

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**UV-IŞINLARLA SERTLEŞTİRİLEBİLEN
SİLİKA MODİFİYE POLİELEKTROLİT
MEMBRANLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Merve GÜRTEKİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN**

İSTANBUL 2008

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**UV-IŞINLARLA SERTLEŞTİRİLEBİLEN
SİLİKA MODİFİYE POLİELEKTROLİT
MEMBRANLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**Merve GÜRTEKİN
(1410102620060060)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN**

İSTANBUL 2008

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam süresince, aktarmış olduğu birikimler, destek ve anlayışından dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Nilhan Kayaman APOHAN'a,

Tez aşamasından itibaren yaptığım tüm çalışmalarda bana yol gösteren, desteğini eksik etmeyen, verdiği fikirler ve yakın ilgisinden dolayı Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR'e, göstermiş olduğu tüm ilgi ve yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a,

Bu çalışma kapsamında hazırladığım maddelerin proton iletkenliklerinin yapılmasında değerli katkılarını gördüğüm Prof. Dr. Yusuf MENCELOĞLU'na,

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren sevgili anneme ve babama,

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Haziran 2008

Merve GÜRTEKİN

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
YENİLİK BEYANI.....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
TABLO LİSTESİ.....	xiv
BÖLÜM I GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
I.1 GİRİŞ.....	1
I.2 AMAÇ.....	5
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	6
II.1. SOL- JEL YÖNTEM.....	6
II.1.1. Sol-Jel Sistemleri.....	8
II.1.1.1. Kolloidal Jellerin Oluştığı Sistemler.....	8
II.1.1.2. Polimerik Jellerin Oluştığı Sistemler.....	9
II.2. HİBRİT MALZEMELER.....	13
II.2.1. Hibrit Malzemelerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Maddeleri.....	13
II.2.2. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Polimerler...	15
II.2.2.1. İnorganik-Organik Polimerler.....	15
II.2.2.2. Organik-İnorganik Polimerler (OIP).....	16
II.2.3. Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri.....	17
II.2.3.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme.....	17
II.2.3.2. Termal Yolla Sertleştirme.....	17
II.2.3.3. Yüksek Enerjili Işıma ile Sertleştirme.....	18
II.2.4. Hibrit Malzemelerin Avantajları.....	18
II.2.5. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları.....	19

II.3. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ.....	20
II.3.1. Elektromanyetik Işınlr.....	20
II.3.2. Işık Absorpsiyonu.....	21
II.3.3. Absorpsiyon Sonrasında Oluşan Elektronik Geçişler.....	21
II.4. UV IŞINLARI İLE BAŞLATILMIŞ SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU	23
II.4.1. Serbest Radikal Polimerizasyon ReaksiyonlarındaKullanılan Fotobaşlatıcılar.....	25
II.5. YAKIT PİLLERİ.....	27
II.5.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri.....	29
II.6. KAYNAK BİLGİLERİN İRDELENMESİ.....	33
BÖLÜM III DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	34
III.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	37
III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	40
III.3.1. Uv Işınları İle Sertleşebilen Polielektrolit Membranların Hazırlanması.....	40
III.3.1.1.SMI Monomerinin Sentezi.....	40
III.3.1.2. Sol- jel Hazırlanması.....	42
III.3.1.3. Hibrit Membranların Hazırlanması.....	42
III.4. MEMBRANLARA UYGULANAN TESTLER.....	45
III. 4.1. Su Absorpsiyon Testi.....	45
III.4.2. Proton İletkenlik Ölçümleri.....	45
III.4.3. Metanol Geçirgenlik Ölçümleri.....	46
BÖLÜM IV. SONUÇLAR.....	47
V1.1. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN POLİELEKTROLİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI...	47
IV.1.1. SMI Monomerinin Sentezi.....	47
IV. 1.2. Su Absorpsiyon Testi Sonuçları.....	48
IV.1.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Ölçüm Çalışmaları.....	51
IV.1.4. AFM Ölçüm Çalışma Görüntüleri.....	53

IV.1.5. Tensilonda Yapılan Gerilme-Şekil Değişirme	
Test Sonuçları.....	54
IV.1.6. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları....	56
IV.1.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	
(DSC) Ölçüm Sonuçları.....	58
IV.1.8. Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	
(Foto DSC) Ölçüm Sonuçları.....	59
IV.1.9. Proton İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	60
IV.1.10. Metanol Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları.....	62
BÖLÜM V TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....	64
KAYNAKLAR.....	68
EKLER.....	75
EK I. EK- I. Proton İletkenliklerine Ait Tablolar.....	76
ÖZGEÇMİŞ.....	78

ÖZET

UV-IŞINLARLA SERTLEŞTİRİLEBİLEN SİLİKA MODİFİYE POLİELEKTROLİT MEMBRANLARIN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Proton yerdeğiştirme membran yakıt pilleri hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sırasında açığa çıkan kimyasal enerjiyi, elektrik enerjisine çevirir. En yaygın kullanılan membran DuPont® tarafından üretilen Nafion® ‘dur. Nafion mükemmel kimyasal ve mekanik kararlılığı yüksek proton iletkenliğine sahip olmasına rağmen ,yüksek maliyeti ve yüksek metanol geçirgenliği endüstride uygulamasını kısıtlayarak dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle yüksek performanslı düşük maliyetli polimerlerin alternatif malzeme olarak gerçekleştirilmesi fazlasıyla önemlidir.

Bu çalışmada 2- akrilamido- 2- metil propan sülfonik asit (AMPS) ve 4- maleimidofenil sülfonik asit içeren UV- ışınlarıyla sertleşebilen hibrit membranlar sol-jel metoduyla sentezlendi. İnorganik bileşen ve birleştirme ajanı olarak sırasıyla; tetraetilenortosilikat (TEOS) ve 3-(metakriloksi) propil trimetoksi silan (MAPTES) kullanıldı. Oluşan hibrit membranların mekanik ve fiziksel özellikleri ayarlamak için çapraz bağlayıcı olarak poli(etilenglikol)diakrilat, etilen glikol dimetakrilat ve N,N-metilen bis akrilamid kullanıldı. Hibrit formülasyonlar UV- ışınları altında polimerleştirildi ve membranların jel yüzdesi , şişme oranı hesaplandı. Organik kısımların polimerizasyon dönüşümü foto-DSC ile yapı karakterizasyonu katı hal ²⁹Si-NMR spektroskopisiyle aydınlatıldı ve sonuçlar kısmi kondenzasyonun başladığını gösterdi. UV ile sertleştirilmiş nanokompozitlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi. Ayrıca ,proton iletkenliği ve metanol seçiciliği ölçümleri gerçekleştirildi.

Haziran 2008

Merve GÜRTEKİN

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV-CURABLE SILICA MODIFIED POLYELECTROLYTE MEMBRANES

A proton exchange membrane fuel cell transforms the chemical energy liberated during the electrochemical reaction of hydrogen and oxygen to electrical energy. The most commonly used membrane is Nafion[®] by DoPont[®]. Although Nafion has excellent chemical and mechanical stability, high proton conductivity, it has some disadvantages that restrict its industrial applications such as high cost and high methanol permeability. Therefore, lower cost polymers with high performance are strongly desired as alternative materials.

In this study 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and 4-Maleimidophenylsulfonic acid containing UV curable hybrid membranes were prepared by using sol-gel method. As an inorganic precursor and coupling agent tetraethylorthosilicate (TEOS), and 3-(Methacryloyloxy) propyltrimethoxysilane (MAPTES) were used respectively. The crosslinking agents such as Poly (ethylene glycol diacrylate), ethyleneglycol dimethacrylate and N,N-methylenebisacrylamide were used to arrange mechanical and physical properties of the resulting hybrid membrane. The hybrid formulation polymerized under UV irradiation and the gel percentage, swelling ratio of the membranes were calculated. The polymerization conversion of the organic part was investigated by using photo-DSC. The structural characterization of the UV-cured hybrid membrane was performed by employing solid-state ²⁹Si-NMR spectroscopy and the results indicated that partial condensation was achieved. The thermal stabilities of the UV-cured nanocomposites were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The morphology of the hybrid materials was examined by scanning electron microscopy. In addition proton conductivity, methanol selectivity measurements were performed.

June 2008

Merve GÜRTEKİN

YENİLİK BEYANI

UV-IŞINLARLA SERTLEŞTİRİLEBİLEN SİLİKA MODİFİYE POLİELEKTROLİT MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışmasında yapılmış olan UV- ışınlarla sertleştirilebilen silika modifiye polielektrolit membran çalışmaları ilk defa yapılmış olup literatürde rastlanmamıştır. Hazırlanmış olan membranların proton iletkenlik ölçümleri yapılmış ve Nafion®- 117 membranına ait olan değere oldukça yakın bir iletkenlik sonucu elde edilmiştir. Bunun yanı sıra su absorpsiyon kapasiteleri literatürde yer alan çalışmalarla kıyaslandığında oldukça iyi değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca metanol geçirgenliği sonuçlarına bakıldığında metanol seçiciliği oldukça düşük, su seçiciliği de iyi sonuç vermiştir. Bütün bu elde edilen sonuçlar silika modifiye polielektrolit membranların büyük ölçekte üretim yapılabilen fabrikalarda kullanılabileceği konusunda umut vaat etmektedir.

SEMBOL LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
c	: Işık hızı ($2,997925 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)
E	: Enerji
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı (L/ mol.cm)
h	: Planck sabiti, ($6,62620 \times 10^{-34} \text{ Js}$)
ν	: Işığın frekansı
I	: Başlatıcı
ISC	: Sistemler arası geçiş
M	: Monomer
P	: Polimerizasyon
R	: Radikal
S_0	: Uyarılmamış singlet (Temel Hal)
S_1	: Uyarılmış singlet
T_1	: Triplet durumu
ν	: Işığın frekansı, (s^{-1})
λ	: Dalga boyu ($\text{\AA}$, nm veya cm)
ν'	: Dalga sayısı (cm^{-1})
α	: Alfa
e^-	: Elektron
μ	: Mikron
∂	: Proton iletkenliği (S/cm)
R	: Direnç (ohm)
L	: Elektrotlar arası uzaklık (cm)
A	: Filmin kesit alanı (cm^2)
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
ΔH_p	: Entalpi

KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
NVP	: N-vinil pirolidon
OIP	: Organik- İnorganik Polimerler
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz cihazı
TEOS	: Tetraetoksisilan
UV	: Ultraviyole (Morötesi)
AMPS	: 2-Akrilamido-2-metilpropansülfonik asid
AA	: Akrilik Asid
EGDMA	: Etilen Glikol DiMetakrilat
PEGMA	: Poli(Etilen Glikol) Metakrilat
MAPTES	: 3- (Metakrioloksi)- propiltrimetoksisilan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	: Atomik Güç Mikroskop
DSC	: Differansiyel Taramalı Kalorimetre
Foto DSC	: Foto DSC
SMI	: N-(4-sodyumsülfofenil)-maleimide
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
NaOH	: Sodyum Hidroksit
UV	: Ultraviyole
MPa	: Mega paskal
cm	: Santimetre

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO:

Şekil 1.1 Yakıt Pili Yapısı	2
Şekil I.2. Nafion® proton yer değıştiren Membran	4
Şekil I.3 Dais® Proton Yer Değıştiren Membran.....	4
Şekil I.4. Proton Yerdeğıştiren Membran'nın İç Kısmı.....	4
Şekil.II.1 Tipik Sol-Jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görüntüsü.....	7
Şekil.II.2 Çeşitli Sol-Jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü.....	7
Şekil.II.3 Sol- jel Oluşumuna Neden Olan Polimerizasyon Basamakları..	11
Şekil.II.4 Jelleşmede Oluşan Mekanizmalar	12
Şekil.II.5 İnorganik-organik Hibrit Polimerlerin Yapısal Birimleri ve Başlangıç Malzemeleri.....	13
Şekil.II.6 İnorganik-Organik Hibrit Polimerler İçin 2. ve3. Tür Başlangıç Malzemeleri.....	14
Şekil.II.7 Sol-Jel Yöntemiyle Oluşturulan (Si-O-Si) İnorganik İskeleti...	15
Şekil.II.8 Hibrit Malzemelerin Organik Kısmının UV ve /veya Termal Yolla Çapraz Bağlanması.....	16
Şekil.II.9 Organik-İnorganik Hibrit Malzemelerin (CERAMER) Hazırlanmasına Dair Bir Örnek.....	17
Şekil.II.10 Elektromanyetik Spektrum	20
Şekil.II.11 Jablonsky Diyagramı.....	22
Şekil II.12. Yakıt Pili'nin Temel Prensipleri.....	28
Şekil II.13. Polimer Elektrolit Yakıt Pili.....	30
Şekil II.14. PEM İçerisinden İyon İletimi Mekanizması.....	32
Şekil II.15. Farklı Tip Ve Farklı Uygulamalardaki Yakıt Pillerinin Ana Avantajları Ve Uygulamaları.....	33
Şekil.III.1 Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon Kalıp	39
Şekil.III.2. Monomer Sentezinde Kullanılan Reaksiyon Düzenekleri.....	42
Şekil.III.3. Metanol Geçirgenlik Ölçümlerinin Yapıldığı Vakum Düzenekleri.....	46

Şekil.IV.1. Yarı-imid FT-IR Spektrumu	47
Şekil IV.2. N-(4-Sodyumsülfofenil)-maleimide (SMI) FT-IR Spektrumu FT-IR Spektrumu.....	47
Şekil IV.3. %10 AMPS, %10 Sol- jel içeren ve Artan SMI Yüzdesine Bağlı Olarak Değişen Su Absorpsiyon Miktarlarını Gösteren Grafik.....	50
Şekil IV.4. %10 AMPS, %20 Sol- jel içeren ve Artan SMI Yüzdesine Bağlı Olarak Değişen Su Absorpsiyon Miktarlarını Gösteren Grafik.....	50
Şekil IV.5. %30 Sol- jel İçeren ve Artan AMPS Yüzdesine Göre Su Absorpsiyon Miktarları Değişiklik Gösteren Membranlara Ait Grafik	50
Şekil IV.6. %0 Sol- jel İçeren ve artan AMPS Yüzdesine Göre Su Absorpsiyon Miktarları Değişiklik Gösteren Membranlara Ait Grafik.....	51
Şekil IV.7.a 10 AMPS- %0 AA- %10 Sol- jel İçeren Membrana Ait 2500 Büyütülmüş SEM Görüntüsü (Liyofilizatörde Kurutulmuş Örnek).....	51
Şekil IV.7.b 10 AMPS- %0 AA- %10 Sol- jel içeren membrana ait 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü (liyofilizatörde kurutulmuş örnek).....	51
Şekil IV. 8.a. %10 AMPS- %0 AA- %2,5 SMI- %10 Sol- jel İçeren Membrana Ait 2500 Ve Büyütülmüş SEM Görüntüsü (Liyofilizatörde Kurutulmuş Örnek).....	52
Şekil IV. 8.b. %10 AMPS- %0 AA- %2,5 SMI- %10 Sol- jel İçeren Membrana Ait 10000 Kat Büyütülmüş SEM Görüntüsü (Liyofilizatörde Kurutulmuş Örnek).....	52
Şekil IV. 9.a. %10 AMPS- %0 AA- %30 Sol- jel İçeren Membrana Ait 2500 Büyütülmüş SEM Görüntüsü (Vakumda Kurutulmuş Örnek).....	52
Şekil IV. 9.b. %10 AMPS- %0 AA- %30 Sol- jel İçeren Membrana Ait 10000 Kat Büyütülmüş SEM Görüntüsü (Vakumda Kurutulmuş Örnek).....	52

Şekil IV. 10.a. %10 AMPS- %0 AA- %30 Sol- jel İçeren Membrana Ait 5000 Kat Büyütülmüş SEM Görüntüsü (Liyofilizatörde Kurutulmuş Örnek).....	53
Şekil IV. 10.b. %10 AMPS- %0 AA- %30 Sol- jel İçeren Membrana Ait 20000 Kat Büyütülmüş SEM Görüntüsü (Liyofilizatörde Kurutulmuş Örnek).....	53
Şekil IV.11. %20 AMPS- % 20 Sol- jel İçeren Örneğe Ait Olan AFM Görüntüsü.....	53
Şekil IV.12. %20 AMPS- % 20 Sol- jel İçeren Örneğe Ait Olan AFM Görüntüsü.....	54
Şekil IV.13. %20 AMPS-%10 Sol- jel ve %10 AMPS- %10 Sol- jel İçeren Membranlara Ait %TG- Sıcaklık Grafiği.....	56
Şekil IV.14. %20 AMPS-%10 Sol- jel; %10 AMPS- %2,5 SMI- %0, 10, 30 Sol- jel içeren Membranlara Ait %TG- Sıcaklık Grafiği...	57
Şekil IV.15. %0 AMPS-0 Sol- jel; %10 AMPS- %0, 10, 30 Sol- jel içeren Membranlara ait %TG- Sıcaklık Grafiği.....	57
Şekil IV.16. %10 AMPS- %0 AA- %5 SMI- %10 Sol- jel DSC Grafiği...	58
Şekil IV. 17. %10 AMPS - %10 Sol- jel DSC Grafiği.....	58
Şekil IV.18. Zaman- Rp Grafiği.....	59
Şekil IV.19. Zaman- Dönüşüm Grafiği.....	59
Şekil IV.20. %Sol- jel- Dönüşüm Grafiği.....	59
Şekil IV.21. %10-15- 20 AMPS - %10 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik- Sıcaklık Grafiği.....	60
Şekil IV.22. %10-15- 20 AMPS - %20 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik- Sıcaklık Grafiği.....	60
Şekil IV.23. %10-15- 20 AMPS - %30 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik- Sıcaklık Grafiği.....	60
Şekil IV.24. %10 AMPS - %10-20-30 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik - Sıcaklık Grafiği.....	60
Şekil IV.25. %15 AMPS - %10-20-30Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği.....	61

Şekil 1V.26. %20 AMPS - %10-20-30Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği.....	61
Şekil 1V.27. %15 AMPS -7,5- SMİ %10-Sol- jel ve %15 AMPS -2,5-SMİ %30-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği.....	61
Şekil 1V.28. %10AMPS -10 SMİ -%10-Sol- jel ve %10 AMPS -10SMİ -%0-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği.....	61
Şekil 1V.29. %15AMPS -2,5 SMİ -%30-Sol- jel ve %20 AMPS -2,5SMİ -%20-Sol- jel İçeren Membranlara AitProton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği.....	61
Şekil IV.30. Metanol/ Saf Su Karışımlarına Ait Kırılma İndisi- % Metanol Konsantrasyonu Eğrisi.....	63

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO:

Tablo II.1. Kullanılan Elektrolit Tabakasına Göre Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması.....	29
Tablo III.1. Hazırlanmış Olan Jellerin İçerdiği SMI, AMPS, AA,Sol- Jel, NVP Ağırlıkça Yüzde İçerikleri.....	44
Tablo III.2. Proton İletkenlik Ölçüm Şartları.....	45
Tablo IV.1. Su Absorpsiyon Yüzdeleri Ve Sol- Jel Oranı Yüzdeleri.....	49
Tablo IV.2 %5AMPS- %20AA- %0-10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları.....	54
Tablo IV.3 %10AMPS- %15AA- %0-10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları.....	54
Tablo IV.4 %15AMPS- %10AA- %0-10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları.....	55
Tablo IV.5 %10 AMPS- %0 AA- %2,5 SMI - %10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları	55
Tablo IV.6 %10 AMPS- %0 AA- %5 SMI - %10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları.....	55
Tablo IV.7 %10 AMPS- %0 AA- %7,5 SMI - %10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları.....	55
Tablo IV.9 %10 AMPS- %0 AA - %10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları.....	55
Tablo IV.10 %20 AMPS- %5 AA- %10-20-30Sol- jel (no 55 için %2,5 SMI ve %20 Sol- jel) Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları.....	56
Tablo IV.11. Termogramlardan Elde Edilen Sonuçlar.....	57
Tablo IV.12. ΔH_p Değerleri.....	59
Tablo IV.13. Metanol/ Saf Su Karışımlarına Ait Kırılma İndisleri.....	63

EK VI- Tablo 1. %10-15- 20 AMPS - %10 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları.....	75
EK VI- Tablo 2. %10-15- 20 AMPS - %20 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları.....	75
EK VI- Tablo 3. %10-15- 20 AMPS - %30 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları.....	75
EK VI- Tablo 4. %10 AMPS - %10-20-30Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları.....	76
EK VI-Tablo 5. %15 AMPS - %10-20-30 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları.....	76
EK VI- Tablo 6. %20 AMPS - %10-20-30Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları.....	76
EK IV- Tablo 7. %15 AMPS -7,5- SMİ %10-Sol- jel ve %15 AMPS - 2,5- SMİ %30-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları.....	76
EK IV- Tablo 8. %10AMPS -10 SMİ -%10-Sol- jel ve %10 AMPS - 10SMİ -%0-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları.....	77
EK IV- Tablo 9. %15AMPS -2,5 SMİ -%30-Sol- jel ve %20 AMPS - 2,5SMİ -%20-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları.....	77

BÖLÜM I

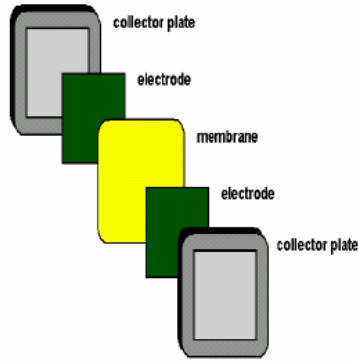
GİRİŞ VE AMAÇ

I.1 GİRİŞ

Son yirmi yıl içerisinde en önemli araştırma konuları arasında enerji sorununa çözüm getirecek projeler yer almaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olması ve çevresel yaptırımlar endüstriyel büyümeyi kısıtlamaktadır. Geleneksel enerji üretim metotlarına alternatif, düşük maliyette ve çevreyle dost enerji kaynaklarının bulunması zorunlu hale gelmiştir. Yakıt pili teknolojisi uzun zamandan beri bilinmekte, örneğin NASA 1950'lerden bu yana uzay programı içerisinde yakıt pillerini kullanmasına rağmen bu teknoloji alternatif bir enerji kaynağı olarak bilim çevrelerinde son zamanlarda kabul görebilmiştir.

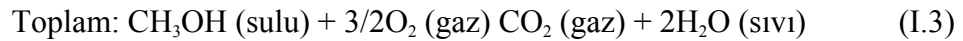
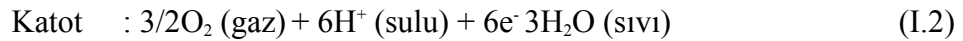
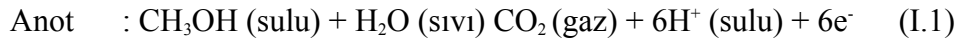
Yakıt pilleri bir oksitleyici ve bir yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme prensibi üzerine çalışan elektrokimyasal bir cihazdır. Kullanılan elektrolitlere göre anılmakta olup, yaygın yakıt pili türleri şunlardır; Alkali yakıt pilleri (Alkaline Fuel Cell) (AFC), Proton yer değiştiren membran yakıt pilleri (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) (PEMFC), Fosforik asit yakıt pilleri, (Phosphoric Acid Fuel Cell) (PAFC), Ergimiş karbonat yakıt pilleri (Molten Carbonate Fuel Cell) (MCFC) ve Katı oksit yakıt pilleri (Solid Oxide Fuel Cell) (SOFC).

