



**BOROFEN/GRAFEN OKSİT KATKILI POLİMERİK KOMPOZİT
MEMBRAN SENTEZİ VE YAKIT PİLİ PERFORMANS ÖZELLİKLERİ**

Şeyma KAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Şeyma KAYA

11/01/2024

BOROFEN/GRAFEN OKSİT KATKILI POLİMERİK KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ VE
YAKIT PİLİ PERFORMANS ÖZELLİKLERİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Şeyma KAYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2024

ÖZET

Çağımızda, çoğalan insan nüfusuyla birlikte enerji ihtiyacı da hızla artmaktadır. Bu ihtiyaca karşı tercih edilen çözüm yollarından biri de hidrojen enerjisidir. Bu tercihin ana sebepleri hidrojenin ekonomik ve çevreye karşı zararsız oluşudur. Hidrojen enerjisini elektrik enerjisine çevirmek için yakıt hücrelerine ihtiyaç vardır. Yakıt hücresi türlerinin başında Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri (PEMFC) gelmektedir. Bu yakıt hücrelerinin en önemli bileşeni protonları iletebilme özelliğine sahip membrandır. Ticari olarak kullanılan membranlar pahalı olduğundan yerlerine alternatif membran arayışına gidilmektedir. Bu çalışmada yüksek film oluşturma kapasitesi ve modifiye edilebilirliğe sahip polivinil alkol (PVA) ve yüksek mekanik mukavemete sahip polivinilidin florür (PVDF) kullanılarak karışım membranlar sentezlenmiştir. İyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliğini iyileştirmek amacıyla PVA fosfolanarak kullanılmıştır. Fosfonasyon kütlece %10 ile %50 arasında değişen oranlarda gerçekleştirilerek PVA membranın özellikleri incelenmiş, bu oranlar içerisinde fosfolama derecesi olarak %40 seçilmiştir. Fosfolanmış PVA (pPVA) ve PVDF farklı oranlarda karıştırılarak karışım membranlar elde edilmiştir. pPVA/PVDF kütlece oranları 90:50 / 10:50 arasında değişmektedir. PVA ve PVDF için çözücü olarak dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Sentezlenen bu karışım membranlarından kütlece %90 pPVA - %10 PVDF içeren membran, yüksek PVA içeriği, iyi su tutma kapasitesi ve düşük şişme özelliği ile ön plana çıktığından katkılanmak üzere bu membran seçilmiştir. Katkı maddesi olarak iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliğini arttırması amacıyla grafen oksit, kimyasal ve fiziksel stabiliteyi, membran mukavemetini arttırması amacıyla borofen tercih edilmiştir. Toplam katkı oranı kütlece %3 ile %24 arasında değişiyor olup membranlar yalnızca borofen, yalnızca grafen oksit ve borofen-grafen oksit karışımı ile katkılanmıştır. Membranların çapraz bağlanmalarını arttırmak ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla membranlara termal çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Membranlar çözelti döküm yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen membranlarda FT-IR, SEM, EDX, XRD, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi, proton iletkenliği karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Çalışma sonunda grafen oksit ve borofen katkılarının birlikte kullanılmasının iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Sentezlenen katkılı membranlardan %5 borofen - %5 grafen oksit katkılı %90 pPVA- %10 PVDF membran %30,88 su tutma kapasitesi, %11,76 şişme özelliği, 2,311 meq.g⁻¹ iyon değişim kapasitesi ve 2,4524 mS/cm proton iletkenliği ile en iyi performansı sergilemiştir. PEM yakıt hücrelerinin günümüzde kullanılan teknolojilerin yerini tutabilmesi için pek çok araştırma ve çalışma yapılması gerekmesi ile birlikte sentezlenen karışım membranın ticari membranlara alternatif oluşturma kapsamında umut verici olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 91205
Anahtar Kelimeler : PEMFC, membran, PVA, PVDF, grafen oksit, borofen
Sayfa Adedi : 92
Danışman : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

BOROPHENE/GRAPHENE OXIDE DOPED POLYMERIC COMPOSITE MEMBRANE
SYNTHESIS AND FUEL CELL PERFORMANCE CHARACTERISTICS

(M. Sc. Thesis)

Şeyma KAYA

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2024

ABSTRACT

The need for energy is increasing rapidly with the increasing human population. One of the preferred solutions to this need is hydrogen energy. The main reasons for this choice are that hydrogen is economical and harmless to the environment. Fuel cells are needed to convert hydrogen energy into electrical energy. Among the fuel cells, Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) are one of the main fuel cell types. The most important component of these fuel cells is the membrane that can conduct protons. Since commercially used membranes are expensive, alternative membranes are sought. In this study, blend membranes were synthesized using PVA, which has high film-forming capacity and modifiability, and PVDF, which has high mechanical strength. PVA was phosphonated to improve ion exchange capacity and proton conductivity. The properties of the PVA membrane were examined by phosphonation at rates varying between 10% and 50% by mass, and among these rates, 40% was chosen as the phosphonation degree. Blend membranes were obtained by mixing phosphonated PVA (pPVA) and PVDF in different ratios. pPVA/PVDF mass ratios vary between 90:50 / 10:50. Dimethyl sulfoxide (DMSO) was used as the solvent for PVA and PVDF. Among these synthesized blend membranes, the membrane containing 90% pPVA - 10% PVDF by mass was chosen to be doped because it stands out with its high PVA content, good water uptake capacity and low swelling property. Graphene oxide was preferred as an additive to increase ion exchange capacity and proton conductivity, and borophene was preferred to increase chemical and physical stability. The total additive ratio varies between 3% and 24% by mass, and the membranes were doped with only borophene, only graphene oxide and borophene-graphene oxide mixture. In order to increase the cross-linking of the membranes and improve their properties, thermal cross-linking was carried out on the membranes. Membranes were synthesized by the solution casting method. FT-IR, SEM, EDX, XRD, water uptake capacity, swelling property, ion exchange capacity and proton conductivity characterization methods were applied to the synthesized membranes. It was observed that the combined use of graphene oxide and borophene additives increased the ion exchange capacity and proton conductivity. Among the synthesized membranes, 5% borophene - 5% graphene oxide doped 90% pPVA - 10% PVDF membrane, which has 30.88% water uptake capacity, 11.76% swelling property, 2.311 meq.g⁻¹ ion exchange capacity and 2.4524 mS/cm proton conductivity, showed the best performance. Although many research and studies are required for PEM fuel cells to replace the technologies used today, the synthesized blended membrane has been seen to be promising in terms of creating an alternative to commercial membranes.

Science Code : 91205
Key Words : PEMFC, membrane, PVA, PVDF, graphene oxide, borophene
Page Number : 92
Supervisor : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimimin ilk aşamasından sonuna kadar bilgi, öneri ve yardımlarıyla yanımda olan, bana yol gösteren, her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. H. Canan CABBAR'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince benden desteklerini esirgemeyerek yanımda olan, tecrübe ve bilgilerinden yararlandığım kıymetli hocam Doç. Dr. Alpay ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

FT-IR ölçümlerinde yardımlarından dolayı Öğr. Gör. Dr. Yavuz YAĞIZATLI'ya çok teşekkür ederim.

Emek ve özveri ile tez çalışmam boyunca arkamda olan annem Hadice Hümeysra KAYA'ya, babam Ali KAYA'ya ve kardeşim Nefise Büşra KAYA'ya, bu süreç boyunca beni destekleyen amcam Cem KAYA'ya ve yanımda olup beni motive eden arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT HÜCRELERİ.....	3
2.1. Yakıt Hücresi Nedir?	3
2.2. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi.....	5
2.3. Yakıt Hücresinin Tarihçesi	6
2.4. Yakıt Hücresi Önemi ve Avantajları	9
2.5. Yakıt Hücresi Türleri.....	10
2.5.1. Proton değişim membranlı yakıt hücreleri	10
2.5.2. Doğrudan metanol yakıt hücreleri.....	12
2.5.3. Fosforik asit yakıt hücreleri.....	13
2.5.4. Alkali yakıt hücreleri.....	14
2.5.5. Katı oksit yakıt hücreleri	15
2.5.6. Erimiş karbonat yakıt hücreleri	17
2.5.7. Yakıt hücresi türleri arasındaki farklar.....	18
2.6. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi.....	18
2.6.1. Yakıt pili tepkime ısısı	19

	Sayfa
2.6.2. Teorik yakıt pili potansiyeli	20
2.6.3. Teroik yakıt pili verimi	21
3. MEMBRANLAR	23
3.1. Membranlarda İstenilen Özellikler	26
4. MEMBRANLAR ÜZERİNE YAPILAN ARAŞTIRMALAR.....	29
5. MATERYAL VE METOT	37
5.1. Materyal.....	37
5.2. Metot.....	40
5.2.1. Fosfolanmış PVA'dan membran eldesi.....	40
5.2.2. Fosfolanmış PVA ve PVDF karışımından membran eldesi.....	43
5.2.3. Katkılanmış fosfolanmış PVA ve PVDF karışımından membran eldesi .	47
6. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	51
6.1. Membran Su Tutma Kapasitesi	51
6.2. Membran Şişme Özelliği	51
6.3. Membran İyon Değişim Kapasitesi	52
6.4. FT-IR Analizleri	53
6.5. Empedans Analizleri.....	53
6.6. SEM Analizleri	54
6.7. XRD Analizi	55
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	57
7.1. Fosfolanmış PVA İçeren Membranların Değerlendirilmesi.....	57
7.2. %40 Fosfolanmış PVA-PVDF Membranların Değerlendirilmesi.....	60
7.3. Borofen, Grafen Oksit ve Borofen-Grafen Oksit Katkılı Fosfolanmış Termal Çapraz Bağlama Gerçekleştirilmiş %90 PVA- %10 PVDF Membranların Değerlendirilmesi	63
7.4. Borofen/Grafen Oksit Katkılı Fosfolanmış Termal Çapraz Bağlama Gerçekleştirilmiş %90 PVA- %10 PVDF Membranların Değerlendirilmesi.....	66

	Sayfa
7.4.1. FT-IR analizleri	72
7.4.2. SEM analizleri.....	73
7.4.3. EDX analizleri.....	74
7.4.4. XRD analizleri.....	76
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	81
EKLER.....	87
EK-1. Fosfolanmış PVA membranlar için FT-IR analizi	88
EK-2. Fosfolanmış PVA- PVDF karışımı membranlar için FT-IR analizi	89
EK-3. Termal çapraz bağlanmış fosfolanmış PVA- PVDF karışımı membranlar için FT-IR analizi	90
EK-4. Termal çapraz bağlanmış borofen, grafen oksit ve borofen/grafen oksit katkılı fosfolanmış PVA- PVDF karışımı membranlar için FT-IR analizi.....	91
ÖZGEÇMİŞ	92

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yakıt hücresi türleri arasındaki farklar	18
Çizelge 5.1. Fosfolanmış membranlar için kodlama.....	43
Çizelge 5.2. PVA-PVDF karışımı membranlar için kodlama	46
Çizelge 5.3. Katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranlar için kodlama	50
Çizelge 7.1. Fosfolanmış PVA membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliği	57
Çizelge 7.2. PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliği.....	60
Çizelge 7.3. Borofen ve grafen oksit ile katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliği	63
Çizelge 7.4. Borofen ve grafen oksit ile katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların iyon değişim kapasiteleri	64
Çizelge 7.5. Borofen ve grafen oksit ile katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların proton iletkenlik değerleri.....	65
Çizelge 7.6. Katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliği.....	66
Çizelge 7.7. Katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların 80 °C'deki su tutma kapasitesi ve şişme özelliği	67
Çizelge 7.8. Katkılı membranların iyon değişim kapasiteleri	69
Çizelge 7.9. Katkılı membranların proton iletkenlik sonuçları	71

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yakıt hücresi şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Basit yakıt pili örneği.....	6
Şekil 2.3. PEM yakıt hücresi şeması.	12
Şekil 3.1. Nafyonun kimyasal yapısı.....	24
Şekil 3.2. Proton transfer mekanizmaları şematik görüntüsü.....	26
Şekil 5.1. Termal çapraz bağlama	41
Şekil 5.2. Fosfolanmış PVA membran sentezi.....	42
Şekil 5.3. pPVA-PVDF karışımı membranların sentezi	45
Şekil 5.4. Katkılı pPVA-PVDF karışımı membranların sentezi	49
Şekil 7.1. Normal ve termal çapraz bağlanmış fosfolanmış PVA membranların su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması	60
Şekil 7.2. Normal ve termal çapraz bağlanmış PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması	63
Şekil 7.3. Borofen ve grafen oksit katkılarının proton iletkenliği üzerine etkisi	65
Şekil 7.4. Katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması	67
Şekil 7.5. Katkılı membranların oda sıcaklığı ve 80 °C'deki su tutma kapasiteleri.....	69
Şekil 7.6. Katkılı membranların iyon değişim kapasiteleri	70
Şekil 7.7. Katkılı membranların proton iletkenliği	72
Şekil 7.8. Tüm borofen/grafen oksit katkılı membranların FT-IR analizleri	72
Şekil 7.9. pPVA90/PVDF10-T kodlu membranın EDX analizi	75
Şekil 7.10. pPVA90/PVDF10/b12/g12-T kodlu membranın EDX analizi	76
Şekil 7.11. pPVA90/PVDF10/b12/g12-T membrana ait XRD analizi	77

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Grove tarafından 1838 yılında geliştirilen sistem.....	7
Resim 2.2. Gemini projesinde kullanılan yakıt hücresi	8
Resim 2.3. Apollo projesinde kullanılan Alkali Yakıt Hücresi	8
Resim 5.1. Membran için çözelti oluşturulması	46
Resim 5.2. Ultrasonik homojenizer	48
Resim 6.1. Membranların kalınlıklarının ölçülmesi	52
Resim 7.1. Su tutma kapasitesi ölçümü örneği	58
Resim 7.2. p40PVA50/PVDF50 kodlu membran.....	62
Resim 7.3. p40PVA90/PVDF10 kodlu membran.....	62
Resim 7.4. İyon değişim kapasitesi hesaplanması için hazırlanan membranlar	70
Resim 7.5. pPVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membrana ait SEM görüntüsü.....	73
Resim 7.6. pPVA90/PVDF10/g3-T kodlu membrana ait SEM görüntüsü.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
ΔH	Entalpi
%	Yüzde
σ	Proton iletkenliği S/cm
η	Yakıt hücresi verimi
A	Amper
A	Elektrot yüzey alanı, cm^2
cm	Santimetre
cm^2	Santimetre kare
$^{\circ}\text{C}$	Celcius
e^-	Elektron
F	Faraday sabiti
g	Gram
h_f	Oluşum entalpisi
J	Joule
kJ	Kilo Joule
kW	Kilo Watt
L	Litre
m_{Islak}	Nemli membranın kütlesi, g
m_{kuru}	Kuru membranın kütlesi, g
mA	Mili Amper
meq	Mili ekivalan
ml	Mili Litre
mS	Mili Siemens
MW	Mega Watt
M_w	Molekül ağırlığı
R	Direnç, ohm

Simgeler	Açıklamalar
S	Siemens
T	Sıcaklık, K
t	Membran kalınlığı, μm
V	Volt
W	Watt
W_{el}	Elektrik iş
W	Membran genişliği

Kısaltmalar	Açıklamalar
DMAC	Dimetil Asetamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EDX	Enerji dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen Oksit
H₂	Hidrojen
KOH	Kalsiyum Hidroksit
MEA	Membran Elektrot Düzeneği
NaOH	Sodyum Hidroksit
NASA	Amerika Birleşik Devletleri Uzay Ajansı
O₂	Oksijen
PBI	Polibenzimidazol
PEMFC	Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
pPVA	Fosfolanmış Poli Vinil Alkol
PVA	Poli vinil alkol
PVDF	Poli vinilidin florür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-Işınımı Kırılımı Analizi

1. GİRİŞ

Dünya üzerinde, 2022 yılı verilerine göre 8 milyar insan yaşamaktadır, 2030 yılında bu sayının 8,5, 2050 yılında ise 9,7 milyara ulaşması beklenmektedir [1]. İnsan nüfusunun artışı ve hızlı teknolojik gelişmeler enerjiye olan gereksinimi her geçen gün artırmaktadır. Enerji ihtiyacının çoğunluğu fosil yakıtlardan sağlanmakta, bu da çok büyük çevre sorunlarına yol açmaktadır. Artan nüfus ile birlikte enerji sorunun çözülmesi için bilim insanları alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir. Bunlardan hidrojen enerjisi, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi doğayı en az kirlettiği için en çok tercih edilenlerdir. Hidrojenden enerji üretmeyi hedefleyen yakıt hücreleri, yakıtta depolanan kimyasal enerjiyi doğrudan ve verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştüren, tek yan ürün olarak suyun ortaya çıktığı bir teknolojidir. Çevre sorunlarını ortadan kaldırma potansiyeline sahip olan ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilirlik sorununu ortadan kaldıran en güçlü alternatif yakıt hücreleridir. Geleneksel güç üretim sistemleriyle yakıt hücresi teknolojisi karşılaştırıldığında yakıt hücresi teknolojinin, yüksek verime sahip olduğu görülmekte, özellikle ulaşım ve taşınabilir cihazlarda rahatlıkla kullanılabilmesi önem kazanmasına yol açmıştır. Yakıt hücreleri arasında düşük sıcaklıklarda çalışırken yüksek enerji sağlayan Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri'ne (PEMFC) günümüzde talep artmaktadır. PEMFC'ler için proton iletkenliğini sağlayan membranlar ise kritik bir konumdadır. Katı elektrolite sahip olma, yüksek güç yoğunluğu ve yüksek verim, uzun ömürlü ve çevre dostu olmaları gibi avantajlara sahip olan PEMFC'ler için bir dezavantaj da membranlarının pahalı olmasıdır [2,3]. Bu sebeple hem maliyet açısından uygun hem de daha kullanışlı alternatif membran arayışına gidilmektedir. Yapılan araştırmalarda, ticari membranlara alternatif olabilecek membranlar arasında ikili karışım membranların hedeflenen özelliklerin geliştirilmesinde daha uygun olduğu görülmüştür. İkili karışım membranlar tekliyle kıyaslandığında bir malzemenin avantajı, diğerinin dezavantajını bertaraf ettiğinden daha olumlu sonuçlar vermektedir. Bu çalışmada da en ekonomik olan ve yüksek proton iletkenliğine sahip membran üretilmesiyle amacıyla polivinil alkol (PVA) ve poliviniliden florür (PVDF) ile karışımı membranlar sentezlenmiştir. Özelliklerin daha da iyileştirilmesi amacıyla grafen oksit ve borofen katkıları kullanılmıştır.

PVA'nın polimer matris olarak seçilme nedeni, su seçiciliğinin yüksek olması ve yüksek film oluşturma kapasitesine sahip olmasıdır. Özellikle polimer zincirindeki hidroksi (OH⁻) gruplarının kolay modifikasyonu nedeniyle polivinil alkol, membranın polimer omurgasını

oluşturmak üzere tercih edilmektedir [4]. PVDF ise yüksek mekanik, termal stabiliteye ve kristalliğe sahip hidrofobik bir malzemedir. İyi kimyasal dirence sahiptir [5,6]. PVA'nın proton iletkenliğini artırması, mekanik ve termal stabilitesini iyileştirmesi amacıyla aktif grup olarak fosfolama seçilmiştir [5,7]. PVA farklı oranlarda fosfolanmış, seçilen fosfolama derecesine sahip PVA ise PVDF ile karıştırılarak karışım membranlar sentezlenmiştir. Fosfolama yapılan PVA (pPVA) ile PVDF karışım yapılan membranlardan daha yüksek performansa sahip olanları seçilmiştir. Seçilen membranlar, kimyasal ve fiziksel stabiliteyi, proton iletkenliğini ve membran mukavemetini arttırması amacıyla borofen ve grafen oksit karışımı ile karıştırılarak katkılı membranlar elde edilmiştir. Sentezlenen tüm membranların su tutma kapasiteleri, iyon değişim kapasiteleri, proton iletkenlikleri ölçülerek istenilen özelliklere sahip olup olmadıkları değerlendirilmiştir. FT-IR, SEM, EDX, XRD analizleri ile membranın karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal bir reaksiyonla birleşmesiyle kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesini sağlayan elektrokimyasal sistemlerdir.

2.1. Yakıt Hücresi Nedir?

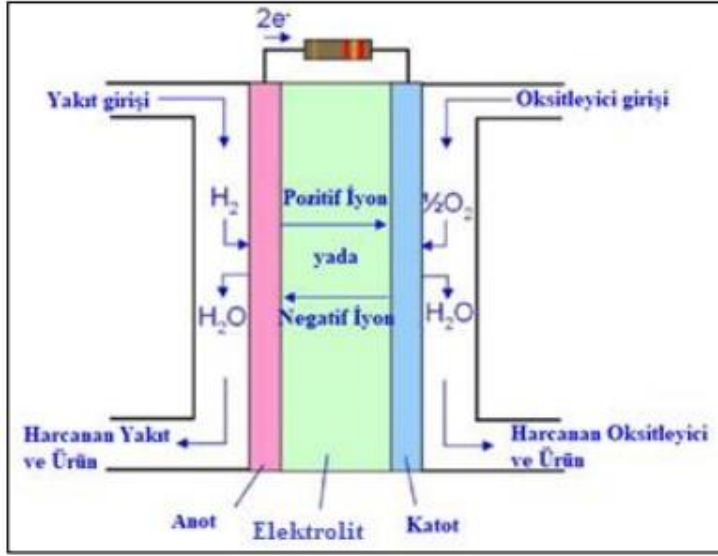
Yakıt hücreleri, yakıtlardaki kimyasal enerjiyi yanma yoluyla değil, elektrokimyasal reaksiyon yoluyla elektrik üreten cihazlardır. Yakıt hücreleri farklı yakıt ve oksitleyici kullanabilirler fakat genellikle yakıt olarak genellikle hidrojen, oksitleyici olarak ise oksijen ya da hava kullanılmaktadır. Farklı çalışma sıcaklıklarında çalışabilen yakıt hücrelerinin enerji üretiminde yan ürün olarak su ve ısı açığa çıkmaktadır.

Yakıt hücreleri, tipik bataryalara benzer fiziksel bileşenlere ve özelliklere sahiptir fakat yakıt hücrelerini bataryalardan ayıran iki temel özellik vardır. Bunlardan ilki enerji tükenmesine karşın sürekli yakıt beslenmesidir. Bataryalarda enerji açığa çıkmasını sağlayan ve depolanmış olan kimyasal maddeler tükendiğinde bataryanın elektrik üretimi sona ermektedir. Buna karşın, elektrotlara yakıt ve oksidan sağlandığı sürece yakıt hücreleri elektrik enerjisi üretme kapasitesine sahiptir. Yakıt hücrelerinin ömürleri bileşenlerin fiziksel bozulmasıyla sınırlıdır. Bunlar da genellikle korozyondan veya bileşenlerin arızalanmasından kaynaklanmaktadır. Bataryaları yakıt hücrelerinden ayıran ikinci temel özellik ise pillerin enerji üretmek için birbirleriyle reaksiyona giren fiziksel olarak sabit kimyasalları içermesi iken, yakıt hücrelerinde enerji üretimi karmaşık, dinamik bir kimyasal madde akışına ve elektriksel özelliklere dayalıdır [8].

Yakıt hücreleri de batarya ya da piller gibi dört temel bileşenden oluşan basit cihazlardır. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan bu bileşenler ise aşağıdaki gibidir:

1. Yakıtın beslendiği elektriksel olarak negatif bir elektrot olan anot
2. Kendisine bir oksidant (oksijen) sağlanan elektriksel olarak pozitif bir elektrot katot
3. Elektriksel olarak iletken iyonların hareketine izin veren yani iyon değişimini sağlayan ve iki elektrodu ayıran elektrolit
4. İki elektrodu birbirine bağlayan ve elektriği ileten dış devre

Tek bir yakıt hücresinin şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Yakıt hücresi şematik gösterimi [8]

Yakıt hücresinin kalbi, polimer, proton iletken bir membrandır. Membranın her iki yanında gözenekli birer elektrot bulunmaktadır. Elektrotların gözenekli olmalarının sebebi, reaktif gazların arkadan beslenmesi ve bu gazların elektrotlar ile membran arasındaki arayüze ulaşması gerekmesidir. Bu arayüzde, katalizör yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. İki elektrot arasındaki membranın çok katmanlı düzeneğine genellikle membran elektrot düzeneği (MEA) adı verilir. MEA ayırıcı plakalar (bipolar plaka) arasındadır. Bu plakalara ayırıcı denmesi, çok hücreli konfigürasyonda bitişik hücrelerdeki gazları ayırdıkları içindir. Yine çok hücreli konfigürasyonda, bir hücrenin katotunu bitişik hücrenin anotuna fiziksel veya elektriksel olarak bağladıkları için bu plakalar bipolar plaka olarak da adlandırılır. Aynı zamanda bu plakalar elektrik akımını toplayıp iletirler, reaktif gazların akışı için yollar sağlarlar ve aynı hücrenin yapısal sağlamlığını da sağlarlar [9]. Yakıt hücreleri seri ve paralel şekilde birbirlerine bağlanarak istenilen miktarda enerji edebilirler. Seri bağlanan yakıt hücreleri daha yüksek voltaj, paralel bağlanan yakıt hücreleri ise daha yüksek akım sağlamaktadır. Birden çok hücrenin birleşmesiyle oluşturulan bu yapılara “yakıt hücresi yığını” adı verilir.

2.2. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi

Bir yakıt hücresinde yakıt ve oksidan sağlandığında elektrokimyasal reaksiyonlar elektrotlarda meydana gelir ve elektron ve iyonlar üretilir ve tüketilir. Elektronlar anotta üretilir ve katotta tüketilir. Elektronlar, harici bir devre yoluyla anottan katoda hareket eder; bu işlem, yakıt hücresinin elektrik akımı üretmesiyle sonuçlanır [8].

Yakıt hücresinde iyonlar anot ve katot arasında akar. İyonlar, eşit olmayan sayıda proton ve elektrona sahip olan ve dolayısıyla net bir pozitif yüke veya net bir negatif yüke sahip bireysel atomlardır. Pozitif yüklü iyonlar katyon, negatif yüklü iyonlara anyon olarak adlandırılır. Bir hidrojen atomunun çekirdeğinde bir proton vardır ve bu proton, elektron kabuğunda tek bir elektron ile dengelenmektedir. Hidrojen katyonunun ise elektronu yoktur ve bu nedenle net pozitif yük taşımaktadır. Hidrojen katyonu katoda akar ve burada dış devreden geçen elektronlarla birleşir. Bazı elektrotlar, reaksiyonun istenen hızda ilerlemesi için elektrokatalizörlere ihtiyaç duymaktadır. Elektrokatalizör olarak ise genellikle değerli bir metal olan platin kullanılır [8].

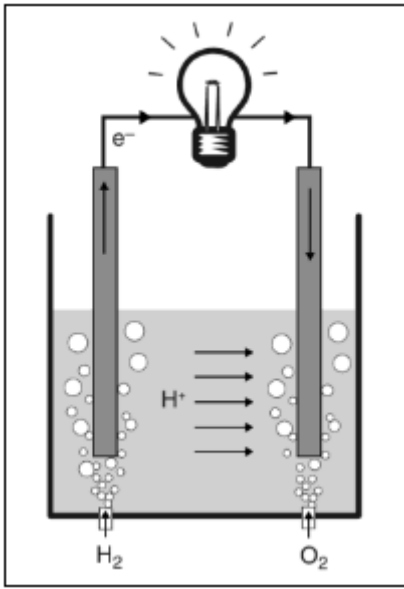
Bir yakıt hücresinde iyon oluşumu sürekli ve iyon oluşumu iyonların iki elektrot arasında hareket etmesine izin veren elektrolit tarafından sağlanır. Elektrolit ayrıca yakıt ve oksidant gaz akışlarının doğrudan karışmasını önleyen fiziksel bir bariyer görevi de görmektedir. Katotta elektron ve iyonların tüketilmesi süreci aynı zamanda reaksiyon atık ürünlerinin ve ısının açığa çıkmasına sebep olur [8].

Bir yakıt hücresinde, hidrojen yanma reaksiyonu, Eş. 2.1 ve Eş. 2.2’de verilen iki elektrokimyasal hal reaksiyonuna ayrılır.



