g	17 sa 180 °C 200 dev/dk	%5'lik 500 ml	×
PBI 3	16.45 g	0.5 g	0.5 g	17 sa 180 °C 200 dev/dk	%5'lik 500 ml	✓
PBI 4	14.40 g	0.5 g	0.5 g	17 sa 170 °C 200 dev/dk	%1'lik 500 ml	✓

PBI 5	30 gr	2.80 g	1.3 g	17 sa 180 °C 200 dev/dk	%5'lik 250 ml	√
--------------	-------	--------	-------	----------------------------	---------------	---

$PPA/DAB = 10,7$ oranının hali hazırda kullanılan PPA/DAB oranından çok daha yüksek olduğu dolayısıyla membran yapısının oluşmamasının nedeninin bu oran olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.2'de membran hazırlama prosedürü gösterilmiştir. Bu oranın azalması durumunda membranda çatlamlar ve petri kabından çıkarılmasında zorluklar yaşanmıştır. Oranın artması durumunda ise molekül ağırlığında düşmeler gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. Membran hazırlama prosedürü

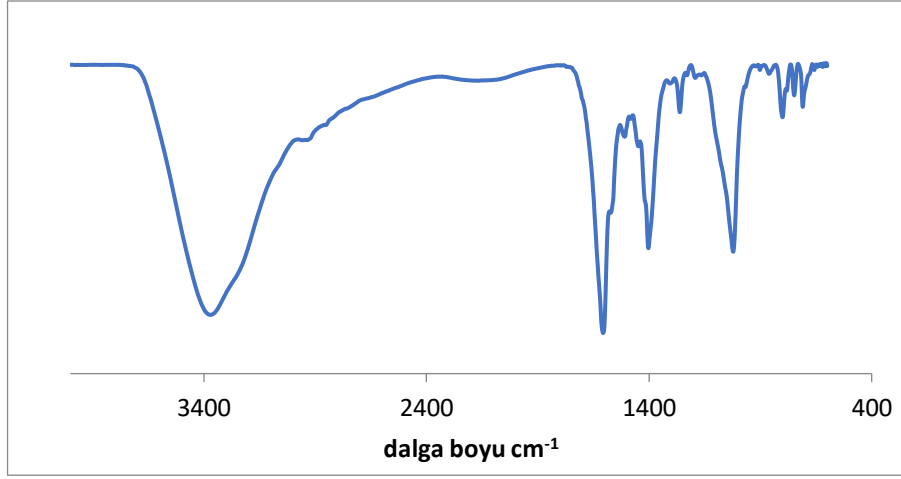
		PBI	LiCl	DMAc	Reax. koşulu	Etüv koşulu
PBI 1		Çözelti yandığı için membran hazırlanamadı				
	MEB2A	0.0080 g	0.0065 g	1 ml	70 °C 200 dev/dk 1.5 saat karıştırma	70 °C 10 sa kurudu (parçalandı)
PBI 2	MEB2B	0.015 g	0.013 g	1.5 ml	70 °C 200 dev/dk 2 saat karıştırma	100 °C 10 sa kurudu (membran çatladı)
	MEB2C	0.0174 g	0.0151 g	2 ml	80 °C 200 dev/dk 1.5 saat karıştırma	80 °C 5 sa kurudu
PBI 3	MEB 3	%5'lik NaHCO₃'ün içerisinde lifler parçalanması nedeniyle membran yapılamadı				
PBI 4	MEB 4	0.25 g	0.2 g	1 ml	70 °C 200 dev/dk 3 saat karıştırma	3 farklı koşul
PBI 5	MEB 5	1 g	0.15 g	37.42 ml	70 °C 200 dev/dk 2.5 saat karıştırma	80 °C 12 sa kurudu

Molekül ağırlığı ölçümlerinde Mark Houwink eşitliği kullanılarak polimerin ortalama mol kütleleri hesaplanmıştır. Mol kütleleri PBI 4 için 0,10 g/ml de 1,55 dk akış süresinde $1,37 \times 10^4$ g/mol, PBI 5 için 0,25 g/ml de 3,04 dk akış süresinde $4,72 \times 10^4$ g/mol ve PBI 5'in ikinci numunesi için 0,15 g/mol de 3,25 dk akış süresinde 1×10^4 g/mol olarak bulunmuştur.

MEB2B

FT-IR analizi; 180 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 200 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün FT-IR spektrumu Şekil 4.1’de verilmiştir.

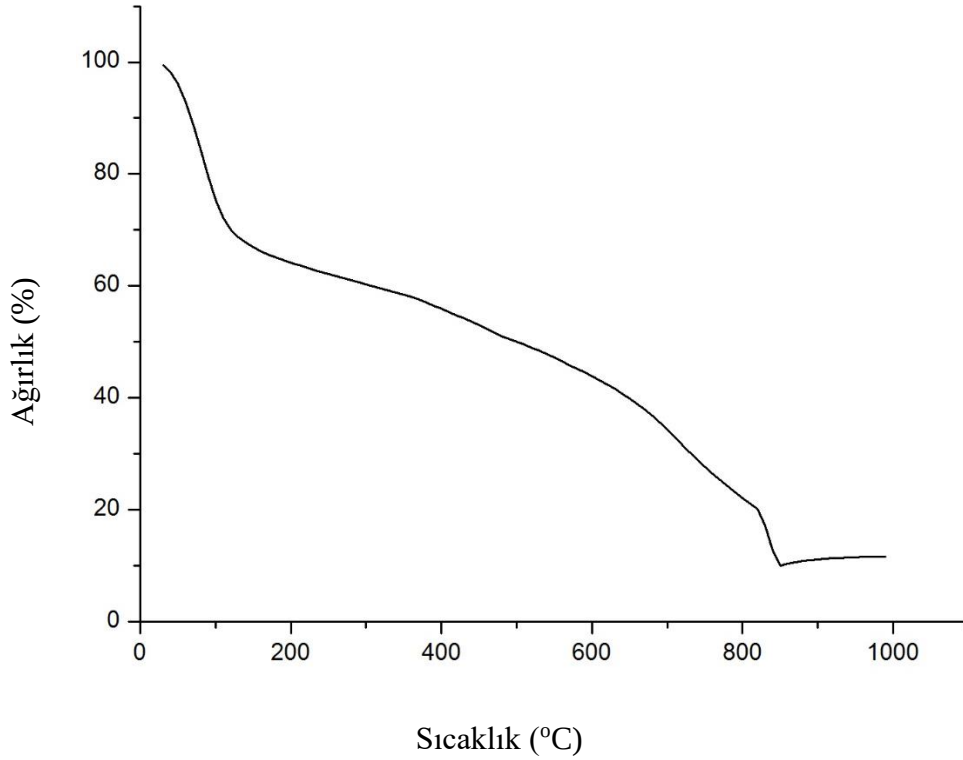




Şekil 4.1. PBI membranının F-TIR görüntüsü

Şekil 4.1 incelendiğinde 3400 cm^{-1} gözlenen pik N-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir. $1400\text{-}1673\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler C=N, C=C ve C=O gerilim titreşim bantlarını (imidazol karakteristik bandı) göstermektedirler. 684 cm^{-1} ve 794 cm^{-1} de bulunan pikler meta sübstie benzen halkalarının varlığını göstermektedir.