Proton yer değiştiren membran yakıt pilleri (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) (PEMFC) (Şekil.1.1) anot ve katot arasına iyonları iletebilen bir membranın sandviç şeklinde yerleştirilmesiyle hazırlanmaktadır. Anot ve katot poröz bir levha olup anot ve katotun bir yüzeyi platin esaslı elektro kataliz katman ile kaplanmış ve katalizör içeren yüzeyler, proton ileten membran ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Katalizör tabakası elektrokimyasal reaksiyonun hızını artırır ve ortaya çıkan elektronların yeterince hızlı ilerlemesine izin verir.



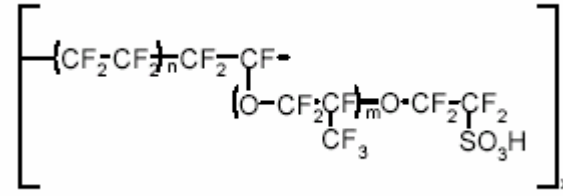
Şekil 1.1 Yakıt pili yapısı

Çalışma prensibi olarak Proton Membranlı Yakıt Pili'ne benzeyen Direkt Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri, metanolün doğrudan kullanımına imkan tanımaktadır. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon oluşmakta ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçiciliğe sahip polimer elektrolit membrandan geçerek katoda göç etmekte ve katot üzerinde, beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir;

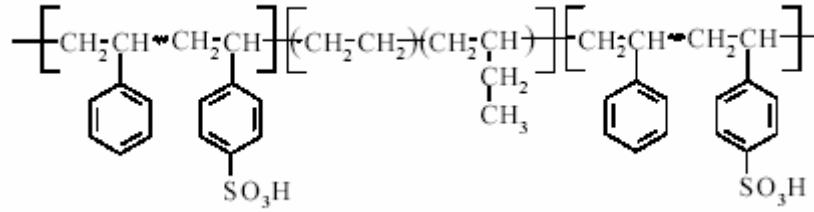


Direkt Metanol Kullanılan Yakıt Pili için çalışma sıcaklığı 50- 100 °C'dir. Bu düşük sıcaklık aralığı, bu tip yakıt hücrelerini küçük ve orta ölçekli uygulamalar için çekici hale getirmektedir. Yakıt pili içinde kullanılan membrandan beklenen özellikler; yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılık, yüksek proton iletkenliği, metanolün geçişine izin vermemesi, fiziksel dayanıklılık, ve ucuz olmasıdır. Günümüzde, membran seçimini ve çalışmalarını zorlaştıran en önemli problem, metanol moleküllerinin membrandan geçişidir. Metanol geçişinin tanımı, metanol moleküllerinin membrandan difüze olarak, anot tarafından katot tarafına geçişi şeklinde verilebilir. Metanol geçişi, Direkt Metanol Kullanılan Yakıt Pili'nde verimi üç yoldan düşürmektedir. İlk olarak, katot kısmına geçen moleküller işe dönüştürülecek enerjiyi kullanarak okside olarak, enerji kaybına neden olmaktadır. İkinci olarak, protonlarına ve karbon dioksit ayrılacak olan yakıtın azalmasına neden olmaktadır. Son olarak ise, katot tarafındaki karbonların katot katalizörünü zehirlmesi sonucunda katalizörün inaktif hale dönüşmesine neden olmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan Nafion® ve Dais® ticari adı altında pazarlanan iki çeşit proton yer değiştiren membran (PEM) bulunmaktadır. Bunlar maliyet, özellik ve malzeme yapısına bağlı farklılıklardan dolayı değişik pazar hedeflerine sahiptirler. Nafion® ise yüksek güç yoğunluğuna sahip, 80 °C – 100 °C gibi nispeten yüksek sıcaklıkta aralığında operasyonların ihtiyaç duyulduğu otomotiv uygulamaları için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla beraber, bu malzemenin pahalı oluşu nedeniyle küçük uygulamalar ve konutlarda kullanımları maliyet açısından uygun olmamaktadır. Bu boşluğu, Dais® doldurmakta ve 35°C–70°C operasyon aralığına sahip olup maliyeti ise Nafion®'dan çok daha düşüktür. Dais® düşük güç uygulamaları ve taşınabilir elektronik aletler için kullanılmaktadır.

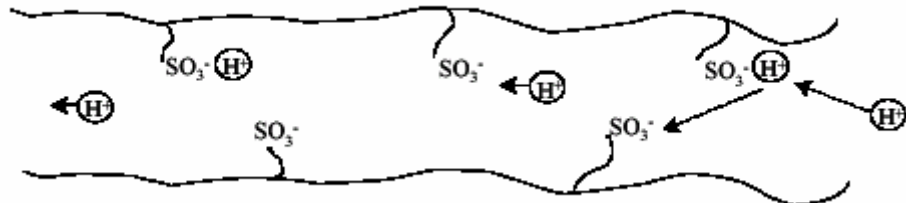


Şekil I.2. Nafion® proton yer değıştiren membran



Şekil .I.3 Dais® proton yer değıştiren membran

Nafion® ve Dais®'in (Şekil I.2 ve I.3) yakıt pili uygulamaları için seçilmesinin sebebi kimyasal yapılarından dolayı içerilerinden pozitif yüklü partikülleri seçici olarak geçirmektedirler. Bunların her ikisinde iyon iletiminde anahtar rol oynayan sulfonik asit yan gruplarına sahiptirler. PEM' lar içerisindeki iyon transferi mekanizması tam olarak anlaşılmamıştır. Literatürlerde kabul görmüş ifade şudur: operasyonun verimliliği için membranların su ile doyurulmuş olması gerekmektedir. Membran tamamen hidratlandığı zaman negatif yükle yüklenmiş SO_3^- grupları pozitif hidrojen iyonlarını çeken sabit yük bölgeleri olarak davranmaktadır (Şekil 1.5). Hidrojenin oksidasyonu reaksiyonu ile oluşturulan protonlar membran gözenekleri içerisinde bir negatif bölgeden diğerine atlayarak hareket ettiği varsayılmaktadır.



Şekil I.4. Proton yerdeğıştiren membran'nın iç kısmı

Diğer yandan Nafion® membranlar direkt metanol yakıt pillerinde kullanılmaya uygun değildir. İçerdikleri sülfonlanmış perfluoro matris nedeniyle metanol içinde kolaylıkla şişmekte ve bu durumda metanolün anottan katoda doğru aktarılmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak pilin etkinliği düşmektedir.

Bu çalışmada, hem membranın üretim maliyetlerini düşürmek, hem de çevreye duyarlı üretim teknolojisi nedeniyle UV ışınları ile sertleşebilen yeni tip polielektrolit membranlar sentezlenecektir. Sülfon grubu içeren monomerler içeren nano-kompozit membranların metanol geçirgenliğinin en düşük seviyeye çekilmesi, proton iletkenliği ve malzeme dayanımının ise silika matriksin katkısıyla artması beklenmektedir.[1-9].

I.2 AMAÇ

Yakıt pilleri temiz, verimli ve esnek enerji dönüştürücülerdir. Hidrojence zengin herhangi bir madde potansiyel bir yakıt kaynağı olabilir. Gelişmekte olan Yakıt Pili Teknolojisi'nin en yeni elemanı olan Direkt Metanol Kullanılan Yakıt Pili'nin gelecekte bir çok alanda kullanım imkanı bulacağına kesin gözüyle bakılmaktadırlar. Avrupa ve Amerika Bileşik Devletleri'nde yakıt pilleri üzerindeki çalışmaların artması ve gelecekte yakıt pilleri ile çalışan otomobillerin, taşınır elektronik haberleşme cihazlarının piyasaya çıkacak olması ülkemizde de yakıt pilleri hakkında çalışmaların yapılmasını zorunlu hale getirmektedir. İleride Direkt Metanol Kullanılan Yakıt Pili pazarının genişleyeceği ve bu tip yakıt pilinin pazarda kullanım alanı bulacağına kesin gözüyle bakılmaktadır. Ülkemizde Yakıt Pili Teknolojisi ile ilgili çalışmaların arttırılması dünyadaki gelişmeleri yakından izleyebilmesi ve özümseyebilmesi için gereklidir.

BÖLÜM II

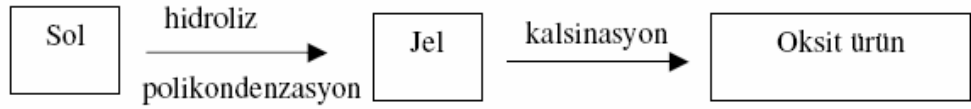
GENEL BİLGİLER

II. 1. SOL -JEL YÖNTEMİ

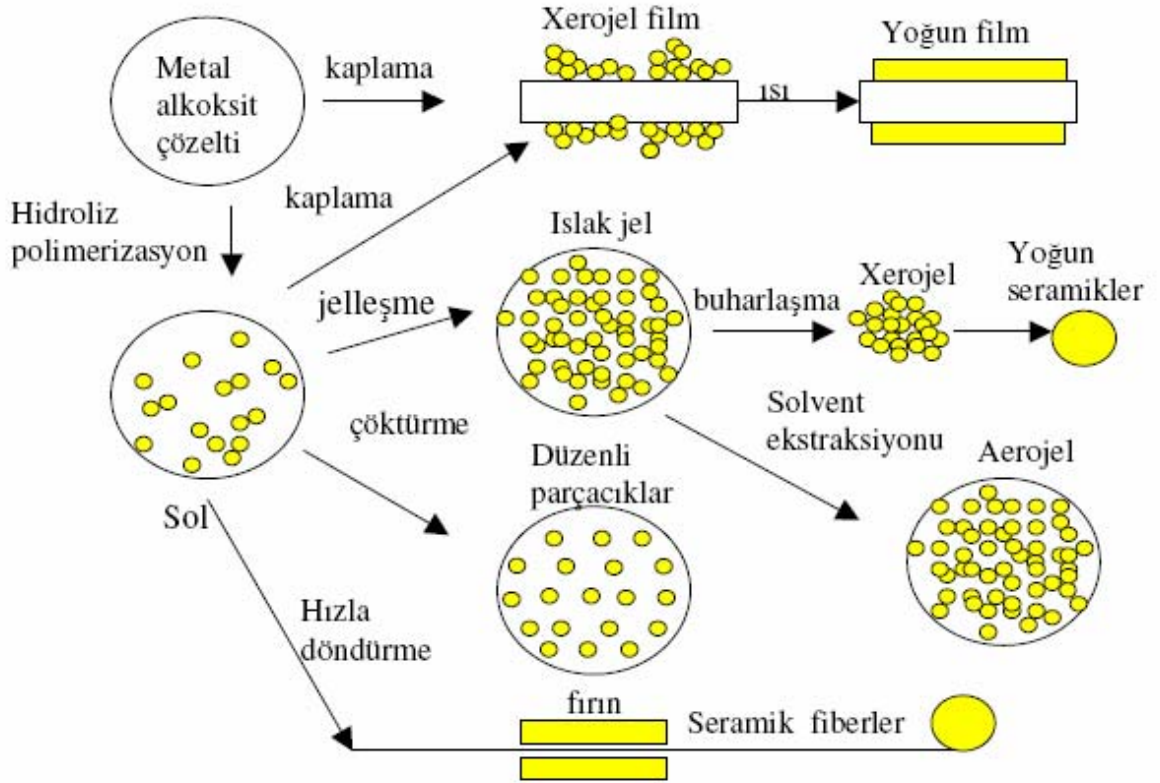
Sol- jel yönteminin, cam ve seramik alanındaki önemi geçmiş yıllar içinde hızla artmıştır. Metal alkoksit monomerlerinden, çeşitli inorganik ağların oluşturulduğu bu yöntem, ilk kez 1800'lerde keşfedilmiş ise de, 1930'ların başlarından itibaren üzerinde daha kapsamlı çalışılmaya başlanmıştır [10,11]. 1970'lerde monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi, bu konuya olan ilgiyi yeniden gündeme getirmiştir [12]. Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir [12- 14]. Ayrıca jelleşmiş çözeltinin viskozitesine ve jelleşme şartlarına bağlı olarak elde edilen ürünler; fiberler, monolitler, ince-kalın film tabakaları ve tozlar gibi çeşitli formlarda oluşturularak[15- 21], optik, koruyucu ve gözenekli filmler, optik kaplamalar, dielektrik ve elektronik kaplamalar, yüksek ısıli süper iletkenler, destek fiberler, dolgular ve katalizörler gibi özel uygulama alanlarında kullanılabilmektedir.[14].

Sol-jel yönteminde, metal alkoksitlerin (Si, Ti, Al, Zn vb.) asidik ya da bazik ortamda hidrolizini takiben kondenzasyonundan çeşitli inorganik ağ yapıları oluşturulmaktadır [21- 23]. Şekil II.1'de sol-jel oluşumu şematik olarak ve Şekil II.2'de sol- jel reaksiyonu sonucunda elde edilen yapılar gösterilmiştir [24, 25].

Bu yapılar; jellerin kurutulmasıyla meydana gelen katı haldeki xerojellerden elde edilen yoğun filmler ve seramikler, solların çöktürülmesiyle oluşan çeşitli düzenli parçacıklar, hızlı döndürme ve fırınlama işlemlerinden sonra elde edilen seramik fiberler, ıslak jelin sıvı bileşeninin gazla yer değiştirilmesiyle oluşan jele benzeyen yalıtkan, düşük yoğunluklu ve gözenekli bir katı olan arojelldir.



Şekil II.1 Tipik Sol- jel Oluşum Basamaklarının Şematik Görüntüsü.



Şekil II.2 Çeşitli Sol- jel Türevli Ürünlerin Şematik Görüntüsü[20].

Sol-jel yöntemi, geleneksel üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında, çok sayıda avantajlarının yanında dezavantajları da vardır [26, 27]. Sol-jel yönteminin sağladığı avantajlar:

- Moleküler düzeydeki reaktiflerin etkileşiminden dolayı, çok sayıda bileşen içeren sistemlerin karışımı homojendir.
- Elde edilen materyaller kolaylıkla reaksiyona girebilirler ve geleneksel olarak hazırlanan tozlara nazaran daha düşük katılma sıcaklıklarına sahiptirler. Bu durum, sol-jel türevli kolloidal parçacıkların yüksek yüzey enerjilerinden kaynaklanmaktadır.

- Eğer işlemler esnasında kirlilik olmadıysa, sonuçta elde edilen ürünün ham materyallerle (kimyasallarla) karşılaştırıldığında, oldukça yüksek oranda saflığa sahip olması beklenmektedir. (örneğin ticari titanyum isopropoksit %97 saflığa sahiptir.)
- Sol- jel türevli materyallerin düşük kalsinasyon ve katılaşma sıcaklıklarından dolayı elde edilen parçacıkların büyüklüğü ve kristalliliği kontrol edilebilir.
- Sol durumunu çeşitlendirerek (örneğin pH, viskozite) ve jelleşme parametrelerini değiştirerek; fiberler, ince ve kalın film tabakaları, katı, yoğun ya da gözenekli parçalar gibi çeşitli formlarda malzemeler geliştirilebilir.

Geleneksel yöntemlerle oluşturulan seramiklerle karşılaştırıldığında oluşturulan sol-jel'in dezavantajları:

- Kurutma ve ısıya dayalı işlemler sırasında, elde edilen jelin bütünüyle büzülmesiyle, kurumuş ve kalsine edilmiş yapıda mikro ve makro çatlaklar meydana gelebilir. Aynı zamanda, eğer ısıya bağlı oluşum basamağı tam olarak tamamlanmazsa kalan çözücü ve karbonlu tortular, şişme ve istenmeyen organik bileşikler gibi çeşitli bozukluklara yol açabilir.
- Metal alkoksitler, genellikle yüksek saflıkta ve pahalı kimyasallardır (örneğin Aldrich Titanyum Isopropoksit).
- Zaman alıcı ve çok aşamalı bir yöntemdir[24].

II.1.1. Sol- jel Sistemleri

Sol-jel yöntemi kullanılan başlangıç maddelerine göre iki temel gruba ayrılmaktadır:

1. Kolloidal jellerin oluştuğu sistemler
2. Polimerik jellerin oluştuğu sistemler [28].

II.1.1.1. Kolloidal Jellerin Oluşturduğu Sistemler

Bu yöntem, kolloidal boyutta kristal olmayan partikülleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır [29]. Kolloidal olarak kullanılan partiküller 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahiptir.

Bu partiküllerin maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşit olduğu için optik mikroskopta görülemezler [30]. Bu sistemde amaç, sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini, koloidal olarak disperse etmektir [31]. Disperse edilmiş bu kısma “sol” denir. Elde edilen “sol”ler destabilizasyon prosesiyle katı bir jele dönüştürülebilir. Jelleşme prosesi üç safhadan oluşur:

- Partikül oluşturmak için monomerin (silisli asit) polimerizasyonu,
- Partiküllerin büyümesi ve dallanarak zincir şeklinde birbirlerine bağlanmaları,
- Daha sonra sıvı ortam içinde genişleyen ağların, sıvıyı jel halinde tutması.

Ayrıca, jelleşme prosesini etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar; ortamın pH'ı ve katalizör, elektrolitler ve çöktürücüler (coagulant), partikül boyutu, konsantrasyon ve sıcaklık olarak sıralanabilir.

Silika çözeltisinin jelleşme hızında, pH'ın rolü oldukça büyük olmasına rağmen, sol bazı pH bölgelerinde oldukça kararlıdır. Saf silika çözeltinin jelleşme hızı pH=5 civarında maksimum olmakla birlikte, baştan başa ağırlık itme etkisini düşüren metal tuzlarının eklenmesi, jelleşmeyi ve pıhtılaşmayı artırır [31]. Fakat düşük pH' da, silika partiküller az iyonik yüke sahiptirler; çarpışabilirler ve agregasyonla jelleşmeye sebep olan sürekli ağlar oluşturabilirler [32].

II.1.1.2. Polimerik Jellerin Oluştığı Sistemler

Başlangıç Maddeleri: Sol-jel hazırlamada, en yaygın kullanılan başlangıç maddeleri, metal alkoksitlerdir.[33]. Metal alkoksitler, suyla kolayca reaksiyona girebilmelerinden dolayı en çok tercih edilen başlangıç maddeler olup aşağıda verilen genel formüle sahiptirler [34]:

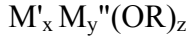
$M(OR)_x$

M = Metal (Al, Zr, Ti ya da Si, P vb.)

R = Alkil grup (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 vb.)

x = Metalin valens değeri

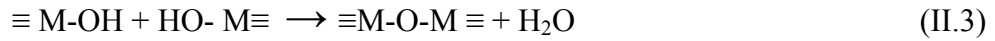
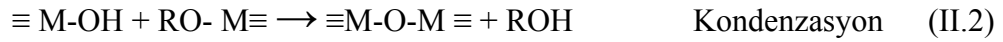
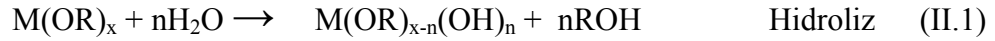
En çok kullanılan alkoksitler, tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilandır (TEOS). Ayrıca, ikili alkoksit olarak bilinen sınırlı bir bileşik sınıfı da vardır. Bunlar, aynı bileşik içerisinde iki farklı metal içerirler ve aşağıdaki genel formüle sahiptirler:



M' ve M'' : metaller

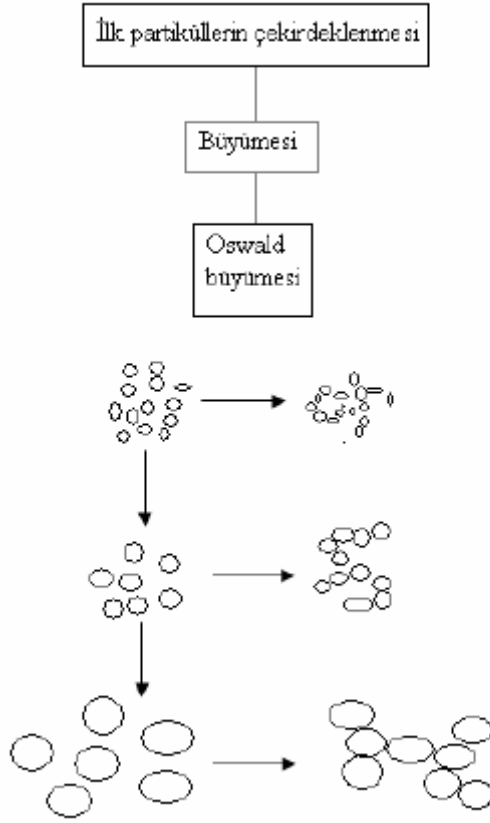
Metal alkoksitlerin fiziksel özellikleri, içerdikleri alkil grubuna göre değişir . Buna ek olarak, pek çok alkoksit bileşiği destilasyonla kolayca saflaştırılarak, çok saf oksit ürünleri elde edilebilir [33].

Hidroliz ve Kondenzasyon: Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları, sol- jel üretiminde temel kimyasal mekanizmayı oluşturur. Jelleşme noktasında hidroliz ve kondenzasyon hızları farklı polimer yapılarına sebep olmaktadır. Hidroliz ve kondenzasyon hızları; su miktarı, katalizör türü, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir [35]. Sol-jel prosesi süresince oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [28].



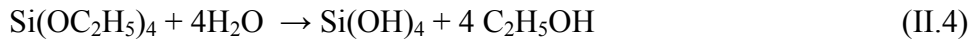
Metal alkoksitlerin, hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonları, kullanılan alkoksit bileşiklerin cinsine, bunların oranlarına, reaksiyon ortamında kullanılan katalizöre (pH), suya, reaksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olarak farklı dağılım gösterirler. Bu parametrelerden her biri, farklı terminal bağlı ve boyutlu, lineer, tekrar tekrar oluşan ya da oldukça dallanmış yapılara sahip polimerik yapılar oluşturarak ağ yapısını önemli bir biçimde etkilerler [36].