Yakıt hücrelerinde, bu reaksiyonların gerçekleştiği yerler birbirinden ayrılarak, yakıttan aktarılan elektronlar harici bir devre boyunca akmaya zorlanır. Bu şekilde bir elektrik akımı oluşturulur. Bu ayırma işlemi, bir elektrolit kullanılarak gerçekleştirilir. Elektrolitler, iyonların geçmesine izin verirken elektronların akmasına izin vermeyen malzemelerdir.

Şekil 2.2’de görülen basit yakıt hücresi örneği, sülfürik aside batırılmış iki platin elektrottan oluşmaktadır. Burada sülfürik asit, sulu çözelti bir elektrolittir. Sol tarafta bulunan elektrotta, hidrojen gazı protonlara ve elektronlara ayrılır. Protonlar elektrolitin içine akarken, elektronlar ise akamamaktadır. Bunun yerine elektronlar, iki platin elektrodu bağlayan tel boyunca soldan sağa doğru akar. Elektronlar sağdaki elektrota ulaştıklarında, protonlar ve oksijen gazı ile birleşerek su üretirler. Sisteme Şekil 2.2’de görüldüğü gibi elektronların yoluna ampul gibi bir yük eklenirse, akan elektronlar bu yüke güç sağlamış olur ve ampul yanar. Bu da yakıt hücresinin elektrik ürettiği anlamına gelir.

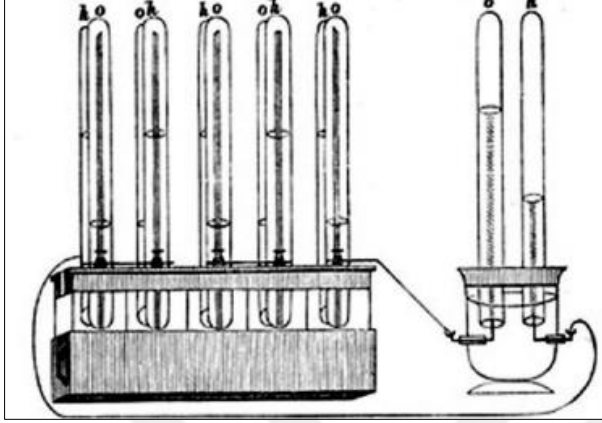


Şekil 2.2. Basit yakıt pili örneği [10]

2.3. Yakıt Hücresinin Tarihçesi

İtalya'dan Alessandro Volta 1790'larda sabit, sürekli bir elektrik akımı üreten "yığınlar" oluşturmak için çinko ve gümüş gibi alternatif metallerden oluşan diskleri istiflemiştir. Volta'nın çalışmaları dünya çapındaki deneycilere ilham vermiştir ve keşfi geliştirilmiştir. Konuda ilerlemeler hızla gerçekleşerek 1838'de hukukçu ve bilim adamı William Robert Grove tarafından kendi adını taşıyan bir ıslak hücre pili tasarlanmıştır ve nitrik asit içine batırılmış bir platin elektrot ve çinko sülfata batırılmış bir çinko elektrot kullanmıştır. Grove, deneyleri devam ederken iki platin elektrotu, her birinin bir ucu sülfürik asit dolu bir kaba daldırılacak şekilde yerleştirmiş ve diğer uçları ayrı ayrı oksijen ve hidrojen içeren kaplar ile kapatarak elektrotlar arasında akan sabit akımı ölçmüştür. Bununla birlikte Grove, kapalı kaplarda, gazların yanı sıra her iki tüpte bulunmakta olan suların seviyelerinin akım

ilerledikçe arttığını fark etmiştir. Aynı zamanda bağımız olarak Almanya'dan Christian Schönbein, platin ve çeşitli gazlarla yapılan deneylerinde akıma dikkat çekmiştir. Grove tarafından 1838 yılında geliştirilen ait sistem Resim 2.1’de görülmektedir.



Resim 2.1. Grove tarafından 1838 yılında geliştirilen sistem [11]

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889’da Kimyager Ludwing Mond ve assistanı Charles Langer tarafından Grove’un çalışmaları üzerine ortaya konmuştur. Mond ve Langer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 0,73 Volt’ta elektrot metrekaresinde 6 apere ulaşan hidrojen-oksijen yakıt hücresini geliştirmişlerdir. Bu yakıt hücresi 1,5 watt güç üretmektedir ve %50 çalışma verime sahiptir. Bunları takiben 1894’te Wilhewm Oswalt kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır ve 1932’de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresinin geliştirmiştir. 1952’de ise Bacon ve ark., 5 kW’lık güç üreten bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir ve aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir güce sahip 8 yakıt hücresiyle çalışan bir traktör dizayn etmişlerdir. Bu dizayn modern yakıt hücresiyle çalışan makinelerin başlangıcı konumundadır [2].

Özellikle İkinci Dünya Savaşı’ndan sonra yoğun konu üzerine yoğun çalışmalar gerçekleştirilerek prototipler geliştirilmiş ve ve konferans makaleleri yazılmıştır fakat işlevsel cihazlar üretilmemiştir. 1960’ların ortalarında yakıt hücresi araştırmaları NASA tarafından desteklenmeye başlanmıştır [11].

General Electric “Gemini” ve “Apollo” projelerinde kullanılmak üzere NASA için yakıt hücreleri geliştirmiş ve üretmiştir. İlk olarak “Gemini” projesinde kullanılan bu yakıt hücresi ilk polimer membran içeren yakıt hücresidir. Bu yakıt hücresi Resim 2.2’de

görülmektedir. Apollo projesinde ise Resim 2.3'te gördüğün Alkali Yakıt Hücresi kullanılmıştır [2].



Resim 2.2. Gemini projesinde kullanılan yakıt hücresi [12]



Resim 2.3. Apollo projesinde kullanılan Alkali Yakıt Hücresi [12]

1970'li yıllarda General Motor “Elektrovan” adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir ve yine bu yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur [11].

Yakıt hücrelerinin kullanımı uzay araçları ve otomobillerle artmıştır. Günümüzde ise yakıt pili uygulamaları üzerinde çalışmalar gerçekleştiren birçok kurum ve kuruluş bulunmaktadır. Yakıt hücrelerinin en yaygın kullanım alanları uçaklar, otomobiller, gemiler, trenler, otobüsler, arabalar, motosikletler, kamyonlar ve ağır çekicilerdir. Bununla birlikte cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve taşınabilir elektrikli cihazlar için de yakıt hücresi

uygulamaları artmakta olup hastaneler, polis karakolları, bankalar gibi yakıt hücrelerinin daha büyük ölçekli uygulamaları da bulunmaktadır [5,13].

2.4. Yakıt Hücresi Önemi ve Avantajları

Artan nüfus ile birlikte hızla artmakta olan enerji ihtiyacına karşı fosil yakıtlarının yetersiz kalacağı bir gerçektir. Hidrojen enerjisinin ise sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir. Hidrojenden elde edilen enerji ve fosil yakıt kaynaklarından elde edilen enerji kıyaslandığında hidrojenin birim kütle başına en yüksek enerjiye sahip enerjiye sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, yakıt hücrelerinde yakıt olarak hidrojen kullanıldığında yan ürün olarak sadece su ve ısı ortaya çıkmaktadır. Bu da yakıt hücrelerinin günümüzün en büyük problemlerinden biri olan sera gazı oluşumuna sebep olmadığını gösterir. Geleneksel enerji üreten teknolojilere alternatif olan yakıt hücrelerinin avantajları aşağıdaki gibidir;

- Enerji verimleri yüksektir. Yakıt hücreleri, piston ya da türbin bazlı içten yanmalı motorlara göre genellikle daha yüksek verime sahiptir. Daha ufak olan sistemler de en az büyük olan sistemler kadar verimli çalışabilmektedir.
- Çevre dostu sistemlerdir. Yakıt hücreleri, yakıt olarak çoğunlukla hidrojen kullanmaktadır. Hidrojen kullanıldığında ise yan ürün olarak su ve ısı açığa çıkmaktadır.
- Gürültü kirliliğine sahip olmayan sistemlerdir. Yakıt hücreleri hareketli aksamı olmadığından oldukça sessiz çalışmaktadır.
- Düşük maliyete sahip sistemlerdir.
- Dışa bağımlılığı azaltabilecek sistemlerdir. Yakıt hücrelerinde yakıt olarak fosil yakıt kaynaklarının kullanılmaması sebebiyle bu kaynakları ithal etmesi gereken ülkeler için yakıt hücrelerinin kullanılması dışa bağımlılığı azaltmaktadır. Bununla birlikte, farklı malzemeler ile üretilebildiğinden her ülkenin kendi kaynaklarını kullanarak üretebileceği bir teknolojidir.
- Uzun ömürlü sistemlerdir.
- Şarj olma ihtiyacı duymadan, yakıt beslenildiği sürece enerji üreten sistemlerdir [3,14,15].

2.5. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt hücrelerinin farklı çalışma koşulları, kullandıkları farklı yakıtlar ve farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Genellikle elektrolitlerine göre ayrılan yakıt hücrelerinin çeşitleri arasında; proton değişim membranlı yakıt hücreleri, doğrudan metanol yakıt hücreleri, fosforik asit yakıt hücreleri, alkali yakıt hücreleri, katı oksit yakıt hücreleri, erimiş karbonat yakıt hücreleri bulunmaktadır.

2.5.1. Proton değişim membranlı yakıt hücreleri

Proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMFC) düşük sıcaklıklarda çalışırken yüksek enerji sağlayan, katı elektrolite sahip yakıt hücreleridir. Bu katı elektrolitler membran olarak adlandırılmaktadır. Taşınabilir sistemlerde, jeneratörler ve askeri sistemlerde kullanılan bu yakıt hücreleri, alternatiflerine kıyasla hafif olmaları, yüksek güce sahip olmaları, hızlı ilk çalışma özelliğine sahip olmalarıyla öne çıkmaktadır. PEMFC'ler yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak ise hava ya da oksijen kullanırlar. PEMFC'lerde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi, doğrudan bir elektrokimyasal reaksiyon yoluyla gerçekleşmektedir. Bu yakıt hücrelerinin Membran Elektrot Düzeneği (MEA) olarak adlandırılan temel yapı taşı, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ve elektrik enerjisinin üretildiği bölgeyi içermektedir. MEA anot, katot ve proton değişim membranından (PEM) oluşmaktadır. Membranın hidrojen iyonlarını (protonları) iletmesi ve her gazları ayırması gerekmektedir. Elektrokimyasal tepkimeler, elektrot ile membran arasındaki katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. PEMFC'ler anoda H_2 gazı beslenmesi ve bu hidrojen gazının katalizör tabakasında proton ve elektronlara ayrılması ile çalışmaktadır. Protonlar elektrolite akarken elektronlar dış devre boyunca akar. Proton ve elektronlar katoda ulaştığında ise sisteme beslenen O_2 gazı ile tepkime oluşur ve su açığa çıkar [16].

Çalışma sıcaklığı genellikle oda sıcaklığı ile $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında olan PEMFC'ler taşınabilir elektronik cihazlardan otomobillere, ev enerji sistemlerine kadar çeşitli alanlarda kullanılabilir. Yüksek elektriksel verimliliğe sahiptir olan PEMFC'ler hidrojen ile çalıştıklarında yalnızca su ve elektrik ürettiğinden düşük karbon emisyonuna sahiptir [16].

Bu avantajlarının yanı sıra PEMFC'lerin yüksek saflıkta hidrojene gereksinim duyması, pahalı bir metal olan platin katalizör ihtiyacına sahip olması ve hidrojenin depolanmasının getirmiş olduğu zorluklar gibi birtakım dezavantajları da bulunmaktadır [3].

Yakıt olarak kullanılan hidrojende karbon monoksit (CO) gibi safsızlıklar bulunması durumunda platin katalizör, PEMFC'nin çalışma sıcaklığında hidrojen yerine karbon monoksiti adsorplamaktadır. Bu durum ise yakıt hücresinde performans ve verimin düşmesi ile sonuçlanmaktadır [3].

PEMFC'lerde anota beslenen hidrojen, protonlara ve elektronlara ayrılır. Protonlar membran boyunca katot bölgesine taşınırken, elektronlar dış devre boyunca hareket ederler ve katotta toplanırlar. Membran boyunca transfer edilen protonlar katottan beslenen oksijen ve toplanan elektronlar ile tepkimeye girer ve su oluşur [3].

Şekil 2.3'te PEMFC örneği bulunmaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi hidrojen anot tarafından beslenir. Hidrojen anotta protonlarına ve elektronlarına ayrılır ve Eş. 2.3'te verilen tepkime gerçekleşir.



Hidrojen iyonları yani protonlar membrandan geçerek katoda doğru hareket eder. Elektronlar ise harici devreden geçerek katoda ulaşır.

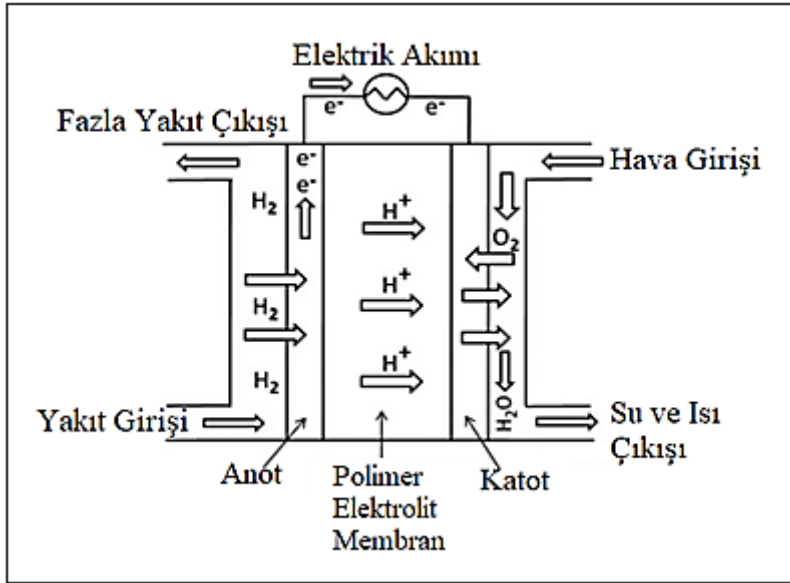
Katot tarafından beslenen oksijen ile hidrojen iyonları ve elektronlar tepkimeye girerek su oluşturur. Bu tepkime Eş. 2.4'te verilmiştir.



Toplam tepkime ise Eş. 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.3'te PEMFC örneği bulunmaktadır.



Şekil 2.3. PEM yakıt hücresi şeması [17].

2.5.2. Doğrudan metanol yakıt hücreleri

Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri (DMFC), metanolün doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüldüğü elektrokimyasal cihazlardır. Diğer çoğu yakıt hücresi türünden farklı olarak yakıt olarak metanol kullanmaktadır. Metanolün hem yakıt hem de soğutucu olarak kullanılması bu yakıt hücresi türünün bir avantajıyken metanolün korozif olması da bir dezavantajdır. DMFC'lerin en büyük avantajı, yakıt dönüştürücü olmadan metanol kullanmalarıdır [8].

Çalışma sıcaklığı 50-100 °C olan DMFC'ler PEMFC'ler gibi elektrolit olarak perflorosülfonik asit kullanmaktadır. DMFC'lerde hidrojen kullanılan yakıt hücreleri gibi depolama sorunlarının çoğu bulunmamaktadır. Hidrojenden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan metanol sıvı bir forma sahip olması sebebiyle taşınması daha kolaydır ve DMFC'ler de genellikle mobil cihazlarda kullanılır [3]. Buna karşın, bu yakıt hücrelerinin düşük güç yoğunluğu, yüksek maliyet, metanolün zehirli olması ve sınırlı dayanıklılık gibi dezavantajları, DMFC'lerin daha geniş ölçekte ticari kullanımını sınırlamaktadır. Aynı zamanda metanol oksidasyonunu katalize etmek için kullanılan platin gibi değerli metaller yüksek maliyetlidir. [8].

DMFC'lerde taşıyıcı iyon hidrojen iyonudur ve iyonların akış yönü PEMFC'lerde olduğu gibi anottan katoda doğrudur. Metanol yakıt hücresine anottan beslenmektedir. Anotta oksidasyonun gerçekleşmesi için ise suya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum anotta metanol ve suyun hassas bir şekilde ölçülmesini gerektirmektedir. Bu oksidasyon reaksiyonunun bir ürünü, sistemden atılması gereken karbondioksittir (CO_2) [8].

Bu reaksiyon sonucunda, elektronlar ve hidrojen iyonları da üretilmektedir. Hidrojen iyonları elektrolit yani proton değişim membranı (PEM) aracılığıyla katoda ulaşırken, elektronlar harici elektrik devresinden katoda geçmektedir. Katotta, hidrojen iyonları, elektronlar ve oksijen reaksiyona girer ve yine PEMFC'lerde olduğu gibi su (H_2O) üretilir.

Anota beslenen metanolün, protonla, elektronlar ve karbon dioksit üretmek için oksitlenme reaksiyonu Eş. 2.6'da verilmiştir.



Katotta ise beslenen hava, dış devreden gelen elektronlar ve membrandan geçen protonların birleşerek su moleküllerini oluşturduğu tepkime Eş. 2.7'de verilmiştir.



Toplam tepkime ise Eş. 2.8'de görülmektedir.



2.5.3. Fosforik asit yakıt hücreleri

Elektrolit olarak fosforik asit kullanan Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (PAFC)'lerinin çalışma sıcaklıkları 160-220 °C arasındadır. PAFC'ler yakıt olarak hidrojen kullanmaktadır. Kullanılan hidrojenin çok yüksek saflıkta olma gerekliliğinin bulunmaması ve sıvı elektrolit sayesinde yüksek temasa sahip olması gibi avantajlara sahip olan PAFC'ler, yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahiptir, bu da endüstriyel uygulamalar için uygundur. PAFC'ler genellikle büyük ölçekli elektrik üretim sistemlerinde ve endüstriyel tesislerde kullanılır ve

ve genellikle uzun ömre sahiplerdir. PAFC'lerin avantajları arasında düşük emisyon, uzun ömür, dayanıklılık bulunsu da diğer yakıt hücrelerine kıyasla daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir ve kullanılması gereken katalizörleri pahalıdır [3].

PAFC'lerde hidrojen, anottan beslenir. Burada hidrojen iyonlarına elektronlara ayrılır. Bu denklem Eş. 2.9'da verilmiştir.



Hidrojen iyonları elektrolitten geçerek katoda doğru hareket eder. Elektronlar ise harici bir devreyi takip ederek katoda ulaşır.

Oksijen ise yakıt hücresine katottan girerek dış devredem gelen elektronlar ve hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girerek su üretir [8]. Bu denklem de Eş. 2.10'da verilmiştir.



Toplam tepkime ise Eş. 2.11'de görülmektedir.



2.5.4. Alkali yakıt hücreleri

Alkali Yakıt Hücreleri'nde (AFC) elektrolit olarak NaOH veya KOH gibi alkali çözeltiler kullanılmaktadır. AFC'ler adını kullanılan bu alkali elektrolitlerden almaktadır. Çalışma sıcaklığı 230 °C altı olan bu yakıt hücreleri, yakıt olarak hidrojen kullanmaktadır [3].

AFC yakıt hücreleri, hidrojen ve oksijenin bir elektrokimyasal reaksiyonu üzerinden elektrik üreten bir tür yakıt hücreleridir. Bu yakıt hücrelerinde negatif iyonlar, elektrolit boyunca katottan anoda geçerek hidrojen ile birleşerek su üretir ve elektronlar serbest bırakılır [8].

AFC'lerde hidrojen gazı anota beslenir ve elektrolitteki hidroksil iyonları (OH^-) ile tepkimeye girer ve Eş. 2.12'de verilen tepkime oluşarak su üretilir ve elektronlar serbest kalır.



Elektronlar daha sonra dış devre üzerinden katoda gider ve oksijen ve suyla reaksiyona girerek yeni hidroksil iyonlarını oluşturur.

Hidroksil iyonları (OH^-), katottaki oksijeni, anotta hidrojenden ayrılan ve dış devre yoluyla katoda giden elektronları ve elektrolitteki suyu içeren bir tepkime ile üretilmektedir. Bu tepkime Eş. 2.13'te verilmiştir.



AFC'lerde oksijen gazı, yakıt hücresine katottan beslenmektedir. Oksijen, hidroksil iyonlarına indirgenir ve bu hidroksil iyonları elektrolitten transfer olarak anotta gerçekleşen hidrojenin oksidasyonunda yer alırlar [8].

Bu reaksiyonlar sürekli olarak tekrar eder. Oluşması beklenen toplam tepkime ise Eş. 2.14'te verilmiştir.



Alkali yakıt hücreleri genellikle uzay uygulamaları, denizaltılar, uçaklar ve bazı endüstriyel uygulamalar gibi belirli alanlarda kullanılır. Sıvı elektrolit sayesinde yüksek teması sahip olması ve katotta düşük aktivasyon kaybına sahip olmak gibi avantajları olan alkali yakıt hücreleri yüksek saflıkta hidrojen içirme ve katalizörlerinin pahalı olması gibi dezavantajlara da sahiptir [3].

2.5.5. Katı oksit yakıt hücreleri

Yüksek verimliliğe ve yakıt çeşitliliğine sahip Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC) katı elektrolite sahiptir. Konsept olarak diğer tüm yakıt hücresi türlerinden daha basit olan

SOFC'ler elektrolit olarak sert bir seramik bileşiği kullanan ve yalnızca gaz ve katı olmak üzere iki faz içeren katı hal cihazlarıdır. SOFC'ler sıvı elektrolite ihtiyaç duymaz, dolayısıyla bu yakıt hücrelerinde malzeme korozyonu veya su yönetimi sorunları bulunmamaktadır [8].

Çalışma sıcaklıkları 800-1000 °C olan SOFC'ler tüm yakıt hücresi türleri arasında en yüksek çalışma sıcaklığına sahiptir [3,8].

Elektrik santralleri, portatif sistemler ve orta ölçekli işletmeler için ısı ve elektrik kaynağı olarak kullanılan olan bu yakıt hücreleri ucuz katalizörlere sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahip olan SOFC'ler, yakıt olarak hidrojen, doğal gaz, karbon monoksit, metan ve biyogaz gibi çeşitli yakıtları kullanılabilmektedir. Genellikle uzun ömre ve dayanıklılığa sahip olan bu yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıklarının yüksek olması, hücre üretiminin zor ve pahalı olması ve ilk çalışma süresinin uzun olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır [3].

SOFC'lerde yakıt olarak hidrojen kullanıldığında Eş. 2.15'teki tepkime oluşur. Katotta üretilen oksit iyonları, hidrojenle reaksiyona girerek elektronlarını serbest bırakırken su açığa çıkar. Elektronlar dış devre üzerinden katoda doğru ilerler.



Katottan yakıt hücresine beslenen oksijen ise dış devre yoluyla anottan katoda transfer olan elektronlarla reaksiyona girerek oksit iyonlarını (O^{2-}) oluşturur. Bu tepkime Eş. 2.16'da verilmiştir.



Bu oksit iyonları anoda gider, hidrojenle reaksiyona girer ve elektronları serbest bırakırken su oluşturur ve aynı reaksiyon süreci tekrarlanır [8].

Oluşan toplam tepkime ise Eş. 2.17'deki gibidir.



2.5.6. Erimiş karbonat yakıt hücreleri

Erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC), genellikle 600 °C sıcaklık üzerinde çalışan yakıt hücreleridir. Bu tür yakıt hücreleri için elektrolit, genel olarak lityum ve potasyum karbonatlar olmak üzere erimiş karbonat tuzlarından oluşmaktadır. MCFC'ler yakıt olarak hidrojen dışında doğal gaz, metan ve kömür gazı gibi çeşitli yakıtları kullanabilmektedir. Bu yakıt hücreleri, yüksek sıcaklıklarda çalıştığı için soy metal katalizörlere gereksinim duymamaktadır. Çalışma sıcaklıkları yüksek olduğundan MCFC'lerin enerji dönüşüm verimliliği yüksektir. Bunlara ek olarak MCFC'ler, özellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin kullanılması nedeniyle yüksek maliyetli olmaları, başlangıç sürelerinin uzun olması, elektrolitinin oldukça hareketli ve korozif olması gibi dezavantajlara sahiptir [3].

MCFC'ler AFC'lere ve SOFC'lere benzer şekilde çalışır. Bu yakıt hücrelerinde, negatif iyonlar elektrolit boyunca katottan anoda doğru ilerler ve burada hidrojen ile birleşerek su üretir ve anotta elektronlarını serbest bırakır. Bu yakıt hücrelerinde, diğer tüm yakıt hücrelerinin aksine katoda oksijenin yanı sıra karbon dioksitin (CO₂) de sağlanması gerekmektedir [8].

Yakıt hücresine katottan beslenen karbondioksit ve oksijen, anottan katoda giden elektronlarla reaksiyona girerek karbonat iyonlarını (CO₃²⁻) oluşturur. Karbonat iyonları daha sonra elektrolit içinden anoda doğru ilerler; burada hidrojen ve karbonat iyonları su ve karbon dioksit oluşturarak elektronları serbest bırakır. [8]

Anotta, katottan elektrolit içinden anoda doğru ilerleyen karbonat iyonları, hidrojen ile tepkimeye girererek su ve karbon dioksit oluşturur ve elektronlar serbest kalır. Bu anot tepkimesi Eş. 2.18'de verilmiştir.



Bu reaksiyonda katottan anoda net bir CO₂ transferi olur. Elektronlar ise dış devre üzerinden katoda transfer olur. Katotta, katottan beslenen karbondioksit ve oksijen, elektronlarla reaksiyona girerek karbonat iyonlarını oluşturur. Bu katot tepkimesi Eş. 2.19'da verilmiştir.



Oluşması beklenen toplam tepkime ise Eş. 2.20'deki gibidir.



2.5.7. Yakıt hücresi türleri arasındaki farklar

En yaygın kullanılan yakıt hücresi türlerinin farkları Çizelge 2.1'de listelenmiştir.

Çizelge 2.1. Yakıt hücresi türleri arasındaki farklar

	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Anot Tepkimesi	Katot Tepkimesi	Pt Katalizör Kullanımı	Kullanılan Yakıt
Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PEMFC)	Polimer membran	40 - 100 °C	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Var	Hidrojen
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)	Polimer membran	50-100 °C	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\frac{3}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	Var	Metanol
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)	Fosforik asit	160- 220 °C	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Var	Hidrojen
Alkali Yakıt Hücresi (AFC)	Alkali çözelti	< 230 °C	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	Yok	Hidrojen
Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)	Seramikler	800 -1000 °C	$\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	Yok	Hidrojen, Doğal gaz,
Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)	Erimiş karbonat	> 600 °C	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	Yok	Doğal gaz

2.6. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi

Bir yakıt hücresi, bir elektrokimyasal bir enerji dönüştürücüdür. Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini, tipik olarak hidrojeni doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Bu cihazların çalışması termodinamik prensiplerine dayanmaktadır. Dolayısıyla bu cihazların tepkime ısıları, teorik yakıt hücresi potansiyeli ve verimliliği hesaplanabilmektedir.

2.6.1. Yakıt pili tepkime ısısı

Temel yakıt hücresi tepkimeleri ise aşağıdaki gibidir:

Anotta:



Katotta:



Toplam tepkime:



Eş. 2.23'te verilen toplam tepkime hidrojenin yanma tepkimesidir. Bu tepkime, egzotermik yani ısı veren bir tepkimedir. Bu tepkime sonucunda ısı açığa çıkmaktadır:



Bir kimyasal tepkimesinin ısısı (entalpisi), ürünlerin ve reaktanların oluşum ısıları arasındaki farka eşittir.

$$\Delta H = (h_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (h_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{\text{O}_2} \quad (2.25)$$

Suyun sıvı halinin oluşum entalpisi $-286 \text{ kJ. mol}^{-1}$ (25°C) ve elementlerin oluşum entalpisi sıfıra eşittir.

$$\Delta H = -286 \text{ kJ. mol}^{-1} - 0 - 0 \quad (2.26)$$

$$\Delta H = - 286 \text{ kJ. mol}^{-1} \quad (2.27)$$

Entalpinin negatif olması, tepkime sonucunda ısıнын açığa çıkması anlamında gelmektedir.

Açığa çıkan bu ısı değeri Eş. 2.24'te yerine yazılırsa Eş. 2.28 elde edilir.



Bu tepkimede ısı (entalpi) tepkimenin sağ tarafına yazıldığı için burada pozitif bir işaret kullanılır. Sağ tarafa yazılması ısıнын tepkimenin bir ürünü olduğu anlamına gelmektedir. Bu eşitlik, oda sıcaklığı, atmosferik basınç ve sıvı formdaki su için geçerlidir [18].