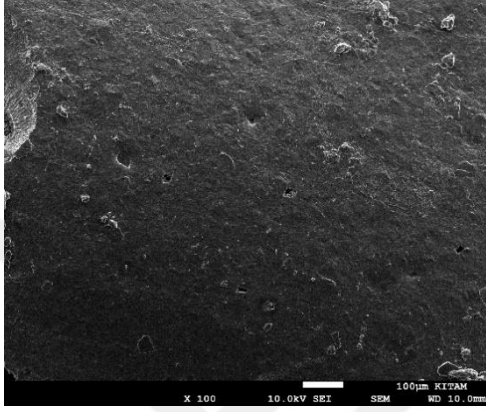
TGA analizi; $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 200 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün TGA sonucu Şekil 4.2 de verilmiştir.



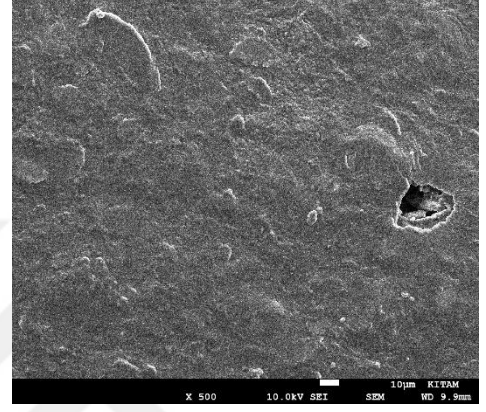
Şekil 4.2. PBI polimeri TGA grafiği

PBI'nın termogravimetrik analizi incelendiğinde, yaklaşık 50-150 °C'deki kütle kaybı numunenin analiz öncesi bekleme sürecince absorbladığı suyun kaybını, 800 °C civarındaki ani kütle kaybı ise polimerin bu sıcaklıkta bozunduğunu göstermektedir. Termogravimetrik analiz sonucunda elde edilen veriler literatür ile uyumludur.

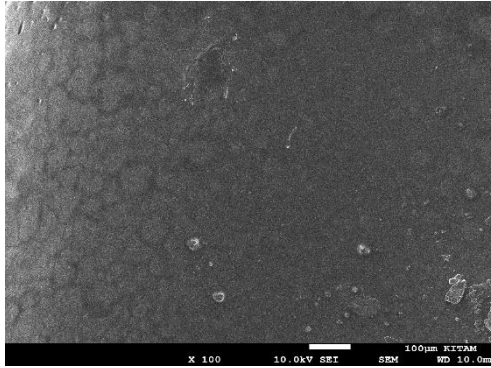
SEM (arka ve ön yüzey) görüntüsü:



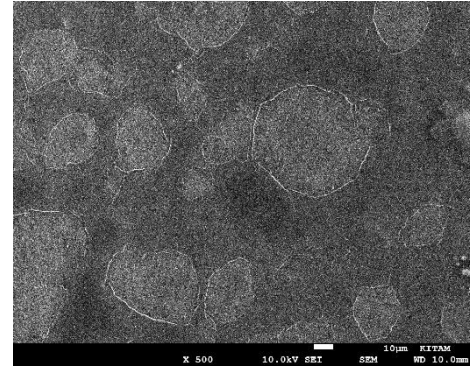
a) Arka Yüzey 1



b) Arka Yüzey 2



c) Ön Yüzey 1



d) Ön Yüzey 2

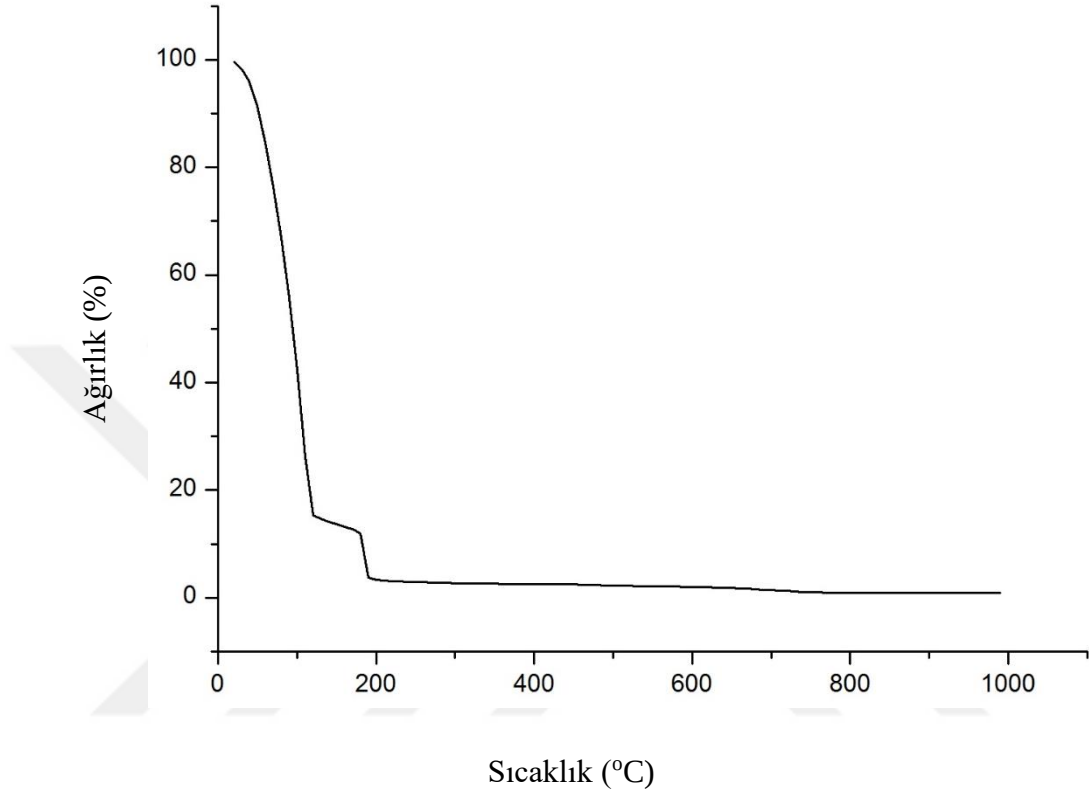
Şekil 4.3. PBI MEB2B SEM görüntüsü

Sentezlenen PBI membranının yüzey morfolojisi Şekil 4.3'de verilmiştir. Sentezlenen PBI membranının SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey yoğun olmasına rağmen yapının kusurlu ve gözenekli olduğu gözlemlenmiştir. Gözenek boyutu 10 ile 30 µm arasında değişen düzensiz ve birbirinden bağımsız gözenekler tespit edilmiştir. PBI liflerinin membran oluşturma sürecinde tam olarak çözünmediği membran polimerizasyonunun tam olarak gerçekleşmediği SEM ile doğrulanmıştır. Gözlemlenen heterojen yoğunluklar PBI liflerine atfedilmiştir.