Kondense olmuş polimerlerin kimyasal kompozisyonları, molekül morfolojileri ve boyutları sürekli olarak değişir. Şekil II.3' te bu sistem içerisinde oksit ağ yapısının oluşumuna sebep olan hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil II.3 Sol ve Jel oluşumuna Neden Olan Polimerizasyon Basamakları

TEOS' un hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibidir:

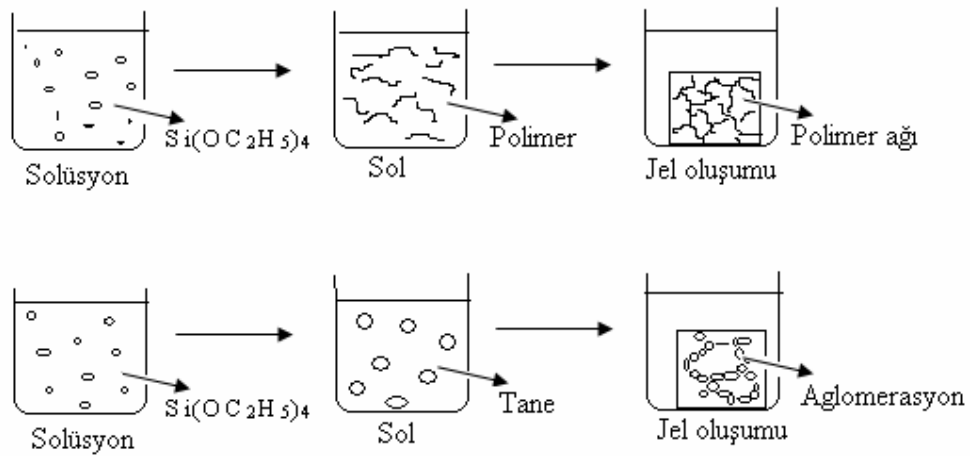


Hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonlarında; ilk aşama hidroliz olup TEOS ve H₂O arasındadır. Su ile TEOS birbirleriyle iyi karışmadığı için alkol ilave edilerek bir çözelti hazırlanır. İkinci aşama kondenzasyon olup, reaksiyon hızı; alkol, su miktarı ve pH' a bağlıdır. pH < 7 ve su / TEOS mol oranı 2–4 olduğunda, kondenzasyon reaksiyonu yavaş ilerlerken, hidroliz reaksiyonun önemli bir ısı çıkışıyla (heat evolution) birkaç dakika içerisinde tamamlandığı gösterilmiştir. Eğer bu oran 2–4 arasında ise, her iki reaksiyonda aynı zamanda ilerlemektedir. Eğer oran < 2 ise hidroliz tamamlanamaz, fakat jel, kendi yapısı içerisinde hala hidrolize olmamış organik yapılar içerdiği için oluşabilir. Genelde, pH < 7 olduğunda, kondenzasyon reaksiyonun hızı, mevcut OH gruplarının eksikliğiyle sınırlandırılır ve

yakınındaki boşluklarda bir su-alkol çözeltisi barındıran üç boyutlu bir ağıın büyümesiyle polimerizasyon yavaş ilerler [37].

Jelleşme: Jelleşme olayı, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının oluşması ile yürümektedir. Çözeltideki polimerik yapı, kondenzasyon reaksiyonlarıyla büyüdükçe, bir demet bütün çözeltiyi kaplayana kadar, geniş demetler halinde birbirlerine bağlanırlar. Bu, çözeltinin jele geçişini gösterir ve bu durum çözeltinin viskozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir [35].

Genelde, sistemde oluşan reaksiyonlar daha karmaşık olup, aynı anda çeşitli reaksiyonlar da oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır. Şekil II.4'te jelleşmeye ait oluşumlar gösterilmiştir. Ayrıca reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile jelleşme olayı olmadan sistemde toz çöktürme işlemi de yapılabilir. Reaksiyon hızına ve mekanizmasına bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir. Sol-jel yöntemi kullanılarak, reaksiyon parametrelerinin kontrolü ile monolitik cam ve seramikler, cam veya seramik fiberler, kaplamalar ve toz üretimi mümkündür [38].



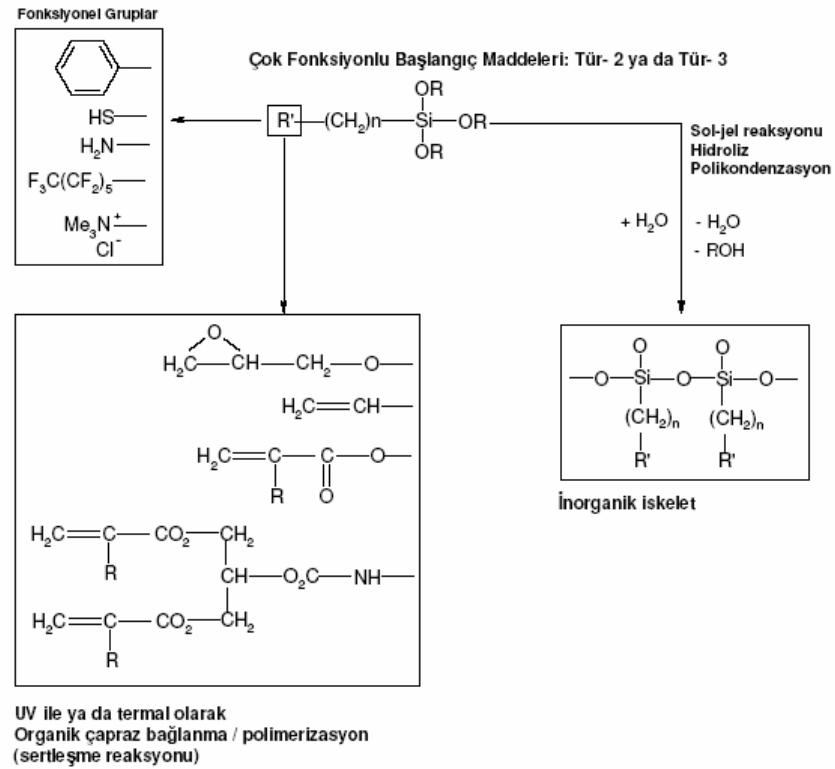
Şekil II.4. Jelleşmede Oluşan Mekanizmalar

2. Organik olarak modifikasyonla oluşmuş inorganik ağ yapı oluşturucular: Si-C bağının hidrolitik kararlılığına bağlı olarak, inorganik ağ yapının modifikasyonu için çok farklı türlerde organik yapılar mevcuttur.

3. Çapraz bağlanma / polimerizasyon reaksiyonları için, organik modifikasyon ile oluşturulan inorganik ağ yapılar ya da inorganik Si-O-Si bağları ile kondenzasyon / çapraz bağlanma gerçekleştirmek için silanlanmış uç gruplara sahip organik monomerler/polimerler: Bu tip başlangıç maddeleri hibrit polimerlerin kilit bileşenleridir.

4. Modifiye olmuş metal alkoksitlerin, kimyasal çapraz bağlanma ya da polimerizasyon ile reaksiyona girdikleri organik monomerler.

Şekil II.6.' de 2. ve 3. tip başlangıç maddelerine çeşitli örnekler gösterilmektedir. Bu başlangıç maddeleri çok fonksiyonel gruplu moleküller olup birden fazla çeşitte reaktif uç grupları (inorganik ve organik) vardır.



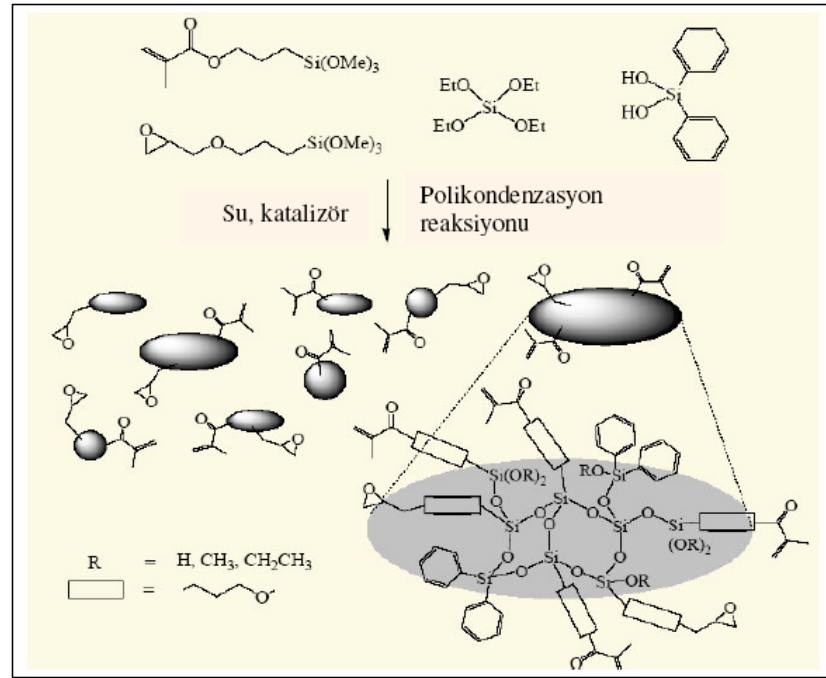
Şekil II.6. İnorganik-Organik Hibrit Polimerler İçin 2. ve 3. Tip Başlangıç Maddeleri

II.2.2. Kimyasal Kompozisyonlarına Göre Hibrit Polimerlerin Sınıflandırılması

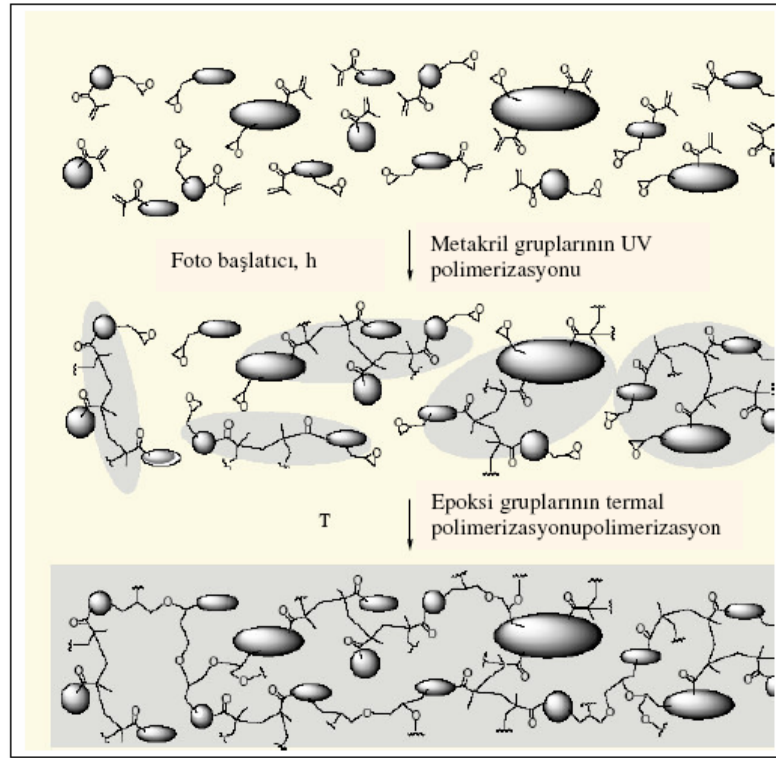
Kimyasal kompozisyonlarına göre hibrit malzemeler iki grupta toplanır[41]:

II.2.2.1. İnorganik- Organik Polimerler (IOP)

Bu tür polimerler ana zincir/ağ yapı üzerinde inorganik elementler ve organik uç gruplar bulundurlar. Organik gruplar reaktif oldukları zaman bunların çapraz bağlanması ve/veya polimerizasyonları mümkündür. Eğer modifiye metal alkoksitlerin klasik sol-jel prosesini bir organik polimerizasyon ya da çapraz bağlanma takip ediyorsa meydana gelen hibrit malzemelere ORMOCER adı verilir [42]. Aşağıdaki şekillerde bu hibrit malzemelerin hazırlanma basamakları verilmiştir [43].



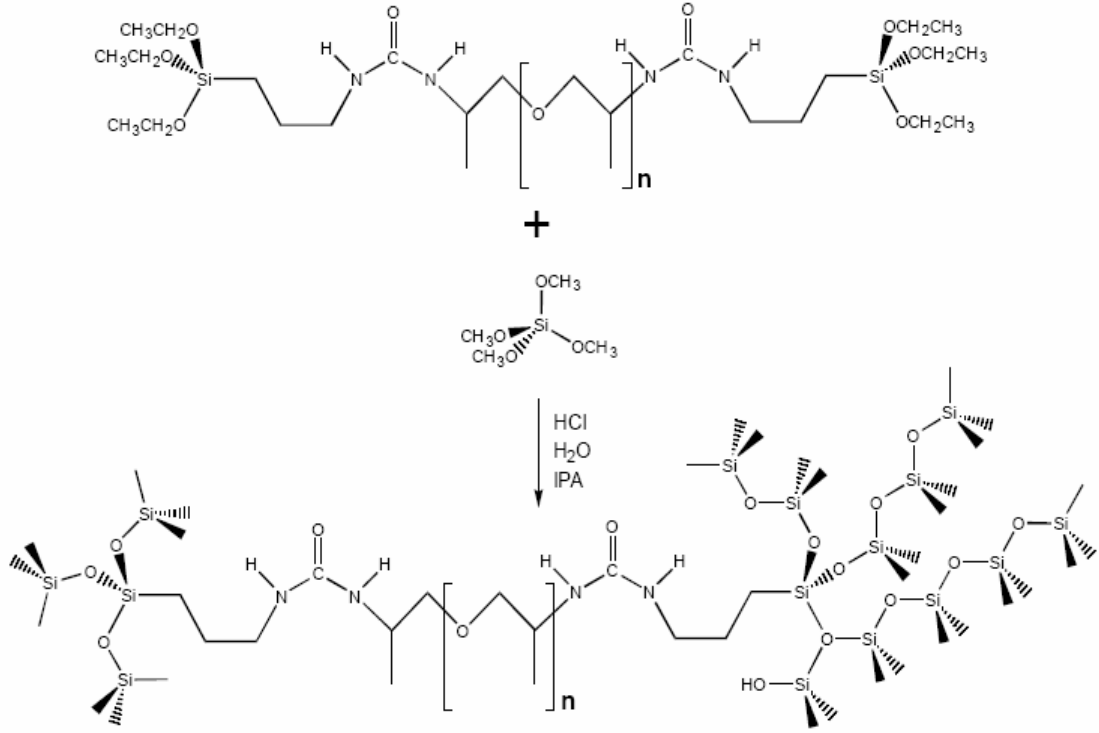
Şekil II.7. Sol –Jel Yöntemiyle Oluşturulan (Si-O-Si) İnorganik İskeleti



Şekil II. 8. Hibrit Malzemelerin Organik Kısımının UV ve/veya Termal Yolla Çapraz Bağlanması.

II.2.2.2 Organik- İnorganik Polimerler (OIP)

Bu tür malzemeler, ana zincir / ağ yapı üzerinde C atomları bulundururken organik ağ yapıya bağlı uç gruplarda inorganik elementler bulundururlar. Bu tür polimerlere, hidrolizin ardından polikondenzasyona uğramış silanize organik oligomerler / polimerler örnek olarak verilebilir. Bu tür hibrit malzemeler CERAMER olarak adlandırılırlar [44,45]. Şekil II. 9' da organik-inorganik polimer malzemenin oluşumuna örnek bir reaksiyon verilmiştir [39].



Şekil II. 9. Organik- İnorganik Hibrit Malzemelerin (CERAMER) Hazırlanmasına Dair Bir Örnek Mekanizma.

II.2.3. Hibrit Malzemelerin Sertleştirme Yöntemleri

II.2.3.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme

Oda sıcaklığında sertleştirilen hibrit malzemelere örnek olarak, inorganik silika yapısı olarak kullanılan Tetraetoksisilan (TEOS) ile alkolde çözülebilen poliüretan filmlerin bulunduğu hibrit materyaller verilebilir. Burada, poliüretan reçine-silika hibrit sol çözeltisini hazırlamak için alkolde çözülebilen poliüretan reçinesi TEOS'la karıştırılır. Karışımın atmosferik şartlarda kurutulmasından hibrit malzemeler elde edilir. TEOS ve poliüretan reçinesinin hibridizasyonu, doğal ortamda kuruyan bir film verir. Bu film, çok sert ve parlak olup çözücülere karşı dayanıklıdır [46].

II.2.3.2. Termal Yolla Sertleştirme

Yüksek sıcaklıkta yapılan sol-jel reaksiyonlarına örnek olarak silikon ve fosfor içeren epoksi türlerini verebiliriz. İlk aşamada, digilisdil eter bisfenol A (DGEBA) ve 3-izosiyano propil trietoksisilandan (IPTEOS) oluşan karışım 60°C'de

karıştırılarak ısıtılır ve NCO grupları kaybolur. Sonra 4,4'-diaminofenilsülfon (sertleştirme ajanı) ilave edilerek şeffaf bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Daha sonra 80°C'ye ısıtılarak sertleşme sağlanır. Elde edilen modifiye edilmiş epoksi bazlı nanokompozitler yüksek sıcaklıklarda çok iyi termal kararlılık göstermişlerdir. Aynı zamanda modifiye edilmiş fosfor içeren epoksinin çok yüksek yanma direncine sahip olduğu da tespit edilmiştir[47].

II.2.3.3.Yüksek Enerjili Işıma ile Sertleştirme

- Elektron Demeti (EB) ile Sertleştirme: Elektron demeti (EB) ile sertleştirme yönteminin, özellikle fotobaşlatıcıya gerek duyulmaması nedeni ile spesifik kullanım alanları bulmaktadır. Sol-jel malzemeleri EB'ya karşı hassas olup çok kısa sürede polimerleşmeye uğramakta ve hibrit malzemeler elde edilebilmektedir.
- Ultraviole (UV) Işınları İle Sertleştirme: UV ışınlarına duyarlı reaktif komponentlerle yapılan sol-jel reaksiyonundan elde edilen kaplamalar, düşük maliyete, çok hızlı sertleşmeye, düşük viskoziteye ve uzun raf ömrüne sahiptir. Bu yöntemle, süper yapışkanlığa, sertliğe ve mükemmel mekanik, kimyasal özelliğe sahip, çevreye karşı uyumlu kaplama malzemeleri elde edilmiştir.

Ancak, UV ışınları ile sertleştirmede, yoğun UV ışımasının sebep olduğu sararma gibi sakıncalı yönler vardır. Bu problemler, özel alüminyum komplekslerinin kullanılmasıyla çözülmüştür. Bu bileşik, lakların UV ışınları ile sertleşme prosesine etki etmeksizin UV absorplayıcı olarak görev yaptığı gibi kaplamada da önemli bir ölçüde sertleşmeyi de sağlar[48].

II.2.4. Hibrit Malzemelerin Avantajları

Hibrit malzemelerin başlıca avantajları;

1. Cam ve metal gibi birçok yüzeye iyi yapışabilmesi,
2. Klasik kaplama metotlarına kolaylıkla uygulanabilmesi,
3. Sertleşmenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$),
4. Toksik olmaması,
5. Düşük kapasitelerde bile ekonomik olması,

6. İlave dekoratif etkilerin mümkün olması (sınırsız renklendirme, kısmi renklendirme),
7. Nemli ortama dayanıklı olmaları,
8. Yüksek elektriksel dirençleri,
9. Homojen ve şeffaf olmaları,
10. İstenilen özelliklerin ilave bileşenlerle kolayca sağlanabilmesi,
11. Yüksek aşınma ve yırtılma direncine sahip olmaları,
12. Pigment, boyar ve dolgu maddelerinin ilave edilebilmesi,
13. Tozlanmama, antistatik ve antirefleksif gibi özelliklere sahip olmaları sayılabilir [49].

II.2.5. Hibrit Malzemelerin Kullanım Alanları

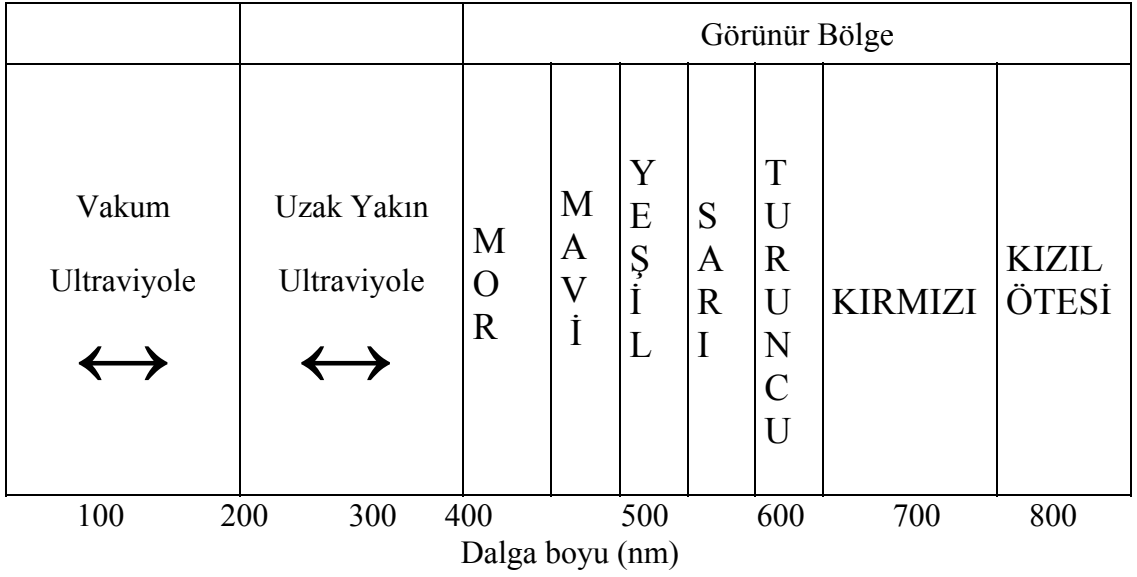
Hibrit malzemelerin kullanım alanlarından bir kısmı aşağıda verilmiştir [50-58]:

- Paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası,
- Cam yüzeyine dekoratif amaçlı olarak renkli kaplamalar,
- Otomotiv sektöründe,
- İnşaat sektöründe cam üzerine yapılan kaplamalar,
- Katı iyon iletkenleri (Lityum bataryalar, süper kapasitörler ve elektronik camlar),
- Mikrosistem teknolojilerinde dielektrikler ve izole sistemler,
- Cam, metal gibi birçok yüzeye koruyucu kaplama malzemesi olarak,
- UV ışınları ile sertleşebilen yapıştırıcılar,
- Antirefleksif kaplamalar,
- Sensör teknolojisinde,
- Optik mikrosistem uygulamalarında,
- Hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik kaplamalar,
- Diş dolgusu ve ilaçlarında,
- Korozyon önleyici kaplamalarda,
- Kontak lenslerde,
- Membranlarda,
- Elyaf yapımında,
- Yanma geciktirici malzemelerin yapımında.

II.3. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ

II.3.1. Elektromanyetik Işıklar

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ -ışınları arasında geniş bir spektrum içerir. Mor ötesi (UV, ultraviyole), görünür (V, visible) ve kızıl ötesi (IR, infrared) ışınların elektromanyetik ışınlar içindeki dağılımı Şekil II.10 'da gösterilmektedir [59].



Şekil II.10. Elektromanyetik Spektrumu

Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir[59]. Yayımlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında,

$$E = h\nu = h(c/\lambda) = h c \nu' \quad (II.8)$$

bağıntısı bulunur [60]

Burada;

h = Planck sabitini, ($6,62620 \times 10^{-34}$ J.s),

ν = ışığın frekansını, (s^{-1}),

λ = Dalga boyunu, ($^{\circ}$ A, nm veya cm) ,

c = Işık hızını, ($2,997925 \times 10^8$ m.s $^{-1}$) ,

ν' = Dalga sayısını (cm $^{-1}$) , -

gösterir.

II.3.2. Işık Absorpsiyonu

Fotokimyasal bir reaksiyonda ilk ve en önemli adım bir ışık kuantumunun absorpsiyonudur. Bu nedenle, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırları, ışık kaynağının yayınladığı ışının spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir. Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu, (UV-VIS) spektrofotometre ile belirlenmektedir. Spektrofotometrede absorplanan ışın oranı, fotobaşlatıcının absorpsiyon dalga boyu hakkında fikir vermektedir.

Maddenin absorpladığı ışını, Lambert-Beer yasasından yararlanarak hesaplamak mümkündür. Bu yasaya göre, molar absorpsiyon katsayısı (ϵ), belirli dalga boyundan gelen ışığın madde tarafından absorplanmasının bir ölçüsüdür. (ϵ) değerinin büyük olması, belirli dalga boyundaki ışığın malzemenin içine girmesini güçleştirir [61].