2.6.2. Teorik yakıt pili potansiyeli

Elektriksel iş, yük ve potansiyelin bir ürünüdür. Bu denklem Eş. 2.29'da belirtilmiştir.

$$W_{el} = qE \quad (2.29)$$

Burada:

W_{el} : elektriksel iş (J.mol^{-1}),

q ; yük (Coulombs mol^{-1}),

E : potansiyel (Volts)

Bir yakıt hücresi tepkimesinde tüketilen hidrojen molü başına aktarılan toplam yük ise Eş. 2.30'daki gibi hesaplanır.

$$q = n \times N_{avg} \times q_{el} \quad (2.30)$$

Burada:

n = elektrokimyasal tepkime sırasında aktarılan elektron sayısı (H_2 molekülü için bu değer 2'dir)

N_{Avg} = mol başına molekül sayısı (Avogadro sayısı) = $6,022 \times 10^{23}$ molekül/mol

q_{el} = 1 elektronun yükü = $1,602 \times 10^{-19}$ Coulomb/elektron.

Avogadro sayısı ile 1 elektron yükünün çarpımı Faraday sabiti olarak bilinmektedir [19].

F = Faraday sabiti = 96,485 Coulomb/elektron-mol

Elektrik işi artık Eş. 2.31'deki gibi hesaplanabilir.

$$W_{el} = nFE \quad (2.31)$$

Bir yakıt hücresinde üretilen maksimum enerji miktarı Gibbs serbest enerjisine eşittir [19].

$$W_{el} = -\Delta G \quad (2.32)$$

Bir yakıt hücresinin teorik potansiyel ise Eş. 2.33'teki gibi hesaplanabilir [19].

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (2.33)$$

Eş. 2.33'deki verilen ΔG değeri 237,34 J/mol'dür [19].

Değerler yerine konularak 25°C'de teorik hidrojen/oksijen yakıt hücresi potansiyeli 1,23 V olarak hesaplanır.

2.6.3. Teorik yakıt pili verimi

Enerji dönüştürme cihazlarının verimliliği, enerji çıkışı ile enerji girişi arasındaki oran olarak tanımlanmaktadır [19].

Yakıt hücresi için çıkan enerji, üretilen elektrik enerjisidir. Giren enerji ise hidrojenin entalpisidir, yani üst ısı değeri. Yakıt hücresi için teorik verim Eş. 2.34'teki gibi hesaplanabilir.

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \times 100 = \frac{237,34}{286,02} \times 100 = \%83 \quad (2.34)$$

Eş 2.34'teki ΔG ve ΔH 'nin her ikisi de nF 'ye bölünürse, yakıt hücresi verimliliği iki potansiyelin oranı olarak ifade edilebilir:

$$\eta = \frac{1,230}{1,482} \times 100 = \%83 \quad (2.35)$$

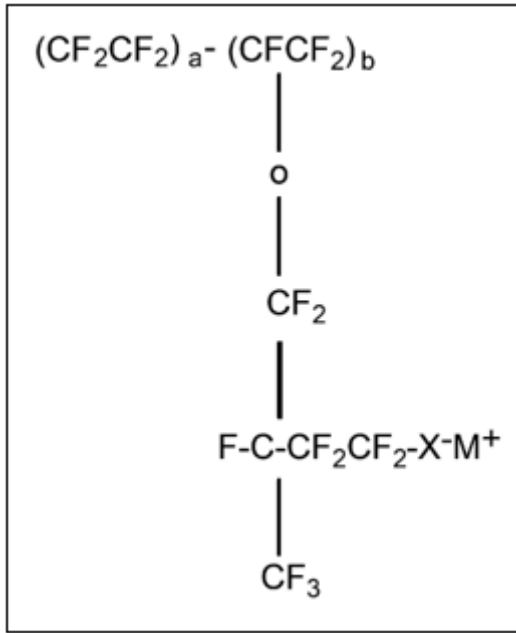
3. MEMBRANLAR

Membranlar, bir maddeyi diğerinden ayıran, geçirgenlik özelliği bulunan ince bir zar, bariyer ya da filtre materyalidir. Su arıtma, moleküler düzeyde belirli bileşenleri ayırma veya ürünlerin saflaştırılması gibi farklı amaçlarda da sanayide kullanılan membranlar, elektrokimyasal uygulamalarda hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyonları desteklemekte kullanılmaktadır. Proton değişimi membranları genellikle polimer malzemelerden yapılmıştır ve bu malzemelerin yüksek proton iletkenliği, mekanik dayanıklılığı ve kimyasal stabilitesi olmalıdır. PEM membranlar ile diğer membranların en temel farkı PEM membranların yapılarında proton iletkenliğini sağlayan iyonik grupların bulunmasıdır.

Hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu ile elektrik enerjisi üreten cihazlar olan PEMFC'ler için en önemli bileşen proton geçirgenliğini sağlayan membranlardır. Yakıt hücresinde membranlar, bir yakıt hücresindeki iki elektrot arasında bulunan ve elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ortamı ayıran malzemelerdir. Membranlar protonları iletebildiğinden genellikle proton değişimi membranı (PEM) olarak adlandırılırlar. Hidrojen ve oksijenin reaksiyonu sırasında membranlar, hidrojenin protonlara ayrılmasını ve bu protonların membran boyunca geçişini sağlarlar. Aynı zamanda oksijenin elektronlar ile birleşmesini ve su oluşturulmasını kolaylaştırırlar.

Yakıt hücresindeki temel reaksiyon, hidrojen ve oksijenin su ve elektrik enerjisine dönüştüğü bir oksidasyon-indirgenme reaksiyonudur. Bu reaksiyon, yakıt hücresi membranının iki tarafında bulunan elektrotlar arasında gerçekleşir. Yakıt hücresi membranının görevi, elektrotlar arasında protonları (H^+ iyonları) seçici olarak iletmesini sağlamaktır. Bu sayede, elektrokimyasal reaksiyon sırasında sadece protonların geçişine izin verilir, diğer gazlar veya sıvılar geçemez. Bu seçicilik, yakıt hücresinin verimli bir şekilde çalışmasını sağlar. Hidrojen, elektronlarını genellikle sülfon ($-SO_3H^+$) grupları olan aktif siteler ile platin katalizörün temas ettiği yerlere vermektedir. Protonlar ise membran bünyesinde bulunan su molekülleri ile zayıf bağlar oluşturarak anottan katoda taşınırlar. Bu membranlarda istenen en önemli özellik, membran bünyesindeki sabit zıt yüklü iyonları geçirmesi, benzer yüklü iyonları ise geçirmemesidir. Bu da membranın yüksek iyon değişim kapasitesi ve düşük direnç özelliklerine sahip olmasıyla sağlanır [20,21].

Günümüzde en yaygın olarak DuPont firması tarafından üretilen Nafion perflorosülfonik asit membranlar kullanılmaktadır. Ticari olarak en yaygın kullanılan membran olmakla birlikte tüm çalışmalarda referans olarak kabul edilen membran nasyonur. Nasyonun florlu hidroforik politetrafloroetilenden (PTFE) oluşan omurgası, membranın termal ve kimyasal kararlılığının yüksek olmasını sağlamaktadır. Nasyonun yapısı Şekil 3.1’de verilmiştir. Hidrofilik yapıda olan sülfonik asit (-SO₃H) ile biten yan zincirleri ise anot ve katot arasında proton taşıyıcı görevi üstlenmektedir. Su varlığında bir mikro yapı oluşturarak tamamen ayrılan hidrofilik ve hidroforik bölgeler, nasyonun proton iletkenliğini ve fizikokimyasal özelliklerini geliştirmektedir. Nasyon, içerdii sülfonik asit grupları, flor atomları ve C-C bağları sayesinde yüksek oksidatif kararlılığı sahiptir ve aynı zamanda yüksek iyonik iletkenliğe ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir [20,21].



Şekil 3.1. Nasyonun kimyasal yapısı [21]

Nasyon, PEMFC’ler yakıt pili için elektriksel yalıtkanlığı ve su yönetimini gerçekeştirir, suyun dağılımında sınırlayıcı rol üstlenir, çalışma koşullarına dayanacak termal ve mekanik dayanım sağlar ve yakıt pili içindeki oksijen geçirgenliğine karşı arayüz direnci sağlar. Bu avantajlarıyla birlikte, düşük su tutma kapasitesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda (80 °C’den yüksek) gerçekeşen su kaybına bağlı olarak proton iletkenliğinin ve pil performansının azalması, yine yüksek sıcaklıklarda zayıf mekanik stabilitesi, yüksek maliyeti, bu ticari membranlara alternatif membran arayışına gidilmesine sebep olmuş, yakıt hücresi

uygulamaları için daha ekonomik membran sentezlenmesi üzerine yapılan araştırmalar bu nedenle aktif araştırma konularından biri olmuştur [9,22,23].

Yapılan araştırmalarda, ticari membranlara alternatif olabilecek membranlar arasında ikili karışım membranların hedeflenen özelliklerin geliştirilmesinde daha uygun olduğu görülmüştür. İkili karışım membranlar tekliyle kıyaslandığında bir malzemenin avantajı, diğerinin dezavantajını bertaraf ettiğinden daha olumlu sonuçlar vermektedir. Karışım membranlar, yüksek taşınım özellikleri sebebiyle dikkat çekmektedir. Polimer karışım membranlarının avantajlarından biri karışımı oluşturacak polimerlerin çok çeşitli olabilmesidir. Yeni membranların hazırlanması ve geliştirilmesi çok daha kolaydır ve ürün çeşitliliği fazladır. Polimer çeşitliliği sayesinde tek bileşenli bir polimerik membrana kıyasla karışım membranlar, PEMFC'ler için gerekli özellikleri karşılayacak şekilde uyarlanabilmektedir [24].

Nafyona alternatif olarak kullanılabilecek membranlarda aranan özellikler temel olarak; düşük maliyet, uzun ömür, yüksek proton iletkenliği, yüksek termal, kimyasal ve mekanik dayanım, düşük su direnci ve farklı koşullarda çalışma aralığıdır.

Membranlar için en önemli özellik proton iletkenliği olup membranlar değerlendirilirken ilk incelenen parametre proton iletkenliğidir. Membranlarda moleküler seviyedeki proton transferi üç farklı mekanizmayla gerçekleşmektedir. Bunlar; taşıyıcı (Vehicular) mekanizma, Grotthuss mekanizması (Hopping) ve yüzey mekanizmasıdır. Proton transferinde bu mekanizmalardan biri veya birkaçı etkin olabilmektedir [20].

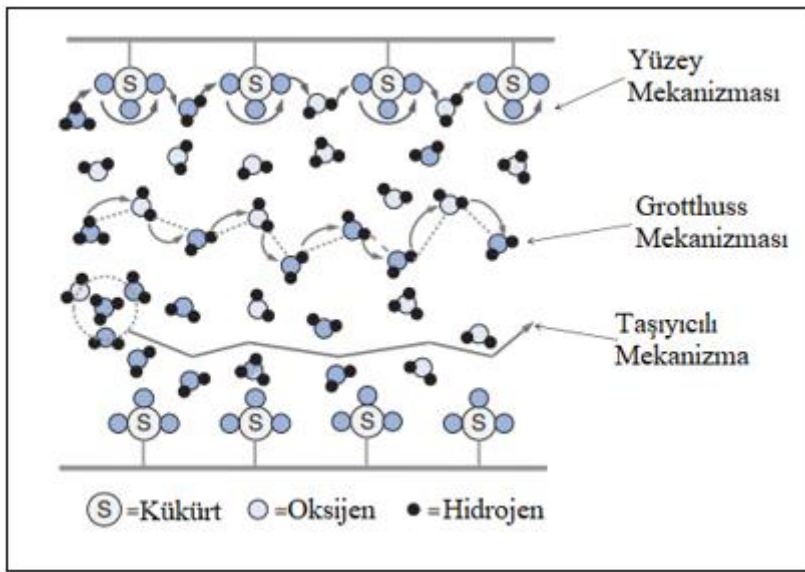
H₂O molekülleri protonlarla geçici olarak hidrojen bağı yaparak H₃O⁺ moleküllerine dönüşmektedir. Dolayısıyla protonlar suda H₃O⁺ şeklinde bulunabilmektedir ve elektrokimyasal fark difüzyonu ile membran aracılığıyla taşınabilmektedir, bu taşıyıcı mekanizma olarak adlandırılmaktadır [20,25].

Grotthuss mekanizmasında, bir proton bir su molekülünden diğerine transfer edilir. Bu transfer sırasında, proton, su molekülündeki oksijen atomu ile hidrojen atomu arasında meydana gelen bağlarının oluşumu ve kopması ile transfer edilir. Yani H₃O⁺ gruplarıyla bağlanan protonlar, sülfonik asit grupları gibi iyonik gruplara bağlanır. Daha sonra, H₃O⁺'daki bir proton, bitişik bir iyonik küme ile birleştirilmiş su molekülüne taşınır.

Hidrojen bağlarını kırarak ve oluşturarak protonlar, iyonik kümeler üzerinde sıçrayarak membrandan geçebilirler [20,25,26].

Yüzey difüzyon mekanizmasında ise diğer mekanizmalara oranla daha az su gereklidir. Bu mekanizmada su moleküllerinin aracılık ettiği, gözenek duvarını kaplayan sülfonik asit grupları arasında protonların "sıçradığı" bir transfer hakimdir [20,25].

Proton transfer mekanizmalarının şematik görüntüsü Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Proton transfer mekanizmaları şematik görüntüsü [20]

3.1. Membranlarda İstenilen Özellikler

Proton iletkenliği

İyonik iletkenlik PEMFC’lerde kullanılacak membranlar için kritik bir yere sahiptir. Yakıt hücresinin çalışabilmesi için protonların elektrot aracılığı ile katoda taşınması gerektiğinden iyonik iletkenlik, PEMFC membranları için olmazsa olmaz bir önem taşımaktadır.

Membran malzemesinin su içeriğinin membran iyonik iletkenliği üzerinde doğrudan etkisi vardır. Su içeriği arttıkça, membranın iyonik iletkenliği de artar [27].

Ayrıca iyon boyutu, iyon tipi ve membranın taşıyıcı kısmı da membranın iletkenliğini etkileyen önemli parametrelerdendir [28].

Membranların su tutma kapasiteleri

Membranın iletkenliğinin sağlanması için membranın su tutma kapasitesine ihtiyaç duyulmaktadır. Membranlar için en önemli proton taşıyıcılar su molekülleri olduğu için membranların belirli bir miktar su tutması gerekmektedir. Yüksek su tutma kapasitesi proton iletkenliğini artırır ve membranların mekanik özelliklerini iyileştirir [29].

Buna karşın tutulan su ile membranların şişmesi, difüzyon direncini artıracak, membranın mekanik kararlılığında azaltacağı için membranların şişmesi istenmemektedir. Ayrıca, membranda bulunan aşırı su, taşmayı arttırmaktadır. Taşmanın oksijen difüzyonuna olan olumsuz etkileri, yakıt pili verimi düşürmektedir. Bu sebeple, membranların protonları iletebilmesini sağlamak amacıyla bir miktar su tutması fakat suyun membranın şişmesine sebep olmaması ve taşmayı etkilememesi gerekmektedir [30].

Su geçirgenliği

Membranın su geçirgenliği yakıt hücresi verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir çünkü suyun transferi, proton iletimine katkı sağlamaktadır. Bu durum, suyun çok olduğu bölgelere kıyasla suyun az olduğu bölgelerde daha yüksek direncin oluşmasına sebep olmaktadır. PEMFC’lerde elektrolit olarak membranların kullanılmasının, membranın dehidrasyon özelliğinin membranın fiziksel boyutları ve elektrolit direnci üzerindeki etkisi çok önemlidir. Su, anot ve katot arasındaki konsantrasyon farkından dolayı difüzyonla ve temas halindeki iyonların sebep olduğu elektroosmotik geçişle iletilir [28].

İyi kimyasal kararlılık

Membranın kimyasal kararlığa sahip olması kullanım ömrü açısından önemli bir parametredir.

Membranın daha geniş bir kullanım alanına sahip olması için kimyasal olarak kararlı olmalı, güçlü oksitleyici, indirgeyici ve hidrolitik ortamlarda, çok çeşitli asitlere ve alkalilere karşı dayanıklı olmalıdır [27].

Termal kararlılık

Yüksek sıcaklıklarda kullanabilmeleri adına membranların iyi termal kararlılığa sahip olması gerekmektedir [27].

Mekanik özellikler

Membranlar hem kuru hem de sulu ortamlarda mekanik mukavemetlerini sürdürmelidir. Proton iletkenliğinin artırılması amacıyla yapıya eklenen aktif grupların yüksek konsantrasyonlarda bulunması, membranın mekanik açıdan zayıflamasına neden olabilmektedir. Bu sebeple, aktif grupların avantajlarından yararlanmak için aktif grup bulunduran membranlarda, mekanik olarak iyileştirmelere gidilmelidir [31].

Düşük maliyet

Membranların başarılı bir şekilde ticarileşmesi ve sürdürülebilir olması adına membran sentezinin ve membran sentezinde kullanılan malzemelerin maliyetlerinin düşük olması ve kolayca ulaşılabilir olmalıdır.

4. MEMBRANLAR ÜZERİNE YAPILAN ARAŞTIRMALAR

Radha ve ark., fosforik asidin PVA üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Çalışma için farklı asit oranı katkılı fonksiyonelleştirilmiş membranlar, sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Çalışma sonuçları incelendiğinde katkılı asidin, kullanılan polimerin hidrofilik özellikleri üzerinde baskılayıcı etkilere sahip olduğu ve bunun da membranların su alma ve şişme özelliklerinde azalmaya yol açtığı görülmüştür. Termal olarak çapraz bağlanmış %30 p-PVA membranın iyi bir su içeriğine ve düşük şişme derecesine sahip olduğu görülmüştür. Bu sayede başka inorganik katkı maddeleri ile takviye edilmesi halinde kullanışlı olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, katkılı polimer membranların termal stabilitesinin, saf olanlara göre yüksek olduğu görülmüştür. Bu da katkılı asit ile polimer arasındaki güçlü bir bağ olduğunu göstermektedir [32].

Şahin ve ark., borik asit ve bor fosfat katkılı, sülfonlu ve fosfonlu PVA esaslı kompozit membranlar üzerine çalışmışlardır. Bu doğrultuda, sol gel yöntemi ile PVA bazlı kompozit membranlar sentezlemişlerdir. Çalışmada membran matrisine farklı oranlarda borik asit (H_3BO_3) ve bor fosfat (BPO_4) eklenmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde, fosfonasyon işleminin sülfonasyon işlemine göre daha düşük su alma kapasitesi sağladığı görülmüştür ancak fosfonasyona işlemine maruz kalan membranlar, sülfonasyona maruz kalan membranlardan daha yüksek iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliği göstermiştir. Tüm sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, fosfonasyon işleminin sülfonasyona göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Çalışmada %15 boron fosfat katkısı içeren PVA membranın 70 mS/cm proton iletkenliğine ve 0,45 mW/cm² güç yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür [33].

Şahin, sülfonlanmış poli eter eter keton (SPEEK)/PVA ve tetraetil ortosilikat (TEOS) karışımı yeni bir kompozit membran hazırlayarak PEM yakıt hücrelerindeki performansını incelemiştir. Bu çalışmadaki karakterizasyon sonuçlarına göre, membran yapısına PVA ilavesi ile mekanik dayanımının arttığı görülmüştür. Ayrıca PVA'daki değiştirilebilir gruplar sayesinde TEOS, membran yapısına kolayca dahil edilmiştir. TEOS sayesinde ise yüksek sıcaklıklarda su kaybını önlenmiş ve membranların proton iletkenliği artmıştır. Çalışma sonunda PVA ve TEOS ilavesinin, membranların oksidatif ve hidrolitik kararlılığını arttırdığı ve katkı olarak kullanılan SiO_2 'in miktarı arttıkça proton iletkenlik değerinin arttığı görülmüştür. Çalışmada en yüksek performans %10 SiO_2 katkılı kütlece %90 SPEEK ve

%10 PVA içeren membran ile elde edilmiş olup bu membran ile 80 °C'de 336 mW cm² güç yoğunluğuna 600 mA cm² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Aynı koşullarda Nafyon 117 ise sadece 400 mA cm² akım yoğunluğuna sahiptir [34].

Ballester ve ark. yakıt hücresi uygulamalarında proton değişim membranları olarak kullanmak üzere poli (vinil alkol) (PVA) ve grafen oksit (GO) bazlı kompozit membranlar hazırlamış ve proton değişim yeteneklerini incelemişlerdir. Çalışma için bir dizi bisülfonatlı PVA bazlı membranlar ve GO kompozitler sülfosüksinik asit (SSA) ile iki farklı derecede çapraz bağlanmıştır. Çalışma sonunda membranların termal ve mekanik stabilitesi ve proton iletkenliğinin, SSA konsantrasyonu ve GO ile büyük ölçüde geliştiği görülürken, membranlardaki sülfonik asit gruplarının yoğunluğunun arttırılması ise termal ve mekanik stabilitelerinin azalmasına yol açmıştır. GO nanopartiküllerinin eklenmesi ile birlikte polimer matrisin bisülfonasyonu, membranların proton iletkenliğini önemli ölçüde arttırmış ve %30 SSA içeren intra sülfonatlı PVA GO kompozit membran ile çalışmadaki en yüksek proton iletkenliğine (25 °C'de 1,95 mS / cm) ulaşılmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında kullanılan malzemelerin yakıt hücresi membran uygulamalarında gelecek vaat ettiği görülmüştür [22].

Yağızatlı ve ark., TiO₂ katkılı PVA ve fosfonlanmış PVA karışım membranları üzerine çalışmışlardır. Bu karışım membran için TiO₂ katkısının iyon değiştirme ve su alma kapasiteleri ve proton iletkenliğini iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir. Çalışma sonucunda %8 nano-TiO₂ içeren karışım membranın, 382,7 mA / cm² akım yoğunluğu ve 225,4 mW cm² güç yoğunluğu ile en yüksek performansı sergilediği ve bu performans ile PEM yakıt hücrelerinde pahalı Nafyon 117 yerine kullanılabilecek farklı karışım membranların sentezlenebileceği görülmüştür [5].

Pal ve ark., sülfonlanmış PVDF (S-PVDF) ve fonksiyonel kopolimer bazlı karışım membranlar üzerinde çalışarak karışım membranlarındaki PVDF ve S-PVDF'nin su tutma kapasitesi, mekanik stabilite, termal stabilite, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Tek bir kopolimerden hazırlanan membran yüksek metanol geçirgenliği gösterdiğinden, karışım membranlar kütleye %30 - %50 PVDF - Poli(metil metakrilat)-ko-poli (2-akrilamido-2 metil-1-propan sülfonik asit) kopolimerleri (PMMA-co-PAMPS) kullanılarak hazırlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, karışım çözeltisinde PVDF konsantrasyonu arttıkça su tutma kapasitesi, şişme oranı, iyon değişim

kapasitesi, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğinin azaldığı, PVDF yerine S-PVDF kullanıldığındaysa proton iletkenliğinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür. %30 S-PVDF içeren membran, oda sıcaklığında $477 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 'lik bir maksimum güç yoğunluğu sergileyerek PVDF'nin slfonasyonunun membran iletkenliği ve maksimum güç yoğunluğu değerisi üzerindeki olumlu etkisini göstermiştir [35].

Çalı ve ark., fosfolanmış grafen oksit katkılı PVDF kompozit membranlar üzerine çalışmışlardır. Çalışmada PVDF, farklı oranlarda fosfonlanmış grafen oksit katkısı kullanılmış ve incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, aktif grup olarak grafen oksit kullanılmasının, sentezlenen membranın iletkenliğini ve performansını arttırdığı ve grafen oksitin higroskopik yapısı sayesinde membranın dayanıklılığının arttığı görülmüştür. Ayrıca PVDF polimer yapısında fosfonlanmış grafen oksit miktarı arttıka, su alma kapasitesi, iyonik iletkenlik ve yakıt hücresi performansı artmıştır. Çalışma sonucunda %1.5 fosfonlanmış grafen oksit katkılı PVDF membranın, saf PVDF membrandan 2 kat daha fazla su alma kapasitesine ve 4 kat daha fazla g yoğunluğuuna sahip olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda fosfonlanmış grafen oksitin katkı maddesi olarak büyük bir potansiyele sahip olduğu ve %1,5 grafen oksit katkılı membranın, ticari membranlara alternatif olabileceği görülmüştür [36].

Krishnan ve ark., polibenzimidazol (PBI-OO) ve slfofenile TiO_2 karışımı membranları incelemişlerdir. Bu membranlarda dolgu malzemesi aynı zamanda çapraz bağlayıcı olarak davranmaktadır. Nanokompozit membranın dolgusu, (slfofenile TiO_2 , s- TiO_2) PBI-OO ile iyonik çapraz bağlar oluşturduğuundan, termal krleme ile iyonik olarak çapraz bağlı sistem, kovalent olarak çapraz bağlı bir sisteme dönüştürülmüştür. Daha sonra bu membranlar yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücresi (HT-PEMFC) uygulaması için fosforik asit (PA) ile katkılanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, membranların hem çözünmez olduğu hem de çözücü ekstraksiyonu ve kurutma işlemlerinde şekillerini korudukları görülmüştür. PA katkılı ağrılıka %6 s TiO_2 içeren membran 160°C 'de ve %5 bağlı nemde 98 mS cm^{-1} ile en yüksek proton iletkenliğine ulaşmıştır. Yakıt hücresinde ise c-PBI-OO bazlı bir sistemden (202 mW cm^{-2}) %76 daha yüksek olan 356 mW cm^{-2} lik bir güç yoğunluğu elde edilmiştir [37].

Cheng ve ark., 250°C 'ye kadar yüksek çalışma sıcaklıklarında kullanılabilen yeni bir SiO_2 nanopartikül katkılı PA/PBI kompozit membran geliştirilmişler ve performansını

incelemişlerdir. Sonuçlara göre, hem PA / fosfosilikat fazın hem de PA / PBI / SiO₂ kompozit membranların proton iletkenliğinin 250 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda stabil olduğu görülmüştür. PA / PBI / SiO₂ kompozit membranların proton iletkenliği 200 °C'de $4,1 \times 10^{-2}$ S cm⁻¹ ve 250 °C'de $2,9 \times 10^{-2}$ S cm⁻¹ 'dir ve bu membran hücresi 240 °C'de %11,7'ye varan CO içeriklerinde düşük bir performans kaybı gösterip başarılı bir CO toleransı sergilemiştir [38].

Lotf ve ark., yüksek sıcaklıkta polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri için fosfolanmış grafen oksit (PGO) ile polibenzimidazol kompozit membranları incelemişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde 1.0 ve 1.5 PGO 'nun dahil edilmesinin proton iletkenliğini önemli ölçüde artırdığı görülmüş ve membrana %1,5 PGO katıldığında, 140 °C'de en yüksek iletkenlik değeri olan $76,4 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹'e ulaşılmıştır. PA katkılı Py-PBI membran ise 140 °C'de benzer koşullarda $19,6 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹ değerine ulaşmıştır. Bunula birlikte, PGO içeren membranlarda proton transferi dayanıklılığı önemli ölçüde iyileşmiştir. Geliştirilen kompozit membranların kullanıldığı Pt-katalizli bir yakıt hücresi, 120 °C'de susuz koşullarda fosfolanmış katkı eklendikten sonra %75'in üzerinde iyileşme göstermiştir. Bu sonuçlar çalışmada hazırlanan kompozit membranın yüksek sıcaklıkta PEMFC'de uygulama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir [39].

Yusoff ve ark., düşük sıcaklıkta çalışabilen Nafyon membrana geliştirilmiş bir alternatif olabilecek sülfonlanmış grafen oksit (SGO) katkılı PBI membranlar üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada grafen oksit Hummers' Metoduyla sentezlenmiş ve kütlece %0,5 – %6 SGO içeren PBI membranlar incelenmiştir. PBI membranında uygun miktarda SGO ile, asit tutma kapasitesi ve proton iletkenliği artmıştır. Sonuçlar incelendiğinde PBISGO kompozit membranın proton iletkenliğinin, saf PBI membranından iki kat daha yüksek olduğu görülmüş ve kütlece %2 SGO içeren PBI membranın güç yoğunluğunun saf PBI'dan %40 daha yüksek olduğu ve yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde elektrolit olarak uygun bir aday olduğu belirlenmiştir [40].