MEB4B

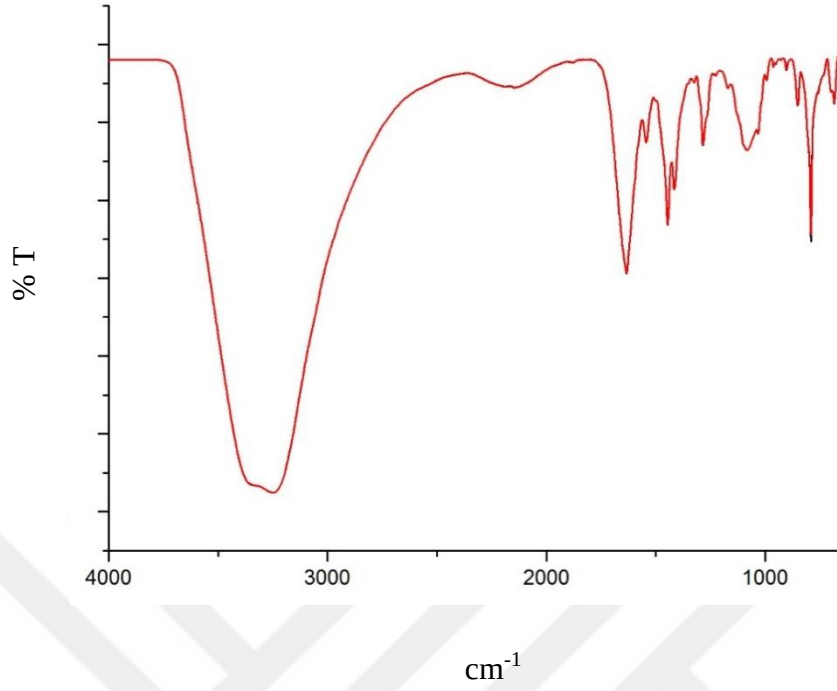
TGA analizi; 170 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 200 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün TGA sonucu aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.4. MEB4B PBI polimeri TGA grafiği

PBI'nın termogravimetrik analizi incelendiğinde, %83'lük en belirgin kütle kaybı yaklaşık 50-110 °C de meydana gelmiştir. Bu hızlı kütle kaybı numunenin tam olarak membran yapısında olmadığından, jelimsi bir kıvamda olduğu ve bünyesinde sahip olduğu yüksek miktardaki suya atfedilmiştir. 200 °C civarındaki %10'luk ani kütle kaybı ise polimerin molekül ağırlığının az olmasından dolayı bu sıcaklıkta bozunduğunu göstermektedir. Yaklaşık 750 °C de polimerin tamamen bozunmaya başladığını ve kütle kaybının %100'e yaklaştığı gözlemlenmiştir.

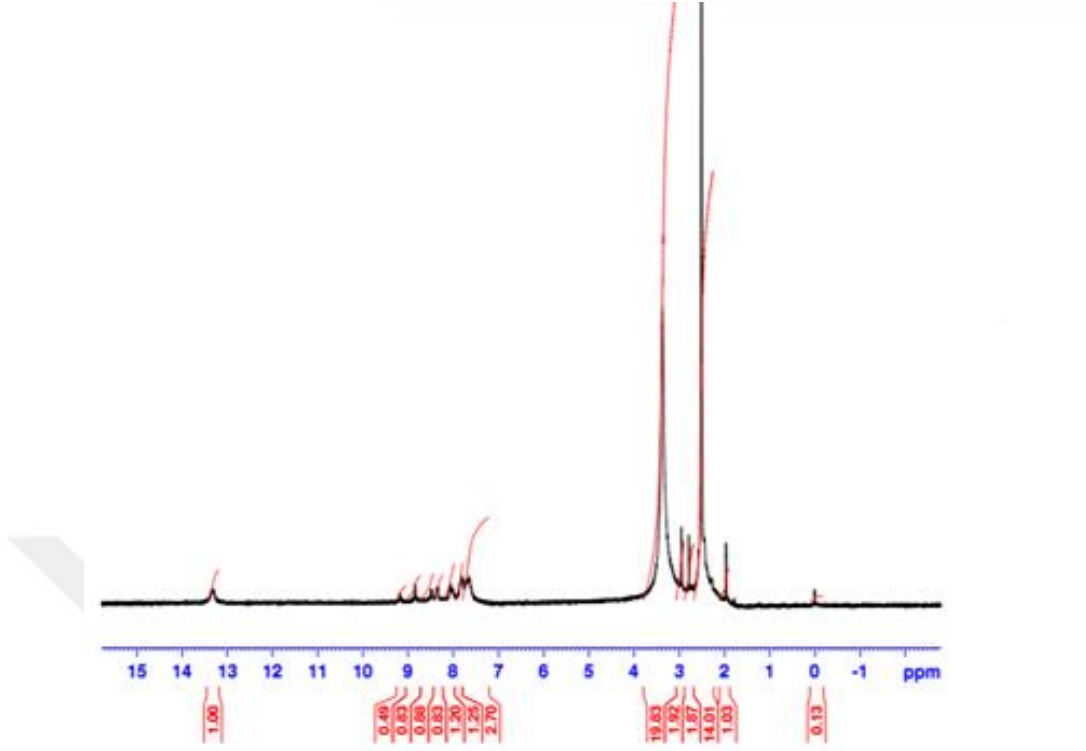
FT-IR analizi;



Şekil 4.5. MEB4B F-TIR grafiği

Şekil 4.4 incelendiğinde, 1673 cm^{-1} civarında gözlenen pikler C=N, C=C ve C=O gerilim titreşim bantlarını (imidazol karakteristik bandı) göstermektedirler. 684 cm^{-1} de bulunan pikler meta sübstie benzen halkalarının varlığını göstermektedir.

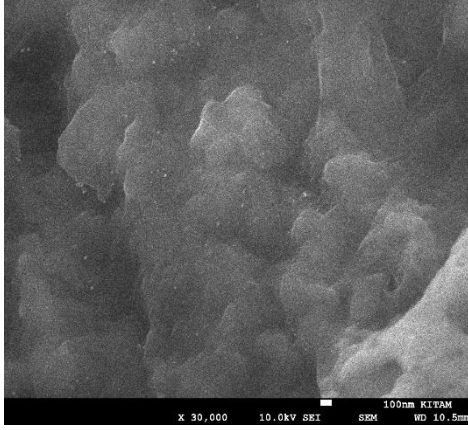
H-NMR analizi;



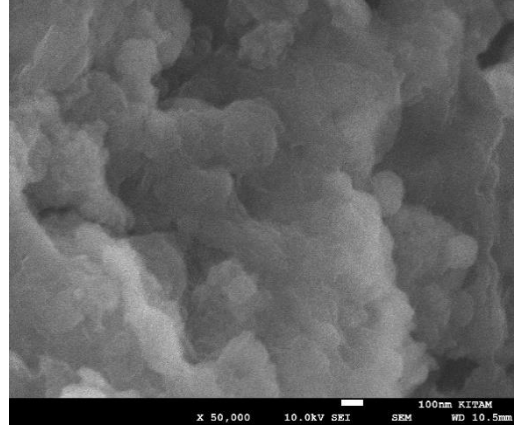
Şekil 4.6. MEB4B H-NMR grafiği

PBI'nın proton kimyasal kaymaları H-NMR ile belirlenmiştir. NMR spektrumları Şekil 4.6'da verilmektedir. 13,3 ppm'deki zirve, imidazol halkasının protonunu gösterir ve 7,65 ve 9,15 ppm arasındaki zirveler, fenil gruplarının proton sinyaline bağlıdır (Chuang ve Hsu, 2006). NMR pikleri 13,28, 9,16, 8,34, 7,84, 7,80, 7,69 ve 7,63 ppm'de elde edildi, bu çalışmada elde edilenler literatürle uyumludur.