Bütün fotokimyasal reaksiyonlar, belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktif durumu sonucunda oluşmaktadır. Birçok fotobaşlatıcı türleri, yapılarında karbonil ($C=O$) grubunun konjuge olduğu, en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV-ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar.

Fotobaşlatıcının absorpsiyon dalga boyunun, gelen ışığın şiddetiyle uyum sağlamadığı durumlarda, foto uyarıcı adı verilen moleküller yardımıyla fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu daha büyük dalga boylarına kaydırılır[62].

II.3.3. Absorpsiyon Sonrasında Oluşan Elektronik Geçişler

Işık absorpsiyonu ile fotobaşlatıcı molekül uyarılmış hale geçer ve elektronlar bağ yapmayan orbitallere gönderilirler. Molekülün elektronik olarak uyarılmış hali farklı orbitallerinde iki paylaşılmamış elektron içerir. Bu elektronların spinlerinin paralel yönde olması uyarılmış halin triplet, zıt yönde olması uyarılmış halin singlet olduğunu gösterir. Triplet hal, kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerji içerir. Bunun nedeni aynı spinli elektronların birbirini itme eğilimidir [59].

Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanarak, uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler Şekil. II.11'de Jablonski Diagramı ile şematik olarak verilmiştir [59, 63, 64]. Jablonsky diagramı, bir molekül ışıkla uyarıldıktan sonra molekülün enerji düzeyleri arasında meydana gelen elektronik geçişleri gösterir. Moleküllerin bir çoğu temel halde singlet durumunda oldukları için uyarıldıklarında da singlet uyarılmış hale geçer ve S₁ hali

olasılığı artmaktadır. Bu şekilde, farklı spin sistemleri arasındaki geçiş "sistemler arası geçiş" denir [59, 63].

II.4. UV IŞINLARI İLE BAŞLATILMIŞ SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU

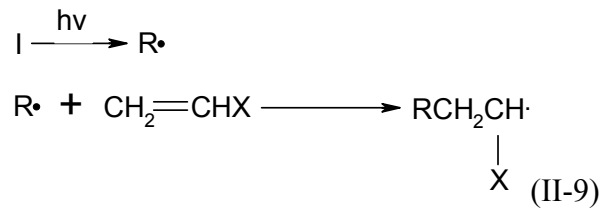
UV ışınları ile başlatılan radikal polimerizasyonlar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır[59]. Fotobaşlatıcı molekülünün UV ışını ile parçalanarak serbest radikal oluşturması nedeniyle, polimerizasyon radikal mekanizma üzerinden yürür. Kaplama endüstrisinde kullanılan UV ışınlarına duyarlı formülasyonlarının önemli bir kısmı radikal mekanizma üzerinden yürümektedir.

Radikal katılma reaksiyonlarında, fotokimyasal yolla uyarılmış başlatıcı molekülleri monomere bağlanarak polimerizasyonu başlatan aktif radikal molekülleri oluştururlar ve zincir reaksiyonu sonlanma basamağına kadar radikal moleküller üzerinden yürür. Radikal mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlar hızlı gerçekleşir ve oksijen tarafından durdurulmalarının dışında, diğer atmosferik koşullardan etkilenmezler.

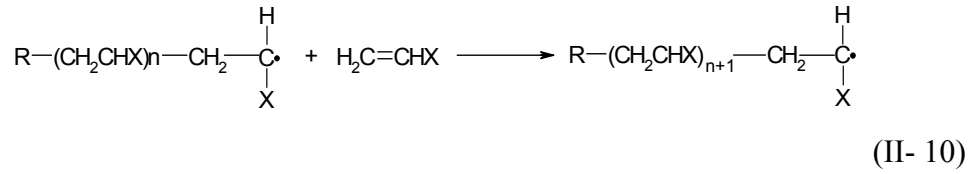
Reaksiyon, başlatıcı olarak kullanılan serbest radikalın tek elektronu ile monomerin çifte bağının π elektronları arasında, spinleri ters olan iki elektronun çiftleşerek kovalent bağ oluşturmaya dayanmaktadır. Aynı yürütücü kuvvet, polimer zincirinin sürekli olarak büyümesinden de sorumludur.

UV-ışınları etkisi ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları olmak üzere 3 basamaktan oluşmaktadır.

- Başlama Reaksiyonu: Başlama basamağında, başlatıcılar UV-ışınlarını absorblayarak öncelikle triplet halde molekül içi parçalanma, ardından homolitik parçalanmaya uğrarlar. Parçalanma sonunda meydana gelen primer radikallere, monomer moleküllerinin katılması ile monomer radikal oluşur.



- **Çoğalma Reaksiyonu:** Çoğalma aşamasında, başlama basamağında oluşan aktif monomer radikalleri, ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girmekte ve çok kısa sürede yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılmaktadır[65]. Çoğalma, sistemdeki tüm monomerler tükenene kadar devam eder. Ancak serbest radikaller aktif olmayan kovalent bağlar yapmaya eğilimlidirler. Bu nedenle radikal konsantrasyonu çok yüksek olduğu zaman kısa zincirler elde edilir.

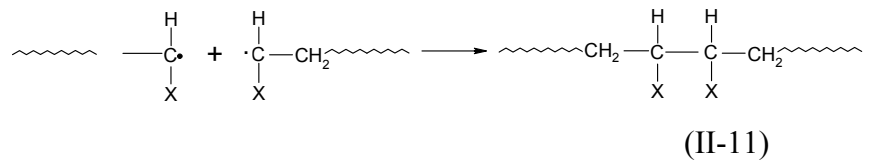


- **Sonlanma Reaksiyonu:** Sonlanma, engelleyici yapıların bulunmaması durumunda bimolekülerin bir diğer ifade ile radikallerin birbirleriyle etkileşmeleri sonucu gerçekleşir. Genelde zincirlerin sonlanması aşağıda verilen mekanizmalardan birisi ile gerçekleşir:

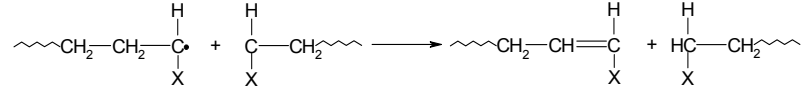
- o İki aktif zincir ucunun etkileşmesi,
- o Bir aktif zincir ucuyla bir başlatıcı radikalın reaksiyonu,
- o Aktif merkezin bir başka moleküle (çözücü, başlatıcı, monomer) transferi ile sonlanma,
- o Safsızlıklarla (oksijen gibi) veya inhibitör ile etkileşme.

Sonlanma mekanizmalarına örnekler aşağıdaki gibidir:

- **Birleşme ile Sonlanma:** İki büyümekte olan radikal bir uzun zincir oluşturacak şekilde birleşirler.



- **Orantısız Sonlanma:** Bir zincir ucundan hidrojen abstraksiyonu ile bir doymuş, bir doymamış grup içeren iki ölü polimer zincirinin oluşması şeklinde gerçekleşir.



(II-12)

Monomerin cinsine ve polimerleşme koşullarına göre, polimerizasyonda sonlanma yöntemlerinin biri veya her ikisi de geçerli olabilir [67, 68]. Sonlanmanın türü genel olarak oluşan polimerin molekül ağırlığını etkiler. Orantısız sonlanma ile oluşan radikal polimerleşmesinden, birleşme ile sonlanana göre molekül ağırlığı daha düşük polimer elde edilir.

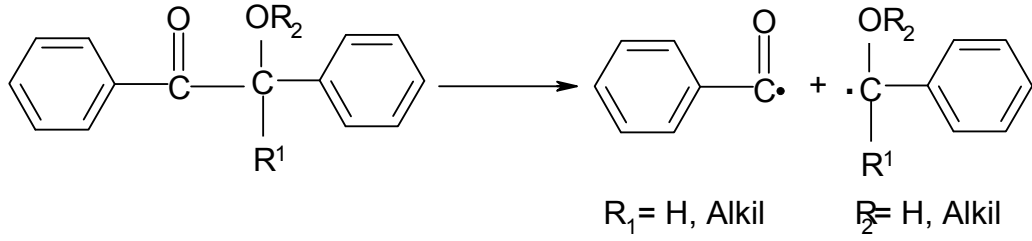
- Transfer Reaksiyonu: Zincir transferi başlatıcıya, çözücüye, polimere ve monomere olabilir. Transfer reaksiyonu ile zincirin büyümesi dururken yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer bu radikal yeterince aktif ise, yeni bir polimer zincirinin oluşumu başlatılabilir.

II.4.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Fotobaşlatıcılar

- Birinci Tip Fotobaşlatıcılar (Ünimoleküler radikal kaynakları): Çeşitli fonksiyonel grup içeren aromatik karbonil bileşikleri, radikal vermek üzere doğrudan foto parçalanmaya uğrarlar. Fonksiyonel grubun yapısına ve moleküldeki yerine göre parçalanma, karbonil grubunun yanındaki bağdan (α yarılmaları) veya karbonil grubuna göre β pozisyonundaki bağdan (β -yarılmaları) gerçekleşir. Doğrudan foto parçalanmaya uğrayan fotobaşlatıcılar benzoin, benzoin alkil eterler ve asetofenon türevleridir.

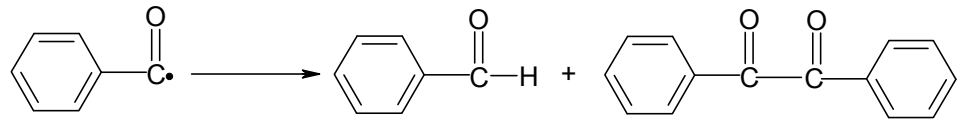
- Bu bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları $\lambda_{\text{max}} = 320 - 330$ nm civarındadır.

Vinil monomerinin yokluğunda benzoin ve benzoin alkil eterlerin fotolizinde benzoil ve α -alkoksi benzil radikalini verdiği, benzoil radikalinin hidrojen abstraksiyonu ve dimerizasyon reaksiyonları ile benzaldehit ve benzil gibi yan ürünler oluşturduğu görülmüştür.



(II-13)

α -alkoksi benzil radikalinin dimerizasyonu ise pinakol türevinin oluşumu yan reaksiyonunu verir.

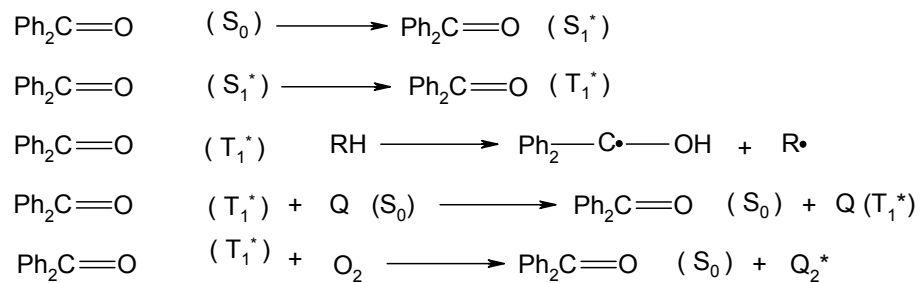


(II. 14)

- İkinci Tip Fotobaşlatıcılar (Uygun bir hidrojen donörden, bimoleküler hidrojen abstraksiyonu yoluyla radikal oluşturma):

Benzofenon gibi aromatik ketonlar, α -yarılması için gerekli olan yeterli uyarılma enerjisine sahip olmadıkları için, uygun hidrojen donörlerinden hidrojen abstraksiyonu yaparlar. Bunlar "ko-başlatıcı"(yardımcı başlatıcı, co-initiator) olarak adlandırılırlar.

Zayıf CO-C bağının olmamasından dolayı bu bileşikler triplet uyarılmış halde uzun süre kalabilir ve bimoleküler reaksiyonlara girebilirler. Fakat bu özellik, aynı zamanda atmosferdeki oksijen atomundan ve triplet söndürücülerden (quencher) dolayı sönmeye yol açar. Alkol ve eterler (izopropil alkol ve- THF) ve tersiyer aminler (trietyl amin) önemli hidrojen donörlerdir.



(II-15)

II.5. YAKIT PİLLERİ

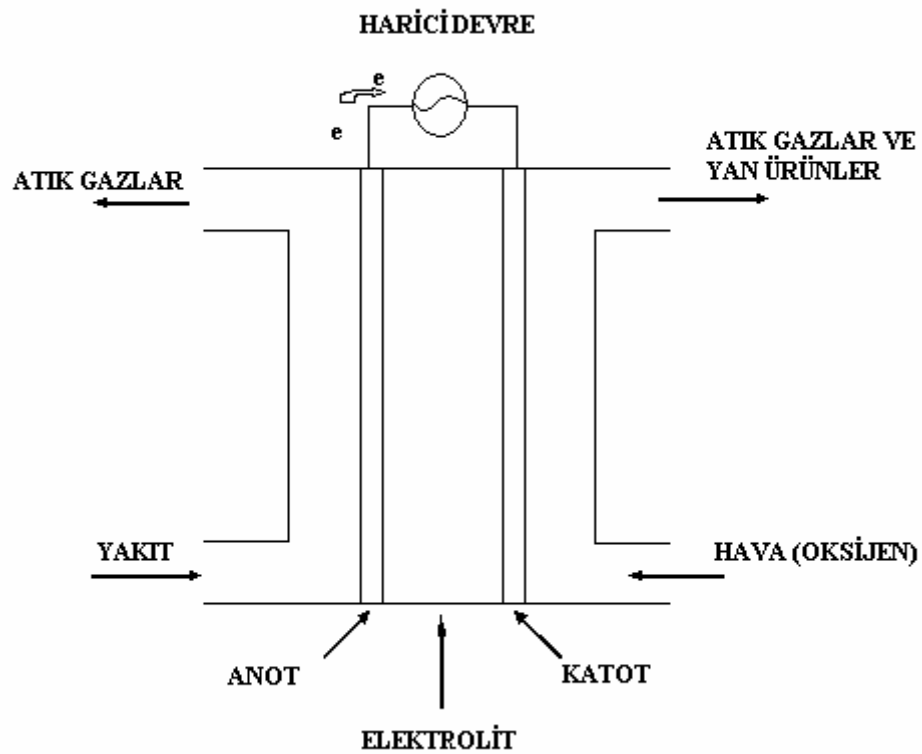
Küresel ısınmanın meydana geldiği ve enerji kaynaklarının giderek azaldığı bir dünyada, çevre dostu bir enerji kaynağından elektrik ve ısı elde etmek büyük bir öneme sahiptir. Dünyada hızlı bir şekilde artan enerji ihtiyacını karşılamak için, yeni enerji kaynaklarının araştırılması zorunluluk haline gelmiştir. Dünyada var olan enerji kaynakları, özellikle günlük yaşamımızda önemli bir yere sahip olan petrol hızlı bir şekilde tükenmektedir. Bugün, dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmı yenilenemeyen fosil yakıtların yakılmasıyla karşılanmaktadır. Bu yakıtların bir yerden başka bir yere taşınması ihtiyacı, yanmasıyla açığa çıkan zararlı atıklar (örneğin sülfür bileşikleri asit yağmurlarını oluşturmakta ve azot bileşiklerinin yanmasıyla foto kimyasallar açığa çıkmaktadır) havayı ve suyu hızlı bir şekilde kirletmesi ve ileri bir tarihte tükenecek olması alternatif arayışları zorunlu hale getirmektedir[78–80]. Mühendislik harikası olan hidroelektrik santralleri, rüzgâr gücü ve güneş enerjisi yenilenebilir, çevre dostu enerji kaynaklarıdır. Fakat bu gibi sistemlerin maliyeti fazla ve büyük oranda güç elde etmek için büyük alanlara ihtiyaç vardır. Gelecekte dünya nüfusunun giderek artmasıyla birlikte petrol gibi yenilenemez enerji kaynakları bitecek ve bunların atığı olan sera etkisine neden olan gazlar insanlığı tehdit edecektir. Bundan dolayı yenilenebilir enerji kaynakları oldukça önemli hale gelmektedir. Yakıt pilleri ile yenilenebilir enerji kaynağı kullanarak elektrik ve ısı elde edilmesine, geleceğin enerji kaynağı gözüyle bakılmaktadır[71].

Yakıt pilleri, reaksiyonun kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir aygıttır[72]. İlk olarak 1839 yılında amatör bir İngiliz bilim adamı olan Sir William Grove tarafından icat edilmiştir. Bir elektrod içerisinde hidrojen ve oksijenin karıştırılmasından su ve elektrik üretileceğini bulmuştur. “yakıt pili” terimi ilk olarak 1889 yılında endüstriyel kömür gazı ve hava kullanarak bir yakıt pili geliştiren L. Mond ve C. Langer tarafından kullanılmıştır[73]. Yakıt pillerinin ilk başarılı uygulamaları Gemini uzay programı çerçevesinde uzay teknolojileri ile başlamıştır. Burada yakıt pillerinin yardımcı güç kaynağı olarak kullanılmalarının yanında, astronotların su ihtiyaçlarını karşılayan bir kaynak olarak da görev yapmıştır. 1970’li yıllarda bu teknolojinin diğer uzay araçlarında da uygulanması ile birçok araştırmacının bu konuda çalışmasına neden olmuştur[74].

Yakıt pillerinin gelişimini etkileyen en önemli faktörlerden biri günümüzde çevreye olan duyarlılığın artması, diğeri ise endüstrileşmiş ülkelerin, petrole olan

aşırı bağımlılıklarını azaltmak amacı ile petrole alternatif enerji arayışlarıdır. Yakıt pilleri fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmakla kalmaz atmosfere bırakılan zehirli atıkları ortadan kaldırmaktadır. Yakıt pilleri, ısı motorları ile karşılaştırıldığında yüksek elektriksel verime sahiptir. Yakıt pillerinde saf hidrojen kullanıldığı zaman yan ürün olarak yalnızca su üretilmektedir[75].

Yakıt pillerinin temel fiziksel yapısı; elektrolit tabakası ve bu tabakanın her iki tarafına birleşik poroz anot ve katot tabakalarını içermektedir. Yakıt pillerinin temel prensibi şematik olarak Şekil II.12’de gösterilmiştir.



Şekil II.12. Yakıt pilinin temel prensibi

Genel olarak yakıt pillerinde anot (negatif elektrot) sürekli olarak gaz yakıtlarla beslenen bölümdür. diğer yandan katot (pozitif elektrot) ise sürekli olarak oksijen veya hava ile beslenen bölümdür. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrotta meydana gelir ve elektrik akımı oluşur. Yakıt pilleri günlük hayatımızda kullandığımız pillerle benzer karakteristik özellikler taşımaktadır. Piller enerji depolama aygıtlarıdır. Pillerin içerisinde depolanmış kimyasal reaktif miktarıyla belirlenmiş enerji elde

edilir. Normal pillerde kimyasal reaktifler tükendiği zaman elektrik enerjisi üretimi son bulacaktır. Diğer yandan teorik olarak yakıt pilleri elektrotlara yakıt ve oksijen sağlandığı sürece elektrik enerjisi üretebilecek enerji dönüşüm aygıtlarıdır[82, 86].

Yakıt pillerini değişik şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Çalışma sıcaklıklarına göre yüksek sıcaklık pilleri ve düşük sıcaklık yakıt pilleri olarak sınıflandırabiliriz. En yaygın sınıflandırma şekli yakıt pilinde kullanılan elektrot tipine göre yapılan sınıflandırmadır.

- 1- Alkali yakıt pilleri
- 2- Fosforik asit yakıt pilleri
- 3- Erimiş karbon yakıt pilleri
- 4- Katı oksit yakıt pilleri
- 5- Polimer elektrolit yakıt pilleri

Erimiş karbonat ve katı oksit yakıt pilleri yüksek sıcaklık yakıt pilleri sınıfına girmektedir. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı, kullanım alanları, elde edilebilecek elektrik gücü gibi değerler Tablo II.1’de görülmektedir.

	POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT PİLLERİ	ALKALİ YAKIT PİLLERİ	DİREK METANOL YAKIT PİLLERİ	FOSFORİK ASİT YAKIT PİLLERİ	ERİMİŞ KARBONAT YAKIT PİLLERİ	KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ
Çalışma sıcaklığı	60-100 °C	< 100 °C	60-100 °C	160-220 °C	600-800 °C	800-1000 °C
Anot reaksiyonu	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Katot reaksiyonu	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Uyulama alanları	Taşımacılık, uzay , askeri uygulamalar ve enerji depolama sistemlerinde			Merkezi güç istasyonları ve ısıtma sistemleri	Taşımacılık (tren ve botlarda) ve merkezi güç ve ısıtma istasyonlarında	
Elde edilen güç	Küçük modüler istasyonlarda 5 – 250 KW	Küçük modüler istasyonlarda 5 – 150 KW	Küçük modüler istasyonlarda 5 KW	Orta büyüklükteki istasyonlarda 50 KW- 11MW	Küçük güç istasyonlarında 100 KW- 2MW	Küçük güç istasyonlarında 100- 250 KW
Elektrolit içerisinde taşınan yük	H^+	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}

Tablo II.1. Kullanılan elektrolit tabakasına göre yakıt pillerinin sınıflandırılması [75].

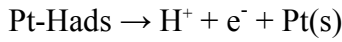
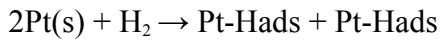
II.5.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri

Polimer elektrolit membran yakıt pilleri, proton yer değıstiren membran yakıt pilleri olarak da adlandırılırlar. Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda çalışmaları, hafifliği ve istenilen boyutlarda elde edilebilmelerinden dolayı otomotiv ve modüler güç istasyonu uygulamaları için uygundur [71]. İlk

başarılı uygulaması, Gemini uzay programında yardımcı güç kaynağı olarak ve astronotların su ihtiyacını karşılamak için kullanılmıştır [74].

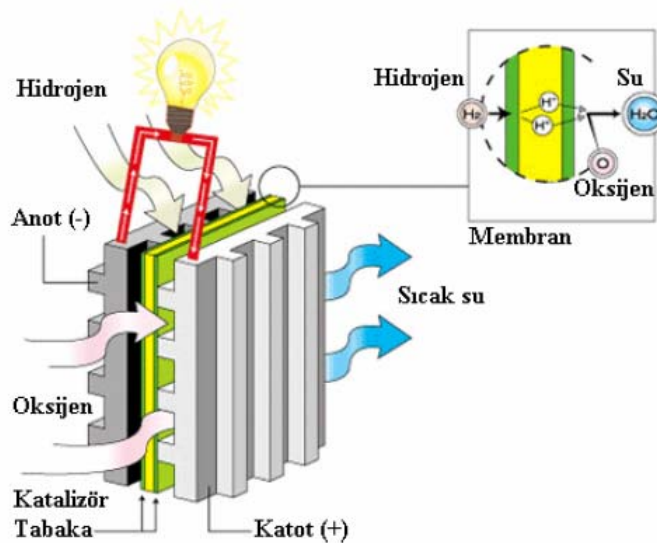
PEM yakıt pilleri Şekil II.25’de gösterildiği gibi anot, katot ve iyon ileten polimer elektrolit membran ana bileşenlerinden oluşur [81]. Membranın her iki yüzeyinde bulunan elektrotlarda oluşan fiziksel ve elektrokimyasal işlemleri su şeklinde özetleyebiliriz. Yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı yakıt pillerinde karbon siyahı üzerine tutturulmuş platinyum kataliz ile hidrojen gazı temas ettiği zaman

hidrojenin oksidasyonu oluşur. İki hidrojen atomu, iki Pt atomu ile bağlanır. İki elektron ve iki hidrojen protonu açığa çıkar [82]. Reaksiyon eşitliği aşağıda verilmiştir.