Krishnan ve ark., yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücreleri için polibenzimidazol / tetrazol ile modifiye edilmiş poli (arilen eter) karışımı membranları incelemişlerdir. Membranlarda fosforik asit katkısı kullanmışlar ve fosforik asit alımı ile iletkenliğin genel olarak arttığını gözlemlemişlerdir. En yüksek proton iletkenliği 195 mS cm⁻¹ olarak polifenilen benzimidazol - %25 fenoksifenil ile 160°C'de elde edilmiştir [41].

Krishnan ve ark., bu çalışmada iki tip tetrazol ikameli poli (arilen eter) sentezleyerek PBI ile karıştırmışlardır. Hazırlanan membranlara fosforik asit katkısı eklenmiştir. Çalışma sonunda fosforik asit katkılı bir karışım membranın güç yoğunluğu ile katkısız olan membranın güç yoğunlukları karşılaştırılmış ve katkılı membran 447 mW cm^{-2} 'lik güç yoğunluğuna ulaşırken katkısız olan yalnızca 348 mW cm^{-2} 'lik pik güç yoğunluğu göstermiştir. Sonuçlara bakıldığında fosforik asit eklenmesi ile iletkenliğin arttığı görülmüştür [42].

Han ve ark., grafen oksit (GO) ve sülfolanmış politriazol eklenmiş grafen oksitin (SPTA-GO) sülfonatlı poli (arilen eter sülfon) (SPAES) bazlı polimer elektrolitler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada grafen oksit, grafitin kimyasal oksidasyonu, SPTA-GO ise click reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Çalışma sonucunda grafen oksit ve SPTA-GO içeren tüm SPAES bazlı membranların, saf olanlara kıyasla daha yüksek su tutma kapasitelerine sahip olmasına rağmen daha iyi fiziksel ve kimyasal stabilite ve mekanik mukavemet gösterdiği görülmüştür. Proton iletkenliği ise sadece SPTA-GO SPAES membranda iyileşme göstermiştir. SPTA-GO içeren SPAES membran ile 80°C , %100 bağıl nemde $1,58 \text{ W cm}^2$ güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Ticari Nafion 212'nin güç yoğunluğu ise $1,33 \text{ W cm}^2$ 'dir [43].

Lin ve ark., farklı 1- (3-aminopropil) -3-metilimidazolyum bromür fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit içeriklerine sahip protik iyonik sıvı bazlı hibrit membranlar sentezlemişlerdir. Bunlardan ağırlıkça %1 içeriğe sahip olan membran 160°C 'de $1.48 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 'yle en yüksek iletkenliği göstermiştir. Çalışmadaki karışım membranlar iyi termal kararlılıkları, yeterli mekanik özellikleri ve yüksek sıcaklıkta yüksek proton iletkenliği göstermeleri sebebi ile başarılı performans seğılemişlerdir [44].

Xu ve ark., yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücreleri için fosforik asit katkılı poli (etersülfon) -poli (vinil pirolidon) (PES-PVP) karışımı membranı üzerine çalışmışlardır. Membran ölçeklenebilir polimer karıştırma yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. DSC ve TG sonuçları incelendiğinde PES-PVP karışım membranlarının, yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücrelerinin gerekliliğini karşıladıkları belirlenmiş olup ilgili membranların mükemmel termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda fosforik asit katkısının proton iletkenliğini arttırdığı ve ayrıca fosforik asit katkı oranı ve karışım membranın hacim şişme oranının, PVP içeriği ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. Fosforik asit katkılı PES-PVP %80 membran bazlı PEM yakıt hücresi, 850 mW / cm^2 lik

yüksek güç yoğunluğu ve ekstra nemlendirme olmaksızın 180 °C'de olağanüstü stabilite göstermiştir. Bu doğrultuda fosforik asit katkılı PES-PVP karışımların, yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücreleri için alternatif bir PEM olabileceği sonucuna varılmıştır [45].

Mazzapioda ve ark., nasyon bazlı polimer elektrolit membranlar ve yakıt hücresi uygulamaları için süperasit inorganik katkı maddesi etkileri üzerine çalışmışlar ve sülfatlanmış titanyum oksit katkılı kompozit nasyon membranların özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada katkılı membranlar çözelti döküm yöntemi ile sentezlenmiştir. $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ katkısı kütlece %2, %5 ve %7 oranlarında nasyona karıştırılarak kompozit membranlar hazırlanmış ve tek başına nasyon ile karşılaştırılmıştır. Böylece inorganik katkının, iyon değişim kapasitesi, membranın hidrasyon özelliği ve yakıt hücresi performansı üzerindeki olumlu etkileri görülmüştür. Yapılan çalışmada en iyi performans %2 $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ içeriğine sahip membran tarafından göstermiştir [46].

Martina ve ark., PEM yakıt hücresi uygulaması için nano sülfonatlı silika içeren sülfonatlı poli (eter eter keton) (SPEEK) / sülfonatlı poli (viniliden floridko-heksafloropropilen) (SPVdF-HFP) polimer karışımı membranları incelemişlerdir. Çalışmada membranlar ağırlıkça %2, %4, %6 ve %8 oranlarında sülfolanmış SiO_2 (S- SiO_2) ile katkılanmıştır. Çalışma sonucunda %6 sülfolanmış SiO_2 içeriğine sahip membran, diğerlerine kıyasla en yüksek su tutma kapasitesi, şişme oranı ve iyon değişim kapasitesini göstermiştir. 90 °C'de %100 bağıl nemde, % 6 S SiO_2 içeren karışım membranıyla en yüksek proton iletkenlik değeri olan $7,9 \times 10^{-2}$ S/cm'ye ulaşılmıştır. Buradaki yüksek proton iletkenliği değeri, sülfolanmış SiO_2 varlığı ile ilişkilendirilmiştir [47].

Şahin ve ark., PEM yakıt hücreleri için sülfonatlı polieter eter keton (SPEEK) bazlı farklı oranlarda seryum fosfat (CePO_4) katkılı kompozit membranlar geliştirmiş ve performansını incelemişlerdir. Membranlar çözelti döküm yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada kimyasal çapraz bağlanmaya bağlı olarak CePO_4 ilavesinin artmasıyla kopma değerlerinde uzamada önemli bir azalma gözlenmiştir. Yapıya toz seryum eklenmesi sonucunda membran kırılğan hale gelmektedir. Buna karşın deneysel sonuçlar, CePO_4 'ün ağırlıkça %10'a kadar eklenmesinin membran özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Çalışma sonucunda %10 CePO_4 katkılı membran 790 mA / cm^2 akım yoğunluğu ve 474 mW / m^2 güç yoğunluğu ile yüksek bir performans sergilemiştir. Bu sonuçlara göre, yüksek oksidatif ve dayanıklılık

özelliklerine sahip bu membranın, ticari membranlar için iyi bir alternatif olabileceği görülmüştür [48].

Othman ve ark., politetrafloroetilen (PTFE) destekli zirkonyum fosfat (ZrP) ve imidazolyum bazlı iyonik sıvılardan (IL) oluşan kompozit membranlar hazırlamışlardır. Çalışmadaki sonuçlara göre, sentezlenen membran 200 °C' sıcaklıkta ve susuz ortamda, Nafyonun 80 °C ve tamamen hidratlanmış koşullarda gösterdiği proton iletkenliğinin %60'ına eşit olan bir proton iletkenliği göstermiştir. İlgili sonuçlar literatürdeki diğer polimer membranların proton iletkenlik değerleri ile karşılaştırıldığında üstün olduğundan sentezlenen membran, yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt hücreleri için umut verici bir alternatif olarak görülmüştür [49].

Lee ve ark., katkı maddesi olarak grafen oksit (GO) ve sülfonlanmış poli (arilen tiyoeter sülfon) aşılantı grafen oksit (SATS-GO) kullanarak sülfonlanmış poli (arilen eter sülfon) (SPAES) kompozit membranlar hazırlamış ve özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, SATS-GO'daki sülfonik asit grupları, SPAES matrisinin katkı ile ara yüzey etkileşimini etkili bir şekilde artırabildiğinden ve GO oksidatif radikalleri temizleyebildiğinden, SPAES / SATS-GO kompozit membranların boyutsal ve kimyasal kararlılıkları ve mekanik dayanımlarının, saf SPAES membranlara göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Ayrıca SATS-GO katkısı, proton transfer bariyerini etkili bir şekilde azalttığından ve membranın su alma kapasitesini artırdığından SATS-GO içeren kompozit membranların daha yüksek proton iletkenliği gösterdiği görülmüştür. Membranların özellikleri karşılaştırıldığında, membranlar arasında kütlece %2 SATS-GO içeren membranın en iyi özelliklere sahip olduğu görülmüştür [50].

Yapılan literatür taraması ışığında, polimer matrisi olarak ekonomiklik ve uygulanabilirlik açısından uygun, yüksek mekanik stabilite ve yüksek film oluşturma kapasitesine sahip PVA ve mükemmel mekanik mukavemete, termal stabiliteye ve iyi kimyasal dirence sahip PVDF kullanılmasına karar verilmiştir. Fosfolama ve sülfolamanın karşılaştırıldığı güncel çalışmalarda fosfolamanın daha öne çıkması sebebiyle aktif grup olarak fosfolama tercih edilmiştir. İnorganik katkı maddesi olarak, kimyasal ve mekanik stabiliteyi arttıran, su tutma özellikleri ve iletkenliği iyileştiren grafen oksit seçilmiştir. Grafen oksit ile birlikte gelecek vaat ettiği düşünülen yeni bir alternatif malzeme olan borofen kullanılacaktır. Borofen hafif bir malzemedir ve yüksek mukavemete sahiptir. Borofenin hem yüksek esnekliğe hem de

ideal bir mukavemet değerine sahip olması onu diğer malzemelerden üstün kılmaktadır. Grafen oksit, PEM membranlarında katkı maddesi olarak kullanılmaya başlanmış olup ve grafen oksitin membran performansını arttırdığı çalışmalar mevcuttur. Borofen üzerine yapılan çalışma sayısı her geçen gün artmakla birlikte literatürde henüz borofen katkılı proton değişim membran sentezi üzerine çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada membran grafen oksit, borofen ve grafen oksit/borofen ile katkılanarak özellikleri incelenecektir. Proton iletkenliğini iyileştirmesi beklenen grafen oksit ve yüksek mukavemete sahip borofenin birlikte kullanılması sonucunda membranın özelliklerinin iyileşmesi beklenmektedir.



5. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında borofen, grafen oksit ve borofen ile grafen oksit karışımı membranlar sentezlenmiştir. Bu amaçla, öncelikle literatür araştırmalarından yararlanarak fosfolanmış PVA (pPVA) sentezi, sonrasında pPVA ile PVDF karışım membran sentezi ve en son olarak borofen/grafen oksit katkılı membran sentezi yapılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasalların genel olarak özellikleri verilmiştir ve bu kimyasalların nereden temin edildiği belirtilmiştir.

5.1. Materyal

Polivinil Alkol

Polivinil alkol (PVA), polihidroksi polimer bir reçinedir. Çoğunlukla sentetik olarak üretilen PVA, polivinil asetatın hidrolize ile üretilmektedir. Yapışkan özelliğine sahip olan PVA, birçok çözücü ve yağa karşı dirençli olduğu gibi film oluşturmada ve emülsifiye etmede de etkilidir.

PVA'nın yüksek mekanik ve termal özellikleri, iyi kimyasal dirence ve düşük maliyete sahip olması polimer olarak avantajları arasındadır [4]. Yüksek film oluşturma kapasitesi, kimyasal çapraz bağlanma kabiliyeti ve su tutma kapasitesi özellikleri nedeniyle bu çalışmada kullanılmak üzere seçilmiştir. Sigma Aldrich (%98-99, Mw 85,000-124,000) markasına ait kristal toz formundaki PVA kullanılmıştır.

Poliviniliden Florür

Poliviniliden florür (PVDF), uygulamalar için önemli gereksinimlerden olan iyi kimyasal direnç ve termal kararlılık, yüksek mekanik dayanım ve mükemmel yaşlanma direncine sahip yarı kristalli bir polimerdir [6].

PVDF, olağanüstü termal/kimyasal kararlılığa ve yüksek mekanik dayanıklılığa sahiptir. Yapısında reaktif fonksiyonel grupların olmaması, PVDF'nin proton iletkenliğini sınırlamakta ve tek başına bir membran malzemesi olmasının önüne geçmektedir. Buna karşın, çok iyi bir mekanik destek olması sebebiyle yüksek proton iletkenliği gösteren diğer polimerlerle birlikte kullanıldığında ideal özelliklere sahip kompozit membranlar elde

edilebilmektedir [5]. Çalışmada Sigma Aldrich (Mw 71,000-180,000) markasına ait pellet formunda PVDF kullanılmıştır.

Ortofosforik Asit

Ortofosforik asitin renksiz, berrak, kokusuz, uçucu olmayan ve viskoz, dökülebilir bir sıvı olan %75-85 sulu çözeltisi, en sık kullanılan formudur. Ekonomik olarak uygun olması ve toplu mevcudiyeti sayesinde talep gören ortofosforik asit, çeşitli amaçlarla gıdalarda, diş yüzeylerini temizlemek ve pürüzlendirmek için diş hekimliğinde, ilaçlarda, kozmetik ürünlerde, fosforik asit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmaktadır [52]. Bu çalışmada Merck (%85) markasına ait sıvı formda ortofosforik asit PVA'nın fosfolanması amacıyla kullanılmıştır.

Dimetil Sülfoksit

Birçok reaksiyonda çok yönlü bir reaktif olarak kullanılan dimetil sülfoksit (DMSO), uygun fiyatlı, düşük seviyede toksik ve aprotik bir polar çözücüdür. DMSO'nun organik sentezdeki potansiyel faydalarının yanı sıra, ilaç endüstrisinde ve tıpta da yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda döteryumlu formu, NMR spektroskopisi için ideal bir çözücüdür [53]. Bu çalışmada PVA ve PVDF için ortak çözücü olarak Merck (%99) markasına ait DMSO kullanılmıştır.

Grafen Oksit

Grafen oksit (GO) suda çözünebilen polar gruplara bağlı olan çözünmeyen hidrokarbon zincirlerine sahip bir malzemedir [36]. Birçok uygulamada GO'nun esas olarak kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle kullanılmaktadır. İletken şeffaf kaplamalar, elektronikler, güneş pilleri, fotokatalistler, lityum piller, süper kapasitörler, membranlar ve adsorbentler bu uygulamalardan bazılarıdır [54].

GO'nun sahip olduğu yüksek elektrik iletkenliği, olağanüstü yük taşıma oranları, benzersiz elektron transferi, geniş yüzey alanı, gelişmiş katalitik aktivitesi ve ayrıca çok düşük maliyeti sayesinde elektrokimyasal uygulamalarda mükemmel olarak kabul edilir. Bu nedenle GO, yakıt hücreleri de dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda ümit verici bulunmuş olup

birtakım teknik yönleri geliştirmiştir. Yakıt hücresi membranlarında karşılaşılan bazı temel zorlukların çözümü için araştırılmaktadır.

GO, protonların kolay bir şekilde iletilmesine ve daha iyi su tutma kapasitesine olanak tanıyan bir malzemedir. GO'nun elektrik yalıtımı, gaz geçirgenliği ve hidrofiliklik gibi özellikleri sayesinde PEMFC'lerdeki kompozit membranlar için umut verici bir malzeme haline gelmektedir. Membranlara GO eklenmesinin, membranların özelliklerini geliştirdiği literatürde görülmüştür. Örnek olarak, GO katkılı membranların, saf membranlara kıyasla gelişmiş kimyasal ve mekanik stabiliteye sahip olduğu gözlenmiş, membranlardaki artan iletkenlik, elektronik direnç ve su tutma özellikleri grafen katkısına atfedilmiştir. Ayrıca grafenin aktivasyon enerjisini düşürdüğü görülmüştür [55]. Yapılan bir çalışmada, %40 bağlı nemde, kütlece %2 fosfolanmış GO içeren membranın proton iletkenliğinin nafyon membranın proton iletkenliğini 7 kat daha yüksek bir düzeye kadar iyileştirdiği rapor edilmiştir [39]. Aynı zamanda GO, yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan kompozit membranların hazırlanmasında kullanılan polimerlerin ve çözücülerin çoğuyla iyi bir uyumluluğa sahiptir [55]. Bu çalışma için GO, Nanografi firmasından temin edilmiş, toz formda kullanılmıştır.

Borofen

2 boyutlu bor tabakası olan borofen, farklı yapısal, optik ve elektronik özelliklere sahip bir malzemedir. Borofen, alkali metal iyon pillerde, lityum-kükürt pillerde, hidrojen depolamada, süper kapasitörlerde, sensörlerde ve bazı reaksiyonlarda katalitik performanslar için kullanılmaktadır [56].

Borofenin yüksek mukavemete sahip olması ile birlikte, yüksek esnekliğe sahiptir. Borofenin ideal mukavemetinin ve düzlem içi sertliğinin yeterli olması durumunda, borofen, kompozit malzemelerde yardımcı elemanlar olarak kullanılabilir. Kaynak açısından zengin olan borofenin, atom ağırlığı düşüktür, hafiftir, düşük maliyetlidir. Bu avantajlı özellikleri ile gelecekte pratik uygulamalarda yüksek olanaklara sahiptir. Borofenin fizikokimyasal özellikleri optik, elektronik, yarı iletken, fotoakustik ve fototermal ve metalik özellikleri içermektedir [57].

Bu tez çalışmasında, başka bir çalışmada Sonochemical Exfoliation metodu ile sentezlenen borofen kullanılmıştır.

5.2. Metot

Bu tez çalışmasında PVA fosfolanmış, fosfolanmış PVA ve PVDF karışımından oluşan borofen, grafen oksit ve borofen ile grafen oksit karışımı ile katkılanmış membranlar sentezlenerek özellikleri incelenmiştir.

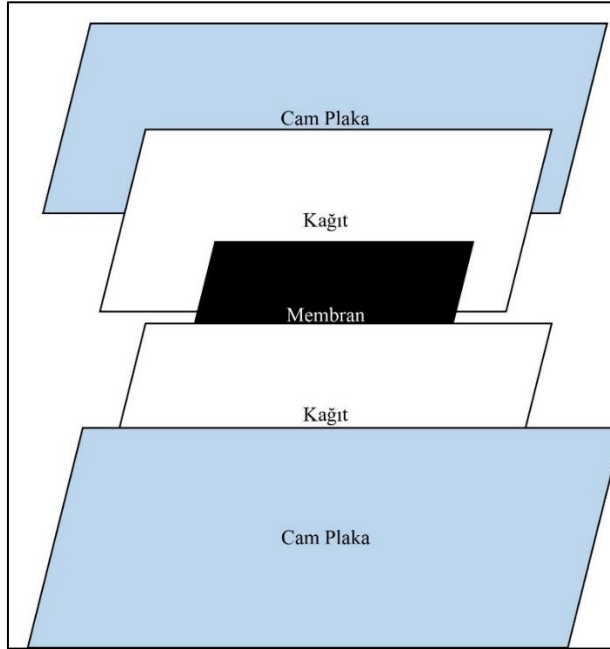
5.2.1. Fosfolanmış PVA'dan membran eldesi

PVA'nın yapısında bulunan OH⁻ grupları PVA'nın kolaylıkla modifiye edilebilmesini sağlarken membranların yüksek proton iletkenliğine sahip olmasını sağlayan fonksiyonel gruplar (COOH, SO₃H gibi) PVA yapısında bulunmadığından PVA'nın proton iletkenliği düşüktür [7].

Bu sebeple hem hidrofilikliği ve proton iletkenliğini arttırmak için PVA'ya proton kaynaklarının eklenmesi gerekmektedir [5].

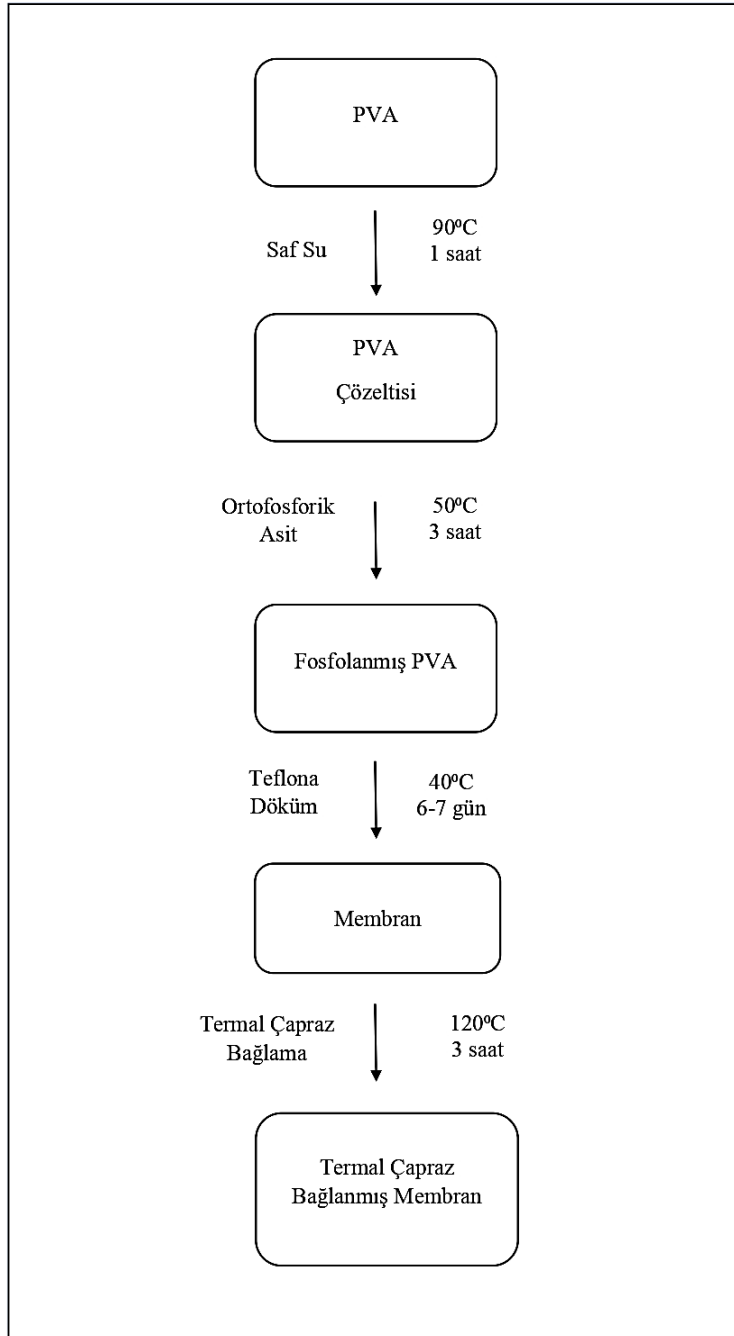
Bu sebeple PVA'ya, literatürde proton iletkenliğini arttırmak için yaygın olarak kullanılan fosfolama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ilk olarak PVA için fosfonasyon derecesi belirlenmiştir. Fosfolama derecesinin belirlenmesi için öncelikle kütlece %5'lik PVA çözeltisi hazırlanmıştır. Toz halindeki 1 g PVA 19 ml saf su içinde 90°C sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırılarak PVA çözeltisi elde edilmiştir. Karıştırma işleminin sonunda PVA çözeltisi'ne farklı yüzdelerde (%10, %20, %30, %40 ve %50) ortofosforik asit eklenmiş, fosfonasyon 3 saat boyunca 50°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Karışım teflona dökülerek 40°C'de etüvde 6-7 gün boyunca kurutma işlemine tabii tutularak membran haline getirilmiştir. Membranların çapraz bağlanmalarını arttırmak ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla termal çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal çapraz bağlama 120°C'de 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için membran 2 cam plaka arasına yerleştirilen 2 kağıt arasında konumlandırılmıştır. Termal çapraz bağlama için membranın nasıl konumlandırıldığı Şekil 5.1'de verilmiştir. Fosfolanmış PVA membranların sentezlenmesine ait şema ise Şekil 5.2'de görülmektedir. Termal çarpaz bağlama gerçekleştirilmiş ve gerçekleştirilmemiş

membranlar için su tutma kapasiteleri ve şişme özellikleri hesaplanmış, yapılar FT-IR ile incelenmiştir.



Şekil 5.1. Termal çapraz bağlama

Termal çapraz bağlama literatürdeki gibi 120°C’de 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir [58]. PVA bazlı malzemelerin suda çözünürlüğünü azaltmak amacıyla, PVA’nın hidroksil gruplarının termal çapraz bağlanması gerçekleştirilmektedir. Termal çapraz bağlanma, polimer zincirleri arasında güçlü kimyasal bağlar oluşturarak daha sert ve kararlı bir yapı elde edilmesini sağlar. PVA’nın termal çapraz bağlanması, malzemenin mekanik özelliklerinin, termal stabilitesinin ve ayırma yeteneğinin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır [59].



Şekil 5.2. Fosfolanmış PVA membran sentezi

Sentezlenen membranlar ve yapılan çalışmaların daha anlaşılır olması ve karışıklıkların giderilmesi adına membran isimleri kodlanmıştır. Fosfolanmış PVA için olan kodlama Çizelge 5.1’de verilmiştir. Küçük “p” harfi fosfolamayı, p’den sonra gelen sayı fosfolama derecesini, sondaki “T” harfi ise termal çapraz bağlama gerçekleştiğini ifade etmektedir. Örnek olarak, “p20/PVA-T” kodlu PVA membran %20 fosfolamaya tabii tutulmuştur ve termal çapraz bağlanmıştır.

Çizelge 5.1. Fosfolanmış membranlar için kodlama

Membran Kodu	Membran İçeriği
p0/PVA	saf PVA
p10/PVA	%10 fosfolanmış PVA
p20/PVA	%20 fosfolanmış PVA
p30/PVA	%30 fosfolanmış PVA
p40/PVA	%40 fosfolanmış PVA
p50/PVA	%50 fosfolanmış PVA
p10/PVA-T	%10 fosfolanmış PVA, termal çapraz bağlanmış
p20/PVA-T	%20 fosfolanmış PVA, termal çapraz bağlanmış
p30/PVA-T	%30 fosfolanmış PVA, termal çapraz bağlanmış
p40/PVA-T	%40 fosfolanmış PVA, termal çapraz bağlanmış
p50/PVA-T	%50 fosfolanmış PVA, termal çapraz bağlanmış

Su tutma kapasiteleri ve şişme özelliklerinin karşılaştırılmasının ardından p40/PVA kodlu membran seçilerek sentezlenen PVA-PVDF karışımı membranlarda PVA %40 fosfolanarak kullanılmıştır.

5.2.2. Fosfolanmış PVA ve PVDF karışımından membran eldesi

PVA, yüksek hidrofilik karakteri, toksik olmayan kimyasal bileşimi, kolay modifikasyonu ve iyi film oluşturuıcı özellikleri nedeniyle öne çıkmaktadır fakat zayıf proton iletkenliği, suda kolay çözünmesi, düşük mukavemeti ve termal kararlılığı gibi dezavantajları sebebiyle istenilen tüm membran özelliklerini tek başına sağlayamamaktadır [5].

Tek başına membran olarak kullanılamayan PVA, yüksek hidrofilik yapısı, iyi film oluşturma özelliği, mükemmel kimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde karışım membranlarda polimer matris olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [34].

PVA'nın düşük iyonik iletkenliğini arttırmak için fosfonasyon kullanılırken PVA, PVDF ile harmanlanarak kullanıldığında da mekanik özellikleri iyileştirmektedir [5].

