

**PROTONİK İLETKENLİĞİ YÜKSEK
YENİ BİR POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANIN
GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMASI**

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF
A NEW POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE
WITH HIGH PROTONIC CONDUCTIVITY**

ELİF ERDAL ÜNVEREN

Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2008

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr.

Üye :.....
Prof. Dr. Serdar S. Çelebi

Üye :.....
Prof. Dr. Erhan Pişkin

Üye :.....
Prof. Dr. Süleyman Ali Tuncel

Üye :.....

ONAY

Bu tez/...../2008 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından tarihinde kabul edilmiştir.

...../...../2008

Prof. Dr.

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

PROTON İLETKENLİĞİ YÜKSEK YENİ BİR POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANIN GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMASI

Elif Ünveren

ÖZ

Bu çalışmada, metanolle çalışan yakıt pili için proton iletkenliği ve kimyasal kararlılığı yüksek, metanol geçirgenliği düşük yeni bir polimerik membran geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, öncelikle, literatürde ilk defa ticari polieter eter sülfonun kontrollü sülfonasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullarda gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonu sonunda elde edilen sülfonlu polimerlerin (SPEES) ısı özelliklerine, viskozitesine ve sülfonasyon derecesine göre optimum sülfonasyon koşulları belirlenmiştir. Bu koşullarda üretilen SPEES polimerinden çözücülü dökme yöntemi ile proton iletken membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Farklı sülfonasyon derecelerine sahip membranlar proton iletkenlikleri ve kimyasal kararlılıkları başta olmak üzere yakıt pili için önem taşıyan özelliklerine göre karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın sonraki aşamasında, proton iletkenliği yüksek olan SPEES membranlarının kimyasal kararlılıklarını arttırmak için kimyasal dayanımı yüksek polimerlerle karışım (blend) membranlar hazırlanmıştır. Farklı ağırlıkça ortalama molekül ağırlığına sahip poliviniliden florür (PVDF) polimerleri ve poliviniliden florür-hekza floropropilen kopolimeri (PVDF-HFP) ile farklı oranlarda hazırlanan karışım membranlar karakterize edilmiş ve optimum PVDF molekül ağırlığı ve SPEES/PVDF oranı belirlenmiştir.

Membranların kimyasal kararlılıklarını arttırmak için başvurulan diğer bir yöntem de asidik sülfonlu polimer (SPEES) ile bazik bir polimeri (polianilin ve polipirol) iyonik olarak çapraz bağlamaktır. Bu yöntemle elde edilen membranlarda her ne kadar istenildiği gibi düşük metanol geçirgenlikleri elde edilse de proton iletkenliklerinde ve kimyasal kararlılıklarında önemli oranda azalmalar gözlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada hazırlanan optimum özelliklere sahip SPEES/PVDF karışım tipi polimer elektrolit membran ile doğrudan metanollü yakıt pillerinde (DMYP) ticari olarak kullanılan Nafion 117'den daha yüksek proton iletkenliği ve daha

düşük metanol geçirgenliği elde edilmiştir. DMYP performansı ise Nafion 117'ye yakındır ancak Fenton testi ile tayin edilen kimyasal kararlılığı düşüktür.

Anahtar Kelimeler: Polieter eter sülfon, poliviniliden florid, proton iletken membran, sülfonasyon, yakıt pili

Danışman: Prof. Dr. Serdar S. Çelebi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı - Emekli Öğretim Üyesi

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF A NEW POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE WITH HIGH PROTON CONDUCTIVITY

Elif Ünveren

ABSTRACT

The purpose of this research is the development of new polymer electrolyte membrane (PEM) having high proton conductivity and chemical stability but low methanol permeability for direct methanol PEM fuel cells.

Firstly, commercially available polyether ether sulfone was sulfonated at controlled conditions for the first time in literature. Optimum sulfonation conditions were determined by comparing thermal properties, intrinsic viscosities and degree of sulfonation (DS) of sulfonated polymers (SPEES) obtained by sulfonation at various experimental conditions. Proton exchange membranes from SPEES polymer sulfonated in optimum conditions were prepared by solvent-casting method and characterized. Membranes having different DS values were compared to each other in the aspect of their important properties in fuel cells such as proton conductivity and chemical stability.

In first step, blend membranes were prepared by using various polymers with high self chemical stability in order to increase the chemical stabilities of SPEES membranes having high proton conductivity. Blend membranes based on SPEES with polyvinylidene fluoride (PVDF) at different molecular weights and its copolymer with hexa fluoropropylene (PVDF-co-HFP) were prepared and characterized. Thus, the optimum molecular weight of PVDF and its optimum mass ratio in blend membrane were determined.

The other way for increasing chemical stability of proton exchange membrane is the ionic-crosslinkage of acidic sulfonated polymer (SPEES) with a basic polymer such as polyaniline and polypyrrole. In the membranes prepared by this method, low methanol permeability at desired level was obtained but it was observed significantly decreases in proton conductivity and also in chemical stability.

As the result of this study, polymer electrolyte membrane with blend type of SPEES/PVDF prepared in optimum conditions has higher proton conductivity than Nafion 117 which is commercially used in direct methanol fuel cell (DMFC) and also

methanol permeability is considerably lower than that of Nafion 117. The performance of developed membrane in DMFC is also as well as that of Nafion but its chemical stability determined by Fenton test is low.

Keywords: Fuel cell, polyether ether sulfone, polyvinylidene florid, proton exchange membrane, sulfonation.

Advisor: Prof. Dr. Serdar S. Çelebi, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Process and Reactor Design Division – Emeritus

TEŞEKKÜR

Yüksek öğrenim hayatım boyunca bir hocam olarak, yüksek lisans ve doktora tez çalışmalarım süresince de danışmanım olarak bana hep ışık tutan; araştırma konusunun seçiminde, çalışmanın yönlendirilmesinde / tartışılmasında ve yazılmasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Serdar S. Çelebi'ye katkılarından dolayı içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya ve Çevre Enstitüsü Polimer Teknolojileri laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan membranların yakıt pili uygulaması ise Enerji Enstitüsü'nde yapılmıştır. Enstitülerin olanaklarını kullanmama izin vererek tez çalışması için gerekli ortamı sağlayan Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü Müdürü ve Kimya ve Çevre Enstitüsü Müdür Vekili Sayın Doç. Dr. Mustafa Tırıs'a ve Kimya ve Çevre Enstitüsü Müdür Yardımcısı Sayın Dr. Tahsin Bahar'a teşekkürü bir borç bilirim.

Konunun belirlenmesinde ve çalışmanın yönlendirilip yürütülmesinde desteklerini esirgemeyen Enstitüde polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) membran çalışmalarının yürütücüsü Başuzman Araştırmacı Sayın Dr. Tülay İnan'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Erhan Bişkin ve Prof. Dr. Süleyman Ali Tuncel'e toplantılarda belirttikleri görüş ve önerilerinden ötürü çok teşekkür ederim.

Mensubu olmaktan gurur duyduğum TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Ailesi'ne ve özellikle tez çalışmam boyunca destek ve ilgilerini esirgemeyen tüm Polimer Teknolojileri Grubu çalışanlarına sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında dostluğunu ve desteğini esirgemeyen ve ihtiyacım olduğunda yardım elini uzatmaktan çekinmeyen araştırma ekibindeki Dr. Emel Yıldız, Dr. Hacer Doğan, Dr. Figen Türksoy, Dr. Tuba Erdoğan, Dr. Nurşen Türdü ve teknisyen arkadaşlarım Zekai Korlu, Nevin Bekir ve Mustafa Candemir'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında hazırlanan membranların yakıt pilinde uygulanması aşamasında başta Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü olanaklarının kullanılabilmesini sağlayan Doç. Dr. Fatmagül Boyacı olmak üzere tüm Yakıt Pili Grubu çalışanlarına

özellikle yakıt pili uygulaması aşamasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Osman Okur'a teşekkür ederim.

TÜBİTAK Bilimadamı Yetiştirme Grubuna (BAYG) doktora çalışmalarım sırasında 2006-2007 yılları arasında sağladığı doktora bursundan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Enstitüde yürütülmekte olan "Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP) Membranlarının Geliştirilmesi" konulu projenin bütçesi kapsamında; bu çalışmanın gerçekleşmesinde de sağladığı dolaylı finansal destekten ötürü Demirdöküm A.Ş.'ye teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman arkamda olduklarını bilmemin bana güç verdiği sevgili aileme ve eşim Olcay Ünveren'e içten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Yakıt Pili	3
2.1.1. Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi	4
2.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri	6
2.2. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP).....	9
2.2.1. Hidrojenli Pem Yakıt Pilleri	9
2.2.2. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (DMYP)	10
2.3. PEMYP Bileşenleri	14
2.3.1. Membran Elektrot Takımı (MET)	15
2.3.1.1. Elektrot.....	15
2.3.1.2. Polimer Elektrolit Membran (PEM).....	16
2.3.1.3. Gaz Difüzyon Tabakası (GDT).....	17
2.3.2. Bipolar Plaka (Akış Kanalı / Akım Toplayıcı).....	17
2.4. Yakıt Pili Modülü.....	18
2.5. Yakıt Pili Performansı	19

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.5.1. Polarizasyon Eğrisi.....	19
2.5.2. Yakıt Pili Güç.....	21
2.6. Polimer Elektrolit Membranlar	22
2.6.1. Florlu Polimer Elektrolit Membranlar	24
2.6.2. Kısmi Florlu Polimer Elektrolit Membranlar	27
2.6.3. Hidrokarbon Membranlar	28
2.6.4. Aromatik Polimerli Elektrolit Membranlar	29
2.6.4.1. Sülfonlu Poli(arileter keton) membranlar.....	29
2.6.4.2.Sülfonlu Poli(arileter sülfon) membranlar.....	31
2.6.4.3.Poliimid membranlar.....	32
2.7. Karışım (Blend) Membranlar.....	33
2.7.1. Yakıt Pili Membranlarında Polimer Karışımlarının Kullanımı.....	34
2.7.1.1. Van-der-Waals/Dipol-Dipol etkileşime sahip karışım membranlar.....	36
2.7.1.2. Hidrojen köprüsü etkileşimine sahip karışım membranlar.....	36
2.7.1.3. İyonik çapraz bağlı asit- baz karışım membranlar.....	37
2.7.1.4. Kovalent – çapraz bağlı asit-baz karışım membranlar.....	40
2.7.1.5. Kovalent – iyonik çapraz bağlı karışım membranlar.....	41
2.8. Sülfonasyon Reaksiyonları	43
2.9. Proton Transfer Mekanizması	46
2.10. Proton İletken Membran (PEM) Hazırlama Yöntemleri.....	47
2.11. Poli(eter eter sülfon)'un Yakıt Pili Membranlarında Kullanımı.....	50
2.12. PEMYP ve PEM Araştırma Konularında Dünya'daki Eğilimler	51

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	53
3.1. Kullanılan Kimyasallar	53
3.1.1. Kullanılan Monomer ve Polimerler	53
3.1.2. Kullanılan Çözücüler ve Diğer Kimyasallar	55
3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	56
3.3. Kullanılan Alet ve Araçlar	56
3.4. Polieter eter sülfonun sülfonasyonu	59
3.5. Sülfonlu Polimerlerin Karakterizasyonu	60
3.5.1. FTIR Yöntemi	60
3.5.2. NMR Yöntemi	60
3.5.3. Potansiyometrik titrasyon yöntemi	61
3.5.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	62
3.5.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	63
3.5.6. Viskozite Ölçümleri	63
3.6. SPEES Esaslı Membranların hazırlanması	63
3.6.1. SPEES membranlarının hazırlanması	63
3.6.2. SPEES Esaslı Karışım Membranların Hazırlanması	65
3.6.3. SPEES Esaslı İyonik Çapraz Bağlı Asit – Baz Karışım Membranların Hazırlanması	65
3.6.3.1. SPEES/PANI membranlarının hazırlanması	66
3.6.3.2. SPEES/PPy membranlarının hazırlanması	66
3.7. SPEES Esaslı Proton İletken Membranların Karakterizasyonu	66
3.7.1. Su Tutma	67
3.7.2. Proton İletkenlik Ölçümleri	68

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.7.3. Kimyasal Kararlılık Testleri.....	69
3.7.4. Metanol Geçirgenliği	71
3.7.5. Morfolojik Ölçümler	73
3.8. Yakıt Pili Performansı	73
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	75
4.1. Polieter eter sülfonun Sülfonasyonu.....	75
4.2. SPEES Esaslı Membranlar.....	85
4.2.1. SPEES Membranların özellikleri	86
4.2.2. SPEES Esaslı Karışım (Blend) Membranlar	95
4.2.2.1. SPEES72 / PVDF (Mw=534000) karışım membranları.....	95
4.2.2.2. SPEES72 / PVDF-ko-HFP karışım membranları.....	98
4.2.2.3. SPEES72 / PVDF (Mw=275000) karışım membranları.....	101
4.2.2.4. SPEES72 / PVDF (Mw=180000) karışım membranları.....	104
4.2.2.5. PVDF içeren karışım membranların karşılaştırılması.....	107
4.2.3. SPEES Esaslı İyonik Çapraz Bağlı Asit – Baz Karışım Membranların Hazırlanması	109
4.3. Metanol Geçirgenliği.....	115
4.4. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (DMYP) Tek Hücre Performansı.....	117
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	119
6. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	123
EKLER DİZİNİ	132
ÖZGEÇMİŞ	139

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Yakıt Pili Diagramı (Haile, 2003).....	3
Şekil 2.2. Polimer elektrolit membran yakıt pili.	9
Şekil 2.3. Doğrudan metanolle çalışan yakıt pilleri.	11
Şekil 2.4. Hidrojenle Çalışan Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili bileşenleri.....	14
Şekil 2.5. Membran Elektrot Takımı (MET).....	15
Şekil 2.6. Membran elektrot takımında gazların, protonların ve elektronların taşınımı.....	16
Şekil 2.7. Gaz Difüzyon Tabakası (GDT).....	17
Şekil 2.8. Bipolar plakalar.	18
Şekil 2.9. Yakıt Pili Modülü (Costamagna, 2001).....	18
Şekil 2.10. Yakıt pili polarizasyon eğrisi.....	20
Şekil 2.11. PEMYP güç eğrisi.	21
Şekil 2.12. Polimer türüne göre Polimer Elektrolit Membranların (PEM) sınıflandırılması.	24
Şekil 2.13. Nafion'un kimyasal yapısı.	25
Şekil 2.14. BAM3G membranının kimyasal yapısı.....	27
Şekil 2.15. Sülfonlu SEBS blok kopolimerinin kimyasal yapısı (Serpico, 2002).....	28
Şekil 2.16. Ticari olarak bulunabilen poli(arileter ketonlar).	30
Şekil 2.17. SPEEK yapısı.	30
Şekil 2.18. En çok kullanılan ticari poli(arileter sülfon)ların kimyasal yapısı.....	31
Şekil 2.19. Sülfonlu naftalenik poliimid yapısı.....	32
Şekil 2.20. Sülfonlu ftalik poliimid yapısı.....	33
Şekil 2.21. Makromoleküller arasındaki özgül etkileşimler.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Sayfa

Şekil 2.22. İyonik çapraz bağlı asit-baz karışım membranlar.....	38
Şekil 2.23. Asit –baz karışım membranlarında kullanılan başlıca bazik polimerler.	38
Şekil 2.24. SPEEK/PBI Asit – baz karışım membranlarında imidazol grubunun protonasyonu ile poli-tuz oluşumu (Kerres, 1999).	39
Şekil 2.25. Kovalent olarak çapraz bağlı karışım membranlar.....	41
Şekil 2.26. Kovalent - iyonik çapraz bağlı membranlar.	42
Şekil 2.27. Sülfonik katyonla aromatik halkanın sülfonasyonu.....	43
Şekil 2.28. Hidroliz reaksiyonu ile desülfonasyon.	43
Şekil 2.29. Sülfonasyon sırasında çapraz bağlanma reaksiyonu.....	44
Şekil 2.30. Nafion'un nanoboyutta bölgeleri (A-Hidrofobik bölge -florokarbon fazı:- çözünmeyi ve gaz geçişini engeller, B-Arayüzey ve C-Hidrofilik bölge -iyonik kısım: proton transferini sağlar).....	46
Şekil 2.31. PEM içinde iyon transfer mekanizması.	46
Şekil 2.32. Sentetik membranların geometrisine, yapısına, üretim yöntemine, ayırma rejimine ve uygulamasına göre sınıflandırılması.....	48
Şekil 2.33. Proton iletken membranların hazırlanmasında kullanılan dipolar aprotik çözücülerin kimyasal yapıları.....	49
Şekil 2.34. SPES ile DMF arasında oluşan hidrojen bağlarının olası konfigürasyonu.	49
Şekil 2.35. Poli(eter eter sülfon)un kimyasal yapısı.	50
Şekil 3.1. Mekanik karıştırıcılı - ceketli kesikli reaktör.	56
Şekil 3.2. Otomatik Film Çekme Cihazı.	57
Şekil 3.3. Proton iletkenlik test sistemi.....	57
Şekil 3.4. Ceketli difüzyon hücresi.	58
Şekil 3.5. Ubbelohde Viskozite Sistemi.	58
Şekil 3.6. Sülfonasyonun gerçekleştirildiği reaktör.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Sayfa

Şekil 3.7. Sülfonasyon deney setleri.....	60
Şekil 3.8. SPEES polimerinin tekrarlanan birimi için aromatik protonların isimlendirilmesi.	61
Şekil 3.9. Membran hazırlama düzeneğinin şematik olarak gösterimi.	64
Şekil 3.10. Direnç ölçüm düzeneği.	68
Şekil 3.11. Difüzyon hücresinin şematik gösterimi.....	72
Şekil 3.12 Yakıt pili test düzeneği	74
Şekil 4.1. Polieter eter sülfonun der. H ₂ SO ₄ (%95-97) ile sülfonasyon reaksiyonu...	75
Şekil 4.2. PEES ve SPEES polimerlerinin FTIR Spektrumları.	76
Şekil 4.3. SPEES polimerinin ¹ H NMR spektrumu (DMSO-d ₆ , 25°C).	78
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile SPEES polimerinin sülfonasyon derecesindeki değişim.	79
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonlarında elde edilen polimerlerin viskozitelerinin zamanla değişimi.....	81
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıkta yürütülen sülfonasyon reaksiyonu ile elde edilen polimerlerin sülfonasyon derecelerine göre limit viskozite sayılarındaki değişim.....	81
Şekil 4.7. Farklı sülfonasyon sıcaklıklarında elde edilen SPEES polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının (T _g) sülfonasyon derecesine göre değişimi.	82
Şekil 4.8. PEES ve SPEES polimerleri için TGA eğrileri.....	83
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SPEES polimerlerinde 300 ile 400°C arasında gözlenen ağırlık kaybının sülfonasyon derecesi ile değişimi.....	84
Şekil 4.10. (a) Nafion 117, (b) SPEES 72 ve (c) SPEES 89 membranlarının SEM ile yüzey görüntüleri (Büyütme: 5000).....	86

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Sayfa

Şekil 4.11. SPEES membranlarında polimerin sülfonasyon derecesine (D _{Sp}) karşı 80°C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin (σ) değişimi. (Sülfonasyon sıcaklığı: 10°C).	91
Şekil 4.12. SPEES membranların polimerin sülfonasyon derecesindeki artış ile proton iletkenliği ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.	92
Şekil 4.13. Farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEES membranların ve Nafion 117'nin 80°C'de farklı bağıl nemlerde proton iletkenliğindeki değişim.	93
Şekil 4.14. SPEES polimerinin sülfonasyon derecesi ile "performans faktörü" değerindeki değişim.....	94
Şekil 4.15. SPEES72/PVDF (M _w =534000) karışım membranlarda PVDF oranı ile proton iletkenliğinde ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.	96
Şekil 4.16. SPEES 72 ve farklı oranlarda PVDF içeren SPEES72/PVDF (M _w =534000) karışım membranların SEM görüntüleri.	97
Şekil 4.17. % 20 ve % 30 oranında PVDF –ko-HFP içeren SPEES72/PVDF-HFP blend membranların fotoğrafları.....	98
Şekil 4.18. % 5 ve % 10 oranında PVDF -ko- HFP içeren SPEES72/PVDF-HFP karışım membranların 20000 büyütme ile SEM görüntüleri.	99
Şekil 4.19. SPEES72/PVDF-ko-HFP karışım membranlarda PVDF-ko-HFP oranı ile proton iletkenliğinde ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.	100
Şekil 4.20. Farklı oranlarda PVDF(M _w =275000) içeren SPEES72/PVDF(M _w =275000) blend membranların SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.21. SPEES72/PVDF(M _w =275000) karışım membranlarda PVDF oranı ile proton iletkenliğinde ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.	103
Şekil 4.22. Farklı oranlarda PVDF(M _w =180000) içeren SPEES72/PVDF (M _w =180000) blend membranların SEM görüntüleri.	105

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Sayfa

Şekil 4.23. SPEES72/PVDF(Mw=180000) karışım membranlarda PVDF oranı ile proton iletkenliğinde ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.	106
Şekil 4.24. Farklı molekül ağırlığına sahip PVDF ve PVDF -ko-HFP polimerlerinden hazırlanan SPEES72/PVDF karışım membranları için PVDF yüzdesi ile proton iletkenliklerindeki değişim.	107
Şekil 4.25. Farklı molekül ağırlığına sahip PVDF ve PVDF -ko-HFP polimerlerinden hazırlanan SPEES72/PVDF karışım membranları için PVDF yüzdesi ile Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.	108
Şekil 4.26. Farklı molekül ağırlığına sahip PVDF ve kopolimerleri için PVDF oranı ile karışım membranlarda “performans faktörü” değerindeki değişim.	109
Şekil 4.27. SPEES asit - baz karışım membranlarının kimyasal yapıları (a) SPEES/PANI, (b) SPEES/PPy.	110
Şekil 4.28. Polianilinin kimyasal yapısı (emeraldin formunda $y=1/2$).	110
Şekil 4.29. SPEES65/PANI(%5) karışım membranının UV spektrumu.	111
Şekil 4.30. SPEES65 / PPY(%15 pirol) karışım membranının UV spektrumu.	112
Şekil 4.31. Farklı oranlarda PANI ve PPy içeren SPEES65/PANI ve SPEES65/PPy karışım membranların 25000 kez büyültme ile SEM görüntüleri.	113
Şekil 4.32. Nafion 117, SPEES72/PVDF (Mw=180000, %10) ve SPEES61/PVDF (Mw=180000, %10) membranlarının 60°C’de DMYP’nde tek hücre performansı (metanol derişimi: 2 M, anot: 2,5mg/cm ² Pt-Ru(1:1)/C, katot: 1mg/cm ² Pt/C, metanol akış hızı: 40mL/dk, O ₂ akış hızı: 0,4 mL/dk).	117

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	8
Tablo 2.2. 8 saat çalışan 50 Watt'lık bir sistem için H ₂ -PEMYP ve DMYP özelliklerinin karşılaştırması.	13
Tablo 2.3. Yakıt pilleri için polimer elektrolit membranların geliştirilmesinde yapılan yaklaşımlar (Kerres, 2005).....	23
Tablo 2.4. Farklı kalınlıklara sahip Nafion membranların özellikleri (Grot, 1985).....	26
Tablo 2.5. Bileşenler arasındaki etkileşime göre karışım membranlar ve özellikleri. .	35
Tablo 2.6. Farklı çözücülerle farklı kurutma koşullarında hazırlanan SPEEK membranlarının 90°C'de proton iletkenlikleri (Robertson, 2003).	50
Tablo 4.1. SPEES için FTIR absorpsiyon bantları.	77
Tablo 4.2. DMSO-d ₆ çözücüsünde SPEES örneğinin ¹ H NMR Spektrumu.	78
Tablo 4.3. Farklı sülfonasyon koşullarına sahip polimerlerden elde edilen SPEES membranlarının özellikleri.....	88
Tablo 4.4. 10°C'de hazırlanan farklı sülfonasyon derecelerine sahip membranların özellikleri.....	90
Tablo 4.5. Farklı oranlarda hazırlanan SPEES72/PVDF (M _w =534000) karışım membranların özellikleri.....	95
Tablo 4.6. Farklı oranlarda hazırlanan SPEES70/PVDF-ko-HFP karışım membranların özellikleri.....	98
Tablo 4.7. Farklı oranlarda hazırlanan SPEES72/PVDF(M _w =275000) karışım membranların özellikleri.....	101
Tablo 4.8. Farklı oranlarda hazırlanan SPEES72/PVDF (M _w =180000) karışım membranların özellikleri.....	104
Tablo 4.9. Farklı oranlarda polianilin içeren SPEES65/PANI karışım membranlarının özellikleri.....	114

TABLolar DİZİNİ (devam ediyor)

Sayfa

Tablo 4.10. Farklı oranlarda polipirol içeren SPEES65/PPy karışım membranlarının özellikleri.....	114
Tablo 4.11. Nafion 117, SPEES esaslı karışım membranlarının 60°C’de metanol difüzyon katsayılarının ve proton iletkenliklerinin karşılaştırması (Metanol derişimi: 2M).	116
Tablo 4.12. DMYP’nde 60°C’de Nafion 117 ve SPEES/PVDF karışım membranları ile ulaşılan maksimum güç yoğunlukları.....	118

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A:	Proton akımına dik olan kesit alanı (cm ²)
A _M :	Etkin membran alanı (cm ²)
A _M :	Membran yüzey alanı (cm ²)
AYP:	Alkalin Yakıt Pili
C _A :	Difüzyon hücresinde A bölmesinde t anındaki metanol derişimi (M)
C _{A0} :	Difüzyon hücresinde A bölmesinde başlangıçtaki metanol derişimi (2M)
C _B :	Difüzyon hücresinde B bölmesinde metanol derişimi (M)
C _M :	Membranda metanol derişimi (M)
C _{polimer} :	Polimer çözeltisinin derişimi (g/mL)
$\mathcal{D}_{MS}$:	Metanolün membrandaki etkin difüzyon katsayısı (cm ² /s)
DCM:	Diklorometan
DMAc:	N,N-dimetilasetamid
DMF:	N,N-dimetilformamid
DMSO:	Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆ :	Detoro dimetil sülfoksit
DMYP :	Doğrudan metanollü yakıt pili
DS:	Sülfonasyon derecesi (%)
DSC:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DS _m :	Membranın sülfonasyon derecesi (%)
DS _p :	Polimerin sülfonasyon derecesi (%)
EKYP:	Ergimiş karbonat yakıt pili
FAYP:	Fosforik asit yakıt pili
F _{NaOH} :	NaOH için düzeltme faktörü
FTIR:	Fourier transform infrared spektrometresi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

GC:	Gaz kromatografisi
GDT:	Gaz difüzyon tabakası
IEC:	İyon değişim kapasitesi (meq/g)
IEC _m :	Membranın iyon değişim kapasitesi (meq/g)
J:	Metanol molar akısı (mol /cm ² .s)
KOYP:	Katı Oksit Yakıt Pili
L:	İyon akışına paralel olan membran uzunluğu (cm)
MA:	Molekül ağırlığı
Me ₄ PEES:	Poli (1,4 fenilen eter eter sülfon)
MET:	Membran elektrod takımı
M _n :	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M _{PEES} :	Tekrarlanan PEES polimer biriminin molekül ağırlığı
M _{SPEES} :	Sülfolanmış tekrarlanan PEES polimer biriminin molekül ağırlığı
M _w :	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
N:	Metanolün molar akış hızı(mol /s)
NMP:	N-metil pirolidon
NMR:	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
N _{NaOH} :	Sodyum hidroksitin normalitesi (N)
N _{Polimer} :	Sülfolanmamış tekrarlanan polimer biriminin mol sayısı
N _{S-Polimer} :	Sülfolanmış tekrarlanan polimer biriminin mol sayısı
P4VP:	Poli(4-vinilpridin)
PA:	Poliamid
PANI:	Polianilin
PBI:	Polibenzimidazol

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PEEK:	Polieter eter keton
PEES:	Polieter eter sülfon
PEI:	Polieter imid
PEM:	Polimer Elektrolit Membran
PEMFC:	Proton İletken Membran / Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (Proton Exchange Membrane/Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)
PEMYP:	Polimer elektrolit membranlı yakıt pili
PES:	Polieter sülfon
PF:	Performans faktörü $((mS \times saat/cm)^{1/2})$
PPy:	Polipirol
PSU:	Polisülfon
PVDF:	Poliviniliden florür
PVDF-HFP:	Poliviniliden florür-ko-hekzafloro propilen
PVI:	Polivinilimidazol
PVP:	Polivinilpirolidon
Py:	Pirol
R:	Direnç (ohm)
R ² :	Korelasyon katsayısı
RH:	Bağıl nem (%)
SEBS:	Sülfonlu Stiren – Etilen – Butadien – Stiren Triblok Kopolimerinden
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPAEK:	Sülfonlu poliarilen eter keton
SPEEK:	Sülfonlu polieter eter keton
SPEES:	Sülfonlu polieter eter sülfon

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

SPI:	Sülfonlu poliimid
SPSU:	Sülfonlu polisülfon
t:	Difüzyon süresi (saniye)
T:	Sıcaklık (°C)
t:	Sülfonasyon reaksiyonu süresi (saat)
t _{çözücü} :	Çözücünün Ubbelohde viskozimetresinden geçiş süresi(s)
T _g :	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
TGA:	Termogravimetrik analiz
TMS:	Tetrametilsilan
t _{polimer} :	Polimer çözeltisinin Ubbelohde viskozimetresinden geçiş süresi(s)
V ₀ :	Difüzyon hücresinde başlangıçta A bölmesine konan metanol çözeltisinin hacmi (mL)
V _{hücre} :	Gerçek hücre voltajı (V)
V _{ideal} :	İdeal durumda Gibbs serbest enerjisine karşı gelen voltaj (V)
V _{NaOH} :	Titrasyonda kullanılan NaOH hacmi (mL)
W:	Membranın genişliği (cm)
W _P :	Kuru polimer örneğin ağırlığı (g)
WU:	Su tutma kapasitesi (%)
x:	Membran içinde metanolün difüzyon yönü
σ:	Proton iletkenliği (S/cm)
ΔG:	Gibbs serbest enerjisinin değişimi (kJ/mol)
ΔH:	Yanma ısısı (kJ/mol)
Δx:	Membranın kalınlığı (cm)
η _{limit} :	Limit viskozite sayısı (dL/g)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

η_r :	Bağıl viskozite(dL/g)
η_{red} :	İndirgenmiş viskozite(dL/g)
η_{sp} :	Özgül viskozite (dL/g)
λ :	Su içeriği (% mol H ₂ O/mol SO ₃ H)

1. GİRİŞ

Yakıt olarak doğrudan hidrojeni ya da hidrokarbonları (metanol, etanol, sodyum borhidrür vs.) kullanan yakıt pili, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihaz olarak tanımlanır. Yakıt pilleri, yüksek enerji verimleri, düşük emisyonları, yan ürünlerinin büyük oranda su ve ısı olması, farklı kapasitelerde çeşitli parçalarının olmaması ve buna bağlı olarak düşük bakım maliyetleri ve sessiz çalışmaları gibi birçok avantaja sahiptirler. Günümüzde yakıt pili teknolojisinin ticari düzeyde geliştirilmesi için gerek araştırma merkezlerinde gerekse ticari kuruluşlarda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Buna karşılık, özellikle yakıt olarak kullanılan hidrojen gazının eldesinde ve depolanmasında karşılaşılan zorluklar, yakıt pilinin yüksek üretim maliyetinin elde edilen enerjinin fiyatına yansması günümüzde yakıt pillerinin yaygın olarak ticarileştirilmesini engellemektedir.

Proton değişim membranları ya da katı polimer membranları olarak da bilinen polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinin (PEMFC: Proton Exchange Membrane / Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) en önemli bileşeni olan polimerik membranların geliştirilmesi, günümüzde yakıt pilleri ile ilgili yapılan çalışmaların başında yer almaktadır.

Yakıt pillerinde en çok tercih edilen membran olan Nafion'un (modifiye PTFE – Dupont) pahalı olması, alternatif polimerlerin geliştirilmesine ve mevcut yüksek performanslı polimerlerin (poli(arilen eter keton), poli(arilen eter sülfon), poliimid vs.) karışım ve/veya kompozit uygulamalarına yönelik çalışmaların artmasına neden olmuştur. Ancak yapılan bu çalışmalarda Nafion'dan daha yüksek proton iletkenliğine ve hücre performansına sahip membranlar üretilmesine karşılık üretilen bu membranların işletim ömrü Nafion'dan daha kısadır. Bu nedenle geliştirilen bu membranlar henüz ticari olarak uygulamaya konulamamıştır.

Bu çalışmada, yukarıda bahsedilen güçlüklerin aşılması için yeni bir katı polimer membran tasarımı, üretimi, karakterizasyonu ve uygulanması amaçlanmıştır.

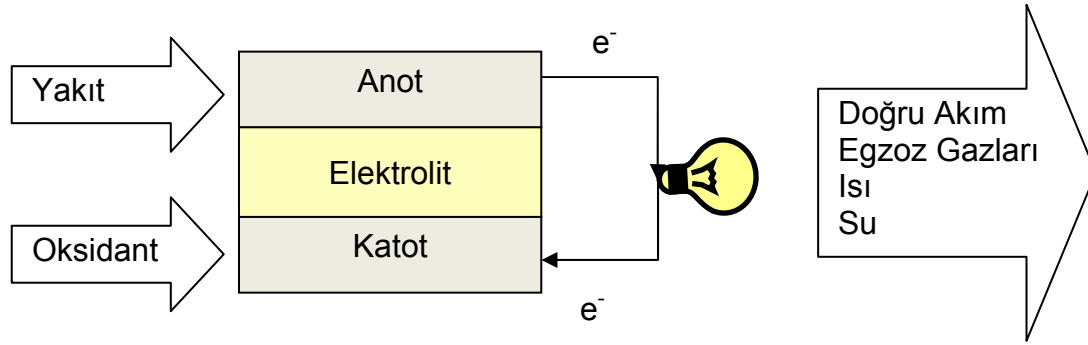
Geliştirilecek membranda bulunması hedeflenen özellikler:

- Yüksek proton iletkenliğine sahip olması,
- Gaz ya da sıvı yakıtları ve elektronları geçirmemesi,
- Düşük maliyetli olması,
- Elektrodlarla iyi temas edebilmesi,
- Membran – elektrot takımına destek sağlayabilecek kadar mekanik mukavemete sahip olması ve
- Termal ve kimyasal kararlılığa sahip olması şeklinde özetlenebilir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yakıt Pili

Yakıt pili hiçbir ara – ısı ya da mekanik – proses olmaksızın bir yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe çeviren bir enerji dönüştürücü cihazdır. Yakıt kimyasal olarak havadaki oksijenle reaksiyona girdiğinde enerji açığa çıkar. Yakıt pilinde, bu reaksiyon elektrokimyasal olarak gerçekleşir ve ortaya çıkan enerji, ısı ve elektrik enerjisidir. Hidrojen yakıt pili için girdiler hidrojen (yakıt) ve oksijen (oksidant) iken çıktılar ise yalnızca elektriksel güç, ısı ve sudur (Haile, 2003).



Şekil 2.1. Yakıt Pili Diagramı (Haile, 2003).

Bütün yakıt pillerinin temel fiziksel yapısında bir elektrolit tabakası ve bununla temasta iki yanında, anot ve katot elektrodu vardır (Şekil 2.1). Elektrolit, yakıt ve oksidantın direkt karışımını engellemek için fiziksel bir bariyerdir. Ancak elektrotlar arasında iyonik yükün iletimine izin verir. Gözenekli elektrot yapısı, elektrot, elektrolit ve gaz/sıvı arasındaki 3'lü faz ara yüzeyini maksimum yapmak için kullanılır (Hirschenhofer, 1998).

Yakıt pillerinin ticari olarak kullanılan enerji dönüştürücü diğer cihazlara göre birçok avantajı vardır (Babir, 1996) :

- **Verim:** Kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüldüğünden, yakıt pillerinin verimi Carnot Çevrimi ile kısıtlanmaz. Bu nedenle içten yanmalı motorlardan çok daha yüksek verim potansiyeline sahiptirler. Mevcut yakıt pili sistemlerinin verimi %40 ila 60 arasında değişmektedir. Bir

başka deyişle, yakıt pilleri içten yanmalı motorlara göre yaklaşık iki katı verimle çalışmaktadır.

- **Düşük emisyon:** Yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığında, sistemden yalnızca su çıkışı olur. Hidrokarbon esaslı yakıtlar kullanıldığında ise içten yanmalı motorlarla karşılaştırıldığında yakıt pillerinde verim daha yüksek olduğundan çok daha az miktarlarda NO_x , SO_x , CO ve CO_2 çıkışı olur.
- **Kojenerasyon:** Ekzotermik kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar kullanılabilir ısının eldesini sağlar.
- **Ölçeklenirlik (Scability):** Birkaç wattan - megawatlara çok çeşitli uygulama alanları için farklı büyüklüklerde yakıt pili sistemi oluşturmak mümkündür. Cep telefonu, bilgisayar gibi portatif cihazlardan arabalara ve küçük ya da büyük elektrik santrallerine kadar pek çok uygulamada güç kaynağı olarak yakıt pili kullanılabilir.
- **Yakıt Esnekliği:** Yakıt pillerinde, doğal gaz, metanol ve çeşitli kompleks hidrokarbonlar gibi ticari olarak elverişli yakıtlar kullanılabilir.
- **Sessiz Çalışması:** Hareketli parça içermediğinden sessiz çalışırlar.
- **Güvenilirlik:** Hareketli parça içermediğinden bakım ihtiyacı azdır ve bakım süresi kısadır.

Yeni ortaya çıkan ve geliştirmekte olan bir teknoloji olduğundan yakıt pillerinde fiyatını, ağırlık ve boyutunu azaltmaya; güvenilirlik ve kullanım süresini arttırmaya yönelik çalışmalar devam etmektedir (Carrette, 2000).

2.1.1. Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi

Yakıt pilleri aslında yeni bir teknoloji değildir. 1838 yılında William Robert Grove suyun elektrolizinin tersini esas alan ilk yakıt pilini geliştirmiş ve "Philosophical Magazine" dergisinde yayınlanmıştır (Grove, 1839). 1950'li yıllarda General Electric şirketi yakıt pili çalışmaları üzerine yoğunlaşmış ve ilk proton değiştirici membranlı yakıt pilini geliştirmiştir. seramik yakıt pilleri üzerine çalışmalar, uzun

yıllar sonra, 1899 yılında Nernst tarafından katı oksit elektrolitlerinin keşfiyle başladı (Nernst, 1899) ve ilk 1000°C'de ilk seramik yakıt pilinin işletimi Baur ve Press tarafından 1937'de yapıldı (Baur, 1937).

1945'den beri üç araştırma grubu (ABD, Almanya ve USSR) yakıt pillerini ticarileştirmek amacıyla yakıt pilinin çalışma prensipleri üzerine yoğun çalışmalarda bulunmaktadır (Stambouli, 2002). 1959 yılında Francis Thomas Bacon alkalın elektrolitle çalışan 5kW'lık ilk yakıt pilini geliştirdi. Yakıt pillerinin ilk ticari kullanımı 1960'lı yıllarda NASA tarafından gerçekleştirildi. Apollo projesinde uzay aracında elektrik ve su üretimi için yakıt pili kullanıldı. Uzay aracının tanklarında oksijen ve hidrojen bol miktarda bulunduğu için yakıt sorunu söz konusu değildi. Diğer yandan, çıkan ürünün sadece su, ısı ve elektrik olması ve bu ürünlerin hepsinin kullanılabilmesi uzay çalışmalarında yakıt pili kullanımını cazip hale getirdi. NASA 100'ü aşkın projede alkali yakıt pillerini kullandı ve 80,000 saatten fazla yakıt pili kullanım ömrüne ulaştı.

1980lerin ortasında ABD, Kanada ve Japonya gibi birçok gelişmiş ülke devlet politikası olarak yakıt pili sistemleri ile ilgili AR-GE projelerine büyük fonlar ayırmaya başladı. Yine 1980'li yıllarda ABD denizaltılarında yakıt pili kullanımı üzerine çalışmaya başladı. Yakıt pillerinin sessiz çalışması askeri alanda yakıt pili kullanımını cazip hale getirdi. 1990 yılından itibaren yakıt pili yapımında lider şirketlerden biri olan Ballard hidrojenli yakıt pilleriyle çalışan prototip otobüsleri geliştirdi ve 1993 yılında yakıt pili ile çalışan ilk küçük otobüsü medyaya sundu. 1990'ların sonunda Ballard yapımı yakıt pili ile çalışan 6 transit otobüs Chicago'da kullanılmaya başlandı. Günümüzde dünyada birçok şehirde Avrupa temiz ulaştırma projesi kapsamında gösteri amacıyla birçok otobüs başarıyla yakıt pili ile çalıştırılmaktadır. Birçok araba şirketi yakıt pili kullanan prototip arabaları müşterilerinin kullanımına sunmuştur. Gelecek 10 yıl içinde yakıt pili ile çalışan ilk ticari arabaların üretilmesi planlanmaktadır. UTC Power şirketi, hastane, üniversite, büyük işyerleri için sabit yakıt pili sistemlerini geliştiren ilk şirket oldu.

2.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Elektrolitlerine göre tanımlanan başlıca 5 çeşit yakıt pili vardır. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri Tablo 2.1’de özetlenmiştir.

1. Alkalın Yakıt Pili (AYP): Yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Ag – esaslı katalizörler gibi düşük maliyetli katalizörlerin kullanımına elverişlidir. Buna karşılık, elektrolit olarak derişik potasyum hidroksit kullanımı karbondioksit karşı yakıt pilinin toleransını düşürür. Karbondioksit potasyum hidroksit ile potasyum karbonat oluşturarak gözenekleri tıkar. Yakıt ve oksidantın CO₂ içermemesi ve ürün olarak CO₂’in oluşmaması gerekir. Bu nedenle yakıt olarak saf hidrojen kullanılır ve uygulama alanı uzay çalışmaları ile kısıtlıdır.
2. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP): En yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilidir (1000°C). Elektrolit daima katı fazda olan gözeneksiz metal oksittir. Katı seramik yapısı korozyonu minimum yapar ve bir elektrottan diğerine gaz geçişini engeller. Şüphesiz yüksek sıcaklık malzeme seçimini kısıtlar ve üretim prosesini zorlaştırır. Yüksek işletim sıcaklığı çok çeşitli karbonlu yakıtların kullanımını ve yüksek ısı eldesini mümkün kılar.
3. Ergimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP): Elektrolit erime noktası yaklaşık 480°C olan seramik bir matris içinde alkali karbonattır. Yüksek sıcaklıkta (600 °C) alkali karbonatlar, yük taşıyıcı olarak karbonat iyonlarına sahip yüksek iletkenlikte ergimiş tuzları oluşturur. Elektrolitin çok korozif olması yakıt pili ömrünü kısaltır.
4. Fosforik asit yakıt pili (FAYP): 200°C işletim sıcaklığında elektrolit olarak fosforik asidin (100%) kullanıldığı yakıt pilleridir. Derişik fosforik asidin kullanımı suyun buhar basıncını minimuma indirir. Böylece su yönetimi kolaylaşır. Karbondioksit karşı toleransı yüksektir. Diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında daha düşük verime sahip olması fosforik asit yakıt pilinin en büyük dezavantajıdır.
5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP): İşletim sıcaklığı 60 - 130°C arasındadır. Elektrolit katı iyon değıştirici bir membrandır. Çok yüksek akım

yoğunluklarına çok hızlı ulaşır. Korozyon ve gaz geçişi minimumdur. Isı ve su yönetimi zordur. CO toleransı düşüktür (<100ppm). Yakıt olarak genellikle hidrojen ya da metanol kullanılır.

- Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (DMYP): Elektrolit çeşitlerine göre sınıflandırılan 5 temel yakıt piline ilaveten elektrolit olarak polimer esaslı membranların, yakıt olarak ise metanolün kullanıldığı doğrudan metanollü yakıt pilleri özellikle bilgisayar, cep telefonu gibi küçük ölçekli cihazlar için tercih edilmektedir. Bunun başlıca sebebi metanolün hidrojene karşı olan üstünlükleridir. Bütün bileşenleri (anot, katot, membran ve katalizörler) hidrojenle çalışan PEMYP ile aynıdır (Mallant, 2003; Mauritz, 2004; Ramani, 2006)..

Bu çalışmanın da konusu olan PEMYP ve DMYP sistemleri sonraki bölümlerde detaylı olarak ele alınmıştır.

Tablo 2.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri (Ramani, 2006; Stambouli, 2002; Hirschenhofer, 1998; Hoogers, 2003).

Yakıt Pili Çeşitleri	Elektrolit tipi	Yük Taşıyıcı	Yakıt Türü	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Verim (%)	Elektriksel Güç	Anot / Katot reaksiyonları	Uygulama Alanları
AYP	Potasyum hidroksit	OH ⁻	H ₂	60-90	45-60	<20kW	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Uzay çalışmaları
EKYP	Lityum/ Potasyum Karbonat	CO ₃ ²⁻	H ₂ , hidrokarbon	650	45-60	>1MW	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Elektrik Santralleri
KOYP	Seramik (YSZ)	O ₂ ²⁻	H ₂ , hidrokarbon	1000	50-65	>200kW	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O_2$	Ticari Uyg., Sanayi Uyg., Elektrik Santralleri
FAYP	Fosforik asit	H ⁺	H ₂ , hidrokarbon fosil yakıtlar	180-200	35-40	>50kW	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Ticari Uyg.
H₂ PEMYP	Polimerik membran	H ⁺	H ₂	60-130	40-60	< 250kW	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Ulaşım Araçları, Askeri sistemler
DMYP	Polimerik membran	H ⁺	CH ₃ OH	30-130	40	< 10kW	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H + 6e^-$ $6H^+ + 6e^- + O_2 \rightarrow 3H_2O$	Portatif Uyg.

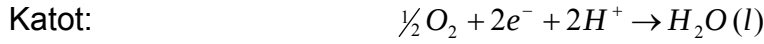
2.2. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

Proton değiştirici membranlı yakıt pilleri olarak da bilinen polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri (PEMYP) hidrojenli yakıt pilleri ve doğrudan metanollü yakıt pilleri olarak ikiye ayrılırlar.

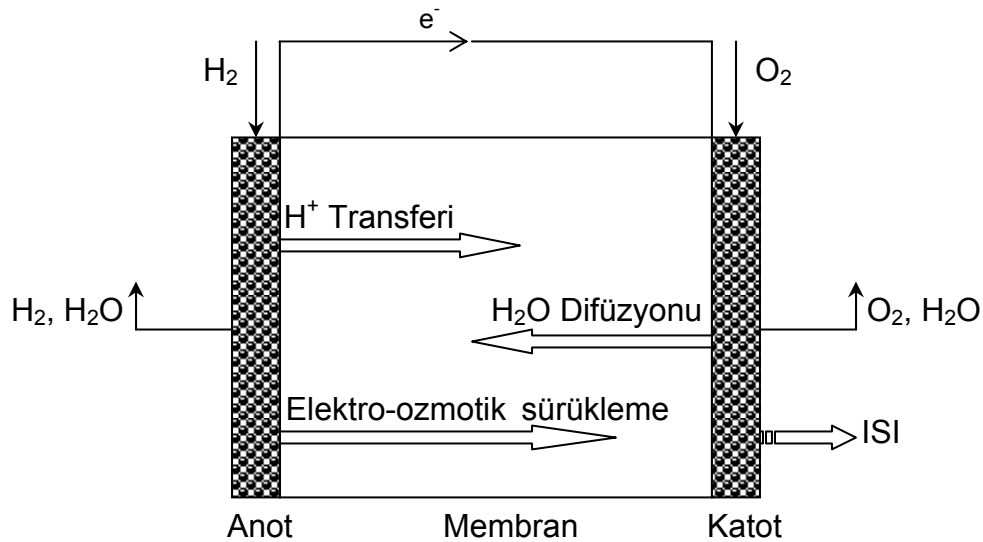
2.2.1. Hidrojenli PEM Yakıt Pilleri

Hidrojenle çalışan yakıt pilleri yakıt olarak H_2 gazı kullandıklarından çok yüksek yakıt pili performansı gösterirler.