Burada Pt(s) serbest yüzeye sahip platinyum, Pt-Hads ise aktif platinyum üzerine H atomu adsorblamış durumudur [74].

Açığa çıkan elektronlar, anottan elektron iletken karbon siyahı ve platinyum atomları ile harici devreye buradan da daha sonra katot bölgesine iletilir. Anot bölgesinde ki protonlar, proton iletken membranla, membranın diğer tarafındaki katot bölgesine transfer edilir.



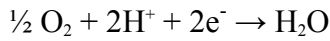
Şekil II.13. Polimer elektrolit yakıt pili

Katot da hava içerisindeki O₂ molekülünün Pt üzerinde indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Oksijenin indirgenmesi, hidrojenin oksidasyon reaksiyonundan yaklaşık 100 kez daha yavaştır. Oksijenin hızlı bir şekilde indirgenmesi ancak Pt veya Pt-Ru katalizler kullanılarak mümkündür. Oksijenin indirgenmesi sırasında sürekli olarak katottan hava akısı sağlanır. İndirgenen oksijen ile membran içerisinde anoda taşınan protonlar ve harici devre ile katoda iletilen elektronlar birleşerek su ve ısı açığa çıkarır. Harici devreden de elektrik enerjisi elde edilir [99, 100]. Anotta ve katotta meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir;

Anot



Katot

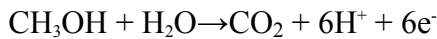


Toplam

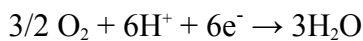


Anotta yakıt olarak metanol kullanıldığı durumda, yakıt pili direk metanol yakıt pili olarak adlandırılır. Bu yakıt pilleri basit dizaynları, yakıtın elde edilmesi ve kolayca doldurulması gibi önemli avantajlara sahip olduklarından dolayı otomobillerde ve taşınabilir güç kaynağı uygulamaları için uygun bir konumdadır[84]. Metanolün platinyum kataliz üzerinde oksidasyon işlemi sonucu açığa çıkan protonlar membran elektrolit içerisinde katoda iletilir. Bu protonlar katodda indirgenen oksijen ve elektronlarla birleşerek su ve ısı açığa çıkar. Oksidasyon sırasında oluşan CO platinyum kataliz yüzeyini bloke etmektedir [85]. Bunun için ortama oksijen verilerek CO'nin okside edilerek yüzeyden CO₂ olarak uzaklaştırılır [103, 104]. Metanolün oksidasyonu sırasında anotta ve katodda oluşan reaksiyonlar şu şekildedir;

Anot



Katot

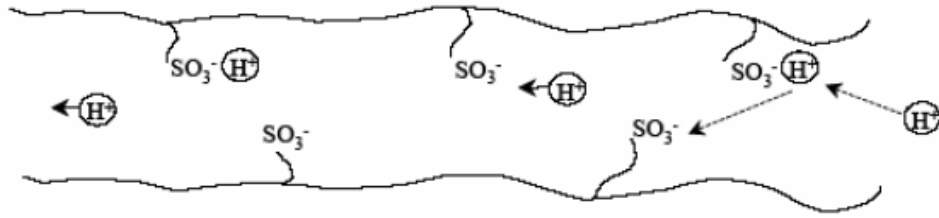


Toplam



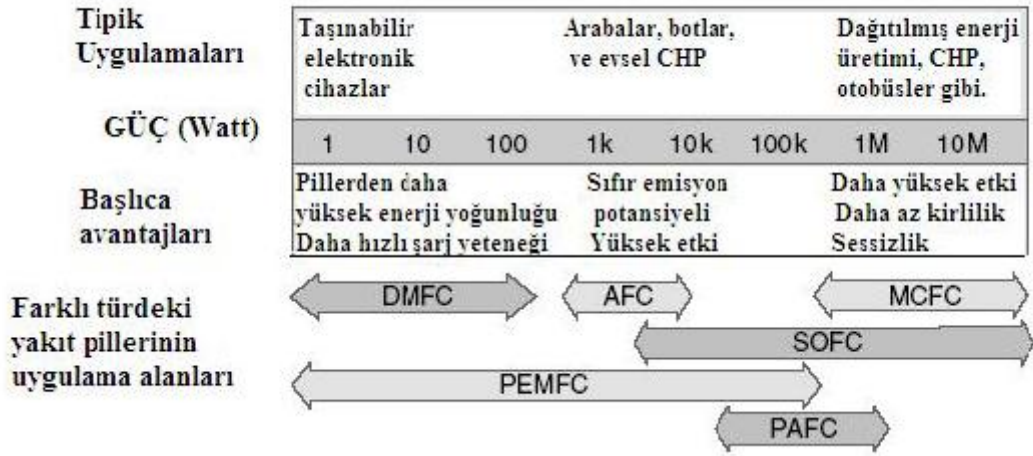
DMFC pillerinin en büyük problemi membranın geçirgenliğidir. Kullanılan membranlar her ne kadar protonu iletse bile, elektrik iletkenliği yoktur. Bu nedenle emisyon değerleri çok iyi değildir. Ancak basit kurulum özelliği ve iyi dinamiği bu tip hücrelerin tercih edilebilmesine neden olmuştur[94].

PEM içerisinde H^+ iyonlarının taşınma mekanizması Şekil II.14'de gösterildiği gibidir. Su absorbe etmiş olan membranda, hidratasyon sonucunda negatif yüklü sülfon bölgeleri ve pozitif yüklü iyonlar oluşur. Hidrojenin oksidasyonu reaksiyonu ile oluşmuş protonlar bu sülfon grubu bölgelerinden birinden diğerine atlayarak membran içerisinde bir taraftan diğer tarafa iletilirler [106- 108].



Şekil II.14. PEM içerisinde iyon iletimi mekanizması [90].

PEM yakıt pillerinde üretilen suyun kontrolü çok önemlidir. Genellikle üretilen su, hava akışı ile ortamdan uzaklaştırılır. Yakıt pili içerisine girmeden önce havanın ve hidrojenin nemlendirilmesi gerekmektedir. Özel su taşıma mekanizması içerisinde hidrojen iyonlarının taşınması membranın hidratasyonu ile mümkündür. Eğer membranın hidratasyonu yeterince yapılmaz ise H^+ iyonları membranın karşısına taşınamayacak ve toplam pil akımı azalacaktır. Katottan geçen havanın az olması durumunda üretilen suyun tamamı ortamdan uzaklaştırılamaz ve aşırı hidratasyon oluşur. Bu durumda Pt kataliz bölgesi üzerine su difuze olur ve ortamda oksijen indirgenemediğinden dolayı pil performansı düşer [99, 109].



Şekil II.15. Farklı tip ve farklı uygulamalardaki yakıt pillerinin ana avantajları ve uygulamaları [95].

II.6. KAYNAK BİLGİLERİN İRDELENMESİ

Chemical index'lerden yapılan taramalarda, Elsevier anahtar sözcük (keyword) taramalarında, John-Wiley anahtar sözcük (keyword) taramalarında ve UV-ışınları kullanılarak hazırlanan PEM lerin daha önce çalışılmadığı anlaşılmıştır. Bu konu çerçevesindeki bazı yakın çalışmalardan birkaç tanesini şu şekilde özetleyebiliriz.

D.S. Kim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sol-jel tekniği ile üretilmiş PVA/PAA hibrit membranların proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği araştırılmıştır. Sülfosüksinik asit çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı oranı ile proton iletkenliğinden ödün vermeksizin metanol geçirgenliği düşürülmüştür.[96]

L-Y. Cho ve arkadaşları Nafion®'un poly(AMPS) ile iç içe geçmiş ağ yapıları (IPN) çalışmış ve membran dayanımında belirgin bir fark olmasa da metanol geçirgenliği düştüğü görmüşür.[97]

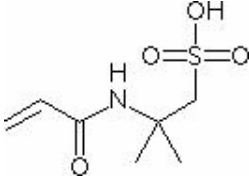
C W. Walker'in yaptığı denemelerde Akrilamido 2-metilpropan sülfonik asit ve HEMA ile hazırlanan jellere, dumanlı silika katılarak su absorplama ve tutma özelliği arttırılmaya çalışılmıştır. AMPS oranı %4 e arttırıldığında iletkenlik artmıştır fakat Nafion®' a göre düşük bir değerde kalmıştır. [98].

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

2-Akrilamido-2-metilpropansülfonik asid (AMPS):



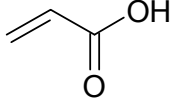
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $C_7H_{13}NO_4S$

Molekül ağırlığı: 207.25 g/mol

Yoğunluğu: -

Akrilik Asid (AA):



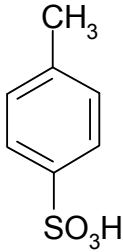
Henkel Firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $C_3H_4O_2$

Molekül ağırlığı: 72 g/mol

Yoğunluğu: 1,05 g/mL

Paratoluen Sülfonik Asit:



Fluka tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

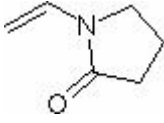
Kapalı formülü: $C_7H_8O_3S \cdot H_2O$

Molekül ağırlığı: 190,22g/mol

Saflığı: %98

Yoğunluğu: : 0.975 g/mL

1- Vinil- 2- pirolidon:



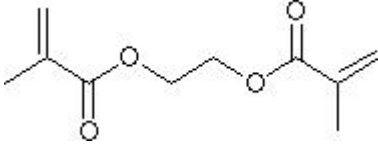
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: C_6H_9NO

Molekül ağırlığı: 111.14 g/ mol

Yoğunluğu: 1.0430g/ mL

Etilen Glikol DiMetakrilat (EGDMA):



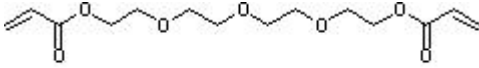
Fluka firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $C_{10}H_{14}O_4$

Molekül ağırlığı: 198,22

Yoğunluğu: 1.0510g/ mL

Poli(Etilen Glikol) Metakrilat(PEGMA):



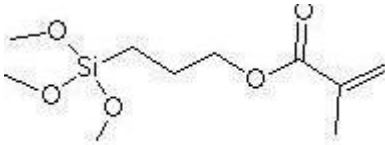
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $C_{14}H_{22}O_7$

Molekül ağırlığı: 258 g/ mol

Yoğunluğu:

3- (Metakrioloksi)- propiltrimetoksisilan (MAPTES):



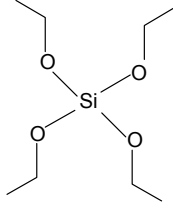
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $C_{10}H_{20}O_5Si$

Molekül ağırlığı: 248.3513

Yoğunluğu: 1.04 g/mL

Tetra Etoksisilan (TEOS):



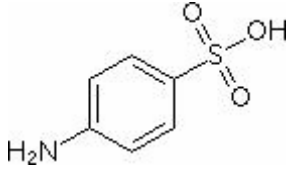
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $C_8H_{20}O_4Si$

Molekül ağırlığı: 208.33

Yoğunluğu: : 0.94 g/mL

Sülfanilik Asid:



Fluka firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $C_6H_7NO_3S$

Molekül ağırlığı: 173.19 g/ mol

Yoğunluğu:-

Sodyum Hidroksit:

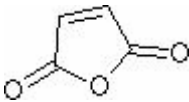
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: NaOH

Molekül ağırlığı: 40 g/mol

Yoğunluğu: -

Maleik Anhidrit:



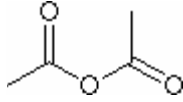
Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $C_4H_2O_3$

Molekül ağırlığı: 98,06 g/ mol

Yoğunluğu: -

Asetik Anhidrit:



Fluka firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

Kapalı formülü: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

Molekül ağırlığı: 102.09 g/ mol

Yoğunluğu: 1.08 g/ mL

Sodyum Asetat

Merck firması tarafından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı

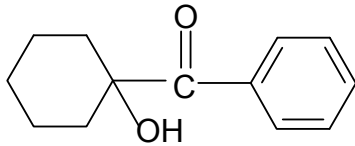
Kapalı formülü: NaCH_3COO

Molekül ağırlığı: 82 g/ mol

Yoğunluğu: -

Radikalik Fotobaşlatıcı:

Irgacure 184 (1-Hidroksi sikloheksil fenil keton):



Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kapalı formülü: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$

Molekül ağırlığı: 204 g/mol

Kullanılan Çözücüler:

Deneyisel çalışmaların çeşitli aşamalarında değişik amaçlarla teknik saflıkta metanol, aseton, etanol gibi çözücüler hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

III.2. KULLANILAN CİHAZLAR

FT-IR Spektrofotometre:

Shimadzu 8300 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

UV Lambası:

Kuvars camdan, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, güneş ışınlarının spektral dağılımına yakın ışık verebilen Osram firmasına ait Ultrawit 300 marka 300 Watt gücünde UV lambası kullanıldı.

Termal Gravimetrik Analiz cihazı (TGA):

Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış hibrit kaplama malzemesinin termo-oksidatif kararlılığını belirlemek amacıyla, Netzsch STA 409 CD markalı TGA cihazı kullanılmıştır. Ölçümler atmosfer koşullarında 10°C/dakika ısıtma hızıyla, 27°C'den 750°C' ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir

Germe-Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı:

Polimerik filmlerin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick Rolle markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı. Hazırlanmış olan membranların mekanik özellikleri kalınlıkları mikrometre ile, dört değişik noktadan ölçülerek ortalaması alındı. Çenelerin birbirlerinden ayrılma hızı kalın filmler (1 ~ 900µ) için 10 mm/dakika iken ince filmlerde (1 ~ 50µ) 50 mm/dakika olarak ayarlanmıştır. Çekme testine kopma anına kadar devam edilmiştir. Her bir örnek için 5 mekanik test uygulandı ve bunların ortalaması alınmıştır. Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ASTM metoduna göre ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

Refraktometre:

Metanol geçirgenlik ölçümleri için Fisher Scientific marka Abbe Refraktometresi kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskop(SEM) :

Jeol/ JSM- 6335F marka/ modeldeki Taramalı Elektron Mikroskop' u kullanılmıştır. Örnekler birincisi -80°C de yüksek vakumda liyofilizasyon, diğeri 40 °C vakum etüvünde kurutma olmak üzere iki tip kurutmaya tabi tutulmuştur. Örneklerin kırık yüzeyi altın kaplanarak ölçümleri alınmıştır.

Atomik Güç Mikroskop (AFM):

AFM ölçümleri için Veeco Metrology Group, Nanoscope IIIa Multimode Instrument kullanılmıştır. Hazırlanmış olan membranlardan en iyi proton iletkenliği olan %20 AMPS- % 20 Sol- jel içeren örnek seçilmiş, vakum etüvünde 40°C’ de 24 saat kurutulduktan sonra Atomik Kuvvet Mikroskop’ unda tapping modunda ölçümleri yapılmıştır

Differansiyel Diamod Taramalı Kalorimetre (DSC):

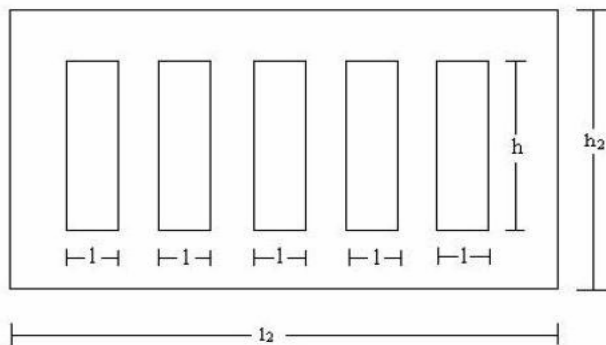
Perkin-Elmer DSC cihazı kullanılmıştır. Hazırlanmış olan membranlar termal geçiş sıcaklığı Perkin-Elmer DSC cihazı kullanılarak tanımlandı. Hazırlanan filmler 24 saat süreyle vakum etüvünde 40°C’ de kurutulduktan sonra 1 mg ağırlığında kısımlar kullanılarak alüminyum kapsül içerisinde numuneler hazırlandı. Isıtma programı -50 °C’ den başlayarak 150 °C’ ye kadar dakikada 10 °C hızla yapıldı. 150 °C sıcaklıktan şok soğutma uygulanarak -70 °C’ ye soğutuldu ve ısıtma çevrimi bir kez daha tekrarlandı. T_g değeri olarak endoterm pikinin orta noktası alındı.

Foto Differansiyel Taramalı Kalorimetre (Foto DSC):

Pyris Diomond DSC cihazı kullanılmıştır. Çift bağ sayısı ve çift bağ dönüşümleri Pyris Diomond DSC cihazı kullanılarak tanımlandı. Hazırlanan formülasyonlardan ortalama 0,022 mg ağırlığında kısımlar kullanılarak alüminyum kapsül içerisine yerleştirildi 250–450 nm dalga boyu aralığında süzölmüş ışık altında 20 mW.cm⁻² güçteki EXFO Omni-Cure 2000 aksesuarıyla birleştirilmiş Pyris Diomond DSC cihazıyla 180 saniye aydınlatılarak polimerleştirildi.

Teflon[®] Kalıp

Şekil III.1.’ de görülen teflon kalıp üzerindeki bölmeler 50 mm × 10 mm × 1 mm boyutlarında olacak şekilde dizayn edilerek hazırlanmıştır. Bölmelerin yüzeyi çeşitli mekanik aşındırma teknikleri kullanılarak pürüzsüz hale getirilmiştir.



Şekil III.1. Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Teflon[®] Kalıp

III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Üç aşamadan oluşan bu çalışmanın ilk aşamasını UV ışınları ile sertleşebilen polielektrolit jellerin hazırlanması oluşturmaktadır. Polielektrolit jeller NVP, AA, 2-akrilamido-2- metilpropan sülfonik asit, ve 4-maleimidofenil sülfonik asit'in bulunduğu çeşitli oranlardaki monomer karışımlarını içermekte olup jelin mekanik ve fiziksel özelliklerini ayarlayabilmek için polietilen glikol diakrilat (PEGMA) ve etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) gibi çapraz bağlayıcılardan yararlanılmıştır.

Çalışmamızın ikinci aşaması hibrit membranların sentezlenmesi aşamasıdır. Bu amaçla TEOS ve metakriloksipropiltrimetoksisilan çeşitli oranlarda karıştırıldıktan sonra su, etanol ve asit varlığında hidroliz edilmiş ve organik monomer karışımlarının içine belli oranlarda karıştırılarak UV ışınları ile sertleştirilebilen hibrid formülasyonlar hazırlanmıştır.

Silika polielektrolit membranların karakterizasyonunun yapıldığı üçüncü aşaması membranların termal gravimetrik analizleri (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri, metanol geçirgenlikleri, proton iletkenlikleri ve diğer karakterizasyonlarını içermektedir.

III.3.1. UV Işınları İle Sertleşebilen Polielektrolit Membranların Hazırlanması

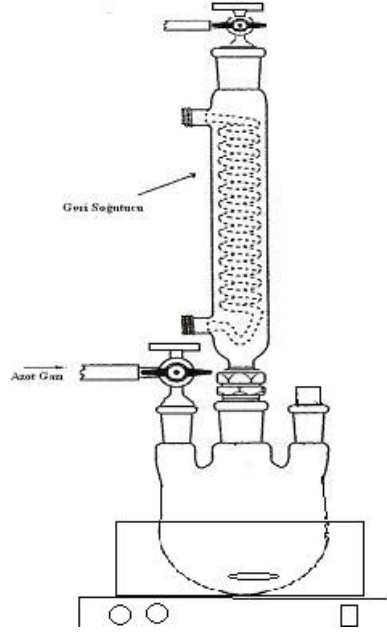
Membranların hazırlanması için ilk önce jel formülasyonunda kullanılacak olan N-(4-Sodyumsülfofenil)-maleimid (SMI) monomerinin sentezi yapılmıştır. Daha sonra sentezlenmiş olan SMI monomeri farklı yüzdelerde AMPS ve AA içeren formülasyonlarla karıştırıldıktan sonra bu karışımlar %0, %10, %20 ve %30 Sol-jel içerecek şekilde UV ışınları ile sertleştirilerek gerekli testler için hazır hale getirilmiştir.

III.3.1.1. SMI Monomerinin Sentezi

Sentezin ilk aşamasında bir yağ banyosu içine yerleştirilmiş olan 500 mL' lik 3 boyunlu bir reaksiyon balonu içine konulan 20 gram sülfanilik asit, 60°C' de metanolde hazırlanmış 0,1 N NaOH çözeltisinden 120 mL ilave edilerek sülfanilik asit sodyum tuzuna dönüştürülmüş ve dönüşümün tamamlanmış olduğu kırmızı turnusol kağıdının renginin maviye dönmesiyle ve çözeltinin berrak bir hal almasıyla anlaşılmıştır. Bu işlem 2- 3 saat sürmüş olup, süre sonunda sıcaklık 80 °C' ye arttırılmıştır.

Daha sonra ikinci aşamaya geçilmiş olup geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, elektronik sıcaklık sensörü ve gaz girişi ile donatılan bu 500 mL' lik 3 boyunlu bir balondaki sülfanilik asid sodyum tuzunun üzerine metanolde çözülerek hazırlanmış 17,3 gram maleik anhidrit çözeltisinden 125 mL yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyon sistemi bu aşamadan itibaren çift bağların bozulmaması için ışıktan korumak amacıyla alüminyum folyo ile sarılmıştır. Maleik anhidrit çözeltisi ilave edilmeye başlandığı andan itibaren sarı renkli maleimid çökeltisi hemen oluşmuş ve 30 dakika kadar daha reaksiyona devam edilmiştir. Bu süre sonunda 3 boyunlu balon reaksiyon ortamından alınarak kapakları kapatılmak suretiyle buzdolabında 1 gece 4°C' de bekletilmiştir. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdından vakum sistemi altında süzülerek elde edilen madde vakum etüvünde 40°C' de kurutulmuştur. Bu şekilde sentezlenmiş olan madde yarı- imid olarak isimlendirilmiş olup çalışmamızın üçüncü aşamasında imid sentezinde kullanılmıştır.

Bir önceki aşamada elde edilmiş olan yarı- imid' den 5 gram; geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, elektronik sıcaklık sensörü ve gaz girişi ile donatılan yağ banyosu içine yerleştirilmiş olan 500 mL' lik 3 boyunlu bir balona konulmuş ve üzerine 0.43 gram Sodyum Asetat ve 85- 90 mL Asetik Anhidrit ilave edilmiştir. Reaksiyona 65°C' de başlanmış olup sıcaklık kademeli olarak 75-80°C' ye çıkartılmıştır. Reaksiyon balonundaki çözeltinin rengi sarı- kahverengi olduğu anda sentezin tamamlandığı anlaşılmış olup bu süre yaklaşık 5 saattir. Süre sonunda reaksiyon ortamından alınan reaksiyon balonunun sıcaklığı oda sıcaklığına gelinceye kadar beklenmiştir. Daha sonra 35 mL soğuk aseton ve 52 mL soğuk mutlak etanol, oda sıcaklığına gelmiş olan çözeltiye ilave edilmiş ve buzdolabında 1 gece 4°C' de bekletildikten sonra mavi bant süzgeç kağıdından vakum sistemi altında süzülerek elde edilen madde vakum etüvünde 40°C' de kurutulmuştur. Bu şekilde elde edilen ürün sülfonlanmış maleimid olup SMI monomeri olarak adlandırılmıştır. Bu madde çalışmamızın daha sonraki aşamalarında formülasyonlara değişik oranlarda eklenmiştir. Yapı karakterizasyonu FT-IR ile yapılmıştır. Reaksiyonun gerçekleştirildiği düzenek Şekil III.2' de gösterilmiştir.