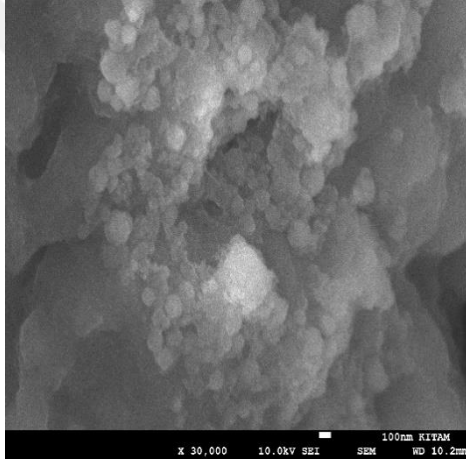
SEM (arka ve ön yüzey) görüntüsü;



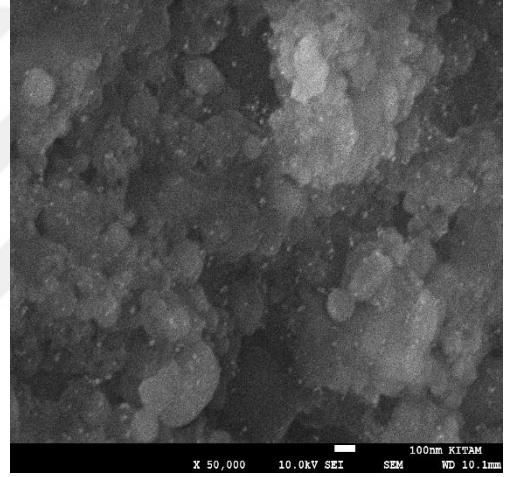
Arka Yüzey 3



Arka Yüzey 4



Ön Yüzey 3



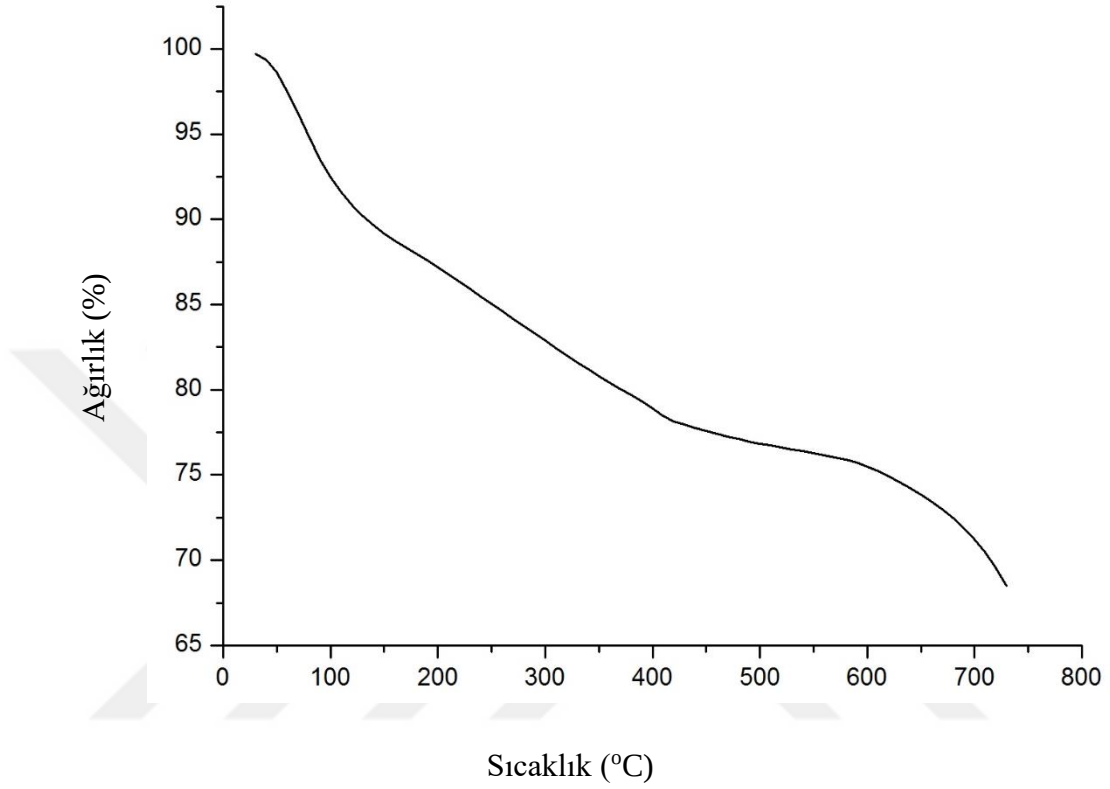
Ön Yüzey 4

Şekil 4.7. MEB4B SEM görüntüleri

Sentezlenen PBI membran MEB4B'nin SEM görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. MEB4B'nin SEM görüntüleri incelendiğinde PBI liflerinin yoğun olmasına rağmen homojen bir dağılım gözlemlenmemiştir.