Hidrojen yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir:



Hidrojenle çalışan yakıt pilinde sisteme verilen hidrojen anotta iyonlarına yükseltgenir. Elektronlar dış devrede anottan katoda doğru taşınır. Hidrojen iyonları ise proton iletken membran yardımı ile katot kısmına geçer ve orada oksijen ve elektronlar ile reaksiyona girerek su verir.



Şekil 2.2. Polimer elektrolit membran yakıt pili.

Diğer yakıt pili reaksiyon mekanizmaları ile karşılaştırıldığında, hidrojenli yakıt pilindeki reaksiyon mekanizması çok daha basittir. Hızlı ve etkin hücre reaksiyonu ile hidrojen, yakıt pili için ideal bir yakıt olarak görülür. Ancak araçlarda ve portatif uygulamalarda yakıt olarak hidrojen kullanımını engelleyen üç önemli kısıtlama vardır:

- Hidrojen üretim kapasitesinin kısıtlı olması,
- Hidrojenin enerji yoğunluğunun düşük olması ve
- Depolama zorluğudur.

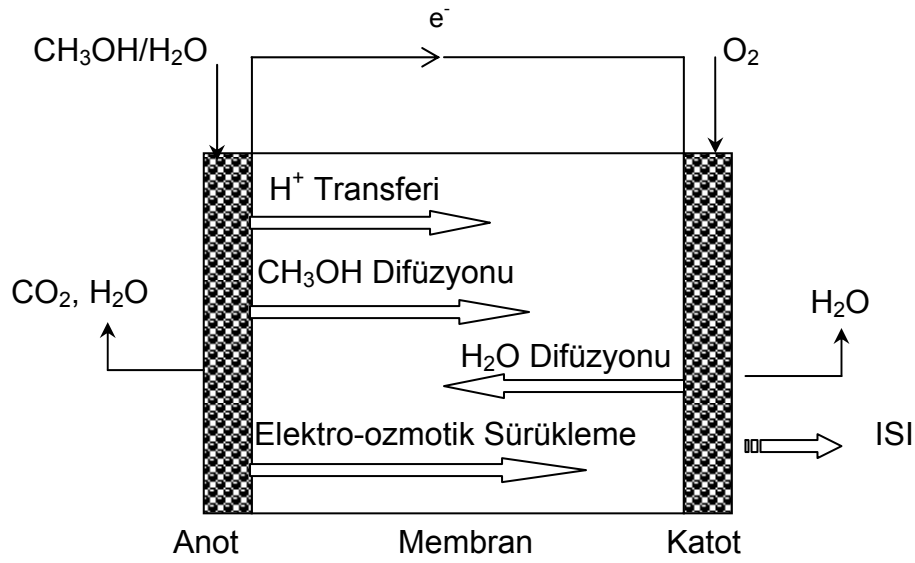
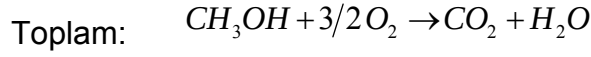
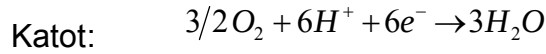
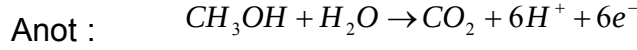
Üç farklı hidrojen depolama yönteminin içinde (sıvı, gaz ve metal hidridlerde depolama) enerji yoğunluğu bakımından en etkin yöntem hidrojeni sıvı halde depolamaktır. Ancak yüksek basınçta sıvı halde depolamak dolaylı olarak hidrojenin enerjisinin yaklaşık %30'unun kaybedilmesine neden olur. Ayrıca yüksek basınçta depolama, depo ağırlığı nedeniyle araçlarda enerji ve yer kayıplarına yol açar. Bu yüzden, hidrojen kaynağı olarak karbonlu yakıtlar (metanol, etanol vb.) tercih edilir (Borroni-Bird, 1996).

2.2.2. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (DMYP)

Doğrudan metanollü yakıt pili - DMYP -, polimer elektrolit membran teknolojisini esas alan düşük sıcaklık yakıt pillerinin özel bir çeşididir. Yakıt pilinin anot tarafında sıvı metanolün doğrudan hidrojen iyonlarına dönüştürülmesiyle güç üretilir. Yakıt pili bileşenleri (anot, katot, membran ve katalizörler) hidrojenle çalışan PEM yakıt pilindekilere benzerdir. Özellikle portatif elektronik cihaz uygulamalarında kullanılmak üzere son 15 yıldır doğrudan metanolla çalışan polimer elektrolit membranlı yakıt pili ile ilgili birçok araştırma yapılmaktadır. Doğrudan metanollü yakıt pilleri %100 verimle çalıştığında mevcut lityum-iyon pillerinden 10 kat daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir (Service, 2002). Birçok farklı yakıt pili çeşidi olmasına rağmen, DMYP düşük sıcaklıkta çalışması ve yakıtının ucuz ve kolaylıkla taşınabilir olması nedeniyle portatif güç kaynağı olarak ön sırada yer almaktadır. DMYP verimini arttırmak ve cihazın boyutlarını küçültmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Lu G. W., 2004; Blum, 2003;

Kelley, 2000). Son zamanlarda, Toshiba, Hitachi, Fujitsu ve Sanyo'nun da içinde bulunduğu birçok büyük şirket DMYP ile çalışan dizüstü bilgisayar ve cep telefonları geliştirmiştir (Paulson, 2003). Yapılan tüm bu çalışmalara rağmen DMYP henüz gelişmekte olan bir teknolojidir ve en büyük dezavantajı yüksek maliyetine rağmen düşük güç yoğunluğuna sahip olmasıdır.

Doğrudan metanollü yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir:



Şekil 2.3. Doğrudan metanolle çalışan yakıt pilleri.

Anot tarafında sıvı metanol katalitik olarak doğrudan oksitlenir; karbon dioksit, 6 proton ve 6 elektron oluşur. Polimer elektrolit membrandan katoda difüzlenen protonlar oksijenle reaksiyona girer ve elektronlarla birleşerek su oluştururlar.

Doğrudan metanolle çalışan yakıt pillerinin başlıca avantajı sıvı metanolün saf hidrojen yakıtından çok daha az yer kaplaması ve daha güvenilir olmasıdır. Metanol sistemlerinin hidrojen ya da basınçlandırılmış doğal gaz esaslı sistemlere

göre birçok avantajı vardır. Oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta metanolün sıvı olması, metanolün taşınmasını ve sisteme uygulanmasını kolaylaştırır. Bu durum DMYP'nin hacminin olabildiğince küçük olmasına imkan sağlar. Metanol, hidrojen / karbon oranı en yüksek alkoldür. Bu nedenle en yüksek enerji en düşük karbondioksit çıkışı ile sağlanır. Metanolün diğer bir avantajı da biyokütleden elde edilebilmesi ve çabuk bozunduğundan petrol yakıtlarına göre çok daha çevre dostu olmasıdır.

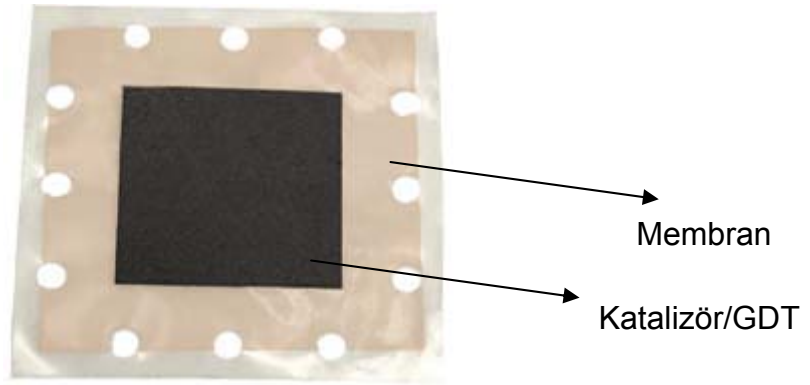
Mevcut doğrudan metanollü yakıt pilinin güç yoğunluğunun lityum – iyon pillerinin güç yoğunluğunun iki katı olmasına rağmen, DMYP'nin maksimum verimine ulaşmasını engelleyen önemli bir teknik problem bulunmaktadır. Polimer elektrolit membranın metanol geçirgenliği yakıt pili veriminin ve kullanım ömrünün önemli oranda düşmesine neden olur (Ravikumar, 1996; Scott, 1998; Ge, 2005). Difüzenmiş metanolün katot tarafındaki reaksiyonu yakıt ve voltaj kaybına neden olur. Bu problemin üstesinden gelinmesi için metanol düşük derişimlerde (1-2 M; 4-8%v/v) kullanılır ancak bu durum toplam hücre potansiyelini düşürür. Metanol polimer elektrolit membrandan difüzenmese daha yüksek derişimlerde metanol kullanılabilir ve hücre voltajında / güç üretiminde önemli oranda artış sağlanabilir. Tablo 2.2'de 8 saat çalışan 50 Watt'lık bir sistem için H₂-PEMYP ve DMYP özelliklerinin karşılaştırması yapılmıştır.

Tablo 2.2. 8 saat çalışan 50 Watt'lık bir sistem için H₂-PEMYP ve DMYP özelliklerinin karşılaştırması.

Özellik	H ₂ -PEMYP	DMYP
Yakıt Pili Reaksiyonu	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O(l)$ $\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O(l)$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
Yakıt	Hidrojen	Metanol
İşletim basıncı	Atmosferik basınç	Atmosferik basınç
Yakıt deposu	Basıncılı tank ya da metal hidrid depolama birimi	Basit depolama kabı
Hücre Voltajı	0,65 V	0,4 V
Akım/cm ²	0,5 A/ cm ²	0,1 A/ cm ²
Güç /cm ²	0,325 W/ cm ²	0,04 W/ cm ²
Yakıt Verimi	% 50	% 30
Kullanılan Yakıt Miktarı (8 saat)	0,0264kg	0,250kg
Güç Yoğunluğu	200 W.h/kg hidrojen	400 W.h/kg metanol
Membran	Nafion 112(50µm)	Nafion 117(180µm)
Katalizör	Anot: Pt (0,2mg/ cm ²) Katot: Pt (0,2mg/ cm ²)	Anot:Pt-Ru 1-1 (4mg/cm ²) Katot: Pt (1mg/ cm ²)

2.3.1. Membran Elektrot Takımı (MET)

Polimer elektrolit membranının iki tarafında gözenekli yapıdaki karbon elektrotlar ve gaz difüzyon tabakalarından (GDT) oluşur. Elektrokimyasal reaksiyonlar burada gerçekleşir ve MET'nin maliyeti yakıt pili maliyetinin %75'idir. Bu nedenle Membran elektrot takımı (MET) yakıt pilinin kalbidir. Şekil 2.5'de membran elektrot takımı gösterilmiştir. Membranın %37'lik bir kısmı aktif kullanıma sahiptir (Litster, 2004).



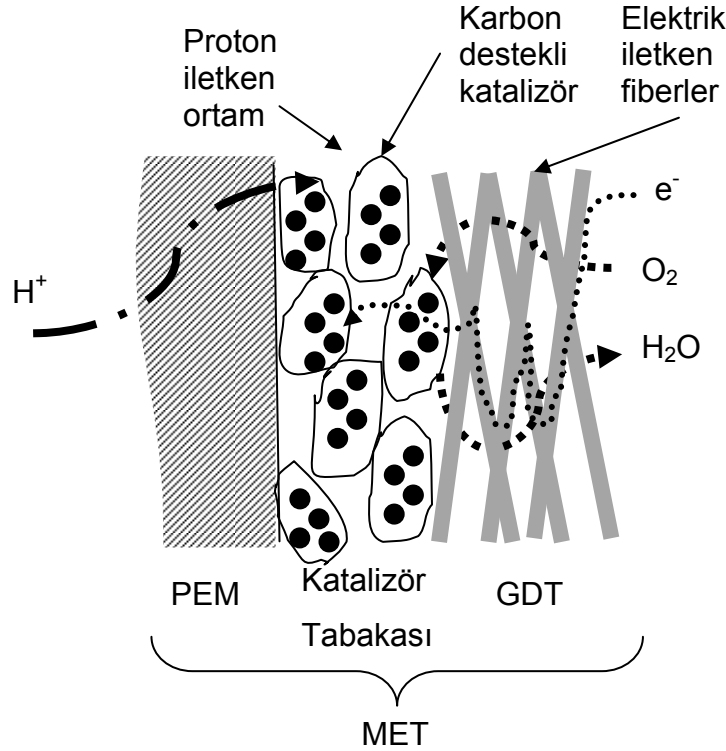
Şekil 2.5. Membran Elektrot Takımı (MET).

2.3.1.1. Elektrot

Elektrot, ortalama 30 μm boyutunda karbon partiküllere tutturulmuş ve proton iletken malzemelerle - genellikle Nafionla - karıştırılmış nanometre boyutunda (3-5nm) platin ya da platin alaşımlarını içerir. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için reaktant gazlar ile elektrolit arasında bir ara yüzey sağlar. Elektrotlar su ve gaz geçişi için çok ince olmalıdırlar. Serbest elektronları iletebilmeli ve diğer bileşenlerle uyumlu olmalıdırlar.

PEM Yakıt Pili düşük sıcaklıklarda çalışır ve düşük sıcaklıklarda elektrokimyasal reaksiyonu katalizleyebilmesi için membran tarafındaki elektrot yüzeyinde yüksek elektro-katalitik aktiviteye, kararlılığa ve elektriksel iletkenliğe sahip olan platin kullanılır. Platin çok pahalı olduğundan destek malzemesi olarak karbon ile beraber kullanılır (Şekil 2.6.). Bu amaçla kullanılan, karbon fiber kâğıt, gözenekli, hidrofobik, iletken ve non- korozyiftir.

Hidrojenle çalışan PEM yakıt pillerinde hem anot hem katot tarafında katalizör olarak saf platin kullanılırken, metanollü PEM yakıt pillerinde anotta platinle beraber rutenyum katalizörü de kullanılır. PEMYP'inde platin yüklemesi 0,014 - 0,4 mg/cm² arasındadır. DMYP'inde ise genellikle anot tarafında 4 mg/cm² Pt-Ru alaşımı ve katot tarafında 1mg/cm² Pt kullanılır. Katalizörün pahalı olması PEM yakıt pillerinin ticarileşmesinde en büyük engeldir (Wilson, 1993; Litster, 2004).



Şekil 2.6. Membran elektrot takımında gazların, protonların ve elektronların taşınımı.

2.3.1.2. Polimer Elektrolit Membran (PEM)

Elektrolit genellikle 50- 180 µm kalınlığında film şeklinde ince bir membrandır. Membranın en önemli özelliği anottan katoda proton transfer etmesidir. Anotta üretilen elektronlar dış devre bağlantısıyla katoda geçerken protonlar polimer elektrolit membran üzerinden katoda geçer. Sistemde kısa devre olmaması için membranın hiç elektron geçirmemesi gerekir. Verimin yüksek olması için membranın yakıtları (H₂, CH₃OH) ve O₂'de geçirmemesi istenir.

PEM yakıt pillerinde elektrolit olarak çoğunlukla DuPont tarafından üretilen Nafion membranı kullanılır. Nafion'un yakıt pilinde kullanım ömrü yaklaşık 60,000 saattir (Glipa, 2001; Mehta, 2003).

2.3.1.3. Gaz Difüzyon Tabakası (GDT)

Gaz Difüzyon Tabakası (GDT), genellikle, Şekil 2.7'de görüldüğü gibi gözenekli karbon kâğıdından yapılır ve membran elektrot takımının iki tarafında bulunur. 100-300 μ kalınlığındadır. GDT'nin gözenekli yapısı her bir reaktant gazın katalizöre etkin difüzyonunu sağlar. Aynı zamanda, su yönetimine yardımcıdır; membranın nemli kalmasını sağlarken katotta üretilen sudan kaynaklanan taşmayı da engeller. GDT'lerinde su yönetimi için hidrofobik karakterdeki PTFE (Teflon) kullanılır. PTFE miktarı GDT'da su miktarını ve gözenekliliği belirler (Stroh, 2000; Mehta, 2003; Litster, 2004).



Şekil 2.7. Gaz Difüzyon Tabakası (GDT).

2.3.2. Bipolar Plaka (Akış Kanalı / Akım Toplayıcı)

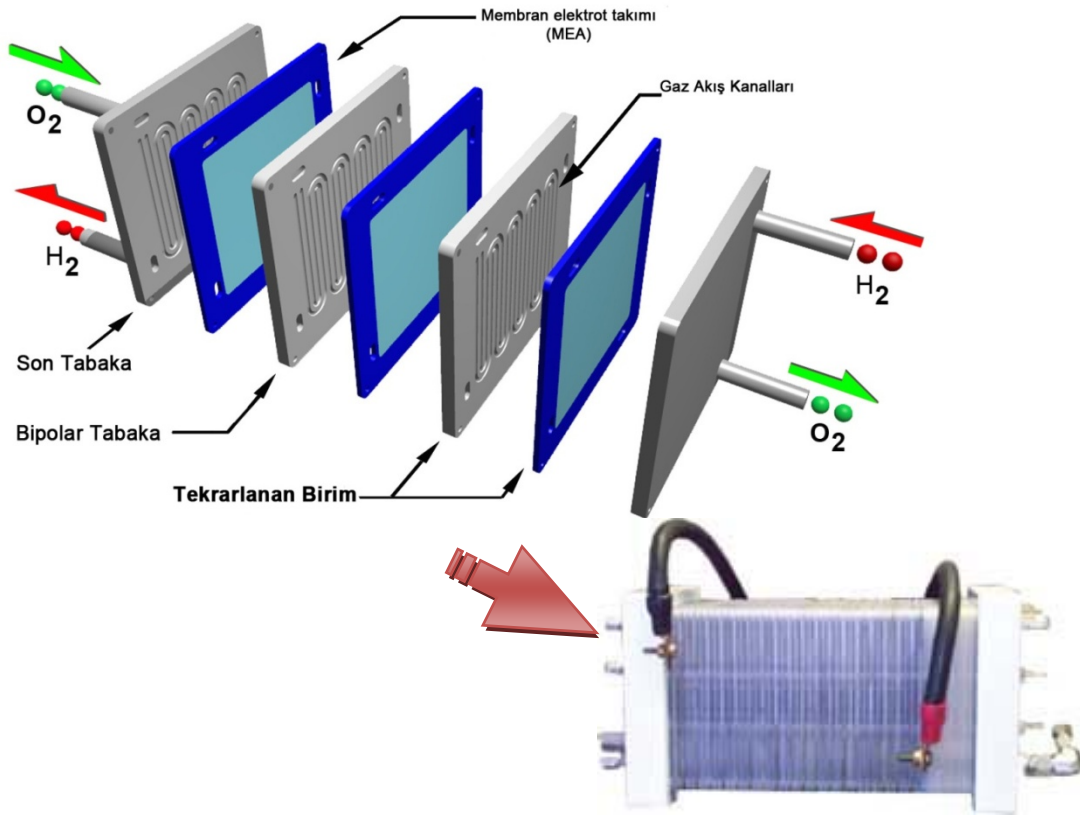
Akış alanı tabakaları ya da tutucu grafit tabakaları olarak da adlandırılırlar. Etkin ve düzgün akış alanının sağlanmasında ve katotdan suyun uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynar. Membran elektrot takımına yakıt ve oksijen akışını sağlar. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi her bir tabakada tek bir gaz kanalı vardır. MET ile gaz temasını maksimum yapmak için kullanılır. Elektriksel iletkenliği olmalıdır. Böylece elektrokimyasal reaksiyon sırasında ortaya çıkan akım bir hücreden diğerine geçebilir. Tabakalarda grafitin tercih edilmesinin sebebi, çok iyi iletken olması ve düşük maliyetidir. Her bir yakıt pili arasına yerleştirilen soğutma tabakası benzer bir tasarıma sahiptir (Mehta, 2003).



Şekil 2.8. Bipolar plakalar.

2.4. Yakıt Pili Modülü

Tek hücreli bir yakıt pilinin çıkış gerilimi 1,16 V'tan azdır. Pek çok uygulamada bundan çok daha yüksek değerlere ihtiyaç duyulur. Yakıt pili hücreleri daha fazla güç elde etmek için seri halinde birleştirilir ve Şekil 2.9'da gösterildiği gibi yakıt pili modülünü oluşturur. Büyük güç gerektiren uygulamalar için yüzlerce hücre seri halde bağlanabilir (Şenol, 2006).



Şekil 2.9. Yakıt Pili Modülü (Costamagna, 2001).

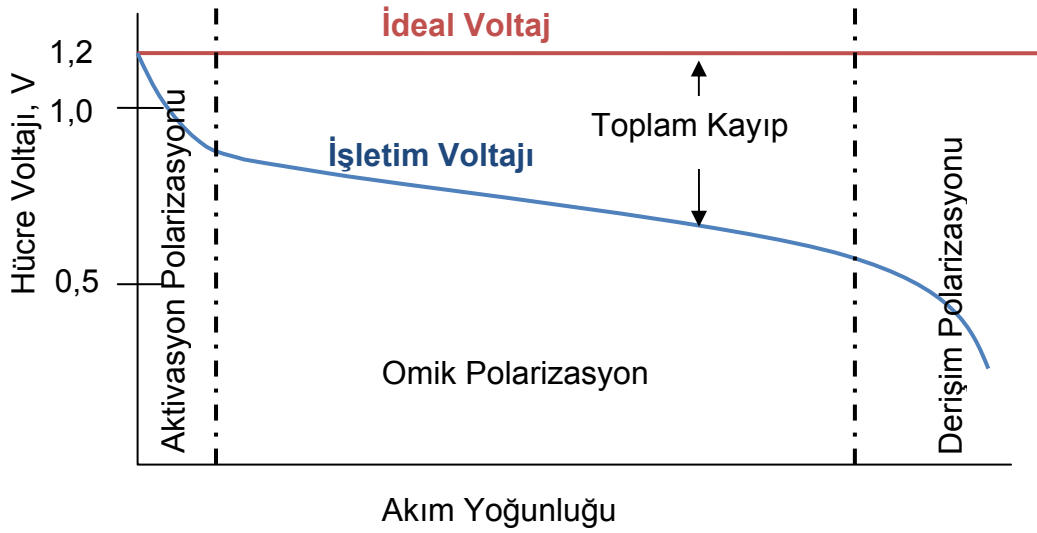
2.5. Yakıt Pili Performansı

Teorik olarak yakıt pili, yakıt ve yükseltgen sağlandığı sürece elektrik akımı üretebilir. Pratikte ise, yakıt pilinin işletim ömrü tanımlıdır; yakıt pili performansı elektrot ve elektrolit yaşına bağlı olarak bir süre sonra dereceli olarak azalacaktır.

Yakıt pilinin ısı verimi yakıtın yanması sırasında ortaya çıkan ısıya (yanma ısısı) bağlı olarak üretilen kullanılabilir elektrik enerjisi yüzdesidir. İdeal durumda, tersinmez olarak işletilen bir yakıt pilinin maksimum verimi (termodinamik verim) Gibbs Serbest Enerjisinin (ΔG) yanma ısısına (ΔH) oranı yüzde oranı olarak $\text{Verim} = \Delta G / \Delta H$ şeklinde ifade edilebilir. H_2 yakıt pili için teorik termodinamik verim %83'e eşittir. Pratikte ise, yakıt pili verimi işletim hücre voltajının ideal hücre voltajına yüzde oranı olarak $\text{Verim} = 0.83 V_{\text{hücre}} / V_{\text{ideal}}$ şeklinde verilir. Burada, $V_{\text{hücre}}$: gerçek hücre voltajı, V_{ideal} : ideal durumda Gibbs Serbest Enerjisine karşı gelen voltaj ve 0.83 ise termodinamik kısıtlama faktörüdür (US Department of Energy , 2001).

2.5.1. Polarizasyon Eğrisi

Yakıt pilinde bir yakıtın verimliliği o yakıttan ne kadar güç elde edildiğine bağlıdır. Daha fazla güç eldesi demek, daha fazla akım çekmek anlamına gelir ki bu da aslında o yakıt hücresindeki kayıpları artırır. Bir başka deyişle, ne kadar fazla akım (güç) çekilirse, verim o kadar düşer. Kayıplar genelde hücrede voltaj düşüşü olarak kendini gösterir. Dolayısıyla, hücrenin verimi voltajıyla orantılıdır. Bu nedenle, yakıt hücrelerinin polarizasyon eğrileri hücrenin verimliliği hakkında önemli bir göstergedir.



Şekil 2.10. Yakıt pili polarizasyon eğrisi.

Polarizasyon eğrisi akımın bir fonksiyonu olarak hücre voltajını karakterize eder (Şekil 2.10). Artan akımla voltaj düşer. Akım yakıt pilindeki elektriksel gücün büyüklüğüne bağlıdır. Verim gerçek hücre voltajının maksimum -ideal- voltaja oranı olduğundan, polarizasyon eğrisi herhangi bir işletme akımında yakıt pilinin verimini gösterir. 0,7 V ile çalışan bir hücrenin verimi yaklaşık %50'dir. Bu hidrojenin enerji içeriğinin %50'si elektrik enerjisine dönüştürülüyor, geri kalan %50'si de ısıya dönüştürülüyor demektir. Yakıt pili tasarımına göre bir miktar yakıt reaksiyona girmeden de hücreyi terk ediyor olabilir ki bu da ilave kayıp demektir (Larminie, 2003).

İdeal olmayan durumda, yakıt pili elektrokimyası ile ilişkili olan tersinmez kayıplar yüzünden gerçek işletim voltajı ideal voltajdan daha azdır. Yakıt pili performansını düşüren başlıca 3 tersinmez kayıp vardır:

1. Aktivasyon Polarizasyonu: Reaktantlar arasında kimyasal reaksiyonu başlatmak için aşılması gereken bir enerji engelidir. Elektrot yüzeyindeki kısıtlı reaksiyon hızları buna neden olur. Düşük akım yoğunluğunda baskındır. Düşük akımda elektron transfer hızı ve dolayısıyla elektrot voltajı düşer.
2. Omik Polarizasyon (Direnç polarizasyonu): Hücredeki direnç kayıplarıdır. Bu direnç kayıplarına elektrolitte iyonların akışına karşı olan direnç ve elektrot

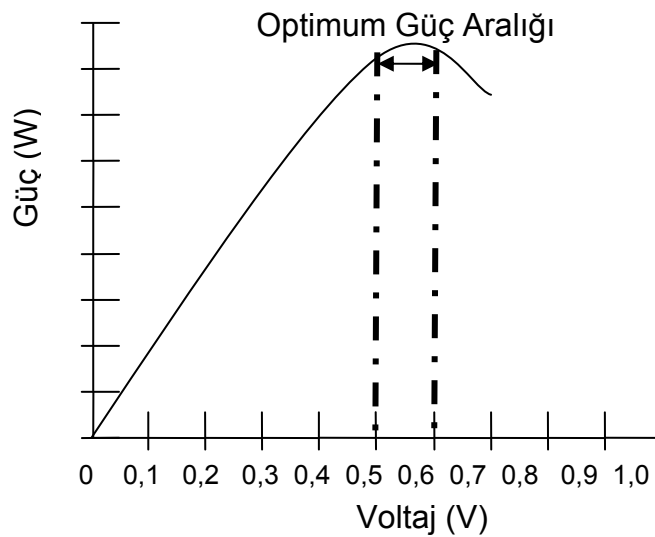
malzemesinde elektronların akışına karşı olan direnç neden olur. Bu kayıplar akım yoğunluğu ile orantılıdır; Ohm Yasası'na uyar ($V=IR$).

3. Derişim Polarizasyonu: Elektrot yüzeyindeki reaksiyonları kütle transfer hızı kısıtlar. Bu bölgede, yakıt sağlanandan daha hızlı tüketilirken, uzaklaştırılandan daha hızlı üretilen ürünler ortamda birikir. Sonuçta bu etki reaksiyonun ilerlemesini engeller ve hücre voltajının sıfıra inmesine neden olur. Bu kayıplar başlangıç akım yoğunluklarında da mevcuttur ancak yeterli reaktant akışını sağlamanın zor olduğu yüksek akımlarda baskın olur (US Department of Energy , 2001).

2.5.2. Yakıt Piliinde Güç

Elektriksel güç voltaj ve akımın çarpımıdır ($P=VI$). Yakıt pili polarizasyon eğrisi bütün işletme koşullarında voltaj ve akım arasındaki ilişkiyi verdiğiinden, polarizasyon eğrisi buna bağlı güç eğrisini türetmek için kullanılabilir. Polarizasyon eğrisinin altında kalan dikdörtgen alan anlık güç değerini verir.

Şekil 2.11'de PEM yakıt pili için tipik bir güç eğrisi gösterilmiştir. Maksimum güç 0,5 – 0,6V arasında olur. Bu aralıkta akım yüksektir. Doruk noktasında hücrenin iç direnci dış devre direncine eşittir. Buna karşılık verim artan akımla düştüğünden, yüksek verim – yüksek güç arasında bir optimum değer bulmak gerekir (US Department of Energy , 2001).



Şekil 2.11. PEMYP güç eğrisi.

2.6. Polimer Elektrolit Membranlar

Yakıt pilinde yüksek verime ulaşabilmek için; bu tez çalışmasının da konusu olan polimer elektrolit membranda olması istenen özellikler:

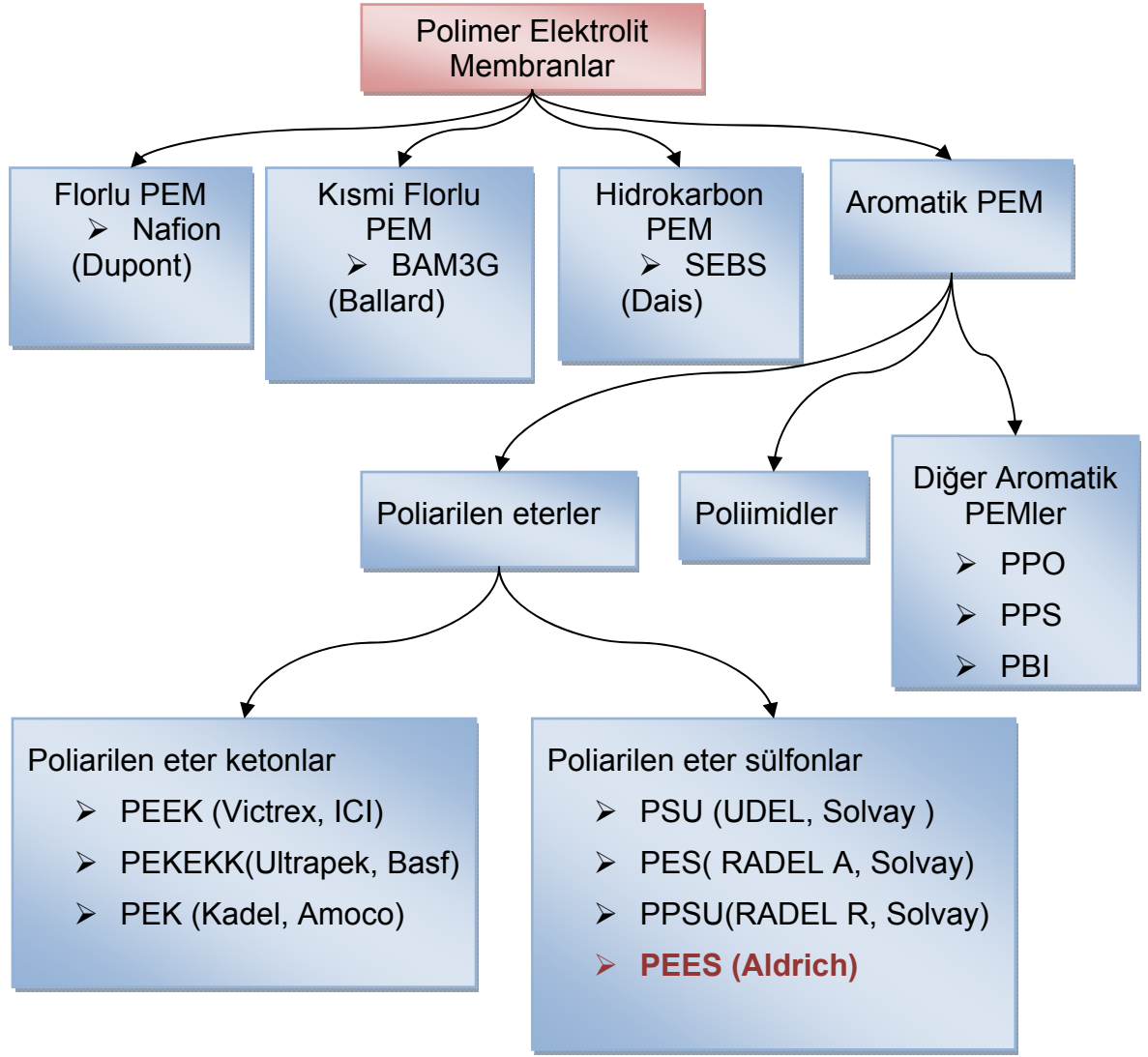
- Yüksek proton iletkenliğine sahip olması,
- Gaz ya da sıvı yakıtları geçirmemesi,
- Elektron iletkenliğinin olmaması,
- Yakıt pili çalışma koşullarında yüksek oksidatif ve hidrolitik kararlılığa sahip olması,
- İyi film özelliği göstermesi,
- Elektrotlarla iyi temas edebilmesi,
- Membran – elektrot takımına destek sağlayabilecek kadar mekanik mukavemete sahip olması,
- Yakıt pili çalışma koşullarında ısı ve yapısal kararlılığa sahip olması,
- Yaygın kullanıma olanak sağlaması için üretim maliyetinin düşük olmasıdır (Smitha, 2005).

Bu özelliklerde çeşitli ihtiyaçları karşılamaya yönelik membranların eldesi için bugüne kadar yapılan yaklaşımlar Tablo 2.3’de özetlenmektedir (Kerres, 2005).

Tablo 2.3. Yakıt pilleri için polimer elektrolit membranların geliştirilmesinde yapılan yaklaşımlar (Kerres, 2005).

İhtiyaçlar	Yaklaşımlar
Yüksek proton iletkenliği	100°C'nin altında çalışan yakıt pilinde proton iletken membran olarak sülfonlu polimerlerin kullanımı
Düşük su/metanol tutma	Florsuz iyonomerlerin kullanımı Fiziksel ve/veya kimyasal çapraz bağlı membranların geliştirilmesi
Düşük metanol ve diğer sıvı yakıt geçirgenliği	Florsuz iyonomerlerin kullanımı Fiziksel ve/veya kimyasal çapraz bağlı membranların geliştirilmesi
Yakıt pilinin aynı zamanda 100°C'nin üstünde de çalışabilmesi	Çapraz bağlı iyonomer membran sistemlerini esas alan organik- inorganik kompozit membranların geliştirilmesi
Düşük fiyat	Yeni polimerler geliştirmek yerine ticari olarak elverişli polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile yakıt pili membranı olarak kullanımı

Bugüne kadar yakıt pilleri için geliştirilen membranlar kullanılan polimer türlerine göre 4 ana başlık altında toplanabilir (Şekil 2.12.).



Şekil 2.12. Polimer türüne göre Polimer Elektrolit Membranların (PEM) sınıflandırılması.

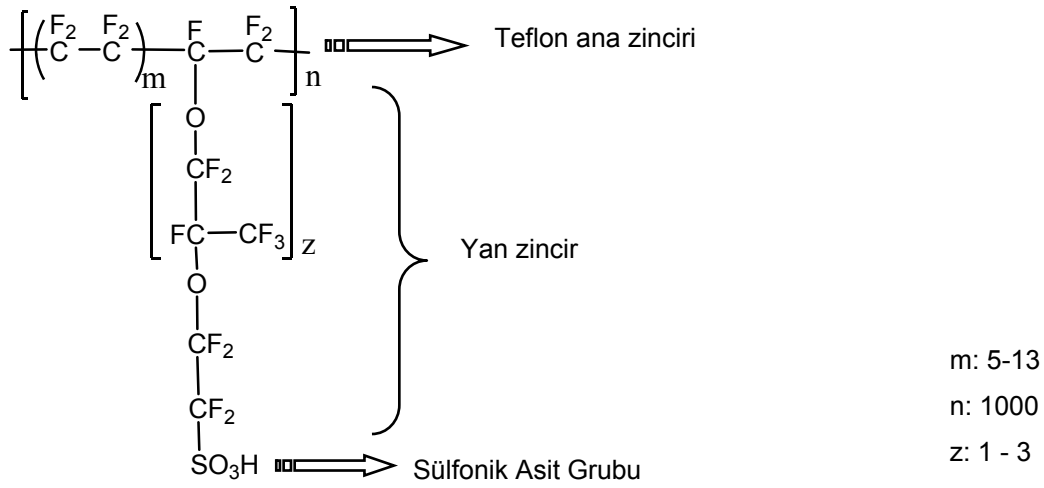
2.6.1. Florlu Polimer Elektrolit Membranlar

1940'ların başında bilim adamları organik iyon değiştirici membranlar üzerine çalışmaya başladı. İyonomer adı verilen bu yeni iyon değiştirici polimerler kaplamalardan yakıt pili membranlarına kadar pek çok uygulama alanında kullanılmaya başlandı. İyonomer alanında en önemli dönüm noktası florokarbon esaslı polimerlerin geliştirilmesidir. Ticari olarak kullanılan flurokarbon esaslı iyonomer membranlar Nafion (Dupont), Dow Membran (Dow Chemicals, ABD),

Flemion (Asahi Glass Co) ve Aciplex-S(Asahi Chemical Industry Co, Japonya)'dır. Bu membranlar arasında Dupont tarafından üretilen Nafion yüksek proton iletkenliği, kimyasal kararlılığı ve mekanik dayanımı ile ön plana çıkmaktadır (Hickner, 2004; Rikukawa, 2000).

Nafion 1960'ların sonunda Dupont'ta Dr. Walter Grot tarafından Teflon'un modifiye edilmesiyle geliştirildi. İyonik özelliklere sahip geliştirilen ilk sentetik polimer olan Nafion "iyonomer" adı verilen yeni bir polimer sınıfının gelişmesine öncülük etmiştir (Smitha, 2005; Motupally, 2000).

Nafion politetrafloretilen (PTFE) ana zinciri ve ucunda sülfonat grupları bulunan perflorovinil eter yan zincirlerinden oluşur (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. Nafion'un kimyasal yapısı.

Farklı uygulamalar için farklı kalınlıklarda üretilen Nafion 112 ve Nafion 117 membranlarının özellikleri Tablo 2.4'de listelenmiştir. Hidrojenli PEM yakıt pillerinde proton iletkenliğinin yüksek olması için minimum kalınlıkta üretilen Nafion 112 (51 µm) kullanılırken, DMYP'nde metanol geçirgenliğini düşürmek için daha kalın membran olan Nafion 117(183 µm) tercih edilir.

Tablo 2.4. Farklı kalınlıklara sahip Nafion membranların özellikleri (Grot, 1985).

Nafion Membran	Nafion 112	Nafion 117
Membran kalınlığı, μm	51	183
İyon değişim kapasitesi, meq/g	0,95	0,91
Su tutma kapasitesi, %	34	38
Proton iletkenliği, S/cm (80°C)	0,145	0,133
Metanol Difüzyon katsayısı, cm^2/s (80°C)	-	$1,4 \times 10^{-5}$

PEM Yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılan Nafion'un diğer proton iletken membranlara göre avantajları aşağıda verilmiştir:

- Sulu ortamda proton iletkenliği diğer ticari membranlara göre yüksektir.
- Gaz geçirgenliği çok düşüktür.
- Kimyasallara karşı direnci yüksektir.

Yüksek proton iletkenliği ve kimyasal kararlılığı Nafion'lu yakıt pillerinin kullanım ömrünün 80°C'de 5000 saate kadar çıkmasını sağlamıştır (Rusanov, 2005). Nafion'dan daha yüksek proton iletkenliğine sahip membranlar geliştirilmişse de bu membranların hiçbiri kimyasal kararlılıkta ve dolayısıyla kullanım süresinde Nafion'u aşamamıştır. Nafion'un bu üstünlüklerine karşılık dezavantajları da vardır. Bunlar;

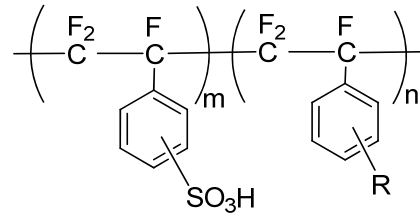
- 700 \$/m² gibi yüksek bir fiyatının olması,
- Sadece sulu ortamda proton iletmesi ve bu nedenle nemlendirme cihazı gerektirmesi,
- Üretiminde tetrafloroetilen ile ilgili güvenlik sorunlarının olması,
- Yüksek sıcaklıkta toksik ve koroziv olan flor gazını açığa çıkmasıdır.

- Isıl dayanımının düşük olması nedeniyle yakıt pilinin 100°C'nin üstünde çalışmasına engel olması ve böylece katalizörün dolayısıyla yakıt pilinin verimini kısıtlaması,
- Metanol geçirgenliğinin yüksek olmasıdır (Hickner, 2004).

Genel olarak, florlu membranların iletkenlikleri büyük oranda hidrasyon seviyesine bağlıdır. Atmosferik basınçta 100°C'nin üstüne çıkıldığında dehidrasyon yüzünden iletkenlikleri düşer. Yüksek sıcaklıklarda (120 – 200°C) yakıt pilinde membran dehidrasyonu, iyonik iletkenlikte azalma, su için proton affinitesinde azalma, mekanik dayanımda düşme, polimer iskeletinde yumuşama ve yüksek yakıt geçirgenliği görülmesi nedeni ile proton iletken malzemelerin bu grubu elverişsiz hale gelir.

2.6.2. Kısmi Florlu Polimer Elektrolit Membranlar

PTFE esaslı membranların üretiminde karşılaşılan güvenlik sorunları ve fiyatlarının yüksek olması, serbest radikal ve diğer polimerizasyon yöntemleri ile kolaylıkla sentezlenebilen ve modifiye edilebilen stiren ve kısmi florlu türevlerinden elde edilen membranlara yönelilmesine neden olmuştur.



Şekil 2.14. BAM3G membranının kimyasal yapısı.

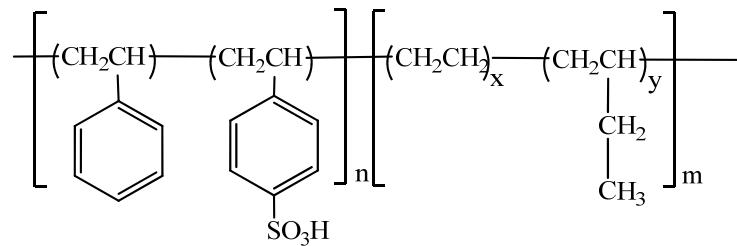
BAM3G Membranları (**B**allard **A**dvanced **M**aterials **3rd** **G**eneration of Membranes) Ballard Güç Sistemleri (Kanada) tarafından geliştirilen α , β , β triflorostiren monomeri esaslı sülfonlu bir kopolimerdir (Şekil 2.14.). 50°C'de, 48 saatte dodesilamin ile emülsiyon polimerizasyonu sonucunda elde edilen kopolimerler klorosülfonik asit veya sülfür trioksit ile sülfolanır (Livingston, 1956). Kopolimer üretim prosesinin ve sülfonasyonunun zor olması ve reaksiyon sonunda düşük sülfonasyon derecelerine sahip polimerlerin elde edilmesi en önemli dezavantajdır (Wei, 1995).

BAM membranı kullanılarak hidrojenli PEM yakıt pillerinde $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$ 'den daha yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır (Steck, 1997). Yüksek su tutma kapasitesine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta nemlendirme yapılmaksızın kullanılabilir. Ancak, kuru halde performans ve mekanik dayanımı iyileştirilmelidir. Nemli halde boyutsal kararlılığı arttırılmalıdır. Maliyeti azaltılmalıdır. Çapraz bağlı yapı kullanıldığında; boyutsal kararlılık, esneklik, direnç ve membran şişmesinde büyük oranda iyileşme gözlemlendi. İyileştirilmiş triflorostiren sülfonik membranlar 50°C 'de ve düşük akım yoğunluğunda 3000 saate kadar çalışabilmektedir (Hogarth, 2001).

2.6.3. Hidrokarbon Membranlar

Hidrokarbon membranların florlu membranlara göre bazı avantajları vardır: daha ucuzdurlar, ticari olarak elde edilebilirler ve yapıları su tutma özelliklerini arttıran polar grupların eklenmesine uygundur.

DAIS Membranları: DAIS şirketi (ABD) tarafından Sülfonlu Stiren – Etilen – Butadien – Stiren Triblok Kopolimerinden (SEBS) elde edilen membranlardır (Şekil 2.15). %100 nemli ortamda ölçülen proton iletkenlik değeri $0,07\text{-}0,1 \text{ S/cm}$ arasındadır (Ehrenberg, 1997). Sülfonasyon seviyesinin artmasıyla membran aşırı şişmeye başlar. Sülfonasyon seviyesi %60 iken proton iletkenliği ve mekanik özellikler arasında iyi bir denge bulunur. DAIS membranlarının tahmin edilen kullanım süresi 60°C 'de 2500 saat ve oda sıcaklığında 4000 saattir. Nafion'dan daha ucuzdur. Bu membranın düşük kararlılığı yüksek sıcaklık yakıt pillerinde kullanılma olasılığını düşürür.



Şekil 2.15. Sülfonlu SEBS blok kopolimerinin kimyasal yapısı (Serpico, 2002).

2.6.4. Aromatik Polimerli Elektrolit Membranlar

Elde etme kolaylığı, işleme kolaylığı, kimyasal bileşenlerindeki çeşitlilik ve yakıt pili işletim koşullarındaki dayanıklılığı tamamen aromatik yapıda olan polimerleri, yakıt pili polimer elektrolit membranları için yüksek performanslı polimerler sınıfında düşünülmesine neden olmuştur. Son yıllarda, PEM yakıt pili kullanımı için özellikle poli(arileter keton) ve poli(arileter sülfon) türevlerin sentezlenmesi ve modifiye edilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Wang, 2003). Bu polimerlerin tercih edilmesinin başlıca sebebi oksidatif ve hidrolitik kararlılıklarının çok yüksek olmasıdır. Ancak bu yüksek performanslı polimerler proton iletkenliğine sahip değildir; modifiye edilmeleri - proton iletken gruplara sahip olmaları - gerekir. Bu amaca yönelik, yapılan çalışmalarda; modifikasyon kolaylığı ve yüksek proton iletkenliğine sahip olması nedeniyle tercih edilen proton iletken grup çoğunlukla sülfonat grubudur ($-SO_3H$). Farklı sülfolama yöntemleri vardır:

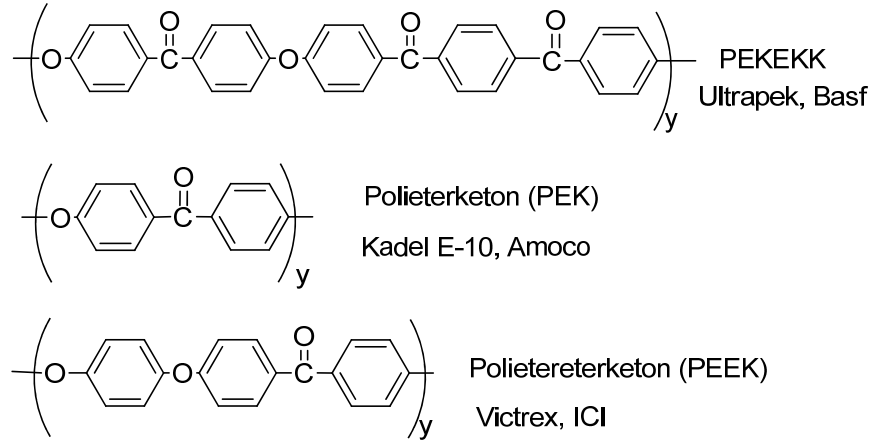
1. Sülfonat grubu içeren monomerin polimerizasyonu
2. Graft yöntemi
3. Polimer iskeletin doğrudan sülfolanması

Yüksek performanslı polimerlerin sülfolanması proton iletkenlik özelliklerini önemli ölçüde artırır.