Şekil III.2. Monomer Sentezinde Kullanılan Reaksiyon Düzenegi

III.3.1.2. Sol-jel Hazırlanması

Çalışmamızın ilerleyen kısımlarında kullanılmak üzere sol-jel çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla kahverengi 50 mL' lik bir şişede 1,7128 gram (0,096 mol) saf su; 2,208 gram (0,048 mol) etanol; 5,952 gram (0,0238 mol) 3-metakriolksipropiltrimetiloksisilan; 5,000 gram (0,024 mol) TEOS karıştırılmış ve ortamın pH'ı 2 olana kadar p- toluensulfonik asit (~0,0620 gram) ilave edilmiş ve 12 saat süresince oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojonize edilmiştir.

III.3.1.3. Hibrit Membranların Hazırlanması

Hibrit membranların hazırlanması için çeşitli oranlarda AMPS ve SMI monomerleri içeren organik formülasyonlar hazırlanmıştır ve bu formülasyonlar %0, %10, %20 ve %30 sol-jel çözeltisinden ilave edilmiş ve UV ışınları ile sertleştirilmiştir. Hazırlanmış olan formülasyonların içerdiği AMPS, SMI, AA, NVP, PEGMA, EGDMA , Igracure- 184 ve sol- jel yüzde içeriklerini gösteren tablo Tablo IV.1' de verilmiştir.

Tablo III.1'den görüldüğü gibi formülasyonlar hazırlanırken jel içeriğindeki SMI olduğu durumlarda AA formülasyonda yer alması olup formülasyon %100' e tamamlanacak şekilde NVP yüzdesi arttırılmıştır. Formülasyonlarda ayrıca test amaçlı olarak AA ve SMI içeren 3,4,5,10,11 numaralı jeller hazırlanmıştır. SMI olmayan formülasyonlarda ise AMPS ve AA yüzdeleri toplamı genel formülasyonun

%25' ini oluşturur. Formülasyonlar öncelikle Tablo III.1' te gösterildiği gibi farklı yüzdelerdeki AMPS, AA, SMI, NVP, PEGMA, EGDMA, Igracure-184 miktarlarının toplamı %100 olacak şekilde karıştırılarak genel formülasyon elde edilmiştir. Daha sonra bu genel formülasyon miktarının %20' si kadar saf su eklenmiştir. Bu şekilde elde edilmiş olan karışım miktarının %10, %20 ve %30' u olacak şekilde ayrı ayrı Sol- jel eklenmiş olan formülasyonlar hazırlanmıştır. Formülasyon hazırlama işlemi 10 mL' lik bir beher içerisinde gerçekleştirilmiştir. SMI içermeyen formülasyonlar için maddelerin ilave ediliş sırası saf su, AMPS, PEGMA, AA, NVP, EGDMA ve Igracure-184 şeklinde olup; SMI içeren formülasyonlarda ise saf su, SMI, NVP, AMPS, PEGMA, EGDMA ve Igracure- 184 sırası takip edilmiştir. Formülasyonda PEGMA,EGDMA,Igracure-184 yüzdeleri sabit olup sırasıyla %20, %3, %2' dir. Bütün formülasyonların UV ışınları ile sertleştirilmeleri için gereken sürenin 5-10 dakika arasında değişmekte olduğu gözlenmiştir.

Jel No	Jel Adı	% AMPS	% AA	% SMI	% Sol-jel	% NVP
1	AMPS 0- AA25- SMI 0- SOL JEL0	0	25	0	0	50
3	AMPS 0- AA10- SMI 15- SOL JEL0	0	10	15	0	50
4	AMPS 0- AA10- SMI 15- SOL JEL10	0	10	15	10	50
5	AMPS 0- AA10- SMI 15- SOL JEL20	0	10	15	20	50
6	AMPS 5- AA20- SMI 0- SOL JEL0	5	20	0	0	50
7	AMPS 5- AA20- SMI 0- SOL JEL10	5	20	0	10	50
8	AMPS 5- AA20- SMI 0- SOL JEL20	5	20	0	20	50
9	AMPS 5- AA20- SMI 0- SOL JEL30	5	20	0	30	50
10	AMPS 10- AA10- SMI 5- SOL JEL0	10	10	5	0	50
11	AMPS 10- AA5- SMI 10- SOL JEL0	10	5	10	0	50
12	AMPS 10- AA0- SMI 15- SOL JEL0	10	0	15	0	50
13	AMPS 10- AA15- SMI 0- SOL JEL0	10	15	0	0	50
14	AMPS 10- AA15- SMI 0- SOL JEL10	10	15	0	10	50
15	AMPS 10- AA15- SMI 0- SOL JEL20	10	15	0	20	50
16	AMPS 10- AA15- SMI 0- SOL JEL30	10	15	0	30	50
17	AMPS 10- AA0- SMI 0- SOL JEL0	10	0	0	0	65
18	AMPS 10- AA0- SMI 0- SOL JEL10	10	0	0	10	65

19	AMPS10- AA0- SMI 0- SOL JEL20	10	0	0	20	65
20	AMPS 10- AA0- SMI 0- SOL JEL30	10	0	0	30	65
21	AMPS 10- AA0- SMI 2,5- SOL JEL0	10	0	2,5	0	62,5
22	AMPS10- AA0- SMI 2,5- SOL JEL10	10	0	2,5	10	62,5
23	AMPS 10- AA0- SMI 2,5- SOL JEL20	10	0	2,5	20	62,5
24	AMPS 10- AA0- SMI 2,5- SOL JEL30	10	0	2,5	30	62,5
25	AMPS 10- AA0- SMI 5- SOL JEL0	10	0	5	0	60
26	AMPS 10- AA0- SMI 5- SOL JEL10	10	0	5	10	60
27	AMPS 10- AA0- SMI 5- SOL JEL20	10	0	5	20	60
28	AMPS 10- AA0- SMI 5- SOL JEL30	10	0	5	30	60
29	AMPS 10- AA0- SMI 7,5- SOL JEL0	10	0	7,5	0	57,5
30	AMPS 10- AA0- SMI 7,5- SOL JEL10	10	0	7,5	10	57,5
31	AMPS 10- AA0- SMI 7,5- SOL JEL20	10	0	7,5	20	57,5
32	AMPS 10- AA0- SMI 7,5- SOL JEL30	10	0	7,5	30	57,5
33	AMPS 10- AA 0- SMI 10- SOL JEL0	10	0	10	0	55
34	AMPS 10- AA0- SMI 10- SOL JEL10	10	0	10	10	55
35	AMPS 10- AA 0- SMI 10- SOL JEL20	10	0	10	20	55
36	AMPS 15- AA 10- SMI 0- SOL JEL0	15	10	0	0	50
37	AMPS 15- AA10- SMI 0- SOL JEL 10	15	10	0	10	50
38	AMPS 15- AA10- SMI 0- SOL JEL20	15	10	0	20	50
39	AMPS 15- AA10- SMI 0- SOL JEL30	15	10	0	30	50
40	AMPS 15- AA 0- SMI 2,5- SOL JEL0	15	0	2,5	0	57,5
41	AMPS 15- AA0- SMI 2,5- SOL JEL10	15	0	2,5	10	57,5
42	AMPS 15- AA 0- SMI 0- SOL JEL10	15	0	0	10	60
43	AMPS 15- AA 0- SMI 7,5- SOL JEL0	15	0	7,5	0	52,5
44	AMPS 15- AA 0- SMI 7,5- SOL JEL10	15	0	7,5	10	52,5
45	AMPS 20- AA 5- SMI 0- SOL JEL0	20	5	0	0	50
46	AMPS 20- AA5- SMI 0- SOL JEL10	20	5	0	10	50
47	AMPS 20- AA5- SMI 0- SOL JEL20	20	5	0	20	50
48	AMPS 20- AA5- SMI 0- SOL JEL30	20	5	0	30	50
49	AMPS 20- AA0- SMI 2,5- SOL JEL20	20	0	2,5	20	52,5

Tablo III.1. Hazırlanmış olan jellerin içerdiği SMI, AMPS, AA,Sol- jel, NVP ağırlıkça yüzde içerikleri.

III.4.MEMBRANLARA UYGULANAN TESTLER

III. 4.1. Su Absorpsiyon Testi

UV ışınları ile sertleştirilerek hazırlanmış olan hibrit membranların hepsi ayrı ayrı vakum etüvünde 37,5°C’ de 48 saat kurutulmak suretiyle içinde bulunan su uzaklaştırılmıştır. Membranlar kurutma işleminin öncesinde ve sonrasında tartılmıştır (sırasıyla m_1 ve m_2). Kuru tartımları alınan örnekler içinde saf su bulunan beherlerde 48 saat oda sıcaklığında bekletildi ve bu sürenin sonunda su absorbe etmiş olan membranlar tekrar tartılarak (m_3), ne kadar su absorpladıkları hesaplandı. Bu işlemden sonra su absorbe etmiş olan membranlar yine vakum etüvünde 37,5°C’ de kurutulmuş ve süre sonunda tartılmıştır (m_4). % su absorpsiyonu ve % jel oranı sonuçlarını gösteren Tablo IV.2 aşağıda yer almaktadır.

Su absorpsiyon yüzdeleri ve jel oranı yüzdeleri aşağıdaki formülden hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Su Absorpsiyonu: } \frac{m_3 - m_4}{m_4} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

$$\% \text{ Jel Oranı : } \frac{m_1 - m_4}{m_1} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

III.4.2. Proton İletkenlik Ölçümleri

Proton iletkenlik ölçümleri Tablo III.2’ de verilen şartlarda ölçülmüştür.

PCI- 4750- 38064 model Potansiyometre kullanılmıştır.

Başlangıç Frekansı (Hz)	100000
Son Frekans (Hz)	0,1
AC Voltajı (mV rms)	5
DC Voltajı (V)	0
Alan (cm ²)	1
Yoğunluk (gm/ cm ³)	7,87
Eşdeğer Ağırlık	27,92
Başlangıç Gecikmesi (s)	100
Değerlendirilmiş Z (ohms)	100

Tablo III.2. Proton iletkenlik ölçüm şartları.

Proton iletkenliği aŖađıda verilen formöl kullanılarak hesaplanmıŖtır:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (III.3)$$

Burada σ = Proton iletkenliği (S/cm)

R = Direnç (ohm)

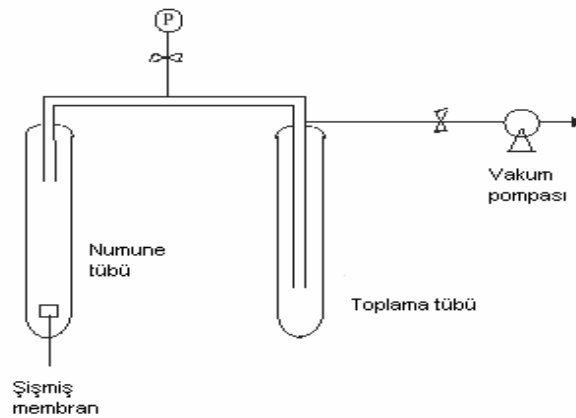
L = Elektrotlar arası uzaklık (cm)

A = Filmin kesit alanı (cm²)

III.2.3. Metanol Geçirgenlik Ölçümleri

Bu amaçla proton iletkenliği olarak en iyi sonucu verenlerden biri olan %20AMPS -%10 Sol- jel içeren membrana sorpsiyon- soğurma deneyi yapılmıŖtır. Bunun için deđiŖik konsantrasyonlarda hazırlanmıŖ metanol/ saf su karıŖımlarının kırılma indisi ölçümleri Abbe Refraktometre' si kullanılarak yapılmıŖ ve Ŗekil IV.12 ' deki kalibrasyon eğrisi elde edilmiŖtir.

Ardından 90/10 luk metanol/su karıŖımı içinde 24 saat bekletilmiŖtir. Membran Ŗekil III.3' te verilen vakum sistemi kullanılarak soğurma deneyine tabi tutulmuŖtur. Toplama tüpünde toplanan karıŖımın kırılma indisi ölçölerek Ŗekil IV.12 deki eğriden % metanol oranı tespit edilmiŖtir, böylece membranın suya seçiciliği hesaplanmıŖtır. Toplama tübünde elde edilen çözeltinin kırılma indisi ölçöldükten sonra bu değer kalibrasyon grafiğindeki eğri denkleminde yerine yazılmıŖ ve membranın seçicilik hesabı yapılmıŖtır.



Ŗekil III.3. Metanol geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı vakum düzeneği.

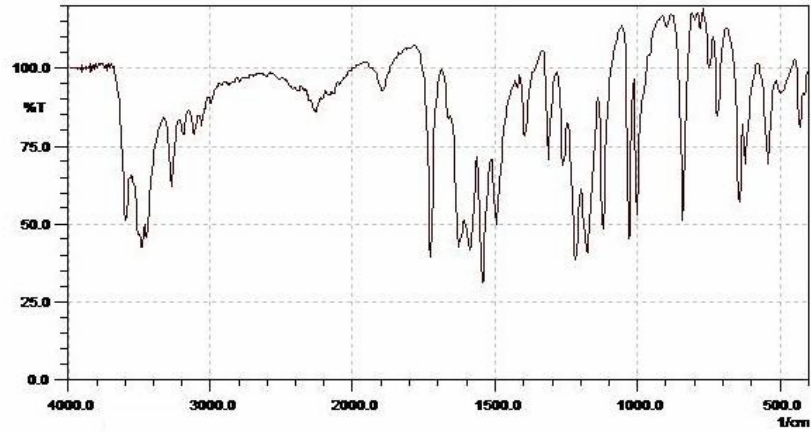
BÖLÜM IV

SONUÇLAR

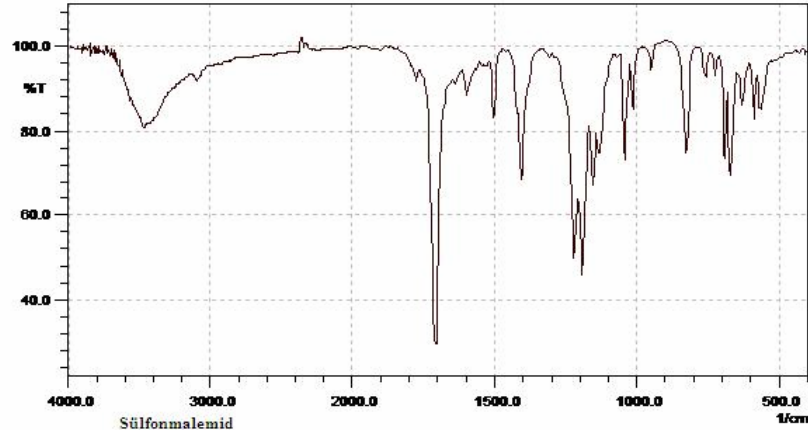
IV.1 UV IŞINLARI İLE SERTLEŞEBİLEN POLİELEKTROLİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

IV.1.1. SMI Monomerinin Sentezi

Sentezlenmiş olan yarı- imid' e ait olan FT-IR spektrumu Şekil IV.1' de verilmiştir. Sentezlenmiş olan maddeye ait olan FT- IR spektrumu Şekil IV.2' de verilmiştir.



Şekil IV.1.Yarı-imid FT-IR Spektrumu



Şekil IV.2. SMI FT-IR Spektrumu

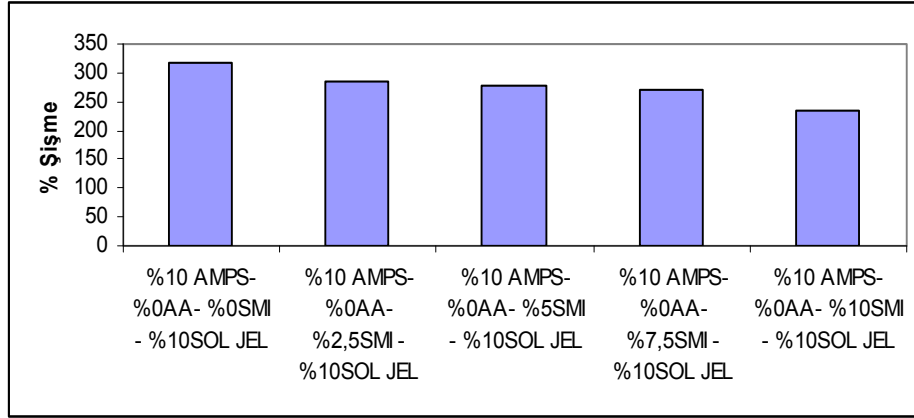
IV. 1.2. Su Absorpsiyon Testi Sonuçları

Su absorpsiyon yüzdeleri ve Sol- jel oranları Tablo IV.1’ de verilmiştir. Jel yüzdelerinin % 40- 60 arasında olduğu tespit edilmiştir. Şekil IV.3, Şekil IV.4, Şekil IV.5 ve Şekil IV.6’ da membranların SMI, AMPS ve sol- jel içeriğiyle şişme davranışlarındaki değişiklik görülmektedir.

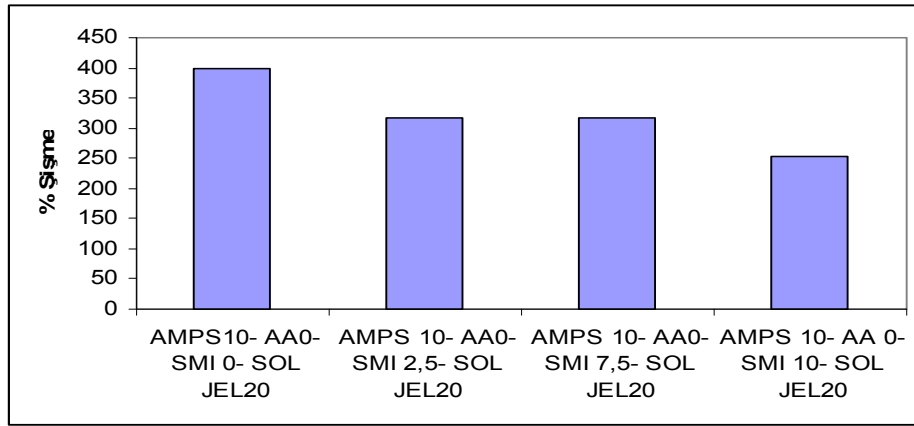
Jel No	Jel Adı	% Şişme	% Jel Oranı
1	AMPS 0- AA25- SMI 0- SOL JEL0	73,2	55,1
5	AMPS 0- AA10- SMI 15- SOL JEL0	100,3	41,7
6	AMPS 5- AA20- SMI 0- SOL JEL0	124,1	33,1
7	AMPS 5- AA20- SMI 0- SOL JEL10	131,5	43,15
8	AMPS 5- AA20- SMI 0- SOL JEL20	124,1	40,1
9	AMPS 5- AA20- SMI 0- SOL JEL30	107,8	41,1
10	AMPS 10- AA10- SMI 5- SOL JEL0	320,3	41
11	AMPS 10- AA5- SMI 10- SOL JEL0	318,4	47,8
12	AMPS 10- AA0- SMI 15- SOL JEL0	364,8	39,85
13	AMPS 10- AA15- SMI 0- SOL JEL0	174,8	47,17
14	AMPS 10- AA15- SMI 0- SOL JEL10	169,3	17,5
15	AMPS 10- AA15- SMI 0- SOL JEL20	131,2	40,3
16	AMPS 10- AA15- SMI 0- SOL JEL30	142,9	40,8
17	AMPS 10- AA0- SMI 0- SOL JEL0	582,1	67,1
18	AMPS 10- AA0- SMI 0- SOL JEL10	319,2	50,4
19	AMPS10- AA0- SMI 0- SOL JEL20	399,6	51,22
20	AMPS 10- AA0- SMI 0- SOL JEL30	254,2	47,61
21	AMPS 10- AA0- SMI 2,5- SOL JEL0	418,4	63,41
22	AMPS10- AA0- SMI 2,5- SOL JEL10	284,7	50,67
23	AMPS 10- AA0- SMI 2,5- SOL JEL20	316,8	50,72
24	AMPS 10- AA0- SMI 2,5- SOL JEL30	305	48,27
25	AMPS 10- AA0- SMI 5- SOL JEL0	376,7	60,4
26	AMPS 10- AA0- SMI 5- SOL JEL10	276,2	48,45
27	AMPS 10- AA0- SMI 5- SOL JEL20	291,9	49,27

28	AMPS 10- AA0- SMI 5- SOL JEL30	203,6	45,04
29	AMPS 10- AA0- SMI 7,5- SOL JEL0	366,8	59,5
30	AMPS 10- AA0- SMI 7,5- SOL JEL10	316,8	49,67
31	AMPS 10- AA0- SMI 7,5- SOL JEL20	316,8	49,92
32	AMPS 10- AA0- SMI 7,5- SOL JEL30	299	46,7
33	AMPS 10- AA 0- SMI 10- SOL JEL0	317,6	51,8
34	AMPS 10- AA0- SMI 10- SOL JEL10	235,9	45,71
35	AMPS 10- AA 0- SMI 10- SOL JEL20	252,1	53,4
36	AMPS 15- AA 10- SMI 0- SOL JEL0	358,7	42,2
37	AMPS 15- AA10- SMI 0- SOL JEL 10	340,7	44,8
38	AMPS 15- AA10- SMI 0- SOL JEL20	242,3	45,1
39	AMPS 15- AA10- SMI 0- SOL JEL30	206,2	62,9
40	AMPS 15- AA 0- SMI 2,5- SOL JEL0	387,3	52,4
41	AMPS 15- AA0- SMI 2,5- SOL JEL10	328,2	55,7
42	AMPS 15- AA 0- SMI 0- SOL JEL10	366,7	57,6
43	AMPS 15- AA 0- SMI 7,5- SOL JEL0	382,1	56,3
44	AMPS 15- AA 0- SMI 7,5- SOL JEL10	357,6	59,2
45	AMPS 20- AA 5- SMI 0- SOL JEL0	550,2	39,6
46	AMPS 20- AA 5- SMI 0- SOL JEL10	449, 5	40,9
47	AMPS 20- AA 5- SMI 0- SOL JEL20	255,9	46,4
48	AMPS 20- AA 5- SMI 0- SOL JEL30	230,3	45,7
49	AMPS 20- AA 0- SMI 2,5- SOL JEL20	261,2	51,4

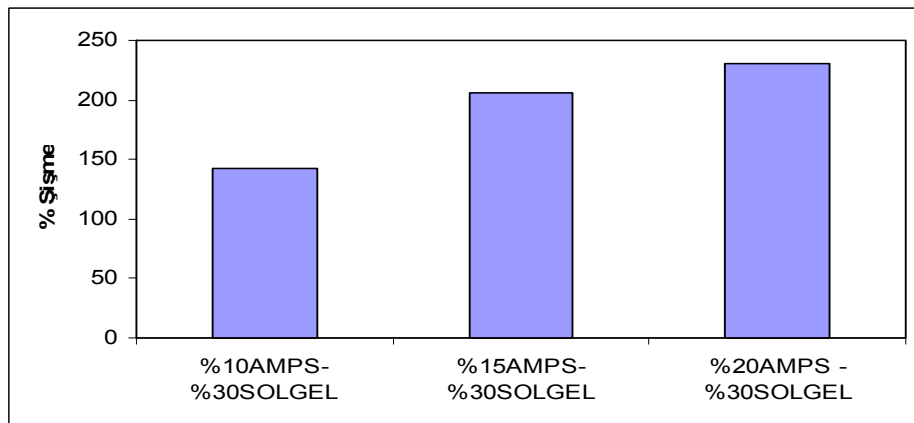
Tablo IV.1. Su absorpsiyon yüzdeleri ve Sol- jel oranı yüzdeleri



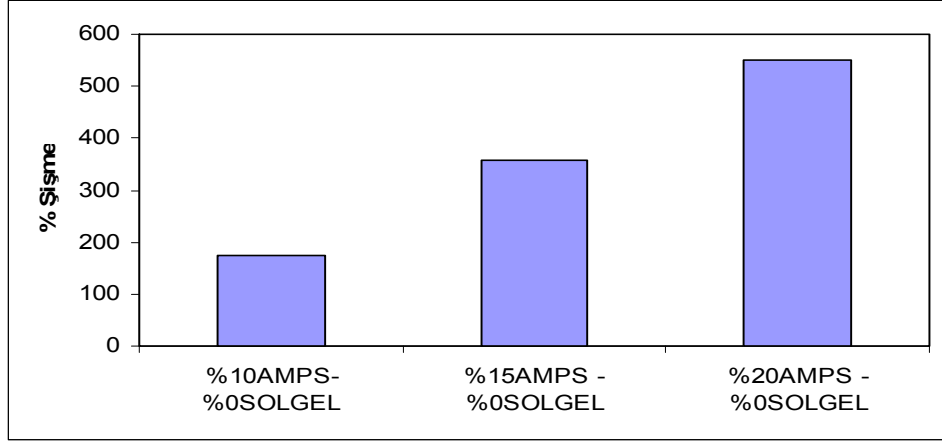
Şekil IV.3. %10 AMPS, %10 Sol- jel içeren ve Artan SMI Yüzdesine Bağlı Olarak Değişen Su Absorpsiyon Miktarlarını Gösteren Grafik.