MEB5

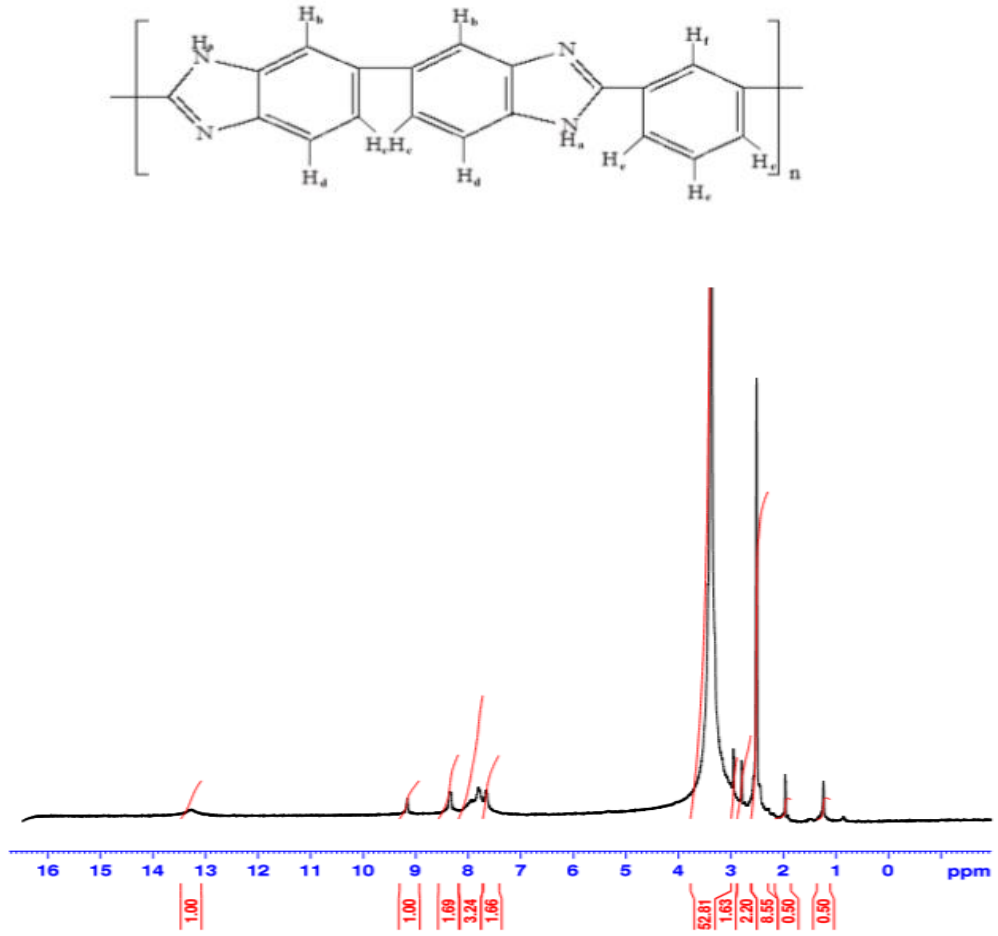
TGA analizi; 180 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 200 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün TGA sonucu Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. MEB5’in TGA grafiği

PBI’nın termogravimetrik analizi incelendiğinde, %7’lik bir kütle kaybı yaklaşık 50-100 °C de meydana gelmiştir. Buradaki kütle kaybı bünyesindeki suya atfedilmiştir. MEB4B senteziyle karşılaştırıldığında ani kütle kayıplarının gözlemlenmediği 100-725 °C arasında %24’lük bir kütle kaybı polimer yapının termal olarak daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

H-NMR grafiği;



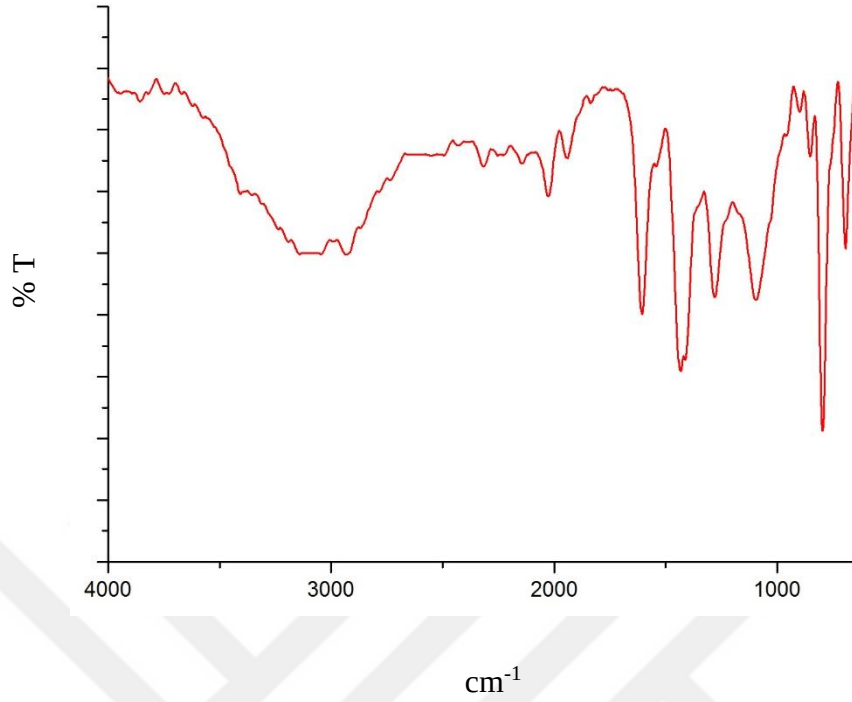
Şekil 4.9. MEB5 H-NMR grafiği

PBI'nın proton kimyasal kaymaları H-NMR ile belirlenmiştir.

- 13,4 ppm'de imidazol protonunun (H_a) karakteristik piki görölmektedir.
- 7,6 ppm'de görölen pikin H_c protonuna, 7,8 ppm'de görölen pikin H_d protonuna, 7,9 ppm'de görölen pikin H_b protonuna, 8,4 ppm'de görölen pikin H_e protonuna ve 9,2 ppm'de görölen pikin H_f protonuna ait olduğu düşünölmektedir.

MEB4B ve MEB5 karşılaştırıldığında PBI'a ait olan pikler ortak gelmesine rağmen, MEB4B'de fazladan yarılımlar olduğu gözlemlenmektedir. Polimerleşmenin gerçekleştiği ancak polimerin içinde reaksiyona girmeyen monomer kalıntılarının da bulunduğu düşünölmektedir.

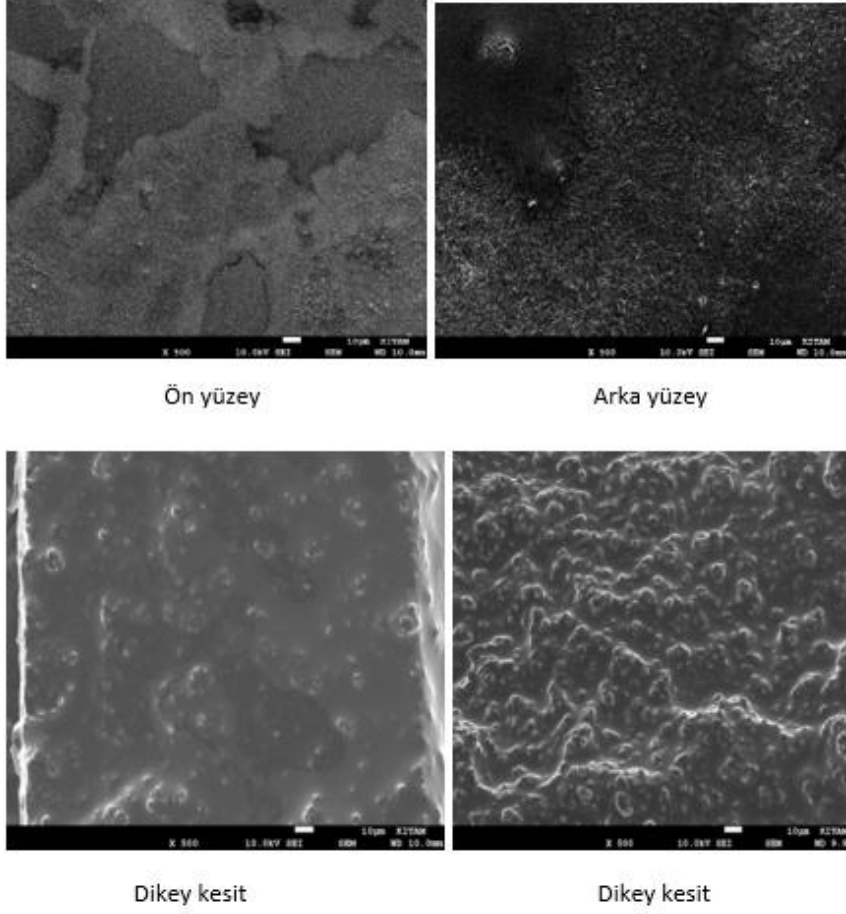
FT-IR grafiği;