2.6.4.1. Sülfonlu Poli(arileter keton) membranlar

Poli(arileter keton)lar, fenil halkaları arasında eter ve karbonil bağlantıları içeren bir polimer sınıfıdır. Yaygın olarak kullanılan poli(arileter keton)ların kimyasal yapısı, ticari isimleri ve üretici firmaları Şekil 2.16'da verilmiştir. Bu polimerlerin sülfonasyon reaksiyonları Ulrich ve Rafler tarafından detaylı olarak incelenmiştir. Literatürde yapılan birçok çalışma sonucunda farklı reaksiyon sıcaklıklarında farklı sülfonasyon ajanları ile gerçekleştirilen sülfonasyonlar sonucunda poliarilen eter ketonlar için en uygun sülfonasyon ajanının derişik sülfürik asit olduğu belirlenmiştir (Ulrich, 1998; Jia, 1996; Huang, 2001). Sülfonasyon ajanı olarak klorosülfonik asit ya da dumanlı sülfürik asidin kullanılması polimerin büyük oranda bozunmasına neden olur (Bishop, 1985; Hickner, 2004). Derişik sülfürik asit

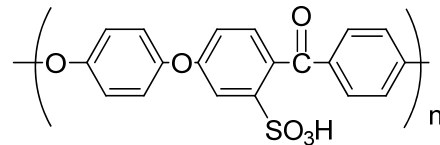
kullanılarak, reaksiyon süresi ve sıcaklık değiştirilerek poliarilen eter ketonların sülfonasyon hızı kontrol edilebilir. Hiçbir bozunma ve çapraz bağlanma olmaksızın %30 ila 100 arasında sülfonasyon derecesine sahip sülfonlu polimerler elde edilebilmektedir (Huang, 2001; Hickner, 2004).



Şekil 2.16. Ticari olarak bulunabilen poli(arileter ketonlar).

Yüksek performanslı polimerler içinde sentez ve sülfonasyon kolaylığı nedeniyle yakıt pili uygulamaları için en çok üzerinde çalışılan polimer polieter eter ketondur (PEEK). Poliaril eter ketonlar arasında oda sıcaklığında sülfonasyon reaksiyonu en hızlı olan polimerdir. 55°C'de hiçbir bozunmaya uğramaksızın derişik sülfürik asit ile %100 sülfonasyon derecesine sahip polimerler elde edilebilir (Ulrich, 1998).

Kimyasal yapısı Şekil 2.17'de gösterilen sülfonlu poli(etereter keton) (SPEEK) geniş bir sülfonasyon derecesi aralığına sahiptir; %100 sülfolanabilir. Sülfonasyon derecesi yaklaşık %60 iken iyi bir iletkenlik ve mekanik dayanım gösterir. Nafion 117'nin proton iletkenliği tamamen oda sıcaklığında nemli ortamda 0,1 S/cm iken (Gebel, 1993), bu malzemenin iletkenliği 0,06 S/cm'dir (Bae, 2002). Hidrojenli yakıt pillerinde 50°C'de kararlılığı 4000 saatten fazladır (Hogarth, 2001).

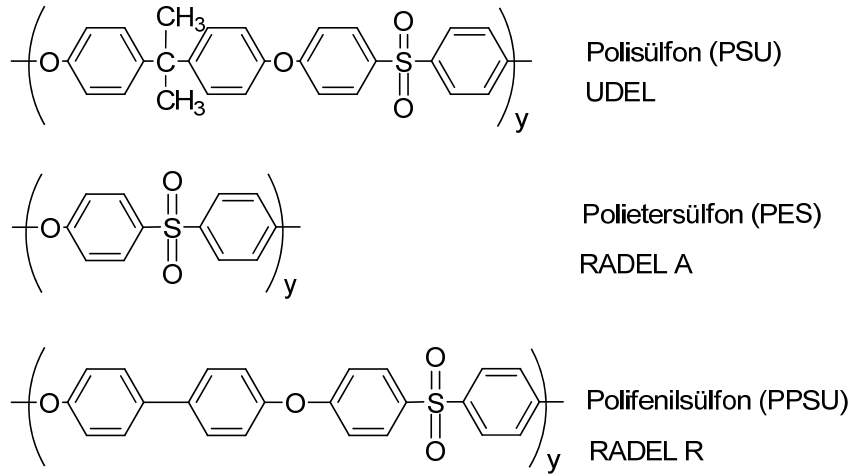


Şekil 2.17. SPEEK yapısı.

Sülfonlu aromatik polimerler arasında proton iletken membran olarak en çok kullanılan ve üzerinde çalışılan polimer sülfonlu poli(eter eter keton)dur. Nafion'a yakın proton iletkenliği ve Nafion'un çok üzerinde olan ısı kararlılığı ile SPEEK membranları gelecek vadetmektedir. Ancak yakıt pilindeki kimyasal kararlılıkları, bir başka deyişle kullanım süreleri (3000 saat) Nafion'a göre (5000 saat) düşüktür. Bu nedenle kimyasal kararlılığı yüksek polimerlerle karıştırılarak ya da inorganik malzemelerle takviye edilerek kimyasal kararlılığı artırılmaya çalışılmaktadır.

2.6.4.2. Sülfonlu Poli(arileter sülfon) membranlar

Poli(arileter sülfon)lar fenil halkaları arasında eter ve sülfon (-SO₂-) bağlantılarını içerirler (Şekil 2.18). Ticari olarak eldesi mümkün olan polisülfon ve polieter sülfonun sülfonasyonu ve yakıt pili membranı olarak kullanımı ile ilgili yapılan birçok çalışma bulunmaktadır (Johnson, 1984; Nolte, 1993; Kerres J. C., 1996; Kim, 1999; Hogarth, 2001; Blanco, 2002; Karlsson, 2004 ve 2005; Guan, 2005; Lu, 2005; Park, 2005).



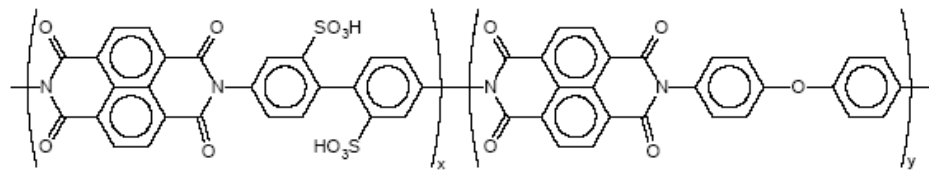
Şekil 2.18. En çok kullanılan ticari poli(arileter sülfon)ların kimyasal yapısı.

Bu membranların yakıt pillerinde kullanımını engelleyen iki önemli neden vardır. Bunlardan birincisi poliarilen eter ketonlara göre sülfonasyon reaksiyonlarının zor olması ve sülfonasyon sırasında polimerin kolay bozunmasıdır. Sülfonasyon sırasında, polimerin sülfonil gruplarından çapraz bağlanması sülfonasyon derecesini ve dolayısıyla proton iletkenliğini düşürürken, polimer zincirindeki kırılmalar polimerin kararlılığını ve dolayısıyla membranın kimyasal ve mekanik

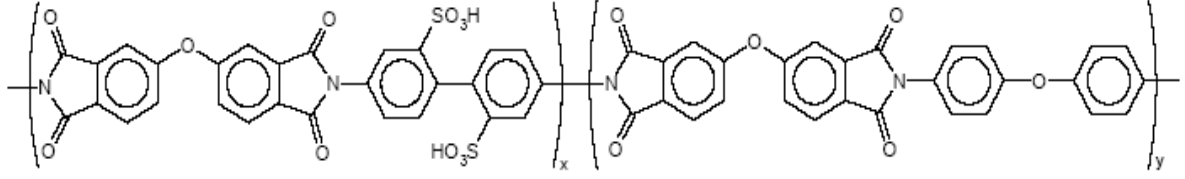
dayanımını azaltmaktadır. Polimer ana zincirinin bozunmasını engellemek için çeşitli kontrollü sülfonasyon yöntemleri geliştirilmiştir (Kerres, 1996; Kerres, 1998; Kerres, 1998). PES ve PSU polimerlerinin bir diğer önemli dezavantajı ise düşük sülfonasyon derecelerinde (30%) bile suda çözünür olmalarıdır. Bu nedenle yüksek sülfonasyon derecelerine çıkılması, bir başka deyişle, yüksek proton iletkenliğine sahip membranların elde edilmesi çok zordur. Elde edilse bile yakıt pili işletim koşullarında uzun süre kimyasal ve mekanik dayanıklılık gösteremezler. Nafion ile karşılaştırılabilir bir proton iletkenliği için 90 mol% den fazla sülfolanma gerekir. Ancak, bu seviyede sülfolandıklarında su tutma oranı (%70) Nafion'unun (%21) 3 katıdır. Sıcaklık 25°C'den 80°C'ye çıktığında membran büyük oranda şişer. Daha yüksek sıcaklık artışlarında su tutma %400 oranda artar ve mekanik dayanım düşer. Bu problemin üstesinden gelmek için karışım ya da çapraz bağlı membranlar hazırlanmıştır. Çapraz bağlanma şişmeyi %50 oranında azaltır fakat iletkenliği de düşürür (Hogarth, 2001).

2.6.4.3. Poliimid membranlar

Dianhidridlerle sülfonlu aromatik diaminlerin kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilirler. Sülfonlu polimidler (SPI) Nafion'a göre 3 kat daha az hidrojen gazı geçirirler. Sülfonlu naftalenik membranın performansı Nafion 117'ye yakındır. Yakıt pilinde 3000 saatlik kullanım ömrüne sahiptir. Ancak sülfonatlı ftalik poliimid böyle değildir. Performansı Nafion 117'den daha düşüktür. Yakıt pili çalışma koşullarında çok hızlı bozunur. Ftalik poliimid yapısının hidrolizi zincir kırılmasına – molekül ağırlığında azalmaya – ve membranın kırılgan olmasına neden olur (Savadogo, 1998). Yakıt pilinde 70 saat kararlılık gösterir. Sonuç olarak hidrolize karşı çok dayanıklı olan sülfonlu naftalenik poliimid membranları yakıt pili uygulamaları için daha elverişlidir. Fakat bu membranların da yakıt pilinde kullanım süresi Nafion'a göre düşüktür (Hickner, 2004; Hogarth, 2001).



Şekil 2.19. Sülfonlu naftalenik poliimid yapısı.



Şekil 2.20. Sülfonlu ftalik poliimid yapısı.

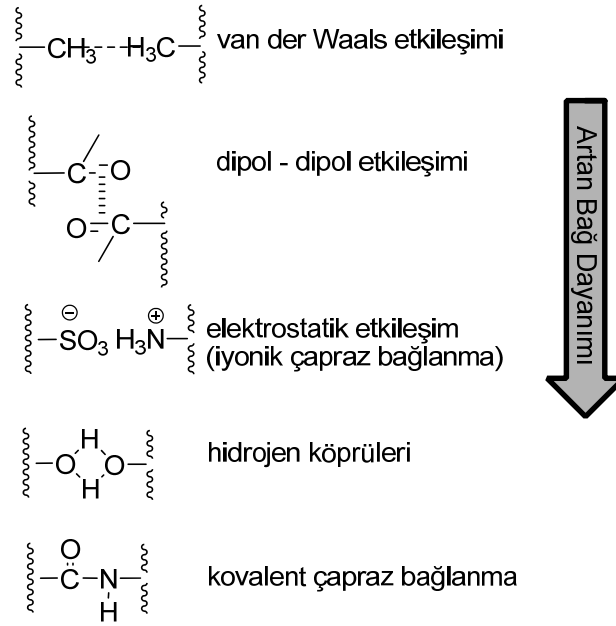
2.7. Karışım Membranlar

Karışım (Blend) polimerler, iki ya da daha fazla polimerin ortak çözücüsüyle ya da eritilerek karıştırılması sonucu elde edilen homojen polimer karışımları olarak tanımlanır. Karışımların en önemli avantajı ticari bir polimerin özelliklerinin kolaylıkla değiştirilebilmesine olanak sağlamasıdır. Ayrıca istenen özelliklerde yeni malzemelerin elde edilmesi için oldukça ucuz bir yöntemdir (Utracki, 1989).

Karışım polimerler, en az iki makromoleküler türün (polimer veya kopolimer) karışımıdır. Karışım ismi sisteme, karışımda düşük oranda bulunan bileşen ağırlıkça %2'yi aşarsa verilir. Karışımın serbest enerjisi değişiminin işaretine göre polimer – polimer karışımları termodinamik olarak “uyumlu” veya “uyumsuz” olabilir. Uyumlu polimer karışımı moleküler seviyede homojen olan bir polimer karışımıdır; serbest enerjisi değişiminin işareti negatiftir. Uyumlu olmayan karışımlarda ise serbest enerji değişimi değeri pozitifdir (Utracki, 1989).

Karışımlar bileşenler arasındaki ekzotermik etkileşimler sonucu ortaya çıkar. Uyumluluk iki polimer yapı arasındaki benzerlikten kaynaklanır ve onların arasındaki özgül etkileşimlerin varlığına bağlıdır. Genellikle, polimer karışımları termodinamik olarak uyumlu değildirler. Bu tür polimerler zayıf fiziksel ve kimyasal etkileşimler ile çok fazlı karışmayan - heterojen- sistemler oluştururlar ve polimer alaşımlar olarak adlandırılırlar. Homojen olmayan bu karışımlar zayıf mekanik özellikler gösterirler. Bu yüzden uyumluluğun sağlanması istenir. Bazı durumlarda, küçük miktarlarda ana bileşenlerle uyumlu olan blok ya da graft kopolimerlerin uyumluluğu sağlayıcı olarak eklenmesi bu problemi çözebilir. Homojen bir karışım elde etmede blok kopolimerler graft kopolimerlerden daha etkilidir (Olabisi, 1979; Vasile, 2003).

Polimerlerde farklı etkileşimler daima birlikte yer alır. Makromoleküller arasındaki van der Waals etkileşimi her polimerde mevcuttur ve elektrostatik etkileşimler daima hidrojen köprüleri ve dipol-dipol etkileşimleri ile oluşur. Makromoleküller arasındaki kimyasal bağlar polimer yapısında çok güçlü etki yaratırlar. Çünkü makromoleküller arasındaki fiziksel etkileşimler bozulabilirken (örneğin, hidrojen köprüleri sıcaklık arttıkça çözülebilir), kovalent çapraz bağlar sabit polimer morfolojisinden ötürü kalıcı olur.



Şekil 2.21. Makromoleküller arasındaki özgül etkileşimler.

2.7.1. Yakıt Pili Membranlarında Polimer Karışımlarının Kullanımı

Yakıt pili uygulamalarında halen kullanılan proton iletken membranlarda karşılaşılan sorunlar:

1. Hidrojenli PEMYP uygulamasında

- Florlu membranların pahalı olması, su beslemesinin yapılması ve yüksek sıcaklıkta proton iletkenliklerinin önemli oranda düşmesi (Adjemian, 2002; Yeo, 1977)
- Sülfonlu aromatik esaslı membranların mekanik kararlılığını önemli oranda düşürecek kadar yüksek su tutma kapasitelerinin olmasıdır.

2. DMYP uygulamasında

- Florlu membranların pahalı olması ve yüksek metanol geçirgenliğine sahip olmaları (Ren, 2000; Barragan, 2004) ve
- Bazı membranların yüksek sıcaklıkta metanolde/ metanol çözeltilerinde çözünmeleridir.

Bu sorunlar nedeniyle, son yıllarda yüksek mekanik ve ısı dayanım, düşük metanol geçirgenliği gibi üstün özellikler gösteren karışım membranların yakıt pillerinde kullanımına yönelik çalışmalar ivme kazanmış; istenen özelliklere göre karışım bileşenleri arasında farklı etkileşim kuvvetleri gösteren proton iletken membranlar geliştirilmiştir. Tablo 2.5’de şimdiye kadar geliştirilen karışım membran çeşitleri ve özellikleri sıralanmıştır (Kerres J. A., 2005).

Tablo 2.5. Bileşenler arasındaki etkileşime göre karışım membranlar ve özellikleri.

Karışım bileşenleri arasındaki etkileşim	Proton iletken karışım membranlar	Özellikleri
Van der Waals / Dipol-Dipol etkileşim	SPSU / PSU	Homojen olmayan morfoloji, Kabul edilemez yüksek şişme
Hidrojen köprüleri	SPEEK / PEI Ultem SPEEK / PA Trogamid P	Kısmen homojen olmayan morfoloji, Kabul edilemez yüksek şişme
İyonik çapraz bağlanma/ Hidrojen köprüleri	SPAEEK/ bazik polimer SPSU/ bazik polimer	Birçok durumda homojen morfoloji, Yüksek sıcaklıkta kısmen yüksek şişme
Kovalent çapraz bağlanma	SPAEEK/ polisülfonat SPSU /polisülfonat dihalojen bileşenlerle çapraz bağlanma	Homojen morfoloji, Etkin olarak azaltılmış şişme

2.7.1.1. Van-der-Waals / Dipol-Dipol etkileşime sahip karışım membranlar

Bu tür membranlarda temel düşünce, sülfonlu proton iletken membranı modifiye edilmemiş -fonksiyonel gruba sahip olmayan- bir polimer ile takviye etmektir. Çünkü polimerler sülfolandığında ya da diğer modifikasyon reaksiyonlarına tabi tutulduklarında mekanik dayanımlarını önemli oranda kaybederler. Kerres ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda diğerlerine göre ucuz olması, iyi kimyasal ve mekanik kararlılık göstermesi ve farklı yöntemlerle kolay sülfolanması nedeniyle bazik polimer olarak, ticari PSU Udel tercih edilmiştir. Ancak yapılan ilk denemelerde, dipolar aprotik çözücülerde (NMP, DMAc ya da DMSO) hazırlanan sülfonlu/sülfonsuz polisülfon (SPSU/PSU) karışımlarından homojen olmayan, mekanik kararlılığı düşük membranlar elde edilmiştir. Polimerler arasındaki uyumsuzluk; hidrofilik ve proton iletkenlik özelliği gösteren sülfonik asit gruplarından kaynaklanmıştır. Üstelik iki polimer arasındaki Van der Waals ve dipol-dipol kuvvetler karışım bileşenlerinin uyumluluğunu sağlamak için çok zayıftır (Kerres, 2005). Bu nedenle, ikinci bir yaklaşım olarak, karışımı oluşturan polimerlerin uyumluluğunu arttırmak için, sülfonik asidin iyonik olmayan öncü grubuna (-SO₂Cl) sahip PSU, modifiye edilmemiş PSU ile karıştırıldı. Bu amaçla, Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (2001), karışımı oluşturan polimerler arasında yalnızca fiziksel bağlanma olan modifiye edilmemiş PSU/ PSU-SO₂Cl, PSU/PSU-SO₂OCH₃ ve PSU/PSU-SO₂NHC₃H₇ karışımları hazırlandı. Ancak, modifiye edilmemiş PSU ile modifiye edilmiş sülfopolimerlerden hazırlanan bu membranlar istenmeyen özellikler (homojen olmayan morfoloji, suda aşırı şişme ve mekanik kararsızlık) sahipti. Dahası, polimer uyumsuzluğu yüzünden membrandan önemli miktarda PSU-SO₃H sızması gözlemlendi (Zhang, 2001).

Bahsedilen bu sebeplerden ötürü, proton iletken membran olarak Van-der-Waals / dipol-dipol etkileşim karışım membranları tercih edilmemektedir.

2.7.1.2. Hidrojen köprüsü etkileşimine sahip karışım membranlar

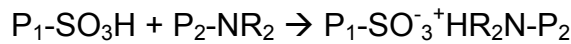
Hidrojen köprüsü oluşturabilen, iyi kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olan birçok polimer bugün ticari olarak üretilmektedir. Bu nedenle, proton iletken membranlarda şişmeyi azaltmak için sülfonlu polimer ile hidrojen köprüsü

oluşturan bir polimerin karışımı özellikle maliyet açısından uygun bir yoldur. Bu amaçla, Cui ve arkadaşları tarafından (1998) sülfonlu polietereeterketon (SPEEK), poliamid (PA, Trogamid P, üretici: Hüls) ve poli(eterimid) (PEI, Ultem) kullanılarak karışım membranlar hazırlandı. Bu membranlar iyi proton iletkenlikleri gösterdiler. Karışım membranda SPEEK ile PA ya da PEI polimeri arasındaki hidrojen köprüsü etkileşimi, saf SPEEK ile karşılaştırıldığında; hazırlanan karışım membranlarının camsı geçiş sıcaklıklarının 5–15 K artmasını sağladığı saptandı (Cui, 1998). Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda hidrojen bağına sahip karışım membranların şişme değerleri çok arttı ve 90°C’de membranda çözünme oldu. Üstelik karışım membranlarda bazı faz ayrımları oluştu ve yakıt pili uygulamalarında mevcut asidik ortamda amid ve imid gruplarından dolayı hidroliz kararlılığında düşme gözlemlendi (Kerres, 2005). Bu nedenlerle artık hidrojen köprülerine sahip karışım membranlar ile ilgili çalışmalar yapılmamaktadır.

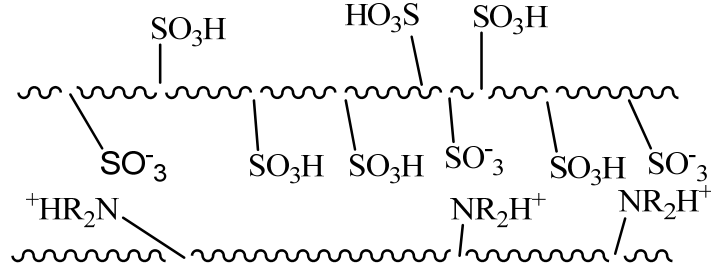
2.7.1.3. İyonik çapraz bağlı asit- baz karışım membranlar

Yukarıda anlatılan farklı iki karışım membranın istenmeyen özelliklere sahip olması nedeniyle literatürde daha güçlü etkileşimlere sahip karışım membranların araştırıldığını görmekteyiz.

Asit – baz karışım membranları asidik proton iletken bir polimer ile bazik bir polimerin karışımından oluşur. Karışım bileşenleri arasındaki etkileşim kuvvetleri; hidrojen köprüsü ve asit – baz grupları arasındaki proton transferinden kaynaklanan elektrostatik etkileşimlerdir (Zhang, 2001):



Asit – baz karışım membranların oluşum mekanizması ve yapısı Şekil 2.22’de şematik olarak gösterilmiştir.

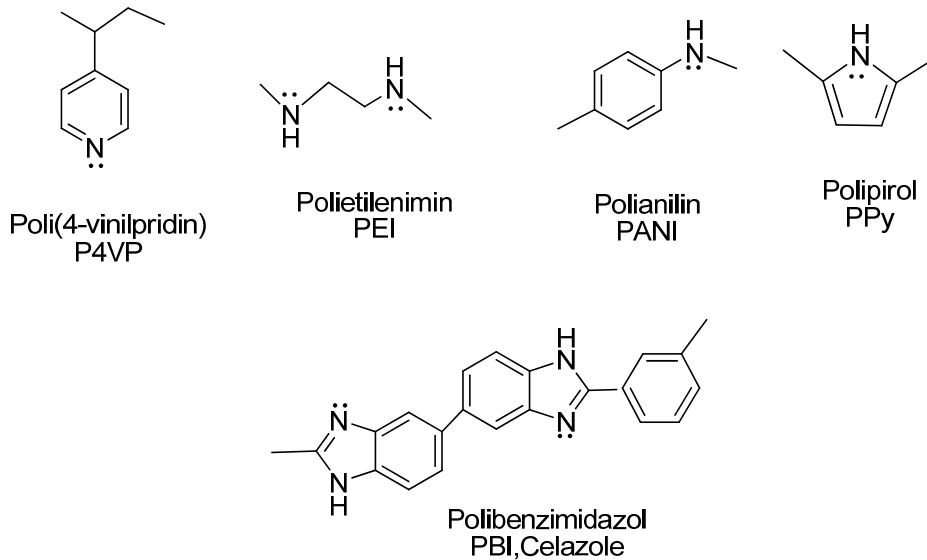


Şekil 2.22. İyonik çapraz bağlı asit-baz karışım membranlar.

Zyl ve Kerres (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, özellikle, aynı polimer ana zincirine sahip asidik ve bazik polimerlerin (PSU-SO₃H/PSU-NH₂) birbirleriyle uyumlu karışımlar oluşturdukları gözlenmiştir.

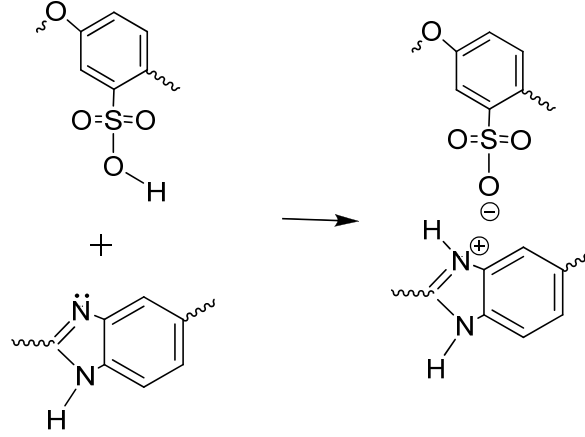
Sülfonik asit grupları içeren asidik polimerlere örnek olarak Bölüm 2.6.4'de anlatılan sülfonlu aromatik polimerler - poliarilen eter ketonlar, poliarilen eter sülfonlar, polieterimid, polifenilen oksit ve polifenilen sülfid - verilebilir.

Karışım membranlarda bazik polimer olarak poli(4-vinilpiridin) (P4VP), polietilenimin (PEI), polibenzimidazol (PBI), polivinilimidazol (PVI), polianilin(PANI) ve polipirol (PPy) kullanılmaktadır (Şekil 2.23.). Bunlar arasında en çok tercih edilen bazik polimer ise; ticari olarak Celazole adı ile üretilen polibenzimidazol (PBI)'dür (Walker, 1999).



Şekil 2.23. Asit –baz karışım membranlarında kullanılan başlıca bazik polimerler.

Asit – baz karışım membranlarında poli-tuz oluşumu iyonik çapraz bağlanma noktaları olarak rol oynar ve hidrolitik kararlılığı artırır. Şekil 2.24’de SPEEK/PBI arasındaki poli-tuz oluşumu verilmiştir.



Şekil 2.24. SPEEK/PBI Asit – baz karışım membranlarında imidazol grubunun protonasyonu ile poli-tuz oluşumu (Kerres, 1999).

1999 yılından itibaren PEM yakıt pili uygulamaları için asit – baz karışım membranları üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu membranların başlıca avantajları:

- Şişmenin az olması,
- Kimyasal kararlılığının yüksek olması,
- Metanol geçirgenliğinin düşük olması ve
- Çok iyi mekanik özelliklere sahip olmasıdır.

Üstelik tüm bu artı özelliklere sülfonlu membranlara kıyasla proton iletkenliği değerinde fazla bir düşme olmaksızın ulaşılmıştır. Bu nedenle elde edilen güç yoğunluğu ve kullanım süresi bazında yakıt pili performansı yüksektir (Kerres J., 2001; Kerres, 2004).

Buna karşılık asit – baz karışım membranlarının da bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar;

- İyonik çapraz bağ dayanımının bazik polimerin dayanımına bağlı olması,

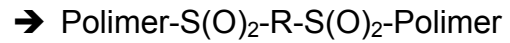
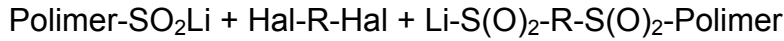
- 90°C'nin üstünde sulu ortamda elektrostatik etkileşimlerin yok olması ve hidrojen köprülerinin kırılması; bunun sonucunda membranın yakıt pili içinde parçalanmasına sebep olan mekanik kararsızlık (Kerres, 2005).

Bu kararsızlığın üstesinden gelebilmek için, kovalent olarak çapraz bağlı karışım membranlar geliştirilmiştir.

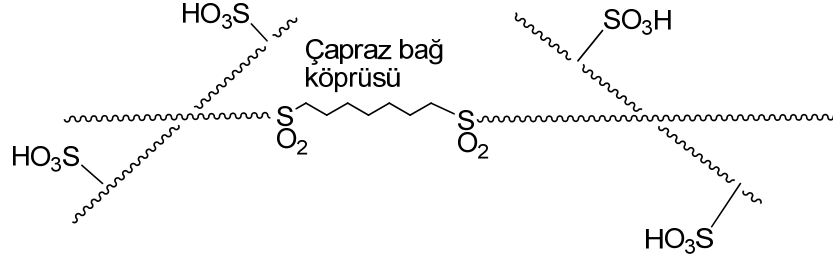
2.7.1.4. Kovalent – çapraz bağlı asit-baz karışım membranlar

Literatürde kovalent çapraz bağlı iyonomer membranlar hakkında az sayıda bilgi bulunmaktadır. 1993 yılında Nolte ve arkadaşları tarafından N- imidazollü SPES iyonomeri 4,4'diaminodifenilsülfon ile kısmen kovalent çapraz bağlandı. Ancak yakıt pilinin asidik ortamında sülfonimid bağları yeterince kararlı olamadı(Nolte, 1993).

1998'de Kerres ve arkadaşları tarafından yeni bir çapraz bağlama metodu geliştirildi. Bu metot di-ya da oligohalojenalkanlar ya da – arilenler ile sülfonat gruplarının S-alkilasyonunu içerir:



Tercih edilen halojen alkanlar: α,ω -dibromo- ya da α,ω -diiodoalkanlar Br(I)-(CH₂)_x- Br(I) (x=3-12) ve tercih edilen halojen arilenler ise bis(4-florofenilsülfon), bis(4-florofenilfenil) fosfinoksit, dekaflorobenzofenon ve dekaflorobifenildir. S-alkilasyonu ile oluşturulan çapraz bağlar alkalın, nötr ve asidik koşullar altında sulu ortamda ve sıcak dipolar-aprotik çözücülerde kararlıdır. Dahası, bu membranlar iyi ısı kararlılık gösterirler (Kerres, 2001a). Şekil 2.25'de bu tür kovalent çapraz bağlı membranlar şematik olarak gösterilmiştir.



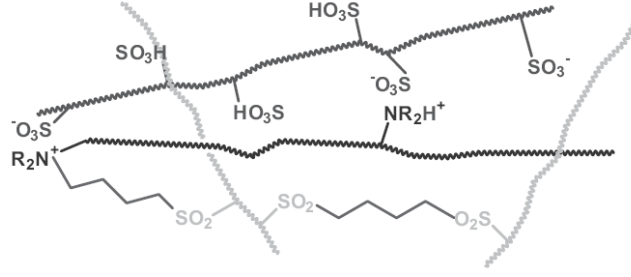
Şekil 2.25. Kovalent olarak çapraz bağlı karışım membranlar.

Bu yapıdaki membranların avantajları kolay hazırlanabilmeleri ve çok geniş bir özellik aralığına sahip olabilmeleridir. Dezavantajı ise membranların kuru halde çok kırılgan olmalarıdır. Yakıt pili işletimi sırasında parçalanın membranın yakıt ve oksijenle doğrudan teması yakıt pilinin tahrip olmasına neden olur(Kerres, 2005).

2.7.1.5. Kovalent – iyonik çapraz bağlı karışım membranlar

Hem iyonik çapraz bağlı membranlar (iyonik çapraz bağların 70-90°C’de kırılması gibi) hem de kovalent çapraz bağlı membranlar (sülfonlu polimerlerin membrandan sızması, kuru membranların kırılganlığı gibi) bazı dezavantajlara sahiptirler. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için Kerres tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada üçlü karışım iyonomer membranlar hazırlanmıştır. Bu sayede iyonik çapraz bağlı membranların avantajları (membranların esnekliği, iyonik çapraz bağların esnekliği ile sağlanan iyi mekanik özellikler) ile kovalent çapraz bağlı membranların avantajları (hidroliz kararlılığı) birleştirilmiş ve kovalent – iyonik çapraz bağlı membranlar geliştirilmiştir (Kerres, 2001b).

Dihalojen bir çapraz bağlayıcının eklenmesi ile sülfonlu polimer, polisülfonat ve polibazın karışımı ve çapraz bağlanması sonucu elde edilen membranlar Şekil 2.26’da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.26. Kovalent - iyonik çapraz bağlı membranlar.

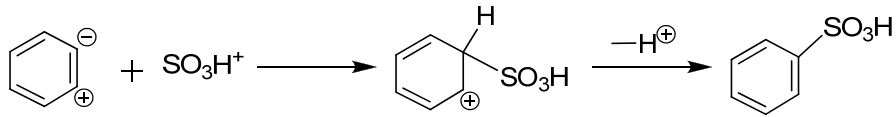
Bu membranların dezavantajı polisülfonat ve poliamid arasındaki uyumsuzluktur. Bu uyumsuzluk nedeni ile oluşan faz ayrımlı membranlar mekanik kararlılık göstermezler ve makroskopik faz ayrımı yüksek sıcaklıklarda membranda güçlü bir şişmeye neden olur. Yeterince açık olmamasına rağmen, sülfonat ve baz polimerlerinin uyumsuzluğunun, bazın tek elektronu ile sülfonat grubunun tek elektronunun birbirini itmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kerres tarafından 2004 yılında “Lithiation Reaksiyonu” ile aynı iskelet yapısında bazik polimer ve sülfonat gruplarının yanında sülfonat gruplarını da taşıyan polimerlerden oluşan ikili kovalent-iyonik çapraz bağlı karışım membranlar geliştirildi. Bu membranlar homojen morfoloji gösterdi ve böylece membrandaki şişme probleminin önüne geçildi. Seçilen üçlü kovalent-iyonik çapraz bağlı karışım membranın 90°C’de su tutma yüzdesi ağırlıkça %180 iken, ikili sistemlerde yalnızca %60 olmuştur. Bu ikili karışım aynı iskelette hem sülfonat hem de sülfonat gruplarını içeren PEEK ve bazik PSU bileşenlerinden oluşur. Çözücü olarak NMP ve çapraz bağlayıcı olarak da 1,4-diiodobütan kullanılmıştır. Bu yöntemle hazırlanan membranlar avantajlarına rağmen maliyetleri çok yüksek olduğundan uygulamada tercih edilmemektedir.

Kovalent-iyonik çapraz bağlı membranlarla şişme ve su tutma oranları iyonik çapraz bağlı membranlara göre önemli ölçüde düşürüldü. Hem kovalent hem de kovalent-iyonik çapraz bağlı membranların ısı kararlılığı çapraz bağlı olmayan SPEEK membranlarla hemen hemen aynıdır. İyonik çapraz bağlı membranların ısı kararlılığı ise diğerlerinden çok daha iyidir.

2.8. Sülfonasyon Reaksiyonları

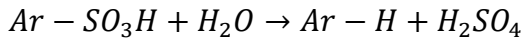
Sülfonasyon elektrofilik bir değişim reaksiyonudur. $-\text{SO}_3\text{H}$ grubu organik moleküldeki karbon atomu ile kimyasal bağ oluşturur. Genellikle sülfürik asit, dumanlı sülfürik asit ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$) ve klorosülfonik asit sülfonasyon ajanı olarak kullanılır. Çok sık olmamakla beraber, florosülfonik asit, sülfür dioksit, sülfidler ve N – piridinyum sülfonik asit de kullanılabilir. Alifatik ve aromatik maddelerin sülfonasyon mekanizmaları arasında farklılıklar vardır. Aromatiklerde C-H bağının dissosiyasyon enerjisi alifatiklerinkine göre daha yüksek olmasına rağmen aromatiklerin sülfonasyonu daha kolaydır. Aromatik halkada elektron yoğunluğunu arttırdıklarından $\text{Cl}-$, NH_2- , $\text{OH}-$, $\text{SH}-$ gibi grupların varlığı sülfonasyon reaksiyonunu kolaylaştırır. Diğer taraftan, elektron yoğunluğunu azaltan $=\text{NR}_2=$ gibi grupların varlığı sülfonasyonu zorlaştırır (Kucera, 1998).



Şekil 2.27. Sülfonik katyonla aromatik halkanın sülfonasyonu.

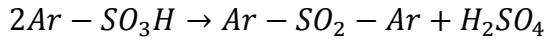
Şekil 2.27’de aromatik halkanın genel sülfonasyon reaksiyonu verilmiştir. Aromatik bileşiklerin sülfonasyonu tersinir bir reaksiyon olduğundan çok karmaşık olabilir. Desülfonasyon ($-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun hidrolizi) sülfonasyonun ters reaksiyonudur ($\text{Ar} - \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ar} - \text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$)

Şekil 2.28). Sülfonasyon sırasında hidrolizin minimum seviyede tutulabilmesi için derişik asit kullanılır ve polimer reaksiyon önce kurutulur (Cerfontain, 1968).



Şekil 2.28. Hidroliz reaksiyonu ile desülfonasyon.

Yüksek reaktif $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının varlığında, sülfonlu polimerlerin arasında Şekil 2.29’da gösterildiği gibi çapraz bağlanma olabilir. Sülfonasyon sırasında gerçekleşen çapraz bağlanma ile ilgili literatürde çok fazla bilgi olmasa da reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çapraz bağlanma hızının arttığı bilinmektedir (Cervinka, 1985).



Şekil 2.29. Sülfonasyon sırasında çapraz bağlanma reaksiyonu.

Sülfonasyon reaksiyonu koşullarının seçiminde üç önemli faktör vardır:

- Sülfonasyon seviyesi (aromatik halkaya katılan $-SO_3H$ grubu sayısı)
- Oluşan izomerlerin çeşidi
- Sülfonik asit verimi (desülfonasyonun minimum seviyede tutulması)

Literatürde tanımlanan sülfonasyon reaksiyonları geniş bir sıcaklık aralığında (-20 ila 300°C) arasında gerçekleştirilmiştir. Özellikle yüksek sülfonasyon dereceleri elde etmek istendiğinde yüksek sıcaklıklarda sülfonasyon verimi daha yüksektir. Buna karşılık, sülfon oluşumu (çapraz bağlanma) reaksiyon sıcaklığının artışıyla artar. Ayrıca sülfonasyon ajanı olarak kullanılan sülfürik asit ya da dumanlı sülfürik asidin derişimi de sülfonasyon reaksiyonunu etkiler. Reaksiyon ortamında suyun bulunması desülfonasyona neden olduğundan sülfonasyon ajanı yüksek derişimlerde kullanılır (Kucera, 1998).

Sülfonasyon ajanları reaksiyon türüne göre 3 sınıfa ayrılır:

1. Sülfür trioksitten türetilen sülfonasyon ajanları: sülfürik asit ve türevleri, klorosülfonik asit, florosülfonik asit, serbest sülfür trioksit ve kompleksleri vb. gibi
2. Nükleofilik ajanlar: sülfidler ve hidrojen sülfidler
3. Radikal olarak reaktif olan ajanlar: sülfürid klorit (SO_2Cl), sülfür dioksit

Kullanım kolaylığı ve sülfonasyon verimi bakımından aromatik polimerlerin sülfonasyonu için çoğunlukla ilk gruptaki sülfonasyon ajanları tercih edilir (Kucera, 1998).

Spesifik bir polimer için en iyi sülfonasyon ajanının belirlenmesinde; sülfonlu polimerin mekanik dayanımının yanı sıra film oluşturma özelliği ve sülfonasyon ajanının polimerle uyumluluğu esas alır (Smitha, 2003).

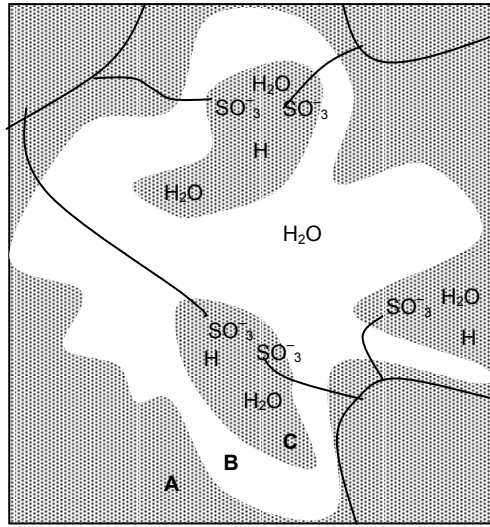
Poli(eter eter keton)un sülfonasyonu 25-60°C arasında derişik sülfürik asit ile homojen reaksiyon ortamında gerçekleştirilir (Huang, 2001; Xing, 2004). Reaksiyon sırasında çapraz bağlanma gözlenmez. Bazı polimerlerin derişik sülfürik asit ile sülfonasyonu çok hızlı gerçekleştiğinden reaksiyon hızı kontrol edilemeyebilir (Smitha, 2003).

Polifenilen oksit (Guan, 2005) ve polieter sülfonun (Lu, 2005) sülfonasyonunda klorosülfonik asit kullanılır. Sülfonasyon hızı ve derecesi kontrol edilebilir. Aşırı sülfonasyonda sülfonlu polimer suda şişer ama çözünmez. Elde edilen sülfonlu polimerlerin film oluşturabilme özelliğı ve mekanik dayanımı yüksektir.

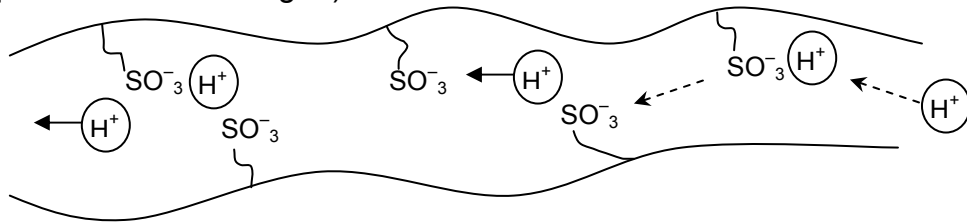
Polistirenin sülfonasyonunda ise asetik anhidrid, sülfürik asit ve 1,2-dikloroetan kullanılarak hazırlanan asetil sülfat kullanılır. Asetil sülfat 0°C'de hazırlanır ve sülfonasyon reaksiyonu 30-60°C arasında – çoğunlukla 55°C'de - gerçekleştirilir (Carretta, 2000). SEBS gibi stirenli kopolimerlerin sülfonasyonu da aynı yöntemle yapılır (Barra, 2004).

2.9. Proton Transfer Mekanizması

Nafion'da iyonik gruplarla polimer iskeleti arasındaki etkileşimleri tanımlayabilmek için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bunlar arasında en çok kabul gören Yeager – Steck's Modelidir. Bu modele göre polimerik membran; florokarbon fazı, ara yüzey ve iyonik kısım olmak üzere 3 farklı bölgeye sahiptir (Şekil 2.30.). Nafion için florokarbon fazı – PTFE – iskeleti kimyasal kararlılığı sağlarken büyük oranda sulfonat grupları tarafından absorblanan suyu içeren iyonik kısım ise membrana proton iletkenliği özelliğini kazandırır. Ara yüzey ise yan zincirler, su ve sülfonat gruplarından oluşur(Steck, 1995).



Şekil 2.30. Nafion'un nanoboyutta bölgeleri (A-Hidrofobik bölge -florokarbon fazı-: çözünmeyi ve gaz geçişini engeller, B-Arayüzey ve C-Hidrofilik bölge -iyonik kısım-: proton transferini sağlar).



Şekil 2.31. PEM içinde iyon transfer mekanizması.

Proton iletken membranlarda (PEM) proton transfer mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak yaygın görüş, suyun da yardımı ile hidrofilik yan gruplar (-SO₃H grupları) sayesinde membranda oluşan kanallarda H⁺ iyonları -SO₃⁻ iyonları üzerinden iletilirler (Şekil 2.31.). Membranın sülfonasyon derecesi (-SO₃H grubu sayısı) ne kadar yüksekse proton aktarımı da o kadar hızlı olmaktadır.

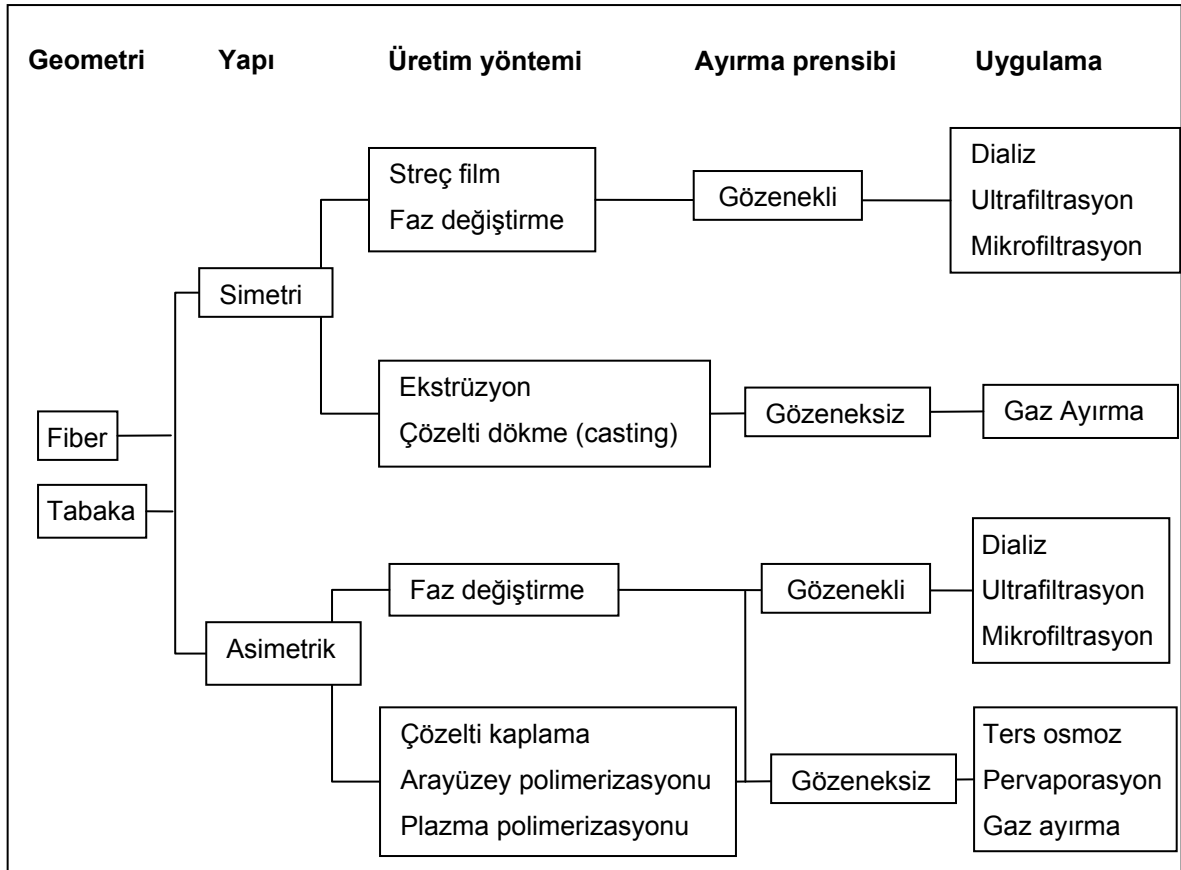
2.10. Proton İletken Membran (PEM) Hazırlama Yöntemleri

Membran seçici kütle transferine izin veren ince bir bariyerdir. Birçok organik (polimerler, sıvılar vb. gibi) ya da inorganik (karbon, zeolit vb. gibi) malzemeden üretilirler. Polimerden yapılmış birçok ticari membran bulunmaktadır. Membran özellikleri, membran malzemesi ve yapısı ile kontrol edilebilir. Membranlarda olması istenen genel özellikler:

- Yüksek akı,
- Yüksek seçicilik,
- Mekanik kararlılık,
- Besleme akımı bileşenlerine tolerans,
- Sıcaklık değişimlerine tolerans,
- Kolay üretilirlik,
- Düşük üretim maliyeti ve
- Yüksek miktarlarda üretilme

olarak sıralanabilir (Pinnau, 2000).