Şekil IV.4. %10 AMPS, %20 Sol- jel içeren ve Artan SMI Yüzdesine Bağlı Olarak Değişen Su Absorpsiyon Miktarlarını Gösteren Grafik.



Şekil IV.5. %30 Sol- jel İçeren ve artan AMPS Yüzdesine Göre Su Absorpsiyon Miktarları Değişiklik Gösteren Membranlara Ait Grafik

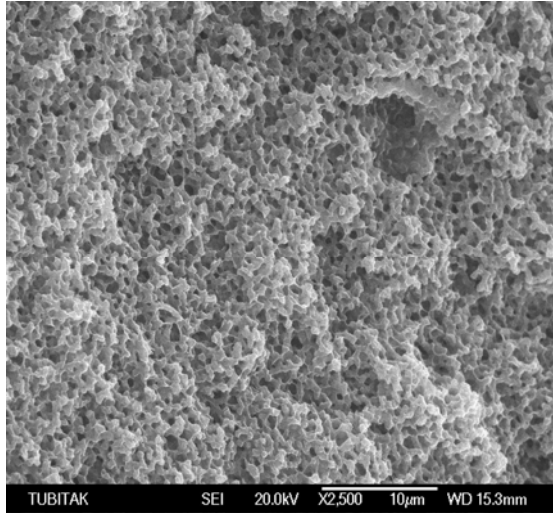


Şekil IV.6. %0 Sol- jel İçeren ve artan AMPS Yüzdesine Göre Su Absorpsiyon Miktarları Değişiklik Gösteren Membranlara Ait Grafik.

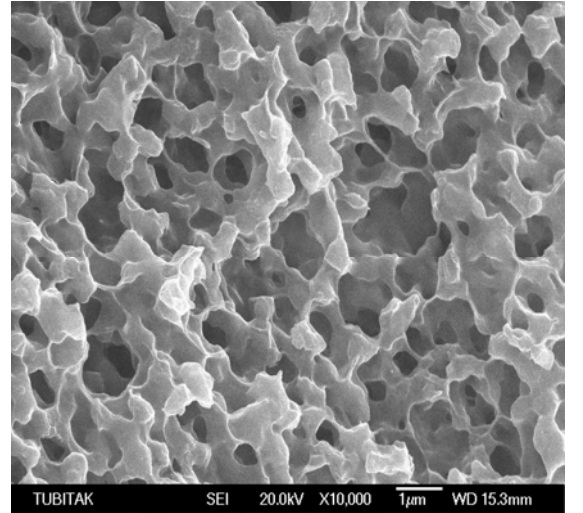
IV.1.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Ölçüm Çalışmaları

Çalışmamızdaki SEM görüntüleri %10AMPS- %0 AA- %10 Sol- jel; %10 AMPS- %0 AA- %30 Sol- jel; %10 AMPS- %0 AA- % 2,5 SMI- %10 Sol- jel; içeren membranlara ait olup bu membranların 2500, 5000, 10000 ve 20000 kat olacak şekilde büyütülmüş görüntüleri Şekil IV.7(a,b), Şekil IV.8(a,b), Şekil IV.9 (a,b), Şekil IV.10 (a,b)' de verilmiştir.

Şekil 7. (a, b) %10 AMPS- %0 AA- %10 Sol- jel içeren membrana ait a) 2500 ve b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü (liyofilizatörde kurutulmuş örnek),

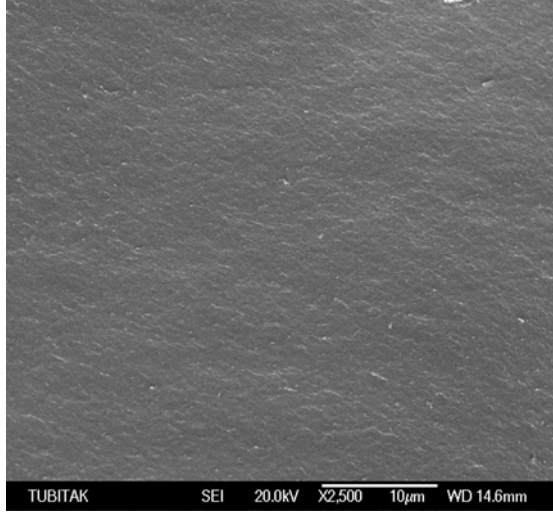


Şekil IV.7.a

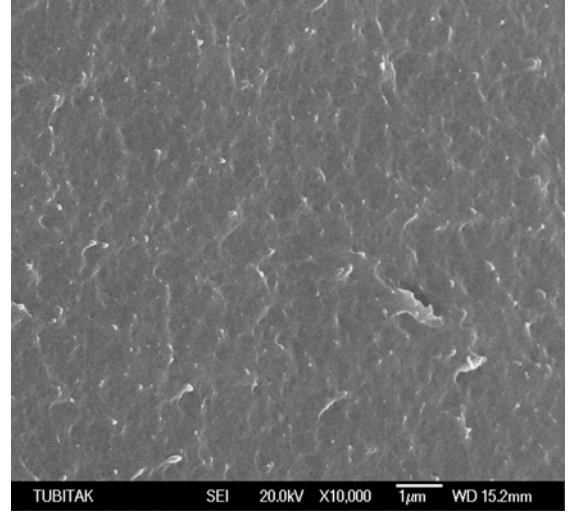


Şekil IV.7.b.

Şekil IV. 8.(a, b) %10 AMPS- %0 AA- %2,5 SMI- %10 Sol- jel içeren membrana ait a) 2500 ve b) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü (liyofilizatörde kurutulmuş örnek),

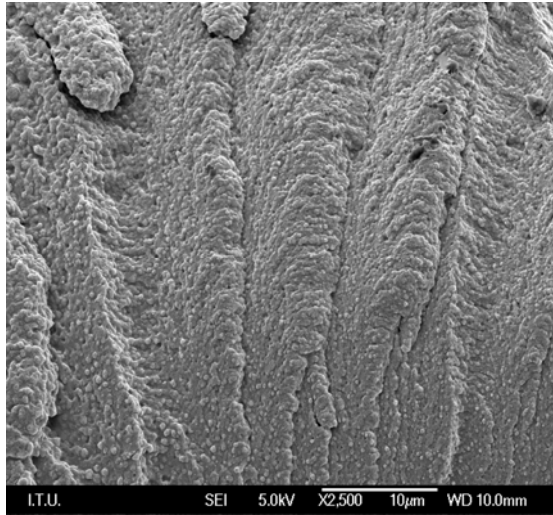


Şekil IV. 8.a

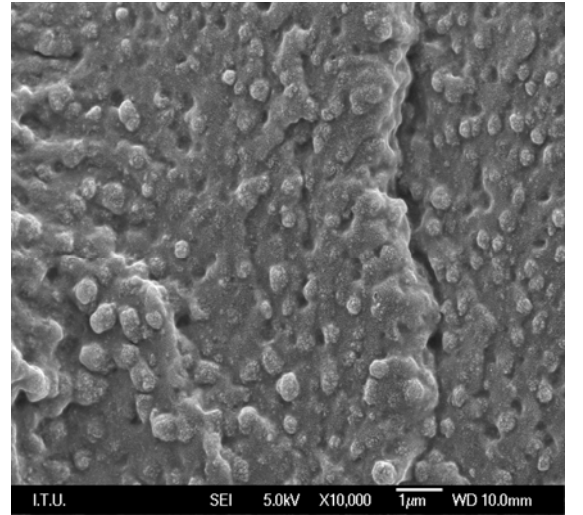


Şekil IV. 8.b

Şekil IV. 9(a, b) %10 AMPS- %0 AA- %30 Sol- jel içeren membrana ait a)2500 ve b)10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü (vakumda kurutulmuş örnek).

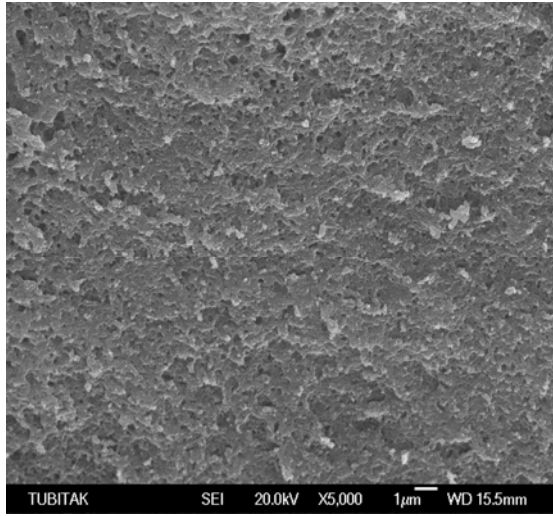


Şekil IV. 9.a

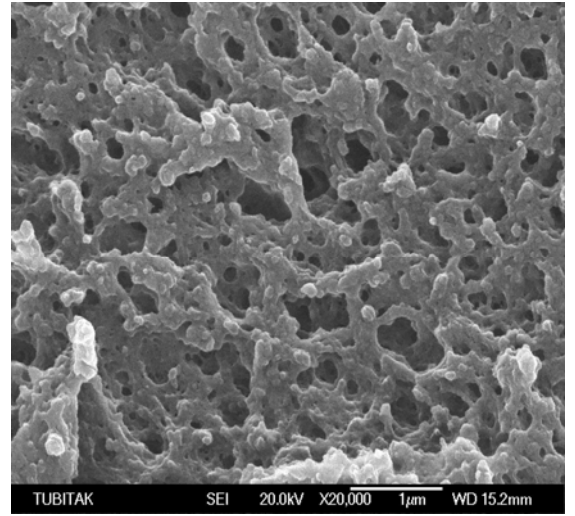


Şekil IV. 9.b

Şekil IV.10.(a, b) %10 AMPS- %0 AA- %30 Sol- jel içeren membrana ait a) 5000 ve b) 20000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü (liyofilizatörde kurutulmuş örnek),



Şekil IV. 10.a

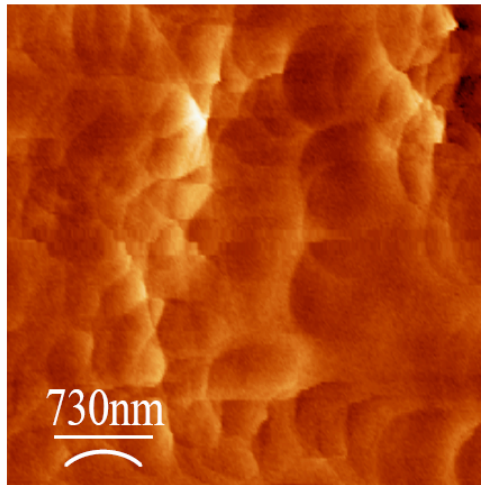


Şekil IV. 10.b

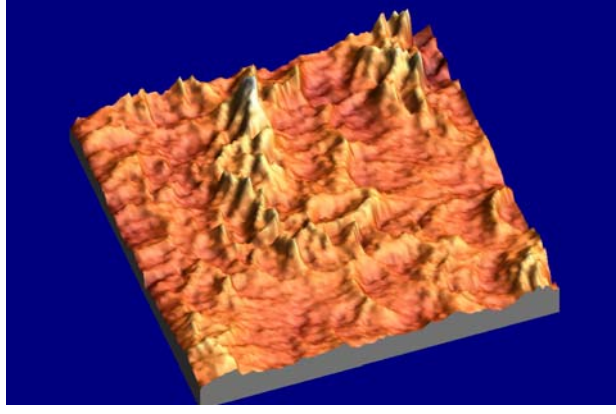
IV.1.4. AFM Ölçüm Çalışma Görüntüleri

Hazırlanmış olan membranlardan en iyi proton iletkenliği olan %20 AMPS- % 20 Sol- jel içeren örneğe ait olan Atomik Kuvvet Mikroskop görüntüleri Şekil IV.11 ve Şekil IV.12’ de verilmiştir. AFM materyal yüzeylerinin birçok tipindeki nano mertebesindeki yüzey yumuşaklık/ sertlik derecesinin görüntülenmesi için ve nano metre sıkalasında yüzey pürüzlülüğünün kantatif olarak ölçülmesi için idealdir. AFM’ nin birçok uygulama için avantajları yıkıcı olmayan ve yüksek 3 boyutlu kararlılığa sahip olmasından ileri gelmektedir.

MERVEL2 (3.7µm x 3.0µm) :Plane :Plane :zoom



Şekil IV.11. %20 AMPS- % 20 Sol- jel içeren örneğe ait olan AFM görüntüsü



Şekil IV.12. %20 AMPS- % 20 Sol- jel içeren örneğe ait olan AFM görüntüsü

IV.1.5. Tensilonda Yapılan Gerilme-Şekil Değiştirme Test Sonuçları

Hazırlanmış olan membranların kopma mukavemeti, yüzde uzama miktarı ve Young modülü sonuçları tablo halinde düzenlenmiştir. Yapılan bu ölçümlerin sonunda kopma mukavemeti, yüzde uzama değerleri ve Young modülüne ilişkin veriler Tablo IV.2, Tablo IV.3, Tablo IV.4, Tablo IV.5, Tablo IV.6, Tablo IV.7, Tablo IV.8, Tablo IV.9, Tablo IV.10'de verilmiştir.

Jel No	Young Modülü (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzama (%)
6	4,88	1,99	69,59
7	8,01	4,28	47,02
8	31,03	4,87	31,13
9	73,60	9,21	28,34

Tablo IV.2 %5AMPS- %20AA- %0-10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme-Kopma Sonuçları

Jel No	Young Modülü (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzama (%)
13	4,30	1,69	65,86
14	6,25	3,62	46,22
15	27,33	4,63	34,96
16	110,8	10,7	29,75

Tablo IV.3 %10AMPS- %15AA- %0-10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme-Kopma Sonuçları

Jel No	Young Modülü (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzama (%)
36	17,74	5,73	98,06
37	26,84	7,39	70,36
38	45,95	6,49	33,18
39	37,65	4,37	20,44

Tablo IV.4 %15AMPS- %10AA- %0-10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları

Jel No	Young Modülü (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzama (%)
22	3,47	0,43	9,18
23	8,35	0,57	4,50
24	17,85	0,85	4,18

Tablo IV.5 %10 AMPS- %0 AA- %2,5 SMI - %10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları

Jel No	Young Modülü (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzama (%)
26	4,61	0,39	9,72
27	11,23	0,73	8,20
28	25,46	1,08	4,13

Tablo IV.6 %10 AMPS- %0 AA- %5 SMI - %10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları

Jel No	Young Modülü (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzama (%)
30	5,30	0,24	10,35
31	12,36	0,87	7,44
32	21,45	1,21	7,42

Tablo IV.7 %10 AMPS- %0 AA- %7,5 SMI - %10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları

Jel No	Young Modülü (MPa)	Çekme Mukavemetin (MPa)	Kopma Uzama (%)
21	0,88	0,16	9,03
26	1,44	0,18	5,11
29	2,41	0,26	7,11
33	3,63	1,31	24,85

Tablo IV.8 %10 AMPS- %0 AA- %2,5 -5-7,5-10 SMI Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları

Jel No	Young Modülü (MPa)	Çekme Mukavemetin (MPa)	Kopma Uzama (%)
18	5,14	0,94	23,38
19	11,89	1,26	13,88
20	20,38	1,33	8,75

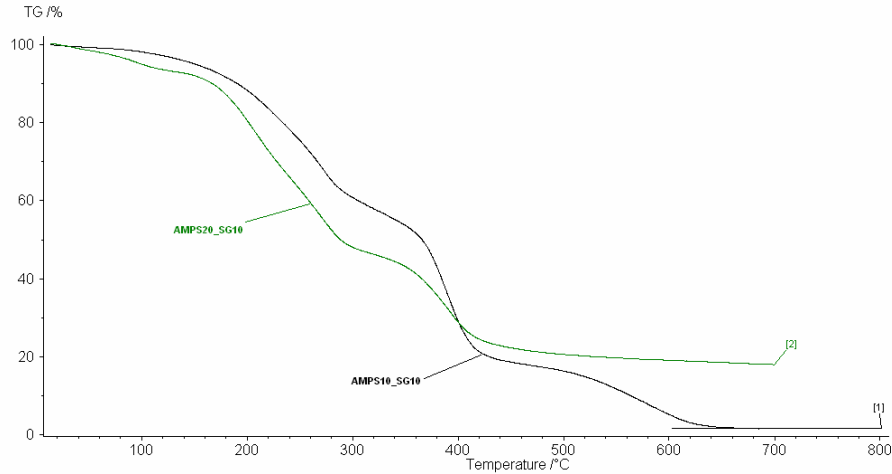
Tablo IV.9 %10 AMPS- %0 AA - %10-20-30Sol- jel Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları

Jel No	Young Modülü (MPa)	Çekme Mukavemetin (MPa)	Kopma Uzama (%)
46	5,74	0,58	4,67
47	13,84	0,98	3,15
48	20,16	4,85	24,92
49	10,87	0,80	3,57

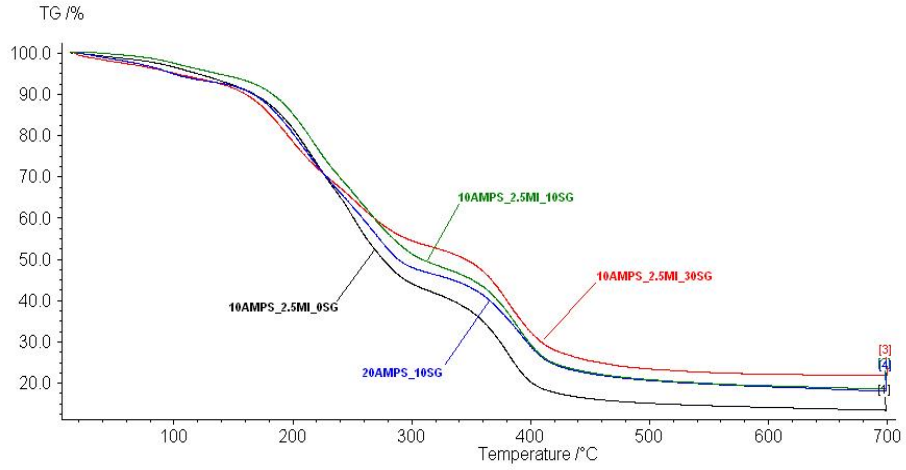
Tablo IV.10 %20 AMPS- %5 AA- %10-20-30Sol- jel (no 49 için %2,5 SMI ve %20 Sol- jel) Formülasyonlarının Çekme- Kopma Sonuçları

IV.1.6. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

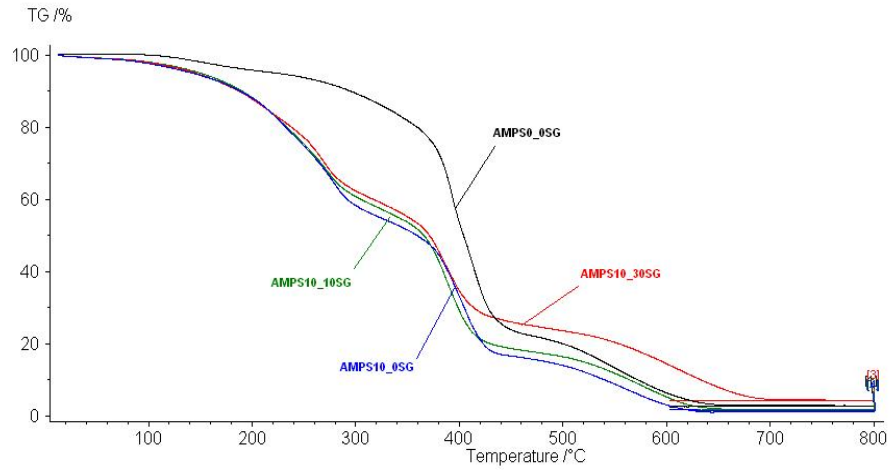
Membranların TGA termogramları Şekil IV.13, Şekil IV.14 ve Şekil IV.15’ de gösterilmektedir. Termogramlardan değerlendirilen sonuçlar Tablo IV. 11’ de listelenmiştir.