Şekil 4.10. MEB5 FT-IR grafiği

Şekil 4.10 incelendiğinde $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ gözlenen pik N-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir. 3050 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler aromatik C-H titreşim bantlarını ve 1563 cm^{-1} civarında gözlenen pikler C=N ve C=C gerilim titreşim bantlarını (imidazol karakteristik bandı) göstermektedirler (Jang ve Yamazaki, 2004; Xu vd, 2014). 681 cm^{-1} ve 796 cm^{-1} 'de bulunan pikler meta sübstie benzen halkalarının varlığını göstermektedir.

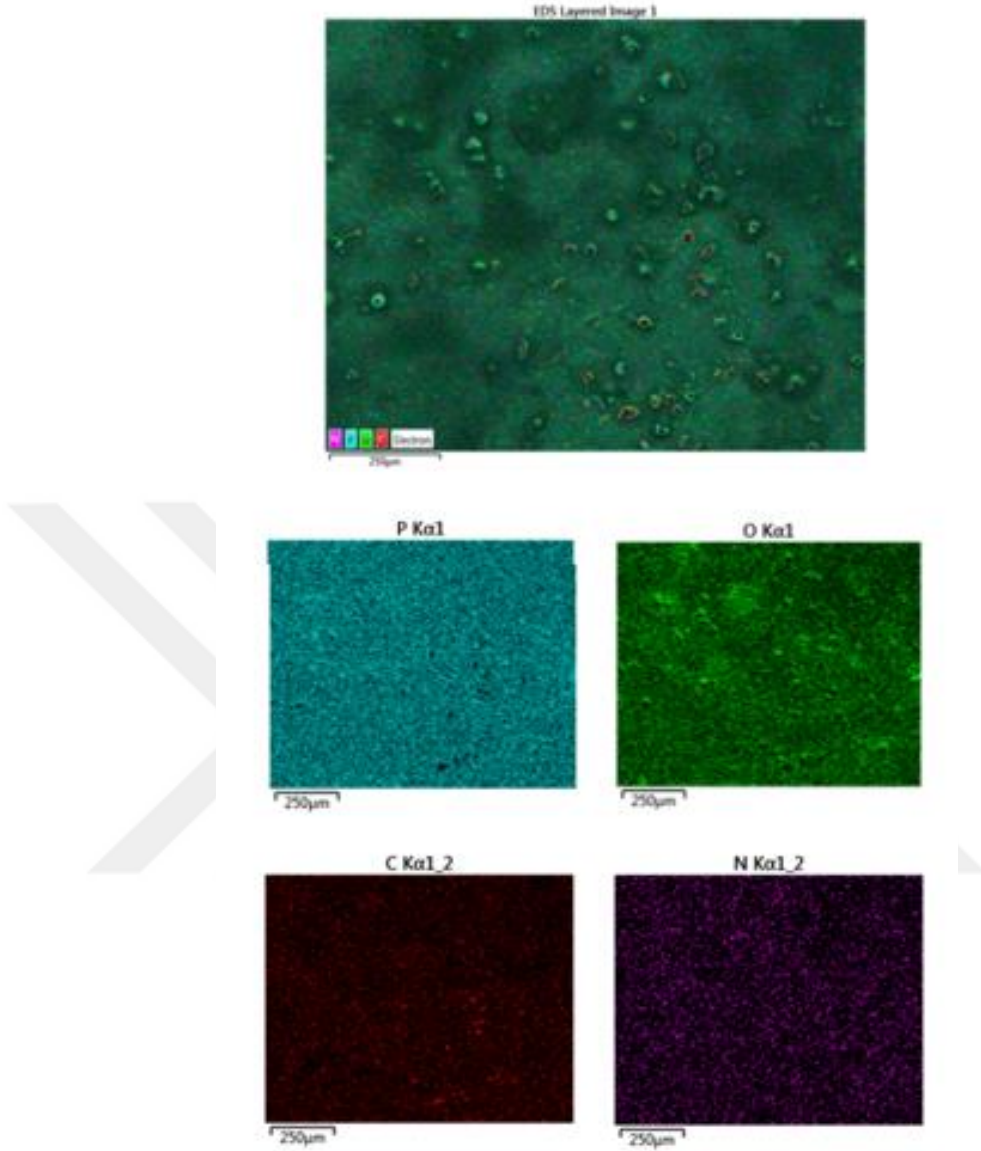
SEM (arka ve ön yüzey) görüntüsü;



Şekil 4.11. MEB5 SEM görüntüsü

- Kompozit membranların SEM analizi ile yüzey morfolojileri incelenmiştir
- Kullanılan membranların homojen olması istenen bir durumdur. Membranları sentezlerken homojen dağılımın sağlanması için karıştırma işlemi önemli bir faktördür.
- Sem görüntüleri incelendiğinde MEB5 membranı için daha homojen bir dağılım olduğu gözlenmiştir.
- MEB 5 membranının homojenliğinin olması proton iletkenliğini arttırmıştır.

EDS karakterizasyonu; EDS ile yüzey karakterizasyonu ile tamamlanmıştır.



Şekil 4.12. Fosforik asit yüklemesi yapılan PBI5'in EDS haritası

Fosforik asit yüklemesi yapılan MEB5'in EDS haritası incelendiğinde yüzeyde fosfor elementinin varlığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.3. EDS karakterizasyon verileri

Element	Line type	Apparent concentration	k ratio	Wt%	Wt% sigma	Standard Label	Factory Standard
C	K series	1.21	0.01210	28.73	0.40	C vit	Yes
N	K serişe	1.47	0.00262	7.05	0.42	BN	Yes

O	K serişe	8.06	0.02712	41.61	0.34	SiO ₂	Yes
P	K serişe	10.83	0.06056	22.60	0.19	GaP	Yes
Total				100.00			

EDS ile analiz edilen bölgenin %22,6'sının fosfor olduğu belirlenmiştir. MEB5'in fosforik asit yüklenmesi doğrulanmıştır.