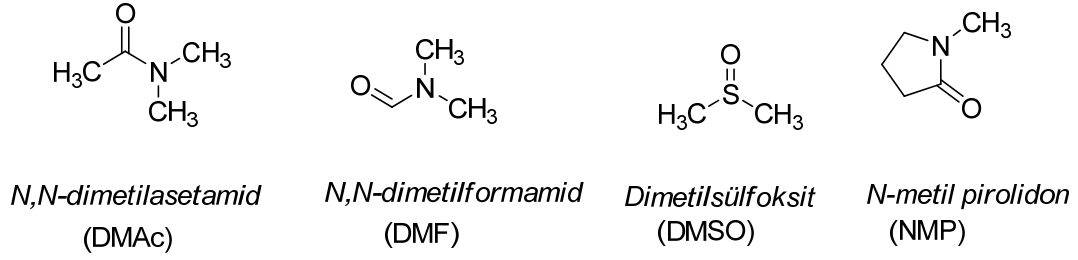
Membranlar (1) Geometrilerine, (2) Yapılarına, (3) Üretim yöntemlerine, (4) Ayırma prensibine ve (5) Uygulama alanlarına göre sınıflandırılabilir. Sentetik membranlar için temel sınıflandırma Şekil 2.32’de verildiği gibidir.



Şekil 2.32. Sentetik membranların geometrisine, yapısına, üretim yöntemine, ayırma rejimine ve uygulamasına göre sınıflandırılması.

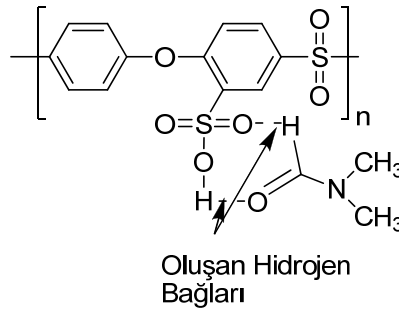
Proton iletken membranların hazırlanmasında son aşama düz bir yüzey üzerine polimer çözeltisinin dökülmesiyle ince düzgün filmlerin hazırlanmasıdır. Çözelti genellikle cam yüzey üzerine dökülür ve film çekme aparatı ile istenen kalınlıkta yüzey boyunca çekilir. Film kalınlığı çözelti yoğunluğuna ve çekme aparatının cam ile arasında kalan boşluğa (genellikle, 250-1000 μm) bağlıdır. Polimer çözeltisinin derişimi, genellikle, %10 ila 20 arasında değişir.

Polimer çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan çözücünün çeşidi membranın özelliklerini doğrudan etkiler. Proton iletken membranlarda kullanılan sülfonlu polimerler çoğunlukla (sülfonlu polistrien ve kopolimerleri hariç) yalnızca Şekil 2.33'de kimyasal yapıları verilen dipolar aprotik çözücülerde çözünürler.



Şekil 2.33. Proton iletken membranların hazırlanmasında kullanılan dipolar aprotik çözücülerin kimyasal yapıları.

2003 yılında Robertson ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan çözücülerin membranın proton iletkenliğini büyük oranda etkilediği kanıtlanmıştır. (Robertson, 2003). Membranlarda proton aktarımından sorumlu sülfonik asit grupları dipolar aprotik çözücülerle Şekil 2.34’de gösterildiği gibi hidrojen bağı oluştururlar (Kaliaguine, 2003). Çözücü ve polimer arasında hidrojen bağlarının oluşumu ¹H-NMR’da 2,54 ppm’de görülen –N(CH₃)₂ ve 8-8,5 ppm’de görülen SO₃H-N gruplarından kaynaklanan sinyallerle kanıtlanmıştır. Bu sinyaller membranın kurutulma (çözücünün uzaklaştırılmasında) sıcaklığı arttıkça artar. Özellikle 100°C’nin üstündeki sıcaklıklarda uzun süre bekletilen membranlarda çözücü ile sülfonik asit grupları arasında hidrojen bağı oluşumu artar.



Şekil 2.34. SPES ile DMF arasında oluşan hidrojen bağlarının olası konfigürasyonu.

–SO₃H grubundaki hidrojenin çözücü tarafından kuvvetli hidrojen bağları ile tutulması sülfonil grupları üzerinden proton transferini sağlayan membranların proton iletkenliğinde önemli oranda düşüşe neden olur. Robertson ve arkadaşları tarafından farklı çözücülerle farklı kurutma koşullarında hazırlanan SPEEK membranlarının 90°C’de proton iletkenliği değerleri Tablo 2.6’da verilmiştir. Buna göre vakum altında 60°C’de bir gün kurutulan membranların iletkenlikleri diğer

membranların iletkenliklerine göre yüksektir. Optimum olduğu belirlenen bu kurutma koşullarında en yüksek proton iletkenliği DMAc ile hazırlanan membranda elde edilmiştir (Robertson, 2003).

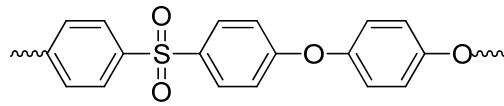
Tablo 2.6. Farklı çözücülerle farklı kurutma koşullarında hazırlanan SPEEK membranlarının 90°C’de proton iletkenlikleri (Robertson, 2003).

Membran Kurutma koşulları	Proton iletkenliği (90°C), S/cm		
	DMF	DMAc	NMP
25°C, ortam basıncı, 5 gün	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$
60°C, vakum altında, 1 gün	$1,8 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$
130°C, vakum altında, 1 gün	$9,4 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$

Sonuç olarak, sülfonlu polimer üzerindeki protojenik gruplara etkisi en az olan DMAc, proton iletken membranların hazırlanmasında ideal çözücüdür. Diğer yandan, gerek çözücü ile hidrojen bağlarının oluşmaması gerekse sülfonik asit grupları arasında çapraz bağlanma olmaması için membranların 100°C’nin üzerinde kurutulmamasına dikkat edilmelidir.

2.11. Poli(eter eter sülfon)’un Yakıt Pili Membranlarında Kullanımı

Düşük maliyetli yüksek performanslı bir termoplastik olan poli(1,4 fenilen eter eter sülfonun) kimyasal yapısı Şekil 2.35’de verilmiştir.



Şekil 2.35. Poli(eter eter sülfon)un kimyasal yapısı.

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda polieter eter sülfonun (PEES) sülfonasyonu ile ilgili ilk çalışmanın 1993 yılında Bunn ve Rose tarafından yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmada, PEES’in sülfonasyonu oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 1, 2 ve 5 saatte reaksiyon ortamından alınan çözeltilerin NMR sonuçlarına göre polimerin %100 sülfolandığı saptanmış ve çok fazla sülfolanması nedeniyle suda çözüldüğü görülmüştür. PEES polimerinin kontrolsüz ve çok hızlı

sülfonasyonu nedeniyle bu polimer polieter sülfonla belli oranlarda karıştırıldıktan sonra sülfolanmıştır (Bunn, 1993).

1996 yılında Al-Omran ve Rose tarafından yapılan bir başka çalışmada PEES, monomerden çıkılarak hazırlanan 4 metil grubuna sahip poli (1,4 fenilen eter eter sülfon) (Me_4PEES) ile karıştırıldıktan sonra sülfolanmıştır (Al-omran, 1996). Yapılan tüm bu çalışmalar PEES'in kontrollü sülfonasyonunu sağlamaya yöneliktir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalar dışında, günümüzde, sülfonlu polieter eter sülfon (SPEES) esaslı yakıt pili membranları üzerine yapılmış ve yapılmakta olan birçok çalışma bulunsada bunların hepsinde sülfonlu monomerden çıkılarak sentezlenen SPEES polimerlerini esas alınmıştır (Li, 2006; Wang, 2006). Polieter eter sülfon polimerinin sonradan sülfonasyonunun tercih edilmemesinin başlıca nedeni, sülfonasyonun çok hızlı gerçekleşmesi, sülfonasyon sırasında zincir kırılması ve sülfonik asit gruplarının çapraz bağlanması gibi istenmeyen yan reaksiyonların engellenememesidir (Lakshmi, 2006).

2.12. PEMYP ve PEM Araştırma Konularında Dünya'daki Eğilimler

Yakıt pili konusunda yayınlanan araştırma makaleleri incelendiğinde özellikle 2004 yılından itibaren yüksek sıcaklık sistemleri ve doğrudan metanol yakıt pilleri konularına eğilimler göze çarpmaktadır. En çok kullanılan mevcut ticari polimerik membran olan Nafion'un yüksek metanol geçirgenliği, düşük ısıl dayanımı, yüksek nem ihtiyacı ve pahalı olması nedeniyle bu membrana alternatif olabilecek yeni membranların geliştirilmesine yönelik çalışmalarda son yıllarda büyük oranda artış gözlenmektedir.

Yüksek ısıl dayanıma sahip membranların üretiminde; araştırmalar florsuz polimerlerin ve inorganik malzemelerin kullanımı yönündedir. Metanol geçirgenliğini düşürmek için ise polimer – polimer karışımlardan hazırlanan membranlarda başarı sağlanmaktadır. Bu eğilimler dikkate alınarak özellikle doğrudan metanolle çalışan yakıt pilleri için karışım membranlarla ilgili makale ve patentler incelenmiştir.

Patentlerin büyük çoğunluğu Japonya'da alınmıştır. Honda ve JSR şirketleri bu konuda en fazla çalışan şirketler olarak öne çıkmaktadır. Yapılan çalışmalarda öncelikli hedef; proton iletkenliğini arttırmaktan çok maliyeti düşürmek olarak belirlenmiştir. Japonlar tarafından bu konuda alınan patentlerin yaklaşık %25'i DMFC uygulamalarına ve %40'ı PEMFC uygulamalarına yöneliktir.

Avrupa'da ise özellikle Almanya'da Stuttgart Üniversitesinde Kerres ve grubu tarafından önemli çalışmaların yapılmakta olduğu saptanmıştır. Mekanik kararlılığı çapraz bağlama ile artırılmış yüksek sıcaklıklarda da kullanılabilen asit – baz polimer karışım membranlara yönelik göze çarpmaktadır.

ABD'de bu konuda dikkati çeken belli başlı bir firma bulunmamaktadır. Ancak 2006'da General Motors firması tarafından alınmış iki patent bulunmaktadır.

Kore'de konu ile ilgili patentlerin %80'i 2004 yılında alınmıştır ve hepsi DMFC membranında metanol geçirgenliğinin düşürülmesi konusunda olup yakıt pili performansını arttırmaya yöneliktir. Kore patentlerinde Samsung öne çıkan firmadır.

Sonuç olarak, yakıt pili membranları konusunda gerek araştırma makalesi gerekse patent taramaları sonucunda doğrudan metanollü yakıt pilleri için özellikle karışım membranlara bir yöneliş olduğu dikkati çekmektedir. Özellikle çapraz bağlı asit – baz karışım membranlar dayanıklılık, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği açısından DMFC için uygun gözükmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. Kullanılan Monomer ve Polimerler

Poli (1,4 fenilen) eter eter sülfon (PEES):

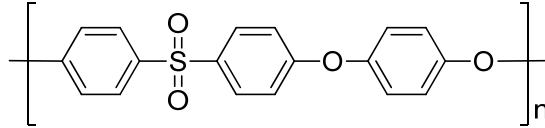
Sağlandığı Firma: Aldrich Co.

Kapalı Formülü: $(C_6H_4)_3SO_2O_2$

Molekül Ağırlığı (MA): 324

Camsı Geçiş Sıcaklığı ($^{\circ}C$): 192

Açık Formülü:



Ticari Formu: Pelet

Kullanım Yöntemi: Diklorometanda çözülüp, metanolde çöktürülerek toz haline getirilir. Vakum altında sabit tartıma gelinceye kadar $100^{\circ}C$ 'de kurutulur.

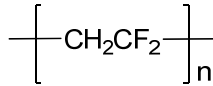
Poli(viniliden florür) (PVDF):

Sağlandığı Firma: Aldrich Co.

Kapalı Formülü: $(C_2H_2 C_2F_2)_n$

Erime Noktası ($^{\circ}C$): 165

Açık Formülü:



Ağırlıkça Ortalama Molekül

ağırlığı (M_w): 534000, 275000 ve 180000

Ticari Formu: Pelet

Kullanım Yöntemi: DMac'de oda sıcaklığında çözülür.

Poliviniliden florür-ko-hekza floropropilen (PVDF-HFP):

Sağlandığı Firma: Fluka Analytical Co.

Kapalı Formülü: $(-C_2H_2 C_2F_2)_x[-CF_2CF(CF_3)-]_y$

Açık Formülü:
$$\left[\text{CH}_2\text{CF}_2 \right]_x \left[\text{C}(\text{F}_2) - \underset{\text{CF}_3}{\text{C}} \right]_y$$

Sayıca Ortalama Molekül

Ağırlığı (M_n): 130000

Ticari Formu: Pelet

Kullanım Yöntemi: DMac'de oda sıcaklığında çözülür.

Polianilin (PANI):

Sağlandığı Firma: Aldrich Co.

Kapalı Formülü: C_6H_4NH

Açık Formülü:
$$\left[\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_y \left[\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_{1-y} \right]_n$$

M_w : 10000

Ticari Formu: Emeraldin formu ($y=0,5$), toz

Kullanım Yöntemi: DMac'de oda sıcaklığında çözülür.

Pirol(Py):

Sağlandığı Firma: Riedel – de Haen

Kapalı Formülü: C_4H_5N

Açık Formülü:



M_w : 67,09

Ticari Formu: Toz

Kullanım Yöntemi: Ön işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılır.

3.1.2. Kullanılan Çözücüler ve Diğer Kimyasallar

Bromothymol Blue indikatör: $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$, MA=624,28, Fluka Analytical Co.

Demir(II) sülfat heptahidrat: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, >%99,5, Fluka Analytical.Co.

Detoro dimetil sülfoksit (DMSO-d₆): $(CD_3)_2SO$, MA=84,17, Aldrich co.

Derişik sülfürik asit: %95-97 H_2SO_4 , MA=98,08, Fluka Analytical Co.

Diklorometan (DCM): CH_3Cl_2 , MA= 85, %99,8, Aldrich Co.

Hidrojen peroksit: % 3 H_2O_2 , MA = 34,01 g/mol, Riedel-de Haen

Lityum bromür: LiBr, MA =86,85, %99, Aldrich Co.

Metanol: CH_3OH , %99,9, Aldrich Co.

Metanol: CH_3OH , Teknik

N,N-dimetil asetamid (DMAc): C_4H_9NO , MA=87,12, Aldrich Co.

N-metil N-pirolidon (NMP): C_4H_9NO , MA =99,13, Merck Co.

Sodyum hidroksit: NaOH, MA =40, Merck Co.

Sodyum klorür: NaCl, MA =58,44, %99-100, Riedel – de Haen Co.

3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

0,1N NaOH çözeltisi: 4g NaOH, 1L saf suda çözülerek potasyum hidrojen ftalat ile faktörlendi.

0,05 M LiBr/NMP çözeltisi: 4,34g lityum bromür 1L n-metil n-pirolidonda çözöldü.

4ppm Fe⁺² içeren %3'lük H₂O₂ çözeltisi: 60 mg demir(II) sülfat heptahidrat 100mL %3'lük hidrojen peroksit çözeltisinde çözölärek stok çözelti hazırlandı. 1 mL stok çözelti %3'lük hidrojen peroksit ile 1L ye tamamlanarak 4ppm Fe⁺² içeren %3'lük H₂O₂ çözeltisi hazırlandı.

3.3. Kullanılan Alet ve Araçlar

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrometresi: Pelkin Elmer Pyris One

Termogravimetrik analiz (TGA): Pelkin Elmer Pyris One

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): Pelkin Elmer Pyris One

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR): Bruker Marka AC 200L FT-NMR Spektrometresi, 500 MHz

Gaz Kromatografisi (GC): Pelkin Elmer

Kesikli Reaktör: 500mL kapasiteli ceketli pyrex cam reaktör



Şekil 3.1. Mekanik karıştırıcı - ceketli kesikli reaktör.

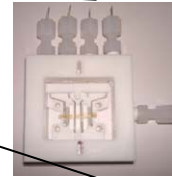
Mekanik karıştırıcı: IKA –WERK, 60-500 rpm

Otomatik Film Çekme Cihazı: Erichsen marka, Coatmaster 509 MC model çekme hızı ayarlanabilir, otomatik film çekme cihazı ve farklı kalınlıklarda film çekme aparatı



Şekil 3.2. Otomatik Film Çekme Cihazı.

Membran İletkenlik Test Sistemi: BekkTech marka BT512 model farklı sıcaklık (oda sıcaklığı ile 120°C arasında) ve %10-100 bağıl nem değerlerinde membran proton iletkenliği test sistemi ve BekkTech marka BT302 model iletkenlik test sistemine bağlı basınçlı saf su sistemi



Membran
Hücresi

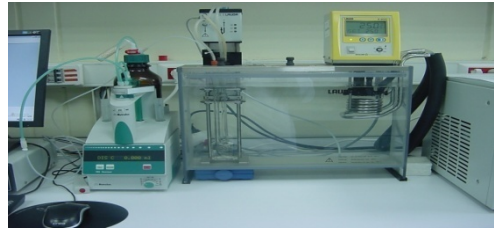
Şekil 3.3. Proton iletkenlik test sistemi.

Difüzyon hücresi: Membranın metanol geçirgenliğini ölçmek için tasarlanmış 75 mL kapasiteli iki kabine sahip manyetik karıştırıcılı, ısı ceketli difüzyon hücresi



Şekil 3.4. Ceketli difüzyon hücresi.

Ubbelohde viskozimetresi: Lauda marka Ubbelohde viskozite sistemi



Şekil 3.5. Ubbelohde Viskozite Sistemi.

Nem ölçer: Sartorius, MA – 150

Sabit sıcaklık banyosu: HAAKE, K-20, -30 ila 150°C arasında ısıtma – soğutma sistemli sirkülatör

Oto titratör: Metrohm, 775 Dosimat

Su banyosu: Spektral, Memmert,

Çalkalayıcı: Spektral, 3005

Su banyolu çalkalayıcı: Spektral, Memmert, sıcaklık ayarlı çalkalayıcı

Vakumlu etüv: MMM-Group, Medcenter, Einrichtungen GmbH , Vacucell

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): JEOL 6335F

Hidrolik pres: Carver

Yük ünitesi: TEL-600-120V-120A AMREL

3.4. Polieter eter sülfonun sülfonasyonu

Çalışmada, öncelikle kesikli sistemde polieter eter sülfonun derişik sülfürik asit (der. H_2SO_4 , %95-97w/v) ile sülfonasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

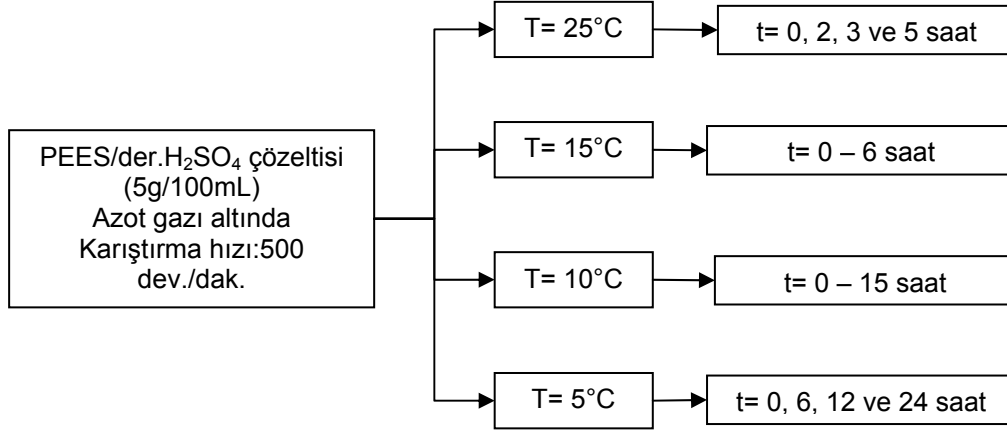
Deneyler, ısı ceketli, 500 mL çalışma kapasiteli, mekanik karıştırılmalı reaktörde azot gazı altında 500 dev./dak. karıştırma hızında yapılmıştır. Ayrıca deney setlerinde reaksiyon farklı sıcaklıklarda yürütüleceğinden sisteme bir de sirkülasyonlu sabit sıcaklık banyosu eklenmiştir. Reaksiyonun gerçekleştirildiği kesikli reaktör Şekil 3.6'da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.6. Sülfonasyonun gerçekleştirildiği reaktör.

400mL der. H_2SO_4 reaktöre konur ve içinden azot gazı geçirilmeye başlanır. Reaksiyon ortamı istenen sıcaklığa geldiğinde; 20 gram önceden toz haline getirilmiş ve kurutulmuş PEES hızlıca ilave edilir. Böylece sülfonasyon reaksiyonu başlar. Reaksiyon sırasında ortamdan belli zaman aralıklarında alınan 20mL'lik örnekler en az 100mL'lik buzlu suda çöktürülür. İçinde asit hapsetmiş küre halinde çöken sülfonlu polimerler vakum altında cam filtre ve nuçe erleni kullanılarak bol saf su ile yıkanır. Yıkama suyunun pH değişimi azaldığında polimer kürecikleri mekanik parçalayıcıdan geçirilir. Parçalanmış polimerler yıkama suyu nötür oluncaya kadar saf suyla yıkanır. Asitten tamamen arındırılan polimer parçacıkları, vakum etüvünde oda sıcaklığından başlayarak $100^{\circ}C$ 'ye kadar aşamalı olarak kurutulur.

Sülfonasyon deneyleri Şekil 3.7’de gösterildiği gibi 5 - 25°C sıcaklık aralığında, istenen sülfonasyon derecesine göre 24 saate kadar farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Sülfonasyon deney setleri.

3.5. Sülfonlu Polimerlerin Karakterizasyonu

Bu çalışma kapsamında, sülfolanmış polimerlerin kimyasal yapısındaki değişimler FTIR ve NMR yöntemi ile ısı özelliklerindeki değişimler ise Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemleri ile incelenmiştir. Potansiyometrik titrasyon ile iyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir. Sülfonasyon reaksiyonu sırasında oluşabilecek yan reaksiyonlar (çapraz bağlanma, zincir kırılması ve desülfonasyon) ise elde edilen sülfonlu polimerlerin viskoziteleri ölçülerek takip edilmiştir. Kullanılan bu yöntemler aşağıda detaylı olarak anlatılmaktadır.

3.5.1. FTIR Yöntemi

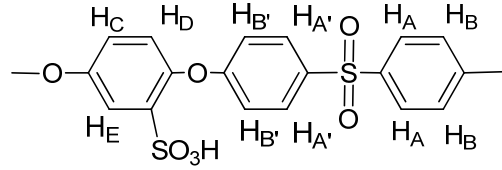
Polimerlerin infrared spektrumları, Perkin Elmer Pyris One FTIR Spektrofotometresi kullanılarak çekilmiştir. PEES ve SPEES örnekleri KBr tabletleri yapılarak hazırlanmıştır.

3.5.2. NMR Yöntemi

Polimerlerin ¹H-NMR spektrumları, 500 MHz’lik Bruker Marka AC 200L FT-NMR Spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. NMR için örnekler oda sıcaklığında

dötero dimetil sülfoksit (DMSO-d₆) çözücüsünde hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında çözünmeyen düşük sülfonasyon derecesine sahip polimerler DMSO-d₆'da 60°C'ye ısıtılarak çözünmüştür. Bütün proton kimyasal kayma değerlerinde (δ) tetrametilsilan (TMS) iç referans olarak kullanılmıştır.

Sülfonlu polimerlerin sülfonasyon dereceleri ¹H-NMR spektrumlarından tayin edilebilir. ¹H-NMR Spektroskopisinde SPEES polimeri için aromatik protonların isimlendirilmesi Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. SPEES polimerinin tekrarlanan birimi için aromatik protonların isimlendirilmesi.

Her bir SO₃H grubu E pozisyonundadır ve H_E sinyalinin boyu -SO₃H miktarına bağlıdır. H_E sinyalinin pik alanı ile tekrarlanan birimdeki diğer protonların sinyallerinin pik alanlarına oranı aşağıdaki gibidir:

$$\frac{n}{12-2n} = \frac{AH_E}{\sum AH_{A,A',B,B',C,D}} \quad (0 \leq n \leq 1) \quad (3.1)$$

Burada n; E pozisyonundaki proton sayısı, bir başka deyişle, -SO₃H grubunun sayısıdır. Böylece sülfonasyon derecesi

$$DS = \%100 \times n \quad (3.2)$$

olarak tanımlanır.

3.5.3. Potansiyometrik titrasyon yöntemi

İyon değişim kapasitesi (IEC- Ion Exchange Capacity), her bir gram polimer için reaktif -SO₃H eşdeğer ağırlığı (meq/g) anlamına gelmektedir. 0,2 g kuru polimer örneği 20mL'lik doygün NaCl çözeltisinde 50°C'de 24 saat bekletilir. Bu süre içinde polimerdeki SO₃H gruplarındaki H⁺ iyonlarının hepsi Na⁺ iyonları ile yer değiştirir.

Polimer içeren çözelti 0,1 N NaOH çözeltisi ile “bromothymol blue” indikatörü kullanılarak potansiyometrik titratör ile titre edilir (Wang, 2007).

Sülfonlu polimerlerin iyon değişim kapasitesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times F_{NaOH}}{W_p} \quad (3.3)$$

Burada, IEC: iyon değişim kapasitesi (meq/g), V_{NaOH} : titrasyonda kullanılan NaOH hacmi (mL), N_{NaOH} : sodyum hidroksitin normalitesi (0,1 N), F_{NaOH} : NaOH için düzeltme faktörü ve W_p : kuru polimer örneğin ağırlığı (0,2 g)'dır.

SPEES polimerinin sülfonasyon derecesi (DS) IEC değeri kullanılarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$DS(\%) = \frac{324 \times IEC}{1000 - 102 \times IEC} \times 100 \quad (3.4)$$

SPEES için bu eşitliğin çıkarımı Ek 1'de detaylı olarak verilmiştir.

Bu çalışmada sülfonasyon derecesinin saptanmasında; NMR yöntemiyle kıyaslandığında daha kesin sonuçlar verdiğinden titrasyon yöntemi tercih edilmiştir.

3.5.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) ile sıcaklığa karşı örnekteki ağırlık kaybı ölçülerek malzemenin ısısal kararlılığı hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Bu bilgi, bir malzemenin fiziksel özelliklerini sıcaklıkla kısmen/tamamen kaybetmesi ve kimyasal yapısının bozunması ile ilgilidir.

PEES ve SPEES polimerlerinin ısı kararlılıklarını belirlemek amacıyla, Perkin Elmer Pyris 1 Model Termal Gravimetrik Analiz cihazı kullanılmıştır. Polimer örnekleri azot atmosferi altında 120°C'ye kadar ısıtılır ve nemini kaybetmesi için yarım saat bu sıcaklıkta bekletilir. Daha sonra örnekler yine azot atmosferi altında 80°C'ye soğutulur ve 10°C/dak ısıtma hızında 900°C'ye kadar tekrar ısıtılır.

3.5.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve/veya erime sıcaklıkları (T_m) Perkin Elmer Pyris 1 Model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. DSC ölçümleri azot atmosferi altında, $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı uygulanarak yapılmıştır.

3.5.6. Viskozite Ölçümleri

Düşük derişimlerde ($< \% 0,02$ w/v) hazırlanan polimer çözeltileri newtonian akışkan kabul edilerek limit viskozite sayıları (“intrinsic viscosity”) Lauda marka otomatik Ubbelohde viskozite sistemi kullanılarak belirlenmiştir. 5mg polimer örneği 0,05M LiBr içeren 25mL’lik NMP çözeltisinde çözülür. Hazırlanan $\% 0,02$ (w/v) derişime sahip polimer çözeltisinin 15mL’si filtreden geçirildikten sonra 25°C ’ye ayarlanmış sabit sıcaklık su banyosunun içinde tutulan Ubbelohde viskometresine yerleştirilir. Belli derişime sahip polimer çözeltisinin Ubbelohde viskozimetresinde belli iki nokta arasını geçiş süresi otomatik olarak ölçülür. Sistem yine otomatik olarak polimer çözeltisini sırasıyla $\% 0.016$, 0.012 , 0.008 ve 0.005 (w/v) derişimlerine seyreltir. Her bir derişim değeri için 4 ölçüm yapılır ve bu ölçümlerin ağırlıklı ortalaması alınır. Viskozitenin belirlenmesinde kullanılan eşitlikler ve örnek hesaplamalar Ek 2’de verilmiştir.

3.6. SPEES Esaslı Membranların hazırlanması

Çalışmanın ilk aşamasında, farklı sıcaklıklarda elde edilen değişik sülfonasyon derecelerine sahip polimerlerden membranlar hazırlanmış ve bu membranların özellikleri karşılaştırılmıştır. Daha sonra, belirlenen optimum sülfonasyon derecesi aralığında membranın kimyasal kararlılığını arttırmak ve/veya metanol geçirgenliğini düşürmek amacıyla kimyasal dayanımları yüksek olan çeşitli polimerlerle karışım membranlar hazırlanmıştır. Bu çalışmada bütün membranlar çözücülü dökme (“solvent-casting”) yöntemi ile N,N-dimetil asetamid (DMAc) çözücüsü kullanılarak hazırlanmıştır.

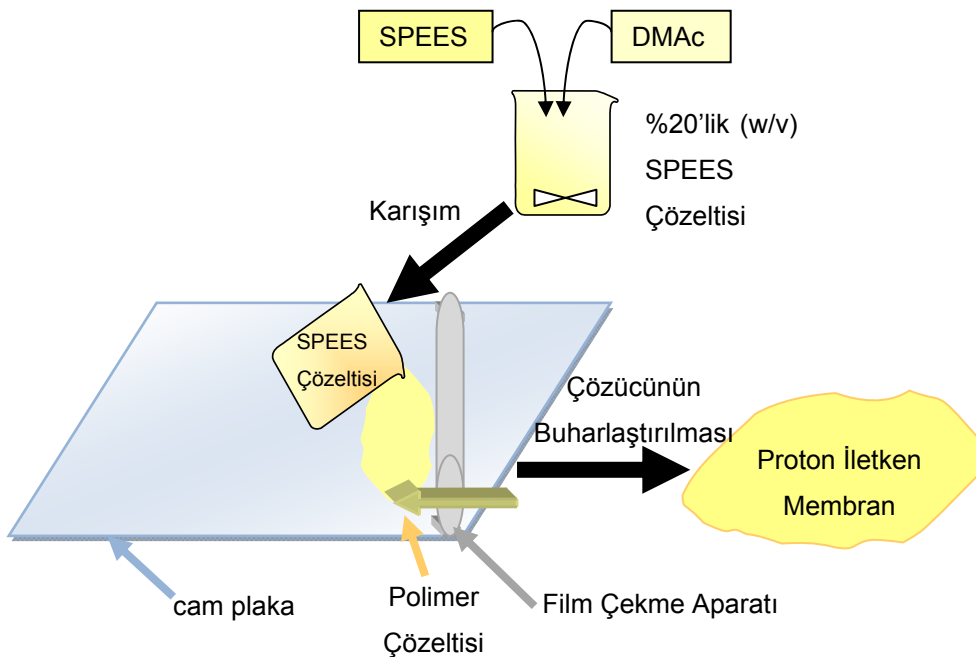
3.6.1. SPEES membranlarının hazırlanması

Membranlar hazırlanmadan önce nem-ölçer cihazında 105°C ’ye kadar kurutularak SPEES polimerlerinin nemi uzaklaştırılır ve sabit tartımı alınır. Desikatörde

bekletilerek oda sıcaklığına getirilen polimerlere SPEES/DMAc oranı %20 (g/mL) olacak şekilde DMAc çözücüsü eklenir. Polimer tamamen çözününceye kadar çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Toz vs. gibi yabancı maddeleri uzaklaştırmak için polimer çözeltisi filtreden geçirilir. Cam yüzey üzerine dökülen çözelti cam ile arasında 1000 µm'lik boşluk bulunan film çekme aparatı ile cam yüzey üzerine çekilir.

Çekilen film oda koşullarında 24 saat, 40°C'de 1 gece ve devamında 60°C'de 8 saat vakum altında kurutulur ve cam yüzey saf suya daldırılarak film yüzeyden sıyrılır. Elde edilen membranlar iki gün saf suyla çalkalayıcıda yıkandıktan sonra 6 saat 100°C'de vakum altında kurutularak kalan çözücü uzaklaştırılır.

Bu yöntemle, 5 ila 25°C arasında farklı sıcaklıklarda sülfolanmış PEES'lerden %40-90 arasında farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEES membranlar elde edilir. Membran hazırlama yöntemi Şekil 3.9'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Membran hazırlama düzeneğinin şematik olarak gösterimi.

3.6.2. SPEES Esaslı Karışım Membranların Hazırlanması

Çalışmanın bu aşamasında 3 farklı molekül ağırlığına sahip Poliviniliden florür – PVDF ($M_w=534.000$, 275.000 , 180.000) ve kopolimeri (Poliviniliden florür-ko-hekza floropropilen – PVDF-ko-HFP) ile %70 sülfonasyon derecesi değerine sahip SPEES polimerinin farklı oranlarda karışım membranları hazırlanmıştır. Karıştırılan polimerlerin SPEES esaslı membranların özellikle proton iletkenliği ve kimyasal kararlılığına etkisi araştırılmıştır.

SPEES esaslı karışım membranların hazırlanmasında izlenen yol şöyledir:

- DMAc çözücüsünde %20'lik (g/mL) SPEES çözeltisi hazırlanır. Polimer tamamen çözününceye kadar (3-4 saat) çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılır ve yabancı maddeleri uzaklaştırmak için kaba filtre kağıdı ile süzülür.
- Diğer taraftan, DMAc çözücüsünde %15'lik (w/v) PVDF (veya PVDF-HFP) çözeltisi hazırlanır ve polimer tamamen çözününceye kadar 1-2 gün manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılır.
- Çözetideki PVDF oranı %5, 10, 15, 20 ve 30 (w/w) olacak şekilde ayrı ayrı hazırlanan SPEES ve PVDF çözeltileri karıştırılır. Homojen bir membran elde etmek için polimer karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır.
- %15 ila 20 (g/mL) arasında derişime sahip nihai polimer çözeltileri $1000\mu\text{m}$ 'lik film çekme aparatı ile cam yüzeye çekilir.
- Film bir önceki bölümde (Bölüm 3.6.1) bahsedildiği gibi aşamalı olarak kurutulduktan sonra saf suya daldırılarak yüzeyden sıyrılır, iki gün çalkalayıcıda saf suyla yıkanır ve 100°C 'de 6 saat kurutulur.

3.6.3. SPEES Esaslı İyonik Çapraz Bağlı Asit – Baz Karışım Membranların Hazırlanması

Bu kısımda SPEES polimerinin bazik polimerlerle iyonik çapraz bağlı asit – baz karışım membranları hazırlanmıştır. Bazik polimer olarak polianilin (PANI), polipirol (PPy) kullanılmıştır.

3.6.3.1. SPEES/PANI membranlarının hazırlanması

Polianilin SPEES polimerinin de çözündüğü DMAc, DMSO, NMP gibi dipolar aprotik çözücülerde çözünür. Ancak çözünürlük katsayısı çok düşüktür. Bu nedenle 2,5 g PANI 100mL DMAc çözücüsünde ultrasonik banyoda 40°C'de 5-6 saatte çözünür. Elde edilen % 2,5 derişime (g/mL) sahip polimer çözeltisi öncedeki bölümlerde anlatıldığı gibi hazırlanan %20'lik (g/mL) SPEES çözeltisi ile belli oranlarda karıştırılır. Polimer karışımları ağırlıkça %5 ila 20 arasında değişen oranlarda polianilin içerir. Homojenliğin ve polimerler arasında etkileşimin sağlanabilmesi için çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi çözelti cam yüzeye çekilir ve membran oluşumu için aşamalı olarak kurutulur. Polianilinden dolayı yeşil renkte membranlar elde edilir.

3.6.3.2. SPEES/PPy membranlarının hazırlanması

Önceden hazırlanmış ve filtreden geçirilmiş %20lik (w/v) SPEES/DMAc çözeltilerine çözeltideki SPEES/pirol oranı ağırlıkça 95/5, 90/10 ve 85/15 olacak şekilde yoğunluğu 0,97g/mL olan pirol çözeltisinden ilave edilir. Çözeltiler manyetik karıştırıcı ile homojen çözelti elde edilinceye kadar -yaklaşık 2 saat- oda sıcaklığında karıştırılır. Çözeltide pirol polimerizasyonunun başlaması için ortalama pirol miktarı kadar %30 (g/mL) derişime sahip hidrojen peroksit çözeltisi ilave edilir. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 1 gece sürer ve polipirol oluşurken çözeltinin rengi açık sarıdan koyu kahverengiye doğru döner. Etkin ve uzun süreli bir karıştırma sonunda elde edilen homojen polimer karışımı çözeltisinden önceki bölümlerde anlatıldığı gibi membranlar hazırlanır. Fazla hidrojen peroksit ve pirolün uzaklaştırılması için membranlar bir hafta bol suyla çalkalayıcıda yıkanır. Pirol yüzdesinin fazla olduğu membranlarda yıkama suyunun kahverengi olduğu gözlenmiştir. Yıkama suyu renksiz olana kadar yıkama işlemine devam edilir.

3.7. SPEES Esaslı Proton İletken Membranların Karakterizasyonu

Membranların iyon değişim kapasitesi -IEC değeri-, kimyasal yapıları ve ısı özellikleri Bölüm 3.5'de anlatıldığı gibi belirlenir. Bu özelliklerin dışında proton iletken membranlar için önemli diğer özellikler - su tutma kapasitesi, kimyasal

kararlılığı, proton iletkenliği, metanol geçirgenliği, gaz geçirgenliği ve morfolojik özellikler- aşağıda detaylı olarak anlatılan yöntemlerle incelenmiştir.

3.7.1. Su Tutma

Hazırlanan membranların su tutma kapasiteleri ASTM D 570 – 81 standardına göre belirlenmiştir. Bu amaçla örnekler önce 50°C’de 24 saat şartlandırılarak, daha sonra 24 saat süre ile 25±0,1°C’lik deiyonize su içinde bekletilir. Kuru ve ıslak membranların ağırlıkları ölçülür. Su tutma yüzdesi (%WU) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır:

$$WU(\%) = \frac{(W_{islak} - W_{kuru})}{W_{kuru}} \times 100 \quad (3.5)$$

Burada W_{islak} ve W_{kuru} sırasıyla ıslak ve kuru membranların ağırlığıdır.

5 –10 cm uzunluğundaki membranların şişme yüzdesi (% SW) ise

$$SW(\%) = \frac{(L_{islak} - L_{kuru})}{L_{kuru}} \times 100 \quad (3.6)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmaktadır. Burada L_{islak} ve L_{kuru} sırasıyla kuru ve ıslak membranların kalınlıklarıdır.

Proton iletken membranların su tutma kapasiteleri ilgili bir başka parametre de membrandaki her bir sülfonik asit grubu için ortalama su molekülü sayısı olarak tanımlanan su içeriği (λ)dir.

Membranın su içeriği (λ) iyon değişim kapasitesi (IEC, meq/g) ve su tutma yüzdesi (WU, %) kullanılarak aşağıdaki Eşitlik 3.7’den hesaplanabilir:

$$\lambda = \frac{\%WU(\frac{g H_2O}{g polimer})/100}{MA_{H_2O}(\frac{g H_2O}{mol H_2O}) \times IEC(\frac{mmol SO_3H}{g polimer}) \times 10^{-3}(\frac{mol}{mmol})} \quad (3.7)$$

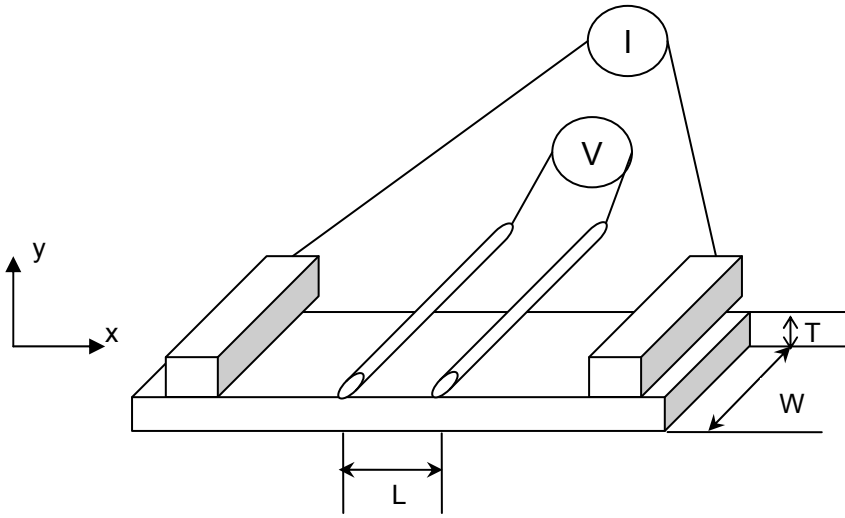
Eşitlik 3.7’de suyun molekül ağırlığı değeri (18g/mol) yerine konur ve eşitlik sadeleştirilirse,

$$\lambda = \frac{\%WU}{1,8 \times IEC} \quad (3.8)$$

eşitliği elde edilir (Detallante, 2001).

3.7.2. Proton İletkenlik Ölçümleri

Membranların proton iletkenlik değerleri BeckkTech marka Membran İletkenlik Test Sistemi kullanılarak saptanmıştır. Bu test sistemi sayesinde katalizör tabakasına ya da gaz difüzyon tabakasına gerek kalmadan saf membranın düzlemsel direnci dolayısıyla iletkenliği kolaylıkla ölçülebilmektedir.



Şekil 3.10. Direnç ölçüm düzeneği.

Membranlar çözücülü dökme yöntemi ile hazırlandığından ve ar yüzey ve sem görüntülerinde farklılık olmadığından membranların homojen bir yapıya sahip oldukları kabul edilmiştir. Bu varsayım yapılarak literatürde de çoğunlukla tercih edilen 4 elektrot yöntemi ile membranda düzlemsel direnç ölçümleri Şekil 3.10'da gösterilen düzenek kullanılarak yapılmıştır. Uygulanan akıma karşılık elektrotlar arasındaki voltaj farkı ölçülür. Bilindiği gibi, voltaj farkının akım farkına oranı direnci (R, ohm) verir:

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (3.9)$$

Yığın direnci (Bulk resistivity,ohm.cm) ise malzemeye özgü bir özellik olup aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\rho = \frac{R \times A}{L} \quad (3.10)$$

Burada L(cm): iyon akışına paralel olan membran uzunluğu ve A(cm²): proton akımına dik olan kesit alanıdır. Membranın genişliği W(cm) ve kalınlığı T(cm) olarak tanımlanırsa kesit alanı A= W x T olur.

Yığın direncin tersi yığın iletkenlik olarak ifade edilir:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R \times A} = \frac{L}{R \times W \times T} \quad (3.11)$$

İletkenliğin birimi S/cm'dir. Burada S: Siemens olup 1/ohm olarak tanımlanır.

İstenen bağıl nemin elde edilmesi için doygunlaştırıcıdan geçirilen azot gazının membranın içinde bulunduğu hücreden geçirilmesiyle farklı bağıl nemlerde ve sıcaklıklarda membranın direnç değerleri ölçülmektedir. Saniyede bir alınan veriler bilgisayara aktarılarak LabView programı kullanan bir yazılım aracılığı ile değerlendirilir. Sonuçta belli sıcaklıkta %20 ila 100 arasında değişen bağıl nemlerde membranın iletkenlik değerleri Eşitlik 3.11 kullanılarak belirlenir.

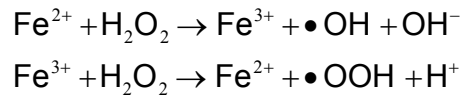
3.7.3. Kimyasal Kararlılık Testleri

Proton iletken membranların yakıt pillerindeki bozunma mekanizması ile ilgili literatürde iki hipotez bulunmaktadır. İlk hipotez bozunmanın anot tarafında HO· ve HO₂· radikalleri tarafından gerçekleştirildiğidir. Bu radikallerin H· ile katot tarafından membranın içine difüzlenen O₂'nin reaksiyona girmesiyle oluştuğu düşünülür (Büchi, 1995). Diğer hipotez ise; O₂ indirgenmesi sırasında HO· ve HO₂· radikallerinin oluştuğu katot tarafında bozunmanın gerçekleştiğidir (Gao, 1999 & Watanabe, 1995). Sonuçta, iki hipotezde de membran bozunmasının ana nedeni HO· ve HO₂· radikallerinin oluşumu olarak ileri sürülmektedir. Bu yüzden yeni polimer elektrolit membranların geliştirilmesi sırasında bu radikallerin bulunduğu

bir ortamda yani gerçek çalışma ortamında - yakıt pili işletim koşullarında - malzemenin kararlılığının araştırılması gerekir (Kerres, 2006).

Polimer elektrolit membranların yakıt pili işletim koşullarında kimyasal kararlılıklarının tayininde kullanılan iki deneysel yöntem vardır.

Bunlardan birincisi “**Fenton testi**”dir. Bu testte hidrojen peroksit çözeltisine demir (+2) iyonlarının ilavesiyle yakıt pili koşullarında da zamanla ortaya çıkan HO· ve HO₂· radikallerinin oluşumu sağlar. Demir-iyon katalizli hidrojen peroksit bozulmasıyla radikallerin oluşum mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir:



Böylece yakıt pili işletim koşullarında zamanla oluşan kimyasal ortam, dışarıda oluşturulur ve yakıt pili kullanmadan membranların yakıt pili koşullarındaki kimyasal kararlılığı hızlı ve etkin bir yöntemle test edilir. Yine de bu yöntemle yakıt pili işletim koşulları tam anlamıyla sağlanamadığından membranın yakıt pilinde gerçek kullanımı sırasında meydana gelebilecek bozunmanın bu yöntemle tam olarak belirlenememektedir (Quiao, 2006 & Zhang, 2006). Ancak buna rağmen söz konusu yöntem membranın kimyasal kararlılığının saptanmasında literatürde en çok tercih edilen laboratuvar test yöntemidir.