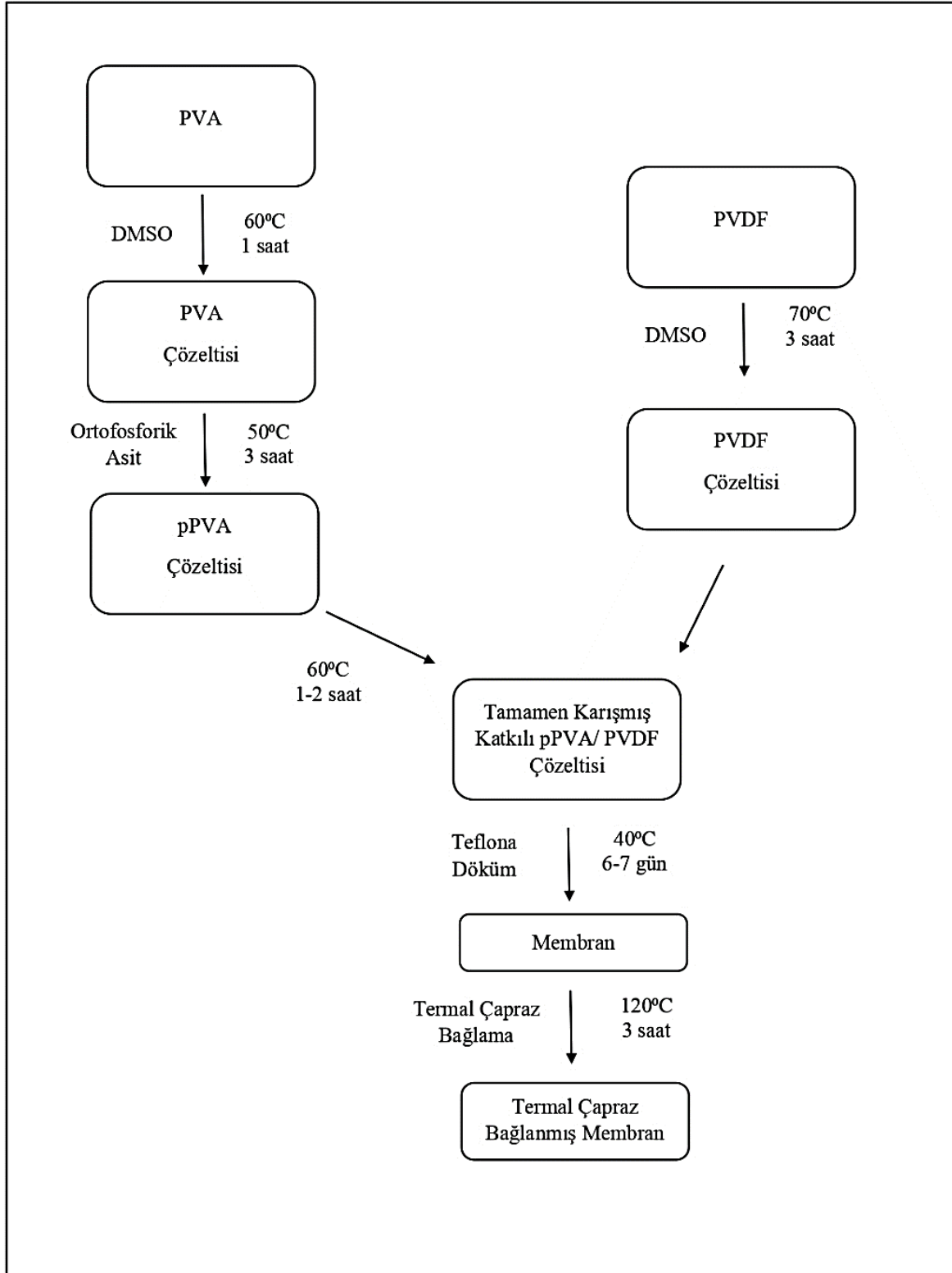
PVDF, olağanüstü termal ve kimyasal stabiliteye ve yüksek mekanik dayanıma sahiptir. Reaktif fonksiyonel grupların bulunmaması da PVDF'nin proton iletkenliğini sınırlayarak

PEMFC'lerde tek başına bir membran olarak kullanımını kısıtlar. Bununla birlikte, PVDF çok iyi bir mekanik destektir ve PVDF'nin yüksek proton iletkenliği gösteren diğer polimerlerle birlikte kullanılması ile mükemmel özelliklere sahip kompozit membranlar elde edilebilir [5].

PVA-PVDF karışımı membranlarının sentezlenmesi için öncelikle PVDF dimetil asetamid (DMAC) içerisinde 50°C'de 3 saat boyunca karıştırılarak çözülmüş ve fosfolanmış PVA (pPVA) ile karıştırılmıştır. Bu karışımın homojen olmadığı gözlemlendiğinden çözücü olarak PVA ve PVDF için ortak bir çözücü olan dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmasına karar verilmiştir.

Sentezlenen PVA-PVDF karışımı membranları için PVA oranı %90 - %50 arasında ve PVDF oranı %10 - %50 arasında değişmektedir (PVA / PVDF oranı sırasıyla %90 / %10, %80 / %20, %70 / %30, %60 / %40, %50 / %50).

PVA kütlege %5'lik PVDF ise kütlege %2'lik çözelti şeklinde hazırlanmıştır. Karışım için ilk olarak toz halindeki PVA, polar çözücü olan DMSO içerisinde 60°C sıcaklıkta 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra yukarıda açıklandığı şekilde PVA'nın fosfonasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Pellet formundaki PVDF ise ayrı bir yerde 3 saat boyunca 70°C'de DMSO içerisinde çözülmüştür. İki çözeltinin de hazırlanmasının ardından pPVA ve PVDF 60°C'de 1-2 saat ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 200 rpm ile karıştırılmış ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Karışım membranların hazırlanışına ait deney prosedürü Şekil 5.3'te verilmiştir. Resim 5.1'de ise çözelti hazırlanmasına kullanılan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı görülmektedir. Hazırlanan PVA-PVDF karışımı teflona dökülerek 40°C'de etüvde 6-7 gün boyunca kurutma işlemine tabii tutulmuş ve membran haline getirilmiştir. Daha sonra membranlara bir önceki bölümde açıklandığı gibi termal çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilerek membranların su tutma kapasiteleri ve şişme özelliklerinin belirlenmesi için deneyler yapılmış ve yapılar FT-IR analizi ile incelenmiştir.



Şekil 5.3. pPVA-PVDF karışımı membranların sentezi



Resim 5.1. Membran için çözelti oluşturulması

Çizelge 5.2’de ise PVA-PVDF karışımı membranlara ait kodlama gösterilmiştir. PVA’nın başında bulunan p40 PVA’nın %40 fosfolanmış olduğunu (bu ve bundan sonraki deneylerde %40 fosfolanmış PVA çözeltisi ile çalışılmıştır), PVA’dan sonra gelen sayı PVA’nın PVDF’den sonra gelen sayı ise PVDF’nin kütlege oranını göstermektedir. Örnek olarak, “p40PVA80/PVDF20” kodlu membran %80 pPVA ve %20 PVDF içermektedir. Kodların sonunda “T” harfi yer almayan membranlara termal çaprazlama işlemi yapılmamıştır.

Çizelge 5.2. PVA-PVDF karışımı membranlar için kodlama

Membran Kodu	Membran İçeriği
p40PVA90/PVDF10	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF
p40PVA80/PVDF20	%80 fosfolanmış PVA - %20 PVDF
p40PVA70/PVDF30	%70 fosfolanmış PVA - %30 PVDF
p40PVA60/PVDF40	%60 fosfolanmış PVA - %40 PVDF
p40PVA50/PVDF50	%50 fosfolanmış PVA - %50 PVDF
p40PVA90/PVDF10-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, termal çapraz bağlanmış
p40PVA80/PVDF20-T	%80 fosfolanmış PVA - %20 PVDF, termal çapraz bağlanmış
p40PVA70/PVDF30-T	%70 fosfolanmış PVA - %30 PVDF, termal çapraz bağlanmış
p40PVA60/PVDF40-T	%60 fosfolanmış PVA - %40 PVDF, termal çapraz bağlanmış

5.2.3. Katkılanmış fosfolanmış PVA ve PVDF karışımından membran eldesi

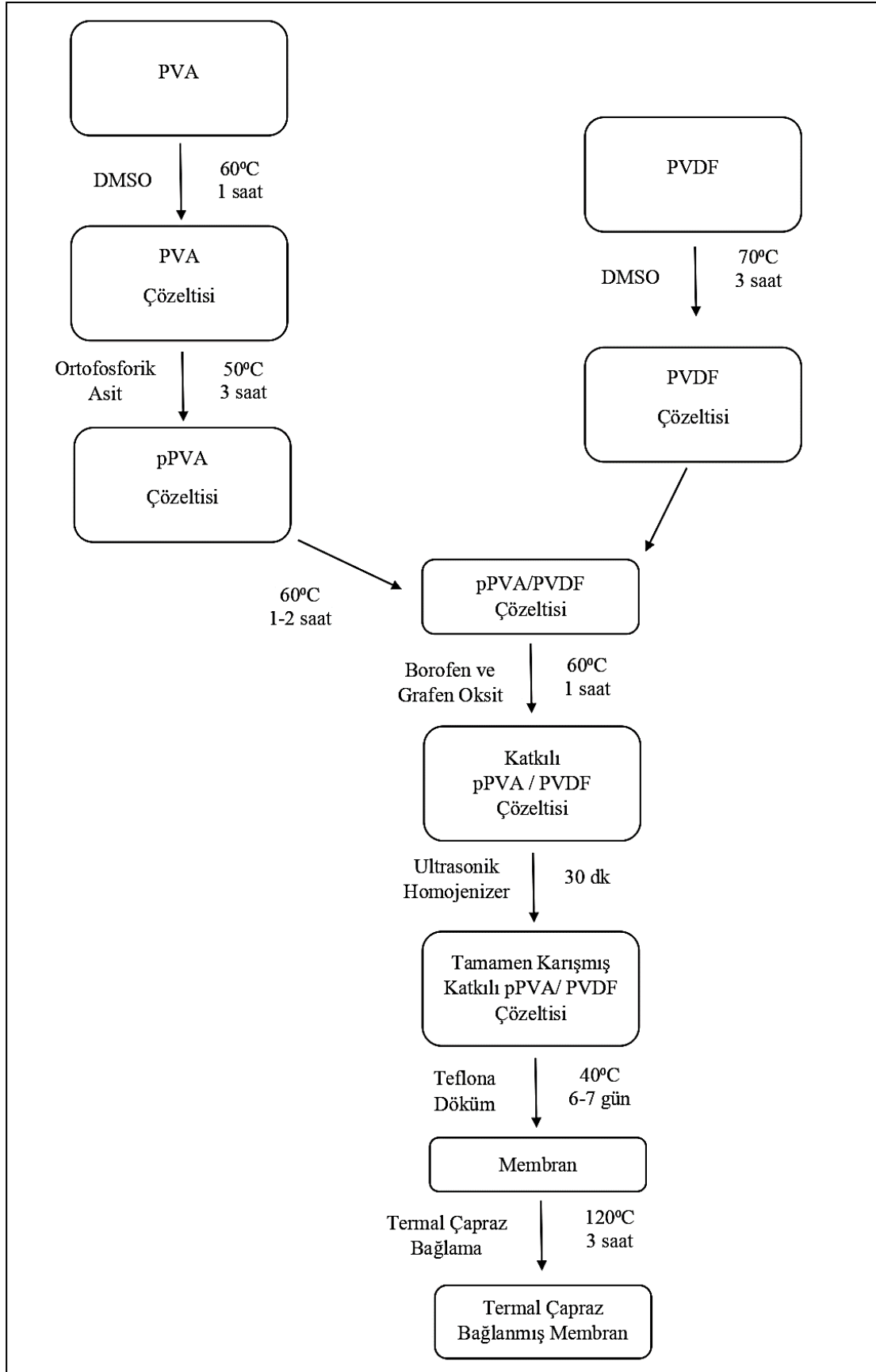
Hazırlanan karışım membranlar içerisinde karakterizasyon sonuçları yorumlanarak p40PVA90/PVDF10-T kodlu membran katkılamak için seçilmiştir. İnorganik katkı maddesi olarak için seçilen borofen ve grafen oksit ayrı ayrı ve karışım olarak yapıya eklenerek membranların özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapıya eklenen katkı maddelerinin kütlece oranları ise şu şekildedir;

- %1,5 borofen- %1,5 grafen oksit,
- %3 borofen- %3 grafen oksit,
- %4 borofen- %4 grafen oksit,
- %5 borofen- %5 grafen oksit,
- %7 borofen- %7 grafen oksit,
- %10 borofen- %10 grafen oksit,
- %12 borofen- %12 grafen oksit

Katkılanmış karışım membranların sentezlenmesi için öncelikle PVA, DMSO içerisinde 60°C sıcaklıkta 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra çözeltiye %40 fosfolama derecesine sahip olacak şekilde ortofosforik asit eklenerek fosfolama işlemi 3 saat boyunca 50°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. PVDF, 3 saat boyunca 70°C’de DMSO içerisinde çözülmüştür. pPVA ve PVDF çözeltileri manyetik karıştırıcıda 60°C’de 1-2 saat 250 rpm ile karıştırıldıktan ve homojen bir karışım elde edildikten sonra belirlenen oranlarda borofen ve grafen oksit katkıları karışıma eklenmiştir. Katkıların eklendiği karışım da ilk olarak 60°C’de 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra 30 dakika boyunca da Resim 5.2’de görülen ultrasonik homojenizer yardımıyla karıştırılarak katkı malzemelerinin dağılması sağlanmıştır. Karışım en son teflona dökülerek 40°C’de etüvde 6-7 gün boyunca kurutma işlemine tabii tutulmuş ve membranlar elde edilmiştir. Son olarak membranların çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Termal çapraz bağlama 120°C’de 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmanın basamaklarına ait deney prosedürü ise Şekil 5.4’te gösterilmiştir.



Resim 5.2. Ultrasonik homojenizer



Şekil 5.4. Katkılı pPVA-PVDF karışımı membranların sentezi

Katkılanmış pPVA-PVDF membranlara ait kodlama Çizelge 5.3'te verilmiştir. PVA'dan sonra gelen sayı PVA'nın PVDF'den sonra gelen sayı ise PVDF'nin kütlece oranını göstermektedir. Küçük "b" harfi borofeni simgeliyor olup "b"den sonra gelen sayı borofen oranını; küçük "g" harfi ise grafen oksiti simgeliyor olup "g"den sonra gelen sayı grafen oksit oranını göstermektedir. Örnek olarak, "p40PVA90/PVDF10/b3/g3-T" kodlu membran %3 borofen ve %3 grafen oksit katkısı içermektedir. Kodların sonunda bulunan "T" harfi membranların termal çapraz bağlanmış olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.3. Katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranlar için kodlama

Membran Kodu	Membran İçeriği
p40PVA90/PVDF10/b3-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, %3 borofen, termal çapraz bağlanmış
p40PVA90/PVDF10/g3-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, %3 grafen oksit, termal çapraz bağlanmış
p40PVA90/PVDF10/b1,5/g1,5-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, %1,5 borofen, %1,5 grafen oksit, termal çapraz bağlanmış
p40PVA90/PVDF10/b3/g3-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, %3 borofen, %3 grafen oksit, termal çapraz bağlanmış
p40PVA90/PVDF10/b4/g4-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, %4 borofen, %4 grafen oksit, termal çapraz bağlanmış
p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, %5 borofen, %5 grafen oksit, termal çapraz bağlanmış
p40PVA90/PVDF10/b7/g7-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, %7 borofen, %7 grafen oksit, termal çapraz bağlanmış
p40PVA90/PVDF10/b10/g10-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, %10 borofen, %10 grafen oksit, termal çapraz bağlanmış
p40PVA90/PVDF10/b12/g12-T	%90 fosfolanmış PVA - %10 PVDF, %12 borofen, %12 grafen oksit, termal çapraz bağlanmış

6. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Sentezlenen membranlarda su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi, empedans analizi, FT-IR analizi, SEM analizi, XRD analizi karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır

6.1. Membran Su Tutma Kapasitesi

Membranın iletkenliğinin sağlanması için membranın su tutma kapasitesine ihtiyaç duyulmaktadır. Nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksek olduğundan membranlarda su tutma kapasitesinin yüksek olması beklenir. Su tutma kapasitelerinin ölçülmesi için membranların kuru ağırlıkları ölçülerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında saf suda bekletilmiştir. Daha sonra membranlar üzerindeki fazla su bir bezle alındıktan sonra ıslak olarak tekrar tartılmışlardır. Eş. 6.1 kullanılarak membranların su tutma kapasiteleri hesaplanmıştır [31].

$$\% \text{ Su Tutma Kapasitesi} = \frac{m_{\text{ıslak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (6.1)$$

6.2. Membran Şişme Özelliği

Membranların bir miktar su içermesi istenmekte fakat bununla birlikte suyun membranların şişmesine sebep olmaması beklenmektedir. Membranlar katotta devamlı suya maruz kalacağından şişmenin olmaması istenmektedir. Eğer membranlar şişerse, protonların katetmesi gereken yol artacak ve difüzyon direnci artacaktır. Membranların şişme derecelerinin belirlenmesi için membranlar 2 cm × 2 cm boyutlarında kesilerek yüzey alanları ölçülmüştür. Kalınlıklarının belirlenmesi için kalınlık ölçer yardımıyla her bir membranın 10 farklı noktadan kalınlıkları ölçülmüş ve ortalamaları alınmıştır. Membran kalınlıkları Sheen marka kalınlık ölçerle Resim 6.1’de görüldüğü gibi ölçülmüştür. Daha sonra membranlar 24 saat boyunca oda sıcaklığında saf suda bekletilmiştir. Sudan alındıktan sonra membranlar üzerindeki fazla su bir bezle alınarak tekrar yüzey alanları ve kalınlıkları ölçülmüştür. Aşağıda verilen Eş. 6.2 ve Eş. 6.3 kullanılarak membranların şişme dereceleri hesaplanmıştır.



Resim 6.1. Membranların kalınlıklarının ölçülmesi

$$\% \text{ Yüzey Alanı Değişimi} = \frac{A_{\text{ıslak}} - A_{\text{kuru}}}{A_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (6.2)$$

$$\% \text{ Kalınlık Değişimi} = \frac{\text{ortalama kalınlık}_{\text{ıslak}} - \text{ortalama kalınlık}_{\text{kuru}}}{\text{ortalama kalınlık}_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (6.3)$$

6.3. Membran İyon Değişim Kapasitesi

İyon değişim kapasitesi, proton iletkenliğinin bir ölçüsü olduğundan membranlar için önemli bir parametredir. Proton iletkenliği, bir membranda istenen bir özellik olduğundan membranların iyon değişim kapasitelerinin iyi olması beklenir. Membranların sahip olduğu iyon değiştirici grupların çok olması, membranın iyon değişim kapasitesinin, dolayısıyla da proton iletkenliğinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

İyon değişim kapasitesinin ölçülmesi için her membrandan $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ boyutlarında numuneler kesilir. Kesilen numuneler etüvde kurutularak nemden arındırılır ve tartılır. Daha sonra membranlar 1 gün boyunca $2\text{ M } 50\text{ ml } \text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde, ardından 1 gün saf suda bekletilir. Saf su sonrasında membranlar 2 gün boyunca $0,1\text{ M NaCl}$ çözeltisi içinde bekletilir ardından membran çözeltiden çıkarılarak çözelti $0,01\text{ M NaOH}$ ile titre edilir. Sonuçlarının tutarlılığının yüksek olması için her membran numunesinden üçer adet numune hazırlanıp

her biri için ayrı ayrı iyon değişim kapasitesi ölçülmüştür. İyon değiştirme kapasitesi Eş. 6.4'te verilen formül ile hesaplanır.

$$\% \text{ İyon Değişim Kapasitesi} = \frac{M_{\text{NaOH}} - V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{membran}}} \quad (6.4)$$

6.4. FT-IR Analizleri

Sentezlenen membranların yapısal özelliklerinin belirlenmesi yani fonksiyonel grupların yapıya katılıp katılmadığının belirlenmesi amacıyla Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz için Jasco FT/IR-480+ cihazı kullanılmıştır. Öncelikle hataların önlenmesi amacıyla, referans değer almak için boş sistemden ölçü alınmıştır. Boş ölçüm alındığında, cihazın ve ortamın spektruma olan sinyal katkısı ölçülebilmektedir. Cihaz ve ortamın bu etkisi, membranların spektrumdan kaldırılır, böylece analizde yalnızca membranların oluşturdukları pikler görüntülenir. Membranlardan ölçüm için 2 cm × 2 cm boyutlarında numune alınmış ve 4000 – 400 cm⁻¹ dalga boyunda 16 cm⁻¹ – 4 cm⁻¹ tarama hızlarından analizler gerçekleştirilip absorbansa karşı dalga boyu grafiği elde edilmiştir. Analizler sonucundaki pikler, literatürdeki pikler ile karşılaştırılmış ve membran yapısı incelenmiştir.

6.5. Empedans Analizleri

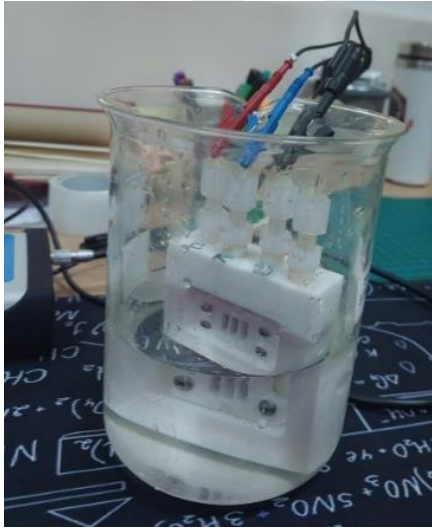
Membranlarda aranılan en önemli özellik olan proton iletkenliğidir. Empedans analizi membranın proton iletkenliğinin ölçümü için kullanılır. Empedans analizi malzemelerin elektriksel ve ara yüzey özelliklerini belirleyen bir karakterizasyon yöntemidir ve membrana ait direnç yapısının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmektedir. Empedans analizi elektrik devresi modeli belirlenmesinde kullanılmakta olup elektrokimyasal empedans genellikle doğru akımın uygulandığı elektrokimyasal hücrelerde ölçülebilmektedir. Empedans analizi için membranlar 1 cm × 3 cm şeritler halinde kesilip protonlama amacıyla 2 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra membranlar 1 gün saf suda bekletilerek proton iletkenlikleri ölçülmüştür. Proton iletkenliği 3 proflu teknikle ölçülmüş, ölçüm için Resim 6.2'de verilen PalmSens4 marka cihaz kullanılmıştır. Ölçüm hücresinde bulunan CE karşıt elektrot, RE1 referans elektrot 1, RE2 referans elektrot 2 ve WE çalışma elektrodu olarak adlandırılmaktadır. Her elektrot gerekli yerlere temas edecek şekilde yerleştirildikten sonra membran da sisteme yerleştirilmiştir. İki elektrot arası mesafe ve

membran boyutları kullanılarak direnç ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, Resim 6.2 ve Resim 6.3'te görüldüğü gibi 2 problu teknikle, oda sıcaklığında ve 2M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar dairesel model kullanılarak irdelenmiştir. Proton iletkenliği Eş. 6.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{t_{\text{membran}}}{R \times A} \quad (6.5)$$



Resim 6.2. Proton iletkenliği ölçüm cihazı



Resim 6.3. Membranların proton iletkenliğinin ölçülmesi

6.6. SEM Analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), nesnelerin yüzeylerini incelemek ve detaylı görüntüler elde etmek için kullanılan bir mikroskop türüdür. SEM'de, yüksek enerjili elektronlar numune ile etkileşerek elektron ve foton sinyallerini oluştururlar. Farklı açılarda saçılan elektronlar ise dedektör tarafından toplanır. Toplanan bu sinyaller mikroskop

yazılımı ile işlenir ve görüntüler elde edilir. İkincil elektronlar, malzeme topografisi ve geri saçılan elektronlar, atom numarasına ve kontrasta bağlı atomik kompozisyon hakkında bilgi vermektedir. SEM'in üç boyutlu görüntüleme yeteneği ve geniş alan derinliği gibi avantajları, nanoskala ve mikroskala detayların incelenmesinde büyük bir etki sağlar. SEM, biyoloji, malzeme bilimi, nanoteknoloji, jeoloji ve birçok bilim dalında önemli bir araştırma aracıdır. Ayrıca Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ile noktasal, çizgisel veya bölgesel nitel ve nicel analiz ile elementlerin dağılım haritalaması da yapılabilmektedir. Çalışmada SEM Analizleri ile membran numunelerinin yüzeyleri görüntülenmiş, membranlara eklenen katkı maddelerinin görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. SEM Analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan 1.2 nm çözünürlükte olan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazında gerçekleştirilmiştir. SEM Analizi ile birlikte EDX analizi de yapılmış böylece numunelerin elementel bileşimi de görüntülenmiştir.

6.7. XRD Analizi

X Işını Kristalografisi (XRD) X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan bir yöntemdir. Sentezlenen membranın kristal yapısını belirlemek ve eklenen katkıların membranın kristallinitesine etkisini incelemek için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, ETİ Maden Laboratuvarı'nda 1- 90° tarama aralığı gerçekleştirilmiştir.



7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüksek lisans tez çalışması 3 ana bölümden oluşmaktadır. İlk olarak fosfolamanın PVA'nın üzerine etkisi incelemiş, daha sonra fosfolanmış PVA (pPVA) ile PVDF karışım membranlar sentezlenerek özellikleri incelenmiştir. Son olarak pPVA/PVDF karışım membranları borofen, grafen oksit, borofen-grafen oksit karışımı ile katkılanmış sonuçlar tartışılmıştır.

7.1. Fosfolanmış PVA İçeren Membranların Değerlendirilmesi

PVA %10- %50 oranlarında fosfolanmış ve membranların su tutma kapasiteleri ve şişme özellikleri incelenmiştir. Membranlar termal çapraz bağlanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

PVA, suda oda sıcaklığında kısmi olarak, 80°C'de ise tamamen çözünmektedir. Bu sebeple PVA'nın PEMFC'lerde kullanılması için suda çözünmesinin önüne geçilmesi gerekmektedir.

Fosfonasyon ise membranın proton iletkenliğini arttırmak, membranların mekanik ve termal stabilitesini arttırabilmek için literatürde yaygın olarak kullanılan bir işlemdir. Bu işlemin membranın elektrokimyasal özellikleri ve performansı üzerinde etkisi vardır. Bununla birlikte, membrana istenen proton iletkenliğini sağlamak için fosfonasyon derecesi arttırılabilmektedir [5].

Yapılan çalışmada fosfonasyonun bu avantajlarından faydalanıp PVA'nın düşük iyonik iletkenliğini arttırmak için PVA fosfolanarak kullanılmıştır. Çizelge 7.1'de herbir membranın su tutma kapasiteleri ve şişme özellikleri değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.1. Fosfolanmış PVA membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliği

Membran Kodu	% Su Tutma Kapasitesi	% Yüzey Alanı Değişimi	% Kalınlık Değişimi
p0/PVA	-100,00	-	-
p10/PVA	100,00	30,91	19,50
p20/PVA	143,68	78,57	-6,28

Çizelge 7.1. (devam) Fosfolanmış PVA membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliği

Membran Kodu	% Su Tutma Kapasitesi	% Yüzey Alanı Değişimi	% Kalınlık Değişimi
p30/PVA	222,27	52,91	-42,25
p40/PVA	216,61	15,00	-34,84
p50/PVA	164,38	51,32	-53,02
p10/PVA-T	35,85	14,29	14,49
p20/PVA-T	-21,10	5,26	-14,42
p30/PVA-T	75,72	71,05	-65,79
p40/PVA-T	68,65	32,25	-0,05
p50/PVA-T	50,30	10,00	-15,52

Su tutma kapasitelerinin belirlenmesi için membranların oda sıcaklığında 24 saat boyunca bekletilmesi söz konusu olmuştur. Bu deneysel çalışma Resim 7.1’de fotoğraflandırılmıştır.

PVA suda çözünür olduğundan fosfolanmamış PVA membran için veriler elde edilememiştir. Su tutma kapasiteleri karşılaştırdığında en yüksek değerin %222,27 ile p30/PVA membrana ait olduğu görülmüştür. Bu değeri %216,61 ile p40/PVA kodlu membran takip etmektedir. Şişme özellikleri de karşılaştırıldığında p40/PVA kodlu membranın şişme özellikleri diğer membrana kıyasla daha iyi olduğundan daha sonraki deneylerde PVA için %40 fosfolama derecesi ile devam edilmeye karar verilmiştir.