PBI membranlarına fosforik asit katkısı

Örnek asit katkısı seviyesinin hesaplanması:

$$Asit\ doping = (0,0203/0,0123) \times \left(\frac{308\ gPBI/RU\ of\ PBI}{98\ g\ H_3PO_4/mol\ H_3PO_4} \right) \quad (4.1)$$

$$= 5.187\ mol\ H_3PO_4 / Repeating\ unit\ of\ PBI$$

şeklindedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, PEM elektrolizörlerin yüksek sıcaklıkta çalışması için sıklıkla kullanılan Nafion membranlara alternatif olarak PBI membran geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda PBI membranın Nafion membrandan daha yüksek proton iletkenliğe sahip olması için PBI membranlara fosforik asit katkılanmıştır. Mevcut çalışmada farklı molekül ağırlığına sahip PBI polimerleri sentezlenmiştir. Sentez koşulları, farklı molekül ağırlığına sahip polimer elde etmek için değiştirilmiştir. Sentez parametreleri olarak farklı polimerizasyon süreleri ve farklı sıcaklıklar baz alınmıştır. Elde edilen membranların yapısal özellikleri incelenmiş ve aşağıda özetlenmiştir.

- Polimer, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Proton-Nükleer Manyetik Rezonans (H-NMR) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.
- FT-IR analizleri incelendiğinde 3400 cm^{-1} gözlenen pik N-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir. $1400\text{-}1673\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler C=N, C=C ve C=O imidazol karakteristik bandını göstermektedir.
- H-NMR grafiğinde 13,3 ppm'deki zirve, imidazol halkasının protonunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar PBI sentezinin başarıyla sonuçlandığını göstermektedir.
- PBI'nın termogravimetrik analizleri incelendiğinde, yaklaşık $50\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki kütle kaybı numunenin analiz öncesi bekleme sürecince absorbladığı suyun kaybını, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarındaki ani kütle kaybı ise polimerin bu sıcaklıkta bozunduğunu göstermektedir. Polimerin ısı geçmişi TGA ile yorumlanmıştır.
- Molekül ağırlığı ölçümlerinde Mark Houwink eşitliği kullanılarak polimerin ortalama mol kütleleri hesaplanmıştır. Mol kütleleri PBI 4 için $0,10\text{ g/ml}$ de $1,55\text{ dk}$ akış süresinde $1,37 \times 10^4\text{ g/mol}$, PBI5 için $0,25\text{ g/ml}$ de $3,04\text{ dk}$ akış süresinde $4,72 \times 10^4\text{ g/mol}$ ve PBI5'in ikinci numunesi için $0,15\text{ g/mol}$ de $3,25\text{ dk}$ akış süresinde $1 \times 10^4\text{ g/mol}$ olarak bulunmuştur.
- Membranın ortalama kalınlıkları mikrometre ile ölçülmüştür. Ölçüm sonucunda PBI4B için $220\text{ }\mu\text{m}$, PBI5 için $220\text{ }\mu\text{m}$, PBI5'in ikinci numunesi için $190\text{ }\mu\text{m}$ olarak bulunmuştur.
- Kompozit membranların SEM analizi ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. Kullanılan membranların yüzey morfolojisi incelendiğinde homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Membranları sentezlerken

homojen dağılımın sağlanması için karıştırma işlemi önemli bir faktördür. Karıştırma süresi ve sıcaklığı arttıkça yüzey morfolojisinin daha homojen bir dağılıma sahip olduğu SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır.

- SEM görüntüleri incelendiğinde MEB5 membranı için daha homojen bir dağılım olduğu gözlenmiştir. MEB5 membranının homojen yapısı proton iletkenliğini arttırmıştır.
- MEB2B’de sentezlenen PBI membranının SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey yoğun olmasına rağmen yapının kusurlu ve gözenekli olduğu gözlemlenmiştir. Gözenek boyutu 10 ile 30 μm arasında değişen düzensiz ve birbirinden bağımsız gözenekler tespit edilmiştir. Gözenekler membranın petri kabından çıkarılmasında membranın deforme olmasından kaynaklandığı yüzey morfolojisi ile desteklenmiştir.
- MEB2B’nin yüzey morfolojisi incelendiğinde karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi açıkça görülmüştür. PBI liflerinin membran oluşturma sürecinde tam olarak çözünmediği membran polimerizasyonunun tam olarak gerçekleşmediği MEB2B’in SEM görüntüsü ile doğrulanmıştır.
- SEM görüntülerinde gözlemlenen heterojen yoğunluklar PBI liflerine atfedilmiştir.
- MEB5’in EDS analizi incelendiğinde yüzeyde fosfor görünmüştür.
- Eşitlik 4.1’de yapılan hesaplamalar sonucunda 1 birim PBI membrana 5.187 mol fosforik asit yüklendiği belirlenmiştir.
- Uygun boyutlarda sentezlenen membranların mukavemet ölçümü için basma-germe testi yapılabilir.
- Farklı kalınlıklarda üretilen membranların proton geçirgenlik testleri yapılarak devam edilebilir.

KAYNAKLAR

- Akay, G. R. (2008). Development and characterization of composite proton exchange membranes for fuel cell applications. *Middle East Technical University, Tesis*.
- Akita, H., Ichikawa, M., Nosaki, K., Oyanagi, H. and Iguchi, M. 2000. Solid polymer electrolytes. *U.S. Patent No. 6,124,060*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Asensio, J. A., Borrós, S. and Gómez-Romero, P. 2002. Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40:21, 3703-3710.
- Becerikli, F. 2011. Yüksek Basıncılı PEM (Proton Geçirgen Membran) Elektrolizör Geliştirilmesi ve Çalışma Parametrelerinin Performansa Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 75, Niğde.
- Cheddie, D. F. and Munroe, N. D. 2006. Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160:1, 215-223.
- Choe, E. W. 1982. Single-stage melt polymerization process for the production of high molecular weight polybenzimidazole. *U.S. Patent No. 4,312,976*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Choe, E. W. and Conciatori, A. B. 1985. Synthesis of high molecular weight polybenzimidazole with arylhalo phosphorus compound catalyst. *U.S. Patent No. 4,535,144*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Chuang, S. W. and Hsu, S. L. C. 2006. Synthesis and properties of a new fluorine-containing polybenzimidazole for high-temperature fuel-cell applications. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44:15, 4508-4513.
- Devrim, Y. 2006. Alternatif Yöntemler Kullanılarak Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri için Yeni Membranların Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 171, Ankara.
- Düzgören, D. 2013. Determination of preparation conditions for membrane electrode assembly of pem electrolyzer. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, 67, İzmir.
- Ergün, D. 2009. Yüksek sıcaklıkta çalışabilen proton değişim zarlı yakıt hücreleri. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 116, Ankara.
- Gallucci, F., Basile, A. and Hai, F. I. 2011. Introduction-A review of membrane reactors.
- Genç, Ö. 2013. PEM Elektrolizörlerin Performansına Etki Eden Parametrelerin Sayısal İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 47, Niğde.