Diğer bir alternatif yaklaşım ise “**uzun dönem yakıt pili testi**”dir. Ancak bu yöntemle bozunmanın tayini için minimum yüzlerce saat gerekir. Bu test sırasında diğer yakıt pili bileşenlerinin bozunmaları da söz konusu olup kimyasal kararlılık sonucuna yansıyabileceğinden, pahalı ve pratik olmayan bu yöntem membranın kimyasal kararlılığının testinde tercih edilmemektedir. Öte yandan literatürde şimdiye kadar yakıt pilinde kullanılan sülfonlu poliaromatik membranların yakıt pillerinde gerçek işletim koşullarında uzun dönem kararlılığı ile ilgili kısıtlı bilgi bulunmaktadır. Bu nedenle bu çalışma kapsamında geliştirilen membranların kimyasal kararlılığının belirlenmesinde ve karşılaştırılmasında da daha pratik ve ucuz bir yöntem olan Fenton testi kullanılmıştır.

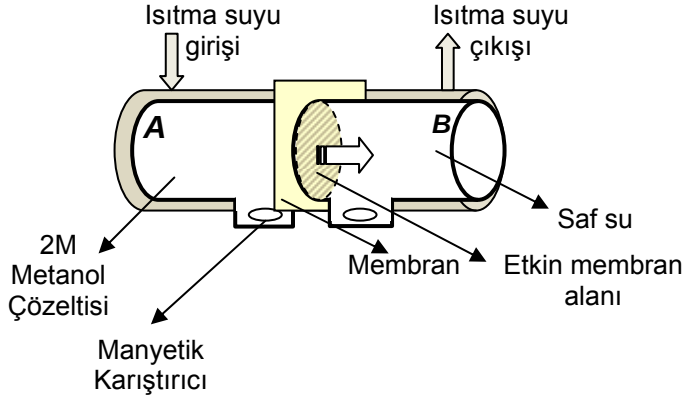
Bu konudaki yayınlar incelendiğinde yakıt pili membranları için farklı Fenton test koşullarının kullanıldığı görülmektedir. Fenton testi oda sıcaklığından yakıt pili işletim sıcaklığı olan 80°C'ye kadar geniş bir aralıkta farklı sıcaklıklarda yapılabilmektedir. Genel olarak oda sıcaklığında yapılan deneylerde 30 ppm Fe^{+2} içeren %30'luk H_2O_2 sulu çözeltisi kullanılırken, yüksek sıcaklıklarda 2 ila 4 ppm Fe^{+2} içeren %3'lük H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır.

Bu çalışmada Fenton testi için aşağıda anlatılan yöntem kullanılmıştır:

- Membranlar 60°C'de vakum altında 1 gece kurutulur. Başlangıç kuru membran ağırlığı ölçülür ve kaydedilir.
- Örnek karıştırılan ve 68°C'de 4 ppm Fe^{+2} içeren %3'lük H_2O_2 çözeltisine daldırılır.
- Örneklerin Fenton test ile kimyasal kararlılığı iki şekilde tayin edilir:
 1. Fenton testinde parçalanma süresi (ruptured time) ölçülmüştür.
 2. Test sırasında 2. saatte ve 6. saatte çözeltiden alınan membran örnekleri bozunma reaksiyonunu sonlandırmak için deiyonize su ile yıkanır ve 1 gece 60°C'de vakum altında kurutulduktan sonra tartılır. Fenton testinde ağırlık kaybı yüzdesi olarak belirlenir.

3.7.4. Metanol Geçirgenliği

Membranların metanol geçirgenliği Şekil 3.11'de şematik olarak gösterilen ceketli difüzyon hücresi kullanılarak tayin edilir. Difüzyon hücresi membranla iki bölmeye ayrılır. Bir başka deyişle, hazırlanan membran iki bölmenin arasına sıkıştırılır. Difüzyon hücresi istenen sıcaklığa getirildikten sonra bir bölmeye 70mL'lik 2M metanol sulu çözeltisi diğerine aynı hacimde saf su ilave edilir. Zamanla su tarafında metanol derişimindeki değişim gaz kromatografisi (GC) ile takip edilir.



Şekil 3.11. Difüzyon hücresinin şematik gösterimi.

Membranın etkin metanol difüzyon katsayısı ($\mathcal{D}_{MS}$, cm^2/s)

$$-\ln\left(\frac{2C_A}{C_{A0}} - 1\right) = \frac{2A_M \mathcal{D}_{MS} t}{V_0 \Delta x} \quad (3.12)$$

eşitliği ile hesaplanır (Murder, 2003; Zhang, 2005). Burada,

C_A : A bölmesinde t süresinde metanol derişimi (M),

C_{A0} : A bölmesinde başlangıçtaki metanol derişimi (2 M),

t: difüzyon süresi (saniye),

A_M : etkin membran alanı ($7,06 \text{ cm}^2$)

V_0 : başlangıçta M bölmesine konan metanol çözeltisinin hacmi (68 mL) ve

Δx : membranın kalınlığıdır (cm).

Eşitlik 3.12'ye göre zamanla $\ln\left(\frac{2C_A}{C_{A0}} - 1\right)$ arasında doğrusal bir ilişki vardır ve doğrunun eğiminden membranın metanol difüzyon katsayısı (cm^2/s) hesaplanır.

Eşitlik 3.12'nin türetilmesi EK 3'de verilmiştir.

3.7.5. Morfolojik Ölçümler

Hazırlanan membranların morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu kapsamda öncelikle farklı sülfonasyon derecelerine sahip membranların morfolojileri karşılaştırılmıştır. Karışım membranlarda ise polimerlerin birbiriyle uyumluluğu bu yöntemle incelenmiştir.

3.8. Yakıt Pili Performansı

Doğrudan metanollü yakıt pillerinde performans testleri için 10 x10 cm boyutunda membranlar hazırlanmıştır. SPEES membranları yakıt pilinde kullanılmadan önce herhangi bir ön işleme tabi tutulmamıştır. Nafion 117 ise yakıt pilinde kullanılmadan önce

- 1 saat kaynayan %3 (w/v) H₂O₂ çözeltisinde,
- 1 saat kaynayan saf suda,
- 1 saat kaynayan 1M H₂SO₄ çözeltisinde ve
- 1 saat kaynayan saf suda

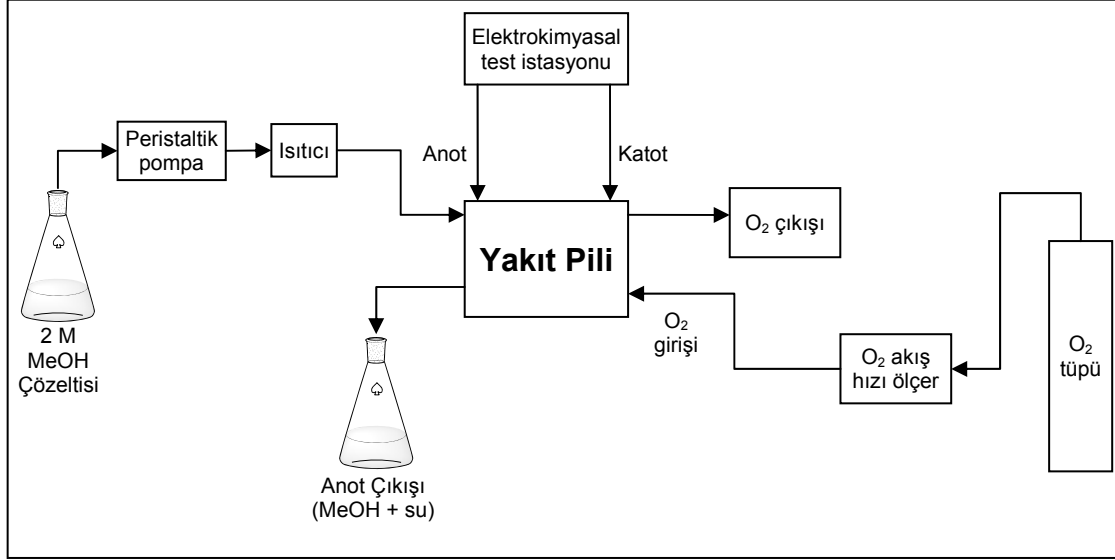
bekletilmiştir.

Nafion 117 ve SPEES membranları test edilinceye kadar saf suda bekletilir ve test edilmeden önce 1 saat 100°C'de kurutulur.

İnce film tekniği kullanılarak 1cm² aktif alan başına katot tarafındaki Pt/C miktarı 1,06 mg, anot tarafındaki Pt-Ru/C miktarı 2,52 mg ve Anot tarafında Pt-Ru oranı 1:1 olacak şekilde elektrokatalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör hamurları spreyleme tekniği ile Ultrasonik Sprey Kaplama Cihazı kullanılarak gaz difüzyon tabakalarına kaplandıktan sonra tavlama işlemi vakum etüvünde 110°C'de gerçekleştirilmiştir. Cihazın ultrasonik bir kafaya sahip olması, kaplama sırasında katalizörün topaklanmasının engellemesi açısından önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Ayrıca bu cihaz ile yüksek homojenliğe sahip katalizör tabakası oluşturulabilmektedir.

Membran-elektrod takımını (MET) oluşturmak için "Sıcak Presleme Yöntemi" kullanılmıştır. Bu yöntemle 130°C'de 75 kg/cm² hidrolik pres ile 3 dakikada

membranın bir yüzeyine Pt/C diğer yüzeyine Pt:Ru/C katalizörüne sahip elektrodlar yerleştirilmektedir. Membranın etkin alanı; bir başka deyişle katalizörün kaplı olduğu alan 25 cm^2 dir.



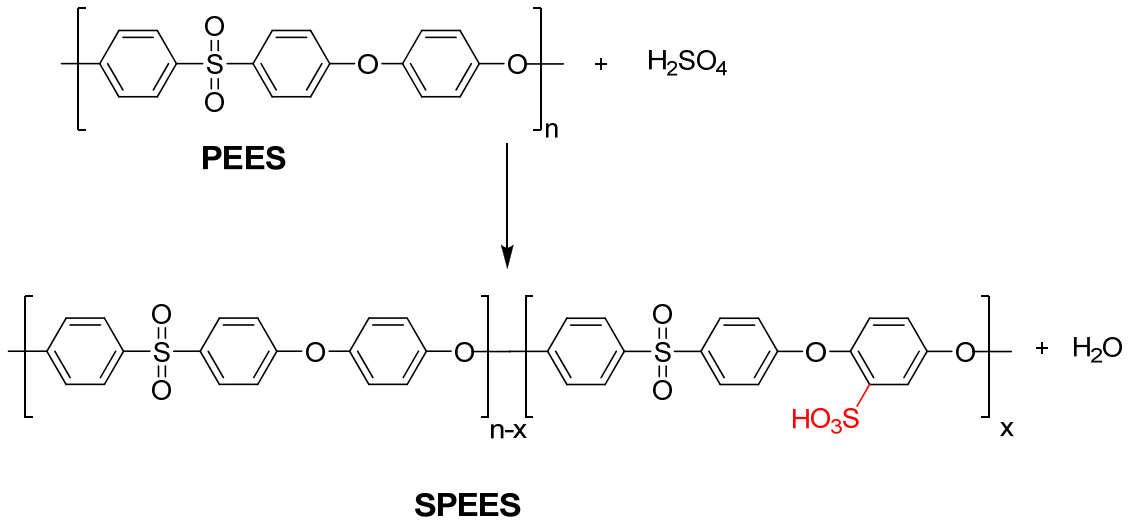
Şekil 3.12 Yakıt pili test düzeneği

Bu yöntemle hazırlanan membran elektrod takımının performans testleri; tek hücreli Elektro Chem yakıt pili modülü kullanılarak laboratuvar ölçekli sıcaklık, akış ve basınç kontrollü test sisteminde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.12’de gösterildiği gibi yakıt pili test düzeneğinde bu test sistemine ilaveten oksijen besleme akış kontrolü (Aalborg) , TEL-600-120V-120A AMREL marka yük ünitesi ve çeşitli bağlantı elemanları kullanılmıştır. 60°C ’deki yakıt pili, katot tarafından 300ml/dak akış hızıyla saf oksijen ve anot tarafından 50 mL/dak akış hızıyla 2.0 M metanol-su çözeltisi ile beslenmiştir. Kararlı duruma erişmek için sistemden 8 saat boyunca metanol çözeltisi geçirilmiş, fakat veri alınmamıştır. İlk 8 saatin sonunda pil 2 saat 0,3 V değerinde çalıştırılmış bu işlem sonunda çalışma gerilimi 0,6 V değerine çıkarılarak 1’er saat arayla veriler kaydedilmiş ve polarizasyon eğrileri (akıma karşı hücre potansiyeli grafiği) elde edilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Polieter eter sülfonun Sülfonasyonu

Polieter eter sülfon -PEES-, iki eter ve bir sülfonil bağı ile fenil gruplarının birbirinden ayrıldığı aromatik florsuz hidrofofik yapıya sahip ısı kararlılığı olan bir polimerdir. Proton iletkenliği özelliğini kazandırabilmek için elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu olan sülfonasyon reaksiyonu ile polimere sülfonik asit grupları (-SO₃H) fonksiyonel grup olarak katılır. Şekil 4.1’de gösterildiği gibi reaksiyon elektron yoğunluğu yüksek olan eter köprüleri arasındaki aromatik halkada gerçekleşir. Tekrarlanan birimdeki diğer iki aromatik halkanın elektron yoğunluğu sülfonil grubuna (-SO₂-) komşu olmalarından dolayı daha düşüktür.

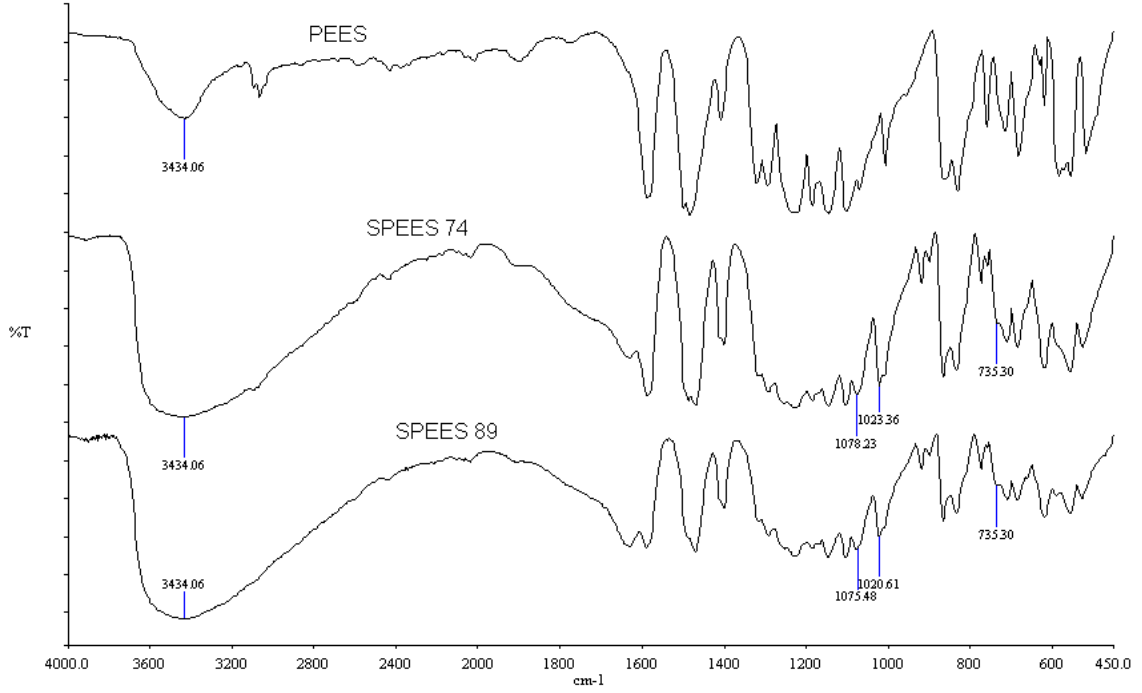


Şekil 4.1. Polieter eter sülfonun der. H₂SO₄ (%95-97) ile sülfonasyon reaksiyonu.

Polieter eter sülfonun (PEES) sülfonasyonu sırasında çözücü ve sülfonasyon ajanı olarak derişik sülfürik asit (%95-97) kullanılmıştır. PEES polimerinin sülfonasyon reaksiyonu Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Polieter eter sülfonun sadece kuvvetli asitlerde tamamen çözünmesi nedeniyle der. H₂SO₄, çözücü olarak kullanılmıştır. Klorosülfonik asit gibi daha güçlü sülfonasyon ajanları kullanıldığında polimer zincirinde büyük oranda bozunma görüldüğünden sülfonasyon ajanı olarak da yalnızca der. H₂SO₄ tercih edilmiştir.

Poli eter eter sülfonun sülfonasyon reaksiyonu sırasında, olası yan reaksiyonları minimum seviyede tutmak için azot altında 5 ile 25°C arasında değişen 4 farklı sıcaklıkta ve farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 3.7, sayfa: 60).



Şekil 4.2. PEES ve SPEES polimerlerinin FTIR Spektrumları.

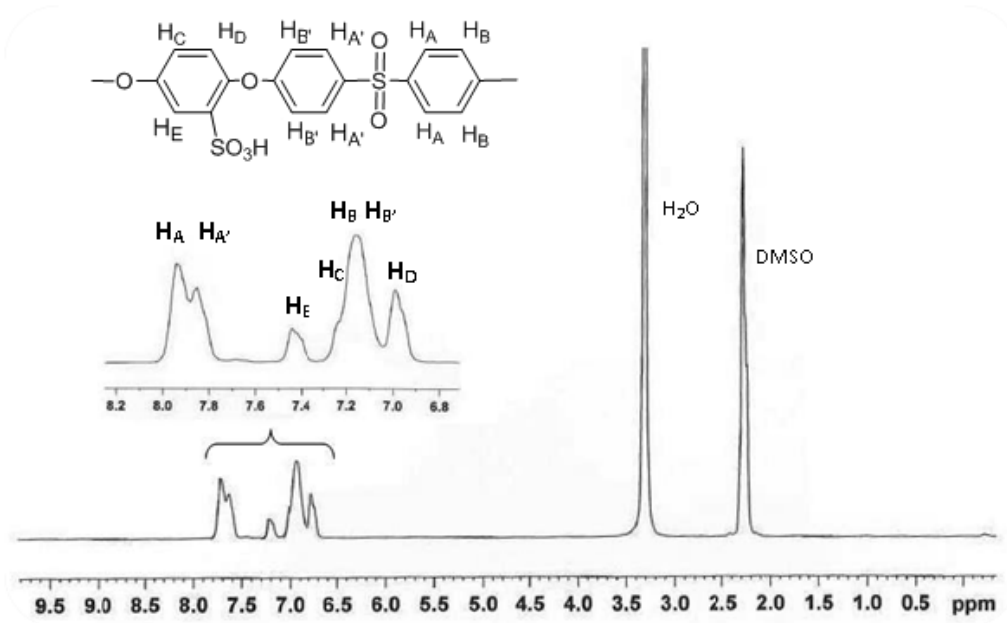
PEES ve farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEES polimerlerinin KBr tabletleri kullanılarak çekilen FTIR spektrumları Şekil 4.2'de karşılaştırılmalı olarak sunulmaktadır. Ayrıca SPEES polimerinin karakteristik FTIR absorpsiyon bantları Tablo 4.1'de listelenmiştir.

Sülfonlu polimerlerde 3434 cm^{-1} 'deki bandın genişlemesi sülfonik asit grupları ile su molekülleri arasındaki etkileşimden kaynaklanan O-H titreşimini gösterir. Sülfonasyon derecesi arttıkça bu bandın yoğunluğu da artar. 1486 , 1472 ve 1402 cm^{-1} 'de aromatik C-C absorpsiyon bantları görülmektedir. Sülfonasyon derecesi arttıkça 1470 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandının yoğunluğu artarken, 1486 cm^{-1} 'daki absorpsiyon bandının yoğunluğu azalır.

Sülfür-oksijen arasındaki simetrik titreşim ($O=S=O$) nedeni ile 1078 cm^{-1} 'de, asimetrik titreşim ($O=S=O$) nedeni ile 1186cm^{-1} 'da ve $S=O$ gerilmesi nedeni ile 1023 cm^{-1} 'de ortaya çıkan yeni bandlar sülfonik asit gruplarının varlığını gösterir ve bu yeni bandların yoğunlukları sülfonasyon derecesi ile artar.

Tablo 4.1. SPEES için FTIR absorpsiyon bantları.

Absorpsiyon bandları ($\text{cm}^{-1} \pm 5$)	Fonksiyonel gruplar
3434	-SO ₃ H grubu ve absorplanan nemden kaynaklanan OH bandı
1590	C=C gerilmesi
1486, 1472 ve 1402	Hidrokinon sülfonik asidin aromatik C-C absorpsiyon bandı
1318 ve 1294	SO ₂ grubundan kaynaklanan $O=S=O$ asimetrik gerilme
1186	$O=S=O$ asimetrik gerilmesi
1147	SO ₂ grubundan kaynaklanan $O=S=O$ simetrik gerilme
1078	$O=S=O$ simetrik gerilmesi
1023	$S=O$ gerilmesi
735	S-O gerilmesi

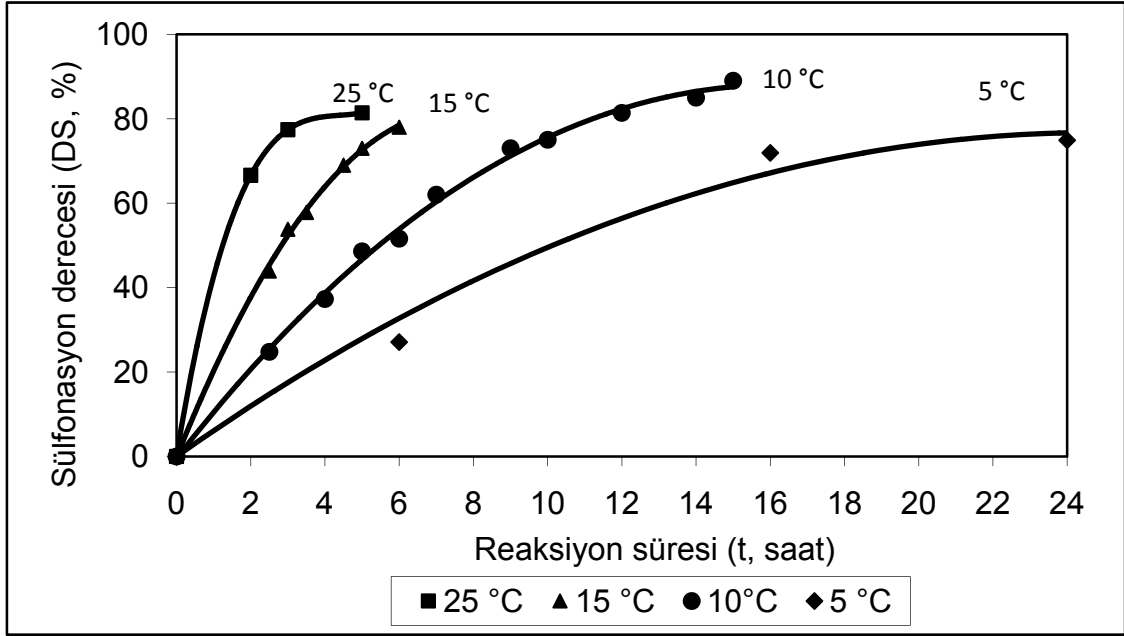


Şekil 4.3. SPEES polimerinin ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 25°C).

^1H NMR spektroskopisi için sülfonlu polimer örnekleri oda sıcaklığında detoro dimetil sülfoksitte (DMSO- d_6) çözülerek hazırlanmıştır. SPEES örneklerinin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.3’de gösterilmiştir. H NMR spektrumunda çıkan sinyaller ve ait oldukları protonlar Tablo 4.2’de listelenmiştir. H_E sinyalinin yoğunluğu SO_3H grubunun miktarına dolayısıyla sülfonasyon derecesine bağlıdır. H_E sinyali 7.45 ppm’de singlet olarak çıkar. SPEES’in sülfonasyon derecesi H_E bandın bağlı integrasyonundan hesaplanabilir (bkz. Eşitlik 3.1, sayfa: 61). Ancak düşük sülfonasyon derecesi (DS)’ne sahip polimerler ($\text{DS} < \%40$) detoro çözücülerde çözünmediğinden DS değerleri NMR yöntemi ile belirlenemez. Bu nedenle, bu çalışmadaki, tüm DS değerleri, kantitatif bir yöntem olan titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

Tablo 4.2. DMSO- d_6 çözücüsünde SPEES örneğinin ^1H NMR Spektrumu.

δ (ppm)	Proton isimlendirmesi
7,8 - 8,0	$\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{A}'$
7,45	H_E
7,22	H_C
7,1 - 7,2	$\text{H}_\text{B}, \text{H}_\text{B}'$
7,0	H_D



Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda reaksiyon süresi ile SPEES polimerinin sülfonasyon derecesindeki değişim.

Dört farklı sıcaklıkta (25°C, 15°C, 10°C ve 5°C) derişik sülfürik asit ile azot altında farklı sürelerde gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonları sonunda %20 ila 90 arasında sülfonasyon derecesine (DS) sahip SPEES polimerleri elde edilmiştir. Her bir sülfonasyon sıcaklığı için reaksiyon süresi ile SPEES polimerinin sülfonasyon derecesindeki değişim Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen sülfonasyonlarda reaksiyon süresi arttıkça sülfonasyon derecesi de artar. Yaklaşık %70 DS değerine ulaşıldıktan sonra reaksiyonun hızı düşer. %90’ın üstünde DS değerine sahip sülfonlu polimerler nötralizasyon aşamasında suda çözündüklerinden elde edilemezler. Bu nedenle elde edilen maksimum DS değeri %90’dır.

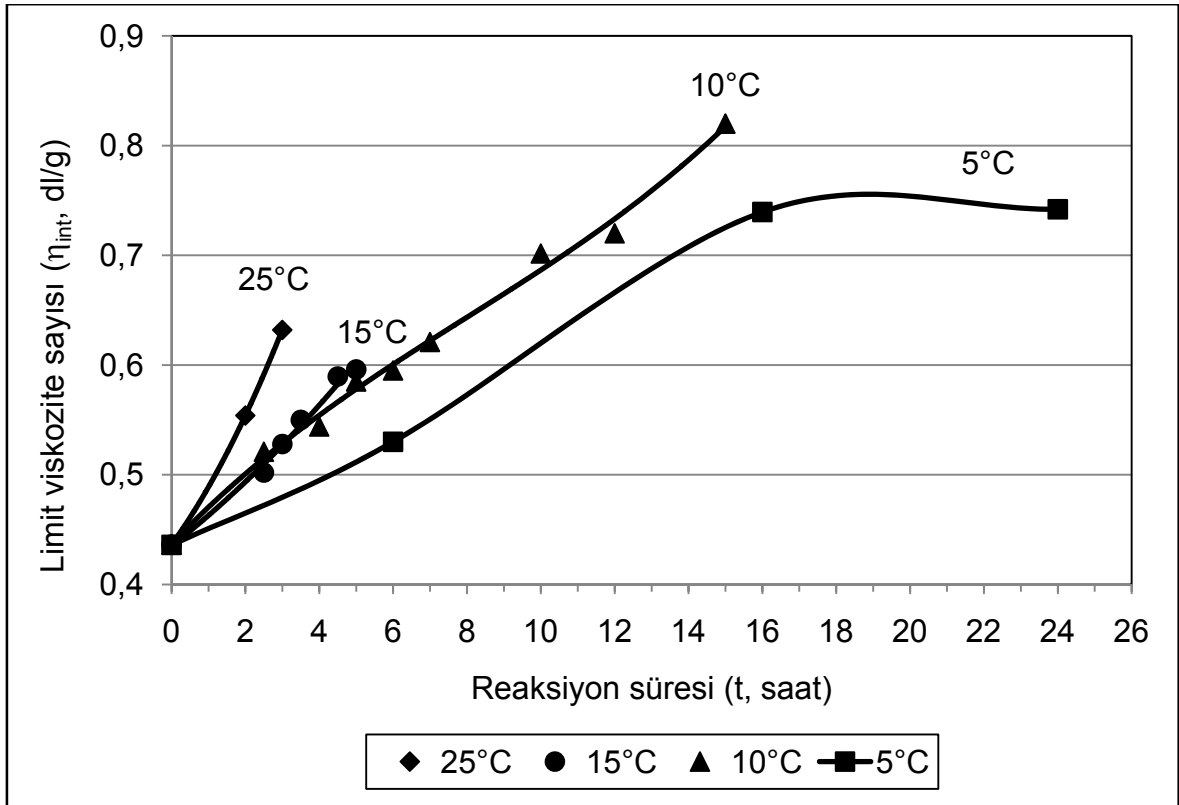
Diğer taraftan, yüksek sıcaklıklarda sülfonasyon hızı çok daha yüksektir. 25°C’de yaklaşık 3 saatte polimerin %80’i sülfolanırken, 15°C’de bu DS değerine 6 saatte ve 10°C’de ise 12 saatte ulaşılır.

25°C’de sülfonasyon reaksiyonunun çok hızlı olması, reaksiyonun kontrol edilememesine ve istenen sülfonasyon derecelerine sahip polimerlerin elde edilememesine neden olur. PEES polimeri 25°C’de derişik sülfürik asitte yaklaşık 2 saatte tamamen çözünür ve bu sürede polimerin yaklaşık %70’i sülfolanmış olur.

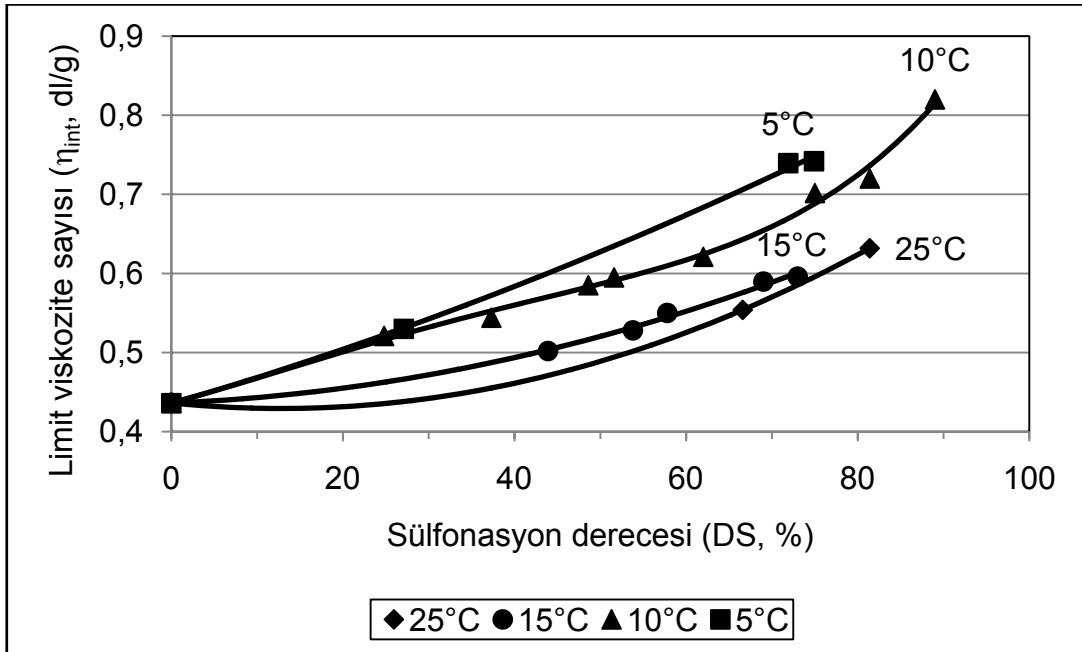
25°C'de polimerin bu kadar hızlı sülfolanması, %70'in altında DS değerine sahip sülfonlu polimerlerin elde edilememesine neden olur. Öte yandan sülfonasyon sıcaklığı düştükçe, sülfonasyon hızı da düşer. 25°C'nin altındaki sıcaklıklarda sülfonasyon daha kontrollü gerçekleştirilebilir. Örneğin, 10°C'de 2 saatte DS değeri %20 iken 15 saatte bu değer %90'a yaklaşır. Böylece geniş bir aralıkta farklı sülfonasyon derecelerine sahip polimerler elde edilebilir. Diğer taraftan daha düşük sıcaklıkta sülfonasyon hızı çok düşüktür: 5°C'de 24 saatte ancak %70 DS değerine ulaşılabilir. Reaksiyon süresinin çok uzatılması ile daha yüksek DS değerine erişilebilir fakat bu membranın üretim prosesi açısından uygulanabilir değildir.

Optimum sülfonasyon sıcaklığının belirlenmesinde bir diğer önemli ölçüt de polimerin sülfonasyon sırasında bozunmasıdır. Poli(arilen eter sülfon)lar özellikle poli(arilen eter keton)lara kıyasla sülfonasyon ortamında çok daha kolay bozunurlar. Bu nedenle, PEES sülfonasyonu sırasında polimer zincirindeki bozunmayı izleyebilmek için bu çalışmada sülfonlu polimerlerin limit viskozite sayıları ve camsı geçiş sıcaklıkları saptanmıştır.

Saf n-metil pirolidon (NMP) çözücüsünde sülfonlu polimerler polielektrolit davranışı gösterirler. Bu nedenle, viskozite ölçümleri için polimer çözeltileri 0,05 M LiBr içeren NMP çözücüsü kullanılarak hazırlanır.



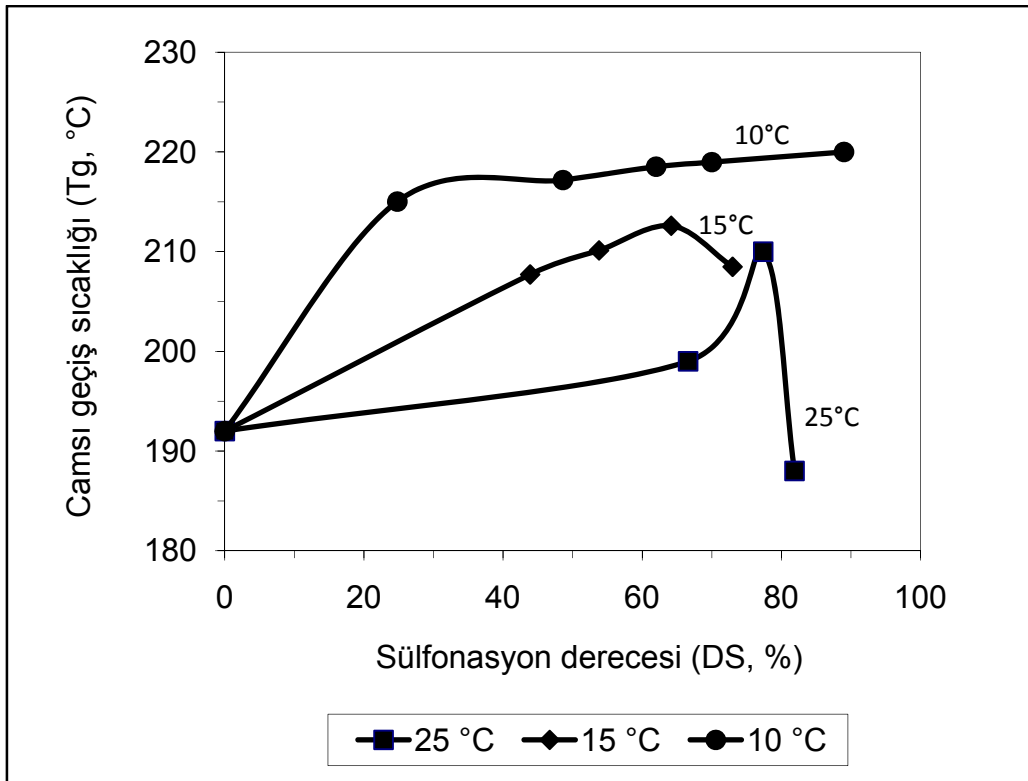
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonlarında elde edilen polimerlerin viskozitelerinin zamanla değişimi.



Şekil 4.6. Farklı sıcaklıkta yürütülen sülfonasyon reaksiyonu ile elde edilen polimerlerin sülfonasyon derecelerine göre limit viskozite sayılarındaki değişim.

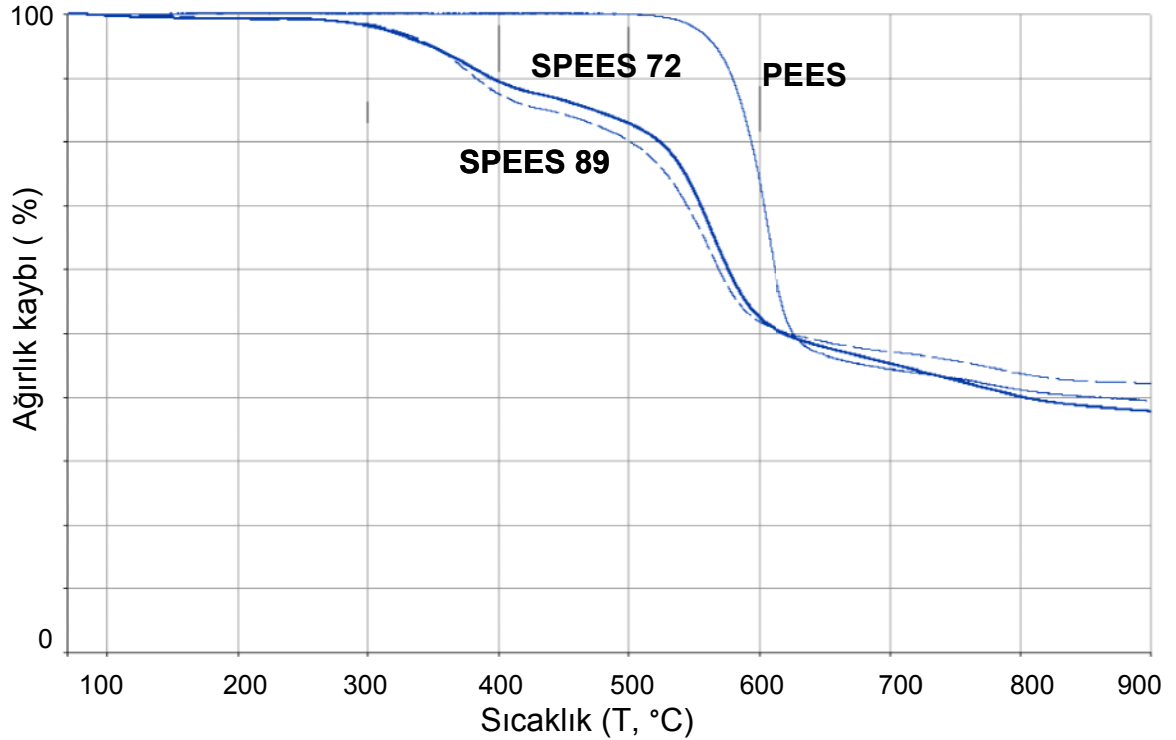
Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonlarında; reaksiyon süresine ve sülfonasyon derecesine göre elde edilen sülfonlu polimerlerin limit viskozite sayılarındaki değişim sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Şekil 4.5'de bütün sülfonasyon sıcaklıklarında, reaksiyon süresince polimerin viskozitesinde artış görülmektedir. Bu durum PEES ana zincirine sülfonik asit gruplarının eklenmesiyle polimerin molekül ağırlığının artışından kaynaklanmaktadır. Buna göre aynı sülfonasyon derecesine sahip polimerlerin aynı viskozite değerine sahip olmaları beklenir. Şekil 4.6'da aynı DS değeri için sülfonasyon sıcaklığı arttıkça viskozite değerlerinde düşme görülmektedir. Örneğin, 15 ve 25 °C'de sülfolan %70 DS değerine sahip SPEES polimerinin limit viskozitesi 0,6 dL/g değerine yakın iken 5 ve 10°C'de aynı DS değerine sahip polimerin limit viskozitesi 0,7dL/g değerinin üstündedir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen polimerin nispeten daha düşük viskozite değerlerine sahip olması polimerin ana zincirinde kırılmalar olduğunu gösterir.



Şekil 4.7. Farklı sülfonasyon sıcaklıklarında elde edilen SPEES polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) sülfonasyon derecesine göre değişimi.

Farklı sülfonasyon koşullarında elde edilen SPEES polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) DSC ile tayin edilmiştir. Değişik sülfonasyon sıcaklıklarında elde edilen sülfonlu polimerlerin sülfonasyon derecelerine göre camsı geçiş sıcaklıklarındaki değişim Şekil 4.7’de gösterilmiştir. 15°C ve 25°C’de gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonlarında belli bir DS değerinden sonra camsı geçiş sıcaklığında düşme görülürken, 10°C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda böyle bir düşüş gözlenmemekte ve %30 DS değerinden sonra T_g değerindeki artış azalmaktadır. Aynı DS değerine sahip SPEES polimerleri karşılaştırıldığında düşük sıcaklıkta sülfolan polimerlerin T_g değeri daha yüksektir. Bu durum, yüksek sülfonasyon sıcaklıklarında polimerin bozunduğunu gösteren bir başka kanıttır.

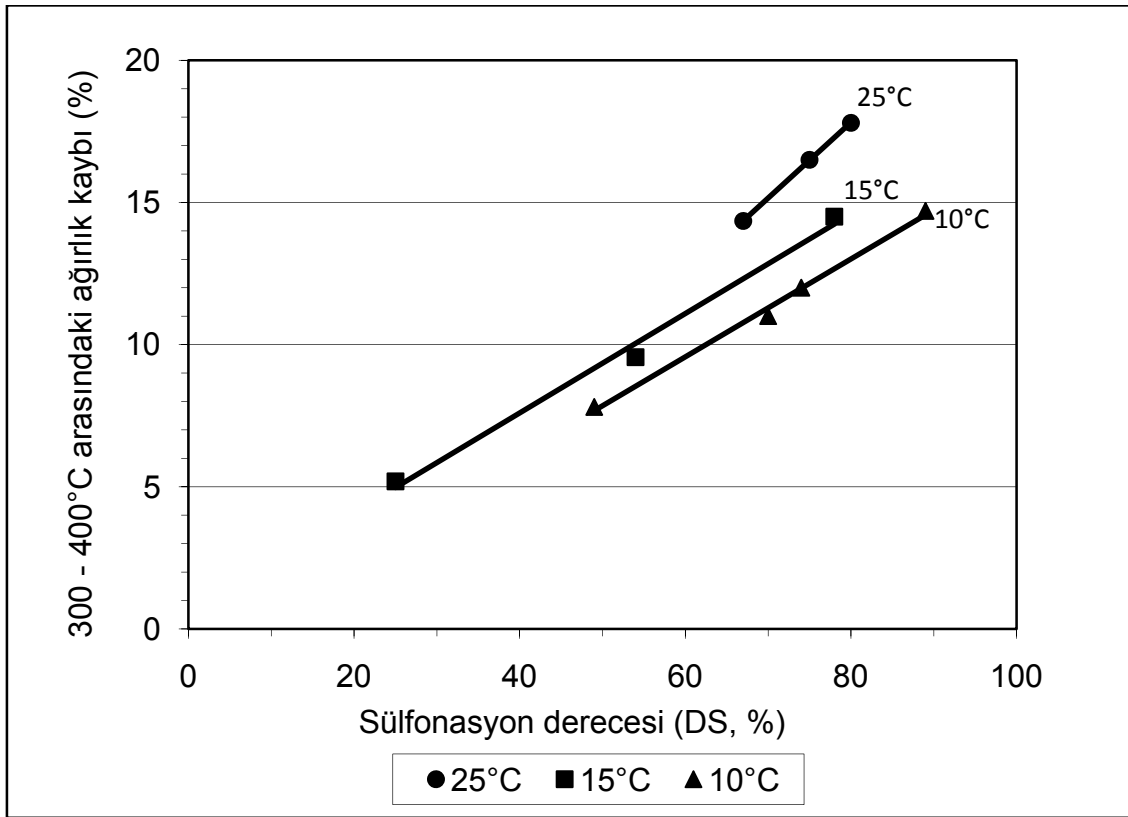


Şekil 4.8. PEES ve SPEES polimerleri için TGA eğrileri.

PEES ve farklı DS değerine sahip SPEES polimerlerinin termogravimetrik analizleri (TGA) sonucunda elde edilen spektrumları ise Şekil 4.8’de verilmiştir. Yüksek performanslı polimerlerden olan modifiye edilmemiş PEES polimeri 500°C’ye kadar hiçbir ağırlık kaybına uğramaz. Bu sıcaklıktan sonra polimer ana zinciri parçalanır. SPEES ise iki parçalanma sıcaklığına sahiptir. Bunlardan birincisi sülfonik asit gruplarının polimer ana zincirinden kopmasına karşı gelir ve

yaklaşık 300-400°C arasında gözlenir. Sülfonasyon derecesi arttıkça bu aralıktaki ağırlık kaybı da orantılı olarak artar. İkincisi ise polimerin ana zincirinin parçalanmasıdır ki bu da PEES'te olduğu gibi yine 500°C'den sonra gerçekleşir.

300 ila 400°C arasında gerçekleşen ağırlık kaybından polimerin sülfonasyon derecesi hakkında bir fikir edinmek mümkündür. Bazı çalışmalarda TGA spektrumları kullanılarak sülfonasyon derecesinin tayini yapılmışsa da gerek titrasyon yönteminin daha kesin sonuç vermesi gerekse polimerin çok su tutmasından ötürü TGA'daki ağırlık kayıplarının böyle bir hesaplamada kullanılmasının hatalı olacağı öngörüldüğünden bu çalışmada bu yöntem kullanılmamıştır. Ancak karşılaştırma yapabilmek için; DS değerine karşılık TGA'da 300 ile 400°C arasında gözlenen ağırlık kayıpları farklı sülfonasyon sıcaklıkları için Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda elde edilen SPEES polimerlerinde 300 ile 400°C arasında gözlenen ağırlık kaybının sülfonasyon derecesi ile değişimi.

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi DS değeri ile bu sıcaklıklar arasında meydana gelen ağırlık kaybı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Beklendiği gibi, sülfonasyon derecesi arttıkça sülfonil gruplarının kopmasından kaynaklanan ağırlık kaybı da artar. Diğer taraftan aynı DS değeri için bu ağırlık kaybının yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu gözlenmektedir. Bu durum ise; yüksek sıcaklıklarda süfolanan polimerin ısıl kararlılığının düşük olduğunu gösterir.

Farklı sülfonasyon koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonunda elde edilen sülfonlu polimerlerin karakterizasyon sonuçları incelendiğinde; oda sıcaklığında PEES polimerinin kontrolsüz – çok hızlı süfolandığı görülmüştür. Dahası, polimer sülfonasyon koşullarında (25°C’de derişik sülfürik asit içinde) bozunmaya uğramaktadır. Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde; hem sülfonasyon reaksiyonunun kontrollü yapılabilmesi hem de bozunmanın minimum seviyede olması için 10°C optimum sülfonasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

4.2. SPEES Esaslı Membranlar

SPEES esaslı proton iletken membranların dökülerek hazırlanmasında iletkenlik özelliğini en az etkileyen çözücü olan dimetil asetamid (DMAc) kullanılmıştır. Film kalınlıkları polimer çözeltilerinin derişimi değıştirilerek ve/veya farklı kalınlıklarda boşluklara sahip film çekme cihazı kullanılarak kontrol edilmiştir.

DMAc çözücüsünde SPEES çözeltilisinin optimum derişimi % 20 (g/mL) olarak belirlenmiş ve çalışma kapsamında yapılan bütün membranlar bu optimum derişimde hazırlanmıştır. Cam yüzey ile film çekme cihazı arasındaki boşluk ise 1000 µm sabit değerde tutulmuştur.