Resim 7.1. Su tutma kapasitesi ölçümü örneği

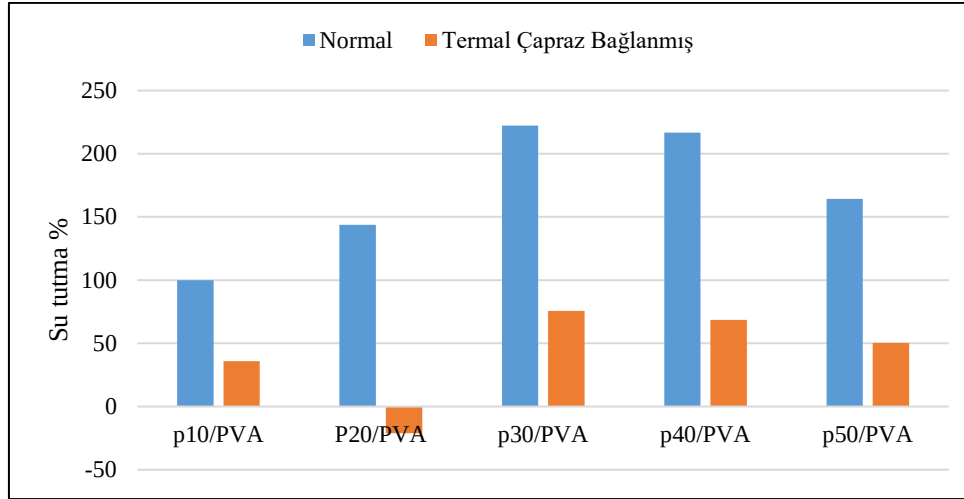
Literatürde PVA'nın sudaki çözünmesinin azaltılması için hidroksil gruplarına termal çapraz bağlanmanın uygulanabileceği görülmüştür. Termal çapraz bağlama işlemi PVA'nın

hidroksil (OH^-) grupları üzerinde gerçekleşmektedir ve membranın hidrofilik karakterini zayıflatır. PVA'nın hidrofilik özelliğini bastıran bu işlem, polimer zincirleri arasındaki bağların daralması ile membran matrisinde suya erişim için mevcut olan serbest alanını azaltır.

Çalışmalarda sentezlenen membranlara termal çapraz bağlama işlemi uygulandığında sentezlenen membranların suda çözünme oranlarında iyileşmeler gerçekleştiği ve membranların stabilitelerinin arttığı belirtilmiştir [7].

Bu bilgiler ışığında membranlara, çapraz bağlanmanın artırılması, daha kararlı bir polimer elde ederek mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla membran yapısının bağlanmamış uçlarının birbirine bağlanmasını sağlayan termal çapraz bağlama işleminin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Bu işlem için membranlar etüvde 120°C sıcaklıkta 3 saat boyunca bekletilmiştir.

Termal çapraz bağlama için literatürde 120°C sıcaklık 3 saat, 180°C sıcaklık 2 saat, 180°C sıcaklık 24 saat metotları bulunmaktadır [7]. Çalışmada bu termal çapraz bağlama işlemi için öncelikle 180°C sıcaklık 2 saat denenmiş, daha sonra membranların kırılmalıklarındaki fazla artıştan kaynaklı 120°C 3 saat olarak ilerlenmesine karar verilmiştir. Termal çapraz bağlama yapılan ve yapılmayan membranların su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması Şekil 7.1'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre termal çapraz bağlama yapılan membranların su tutma kapasitelerinde düşüş görülmüştür. Bu düşüş termal çapraz bağlama sonrası PVA'nın hidrofilik karakterininin zayıflamasından kaynaklıdır.



Şekil 7.1. Normal ve termal çapraz bağlanmış fosfolanmış PVA membranların su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

7.2. %40 Fosfolanmış PVA-PVDF Membranların Değerlendirilmesi

Bundan sonraki deneyler için tüm membranlarda PVA %40 oranında fosfolanarak kullanılmıştır. pPVA/PVDF kütlece oranları 90:10 - 50:50 aralığında değişen membranlar sentezlenmiştir. Membranlar termal çapraz bağlanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

pPVA-PVDF karışım membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliklerinin değerleri deneysel olarak tespit edilmiş ve Çizelge 7.2’de sunulmuştur.

Çizelge 7.2. PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliği

Membran Kodu	% Su Tutma Kapasitesi	% Yüzey Alanı Değişimi	% Kalınlık Değişimi
p40PVA90/PVDF10	67,14	33,88	10,72
p40PVA80/PVDF20	91,94	22,22	19,70
p40PVA70/PVDF30	42,91	14,55	0,26
p40PVA60/PVDF40	20,11	15,24	-1,34
p40PVA50/PVDF50	-	-	-
p40PVA90/PVDF10-T	27,48	33,59	-25,28
p40PVA80/PVDF20-T	23,90	17,28	1,30
p40PVA70/PVDF30-T	15,50	10,80	-22,91
p40PVA60/PVDF40-T	-7,36	11,11	-6,67

Sentezlenen farklı yüzdelerde pPVA-PVDF karışımı membranların özellikleri karşılaştırılmıştır. p40PVA80/PVDF20 kodlu membranın %91,94 su tutma kapasitesi ile en yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bu değeri %67,14 ile p40PVA90/PVDF10 kodlu membran takip etmektedir. İki membranın şişme özellikleri birbirine oldukça yakındır.

PVA polimerinin polimer matrisinde oranının artmasıyla birlikte su tutma kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç literatürde PVA ile gerçekleştirilen birçok çalışmayla paralellik göstermiştir [60].

PVA'nın yapısında bulunan hidrofilik OH⁻ grupları PVA'nın suya karşı yüksek afiniteye sahip bir polimer olmasını sağlamakta dolayısıyla PVA içeren membranların su tutma kapasiteleri artmaktadır.

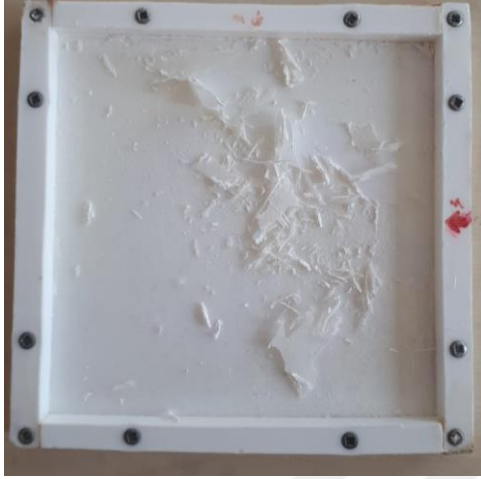
Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda yapıdaki PVA miktarının artmasıyla beraber sentezlenen malzemelerin su içerisinde şişme özelliklerinin arttığı belirtilmiştir [61].

Sentezlenen karışım membranlarda termal çapraz bağlanma gerçekleştirilmemiş olan membranlarda literatürle paralel olarak bir miktar şişme gözlenmiştir fakat termal çapraz bağlanmış membranlar için bu değişim negatif yönde olmuştur. Bu membranların kalınlıklarının azalmasının, yüzey alanlarının artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

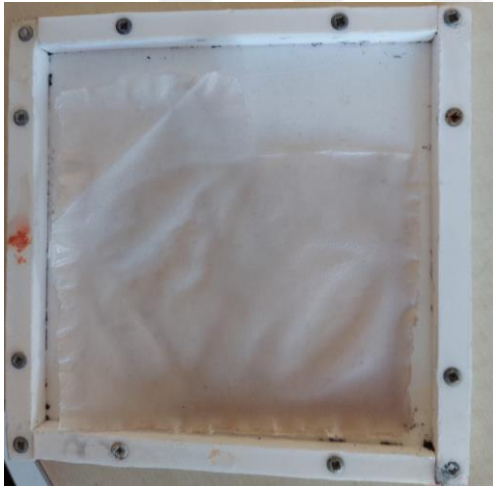
PVA, yüksek mekanik dayanım ve film oluşturma kapasitesine sahip olmakla birlikte ekonomik olarak da uygun fiyatlı bir malzemedir. Bu sebeple polimer matrisinde yüksek oranda olması istenen malzeme PVA'dır. PVA'nın yapıda yüksek oranda bulunmasının istenmesiyle birlikte PVA membran matrisinde tek başına kullanılmasının elverişli değildir ve florlu polimerlerin, membranın hidrojen, oksijen ve su ile etkileşimini düzenleyerek su yönetimini geliştirmesi sebebiyle yapıda flor içeriğine de gerek duyulmaktadır.

Yapısında hem bir miktar flor içeren hem de yüksek PVA içeriğine sahip olan p40PVA90/PVDF10 kodlu membran aynı zamanda yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğundan membranlar içinden p40PVA90/PVDF10 kodlu membran ile ilerlenerek bu membranın katkılanmasına karar verilmiştir.

p40PVA50/PVDF50 kodlu membranin film oluşturma kapasitesi çok dūřuk olduğundan Resim 7.2’de görüldüğü gibi bu membran teflon kalıptan çıkarılamamıştır. Dolayısıyla bu membran için veri elde edilememiştir. Dūřuk film oluşturma kapasitesi yüksek PVDF oranından kaynaklanmaktadır. Resim 7.3’te ise p40PVA90/PVDF10 kodlu membran görülmektedir. Bu membran kalıptan kolaylıkla çıkmıştır ve esnek bir yapıya sahiptir.



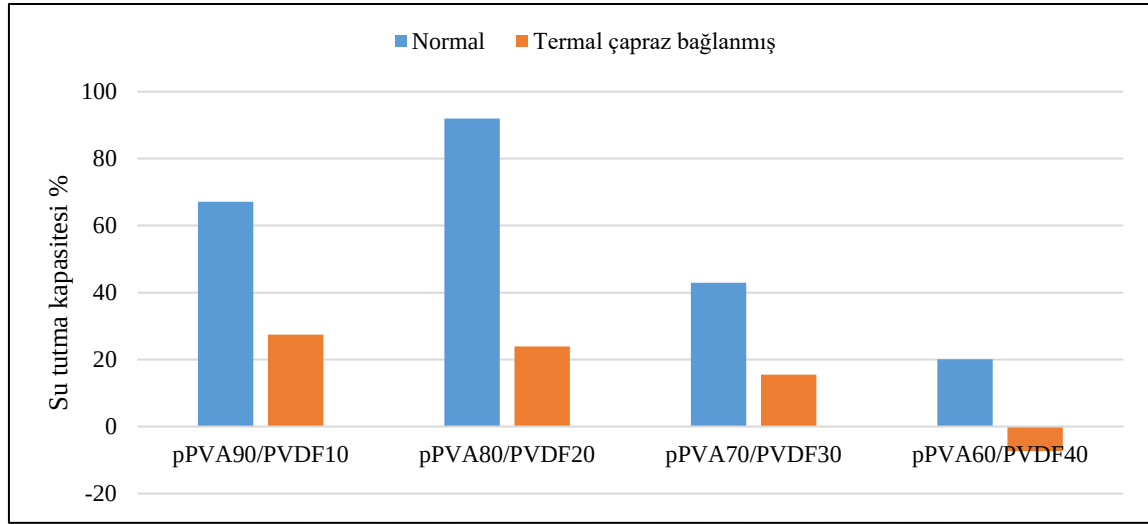
Resim 7.2. p40PVA50/PVDF50 kodlu membran



Resim 7.3. p40PVA90/PVDF10 kodlu membran

Termal aprazlama işlemi yapıldığında polimer matrisi içindeki su moleküllerinin bağlanabileceği moleküler boşlukların azalmasından kaynaklı su tutma yüzdesinin dūřmesi beklenmektedir. Deneysel veriler incelendiğinde aşağıda şekil 7.2’de görüldüğü gibi termal çaprazlama işlemi gerçekleştirilmesinin ardından su tutma kapasitelerinin dūřtė gözlemlenmiştir. Çapraz bağlanmamış membranların kalınlığının ve yüzey alanının artmasının temel nedeni ise yapısında OH⁻ grupları bulunan PVA’dan kaynaklanmaktadır.

Bu membranların yüksek hidrofilik karakterinden dolayı oda sıcaklığında kalınlık ve yüzey alanındaki artış da yüksek olmuştur. Termal çapraz bağlama gerçekleştirilmiş membranlarda ise hidrofilik karakterin zayıflamasının etkisi membranların şişme özellikleri üzerinde de görülmektedir. Çapraz bağlanmamış membranlara kıyasla daha düşük olan şişme özelliğinin membran performansı açısından daha iyi olacağı düşünülmektedir.



Şekil 7.2. Normal ve termal çapraz bağlanmış PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

7.3. Borofen, Grafen Oksit ve Borofen-Grafen Oksit Katkılı Fosfolanmış Termal Çapraz Bağlama Gerçekleştirilmiş %90 PVA- %10 PVDF Membranların Değerlendirilmesi

Sentezlenen membranlar içersinden seçilen p40PVA90/PVDF10 kodlu membran borofen ve grafen oksit ile katkılanarak özelliklerinin iyileştirilmesi planlanmıştır. Sadece borofen ve sadece grafen oksit katkısı yanında her ikisinin de beraber kullanılarak katkılanan membranın su tutma kapasitelerine ve şişme özelliklerine bakılmıştır. Bu değerler Çizelge 7.3’ verilmiştir.

Çizelge 7.3. Borofen ve grafen oksit ile katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliği

Membran Kodu	% Su Tutma Kapasitesi	% Yüzey Alanı Değişimi	% Kalınlık Değişimi
pPVA90/PVDF10-T	24,22	33,59	-27,57
pPVA90/PVDF10/b3-T	5,01	-9,66	-22,42
pPVA90/PVDF10/g3-T	13,31	6,25	-23,28
pPVA90/PVDF10/b1,5/g1,5-T	6,54	-22,86	-16,87

Kompozit membranın su tutma kapasitesi, PEMFC'nin proton iletkenliğini, mekanik ve hidrolitik özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Su tutma kapasitesi sonuçları incelendiğinde, membranlara %3 oranında katkı eklenmesinin membranın su tutma kapasitesi üzerine olumlu bir etkisi görülmemiş, katkı ile birlikte su tutma kapasitesi düşmüştür. p40PVA90/PVDF10-T kodlu katkısız membranın su tutma kapasitesi %24,22'ken katkılı membranlardan en yüksek su tutma kapasitesi %13,31 ile p40PVA90/PVDF10/g3-T kodlu membana aittir. Buna karşın, katkılı membranların şişme özellikleri katkısız membrana göre oldukça iyileşme göstermiştir.

İnorganik katkının membranların diğer özellikleri üzerine olan etkisi de incelenmiştir. Membranların öncelikle, proton iletkenliğinin bir ölçütü olan iyon değişim kapasitesi değerlerine bakılmıştır. Bu değerle Çizelge 7.4'te verilmiştir.

Çizelge 7.4. Borofen ve grafen oksit ile katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların iyon değişim kapasiteleri

Membran Kodu	İyon Değişim Kapasitesi (meq.g ⁻¹)
p40PVA90/PVDF10-T	0,833
p40PVA90/PVDF10/b3-T	1,491
p40PVA90/PVDF10/g3-T	1,214
p40PVA90/PVDF10/b1,5/g1,5-T	1,459

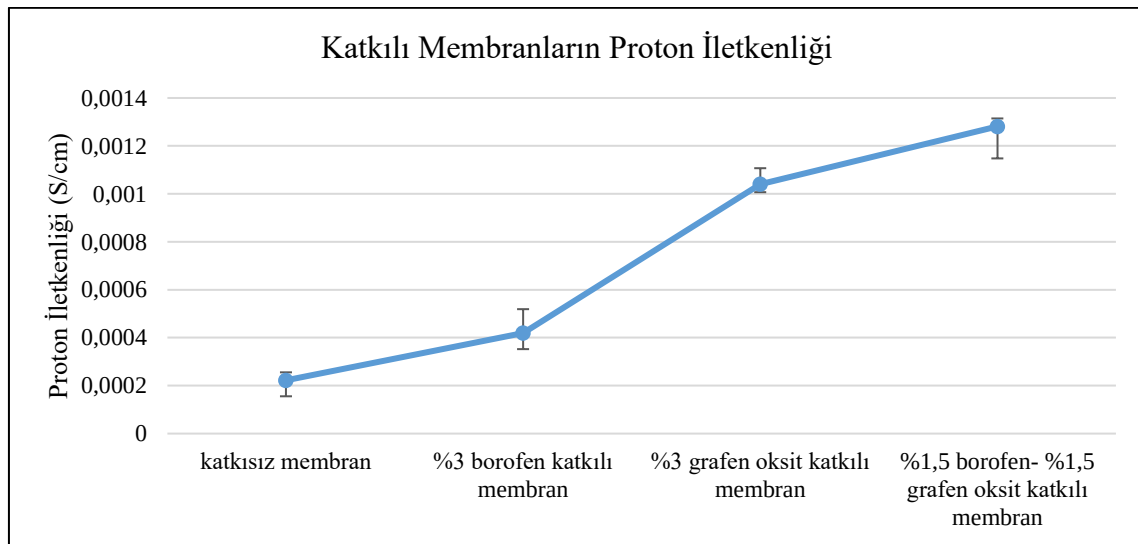
Sonuçlar incelendiğinde katkısız p40PVA90/PVDF10-T kodlu membranın iyon değişim kapasitesi, katkı miktarı ile 0,833 meq.g⁻¹'den 1,491 meq.g⁻¹'a kadar artış göstermektedir. Katkı maddelerinin getirmiş olduğu iyonik hareketlilik ile birlikte membranların iyon değişim kapasiteleri önemli ölçüde artmıştır.

Membranlar için en önemli özellik olan proton iletkenliğinin ölçülebilmesi adına membranların Empedans Analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu değerler Çizelge 7.5' de görülmektedir.

Çizelge 7.5. Borofen ve grafen oksit ile katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların proton iletkenlik değerleri

Membran Kodu	Proton İletkenliği S/cm
p40PVA90/PVDF10-T	0,0002222
p40PVA90/PVDF10/b3-T	0,0004190
p40PVA90/PVDF10/g3-T	0,0010404
p40PVA90/PVDF10/b1,5/g1,5-T	0,0012813

Katkısız, yalnızca borofen katkılı, yalnızca grafen oksit katkılı ve borofen-grafen oksit karışımı eklenen membranların proton iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. Her iki katkının ayrı ayrı proton iletkenliğini artırması ile birlikte, katkı maddelerinin birlikte kullanılmasının proton iletkenliği için daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Tek başına %3 borofen katkısının membranın proton iletkenliğini 0,222 mS/cm'den 0,419 mS/cm'ye çıkardığı, tek başına %3 grafen oksit katkısı kullanıldığında bu değer 1,040 mS/cm olduğu görülmüştür. Toplam katkı miktarı yine %3 olarak tutulup katkı olarak %1,5 borofen-%1,5 grafen oksit kullanıldığında ise proton iletkenliği 1,281 mS/cm'ye yükselmektedir. Aşağıda Şekil 7.3'te verilen grafikte de katkıların birlikte kullanılmasının proton iletkenliği üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 7.3. Borofen ve grafen oksit katkılarının proton iletkenliği üzerine etkisi

Membranlar için en önemli özellik olan proton iletkenliğinin katkı miktarı ile artış gösterdiği, her iki katkının birlikte kullanıldığında ise en yüksek proton iletkenliği değerine

ulaşıldığı görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında membranların katkılanması için borofen ve grafen oksitin birlikte kullanılmasına karar verilerek farklı oranlara katkının membran özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

7.4. Borofen/Grafen Oksit Katkılı Fosfolanmış Termal Çapraz Bağlama Gerçekleştirilmiş %90 PVA- %10 PVDF Membranların Değerlendirilmesi

Membranlar borofen/grafen oksit karışımı ile katkılanmış ve sonuçları incelenmiştir. Toplam katkı miktarı %3 ile %24 arasında değişmektedir.

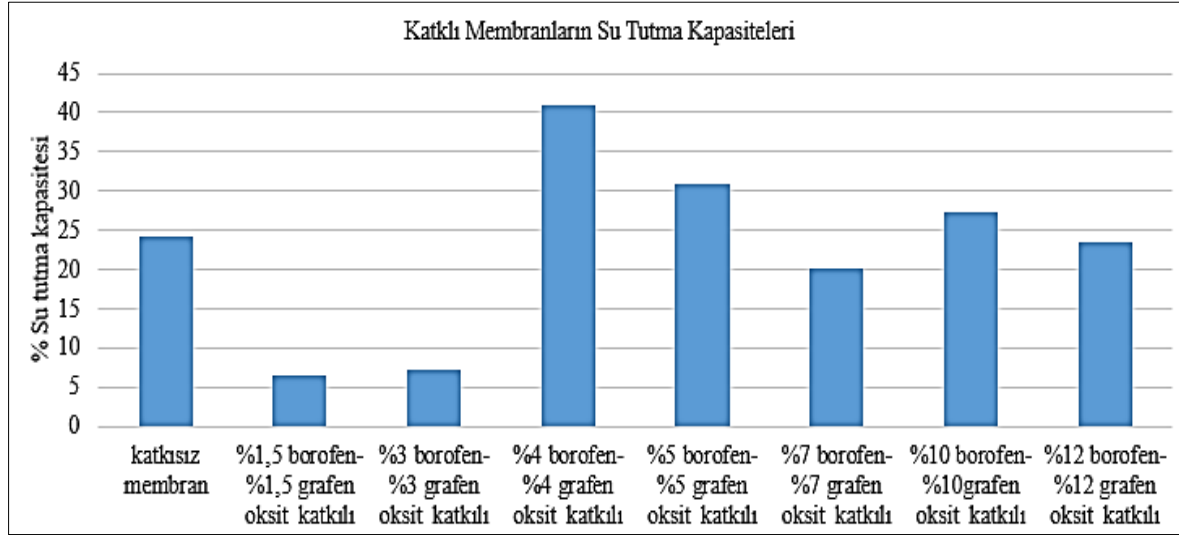
Öncelikle borofen/grafen oksit katkısının membranların su tutma kapasiteleri üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Su tutma kapasitesi sonuçları Çizelge 7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitesi ve şişme özelliği

Membran Kodu	% Su Tutma Kapasitesi	% Yüzey Alanı Değişimi	% Kalınlık Değişimi
p40PVA90/PVDF10-T	24,22	33,59	-27,57
p40PVA90/PVDF10/b1,5/g1,5-T	6,54	-22,86	-16,87
p40PVA90/PVDF10/b3/g3-T	7,24	4,76	-38,22
p40PVA90/PVDF10/b4/g4-T	41	10,00	-40,21
p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T	30,88	11,76	-28,48
p40PVA90/PVDF10/b7/g7-T	20,10	2,26	-38,55
p40PVA90/PVDF10/b10/g10-T	27,24	-10,36	-35,23
p40PVA90/PVDF10/b12/g12-T	23,38	0,00	-38,43

Membranların su tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında, en yüksek su tutmaya sahip olan membranın %41 ile toplam %8 katkı maddeli membran olduğu görülmüştür. Bu sonucu %30,88 ile %5 katkılı membran takip etmektedir. Nafyon 117 membranın su tutma kapasitesi ise 100 °C sıcaklıkta %38 olarak belirtilmiştir. Membranların su tutma kapasitelerinin katkı miktarının artması ile arttığı, daha sonra ise azalarak yaklaşık olarak aynı oranda kaldıkları gözlemlenmiştir. Membranların yüzey alanlarının artması ise kalınlıklarının azalmasına sebep olmuştur.

Şekil 7.4'te artan katkı oranı ile birlikte su tutma kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Bu artış p40PVA90/PVDF10/b4/g4-T kodlu membrana kadar devam etmiş, daha sonra ise su tutma kapasitesi düşmeye başlamıştır.



Şekil 7.4. Katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

Katkılı membranların oda sıcaklığı ile birlikte PEMFC çalışma sıcaklığı olan 80 °C'deki su tutma kapasiteleri de ölçülmüştür. Su tutma kapasiteleri ve şişme özellikleri Çizelge 7.7'de görülmektedir.

Çizelge 7.7. Katkılanmış PVA-PVDF karışımı membranların 80 °C'deki su tutma kapasitesi ve şişme özelliği

Membran Kodu	% Su Tutma Kapasitesi	% Yüzey Alanı Değişimi	% Kalınlık Değişimi
p40PVA90/PVDF10-T	32,24	21,21	-21,76
p40PVA90/PVDF10/b1,5/g1,5-T	58,33	21,00	-26,51
p40PVA90/PVDF10/b3/g3-T	44,98	36,00	-28,61
p40PVA90/PVDF10/b4/g4-T	111,65	34,44	-29,27
p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T	149,56	21,43	-29,42
p40PVA90/PVDF10/b7/g7-T	77,13	35,80	-14,96
p40PVA90/PVDF10/b10/g10-T	81,82	46,67	-39,58
p40PVA90/PVDF10/b12/g12-T	53,27	92,00	-77,63

Sonuçlar incelendiğinde sentezlenen tüm membranların su tutma kapasitelerinin oda sıcaklığına göre 80 °C sıcaklıkta daha yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin p40PVA90/PVDF10/b4/g4-T kodlu membranın oda sıcaklığındaki su tutma kapasitesi %41'ken bu değer 80 °C'de %111,65'e çıkmıştır.

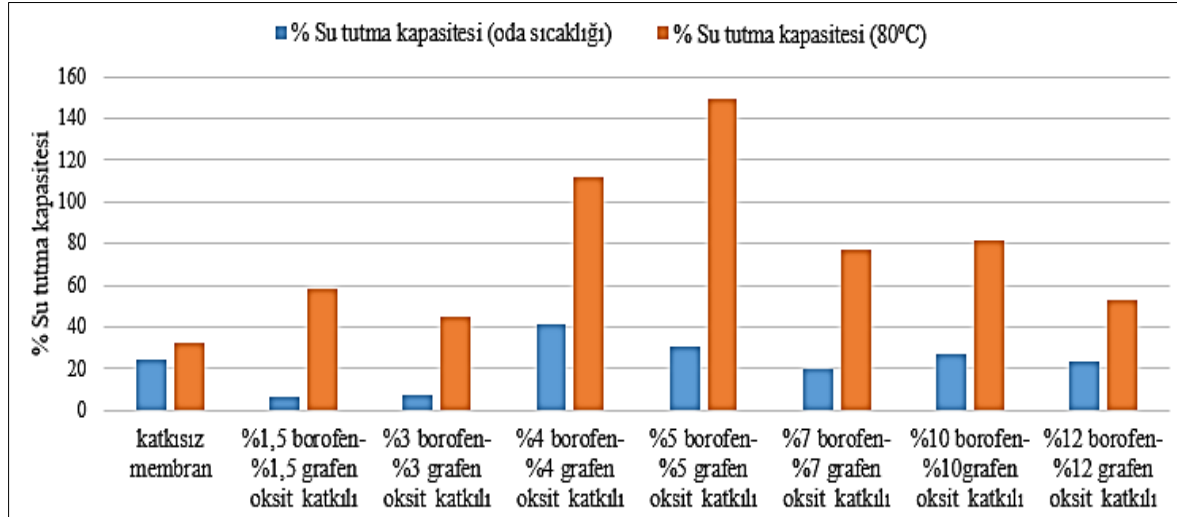
Bu sıcaklıkta en yüksek su tutma kapasitesine p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membran ile ulaşılmıştır. Bu membranın su tutma kapasitesi %149,56'dır. Nafyon 117'nin su tutma kapasitesi ise %38'dir.

Bu artış artan sıcaklıkla birlikte iyonik hareketliliğin artması ve su moleküllerinin mevcut polimer yapı hacimlerine daha fazla nüfuz edebilmesine bağlanabilir [5].

Sıcaklığın artmasıyla beraber artan membran esnekliğinin sonucunda iyonik hareketlilik artar, difüzyon hızı artar ve su molekülleri daha fazla serbest hacimle karşılaşır. Bunun sonucunda yüksek sıcaklıklarda, düşük sıcaklıklara göre daha yüksek su tutma kapasite değerleri elde edilir [62].

Membranların oda sıcaklığında ve 80 °C'deki su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması Şekil 7.5'te görülmektedir. Şekilde 80 °C'deki su tutma kapasitesinin artışı net bir şekilde görülmektedir. Ortalama olarak 80 °C'deki su tutma kapasitesi, oda sıcaklığındakinden 4 kat daha fazladır.