- Genç, Ö, ve Kallioğlu, M. A. 2018. Proton Elektrolit Membranlı (PEM) Elektrolizörün Sayısal İncelenmesi ve Deneysel Doğrulanması. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7:1, 370-380.
- Görgün, H. 2006. Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer. *International journal of hydrogen energy*, 31:1, 29-38.
- He, R., Li, Q., Xiao, G. and Bjerrum, N. J. 2003. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. *Journal of Membrane Science*, 226:1-2, 169-184.
- Higashihara, T., Matsumoto, K. and Ueda, M. J. P. 2009. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells. 50:23, 5341-5357.
- Itoh, T., Hamaguchi, Y., Uno, T., Kubo, M., Aihara, Y. and Sonai, A. 2006. Synthesis, ionic conductivity, and thermal properties of proton conducting polymer electrolyte for high temperature fuel cell. *Solid State Ionics*, 177:1-2, 185-189.
- Iwakura, Y., Uno, K. and Imai, Y. 1964. Polyphenylenebenzimidazoles. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 2:6, 2605-2615.
- Jang, M. Y. and Yamazaki, Y. 2004. Preparation, characterization and proton conductivity of membrane based on zirconium tricarboxybutylphosphonate and polybenzimidazole for fuel cells. *Solid State Ionics*, 167:1-2, 107-112.
- Jones, D. J. and Rozière, J. 2001. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 185:1, 41-58.
- Kerres, J. A. 2001. Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185:1, 3-27.
- Kerres, J. A., Xing, D. and Schönberger, F. 2006. Comparative investigation of novel PBI blend ionomer membranes from nonfluorinated and partially fluorinated poly arylene ethers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44:16, 2311-2326.
- Kim, H. J., An, S. J., Kim, J. Y., Moon, J. K., Cho, S. Y., Eun, Y. C., Yoon, H. K., Park, Y., Kweon, H. J. and Shin, E. M. 2004. Polybenzimidazoles for high temperature fuel cell applications. *Macromolecular rapid communications*, 25:15, 1410-1413.
- Koyuncu, İ. 2018. Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Membran Teknolojileri ve Su Arıtma, Cilt 1, Yıldızlar yayıncılık, Ankara.
- Li, Q., He, R., Gao, J. A., Jensen, J. O. and Bjerrum, N. J. 2003. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 C. *Journal of the Electrochemical Society*, 150:12, A1599-A1605.
- Li, Q., He, R., Jensen, J. O. and Bjerrum, N. J. 2004. PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells—preparation, characterization and fuel cell demonstration. *Fuel cells*, 4:3, 147-159.

- Li, Q., Jensen, J. O., Savinell, R. F. and Bjerrum, N. J. 2009. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in polymer science*, 34:5, 449-477.
- Lobato, J., Canizares, P., Rodrigo, M. A., Linares, J. J. and Manjavacas, G. 2006. Synthesis and characterisation of poly [2, 2-(m-phenylene)-5, 5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs. *Journal of Membrane Science*, 280:1-2, 351-362.
- Lobato, J., Canizares, P., Rodrigo, M. A., Linares, J. J. and Aguilar, J. A. 2007. Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄-doped PBI-based high temperature PEMFC. *Journal of Membrane Science*, 306:1-2, 47-55.
- Malinowski, M., Iwan, A., Paściak, G., Parafiniuk, K. and Gorecki, L. 2014. Synthesis and characterization of para-and meta-polybenzimidazoles for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *High Performance Polymers*, 26:4, 436-444.
- Millet, P., Pineri, M. and Durand, R. 1989. New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 19:2, 162-166.
- Nishimura, Y., Yasuda, K., Siroma, Z. and Asaka, K. 1997. High current density solid polymer electrolyte water electrolysis. *Denki Kagaku oyobi kogyo butsuri kagaku*, 65:12, 1122-1123.
- Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S. and Amjadi, M. 2010. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International journal of hydrogen energy*, 35:17, 9349-9384.
- Sannigrahi, A., Arunbabu, D., Sankar, R. M. and Jana, T. 2007. Aggregation behavior of polybenzimidazole in aprotic polar solvent. *Macromolecules*, 40:8, 2844-2851.
- Savinell, R., Yeager, E., Tryk, D., Landau, U., Wainright, J., Weng, D., Lux, K., Litt, M. and Rogers, C. 1994. A polymer electrolyte for operation at temperatures up to 200 C. *Journal of the Electrochemical Society*, 141:4, L46.
- Şahin, A. 2013. Yakıt Hücrelerinde Kullanmak Üzere Nanokompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 264, Ankara.
- Tang, H., Peikang, S., Wang, F. and Pan, M. 2007. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170:1, 85-92.
- Tosun, Ç. G. 2015. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri için Polibenzimidazol (PBI) Membran Üretimi ve Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 52, Eskişehir.
- Turner, J. A. 1999. A realizable renewable energy future. *Science*, 285:5428, 687-689.
- Veziroglu, T. N. and Barbir, F. 1998. Hydrogen Energy Technologies, UNIDO, A1400. Vienna, Austria.

- Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H. A. 2003. *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*. Wiley New York,
- Vogel, H. and Marvel, C. S. 1961. Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers. *Journal of Polymer Science*, 50:154, 511-539.
- Wainright, J. S., Wang, J. T., Weng, D., Savinell, R. F. and Litt, M. 1995. Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 142:7, L121.
- Wenten, I. G., Khoiruddin, K., Aryanti, P. T. P. and Hakim, A. N. 2010. Pengantar Teknologi Membran. *Teknik Kimia Institut Teknologi Bandung*.
- Xiao, L., Zhang, H., Jana, T., Scanlon, E., Chen, R., Choe, E. W., Ramanathan, L., Yu, S. and Benicewicz, B. J. 2005a. Synthesis and characterization of pyridine-based polybenzimidazoles for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell applications. *Fuel Cells*, 5:2, 287-295.
- Xiao, L., Zhang, H., Scanlon, E., Ramanathan, L., Choe, E.-W., Rogers, D., Apple, T. and Benicewicz, B. C. 2005b. High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol- gel process. *Chemistry of Materials*, 17:21, 5328-5333.
- Xu, Y., Cui, X., Zhu, F., Luo, X., Yin, Q. and Zhang, L. 2014. Synthesis of soluble and thermally stable poly (N-arylenebenzimidazole) s. *Polymer international*, 63:3, 537-545.
- Yılmazoğlu, M. 2010. Yüksek Sıcaklık Yakıt Hücreleri için Polimer Elektrolit Kompozit Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 127, İstanbul.
- Yurdakul, A. Ö. 2007. Acid doped polybenzimidazole membranes for high temoerature proton Exchange membrane fuel cells. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müdendisliği Bölümü, 91, Ankara.
- Yoshio, I., Keikichi, U. and Yoshio, I. 1967. Process for preparation of polybenzimidazoles. *U.S. Patent No. 3,313,783*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Zhang, J., Tang, Y., Song, C. and Zhang, J. 2007. Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 C. *Journal of Power Sources*, 172:1, 163-171.

ÖZ GEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Nadile Ecem KAPUSUZ
Doğum Yeri : Samsun
Doğum Tarihi : 01.01.1992
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Recep Tanrıverdi Lisesi (2009)

Lisans : Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
(2014)

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Mühendisliği Anabilim Dalı (2016-...)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Çözüm Muhasebe (2015-...)