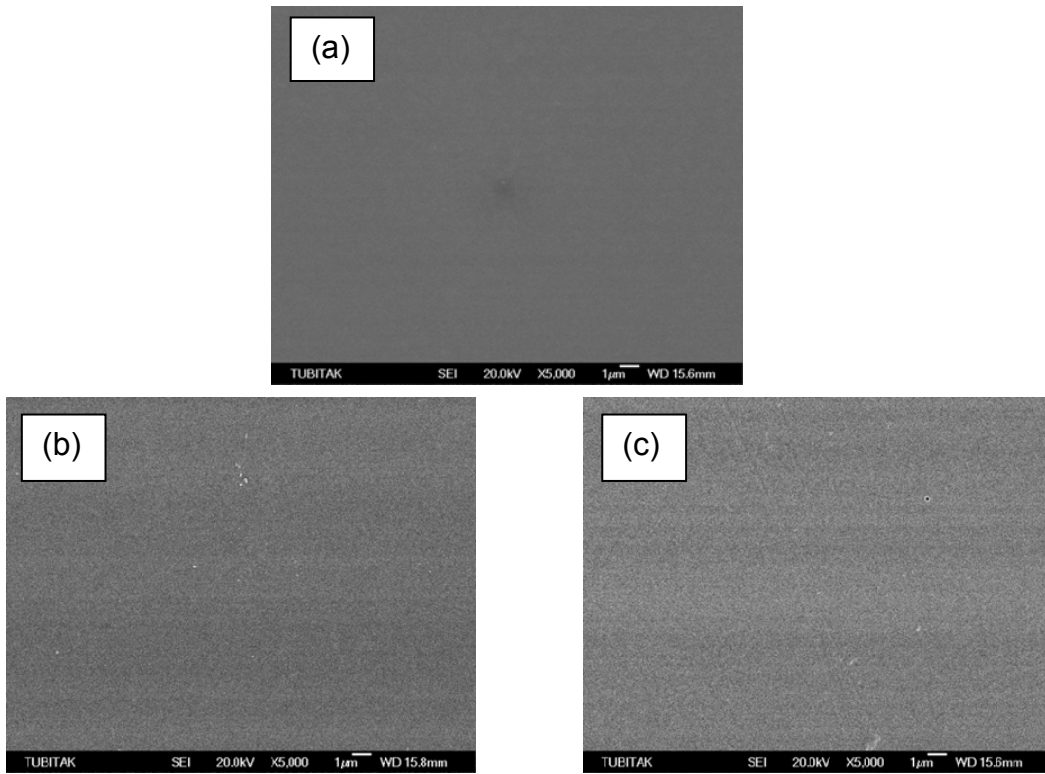
Film cam yüzeye döküldükten sonra kurutma işlemi –SO₃H grupları arasında ya da bu gruplarla DMAc arasında olası çapraz bağlanma reaksiyonlarını en aza indirmek için aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Membranın kimyasal kararlılığını etkilememesi için membran su yardımıyla cam yüzeyden ayrıldıktan sonra içinde kalan az miktarda DMAc de iki gün çalkalayıcıda günde üç defa değıştirilen suyla yıkanarak uzaklaştırılır.

Membran hazırlama aşamasında sülfonil gruplarında değişim olup olmadığını anlamak için membranların iyon değişim kapasiteleri (IEC_m) ve sülfonasyon dereceleri (DS_m) saptanmış ve polimerlerinin sülfonasyon dereceleri (DS_p) ile karşılaştırılmıştır.

Bu şekilde hazırlanan filmin kuru kalınlığı 80 ila 100 μm arasındadır. Ancak SPEES çözeltisine eklenen farklı derişim ve viskozite değerlerine sahip polimer çözeltileri (PVDF, PANI vs.) membranın kalınlığını azaltabilir ya da arttırabilir.

4.2.1. SPEES Membranların özellikleri

Çalışmanın bu aşamasında, öncelikle, farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde derişik sülfürik asit ile süfolanan ve yaklaşık aynı sülfonasyon derecesine sahip SPEES'ler ile hazırlanan membranların özelliklerine sülfonasyon koşullarının etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.10. (a) Nafion 117, (b) SPEES 72 ve (c) SPEES 89 membranlarının SEM ile yüzey görüntüleri (Büyültme: 5000).

Proton iletken membranların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla 500, 5000, 10000, 50000 ve 100000 büyütme ile incelenmiştir. Nafion 117 ve farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEES membranların 5000 büyütme ile yüzey görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Membranlar çözücü dökme yöntemi ile hazırlanmış ve çözücü tamamen uçurulduktan sonra membranlar cam yüzeyden sıyrılarak ayrılmıştır. Bu nedenle Nafion 117 gibi SPEES membranları da düz ve gözeneksiz homojen bir yüzeye sahiptir.

25°C, 15°C ve 10°C'de sülfolanın yaklaşık %70 DS değerine sahip SPEES polimerlerden elde edilen membranların su tutma (water uptake, WU%), kimyasal kararlılık ve proton iletkenliği (σ , mS/cm) özellikleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Bu membranların su tutma özellikleri ve 80°C'de - %100 bağıl nemde (RH) proton iletkenlikleri yaklaşık olarak aynı iken kimyasal kararlılıklarında önemli farklılıklar gözlemlendi.

Yakıt pili çalışma koşullarındaki kimyasal ortam yakıt pili test sistemine ihtiyaç duyulmadan Fenton testi ile laboratuvar ortamında simüle edildi. Yakıt pilinde zamanla oluşan ve membrana zarar veren serbest radikaller içeren ortam Fenton testinde 68°C'de %3'lük H_2O_2 çözeltisi içine 4 ppm Fe^{+2} iyonlarının ilavesi ile sağlandı. Yakıt pilinde uzun sürelerde oluşan bu ortamda membranların parçalanma süreleri ve iki saatteki ağırlık kayıpları belirlendi. Bu hızlandırılmış test ile üretilen bütün SPEES membranların kimyasal dayanımları birbirleriyle kolay ve hızlı bir şekilde karşılaştırıldı. Tablo 4.3 incelendiğinde yakın DS değerlerine sahip membranların sülfonasyon sıcaklıkları düştükçe elde edilen nihai ürün olan membranların Fenton testinde bozunma sürelerinin uzadığı ve iki saatteki ağırlık kaybının azaldığı, bir başka deyişle, kimyasal kararlılıklarının önemli oranda arttığı görülmektedir. PEES polimerinin 25°C'de sülfolanmasıyla hazırlanan membran 2 saatte parçalanırken, bu değer sülfonasyon sıcaklığı 10°C olan membranda 4 saate çıkmıştır.

Tablo 4.3. Farklı sülfonasyon koşullarına sahip polimerlerden elde edilen SPEES membranlarının özellikleri.

Membran	Sülfonasyon Koşulları		DS _p (%)	DS _m (%)	IEC _m (meq/g)	WU (%)	λ (mol H ₂ O/ mol SO ₃ H %)	Fenton testi (68°C)		Proton iletkenliği (80°C, 100% RH)	
	T (°C)	t (h)						2 saatte Ağırlık kaybı (%)	Parçalanma süresi (saat)	L (μ m)	σ (mS/cm)
SPEES 66*	25	2	66	58	1,51	43	36	100,0	2	82	146,7
SPEES 71	15	5	71	63	1,62	41	37	15,0	3	70	153,3
SPEES 72	10	8	70	60	1,54	41	35	7,8	4	80	159,0

* DS – Sülfonasyon derecesini gösterir.

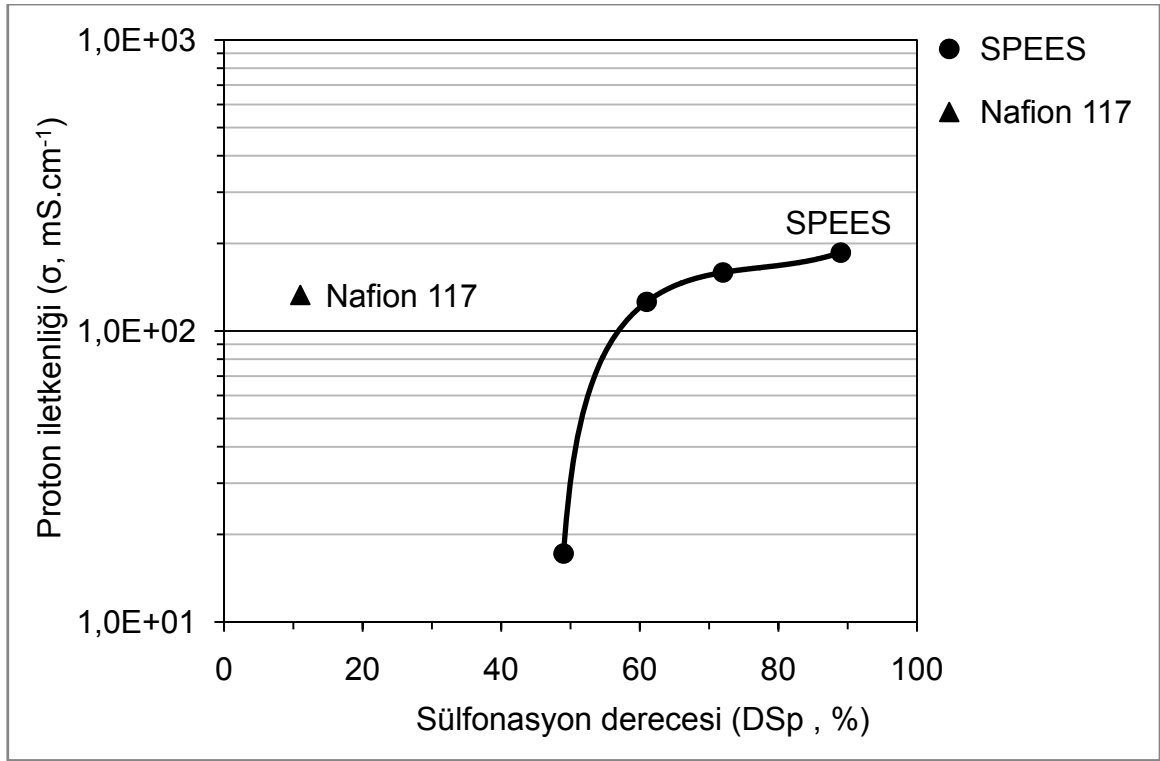
Membranların kimyasal kararlılıklarındaki bu farklılık yüksek sıcaklıklarda sülfonasyon sırasında polimer ana zincirindeki kırılmalarla -bozunmadan- kaynaklanmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada; PEES'in sülfonasyon sıcaklığı, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak oda sıcaklığı yerine 10°C seçilerek aynı proton iletkenliğine sahip membranın kimyasal kararlılığında iki kat artış sağlanmış ve böylece bir kez daha PEES sülfonasyonu için optimum sülfonasyon sıcaklığının 10°C olduğu kanıtlanmıştır.

Gerek sülfonlu polimerin gerekse membranların karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde optimum sülfonasyon sıcaklığı olduğu belirlenen 10°C'de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen farklı DS değerlerine sahip SPEES polimerleri ile hazırlanan membranların özellikleri ise Tablo 4.4'de sunulmaktadır.

Proton iletken membranlar için su tutma yüzdesi (water uptake, WU%) proton iletkenliğini ve mekanik özelliklerini etkileyen kritik bir özelliktir. Sülfonlu polimerlerin tekrarlanan biriminde sülfonil gruplarının sayısı (sülfonasyon derecesi) arttıkça membranın hidrofilik özelliği, dolayısıyla su tutma yüzdesi de artar. Proton iletken membranlarda proton transfer mekanizması kesin olarak bilinmese de proton transferinde suyun etkisi tartışılmazdır. Ortamdaki su miktarı arttıkça membranların proton iletkenliği de artar. Ancak membranın kimyasal ve mekanik kararlılığında düşme gözlenir. Düşük sıcaklık (60-80°C) proton iletken membranlı yakıt pillerinde (PEMYP) su yönetimi önemli bir konudur. Bu nedenle, hazırlanan bütün SPEES membranlarda su tutma yüzdesi ölçülmüştür. Membranların su absorplama özelliği ile ilgili bir diğer parametre de su içeriği (water content, λ) dir. Membranda sülfonil grubu başına tutulan su miktarı (mol/mol %) su içeriği olarak tanımlanır. Tablo 4.4'de farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEES membranların su tutma ve su içeriği yüzdeleri Nafion 117 ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. %49'un üstünde DS değerine sahip bütün SPEES membranların su tutma kapasiteleri Nafion 117'den yüksektir. Farklı DS değerlerine sahip SPEES membranların proton iletkenlikleri ve Nafion 117'nin proton iletkenliğine oranı Tablo 4.4'de verilmiştir. Sülfonasyon derecesi arttıkça su tutma özelliklerindeki artışa paralel olarak proton iletkenliği de artmaktadır.

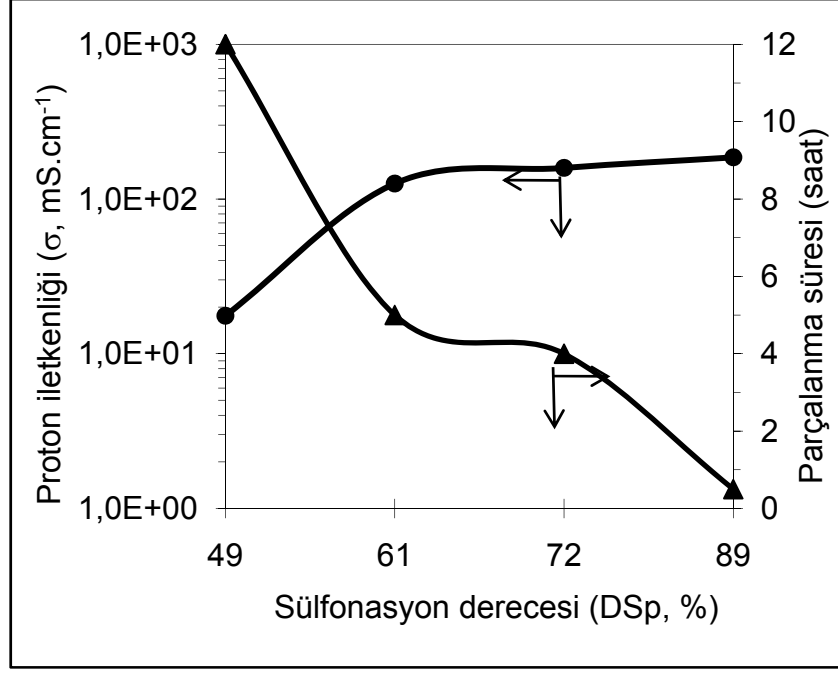
Tablo 4.4. 10°C’de hazırlanan farklı sülfonasyon derecelerine sahip membranların özellikleri.

Membran	Sülfonasyon Koşulları		DS _p (%)	DS _m (%)	IEC _m (meq/g)	WU (%)	λ (mol H ₂ O/mol SO ₃ H %)	Fenton testi (68°C)		Proton iletkenliği (80°C, 100% RH)		
	T (°C)	t (h)						2 saatte ağırlık kaybı (%)	Parçalanma süresi	L (μm)	σ (mS/cm)	σ/σ _{Nafion117}
SPEES 49	10	5	49	37	1,01	17	10	0,0	12 saat	96	17,2	0,1
SPEES 62	10	7	62	46	1,23	23	16	0,0	5 saat	95	125,7	0,9
SPEES 72	10	8	72	59	1,54	41	35	7,8	4 saat	80	159,0	1,2
SPEES 89	10	15	89	67	1,45	71	67	100,0	0,5 saat	100	185,8	1,4
Nafion 117	Dupont			11	0,9	16	10	1,86	> 1 hafta	180	133,3	1,0



Şekil 4.11. SPEES membranlarında polimerin sülfonasyon derecesine (DS_p) karşı 80°C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin (σ) değişimi. (Sülfonasyon sıcaklığı: 10°C).

Sülfonasyon derecesi ile proton iletkenliğindeki değişim Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Polimerin DS değeri %60'a yaklaştığında elde edilen membranın proton iletkenliği Nafion 117'nin iletkenlik değerine (0,133 S/cm) yakındır. Özellikle %70 DS_p değerinin üstünde iletkenlik değerindeki artış hızı önemli oranda düşer.



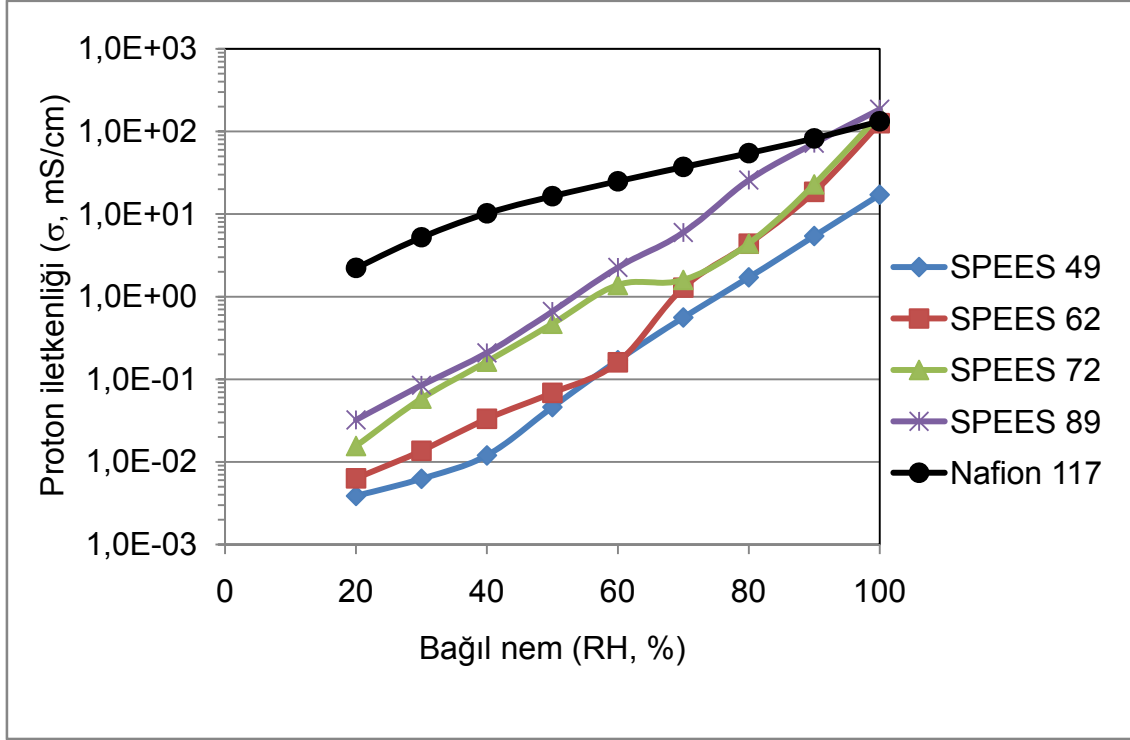
Şekil 4.12. SPEES membranların polimerin sülfonasyon derecesindeki artış ile proton iletkenliği ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.

Yapılan çalışmalar sonunda elde edilen membranların proton iletkenliği Nafion'un iletkenlik değerinin çok üstüne çıksa da Fenton testi ile ölçülen kimyasal kararlılıkları Nafion'un kimyasal kararlılığının çok altındadır.

Tablo 4.4 ve Şekil 4.12'de görüldüğü gibi hazırlanan SPEES membranlar en fazla 12 saatte Fenton testinde parçalanırken, Nafion 117 bir haftada çok düşük bir ağırlık kaybına uğrar.

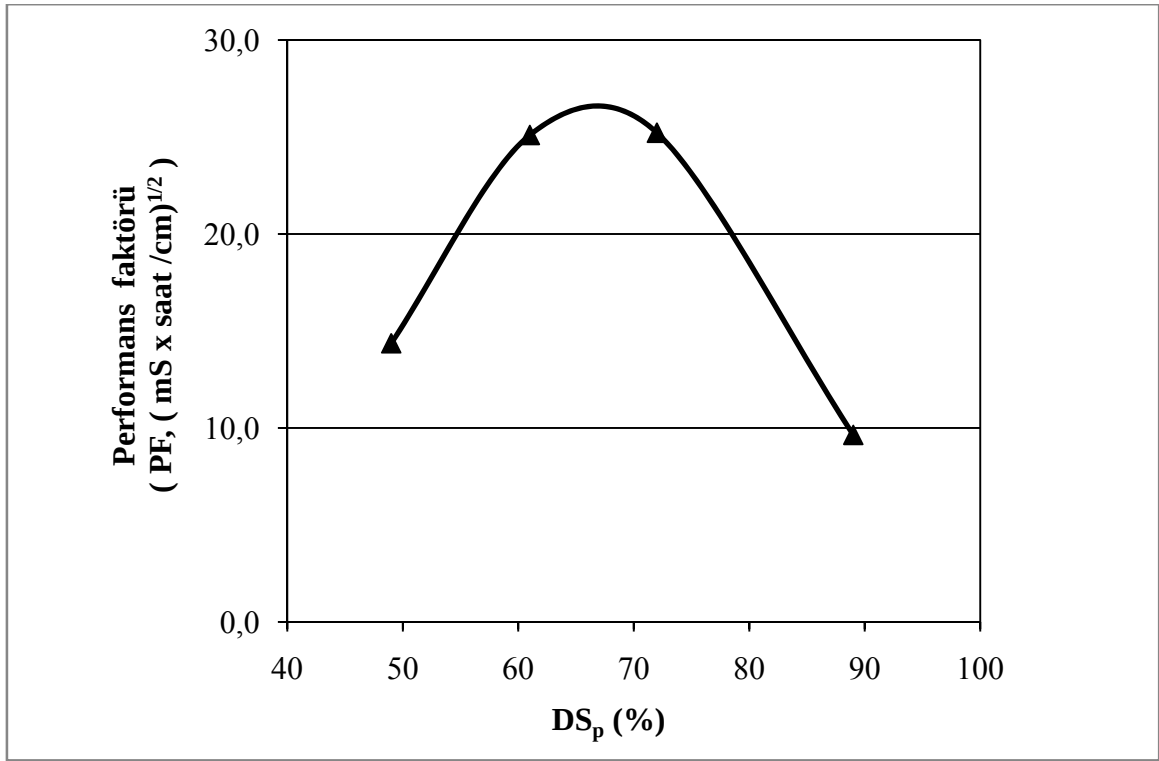
Fenton testi proton iletken membranlar için yakıt pili çalışma koşullarında hızlandırılmış kimyasal kararlılık testidir. Literatürdeki diğer çalışmalara bakıldığında örneğin polibenzimidazol (PBI) esaslı membranlar Fenton testinde yarım saat dayanırken yakıt pilinde 150°C'de kullanım süresi 5000 saattir(Li, 2003). Diğer taraftan Nafion'dan sonra yakıt pili membranı olarak üstünde en çok çalışılan membran olan sülfonlu polietar eter ketonlar ise Fenton testinde ancak yarım saat dayanmıştır (Zhang, 2006). Fenton testindeki düşük kararlılık sürelerine rağmen yakıt pilindeki uzun kullanım süreleri ilgili literatürdeki bu değerler; hem proton iletkenliği hem de Fenton testinde kimyasal kararlılığı bakımından bu çalışmada hazırlanan SPEES membranların Nafion'a yakınlık açısından bir

potansiyele sahip olduğunu ve özellikle kararlılığı artırmaya yönelik karışım tipi membranların hazırlanması gibi daha ileri çalışmaların yapılmasının uygun olacağını göstermektedir.



Şekil 4.13. Farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEES membranların ve Nafion 117'nin 80°C'de farklı bağıl nemlerde proton iletkenliğindeki değişim.

Şekil 4.13'de farklı DS değerlerine sahip SPEES membranların 80°C'de bağıl nemle proton iletkenliğindeki değişim Nafion 117 ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 80°C'de tamamen nemlendirilmiş (RH=%100) SPEES membranların proton iletkenliği Nafion'un iletkenliğinin üstündedir. Ancak bağıl nem %90'nın altına indiğinde proton iletkenliği Nafion'a göre önemli oranda düşer. Düşük sıcaklık (60-80°C) proton iletken membranlı yakıt pilleri %100 bağıl nemde çalışırlar. Düşük bağıl nem değerleri ancak yakıt pilini işleme alma aşamasında (start-up) kullanılır. Bu nedenle düşük bağıl nem değerlerindeki proton iletkenliği düşük sıcaklık polimer elektrolit membranlar için önemli bir ölçüt değildir. Ancak yüksek sıcaklıkta (>100°C) susuz ortamda çalışan yakıt pili membranlarında bu özellik önem kazanır.



Şekil 4.14. SPEES polimerinin sülfonasyon derecesi ile “performans faktörü” değerindeki değişim.

Yakıt pillerinde kullanılan proton iletken membranların en önemli iki özelliği proton iletkenliği ve kimyasal kararlılığıdır. Bu iki parametre ne kadar yüksek değere sahip olursa yakıt pili performansı o kadar yüksek olur. Bu parametreler yakıt pilinde uygulama yapmadan proton iletken membranın yakıt pili performansının tahmin edilebilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle, polimer elektrolit membranlar için proton iletkenliği (80°C, %100RH) ve parçalanma süresi (Fenton testi, 68°C) parametrelerinin geometrisi ortalaması () literatürde ilk defa “performans faktörü – PF ” olarak tanımlanmış ve hazırlanan membranların en uygununun saptanmasında kullanılmıştır. Şekil 4.14’de SPEES polimerinin sülfonasyon derecesindeki artış ile performans faktörü değerindeki değişim gösterilmiştir. En yüksek uygulama parametresi değeri SPEES polimerinin sülfonasyon derecesi %60 ile 72 arasında iken gözlenmiştir. Bundan sonra hazırlanan tüm karışım membranlarda kullanılan polimerler bu sülfonasyon derecesi aralığında tutulmuştur.

4.2.2. SPEES Esaslı Karışım (Blend) Membranlar

SPEES esaslı proton iletken membranların kimyasal kararlılığını arttırmak için poliviniliden florür (PVDF) ile karışım membranlar hazırlanmıştır. Poliviniliden florürün proton iletken membranlarda kimyasal kararlılığı arttırmak için kullanımı yeni bir yöntem değildir. Farklı ağırlık ortalama molekül ağırlığına sahip poliviniliden florür ($M_w=534000,275000,180000$) ve poliviniliden florür -ko- hekza floropropilen polimerlerinden sülfonasyon derecesi %72 olan SPEES polimeri ile farklı oranlarda (%5,10,15, 20 ve 30 w/w) hazırlanan karışım membranların özellikleri incelenmiş ve optimum PVDF molekül ağırlığı ve karışımdaki oranı belirlenmiştir.

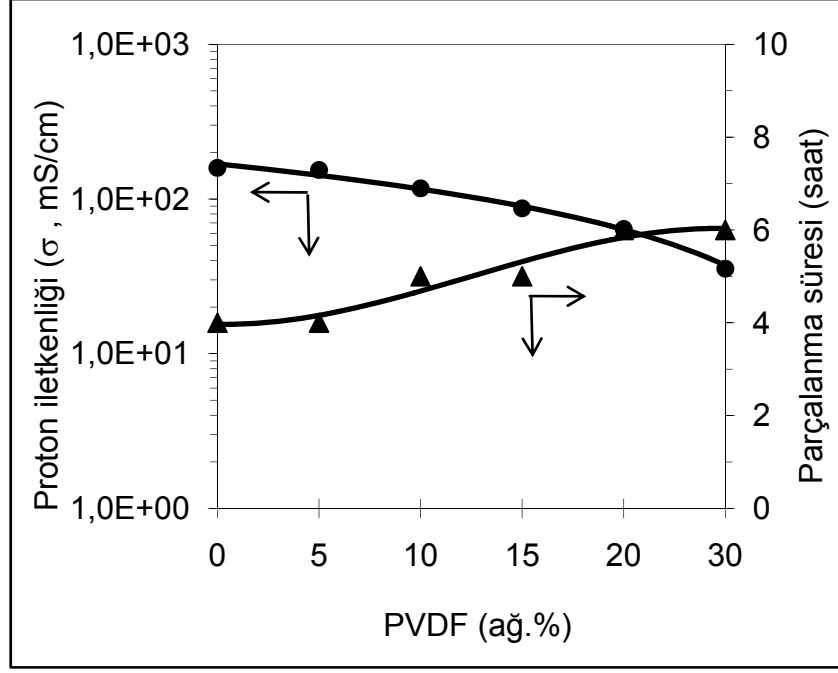
4.2.2.1. SPEES72 / PVDF ($M_w=534000$) karışım membranları

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 534000 olan PVDF ile farklı SPEES72/PVDF oranlarında hazırlanan karışım membranların özellikleri Tablo 4.5’de gösterilmiştir. Beklendiği gibi PVDF oranı arttıkça membranın sülfonasyon derecesi azalır ve buna bağlı olarak su tutma yüzdesi (WU) ve proton iletkenliği (σ) düşer. Buna karşılık, Fenton testinde membranın iki saatteki ağırlık kaybı azalır ve parçalanma süresi uzar yani yakıt pili işletim koşullarındaki kimyasal kararlılığı artar.

Tablo 4.5. Farklı oranlarda hazırlanan SPEES72/PVDF ($M_w=534000$) karışım membranların özellikleri.

PVDF (ağırlık %)	IEC _m (meq/g)	DS _m (%)	WU (ağırlık %)	λ (mol su/ mol SO ₃ H)	Fenton testi		L (μ m)	σ (mS/cm)*	σ / σ_{Nafion}
					2 saatte ağırlık kaybı (ağırlık %)	Parçalanma Süresi (saat)			
0	1,54	59	41,4	15	7,8	4,0	100	159,0	1,2
5	1,42	54	36,6	14	2,9	4,0	112	154,4	1,2
10	1,34	50	32,2	13	0,5	5,0	130	117,2	0,9
15	1,18	43	30,0	14	0,0	5,0	131	87,0	0,7
20	1,09	40	28,4	14	0,0	6,0	140	64,0	0,5
30	0,90	32	26,9	17	0,0	6,0	100	35,5	0,3

* 80°C ve % 100 bağıl nemde BektTech Membran İletkenlik Test Sistemi ile ölçülmüştür.

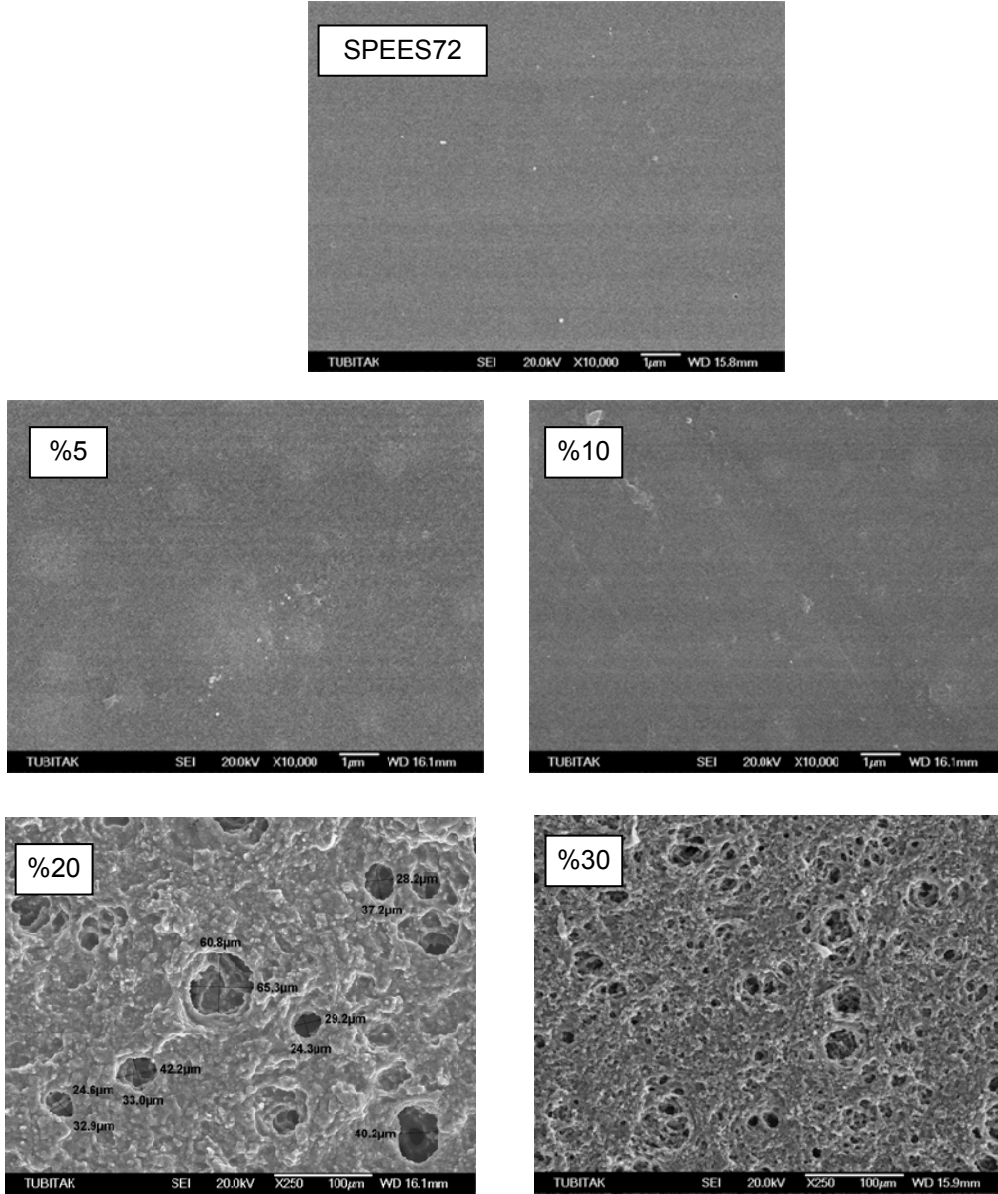


Şekil 4.15. SPEES72/PVDF ($M_w=534000$) karışım membranlarda PVDF oranı ile proton iletkenliğinde ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.

PVDF($M_w=534000$)'in % 5 ila 30 arasında farklı oranlarda hazırlanan SPEES72/PVDF($M_w=534000$) karışım membranların 80°C'de %100 bağıl nemde ölçülen proton iletkenlikleri ve Fenton testinde parçalanma sürelerindeki değişim Şekil 4.15'de gösterilmiştir. %5 (%w) oranında PVDF eklendiğinde bu özelliklerde çok fazla değişim gözlenmezken ağırlıkça %10'dan fazla PVDF içeren membranlarda kimyasal kararlılık artmaya ve proton iletkenliği önemli oranda düşmeye başlar. %20 (%w) PVDF içeren membranın kimyasal kararlılığında %50 oranında artış gözlenirken proton iletkenliği yaklaşık yarı yarıya düşmektedir. PVDF oranı %20'nin üstündeyken membranların yüzey morfolojisinde pürüzlülük gözlenir.

Karışım membranların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile detaylı olarak incelenmiştir. SPEES 72 ve farklı oranlarda PVDF($M_w = 534000$) içeren SPEES72 / PVDF($M_w = 534000$) karışım membranların SEM görüntüleri Şekil 4.16'da gösterilmiştir. 20kV'la çekilen SEM görüntüleri Ağırlıkça %5 ve %10 PVDF içeren karışım membranlar Nafion ve SPEES membranları gibi düz ve gözeneksiz bir yüzeye sahiptirler. Ancak PVDF oranı %20 ve %30 olan membranlarda gözeneklilik ve makro faz ayrımı gözlenir. PVDF oranı arttıkça

gözenek sayısı artar ve gözenek çapı küçülür. %20 PVDF içeren membranlarda gözenek çapı 65 μm 'ye kadar çıkarken %30 PVDF içeren membranlarda gözenek çapı en fazla 30 μm olarak gözlenmektedir. Bu membranlarda matris hidrofobik kısım – PVDF ve SPEES ana zinciri – ve beyaz küreler sülfonil gruplarıdır.



Şekil 4.16. SPEES 72 ve farklı oranlarda PVDF içeren SPEES72/PVDF ($M_w=534000$) karışım membranların SEM görüntüleri.

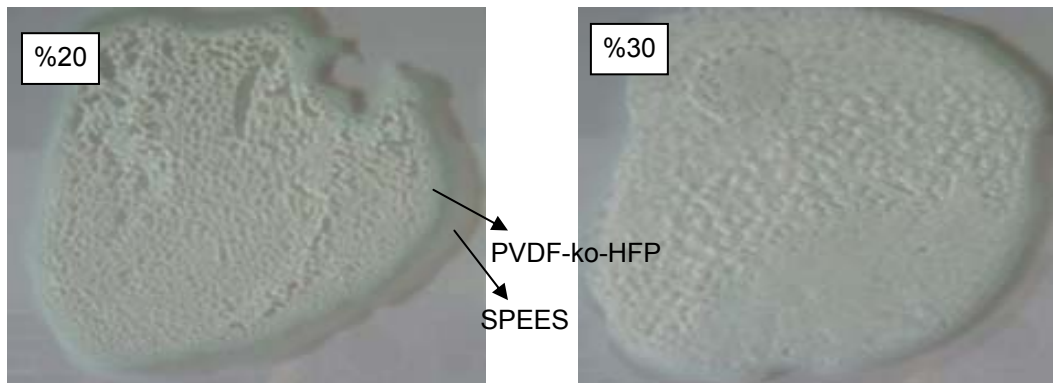
4.2.2.2. SPEES72 / PVDF-ko-HFP karışım membranları

Ticari olarak bulunabildiğinden literatürde özellikle son yıllarda proton iletken membranların kimyasal kararlılığını arttırmak için en çok kullanılan polimer poliviniliden florür – ko- hekza floropropilen (PVDF-ko-HFP)'dir. Farklı oranlarda PVDF-ko-HFP içeren SPEES72/PVDF-ko-HFP karışım membranlarının özellikleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Farklı oranlarda hazırlanan SPEES72/PVDF-ko-HFP karışım membranların özellikleri.

PVDF (ağ.%)	IEC _m (meq/g)	DS _m (%)	WU (ağ%)	λ (mol su/ mol SO ₃ H)	Fenton testi (68°C)		L (μ m)	σ (mS/cm)*	σ / σ_{Nafion}
					2 saatte ağırlık kaybı (ağ.%)	Parçalanma süresi (Saat)			
0	1,54	59	41,0	15	7,8	4,0	100	159,0	1,2
5	1,52	58	35,4	13	8,7	4,0	82	143,6	1,1
10	1,41	53	32,2	13	0,5	4,0	88	111,9	0,8
15	1,11	41	23,1	12	0,0	5,0	80	81,2	0,6
20	makro faz ayrımı								
30	makro faz ayrımı								

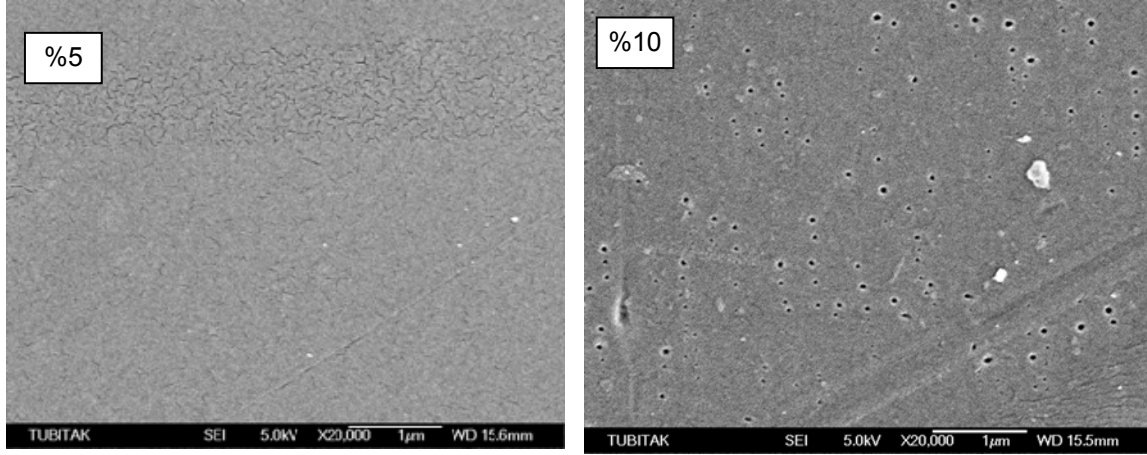
* 80°C ve % 100 bağıl nemde BakkTech Membran İletkenlik Test Sistemi ile ölçülmüştür.



Şekil 4.17. % 20 ve % 30 oranında PVDF –ko-HFP içeren SPEES72/PVDF-HFP blend membranların fotoğrafları.

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi yüksek oranlarda (%20 ve %30) PVDF-ko-HFP içeren karışım membranlarda gözle görülür faz ayrımı vardır. Polimer karışımı çözeltisi

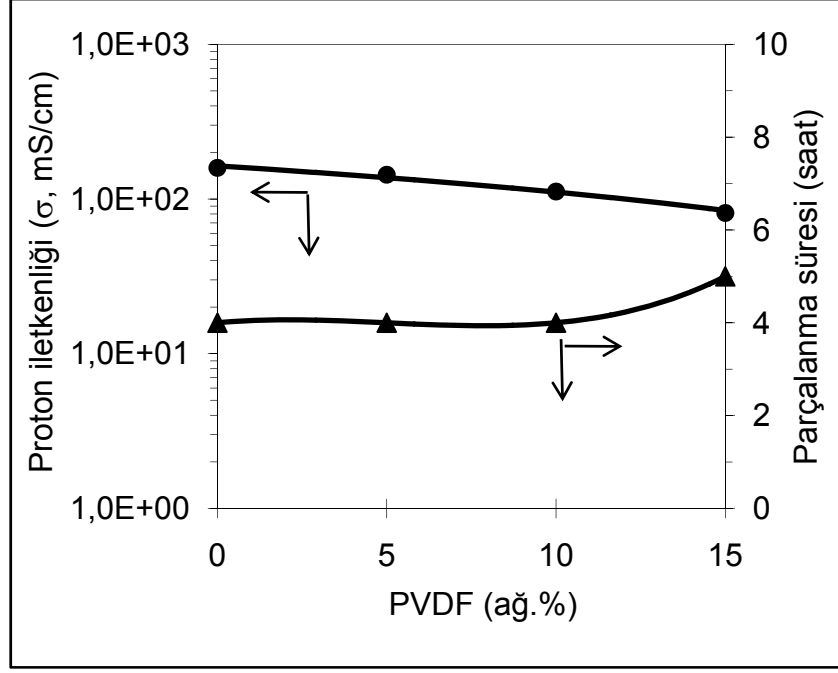
cam yüzeye çekildikten sonra kurutma aşamasında SPEES polimeri çöker ve PVDF-ko-HFP çözeltisi yukarıda kalır. Bu şekilde kuruyan ve saf suda bekletilerek yüzeyden sıyrılan polimer karışımı maalesef membran özelliği göstermemektedir.



Şekil 4.18. % 5 ve % 10 oranında PVDF -ko- HFP içeren SPEES72/PVDF-HFP karışım membranların 20000 büyütme ile SEM görüntüleri.

%5 ve %10 oranlarında PVDF-ko-HFP içeren karışım membranların SEM görüntüleri Şekil 4.18’de verilmiştir. %5 (%w) PVDF-ko- HFP içeren membranda homojen ve gözeneksiz bir yüzey gözlenirken %10 (%w) PVDF-ko- HFP içeren membranın yüzeyinde 20 ila 60 nm arasında çapı olan gözeneklere rastlanır. Matris hidrofobik kısım iken gözeneklerin etrafındaki beyaz hidrofilik kısım sülfonil gruplarıdır.

SPEES ve PVDF-ko-HFP polimerleri arasındaki uyumsuzluğun nedeni, hekza floropropilen kopolimeridir. Hidrofobik polimerin kopolimer formunda olması hidrofilik polimer –SPEES- ile homojen karışımını zorlaştırır ve karışımındaki kopolimer yüzdesi arttıkça uyumsuzluğun artmasına neden olur.



Şekil 4.19. SPEES72/PVDF-ko-HFP karışım membranlarda PVDF-ko-HFP oranı ile proton iletkenliğinde ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi %5 ve %10 oranında PVDF-ko-HFP eklendiğinde membranların kimyasal kararlılığında -Fenton testinde parçalanma süresinde artış gözlenmezken proton iletkenliği düşmektedir. %15 PVDF-ko-HFP içeren membranlarda ise proton iletkenliğinde yarı yarıya düşerken kimyasal kararlılık çok fazla artmamıştır.

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 534000 olan PVDF ve sayıca ortalama molekül ağırlığı 13000 olan PVDF-ko-HFP son yıllarda proton iletken membranlarda kimyasal kararlılığı arttırmak için en çok kullanılan polimerlerdir. Ancak bu çalışmada, bu polimerlerin SPEES membranının kimyasal kararlılığını kararlılığını çok fazla arttırmadığı ve proton iletkenliğini önemli oranda düşürdüğü gözlenmiştir.

PVDF-ko-HFP'nin ve yüksek molekül ağırlığına sahip PVDF'in karışım membranlarda çok etkili olmaması üzerine daha düşük molekül ağırlığına sahip PVDF polimerleri denenmiştir.

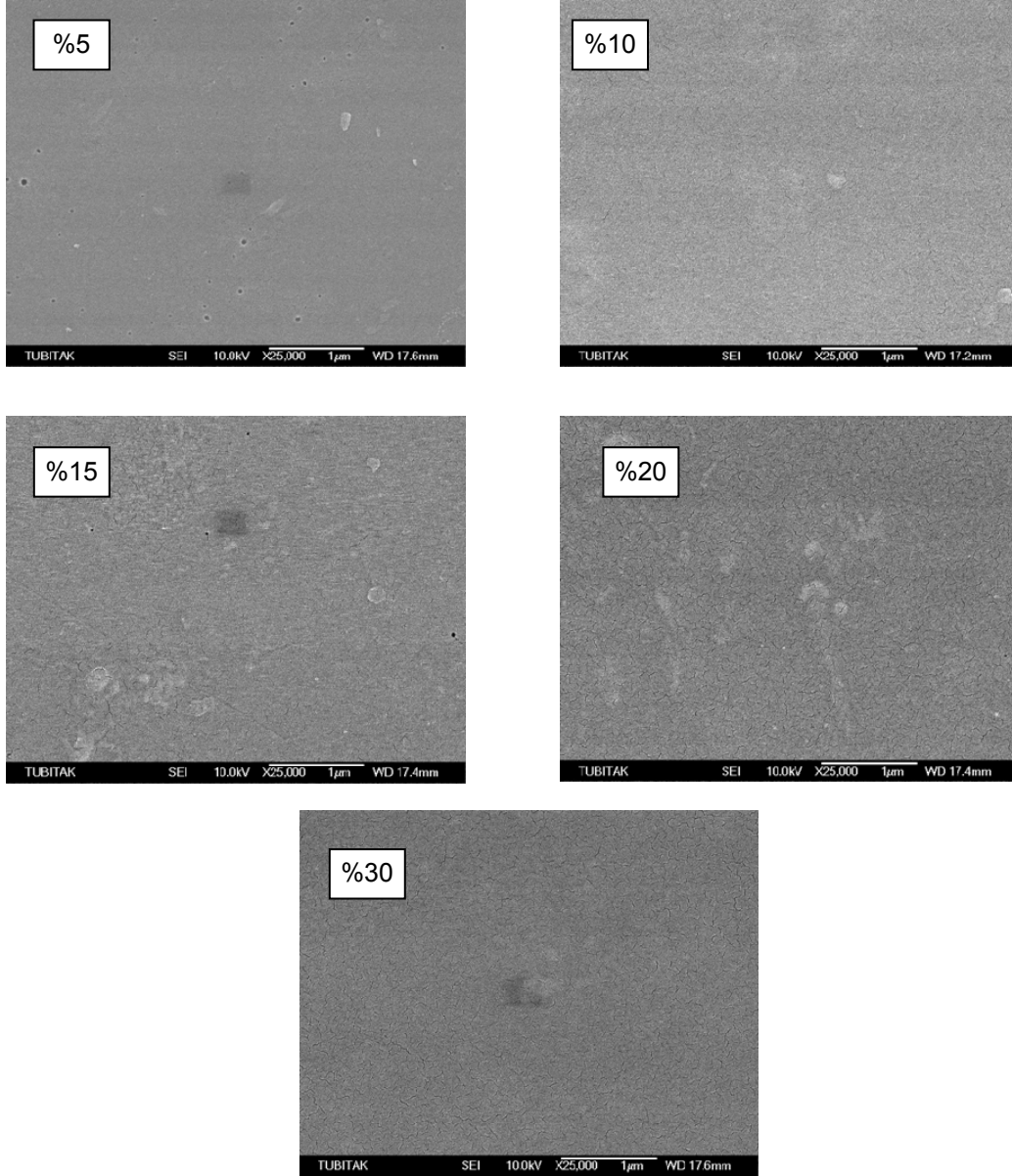
4.2.2.3. SPEES72 / PVDF (M_w=275000) karışım membranları

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 275000 olan PVDF ile yapılan karışım membranların su tutma, kimyasal kararlılık ve proton iletkenliği özellikleri Tablo 4.7’de verilmiştir. PVDF içeriği arttıkça membranların iyon değişim kapasiteleri ve orantılı olarak su tutma kapasiteleri ve proton iletkenlikleri düşmektedir. Fenton testi ile tayin edilen kimyasal kararlılıklarında ise artış gözlenmektedir. %10 ve üzeri PVDF (M_w=275000) içeren karışım membranlarda Fenton testinde 2 saatte ağırlık kaybı olmamakta ve parçalanma süresinde %50’nin üstünde artış gözlenmektedir. Membranlar pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ancak %15’in üstünde PVDF içeren membranlarda PVDF oranı arttıkça membranların kırılabilirliği artmaktadır. Bunun nedeni, hidrofobik özelliğın baskın olması ve membran oluşturabilme özelliğının azalmasıdır. Ağ. %30 PVDF (M_w=275000) içeren karışım membran çok kırılabilir olduğundan 80°C’de proton iletkenliği ölçülememiştir.