Membranların kalınlıklarında azalma meydana gelmiş fakat boyut değişimleri artış göstermektedir. Kalınlıkla birlikte boyut değişiminde de azalma görülmediğinden, membranların kalınlıklarındaki düşüşün, membran matrisini oluşturan PVA'nın su içerisinde çözünmesinden değil de boyut değişiminden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 7.5. Katkılı membranların oda sıcaklığı ve 80 °C’deki su tutma kapasiteleri

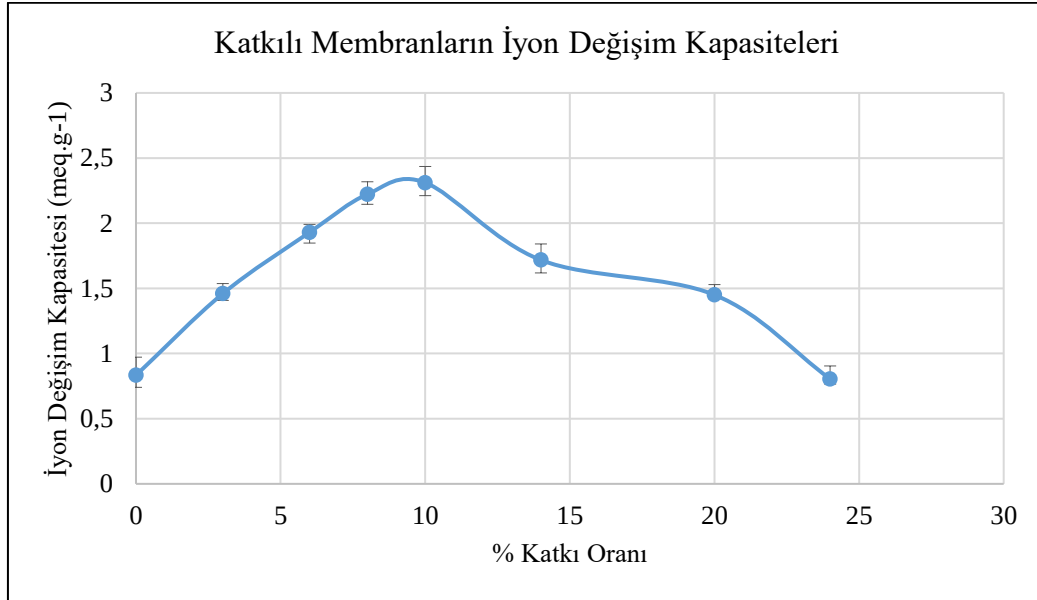
İyon değişim kapasitesi, proton iletkenliğinin bir göstergesi olduğundan membranlar için önemli bir parametredir. Tüm katkıli membranların iyon değişim kapasiteleri ölçülerek değerler Çizelge 7.8’de sunulmuştur.

Çizelge 7.8. Katkılı membranların iyon değişim kapasiteleri

Membran Kodu	İyon Değişim Kapasitesi (meq.g ⁻¹)
p40PVA90/PVDF10-T	0,833
p40PVA90/PVDF10/b1,5/g1,5-T	1,459
p40PVA90/PVDF10/b3/g3-T	1,930
p40PVA90/PVDF10/b4/g4-T	2,222
p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T	2,311
p40PVA90/PVDF10/b7/g7-T	1,718
p40PVA90/PVDF10/b10/g10-T	1,450
p40PVA90/PVDF10/b12/g12-T	0,805

Katkısız olan p40PVA90/PVDF10-T kodlu membranın iyon değişim kapasitesi 0,833 meq.g⁻¹’ken katkı miktarı ile bu değer p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membranda 2,5 kattan daha fazla artarak 2,311’e ulaşmıştır. Bu ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında nafyon 117’nin iyon değişim kapasitesi ise 0,95- 1,01 meq.g⁻¹ olarak belirtilmektedir.

Şekil 7.6’da görüldüğü gibi iyon değişim kapasitesinin eklenen katkı miktarı ile arttığı, %5 katkı oranından sonra ise azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Bu düşüşün, yüksek katkı oranlarında katkı maddesinin artık bir katkı maddesi değil de dolgu malzemesi gibi davranıyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7.6. Katkılı membranların iyon değişim kapasiteleri

İyon değişim kapasitesinin ölçülmesi için hazırlanan membranlara ait resim ise Resim 7.4’te verilmiştir. Tutarlılığın yüksek olması adına her membrandan üç adet numune kullanılmıştır.



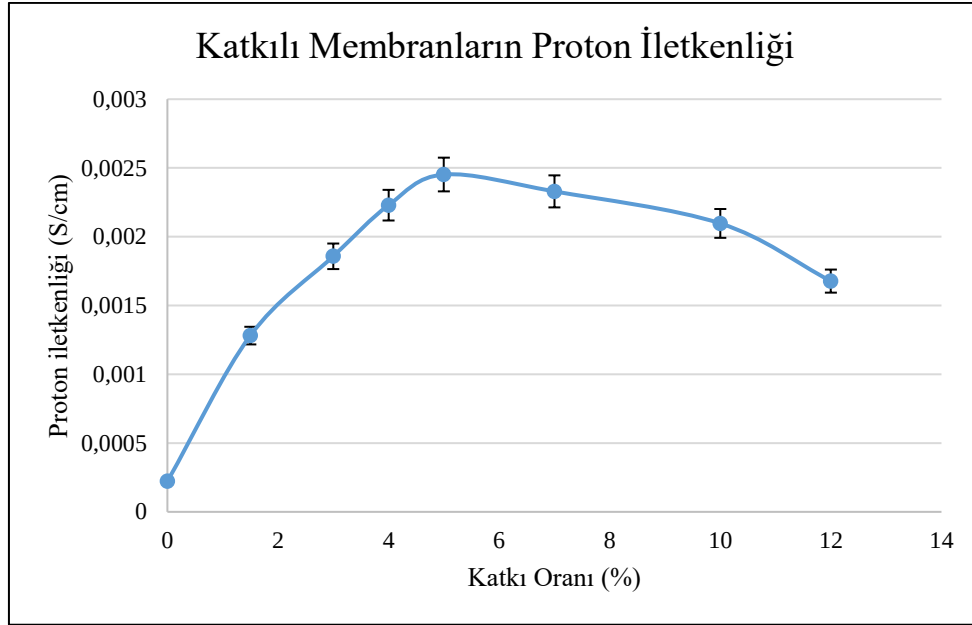
Resim 7.4. İyon değişim kapasitesi hesaplanması için hazırlanan membranlar

Katkı oranları arttırılan membranların proton iletkenlik değerleri ölçülerek Çizelge 7.9’da bu değerler verilmiştir.

Çizelge 7.9. Katkılı membranların proton iletkenlik sonuçları

Membran Kodu	Proton İletkenliği S/cm
p40PVA90/PVDF10-T	0,0002222
p40PVA90/PVDF10/b1,5/g1,5-T	0,0012813
p40PVA90/PVDF10/b3/g3-T	0,0018579
p40PVA90/PVDF10/b4/g4-T	0,0022295
p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T	0,0024524
p40PVA90/PVDF10/b7/g7-T	0,0023298
p40PVA90/PVDF10/b10/g10-T	0,0020968
p40PVA90/PVDF10/b12/g12-T	0,0016774

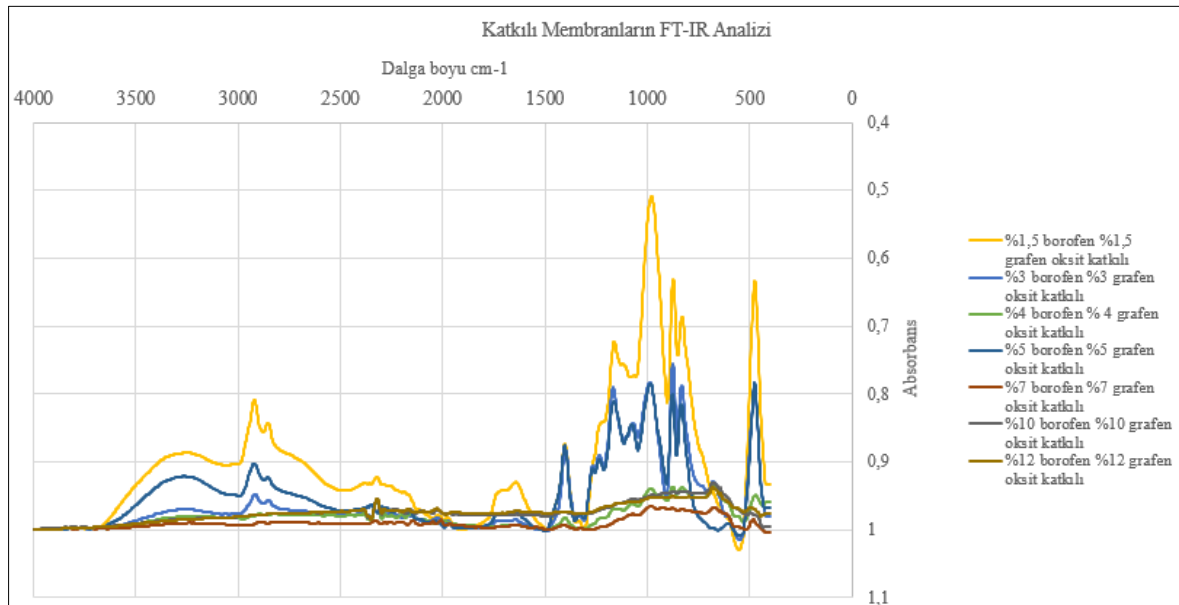
Membranların proton iletkenliklerinin katkı miktarı ile arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış Şekil 7.7’de görüldüğü gib, p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membrana kadar sürmektedir. Katkisız membranın proton iletkenliği 0,222 mS/cm’ken bu değer katkı miktarı ile artmakta ve p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membranda 2,4524 mS/cm’ye ulaşmaktadır. Nafyon 117’nin proton iletkenliği ise 0,1 S/cm’dir fakat bu ölçüm 4 problu teknik ile ölçülen proton iletkenliği sonucudur. Yapılan çalışmada proton iletkenliği 2 problu teknik ile ölçülmüştür. Toplamda %10 katkı içeriğinden sonra (p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membrandan daha fazla katkı içeren membranlarda) kompozit malzemelerden çok katkı malzemelerinin özelliklerinin ön plana çıktığı ve proton iletkenliğinin bir miktar düştüğü gözlemlenmiştir. Membranların iyon değişim kapasitesi ile proton iletkenliği arasında doğrudan bir ilişki vardır. Yüksek iyon değişim kapasitesine sahip bir membranın yüksek proton iletkenliğine de sahip olması beklenmektedir. Beklenildiği gibi membranların iyon değişim kapasitesi grafiği ile proton iletkenliği grafikleri birbirlerine paralellik göstermektedir. PVA’nın hidrofilik karakteri sayesinde, proton iletiminin Grotthuss mekanizması tarafından kontrol edildiği düşünülmektedir. Aynı zamanda fosfolama sayesinde yapıda bulunan fosfonik asit (PO_2H^+) gruplarının Grotthuss mekanizması ile membranın proton iletkenliğinin arttırdığı çıkarımı yapılmıştır. Borofen ve GO’nun -OH gruplarının ise taşıyıcılı mekanizma ile membrandaki proton transferini arttırmasından kaynaklı artan katkı miktarı ile proton iletkenliğinin arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.7. Katkılı membranların proton iletkenliği

7.4.1. FT-IR analizleri

Membranların FT-IR analizleri yapılarak yapılar irdelenmiştir. Tüm katkılı membranların FT-IR pikleri Şekil 7.8’de sunulmuştur.



Şekil 7.8. Tüm borofen/grafen oksit katkılı membranların FT-IR analizleri

3350-3400, 2900-3000 cm^{-1} ’de gözlenen pikler O-H bağlarıdır. PVA yapısındaki CH-CH₂, (OH)-C-(OH), C-O-C, (C-O)-C-OH bağları sırasıyla 1500, 1400, 1300, 1000-1200 cm^{-1}

dalga boylarında gözlemlenmiştir. CO-O ve ortofosforik asit etkileşim pikleri 1700 cm^{-1} dalga boyunda civarında görülmüştür. Ortofosforik asidin varlığından kaynaklanan fosfat gruplarına ait pikler de 1100 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir [63].

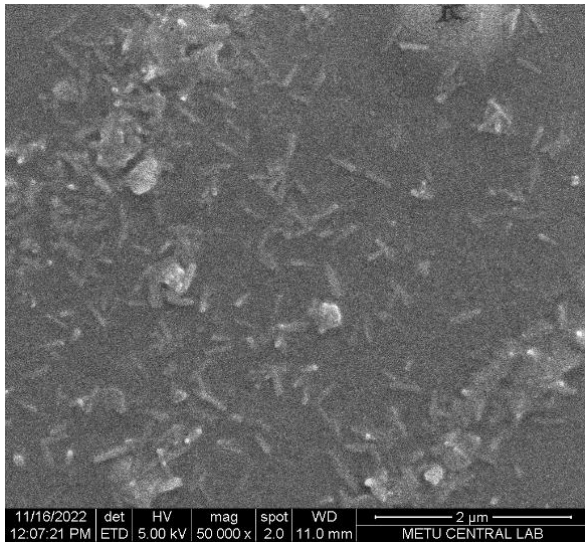
Sırasıyla $1000\text{--}1100$, 1400 , 1700 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler grafen oksit oksitteki C-O, C-OH ve C=O bağlarından kaynaklıdır [64].

Yine sırasıyla 2900 , 1400 , $1200\text{--}1300$, 1000 ve $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında görülen pikler ise to -OH, B-B, B-H, B-O, B-O-B titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [65].

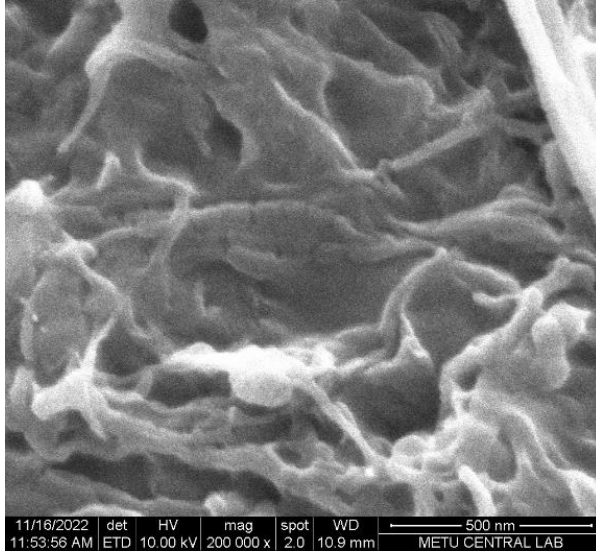
$3050 - 2980\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki pikler PVDF'nin CH_2 asimetric ve simetric titreşiminden kaynaklı olup PVDF'nin C-C bağı 1185 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 880 ve 830 cm^{-1} 'deki pikler, PVDF'nin C-C-C asimetric gerilme titreşimi ve CF gerilme titreşimi ile ilişkilidir [66].

7.4.2. SEM analizleri

Literatürdeki verilere göre karşılaştırmalar yapılarak SEM görüntüleri incelenmiştir. Kompozit membran homojen bir şekilde sentezlenebilmiştir. Resim 7.5'te bulunan SEM görüntüsünde görülen küresel ve düzensiz yapılar borofene aittir [67]. Resim 7.6'da ise 200.000 büyütme ile grafen oksite ait görüntüler gözlemlenebilmektedir [64].



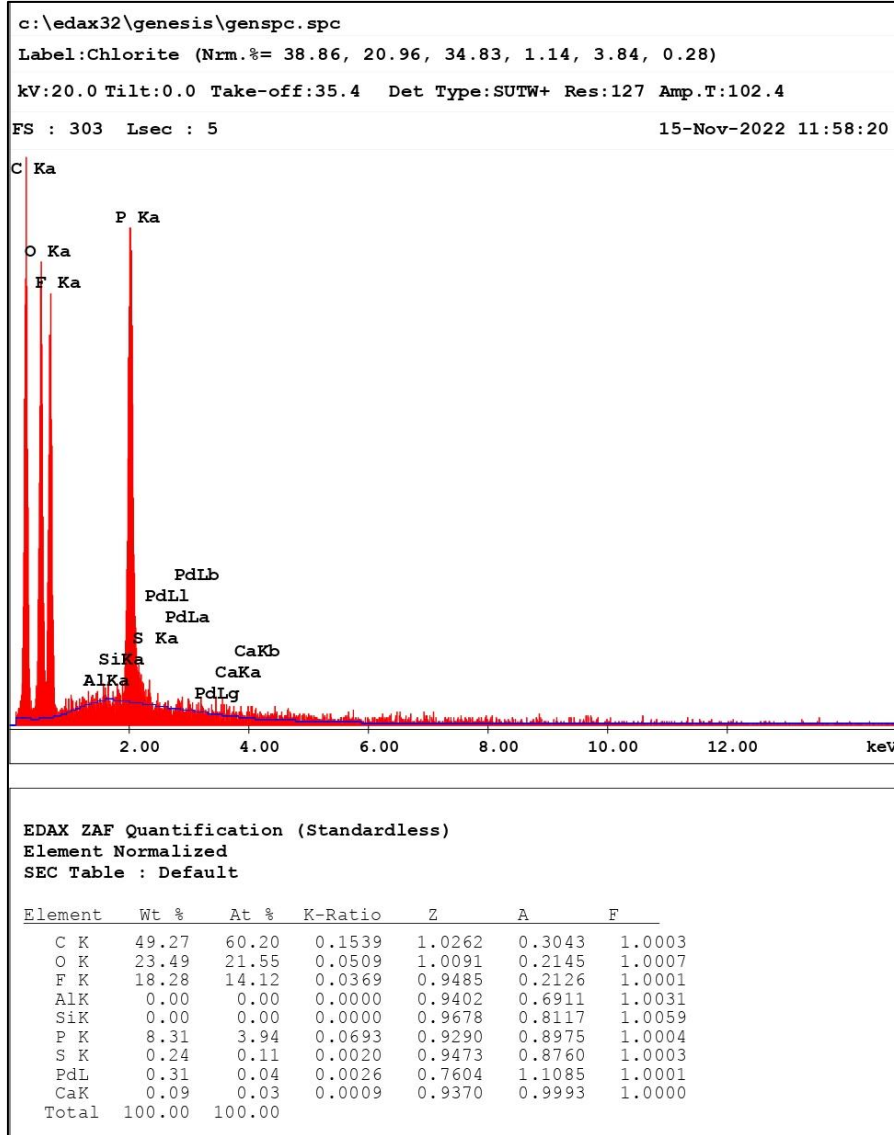
Resim 7.5. pPVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membrana ait SEM görüntüsü



Resim 7.6. pPVA90/PVDF10/g3-T kodlu membrana ait SEM görüntüsü

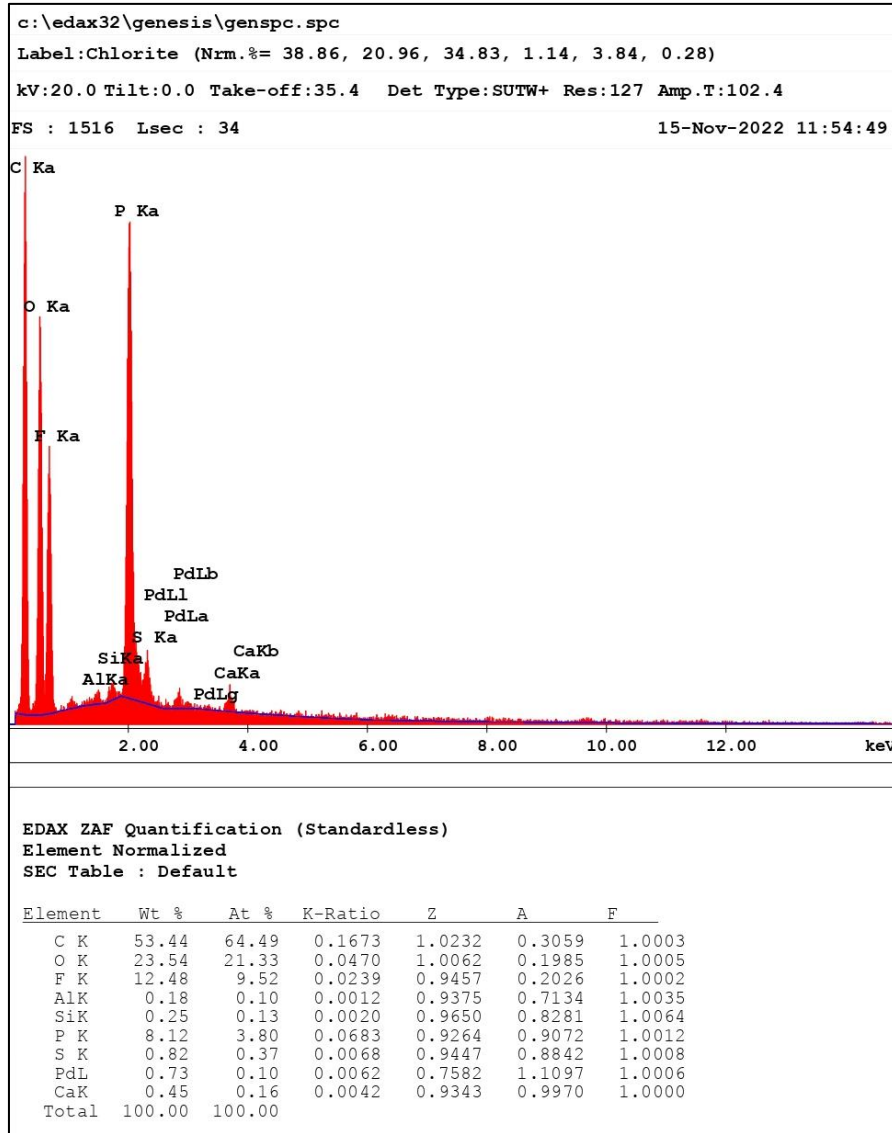
7.4.3. EDX analizleri

Şekil 7.9’da katkısız p40PVA90/PVDF10-T kodlu membranın EDX analizi görülmektedir. Analiz sonucunda görülen flor, PVDF; fosfor, ortofosforik asit; karbon ise PVA ve PVDF kaynaklıdır.



Şekil 7.9. pPVA90/PVDF10-T kodlu membranın EDX analizi

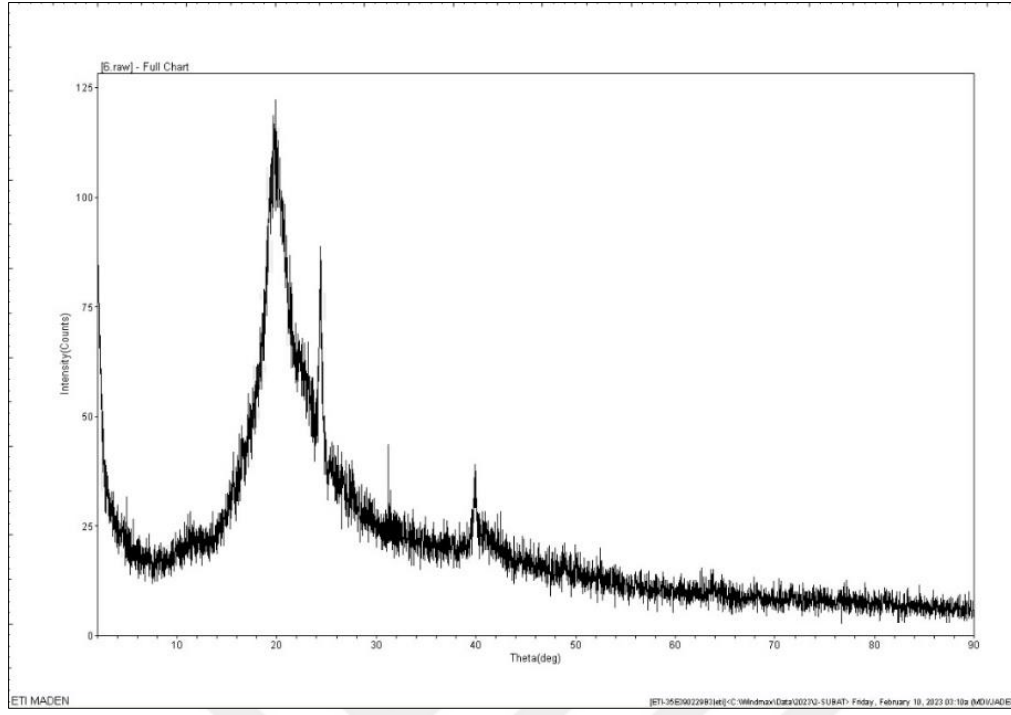
Şekil 7.10’da verilen p40PVA90/PVDF10/b12/g12-T kodlu membrana ait analiz sonuçlarında yukarıda verilen katkısız membrana kıyasla artmış karbon miktarının grafen oksit kaynaklıdır. Katkılı membranların sonuçları incelendiğinde borofen katkısı içermeyen membran sonuçlarında S ve Pd miktarlarının düşük olduğu, borofen oranının artması ile birlikte S ve Pd miktarlarının da arttığı görülmüştür. Bu sebeple bor ile benzer pike sahip S ve Pd miktarlarının toplamının borofeni gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 7.10. pPVA90/PVDF10/b12/g12-T kodlu membranın EDX analizi

7.4.4. XRD analizleri

Şekil 7.11’de sentezlenen membranlardan p40PVA90/PVDF10/b12/g12-T kodlu membranın XRD analiz sonucu bulunmaktadır. Şekilde $2\theta \sim 19.2^\circ - 20.2^\circ$ ’de görülen pik PVA ve PVDF’den kaynaklanmaktadır. Bu malzemeler amorf yapıda olduklarından daha şiddetli ve bant şeklinde pik gözlenmiştir. $\sim 32^\circ$ ’de ve 40° ’de görülen pik borofen kaynaklı olup $\sim 12^\circ$ ve 40° ’deki pikler grafen oksit oksite aittir [68,69]. İnorganik katkıların kristalliğinden dolayı bu pikler daha sivri görülmektedir.