Tablo 4.7. Farklı oranlarda hazırlanan SPEES72/PVDF(M_w=275000) karışım membranların özellikleri.

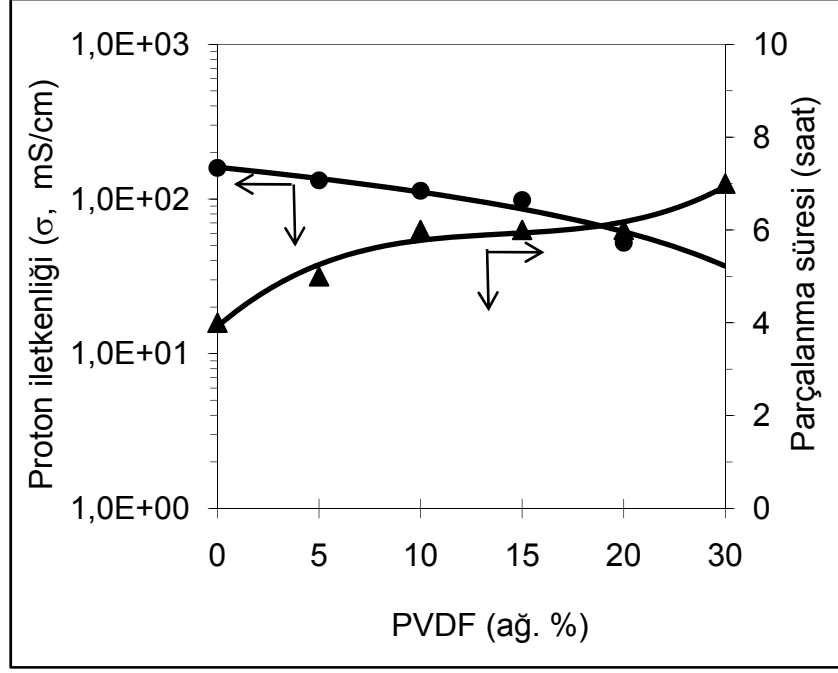
PVDF (ağ.%)	IEC _m (meq/g)	DS _m (%)	WU (ağ%)	λ (mol su/ mol SO ₃ H)	Fenton testi		L (μm)	σ* (mS/cm)	σ/ σ _{nafion}
					2 saatte ağırlık kaybı (ağ.%)	Parçalanma Süresi (Saat)			
0	1,54	59	41,4	15	7,8	4,0	100	159,0	1,2
5	1,44	55	34,1	13,2	0,7	5,0	96	131,1	1,0
10	1,40	53	30,7	12,2	0,0	6,0	90	114,0	0,8
15	1,25	46	25,7	11,4	0,0	6,0	105	98,5	0,7
20	1,11	41	23,2	11,6	0,0	6,0	96	52,2	0,5
30	1,05	38	20,4	10,8	0,0	7,0	<i>kırılabilir</i>		

* 80°C ve % 100 bağıl nemde BektTech Membran İletkenlik Test Sistemi ile ölçülmüştür.



Şekil 4.20. Farklı oranlarda PVDF($M_w=275000$) içeren SPEES72/PVDF($M_w=275000$) blend membranların SEM görüntüleri.

Şekil 4.20’de görüldüğü gibi SPEES72/PVDF ($M_w=275000$) karışım membranların hepsi düz, gözeneksiz ve homojen bir yüzeye sahiptir. Ancak PVDF($M_w=275000$) oranı %15’i aştığında membran kırılğan olmaya başlar bir başka deyişle mekanik kararlılığı azalmaktadır. Bu nedenle homojen olmasına rağmen membranın mekanik kararlılığı bakımından PVDF($M_w=275000$) oranı ağırlıkça %15’i aşmamalıdır.



Şekil 4.21. SPEES72/PVDF($M_w=275000$) karışım membranlarda PVDF oranı ile proton iletkenliğinde ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.

Artan PVDF ($M_w=275000$) içeriği ile SPEES72/PVDF karışım membranlarının 80°C -%100 bağıl nemde proton iletkenliği ve 68°C 'de Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Kimyasal kararlılık artarken proton iletkenliği düşer. Ancak %10 PVDF içeren membranla %20 PVDF oranına sahip karışım membranların Fenton testinde parçalanma süreleri (6 saat) yani kimyasal kararlılıkları aynıdır. Buna karşılık proton iletkenliği önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca membranın kırılabilirliği artar. Bu nedenle karışım membranlarda ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 275000 olan PVDF kullanıldığında PVDF oranı %10'u aşmamalıdır.

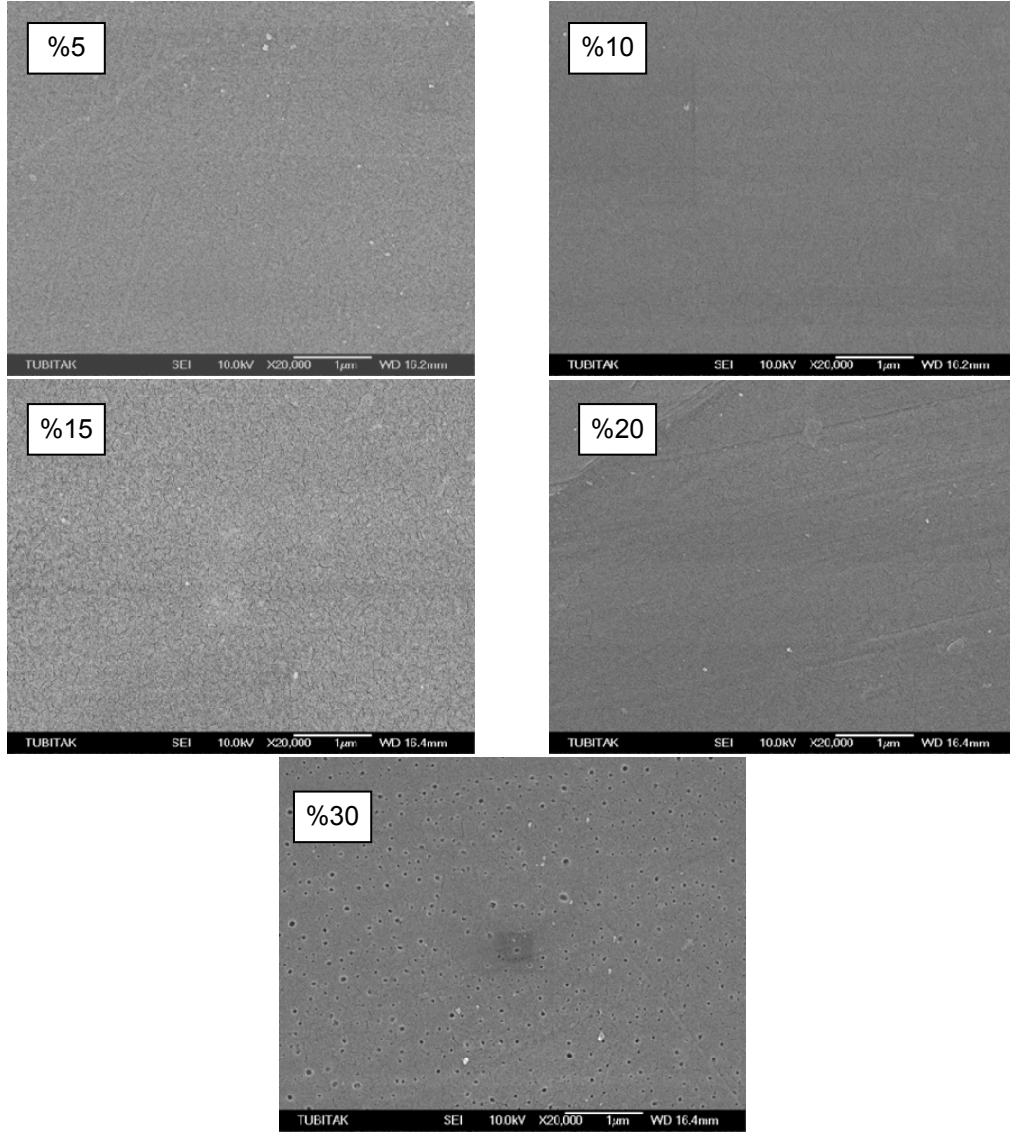
4.2.2.4. SPEES72 / PVDF (M_w=180000) karışım membranları

Çalışmanın bu aşamasında son olarak ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 180000 olan PVDF içeren SPEES72/PVDF karışım membranların özellikleri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.8’de verilmiştir. PVDF içeren membranlarda Fenton testinde iki saatte hiç ağırlık kaybının olmaması dikkat çekmektedir.

Tablo 4.8. Farklı oranlarda hazırlanan SPEES72/PVDF (M_w=180000) karışım membranların özellikleri.

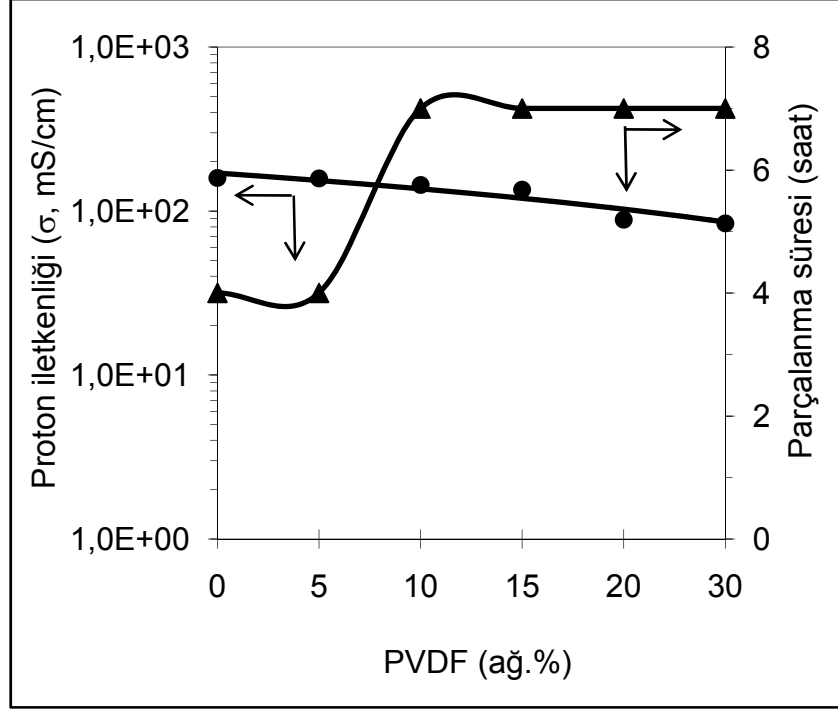
PVDF (ağ.%)	IEC _m (meq/g)	DS _m (%)	WU (ağ%)	λ (mol su/ mol SO ₃ H)	Fenton testi		L (μ m)	σ^* (mS/cm)	σ / σ_{Nafion}
					2 saatte ağırlık kaybı (ağ.%)	Parçalanma Süresi (Saat)			
0	1,54	59	41,0	14,8	7,8	4,0	100	159,0	1,2
5	1,30	49	29,0	12,4	0,0	4,0	103	158,1	1,2
10	1,28	48	25,4	11,0	0,0	7,0	83	143,5	1,1
15	1,17	43	22,1	10,5	0,0	7,0	104	135,2	1,0
20	1,12	41	20,9	10,4	0,0	7,0	108	88,4	0,7
30	0,97	35	15,3	8,8	0,0	7,0	78	83,9	0,6

* 80°C ve % 100 bağıl nemde BakkTech Membran İletkenlik Test Sistemi ile ölçülmüştür.



Şekil 4.22. Farklı oranlarda PVDF($M_w=180000$) içeren SPEES72/PVDF ($M_w=180000$) blend membranların SEM görüntüleri.

Farklı oranlarda PVDF($M_w=180000$) içeren karışım membranların 20000 büyütme ile SEM görüntüleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir. %5 ile 20 arasında PVDF içeren membranlar düz, gözeneksiz bir yüzeye sahip iken %30 PVDF içeren karışım membran nanoboyutta gözeneklere sahiptir. Gözeneklerin etrafındaki beyaz kısım sülfonil grubunu gösterirken ana matris hidrofobik kısmı oluşturur. Hidrofilik ve hidrofobik kısımlar arasında nano-faz ayrımı bulunmaktadır. Ancak bu gözenekler membranda homojen bir dağılım gösterdiğinden ve nano-boyutta olduklarından polimerlerin uyumsuzluğundan söz edilemez.

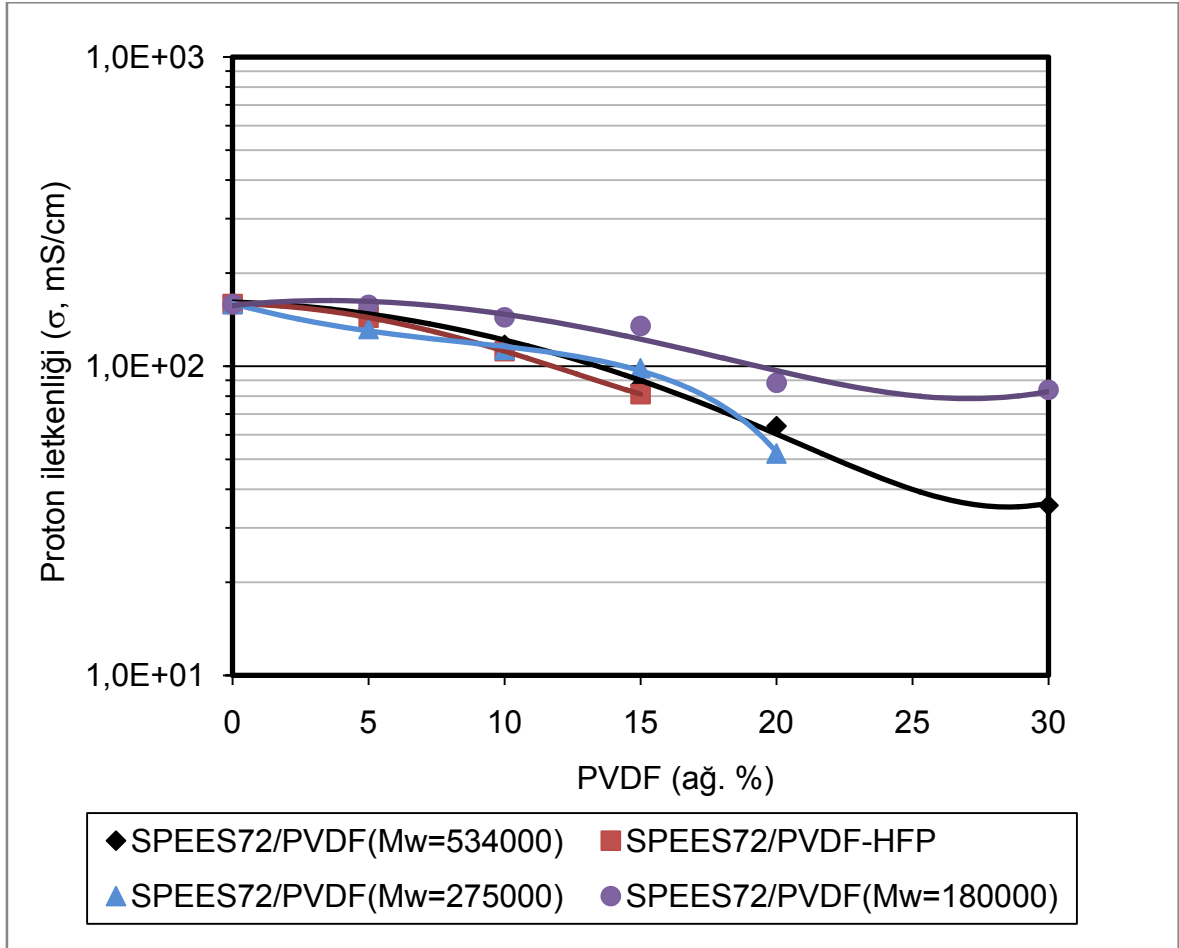


Şekil 4.23. SPEES72/PVDF($M_w=180000$) karışım membranlarda PVDF oranı ile proton iletkenliğinde ve Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi düşük oranda (%5-10) PVDF ($M_w=180000$) içeren membranların kimyasal kararlılıklarının, yüksek molekül ağırlığına sahip PVDF ($M_w=534000$ ve 275000) ve PVDF-ko-HFP içeren membranlarla karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Öte yandan PVDF oranı ile proton iletkenliği değerindeki düşüş de diğerlerine göre daha az olmaktadır. Bunun nedeninin düşük molekül ağırlığına sahip PVDF’in hem hidrofobitesinin daha düşük hem de SPEES’de sülfonil gruplarının oluşturduğu proton transfer kanallarını daha az tıkaması olarak tahmin edilmektedir. Diğer yandan, %10’dan fazla PVDF eklendiğinde kimyasal kararlılıkta bir değişim gözlenmemiş buna karşılık proton iletkenliği düşmeye devam etmiştir. Bu nedenle %10 oranı PVDF ($M_w=275000$) için üst sınır değerdir ve bu membranın 144 mS/cm’lik proton iletkenlik değeri Nafion 117’nin değerinin yaklaşık 1,1 katıdır. Bu değer üstünde PVDF eklenmesi membranın kırılgenliğini artırır bir başka deyişle mekanik özelliklerini azaltır ve proton iletkenliğini düşürür.

4.2.2.5. PVDF içeren karışım membranların karşılaştırılması

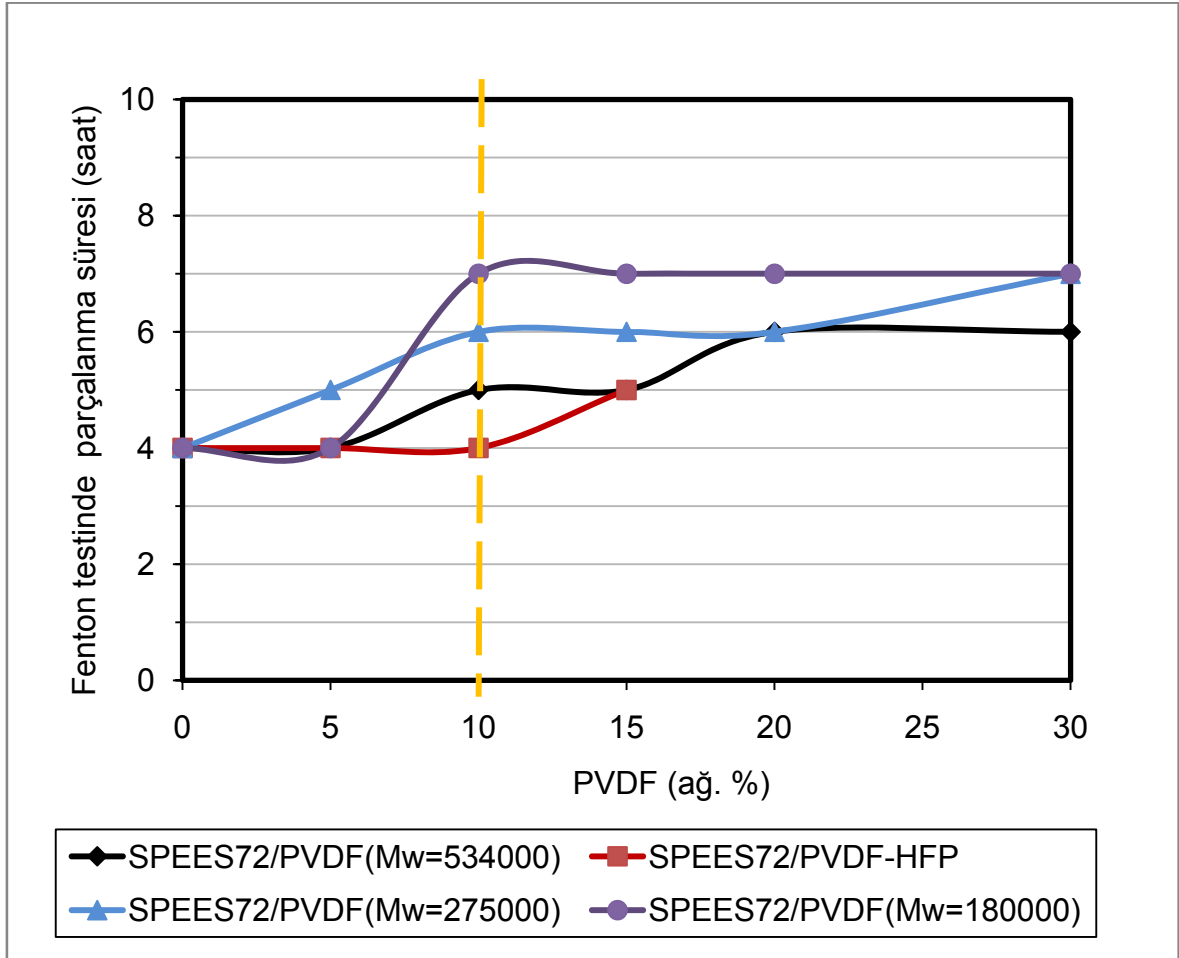
Çalışmanın bu aşamasında 3 farklı ağırlıkça ortalama molekül ağırlığına sahip poliviniliden florür (PVDF) ve kopolimeri (PVDF-ko-HFP) ile hazırlanan SPEES/PVDF karışım membranların proton iletkenlikleri ve kimyasal kararlılıkları karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.24. Farklı molekül ağırlığına sahip PVDF ve PVDF -ko-HFP polimerlerinden hazırlanan SPEES72/PVDF karışım membranları için PVDF yüzdesi ile proton iletkenliklerindeki değişim.

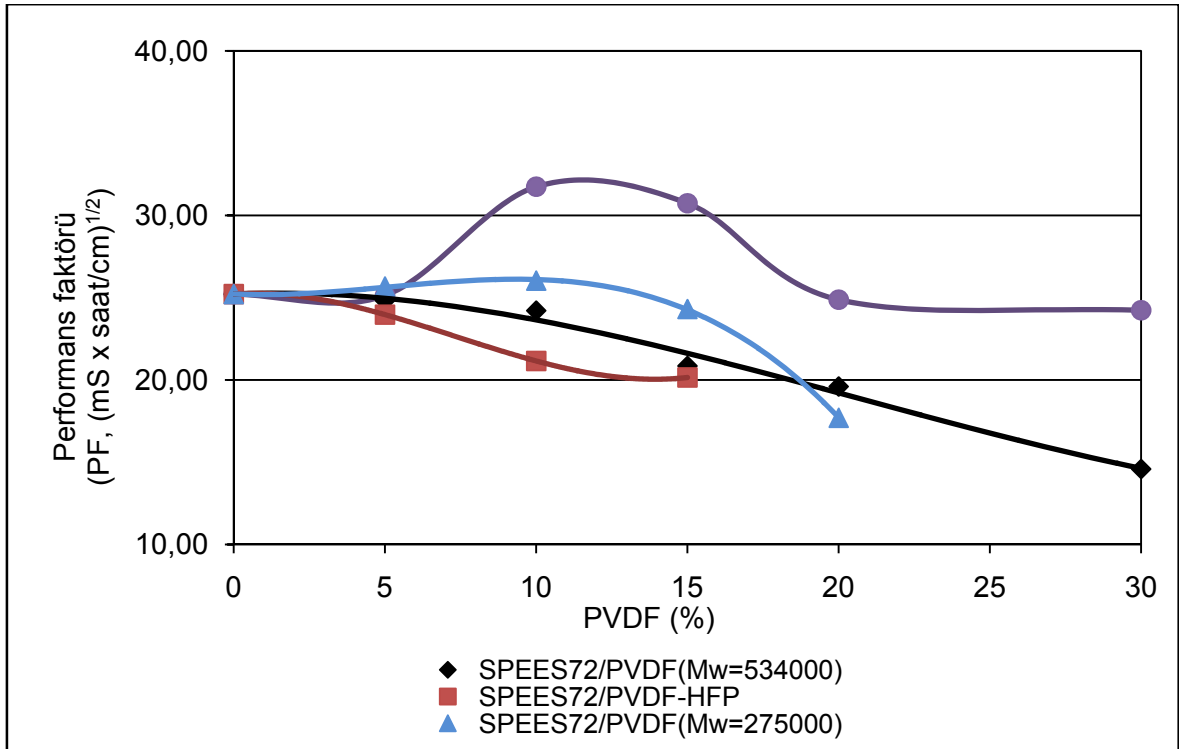
PVDF oranı arttıkça karışım membranların proton iletkenliğindeki azalma Şekil 4.24'de gösterilmiştir. PVDF oranı %10'u geçtiğinde karışım membranlardaki proton iletkenliğindeki düşüş artmaktadır. Bununla beraber düşük molekül ağırlığına sahip PVDF içeren karışım membranlarda PVDF oranı arttıkça proton iletkenliğindeki düşüş daha az olmaktadır. Bir başka deyişle, ağırlıkça ortalama

molekül ağırlığı 180000 olan PVDF içeren SPEES72/ PVDF karışım membranlar diğer karışım membranlara göre daha yüksek proton iletkenliğine sahiptir.



Şekil 4.25. Farklı molekül ağırlığına sahip PVDF ve PVDF -ko-HFP polimerlerinden hazırlanan SPEES72/PVDF karışım membranları için PVDF yüzdesi ile Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim.

Farklı molekül ağırlıklarında PVDF ve kopolimerini içeren SPEES esaslı karışım membranlarda PVDF oranı arttıkça Fenton testinde parçalanma süresindeki değişim Şekil 4.25’de gösterilmiştir. En yüksek parçalanma süresi 7 saattir ve SPEES72/PVDF (Mw= 180000) karışım membranlar yalnızca ağ. %10 PVDF oranı ile bu değere ulaşmaktadır. Dahası, ağ. %10’un üstünde PVDF içeren karışım membranlarda proton iletkenliğinde fazla düşme olmasına rağmen kimyasal kararlılıkta –parçalanma süresinde – fazla artış olmamaktadır. Bu nedenle SPEES72/PVDF(Mw=180000) karışım membranlarda PVDF’in optimum ağırlıkça oran %10 olarak belirlenmiştir.

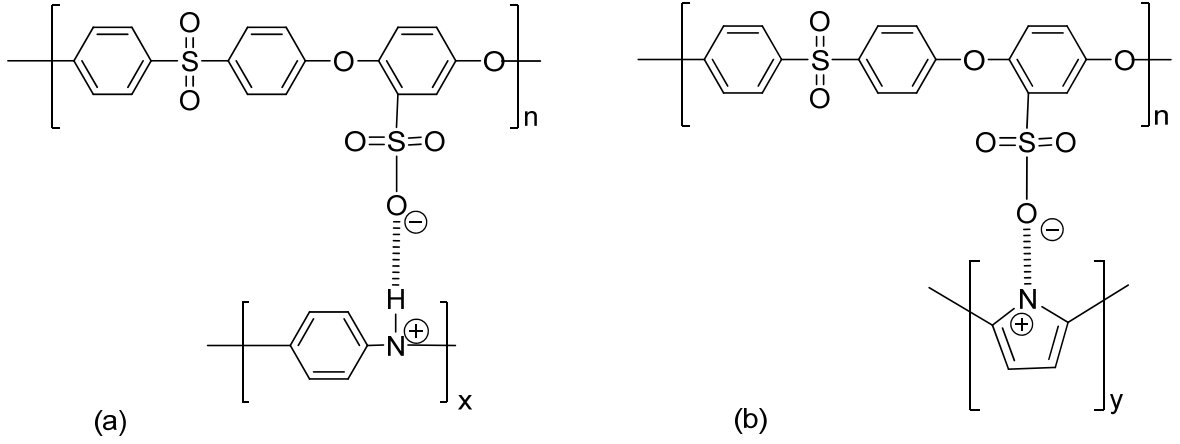


Şekil 4.26. Farklı molekül ağırlığına sahip PVDF ve kopolimerleri için PVDF oranı ile karışım membranlarda “performans faktörü” değerindeki değişim.

En uygun SPEES72/PVDF karışım membranının belirlenmesi için performans faktörü değerindeki değişim incelenmiştir. Şekil 4.26’da açıkça görüldüğü gibi en yüksek performans faktörü değerine sahip olan karışım membran ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 180000 olan PVDF’in kullanıldığı ve PVDF oranının ağırlıkça %10 olduğu karışım membrandır.

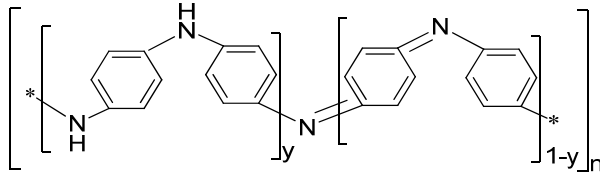
4.2.3. SPEES Esaslı İyonik Çapraz Bağlı Asit – Baz Karışım Membranların Hazırlanması

Bu kısımda yine membranın yakıt pili işletim koşullarında kararlılığını artırmak amacıyla amin grubuna sahip polianilin (PANI) ve polipirol (PPy) ile SPEES polimerinin ayrı ayrı iyonik çapraz bağlı asit – baz karışım membranları hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.



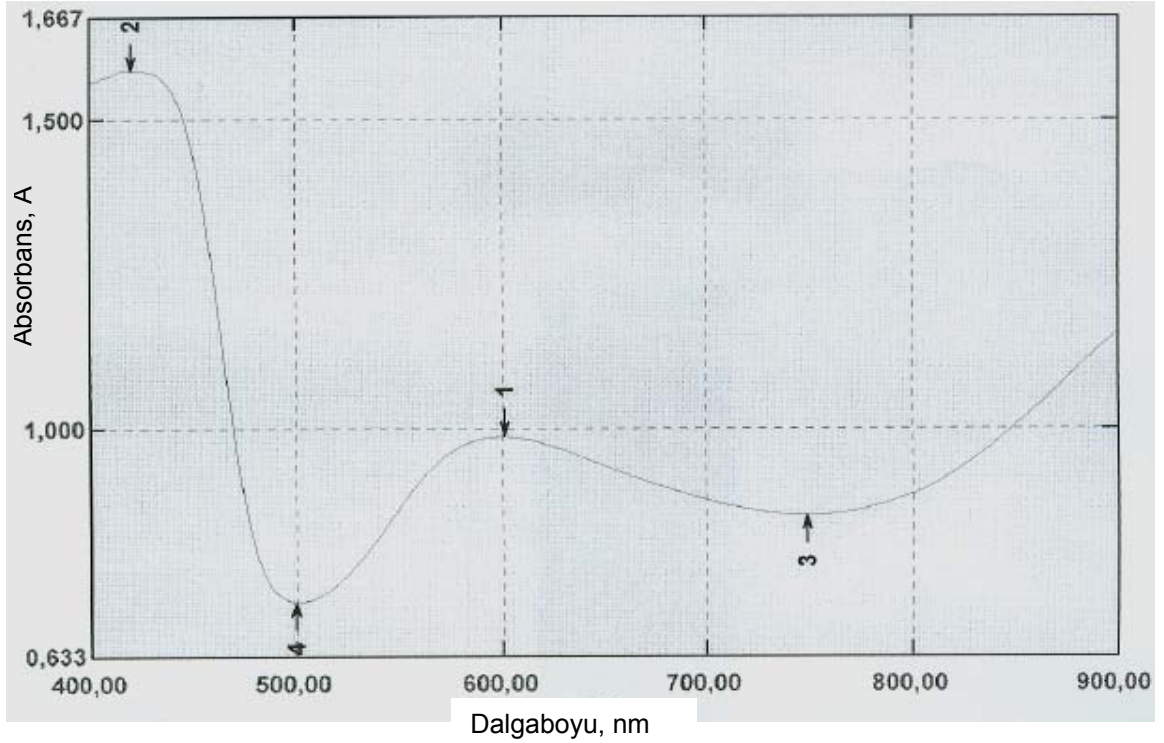
Şekil 4.27. SPEES asit - baz karışım membranlarının kimyasal yapıları (a) SPEES/PANI, (b) SPEES/PPy.

Asidik sülfonlu bir polimer olan SPEES polimeri ile polianilin ve polipirol bazik polimerleri arasında gerçekleşen iyonik çapraz bağlanma Şekil 4.27’de şematik olarak gösterilmiştir. SPEES’in sülfonik grubu ile polianilinin protonasyonu polimer karışımı çözeltisinin renginin maviden koyu yeşile dönmesiyle anlaşılmaktadır. SPEES/polipirol karışımında ise iyonik bağlanma sırasında çözeltinin rengi sarıdan kahverengiye dönmektedir.



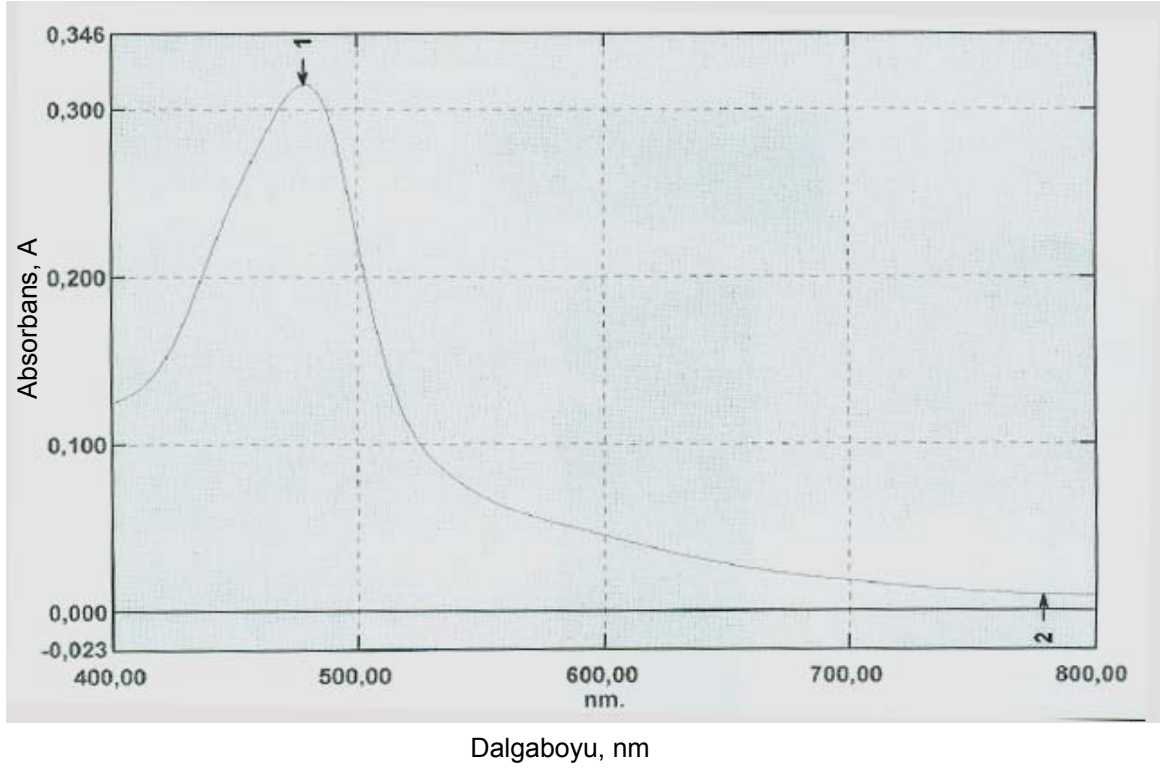
Şekil 4.28. Polianilinin kimyasal yapısı (emeraldin formunda $y=1/2$).

Bu çalışmada polianilinin emeraldin adı verilen amin – imin gruplarını içeren yapısı kullanılmıştır. Kullanılan polianilinin kimyasal yapısı Şekil 4.28’de gösterilmektedir. Emeraldin yapısındaki polianilinin UV-vis spektrumunda biri yaklaşık 330 nm’de benzenoid halkalarının π - π^* geçişi diğeri ise yaklaşık 600 nm’de quinonoid halkalarının absorpsiyonu olmak üzere iki maksimum absorpsiyon bandı bulunmaktadır (Roeder, 2005).



Şekil 4.29. SPEES65/PANI(%5) karışım membranının UV spektrumu.

Şekil 4.29’da SPEES65/PANI(%15) karışım membranının UV-vis spektrumları gösterilmiştir. 420nm’de karakteristik polaron piki gözlenirken yaklaşık 900nm’de polaron absorpsiyon bandı gözlenmektedir. %15 PANI içeren karışım membranında 600nm’deki absorpsiyon bandının tamamen görülmesi SPEES polimerinin sülfonik asit grupları ile polianilinin imin grupları arasındaki protonasyonun tamamen gerçekleştiğini göstermektedir.

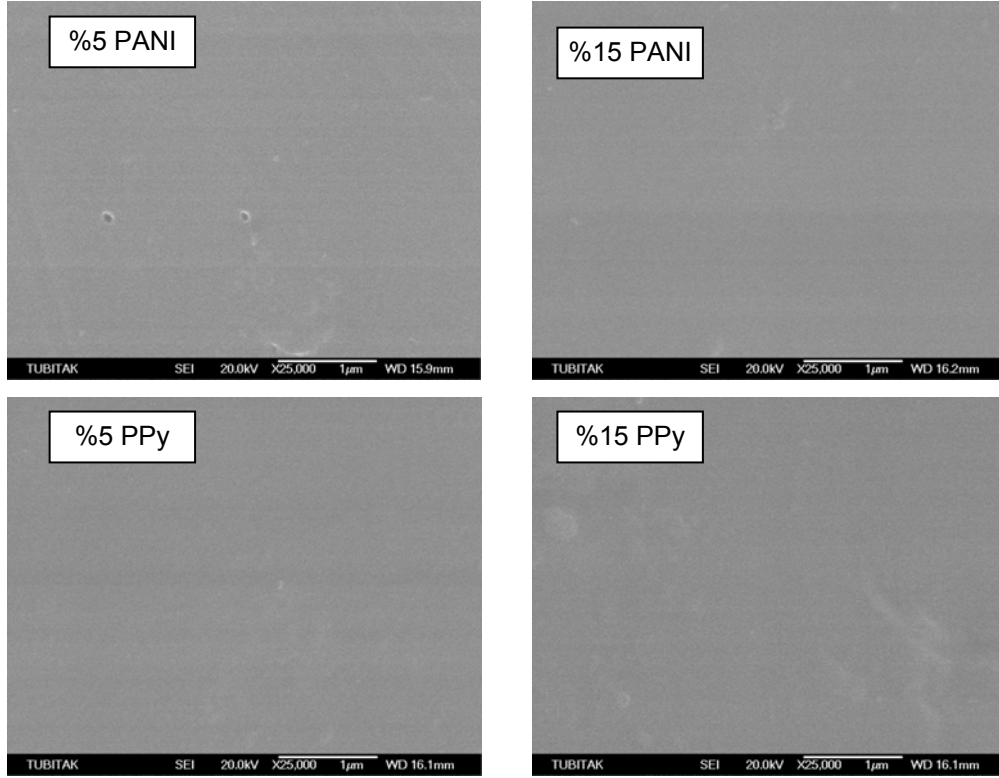


Şekil 4.30. SPEES65 / PPY(%15 pirol) karışım membranının UV spektrumu.

Polipirolün UV-vis spektrumunda 280 ve 360nm’de sırasıyla benzen ve pirol halkalarından kaynaklanan absorpsiyon bandları bulunmaktadır (Li, 2006). Ağ. %15 oranında pirol ilavesiyle elde edilen SPEES65/PPy (%15 pirol) karışım membranlarının UV – vis spektrumu Şekil 4.30’da gösterilmiştir. Polipirolde bipolaron band geçişi yaklaşık 480nm’de görülmektedir.

UV – vis spektrumları hakkında yukarıda yapılan tartışma, SPEES / PANI ve SPEES / PPy karışım membranlarında iyonik çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.

SPEES/PANI ve SPEES/PPy karışım membranlarının morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.



Şekil 4.31. Farklı oranlarda PANI ve PPy içeren SPEES65/PANI ve SPEES65/PPy karışım membranların 25000 kez büyültme ile SEM görüntüleri.

Ağırlıkça %5 ve %15 oranlarında PANI ve PPy içeren asit – baz karışım membranların 25000 kez büyültme ile SEM görüntüleri Şekil 4.31’de gösterilmiştir. %5 ile 15 arasında bazik polimer içeren membranların gözeneksiz homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir.

Farklı oranlarda PANI içeren SPEES65/PANI karışım membranlarının iyon değişim kapasiteleri (IEC), Su tutma özellikleri, Fenton testinde parçalanma süreleri ve 80C’de %100 bağıl nemde proton iletkenlikleri Tablo 4.9’da verilmiştir.

Nagarale ve ark. (2006) tarafından da belirtildiği gibi; polianilin içeren membranların hidrojen peroksit radikalleri ile şiddetli bozunmaya uğramaktadır. Polianilin içeren proton iletken membranların Fenton testindeki kimyasal kararlılığıyla ilgili literatürde bir bilgiye rastlanmamıştır. Tablo 4.9’da verildiği gibi polianilin oranındaki artışla hem Fenton testi ile belirlenen kimyasal kararlılıkta hem de proton iletkenliğinde azalma gözlenmektedir. Dahası, polianilin miktarı arttıkça membrandaki sülfonil gruplarının oranı azaldığından kırılabilirlik artmaktadır.

Öte yandan, düşük oranda polianilin içeren membranların görsel mekanik özelliklerinin (film oluşturabilme, esneklik vb.) SPEES ve SPEES/PVDF membranlara göre daha iyi olduğu gözlenmektedir.

Tablo 4.9. Farklı oranlarda polianilin içeren SPEES65/PANI karışım membranlarının özellikleri.

PANI (ağ.%)	IEC _m (meq/g)	DS _m (%)	WU (ağ.%)	λ (mol su/ mol SO ₃ H)	Fenton testi Parçalanma Süresi (dk.)	L (μm)	σ (mS/cm)	$\sigma/\sigma_{\text{Nafion}}$
0	1,26	47	36,4	16	180	130	126,0	0,96
1	1,25	46	25,8	11	30	126	86,2	0,65
2	1,15	42	22,8	11	30	82	79,4	0,60
5	1,05	38	20,0	11	30	64	57,0	0,43
10	0,85	30	20,5	13	10	65	30,3	0,23
15	0,58	20	16,2	16	10	50	21,9	0,16
20	0,34	11	12,9	21	10	<i>kırılgan</i>		

Tablo 4.10'da %5, 10 ve 15 oranında pirol içeren polimer karışımlarından hazırlanan SPEES65/PPy membranlarının özellikleri verilmiştir. Polianilin içeren membranlarda olduğu gibi SPEES65/PPy membranlarında da mekanik özelliklerde iyileşme gözlenirken hem proton iletkenliklerinde hem de Fenton testinde parçalanma sürelerinde önemli oranda azalma gözlenmektedir.

Tablo 4.10. Farklı oranlarda polipirol içeren SPEES65/PPy karışım membranlarının özellikleri.

Pirol (ağ.%)	IEC _m (meq/g)	DS _m (%)	WU (ağ.%)	λ (mol su/ mol SO ₃ H)	Fenton testi Parçalanma Süresi (dak)	L (μm)	σ (mS/cm)	$\sigma/\sigma_{\text{Nafion}}$
0	1,26	47	36,4	16	180	130	127,0	0,96
5	1,23	46	34,9	16	180	118	109,1	0,82
10	0,93	33	29,5	18	75	100	76,5	0,58
15	0,73	26	23,4	18	30	124	36,1	0,27

Sonuç olarak, proton iletkenliklerinde ve hidrojen peroksit radikallerine karşı kimyasal kararlılıklarında azalma gözleendiğinden SPEES esaslı asit – baz karışım membranların, doğrudan metanollü yakıt pillerinde (DMYP) ve özellikle hidrojenli

proton iletken membran yakıt pillerinde (H₂-PEMYP) kullanımları bu aşamada uygun gözükmemektedir.

4.3. Metanol Geçirgenliği

Doğrudan metanollü yakıt pilinde (DMYP) kullanılan proton iletken membran için proton iletkenliği ve hidrojen peroksit serbest radikallerine karşı kimyasal kararlılığın yanı sıra bir diğer önemli ölçüt de metanol geçirgenliğidir ve dayanıklılık açısından bu geçirgenliğin düşük olması tercih edilir. Bilindiği gibi geçirgenlik difüzyon katsayısı ile orantılıdır. Bu nedenle bu çalışmada metanol geçirgenliği bir yaklaşım olarak metanolün sulu ortamda membrandaki etkin difüzyon katsayısı ("effective diffusion coefficient", $\bar{D}_{MS}$, cm²/s) ile ifade edilmiştir.

Sülfonasyon derecesi (DS) %60'nın üstünde olan ve PVDF ya da PANI içermeyen SPEES membranlar 60°C'de 2M metanol - su çözeltisinde yaklaşık 1 saatte aşırı şişmekte ve zamanla çözünmektedir. Bu nedenle DMYP kullanımı için SPEES membranların PVDF ya da PANI gibi polimerlerle metanol çözeltisindeki dayanımlarının artırılması gerekmektedir.

Tablo 4.11'de SPEES72/PVDF (Mw=180000, %10), SPEES61/PVDF (Mw=180000, %10), SPEES65/PANI(%5) ve SPEES65/PPy (%10 piro) karışım membranlarının 60°C'deki metanol difüzyon katsayıları ($\bar{D}_{MS}$, cm²/s) ve proton iletkenlikleri Nafion 117'ninki ile karşılaştırılmıştır. Doğrudan metanollü yakıt pili 2 M metanol ile 60°C'de çalıştırıldığından membranların metanol geçirgenlikleri de difüzyon hücresinde bu derişimde ve sıcaklıkta ölçülmüştür.

Tablo 4.11'de aynı zamanda membranların proton iletkenliğinin metanol geçirgenliğine oranı ($\alpha = \sigma / \bar{D}_{MS}$, mS.s/cm) da verilmiştir. Bu oran literatürde seçicilik (selectivity) olarak isimlendirilir ve ne kadar yüksek değere sahip olursa doğrudan metanollü yakıt pili performansı ve yakıt pili kullanım süresi ("durability") de o kadar yüksek olur (Deluca, 2006).

Bu çalışma kapsamında hazırlanan ve Tablo 4.11'de verilen SPEES esaslı PVDF, PANI ve PPy katkılı membranların metanol geçirgenlikleri Nafion117'ninkinden daha düşük ve seçicilikleri ise daha yüksektir. Özellikle, SPEES esaslı iyonik

olarak çapraz bağlı asit-baz karışım membranlarının (SPEES/PANI ve SPEES/PPy) metanole karşı dayanımlarının hem Nafion hem de SPEES/PVDF karışım membranlarına göre çok daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir. Ancak proton iletkenliği de göze alındığında bir başka deyişle seçicilik parametreleri karşılaştırıldığında SPEES/PVDF karışım membranlarının asit-baz karışım membranlarına göre daha yüksek değerlere (yaklaşık 1,5 - 2 katı) sahip olduğu gözlenmektedir.

Tablo 4.11’de farklı DS değerine (61 ve 72) sahip SPEES polimeri ile aynı oranda (%10) PVDF($M_w=180000$) içeren membranlar da karşılaştırılmıştır. SPEES polimerinin DS değeri azaldıkça beklendiği gibi proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği azalmaktadır. Seçicilik parametreleri kıyaslandığında yüksek DS değerine sahip membranın seçiciliğinin daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

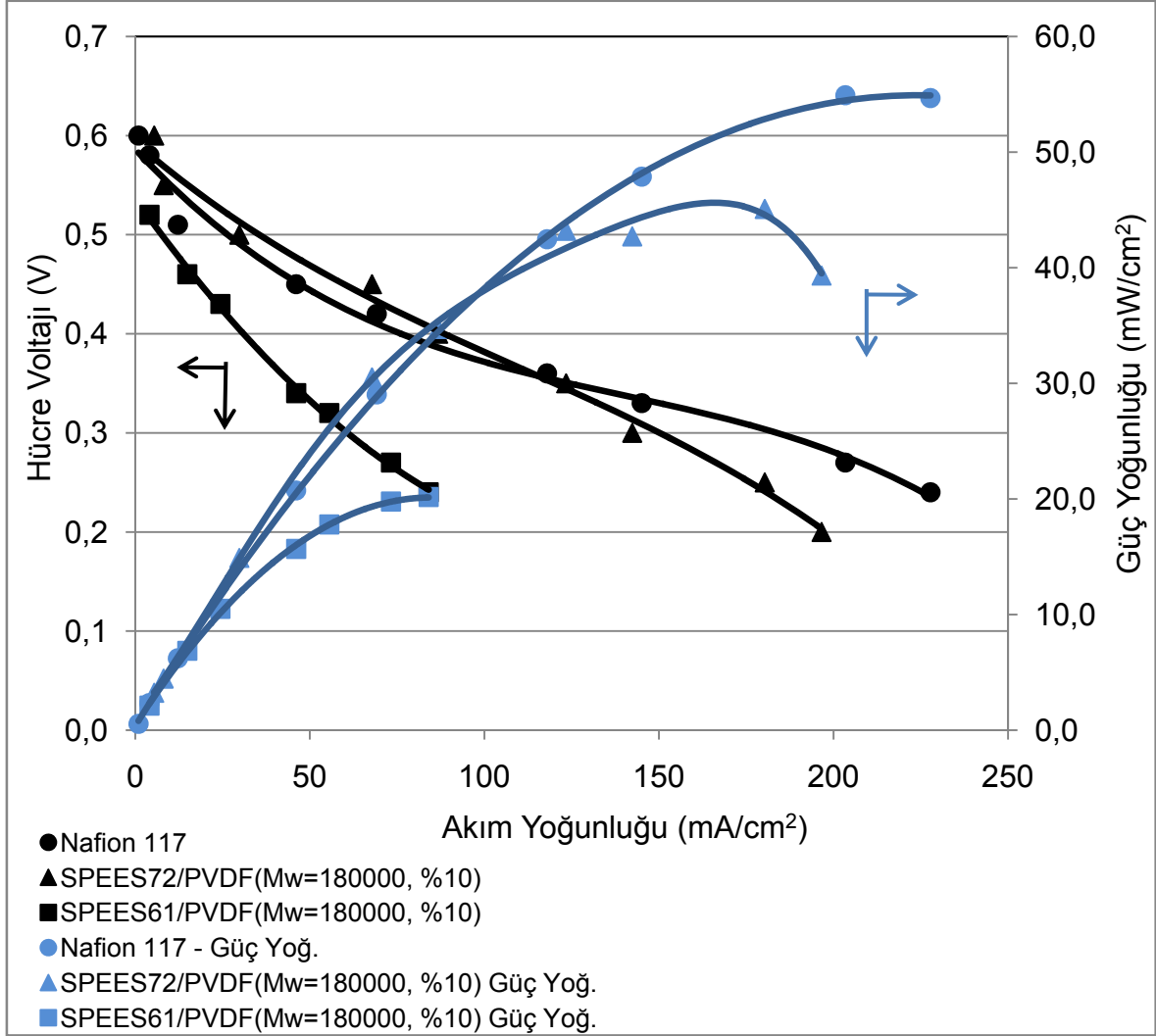
Tablo 4.11. Nafion 117, SPEES esaslı karışım membranlarının 60°C’de metanol difüzyon katsayılarının, proton iletkenliklerinin ve seçiciliklerinin karşılaştırması (Metanol derişimi: 2M).

Membran	Metanol Geçirgenliği		Proton iletkenliği		Seçicilik	
	$\bar{D}_{MS-60^\circ C}$ (cm ² /s)	$\bar{D}_{MS}/\bar{D}_{MS-Nafion}$	$\sigma_{60^\circ C}$ (S/cm)	σ/σ_{Nafion}	$\alpha_{60^\circ C}$ (mS.s/cm)	α/α_{Nafion}
Nafion 117	6,07E-06	1	87,90	1,00	1,45E+07	1
SPEES72/PVDF ($M_w=180000$, %10)	3,37E-06	0,6	99,00	1,13	2,94E+07	2,03
SPEES61/PVDF ($M_w=180000$, %10)	1,55E-06	0,3	33,00	0,38	2,13E+07	1,47
SPEES65/PANI (%5)	6,16E-07	0,1	9,00	0,10	1,46E+07	1,01
SPEES65/PPy (%10 pirol)	5,63E-07	0,2	9,58	0,11	1,70E+07	1,18

Sonuç olarak, bu çalışmada SPEES esaslı en uygun membran olarak belirlenen SPEES72/PVDF ($M_w=180000$, %10) membranının seçiciliği Nafion 117’ninkinin 2 katıdır. Seçiciliği Nafion’dan yüksek olan PVDF katkılı SPEES72/PVDF ($M_w=180000$, %10) ve SPEES61/PVDF ($M_w=180000$, %10) karışım membranlarının doğrudan metanollü yakıt pili kullanımı için uygun oldukları belirlenmiştir.

4.4. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (DMYP) Tek Hücre Performansı

Proton iletkenliği, metanol geçirgenliği ve hidrojen peroksit radikallerine göre kimyasal direnci özelliklerine göre optimum olduğu belirlenen SPEES esaslı membranların doğrudan metanollü yakıt pili (DMYP) tek hücre performansını ölçmek için yaklaşık 100 μm kalınlığında 10x10 cm boyutlarında membranlar hazırlanmıştır.



Şekil 4.32. Nafion 117, SPEES72/PVDF ($M_w=180000$, %10) ve SPEES61/PVDF ($M_w=180000$, %10) membranlarının 60°C'de DMYP'nde tek hücre performansı (metanol derişimi: 2 M, anot: 2,5mg/cm² Pt-Ru(1:1)/C, katot: 1mg/cm² Pt/C, metanol akış hızı: 40mL/dk, O₂ akış hızı: 0,4 mL/dk).

Nafion 117, SPEES72/PVDF (Mw=180000, %10) ve SPEES61/PVDF (Mw=180000, %10) membranlarının tek hücre testleri 60°C'de 2 M metanol çözeltisi ve saf oksijen gazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve polarizasyon eğrileri Şekil 4.32'de gösterilmiştir. Buna göre SPEES72/PVDF(Mw=180000, %10) karışım membranının polarizasyon eğrisi Nafion117'ye yakındır. SPEES esaslı membran içeren yakıt pilinden 125 mA/cm² düşük akım yoğunluklarında biraz daha yüksek voltaj alınırken akım yoğunluğu artıkça Nafion 117'ye göre budeğerler düşmektedir.

Tablo 4.12'de ise; Şekil 4.32'de polarizasyon ve güç eğrileri verilen membranların maksimum güç yoğunlukları listelenmiştir. Şekil 4.32 ve Tablo 4.12'de görüldüğü gibi, SPEES72/PVDF(Mw=180000, %10) membranı ile elde edilen 45,1 mW/cm²'lik maksimum güç yoğunluğu Nafion 117'ninkine yakındır.

Tablo 4.12. DMYP'nde 60°C'de Nafion 117 ve SPEES/PVDF karışım membranları ile ulaşılan maksimum güç yoğunlukları.

Membran	Maksimum güç yoğunluğu (mW/cm ²)
Nafion 117	54,7
SPEES72/PVDF(Mw=180000, %10)	45,1
SPEES61/PVDF(Mw=180000, %10)	20,2

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; doğrudan metanollü yakıt pilleri (DMYP) için yüksek proton iletkenliğine sahip yeni bir polimer elektrolit membran geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, literatürde ilk defa, ticari polieter eter sülfonun sülfonasyonu oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Bu sayede 10°C olarak saptanan optimum sülfonasyon sıcaklığında; sülfonasyon sırasındaki bozunmanın minimumda tutulması ve geniş bir aralıkta istenen farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEES polimerlerin elde edilmesi sağlanmıştır.

Bu çalışmada ayrıca sülfonasyon koşullarının elde edilen nihai ürün olan membranın özelliklerine etkisi de incelenmiş ve sülfonasyon sırasında meydana gelen polimer ana zincirindeki bozunmaların membranın yakıt pili çalışma koşullarındaki kimyasal kararlılığını büyük oranda etkilediği belirlenmiştir. Sülfonasyon sıcaklıkları düştükçe, polimer ana zinciri daha az bozunmaya uğradığından membranların kimyasal kararlılıklarının önemli oranda arttığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, literatürden farklı olarak membran hazırlamaya yönelik çalışmalarda PEES'in optimum sülfonasyon sıcaklığının 25°C yerine 10°C olduğu gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen SPEES esaslı membranların proton iletkenliği Nafion'un iletkenlik değerinden 1,4 kat daha yüksektir, ancak Fenton testi ile ölçülen kimyasal kararlılıkları Nafion'un kimyasal kararlılığının çok altındadır. Bu nedenle çalışmanın ikinci aşamasında; kimyasal dayanımları yüksek çeşitli polimerlerin ilavesi ile proton iletkenliği yüksek SPEES membranların kimyasal kararlılıklarının artırılmasına çalışılmıştır.

Bu amaçla öncelikle SPEES/poliviniliden florür (PVDF) karışım membranları hazırlanmıştır. Poliviniliden florürün proton iletken membranda kimyasal kararlılığı arttırmak için kullanımı yeni bir yöntem değildir. Ancak önceki çalışmalarda kullanılan PVDF polimerinin molekül ağırlığı, kimyasal yapısı ve karışım membrandaki kütle oranı optimize edilmemiştir. Bu çalışmada, farklı ağırlıkta, ortalama molekül ağırlığına sahip poliviniliden florür ($M_w=534000$, 275000 , 180000) ve poliviniliden florür - hekza floropropilen kopolimerleri ile SPEES 72

polimerinden farklı oranlarda hazırlanan karışım membranların özellikleri incelenmiştir. En uygun PVDF ağırlık oranı, ortalama molekül ağırlığının 180000 ve optimum PVDF oranının ağırlık %10 olduğu belirlenmiştir.

Yakıt pillerinde ticari olarak kullanılmakta olan Nafion 117 membranının 80°C'de %100 bağıl nemde proton iletkenliği 133 mS/cm iken aynı koşullarda ölçülen SPEES72/PVDF (Mw=180000, ağırlık %10) karışım membranının proton iletkenliği 144 mS/cm'dir. Metanol geçirgenliği ise avantajlı olarak Nafion 117'nin metanol geçirgenliğinin yarısı kadardır. Ancak her ne kadar poliviniliden florür takviyesi ile SPEES esaslı membranların Fenton testi ile ölçülen kimyasal kararlılıkları iki katına çıksa da yine de bu değer Nafion'unkiyle kıyaslanmayacak kadar düşüktür.

SPEES membranların yakıt pilindeki kararlılıklarını artırmak için yapılan bir diğer çalışma da; SPEES esaslı iyonik olarak çapraz bağlı asit – baz karışım membranlarının hazırlanmasıdır. Polianilin veya polipirol içeren bu tür membranların hem mekanik özelliklerinde iyileşme hem de metanol geçirgenliklerinde önemli oranda azalma gözlenirken proton iletkenliklerinde ve Fenton testi kimyasal kararlılıklarında önemli oranda azalma gözlenmiştir. Asit-baz karışım membranların Fenton testindeki kimyasal kararlılığıyla ilgili literatürde bir bilgiye rastlanmamıştır. Bu çalışmadaki bu tür membranların her ne kadar metanol geçirgenlikleri diğer membranlara göre çok düşük olsa da; proton iletkenliği ve hidrojen peroksit radikallerine karşı kimyasal kararlılığı düşük olduğundan bu membranların PEMYP'de özellikle hidrojenli PEM yakıt pillerinde kullanımları uygun değildir.

Sonuç olarak bu çalışmada hazırlanan membranların proton iletkenlikleri, Fenton testindeki kimyasal kararlılıkları, metanol geçirgenlikleri ve doğrudan metanollü yakıt pilindeki polarizasyon ve güç eğrileri birbirleriyle kıyaslandığında SPEES72/PVDF (Mw=180000, ağırlık %10) karışım membranının en iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Bu membranın her ne kadar Fenton testi ile ölçülen kimyasal kararlılığı Nafion 117 membranına göre çok düşük olsa da; literatürde Fenton testindeki düşük kararlılık sürelerine rağmen yakıt pilinde uzun kullanım sürelerine sahip membranların

bulunduğu dikkate alınmalıdır. Örneğın polibenzimidazol (PBI) esaslı membranın Fenton testiindeki kararlılık süresi 30 dk iken 150°C’de yakıt pilinde kullanım süresi 5000 saattir (Li, 2003). Fenton testi proton iletken membranlar için yakıt pili çalışma koşullarını simüle eden hızlandırılmış bir kimyasal kararlılık testi olduğundan bu testle belirlenen bozunma süreleri membranın yakıt pilindeki gerçek kullanım ömrü ile bire - bir örtüşmemektedir. Bu nedenle, bu test genellikle aynı kimyasal yapıda membranların özelliklerini birbiriyle kıyaslamak açısından faydalı olabilmektedir. Sonuçta membranın yakıt pilindeki gerçek kararlılığının belirlenebilmesi için, laboratuvar ortamında karakterizasyon testleri sonucunda en iyi olarak belirlenen birden fazla membranın yakıt pilinde uzun süreli kullanım testlerinin yapılması yerinde olacaktır.

Bu çalışmada geliştirilen membranlar, Nafion 117’den daha yüksek proton iletkenlikleri, düşük metanol geçirgenlikleri ve Nafion 117’ye yakın güç yoğunlukları ile dikkati çekmekte ve doğrudan metanollü yakıt pillerinde kullanımları açısından potansiyel vaat etmektedir. Metanole karşı Nafion’dan daha dayanıklı olmaları nedeniyle doğrudan metanollü yakıt pillerindeki gerçek kullanım süreleri Nafion’dan daha uzun olabilir.

Öte yandan, bu çalışma kapsamında yapılan SPEES esaslı membranlarla, membran elektrot takımı hazırlama koşulları (katalizör miktarı, Pt/Ru oranı, proton iletken polimer cinsi, presleme süresi, basıncı ve sıcaklığı) ile doğrudan metanollü yakıt pilinde uygulanmasındaki koşullar (metanol derişimi, metanol ve oksijen akış hızları vs.) literatürdeki bilgiler ışığında belirlendiğinden bu koşullar aslında daha çok Nafion membranı için uygun olmaktadır. Bir başka deyişle, SPEES membranı için membran - elektrot takımının hazırlanmasında ve yakıt pili test düzeneğinde herhangi bir optimizasyon çalışması yapılmamıştır. Bu bağlamda SPEES membranları ile elde edilen maksimum güç yoğunluğu ancak Nafion 117’nin optimum koşullarında elde edilen maksimum güç yoğunluğu ile kıyaslanabilmektedir. Bu nedenle, geliştirilen membranlar için membran elektrot takımı hazırlama koşullarına ve doğrudan metanollü yakıt pilindeki uygulama koşullarına yönelik ilave bir optimizasyon çalışması yapılmalıdır. Örneğın katalizör tabakasında proton iletken polimer olarak Nafion 117 yerine SPEES polimerinin

kullanılması membran ile katalizör tabakası arasındaki etkileşimi arttırarak yakıt pili performansının yükselmesine neden olabilir. Böyle bir çalışmanın sonucunda SPEES membranları için daha yüksek güç yoğunlukları ve işletim kararlılıkları elde edilebilir. Ancak bu şartlarda elde edilecek sonuçların Nafion 117'ninki ile karşılaştırılması daha anlamlı olacaktır.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adjemian, K.T., Srinivasan, S., Benziger, J., Bocarsly, A.B. Investigation of PEMFC operation above 100C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes. *Journal of Power Sources*. 2002, Cilt 2, 109, s. 356.
- Al-omran, A., Rose, J.B. Synthesis and sulfonation of poly(phenylene ether ether sulfone)s containing methylated hydroquinone residues. *Polymer*. 1996, Cilt 9, 37, s. 1735-1742.
- Babir, F., Gomez, T. Efficiency and Economics of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Int. J. Hyd. Energy*. 1996, 21, s. 891.
- Bae, M., Honma, I., Murata, M., Yamamoto, T., Rikukawa, M., Ogata, N. 2002. Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells. *Solid State Ionics*. 2002, 147, s. 89-194.
- Barra, G. M. O., Jacques, L. B., Orefice, R.L., Carneiro, J. R. G. Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers. *European Polymer Journal* . 2004, 40, s. 2017-2023.
- Barragan, V.M., Ruiz-Bauza, C., Villaluenga, J.P.G., Seoane B. Transport of methanol and water through Nafion Membranes. *Journal of Power Sources*. 2004, Cilt 1-2, 130, s. 22.
- Baur, E., Preis, H.Z. *Electrochem*. 1937, 43, s. 727-32.
- Bishop, M.T., Karasz, F.E., Russo, P.S., Langley, K.H. Solubility and properties of a poly(aryl ether ketone) in strong acids. *Macromolecules*. 1985, 18, s. 86.
- Blanco, J. F., Nguyen, Q. T. , Schaetzel, P. Sulfonation of Polysulfones: Suitability of the Sulfonated Materials for Asymmetric Membrane Preparation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 84, s. 2461–2473.
- Blum, A., Duvdevani, T., Philosoph, M., Rudoy, N., Peled, E. Water-neutral micro direct-methanol fuel cell (DMFC) for portable applications. *Journal of Power Sources*. 2003, 117, s. 22.
- Borrioni-Bird, C.E. Fuel cell commercialization issues of light-duty vehicle applications. *Journal of Power Sources*. 1996, 61, s. 33-48.
- Bunn, A., Rose, J.B. Sulphonation of poly(phenylene ether sulphone)s containing hydroquinone residues. *Polymer*. 1993, Cilt 34, 5, s. 1114-1116.
- Büchi, F.N., Gupta, B., Haas, O., Scherer, G. G. Study of radiation-grafted FEP-G-polystyrene membranes as polymer electrolyte in fuel cells. *Electrochimica Acta*. 1995, Cilt 3, 40, s. 345.

- Carrette, L., Friedrich, K.A., Stimming, U. Fuel Cells: Principles, types and applications . Chemical Physics. 2000, 1, s. 162.
- Carrette, N., Tricoli, V., Picchioni, F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene):synthesis, proton conduction and methanol permeation. Journal of Membrane Science. 2000, 166, s. 189–197.
- Cerfontain, H. Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation. New York : Wiley, 1968.
- Cervinka, O. Chemistry of Organic Compounds. Czech Republic : SNTL Alfa Prague, 1985. s. 812.
- Costamagna, P., Srinivasan, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from 1960s to the year 2000: Part1: Fundamental scientific aspects. Journal of Power Sources. 2001, 102, s. 242.
- Cui, W., Kerres, J., Eigenberger, G. Development and characterization of ion-exchange polymer blend membranes. Separation and Purification Technology. 1998, 14, s. 145-154.
- Deluca, N.W., Elabd Y. Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: A review. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2006, 44, s. 2201-2225.
- Detallante, V., Langevin, D., Chappey, C., Metayer, M., Mercier, R., Pineri, M. Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes. Journal of Membrane Science. 2001, Cilt 2, 190, s. 227-241.
- Steck, A. Stone, C. Development of BAM membranes for fuel cell applications. Montreal, Kanada : Savadogo, O., Roberge, P.R., 1997. Proceedings of the 2nd International Symposium on new materials for fuel cell and modern battery systems. s. 792.
- Ehrenberg, S.G., Serpico, J.M., Wnek, G.E., Rider J.N. Fuel cell incorporating novel ion-conducting membrane. 5,679,482 ABD, 1997. Dais Corporation.
- Gao, Q, Pintauro, P.N., Tang, H., O'Connor,S. Sulfonated and crosslinked polyphosphazene - based proton - exchange membranes. Journal of Membrane Science. 1999, Cilt 2, 154, s. 175-181.
- Ge, J., Liu, H. Experimental studies of a direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources. 2005, 142, s. 56.
- Gebel, Aldebert P., Pineri M. Swelling study of perfluorinated ionomer membrane. Polymer. 1993, 34, s. 333.
- Glipa, X., Hogarth, M. Department of Trade and Industry (UK) Homepage. [Çevrimiçi] 2001. [Alıntı Tarihi: 2 November 2001.] <http://www.dti.gov.uk/renewable/pdf/f0200189.pdf>.

- Grot, W.G. Discovery and development of Nafion perfluorinated membranes. *Chem. Ind.* 1985, 19, s. 647.
- Grove, W.R. On a new voltaic combination. *Philosophical Magazine and Journal of Science.* 1839, 13, s. 430.
- Guan, R., Gong, C., Lu, D., Zou, H., Lu W. Development and Characterization of Homogeneous Membranes Prepared from Sulfonated Poly(phenylene oxide). *Journal of Applied Polymer Science.* 2005a, 98, s. 1244-1250.
- Guan, R., Zou, H., Lu, D., Gong, C., Liu Y. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. *European Polymer Journal.* 2005b, 41, s. 1554–1560.
- Haile, S. M. Fuel Cell Materials and Components. *Acta Materialia.* 2003, 51, s. 5981-6000.
- Hickner, M.A., Ghassemi, H., Kim, Y.S., Einsla, B. R., McGrath. J.E. Alternative Polymer Systems for Proton exchange Membranes (PEMs). *Chem. Rev.* 2004, 104, s. 4587-4612.
- Hirschenhofer, J.H. , Stauffer, D.B., Engelman, R. R. , Klett, M. G. Fuel Cell Handbook. [dÜ.] US Dept. of Energy Report. 4. s.l. : Parsons Corp., 1998.
- Hogarth, M., Glipa, X. High Temperature membranes for Solid Polymer Fuel Cells. s.l. : Johnson Matthey Technology Centre, 2001. ETSU F/02/00189/REP.
- Hoogers, G. Fuel Cell Technology Handbook. s.l. : CRC Press, Boca Raton, 2003.
- Huang, R. Y. M., SHAO, P., Burns, C. M. , Feng, X. Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone)(PEEK): Kinetic Study and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science.* 2001, 82, s. 2651–2660.
- Jia, L., Xu, X., Zhang, H., Xu, J. Sulfonation of Polyetheretherketone and Its Effects on Permeation Behavior to Nitrogen and Water Vapor. *Journal of Applied Polymer Science.* 1996, 60, s. 1231-1237.
- Johnson, B.C., Yilgör, I., Tran, C., Iqbal, M., Wightman, J.P., Lloyd, D.R., McGrath, J.E. Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfones). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition.* 1984, 22, s. 721-737.
- Kaliaguine, S., Mikhailenko, S.D., Wang, K., Xing, P., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application. *Catalysis Today.* 2003, 83, s. 213-222.
- Karlsson, L.E., Jannasch, P. Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes 2. Sulfophenylated polysulfones and polyphenylsulfones. *Electrochimica Acta.* 2005, 50, s. 1939–1946.

- Karlsson, L.E., Jannasch, P. Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones. *Journal of Membrane Science*. 2004, 230, s. 61–70.
- Kelley, S.C., Deluga, G.A., Smyr, W.H. A miniature methanol / air polymer electrolyte fuel cell. *Electrochemical Solid State Letters*. 2000, 3, s. 407-409.
- Kerres J., Cui W. Acid-base polymer blends and their application in membrane processes. US 6,300,381 2001c.
- Kerres, J. Blended and crosslinked ionomer membranes for application in membrane fuel cells. *Fuel Cells*. 2005, Cilt 2, 5, s. 230-247.
- Kerres, J., Cui, W, Richie, S.J. New sulfonated engineering polymers via the metalation route I. Sulfonated poly (ether sulfone) PSU Udel via metalation - sulfonation - oxidation. *Journal of Polymer Science Part A: Polym. Chem*. 1996, 34, s. 2421.
- Kerres, J., Cui, W., Junginger, M. New sulfonated engineering polymers via the metalation route I. Sulfonated poly(ether sulfone) PSU Udel via metalation - sulfination - oxidation. *Journal of Membrane Science*. 1998a, 139, s. 227.
- Kerres, J., Cui, W., Reichle, S. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*. 1996, 34, s. 2421.
- Kerres, J., Ullrich, A., Haring, T. Engineering ionomeric blend sand engineering ionomeric blend membranes . US 6,723,757 2004.
- Kerres, J., Zhang, W., Cui, W. New sulfonated engineering polymers via the metalation route II. Sulfinated/Sulfonated poly (ether sulfone) PSU Udel and its crosslinking. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 1998b, 36, s. 1441.
- Kerres, J.A., Cui, W., Schnurnberger, W. Crosslinking of modified engineering thermoplastics. US 6,221,923 2001a.
- Kerres, J.A., Ullrich, A., Meier,F., Haring, T. Synthesis and characterization of novel acid–base polymer blends for application in membrane fuel cells. *Solid State Ionics*. 1999, 125, s. 243-249.
- Kerres, J.A., Xing, D., Schönberger, F. Comparative Investigation of Novel PBI Belnd Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2006, 44, s. 2311-2326.
- Kerres, J.A., Zhang, W., Tang, C-M. EP200105644 2001b.

- Kim, I. C., Choi, J. G., Tak, T. M. Sulfonated Polyethersulfone by Heterogeneous Method and Its Membrane Performances. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, 74, s. 2046–2055.
- Kucera, F., Jancar, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers : A Review. *Polymer Engineering and Science*. May 1998, Cilt 5, 38, s. 783-791.
- Lakshmi, R.T.S. M., Meier-Haack, J., Schensted, K., Komber, H. Choudhary, V., Varma, I.K. Synthesis, characterisation and membrane properties of sulphonated poly(aryl ether sulphone) copolymers. *Reactive and Functional Polymers*. 2006, 66, s. 634-644.
- Larminie, J. 2003. *Fuel Cell Systems* . s.l.: SAE International, 2003. ISBN 0768012597.
- Li, Q., Jensen, J. O. , He, R., Xiao, G., Gao, J.-A., Berg, R. W., Hjuler, H. A., Hennesoe E., Bjerrum, N. J. Recent Res. Dev. *Electrochem*. 2003, 1.
- Li, X., Liu, C., Xu, D., Zhao, C., Wang, Z., Zhang, G., Na, H., Xing, W. Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK) /polypyrrole composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006, 162, s. 1-8.
- Li, Y., Wang, F., Yang, J., Liu, D., Roy, A., Case, S., Lesko, J., McGrath, J.E. Synthesis and characterization of controlled molecular weight disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and their applications to proton exchange membranes. *Polymer*. 2006, 47, s. 4210-4217.
- Litster, S., McLean, G. PEM Fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*. 2004, 130, s. 61-76.
- Livingston, D.I., Kamath, P.M., Corley, R.S. Poly a,b,b trifluorostyrene. *Journal of polymer science*. 1956, pp. 485-490.
- Lu, D., Zou, H., Guan, R., Dai, H., Lu, L. Sulfonation of Polyethersulfone by Chlorosulfonic Acid. *Polymer Bulletin*. 2005, 54, s. 21–28.
- Lu, G.Q., Wang, C.Y., Yen, T.J., Zang, X. Development and characterization of a silicon - based micro direct methanol fuel cell. *Electrochem Acta*. 2004, Cilt 5, 49, s. 821.
- Mallant, R.K.A.M. PEMFC systems: the need for high temperature polymers as a consequence of PEMFC water and heat management. *Journal of Power Sources*. 2003, 118, s. 424.
- Mauritz, K.A., Moore, R.B. *Chem. Rev*. 2004, 104, s. 4535.
- Mehta, V., Cooper, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*. 2003, 114, s. 32-53.

- Motupally, S., Becker, A.J. , Weidner, J.W. Diffusion water in Nafion 115 membranes. *Journal of electrochemical society*. 2000, 147, s. 3171-3177.
- Murder, M. 2003. Basic principles of membrane technology. 2. The Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 2003.
- Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, V. K. Sulfonated poly(ether ether ketone) /polyaniline composite proton -exchange membrane. *Journal of Membrane Science*. 2006, 280, s. 389-396.
- Nernst, W.Z. *Electrochem*. 1899, 6, s. 41-43.
- Nolte, R., Ledjeff, K., Bauer, M., Mülhaupt, R. *Journal of Membrane Science*. 1993, 83, s. 211.
- Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T. *Polymer - Polymer Miscibility*. New York : Academic Press, 1979.
- Park, H.B., Shin, H., Lee, Y.M., Rhim, J. Annealing effect of sulfonated polysulfone ionomer membranes on proton conductivity and methanol transport. *Journal of Membrane Science*. 2005, 247, s. 103–110.
- Paulson, L.D. *Computer*. 2003, 36, s. 10.
- Pinnau, I., Freeman, B.D. Formation and modification of polymeric membranes: Overview. *Membrane Formation and Modification*. Washington, DC : American Chemical Society, 2000.
- Quiao, J., Saito, M., Hayamizu, K., Okada T. Degredation of perfluorinated ionomer membranes for Pem Fuel cells during processing with H₂O₂. *Journal of Electrochemical Society*. 2006, Cilt 6, 153, s. A967-A974.
- Ramani, V. *Fuel Cells. The Electrochemical Society Interface*. 2006, s. 41- 44.
- Ravikumar, M.K., Shukla, A.K. Effect of methanol crossover in a liquid - feed polymer - electrolyte direct methanol fuel cell. *Journal of electrochemical Society*. 1996, 143, s. 2601.
- Ren, X., Springer, T.E., Gottesfeld, S. Water and methanol uptakes in Nafion membranes and membrane effects on direct methanol fuel cell performance . *Journal of Electrochemical Society*. 2000, 147, s. 92.
- Rikukawa, M., Sanui, K. Proton - conducting polymer electrolytes membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science* . 2000, 25, s. 1463.
- Robertson, G.P., Mikhailenko, S.D., Wang, K., Xing, P., Guiver, M.D., Kaliaguine, S. Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication. *Journal of Membrane Science*. 2003, 219, s. 113-121.

- Roeder, J., Silva, H., Nunes, S. P., Pires, A. T. N. Mixed conductive blends of SPEEK/PANI. *Solid State Ionics*. 2005, 176, s. 1411-1417.
- Rusanov, A., Likhatchev, D., Kostoglodov, P. V., Müllen, K., Klapper, M. Proton-Exchanging Electrolyte Membranes Based on Aromatic Condensation Polymers. *Adv Polym Sci*. 2005, 179, s. 83-134.
- Savadogo, O. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 1998, 1, s. 47.
- Schultz, T., Zhou, S. Sundmacher, K. Current status of and Recent developments in Direct Methanol Fuel Cell. *Chem. Eng. Technol*. 2001, 24, s. 12.
- Scott, K., Taama, W., Cruickshank, J. Performance of a direct methanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1998, 28, s. 289.
- Serpico, J.M., Ehrenberg, S.G., Fontanella, J.J., Jiao, X. , Perahia, D., McGrady K.A., Sanders, E.H., Kellogg, G.E., Wnek, G.E. Transport and structural studies of sulfonated styrene - ethylene copolymer membranes. *Macromolecules*. 2002, 35, s. 5916.
- Service, R.F. Shrinking fuel cells promise power in your pocket. *Science*. 2002, 296, s. 1222.
- Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *Journal of membrane science*. 2005, 259, s. 10-26.
- Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2003, 225, s. 63-76.
- Stambouli, A. B., Traversa, E. Fuel Cells, an Alternative to Standard Sources of Energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2002, 6, s. 297-306.
- Steck, A. Montreal : Savagado, O., Roberge, P.R., Veziroğlu, T.N., 1995. Proceedings of the first international symposium on new materials for fuel cell systems . s. 74.
- Stroh, K. Los Alamos National Laboratory Home page. 2000. [Alıntı Tarihi: 2 November 2001.]
- Şenol, R., Üçgül, İ., Acar, M. Yakıt pili teknolojilerindeki gelişmeler ve taşıtlara uygulanabilirliğinin incelenmesi. *Mühendis ve Makina*. 2006, Cilt 47, 563, s. 37-50.
- Thampan, T., Malhotra, S., Datta R. PEM Fuel Cell as a Membrane Reactor. *Catalysis Today*. 2001, 67, s. 15-32.

- Ulrich, H., Rafler, G. Sulfonated poly(aryl ether ketone)s. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1998, 263, s. 71-78.
- US Department of Energy Module 4: Fuel cell Technology. Energy efficiency and renewable energy. December 2001. [Alıntı Tarihi: 10 Temmuz 2008.] <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech-validation/pdfs/fcm04ro.pdf>.
- Utracki, L.A. *Polymer alloy and blends: Thermodynamics and rheology*. New York : Hanser Publisher, 1989.
- Vasile, C., Kulshreshtha, A.K. *Handbook of Polymer Blends and Composites*. s.l. : Rapra Technology Limited, 2003.
- Walker, M., Baumgartner, K.M., Kaiser, M., Kerres, J. , Ullrich, A. , Rauchle, E. Proton-Conducting Polymers with Reduced Methanol Permeation. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, 74, s. 67-73.
- Wang, S., McGrath, J. E. Synthesis of Poly(arylene ether)s. *Synthetic Methods in Step - Growth Polymers*. 2003, s. 327.
- Wang, Z., Li, X., Zhao, C., Ni, H., Na, H. Sulfonated Poly(ether ether sulfone) Copolymers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 104, s. 1443–1450.
- Wang, Z., Ni, H., Zhao, C., Li, X., Zhang, G., Shao, K., Na, H. Influence of the hydroquinone with different pendant groups on physical and electrochemical behaviors of directly polymerized sulfonated poly(ether ether sulfone) copolymers for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 2006, 285, s. 239-248.
- Watanabe, M. Solid polymer electrolyte fuel cell. 5,472,799 1995. US. Stonehart Associates Inc..
- Wei, J., Stone, C., Steck, A.E., Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and ion exchange membranes formed therefrom. WO 95/08581 Ballard Power Systems, 30 March 1995.
- Wikipedia. Fuel Cell. Wikipedia, The Free Encyclopedia. 2008. [Alıntı Tarihi: 10 Temmuz 2008.] http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_Cell_efficiency.
- Wilson, M.S. Membrane catalyst layer for fuel cells. 5,234,777 US, 1993.
- Xing, P., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Mikhailenko, S.D., Wang, K., Kaliag, S. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004, 229, s. 95-106.

- Yeo, S.C., Eisenberg, A. Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) membranes . Journal of applied polymer science. 1977, Cilt 4, 21, s. 875.
- Zhang, L., Mukerjee, S. Investigation of durability issues of selected nonfluorinated proton exchange membranes for fuel cell application. Journal of Electrochemical Society. 2006, Cilt 6, 153, s. A1062-A1072.
- Zhang, W, Tang,C-M., Kerres, J. Development and characterization of sulfonated-unmodified and sulfonated-aminated PSU Udel® blend membranes. Separation and Purification Technology . 2001, 22-23, s. 209-221.
- Zhang, X. Preparation and characterization of proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. Spain : Department of chemical Engineering, Universitat Rovira i Virgili (URV), 2005.
- Zyl, A.J.V., Kerres, J.A. Development of New Ionomer Blend Membranes, Their Characterization, and Their Application in the Perstractive Separation of Alkenes from Alkene–Alkane Mixtures. II. Electrical and Facilitated Transport Properties. Journal of Applied Polymer Science. 1999, 74, s. 422-427.

EKLER DİZİNİ

EK 1. Sülfonasyon Derecesinin Belirlenmesi

EK 2. Polimerin Viskozitesinin Belirlenmesi

EK 3. Membranların Metanol Geçirgenliğinin Belirlenmesi

EK 1. Sülfonasyon Derecesinin Belirlenmesi

Geri titrasyon yöntemi ile belirlenen iyon değişim kapasitesi (IEC) değeri kullanılarak polimerin sülfonasyon derecesi (DS) hesaplanabilir.

$$DS(\%) = \frac{N_{SPEES}}{N_{SPEES} + N_{PEES}} \times 100 \quad (1)$$

Burada N_{SPEES} sülfolanmış tekrarlanan polimer biriminin mol sayısı ve N_{PEES} sülfolanmamış tekrarlanan polimer biriminin mol sayısıdır.

$$N_{SPEES} = IEC \left(\frac{meq}{g} \right) \times W_p(g) \times \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ meq}} \quad (2)$$

Eşitlik 2'de W_p kullanılan polimerin ağırlığıdır ve sülfolanmış polimerle sülfolanmamış polimerin ağırlığının toplamına eşittir:

$$W_p = (N_{SPEES} \times M_{SPEES}) + (N_{PEES} \times M_{PEES}) \quad (3)$$

M_{SPEES} ve M_{PEES} sırasıyla sülfonlu ve sülfonsuz tekrarlanan PEES polimer biriminin molekül ağırlığıdır.

Bu üç eşitlik birleştirilir ve düzenlenirse sülfonasyon derecesi ile iyon değişim kapasitesi arasındaki genel bağıntı elde edilir:

$$DS = \frac{IEC \times M_{PEES}}{1000 - IEC \times (M_{SPEES} - M_{PEES})} \times 100 \quad (4)$$

Titrasyondan önce sülfonlu polimerin SO_3H gruplarındaki H^+ iyonlarının hepsi Na^+ iyonları ile yer değiştirdiğinden polimer birimi SO_3H yerine SO_3Na grupları içerir. Sülfonasyon reaksiyonu sonunda polimer birimine tek bir yerden SO_3H gruplarının bağlandığı durumlarda, sülfonlu ve sülfonsuz polimer birimlerinin molekül ağırlıkları arasındaki fark bağlanan SO_3Na grubunun molekül ağırlığı ile çıkan hidrojen atomunun ağırlığı arasındaki farka eşittir (102) ve PEES polimerinin tekrarlanan biriminin molekül ağırlığı (324) değerleri Eşitlik 4'te yerine konursa

$$DS = \frac{324 \times IEC}{1000 - 102 \times IEC} \times 100 \quad (5)$$

eşitliği elde edilir.

Eşitlik 5 SPEES polimeri için titrasyonla tayin edilen iyon değişim kapasitesi değeri kullanılarak sülfonasyon derecesinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

NMR ile sülfonasyon derecesi tayininde ise sülfonlu polimer $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları içerdiğinden sülfonlu ve sülfonsuz polimer birimlerinin molekül ağırlıkları arasındaki fark bağlanan SO_3H grubunun molekül ağırlığı ile çıkan hidrojen atomunun ağırlığı arasındaki farka eşittir (80). NMR analizi sonunda belirlenen sülfonasyon derecesi (DS) değeri kullanılarak iyon değişim kapasitesi (IEC) değeri aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

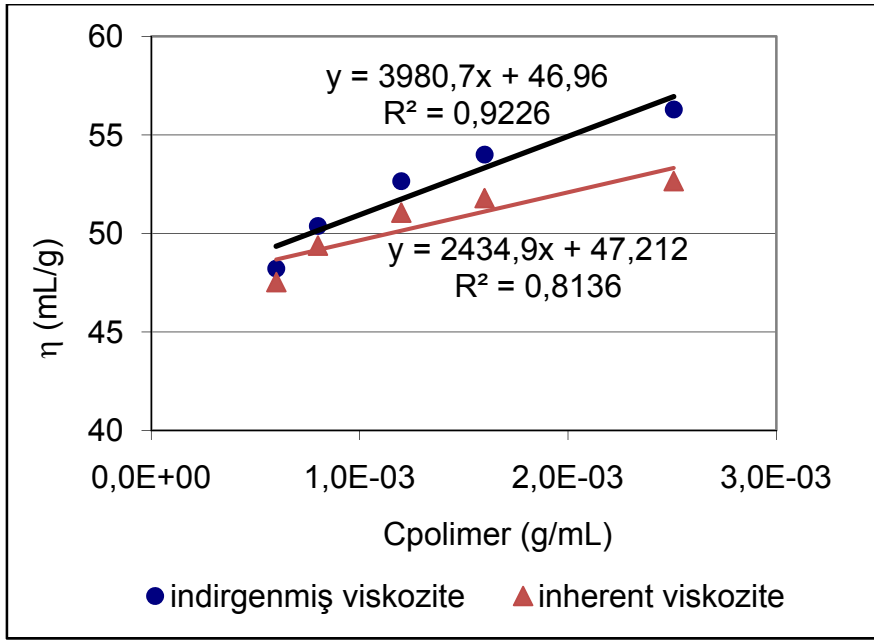
$$IEC = \frac{1000 \times DS/100}{324 + 80 \times DS/100} \quad (6)$$

EK 2. Polimerlerin Viskozitelerinin Belirlenmesi

PEES polimeri için yapılan viskozite hesabı örnek olarak aşağıda verilmiştir.

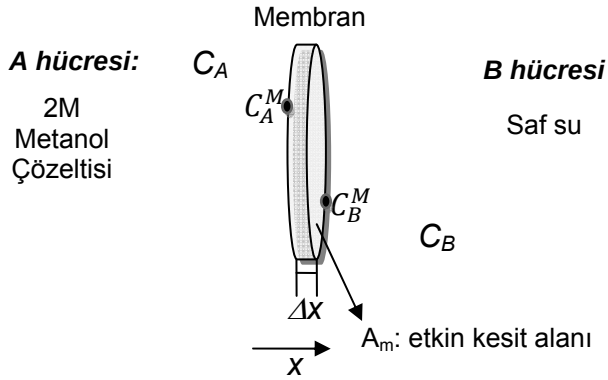
	$C_{\text{polimer}} \text{ (g/mL)}$	2,51E-03	1,60E-03	1,20E-03	8,00E-04	6,00E-04
	$t_{\text{polimer}} \text{ (s)}$	202,07	192,37	188,26	184,21	182,20
	$t_{\text{çözücü}} \text{ (s)}$	177,07				
<i>Bağıl viskozite</i>	$\eta_r = t_{\text{polimer}}/t_{\text{çözücü}}$	1,14	1,09	1,06	1,04	1,03
<i>Özgül viskozite</i>	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	0,14	0,09	0,06	0,04	0,03
<i>Logaritmik viskozite</i>	$\eta_{\log} = \ln(\eta_r)/c$	52,65	51,79	51,05	49,38	47,53
<i>İndirgenmiş viskozite</i>	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$	56,29	53,99	52,65	50,37	48,21

Polimer çözeltisinin derişimine karşı logaritmik viskozite sayısı (“inherent viscosity”) ya da indirgenmiş viskozite grafiğe geçirildiğinde doğrunun x eksenini kesim noktası limit viskozite sayısını (η_{limit}) verir. Korelasyon katsayısından (R^2) da anlaşıldığı gibi logaritmik viskozite sayısı limit viskozite sayısının belirlenmesinde daha doğru sonuçlar verir. Bu nedenle bu çalışmada logaritmik viskozite sayısı kullanılmıştır. 25°C’de 0,05M LiBr/NMP çözeltisinde PEES polimerinin limit viskozite sayısı 46,96 mL/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1. Polimer çözeltisi derişimine göre viskozitenin değişimi.

EK 3. Membranın Metanol Geçirgenliğinin Belirlenmesi



Şekil 1. Membranda metanol aktarımı.

Kütle denkliğinden; A hücresinden membran aracılığı ile VB hacmindeki B hücresine geçen metanol akısı:

$$N = V_B \frac{dC_B}{dt} \quad (1)$$

Membranda metanolün etkin difüzyon akısı:

$$J = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC^M}{dx} \quad (2)$$

Eşitlik 1 ve Eşitlik 2’de

C_B : B bölmesinde metanol derişimi

t: süre

J: metanolün molar akısı $J = N/A_M$

$\mathcal{D}_{MS}$: membranda metanolün etkin difüzyon katsayısı,

C_M : membranda metanol derişimi ve

x: membran içinde metanolün difüzyon yönüdür.

Eşitlik 2 membran için makro düzeyde yazılırsa;

$$N = A_M \mathcal{D}_{MS} \frac{C_A^M - C_B^M}{\Delta x} \quad (3)$$

C_A^M ve C_B^M : membranin iki yüzeyindeki derişimler, A_M : membran yüzey alanı ve Δx membran kalınlığıdır. Yığın çözelti ile membran duvarındaki derişimlerin birbirine çok yakın değerler olduğu kabul edilir: $C_A^M = C_A$ ve $C_B^M = C_B$ olur. Eşitlik 3 ve Eşitlik 1'in eşitlenmesiyle;

$$\frac{dC_B}{dt} = A_M \mathcal{D}_{MS} \frac{C_A - C_B}{V_B \Delta x} \quad (4)$$

Metanol için toplam kütle denkliğinden, herhangi bir andaki sistemdeki (eşit hacimli iki hücredeki) toplam metanol derişimi başlangıçta A bölmesindeki metanol derişimine eşittir: $C_A + C_B = C_{A0} = 2M$. Eşitlik 4 integrali alınarak sadeleştirilirse

$$-\ln\left(\frac{2C_A}{C_{A0}} - 1\right) = \frac{2A_M \mathcal{D}_{MS}}{V_0 \Delta x} t \quad (5)$$

eşitliği elde edilir.

Bu çalışmada kullanılan sistem için $A_M = 7,06 \text{ cm}^2$, $V_0 = 68 \text{ mL}$ ve $C_{A0} = 2 \text{ M}$ 'dir.

Eşitlik 5'e göre; zamana karşı $-\ln\left(\frac{2C_A}{C_{A0}} - 1\right)$ değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden metanolün membran içindeki etkin difüzyon katsayısı (cm^2/s) hesaplanır.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Elif Erdal Ünveren

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 05.01.1981

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu :

Lise : 1995 - 1997 Antalya Merkez Gazi Lisesi

Hazırlık (İng.) : 1997 - 1998 H.Ü. Yabancı Diller Yüksekokulu

Lisans : 1998 - 2002 H.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek lisans : 2002 - 2004 H.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü

Doktora : 2004 - 2008 H.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi : 2002-2006 Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

2006 - 2007 Doktora Bursiyeri, TÜBİTAK, Bilim Adamı Yetiştirme Grubu

2007 - ... Araştırmacı, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Kimya ve Çevre Enstitüsü