Şekil 7.11. pPVA90/PVDF10/b12/g12-T membrana ait XRD analizi



8. SONUÇ VE ÖNERİLER

PEMFC'ler için kullanılan perflurosülfonik asit bazlı ticari membranların pahalı olması ve kullanım sıcaklıklarının sınırlı olması sebepleriyle alternatif membran sentezi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada ise iyi su tutma kapasitesine ve düşük şişme derecesine ve eklenen katkılar ile iyileşmiş proton iletkenlik değerlerine sahip membranlar sentezlenmiştir. Çalışmada membran matrisi için PVA-PVDF kullanılmıştır. PVA'nın film oluşturma kapasitesi ve modifiye edilebilirliği, PVDF'nin ise yüksek mukavemetinden faydalanmak adına membran ana yapısında iki malzeme birlikte kullanılmıştır. Yapılan literatür taramalarında fosfolamanın sülfolamaya kıyasla daha etkili sonuçlar verdiği görüldüğünden aktif grup olarak fosfolama seçilmiş ve iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliğini iyileştirmek amacıyla PVA 50°C'de fosfolanarak kullanılmıştır. Fosfolama derecesinin belirlenmesi için saf PVA, %10, %20, %30, %40 ve %50 fosfolama derecelerine sahip PVA membranlar karşılaştırılmış ve %222 su tutma kapasitesi ve düşük şişme özelliği ile içlerinden en iyi sonuçları veren %40 fosfolama seçilmiştir. Fosfolanmış PVA ile PVDF farklı oranlarda karıştırılarak sonuçları karşılaştırılmıştır. En yüksek su tutma kapasitesine sahip membran %91,94 ile p40PVA80/PVDF20 kodlu membrandır. Bu değeri %67,14 ile p40PVA90/PVDF10 kodlu membran takip etmektedir. İki membranın şişme özellikleri birbirine yakın olup yüksek PVA içeriği sebebiyle p40PVA90/PVDF10 kodlu membranın katkılanmasına karar verilmiştir. Çalışmada PVA oranı arttıkça su tutma kapasitesinin arttığı, PVDF oranı arttığında ise film oluşturma kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. En yüksek PVDF içeriğinde sahip p50PVA90/PVDF50 kodlu membran düşük film oluşturma kapasitesi sebebiyle kalıptan çıkarılamayarak parçalanmıştır. Diğer membranlarda ise böyle bir durum söz konusu olmamıştır. Katkı maddesi olarak ise kimyasal ve fiziksel stabiliteyi, proton iletkenliğini ve membran mukavemetini arttırması amacıyla borofen ve grafen oksit tercih edilmiştir. Borofen, membranlar için katkı maddesi olarak ilk kez denenmiş olup, katkı olarak yalnızca borofen, yalnızca grafen oksit ve borofen-grafen oksit karışımı denenmiş, iki malzemenin birlikte kullanılmasının proton iletkenliğine olan olumlu etkisinden ötürü ise katkı maddesi olarak borofen-grafen oksit karışımı kullanılmaya karar verilmiştir. Membrana eklenen toplam katkı oranı ise kütlece %3 ile %24 arasında değişmektedir. Sentezlenen katkılı membranlardan p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membran %30,88 su tutma kapasitesi, %11,76 şişme özelliği, 2,311 meq.g⁻¹ iyon değişim kapasitesi ve 2,4524 mS/cm proton iletkenliği ile en iyi performansı sergilemiştir. Çalışmada katkı oranının artması ile proton iletkenliğinin ve iyon değiştirme kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış

p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membrana kadar devam ediyor olup daha sonrasında değerlerde düşüş gözlemlenmektedir. Bu düşüşün yüksek katkı oranlarında, katkı maddesinin artık katkı maddesi değil, dolgu malzemesi gibi davranıyor olmasından kaynaklandığı görülmüştür. Aynı zamanda toplam katkı oranının %20 ve %24 olduğu p40PVA90/PVDF10/b10/g10-T ve p40PVA90/PVDF10/b12/g12-T kodlu membranların kırılganlıkları daha düşük oranda katkı içeren membranlara kıyasla belirgin şekilde artmıştır. Bu membranlarda kırılganlık termal çapraz bağlama öncesinde de mevcuttur. Çalışmada termal çapraz bağlamanın membran özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiş olup membranların termal çaprazlama işlemi sonrasında kırılganlaştıkları ve su tutma kapasitelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. İyon değişiminin protonlar sayesinde gerçekleşmesinden kaynaklı proton iletkenliği ve iyon değişim kapasitesi birbirlerine paralellik göstermektedir. Sentezlenen tüm membranlarda yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve fonksiyonel grupların yapıya katılıp katılmadığının belirlenmesi amacıyla membranlarda FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunun dışında karakterizasyon çalışması olarak membranların su tutma kapasiteleri, şişme özellikleri, empedans analizleri, iyon değişim kapasiteleri, SEM, XRD ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler literatürdeki verilerle karşılaştırılarak membran yapıları doğrulanmıştır. Tüm sonuçlar ışığında membran matrisi olarak PVA ve PVDF'nin birlikte kullanılmasının olumlu sonuçlar verdiği, membran yapısına eklenen inorganik katkıların ise hem su tutma kapasitesine hem de proton iletkenliğine olumlu etki ettiği gözlemlenmiştir. Çalışmada nafyon 117'nin proton iletkenliği 0,1 S/cm olarak ölçülmüştür. Sentezlenen membranlar içinden en iyi performansı sergileyen p40PVA90/PVDF10/b5/g5-T kodlu membranının ise proton iletkenliği 0,00245 S/cm'dir. Nafyonda mevcut olan sülfonik asit grupları, hidrofilik ve hidrofobik bölgeler arasındaki denge, flor içeriğinin ve esnek polimer yapısının birleşimi ve bunların proton iletkenliğine olan etkisi göz önünde bulundurulduğunda sentezlenen membran ile nafyonun sonuçları arasındaki fark normal kabul edilmektedir. Çalışma sonucunda elde edilen veriler umut verici olup, sentezlenen membran üzerine ileri çalışmalar gerçekleştirilerek iyileştirmeler yapıldığında elde edilen membranın PEMFC'ler için ticari membranlara alternatif oluşturma kapsamında gelecek vadedebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

1. United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2022). *World Population Prospects 2022: Summary of Results*. UN DESA/POP/2022/TR/NO. 3
2. Bıyıkoglu, A. (2003). Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3), 523-542.
3. Sharaf, O. Z., & Orhan, M. F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 810-853.
4. Beydaghi, H., Javanbakht, M., & Kowsari, E. (2014). Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol)/sulfonated graphene oxide nanocomposite membranes for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(43), 16621-16632.
5. Yagizatli, Y., Ulas, B., Cali, A., Sahin, A., & Ar, I. (2020). Improved fuel cell properties of Nano-TiO₂ doped Poly (Vinylidene fluoride) and phosphonated Poly (Vinyl alcohol) composite blend membranes for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35130-35138.
6. Abdel-Karim, A., Luque-Alled, J. M., Leaper, S., Alberto, M., Fan, X., Vijayaraghavan, A., ... & Gorgojo, P. (2019). PVDF membranes containing reduced graphene oxide: Effect of degree of reduction on membrane distillation performance. *Desalination*, 452, 196-207.
7. Yagizatli, Y., Sahin, A., & Ar, I. (2022). Effect of thermal crosslinking process on membrane structure and PEM fuel cell applications performed with SPEEK-PVA blend membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(95), 40445-40461.
8. Behling N. H. (2012). *Fuel cells current technology challenges and future research needs*. Burlington: Elsevier.
9. Frano, B. (Editor). (2005). *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Burlington: Elsevier.
10. O'hayre, R., Cha, S. W., Colella, W., & Prinz, F. B. (2016). *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons.
11. Wallace, H. D. (2019). *Fuel cells: A challenging history*. Substantia, 3(2), 83-97.
12. Brey Sánchez, J. J., Muñoz, D., Mesa, V., & Guerrero, T. (2017). Use of fuel cells and electrolyzers in space applications: From energy storage to propulsion/deorbitation. *In E3S web of conferences*, (16).
13. Wang, J., He, N., Fei, J., Ma, Z., Ji, Z., Chen, Z., ... & Huang, Y. (2022). Flexible and wearable fuel cells: A review of configurations and applications. *Journal of Power Sources*, 551, 232190.

14. Wang, Y., Seo, B., Wang, B., Zamel, N., Jiao, K., & Adroher, X. C. (2020). Fundamentals, materials, and machine learning of polymer electrolyte membrane fuel cell technology. *Energy and AI*, 1, 100014.
15. Abdelkareem, M. A., Elsaid, K., Wilberforce, T., Kamil, M., Sayed, E. T., & Olabi, A. (2021). Environmental aspects of fuel cells: A review. *Science of The Total Environment*, 752, 141803.
16. Bhatt, S., Gupta, B., Sethi, V. K., & Pandey, M. (2012). Polymer exchange membrane (PEM) fuel cell: a review. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2(1), 219-226.
17. Chikhaliya, N. P., Rathwa, Y. J., & Likhariya, T. (2021). Polybenzimidazoles as proton exchange membrane in fuel cell applications. *High Performance Polymers*, 33(9), 998-1011.
18. Spiegel, C. (2007). *Designing and building fuel cells* (Vol. 87). New York: McGraw-hill.
19. Barbir, F. (2012). *PEM fuel cells: theory and practice*. New York: Academic Press, 26-32.
20. Tsang, M. W., Holdcroft, S. (2012). Alternative proton exchange membranes by chaingrowth polymerization. *Polymers for a Sustainable Environment and Green Energy* 10, 651.
21. Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., Zhang, J. (2007). A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169(2), 221-23
22. Sánchez-Ballester, S. C., Soria, V., Rydzek, G., Ariga, K., & Ribes-Greus, A. (2020). Synthesis and characterization of bisulfonated poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite membranes with improved proton exchange capabilities. *Polymer Testing*, 91, 106752.
23. Okonkwo, P. C., Belgacem, I. B., Emori, W., Uzoma, P. C. (2021). Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(55), 27956-27973.
24. Çalı, A., Şahin, A., & Irfan, A. R. (2022). Experimental Investigation of boron phosphate Incorporated speak/pvdf blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(95), 40476-40490.
25. Zuo, Z., Fu, Y., Manthiram, A. (2012). Novel blend membranes based on acid-base interactions for fuel cells. *Polymers*, 4(4), 1627-1644.
26. Xiao, T., Wang, R., Chang, Z., Fang, Z., Zhu, Z., & Xu, C. (2020). Electrolyte membranes for intermediate temperature proton exchange membrane fuel cell. *Progress in Natural Science: Materials International*, 30(6), 743-750.
27. Nagarale, R. K., Shin, W., & Singh, P. K. (2010). Progress in ionic organic-inorganic composite membranes for fuel cell applications. *Polymer Chemistry*, 1(4), 388-408.

28. Nuriyev, F., Şahin, A., & AR, İ. (2018, Kasım). *Pem Yakıt Pillerinde Organik/İnorganik Nanokompozit Membran Geliştirilmesi*, I. Uluslararası Mersin Sempozyumu, Mersin.
29. Kumar, P. S., & Carolin, C. F. (2019). Polymer Electrolyte Membranes. *Diffusion Foundations*, 23, 82-89.
30. Şahin, A., Balbaşı, M., & İrfan, A. R. (2009). Borik Asit Ve Boron Fosfat Destekli, Sülfolanmış Polistiren/Polivinil Alkol Kompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 24(1), 137-144.
31. Şahin, A. (2007). *Yakıt hücrelerinde kullanmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozit membran sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Ankara.
32. Radha, M. A., Şahin, A., Pehlivan, E., & İrfan, A. R. (2019). Inorganic Acid Doped Highly Hydroxylated Polymer Based Thin Membrane. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1888-1895.
33. Şahin, A., & Ar, İ. (2015). Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly (vinyl alcohol) based composite membranes. *Journal of Power Sources*, 288, 426-433.
34. Sahin, A. (2018). The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 271, 127-136.
35. Pal, S., Mondal, R., & Chatterjee, U. (2021). Sulfonated polyvinylidene fluoride and functional copolymer based blend proton exchange membrane for fuel cell application and studies on methanol crossover. *Renewable Energy*, 170, 974-984.
36. Cali, A., Yağızatlı, Y., Sahin, A., & Ar, İ. (2020). Highly durable phosphonated graphene oxide doped polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35171-35179.
37. Krishnan, N. N., Lee, S., Ghorpade, R. V., Konovalova, A., Jang, J. H., Kim, H. J., ... & Han, H. (2018). Polybenzimidazole (PBI-OO) based composite membranes using sulfophenylated TiO₂ as both filler and crosslinker, and their use in the HT-PEM fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 560, 11-20.
38. Cheng, Y., Zhang, J., Lu, S., Kuang, H., Bradley, J., De Marco, R., ... & Cui, C. Q. (2018). High CO tolerance of new SiO₂ doped phosphoric acid/polybenzimidazole polymer electrolyte membrane fuel cells at high temperatures of 200–250° C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(49), 22487-22499.
39. Abouzari-Lotf, E., Zakeri, M., Nasef, M. M., Miyake, M., Mozarmnia, P., Baziliah, N. A., ... & Ahmad, A. (2019). Highly durable polybenzimidazole composite membranes with phosphonated graphene oxide for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 412, 238-245.

40. Yusoff, Y. N., Loh, K. S., Wong, W. Y., Daud, W. R. W., & Lee, T. K. (2020). Sulfonated graphene oxide as an inorganic filler in promoting the properties of a polybenzimidazole membrane as a high temperature proton exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 27510-27526.
41. Krishnan, N. N., Joseph, D., Duong, N. M. H., Konovalova, A., Jang, J. H., Kim, H. J., ... & Henkensmeier, D. (2017). Phosphoric acid doped crosslinked polybenzimidazole (PBI-OO) blend membranes for high temperature polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 544, 416-424.
42. Krishnan, N. N., Duong, N. M. H., Konovalova, A., Jang, J. H., Park, H. S., Kim, H. J., ... & Henkensmeier, D. (2020). Polybenzimidazole/tetrazole-modified poly (arylene ether) blend membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 614, 118494.
43. Han, J., Lee, H., Kim, J., Kim, S., Kim, H., Kim, E., ... & Lee, J. C. (2020). Sulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membrane having sulfonated polytriazole grafted graphene oxide for high-performance proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 612, 118428.
44. Lin, B., Yuan, W., Xu, F., Chen, Q., Zhu, H., Li, X., ... & Ding, J. (2018). Protic ionic liquid/functionalized graphene oxide hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell applications. *Applied Surface Science*, 455, 295-301.
45. Xu, X., Wang, H., Lu, S., Guo, Z., Rao, S., Xiu, R., & Xiang, Y. (2015). A novel phosphoric acid doped poly (ethersulphone)-poly (vinyl pyrrolidone) blend membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 286, 458-463.
46. Mazzapioda, L., Panero, S., & Navarra, M. A. (2019). Polymer electrolyte membranes based on Nafion and a superacidic inorganic additive for Fuel Cell applications. *Polymers*, 11(5), 914.
47. Martina, P., Gayathri, R., Pugalenth, M. R., Cao, G., Liu, C., & Prabhu, M. R. (2020). Nanosulfonated silica incorporated SPEEK/SPVdF-HFP polymer blend membrane for PEM fuel cell application. *Ionics*, 1-12
48. Sahin, A., Tasdemir, H. M., & Ar, İ. (2019). Improved performance and durability of sulfonated polyether ether ketone/cerium phosphate composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Ionics*, 25(11), 5163-5175.
49. Al-Othman, A., Nancarrow, P., Tawalbeh, M., Ka'ki, A., El-Ahwal, K., El Taher, B., & Alkasrawi, M. (2021). Novel composite membrane based on zirconium phosphate-ionic liquids for high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(8), 6100-6109.
50. Lee, H., Han, J., Kim, K., Kim, J., Kim, E., Shin, H., & Lee, J. C. (2019). Highly sulfonated polymer-grafted graphene oxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 74, 223-232.

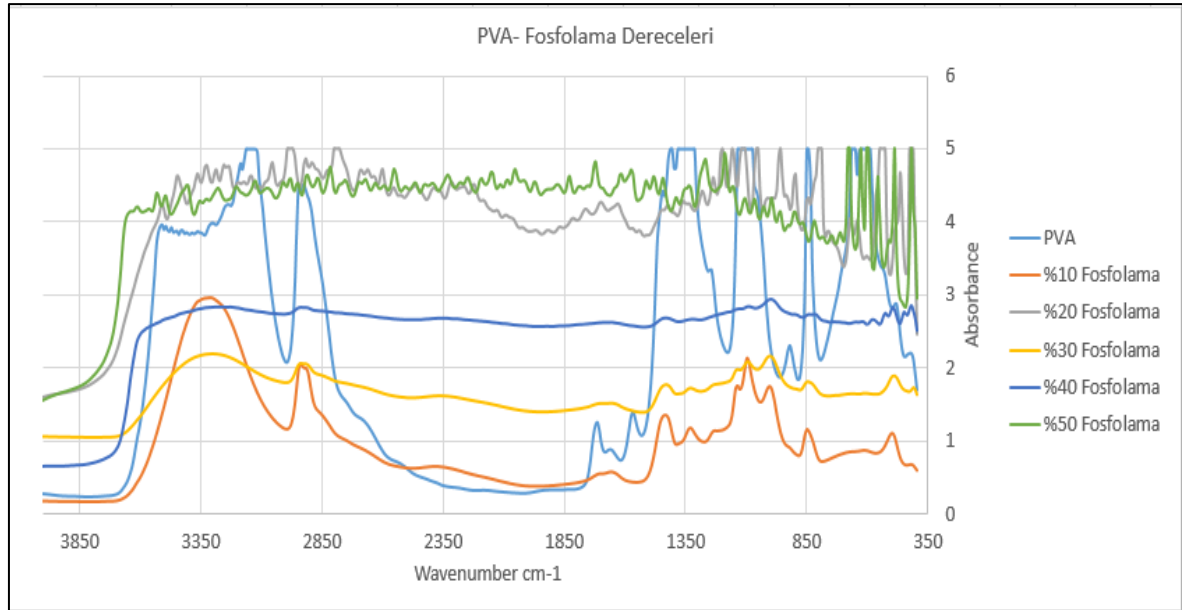
51. Beydaghi, H., Javanbakht, M., & Kowsari, E. (2014). Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol)/sulfonated graphene oxide nanocomposite membranes for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(43), 16621-16632.
52. Spainhour, C. B. (2014). Phosphoric Acid. *Encyclopedia of Toxicology*, (3rd ed.) 916–919.
53. Aronson, J. K. (Ed.). (2016). “Dimethylsulfoxide.” *Meyler's Side Effects of Drugs 15E: The International Encyclopedia of Adverse Drug Reactions and Interactions*. Newnes: Elsevier, 992-993.
54. Dideikin, A. T., & Vul', A. Y. (2019). Graphene oxide and derivatives: the place in graphene family. *Frontiers in Physics*, 6, 149.
55. Farooqui, U. R., Ahmad, A. L., & Hamid, N. A. (2018). Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 714-733.
56. Wang, Z. Q., Lü, T. Y., Wang, H. Q., Feng, Y. P., & Zheng, J. C. (2019). Review of borophene and its potential applications. *Frontiers of Physics*, 14, 1-20.
57. Xie, Z., Meng, X., Li, X., Liang, W., Huang, W., Chen, K., ... & Zhang, H. (2020). Two-dimensional borophene: properties, fabrication, and promising applications. *Research*.
58. Ding, B., Kim, H. Y., Lee, S. C., Shao, C. L., Lee, D. R., Park, S. J., Kwag, G. B., Choi, K. J. (2002). Preparation and characterization of a nanoscale poly (vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(13), 1261-1268.
59. Rynkowska, E., Fatyeyeva, K., Marais, S., Kujawa, J., & Kujawski, W. (2019). Chemically and thermally crosslinked PVA-based membranes: effect on swelling and transport behavior. *Polymers*, 11(11), 1799.
60. Yang, T. (2008). Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6772-6779.
61. Hosseinzadeh, H. (2013). Synthesis and swelling properties of a poly (vinyl alcohol)-based superabsorbing hydrogel. *Current Chemistry Letters*, 2(3), 153-158.
62. Msomi, P. F., Nonjola, P. T., Ndungu, P. G., Ramontja, J. (2020). Poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene)/polysulfone anion exchange membrane blended with TiO₂ with improved water uptake for alkaline fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(53), 29465-29476.
63. Şahin, A., Aktan, H., Ar, I., & Balbaşı, M. (2010). Synthesis and Characterization of Phosphonated Poly (Vinyl Alcohol) Based Membrane with Silica Support. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 25(4), 693-699.

64. Çiplak, Z., Yildiz, N., & Çalimli, A. (2015). Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(4), 361-370.
65. Güngör, S., Taşaltın, C., Gürol, İ., Baytemir, G., Karakuş, S., & Taşaltın, N. (2022). Copper phthalocyanine-borophene nanocomposite-based non-enzymatic electrochemical urea biosensor. *Applied Physics A*, 128(1), 89.
66. Bai, H., Wang, X., Zhou, Y., & Zhang, L. (2012). Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(3), 250-257
67. Lumbaque, E. C., Baptista-Pires, L., & Radjenovic, J. (2022). Functionalization of graphene sponge electrodes with two-dimensional materials for tailored electrocatalytic activity towards specific contaminants of emerging concern. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137057.
68. Abdullah, I. Y., Jumali, M. H. H., Yahaya, M., & Shanshool, H. M. (2015). Facile formation of [beta] poly (vinylidene fluoride) films using the short time annealing process. *Advances in Environmental Biology*, 9(20 S1), 20-28.
69. Gupta, S., Pramanik, A. K., Kailath, A., Mishra, T., Guha, A., Nayar, S., & Sinha, A. (2009). Composition dependent structural modulations in transparent poly (vinyl alcohol) hydrogels. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74(1), 186-190.

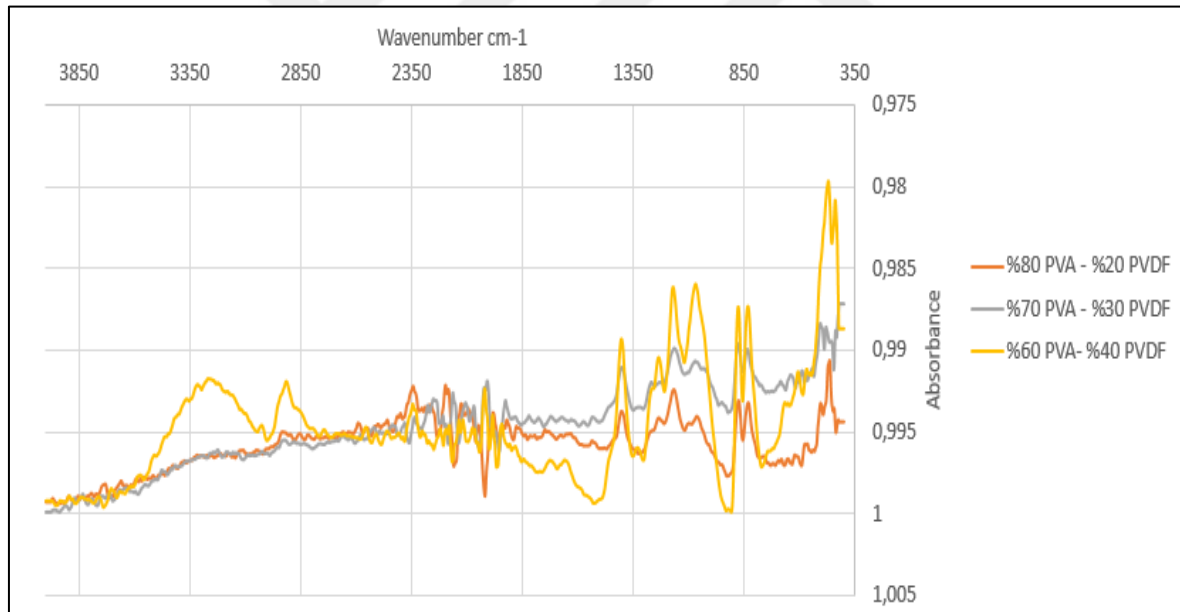
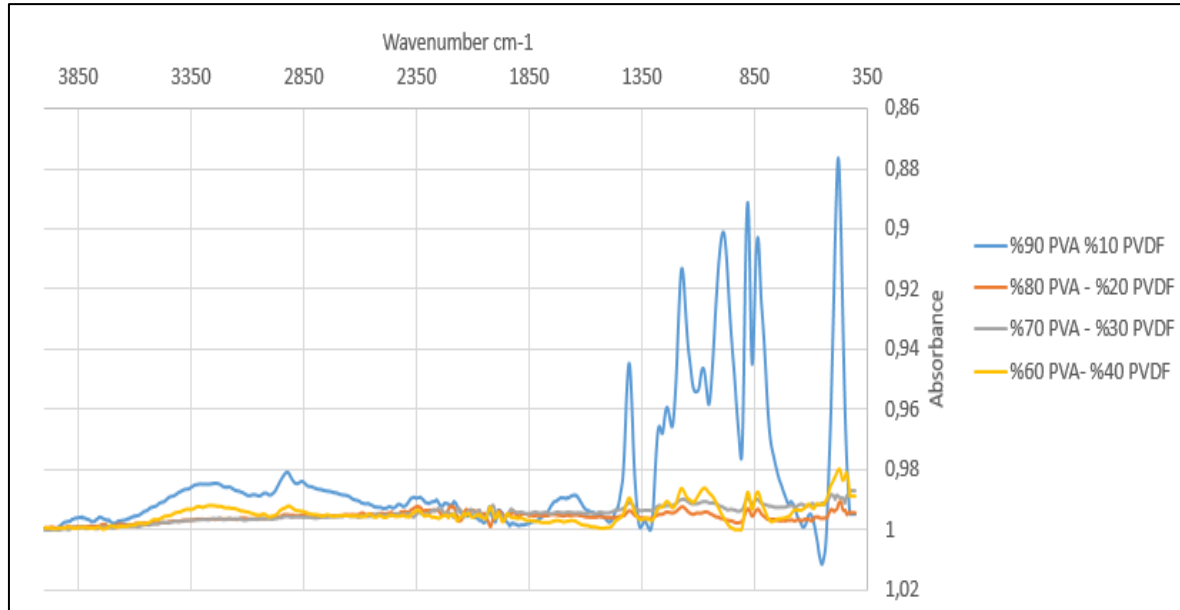


EKLER

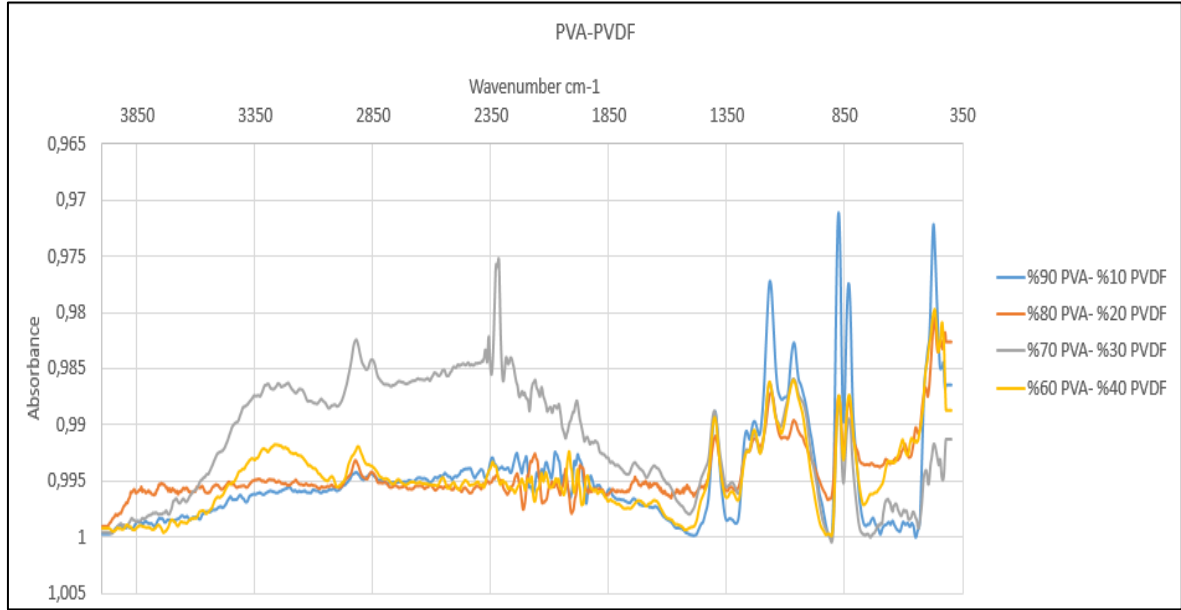
EK-1. Fosfolanmış PVA membranlar için FT-IR analizi



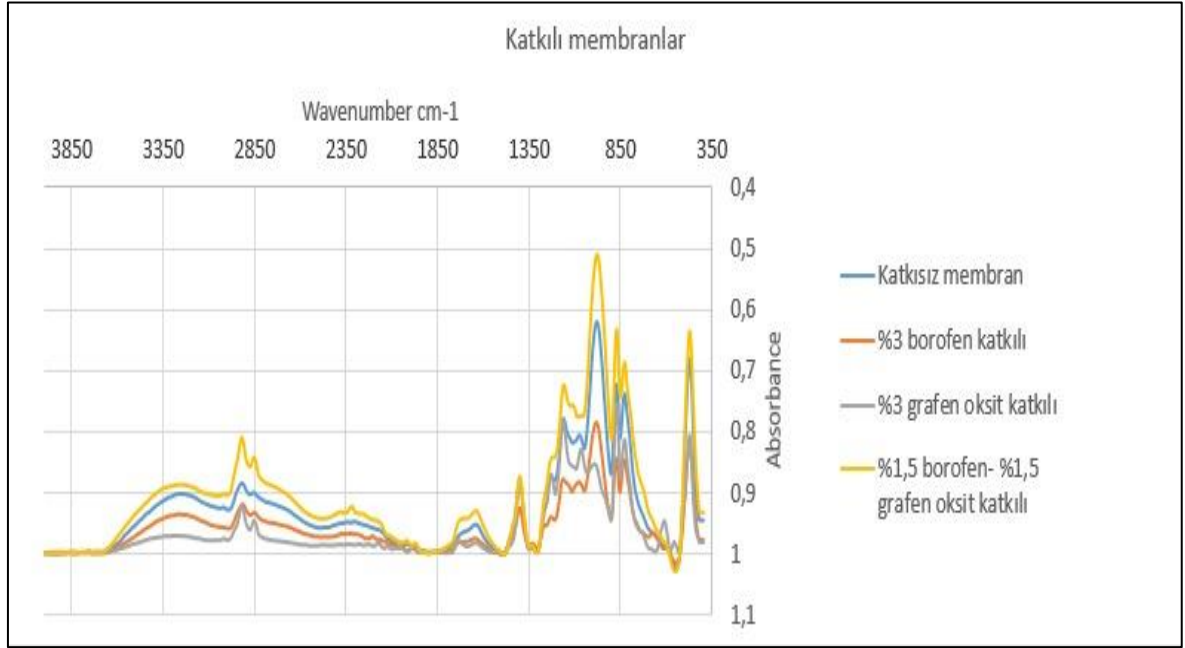
EK-2. Fosfolanmış PVA- PVDF karışımı membranlar için FT-IR analizi



EK-3. Termal apraz bağlanmış fosfolanmış PVA- PVDF karışımı membranlar için FT-IR analizi



EK-4. Termal çapraz bağlanmış borofen, grafen oksit ve borofen/grafen oksit katkılı fosfolanmış PVA- PVDF karışımı membranlar için FT-IR analizi





Gazili olmak ayrıcalıktır