Şekil IV.13. %20 AMPS-%10 Sol- jel v e%10 AMPS- %10 Sol- jel içeren Membranlara ait %TG- Sıcaklık Grafiği



Şekil IV.14. %20 AMPS-%10 Sol- jel; %10 AMPS- %2,5 SMI- %0, 10, 30 Sol- jel içeren Membranlara ait %TG- Sıcaklık Grafiği



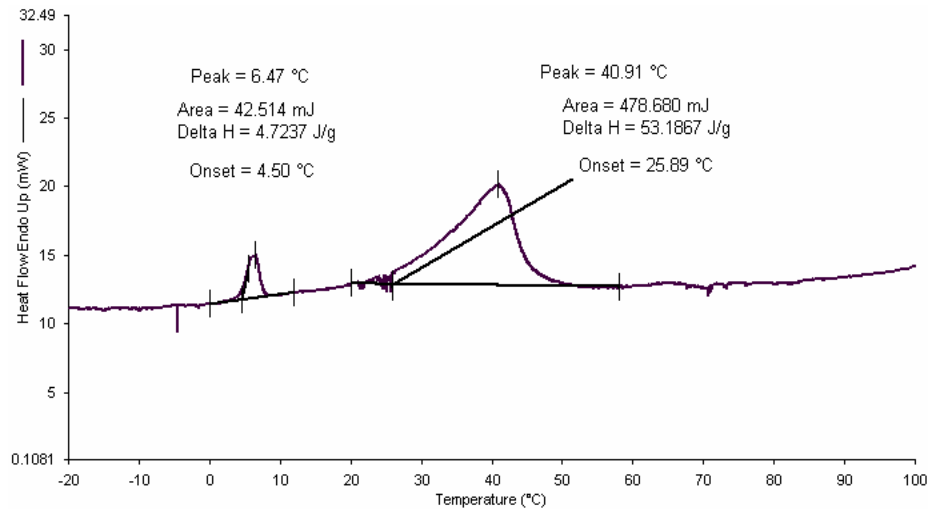
Şekil IV.15. %0 AMPS-0 Sol- jel; %10 AMPS- %0, 10, 30 Sol- jel içeren Membranlara ait %TG- Sıcaklık Grafiği

Jel No	Jel Adı	%10 Kütle Kaybı (°C)	T _i (°C)	T _{ii} (°C)	T _{son} (°C)	Kül Miktarı (%)
21	AMPS10-SMI2,5-SOLJEL0	123,7	215	317	382	6,9
22	AMPS10-SMI2,5-SOLJEL10	126,3	233	322	390	11,9
24	AMPS10-SMI2,5-SOLJEL30	101,3	310	324	417	15,0
46	AMPS20-SOLJEL10	101,3	232	319	390	17,9
20	AMPS10-SOLJEL30	181,6	313	387	542	4,2
17	AMPS10-SOLJEL0	128,9	250	374	529	1,2
18	AMPS10-SOLJEL10	118,4	276	324	522	1,5
1	AMPS0-SOLJEL0	210,5	281	413	547	2,7

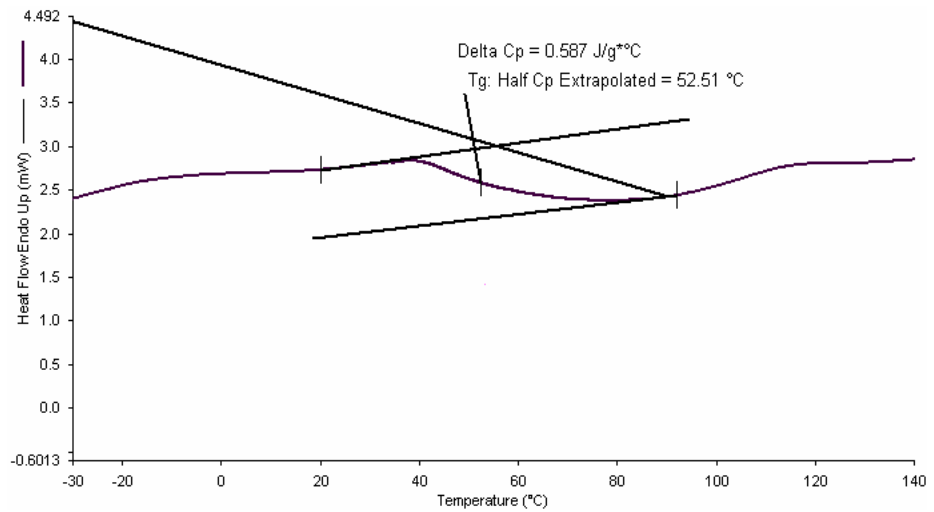
Tablo IV.11. Termogramlardan elde edilen sonuçlar.

IV.1.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçüm Sonuçları

%10 AMPS-%10 Sol -jel ve %10 AMPS-%0AA- %5 SMI-% 10 Sol- jel örneklerinin DSC termogramları Şekil IV.16 ve Şekil IV.17' de görülmektedir. Sadece AMPS içeren örnekte 52 °C de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlenirken, %5 oranında SMI içeren örnekte iki farklı sıcaklık $T_m = 6$ °C ve 41 °C olmak üzere belirgin kristal erime pikleri görülmüştür. Bu sonuçlar SMI ' in örnek içinde kristallendiğini göstermektedir.



Şekil IV.16 %10 AMPS- %0 AA- %5 SMI- %10 Sol- jel DSC Grafiği



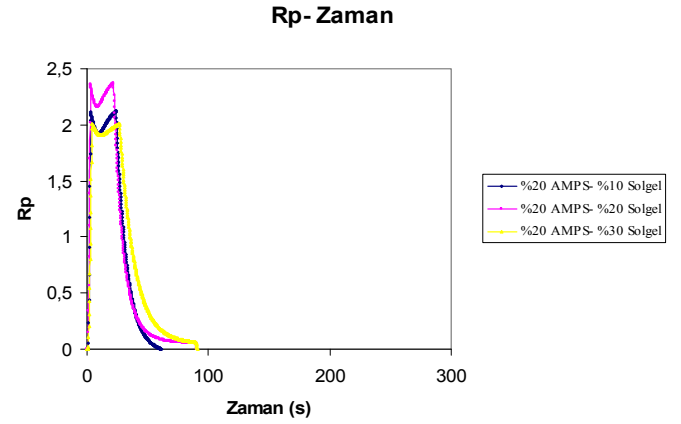
Şekil IV. 17. %10 AMPS - %10 Sol- jel DSC Grafiği.

IV.1.8. Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Foto DSC) Ölçüm Sonuçları

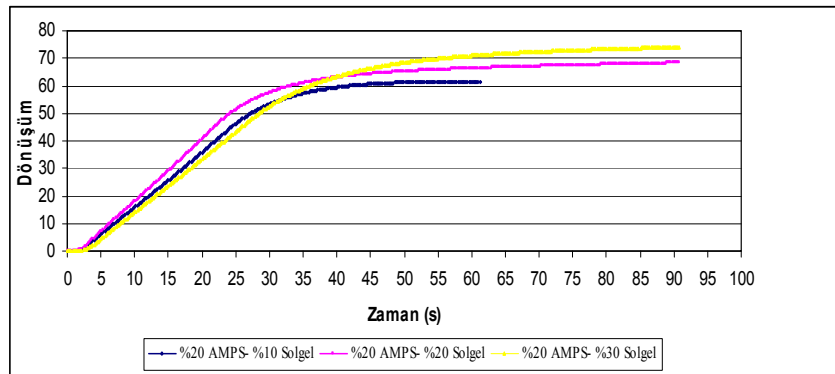
% 20 AMPS- %10-20-30 Sol- jel içeren formülasyonların polimerizasyon dönüşümleri Foto- DSC kullanılarak ölçülmüştür. Şekil IV.18 deki polimerizasyon hızı ile aydınlatılmış sürenin grafiği çizilmiştir. Bu grafikte elde edilen reaksiyon enerjisi ΔH_p değerleri Tablo IV.12’ de görülmektedir. Şekil IV.19 da ışınlandırma süresinin dönüşüme etkisi görülmektedir. Şekil IV.20 de Sol-jel oranının dönüşüme etkisi görülmektedir.

Jel Adı	ΔH_p (J/ g)
AMPS20-Soljel10	- 167,92
AMPS20-Soljel20	- 170,97
AMPS20-Soljel30	- 188,77

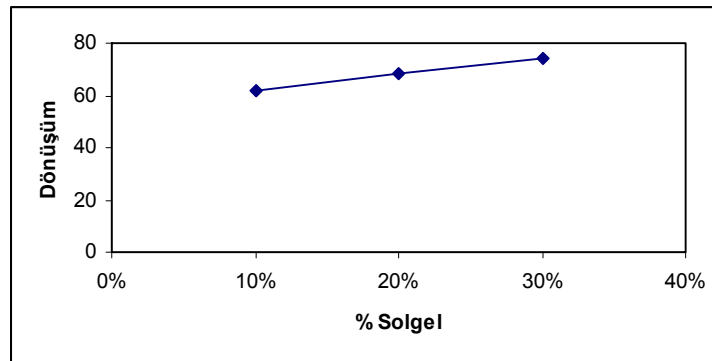
Tablo IV.12. ΔH_p Değerleri



Şekil IV.18. Zaman- Rp Grafiği



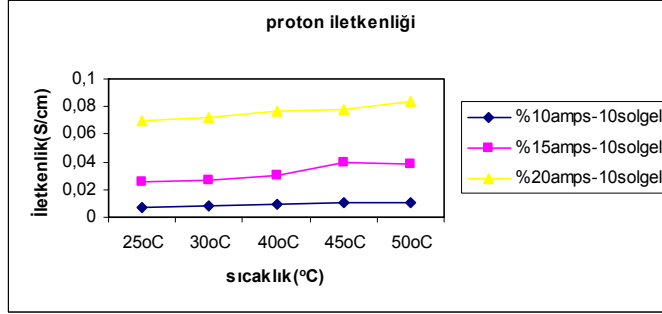
Şekil IV.19. Zaman- Dönüşüm Grafiği



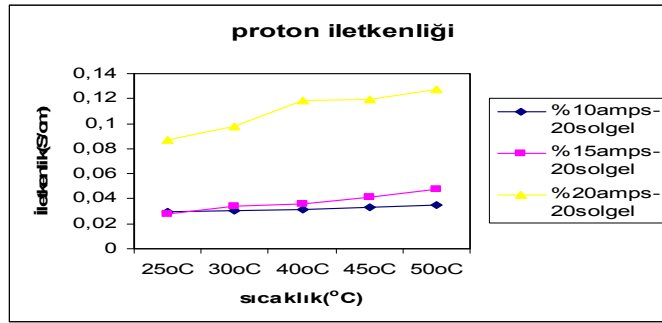
Şekil IV.20. %Sol- jel- Dönüşüm Grafiği

IV.1.9. Proton İletkenlik Ölçüm Sonuçları

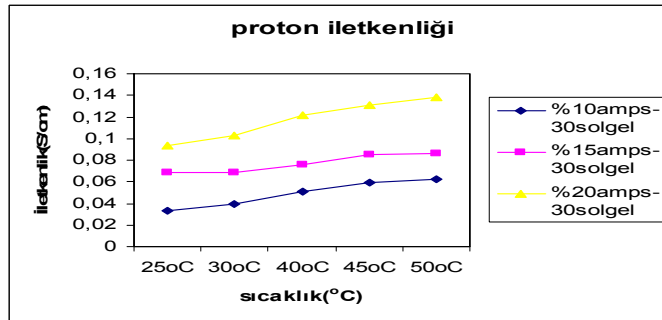
Hazırlanmış olan membranlardan en iyi iletkenlik sonuçlarını vermiş olanlar seçilmiş olup ilgili sonuçlar EK' lerde EK-VI- Tablo 1, EK-VI- Tablo 2, EK-VI- Tablo 3, EK-VI- Tablo 4, EK-VI- Tablo 5, EK-VI- Tablo 6, EK-VI- Tablo 7, EK-VI- Tablo 8, EK-VI- Tablo 9' da verilmiştir.



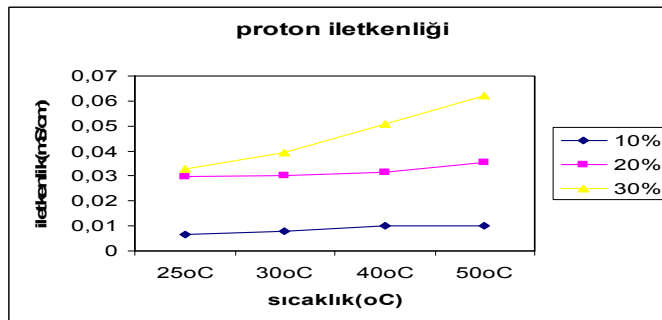
Şekil IV.21. %10-15- 20 AMPS - %10 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik- Sıcaklık Grafiği.



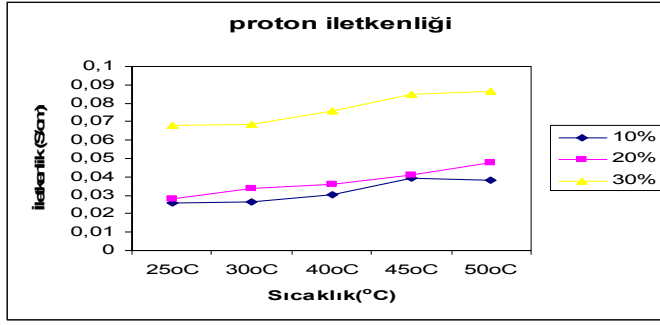
Şekil IV.22. %10-15- 20 AMPS - %20 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik- Sıcaklık Grafiği



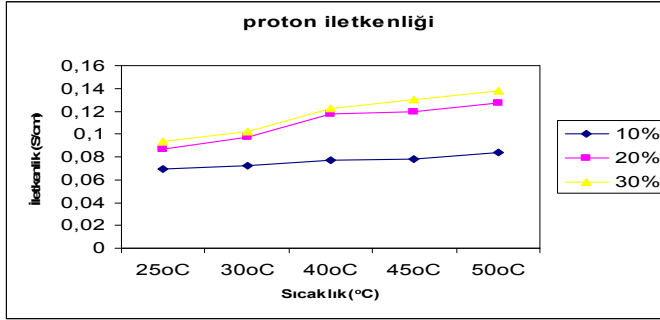
Şekil 1V.23. %10-15- 20 AMPS - %30 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik- Sıcaklık Grafiği



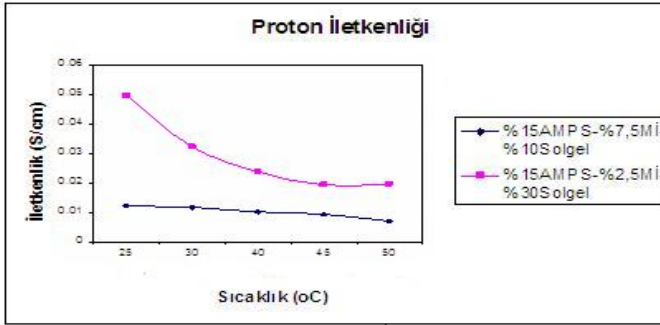
Şekil 1V.24. %10 AMPS - %10-20-30 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik - Sıcaklık Grafiği



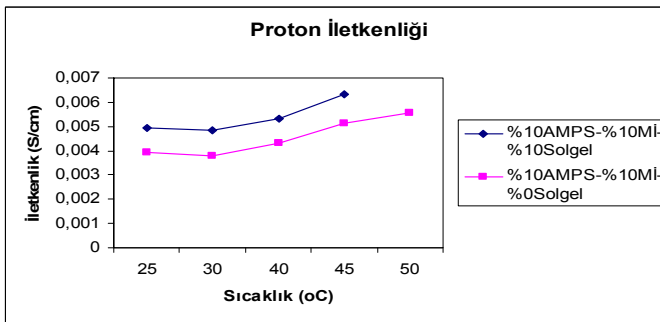
Şekil 1V.25. %15 AMPS - %10-20-30Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği.



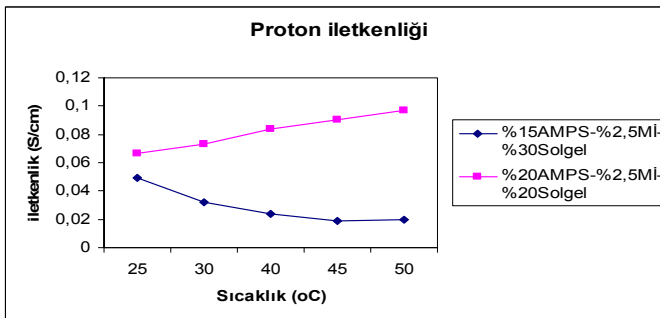
Şekil 1V.26. %20 AMPS - %10-20-30Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği



Şekil 1V.27. %15 AMPS - 7,5- SMİ %10-Sol- jel ve %15 AMPS -2,5- SMİ %30-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği



Şekil 1V.28. %10AMPS -10 SMİ -%10-Sol- jel ve %10 AMPS -10SMİ -%0-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği



Şekil 1V.29. %15AMPS -2,5 SMİ -%30-Sol- jel ve %20 AMPS -2,5SMİ -%20-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik-Sıcaklık Grafiği.

IV.1.10. Metanol Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

%20 AMPS-%10 Sol-jel içeren membranın metanol geçirgenliği tespit etmek için öncelikle farklı konsantrasyonlarda metanol içeren metanol/su karışımlarının reaktif verileri ölçülmüş ve Tablo IV.5 de verilmiştir. Şekil IV.12 de metanolün kırılma indisi eğrisi verilmiştir. Ardından 90/10 oranlı metanol/ saf su karışımı içinde 24 saat süreyle bekletilmiş membranın sorpsiyon testi sonrasında Şekil IV.12 deki eğri yardımıyla ve eşitlik IV.1 ve IV.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

Su için seçilik hesabı :

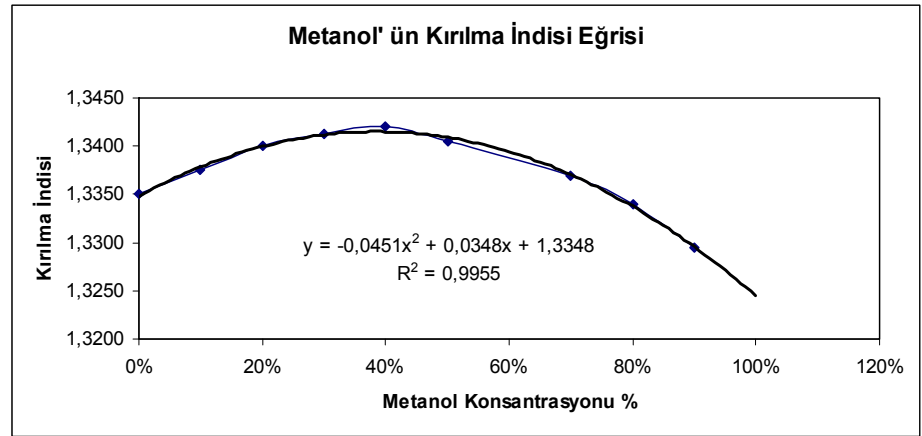
$$\frac{\% \text{Metanol}_{\text{teorik}}}{\% \text{Su}_{\text{teorik}}} \times \frac{\% \text{Su}_{\text{deneysel}}}{\% \text{Metanol}_{\text{deneysel}}} = \frac{90}{10} \times \frac{77,53}{22,37} = 31,23 \quad (\text{IV.1})$$

Metanol olan seçilik hesabı :

$$\frac{\% \text{Su}_{\text{teorik}}}{\% \text{Metanol}_{\text{teorik}}} \times \frac{\% \text{Metanol}_{\text{deneysel}}}{\% \text{Su}_{\text{deneysel}}} = \frac{10}{90} \times \frac{22,37}{77,53} = 0,032 \quad (\text{IV.2})$$

% Metanol	Kırılma İndisi
0%	1,33
10%	1,3350
20%	1,3375
30%	1,3400
40%	1,3412
50%	1,3420
70%	1,3405
80%	1,3370
90%	1,3339
100%	1,3295

Tablo IV.13. Metanol/ Saf Su Karışımlarına Ait Kırılma İndisleri



Şekil IV.30. Metanol/ Saf Su Karışımlarına Ait Kırılma İndisi- % Metanol Konsantrasyonu Eğrisi

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, UV-ışınlarla sertleştirilebilen silika modifiye polielektrolit membranların sentezi, karakterizasyonu ve yakıt pillerinde uygulamaları yapılmıştır. Bu amaçla sülfon grupları içeren monomerlerin polimer iskeleti üzerinde yer alması proton iletkenliğini sağlaması nedeniyle önemlidir. Dolayısıyla çalışmamızda sülfon içeren AMPS monomeri kullanılmıştır. Bunun yanı sıra sülfon maleimid (SMI) monomeride benzer etki gösterebileceği düşüncesiyle bu sentez yapılmıştır. SMI sentezlenmek için öncelikle yarı- imid sentezlenmiştir. Yarı- imid' den elde edilen SMI' in karakterizasyonu için FT-IR spektroskopisinden faydalanılmıştır. Şekil IV.2 görülen FT-IR spektrumundaki 1778 ve 1706 cm^{-1} de görülen pikler beş üyeli imid halkasındaki C=O bağına ait olan titreşimsel geçişlere aittir.

Daha sonra Bölüm III.3.1.2' de anlatıldığı şekilde Sol- jel hazırlanmış ve Tablo III.1.' de kompozisyonları verilen AMPS, AA, SMI, NVP, PEGMA, EGDMA ve Sol- jel' in yüzde içeriklerini karşılayacak şekilde formülasyonlar hazırlanmıştır. Daha sonra bu formülasyonlar Ultrawit 300 marka 300 Watt gücündeki UV lambası kullanılarak yaklaşık 10 dakika UV ışınlarına maruz bırakılmak suretiyle sertleştirilerek gerekli testler için hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan membranların su absorpsiyon testi, taramalı elektron mikroskop (SEM) ölçümü, atomik güç mikroskop (AFM) ölçümü , gerilme şekil değiştirme ölçümü, termal gravimetrik analizi (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümü, foto DSC ölçümü, proton iletkenlik ölçümü ve metanol geçirgenlik ölçümü ölçümü yapıldı.

SMI' in polimer yapısına katılmasıyla SMI içermeyen membranlara göre şişme düşmüştür. SMI , hazırlanan formülasyonlarda diğer monomerlerin ilavesinden etkilenmemekte ve yüksek konsantrasyonlarda faz ayrımı yapmaktadır. AMPS, AA ve Sol- jel içeren membranların su absorpsiyon kapasitelerinin artan SMI miktarına göre azaldığı gözlenmiştir. SMI içermeyen örneklerde sabit Sol- jel miktarı olan

membranlarda AMPS miktarı arttıkça su absorpsiyon yüzdesinin arttığı bulunmuştur. Bunun sülfon gruplarının içlerine aldıkları su ile H –bağları yapması ve daha çok şişmeleriyle açıklanabilir.

Şekil 7. (a, b)’ deki %10 AMPS- %10 Sol- jel içerikli membranın SEM görüntüleri incelendiğinde gözenekli ağ yapıya sahip olduğu belirgin şekilde görülmektedir. Liyofilizasyon yardımıyla kurutma ile ağ yapısının içindeki su molekülleri donmuş haldeki polimerin içinden çekilmektedir. Böylece polimerin gözenekleri çok başarılı görülmektedir Şekil IV.10.(a, b) de SEM görüntüsünden anlaşılacağı üzere %10 AMPS- %30 Sol- jel içeren membran %10 AMPS- %10 Sol- jel içeren membranla kıyaslandığında artan Sol- jel içeriğinden kaynaklanan silisyum tanecikleri göze çarpmaktadır. 40 °C de vakum altında kurutulan örneklerde ise suyunu kaybeden polimer zincirleri birbiri üstüne yaklaşarak kurumaktadır. Bu durumda gözenekli ağ yapı görülememektedir. Fakat bu kurutma işleminde silika partikülleri daha yoğun olarak gözlenebilmiştir. Şekil IV.10.(a, b) ve Şekil IV. 9(a, b)’ ye bakıldığında SMI içeren örneklerin su içinde şişme oranlarının düşük olduğundan bahsedilmiştir . Morfoloji incelemesi de SMI içeren ağ yapının gözenek boyutlarının küçük olduğunu göstermiştir. Yapının çapraz bağ yoğunluğunun sülfon malemiden kaynaklanan moleküller arası etkileşimlerle, yani fiziksel etkileşimlerle arttığı düşünülebilir. DSC sonuçları SMI’ ya ait kristalizasyon eğri piklerini göstermektedir. Bu kristal nokta düşüm noktası gibi davranmaktadır.

AFM ölçümleri tapping metodu kullanılarak ölçülmüştür. %20 AMPS- % 20 Sol- jel içeren membran kuru halde AFM tapping mod height görüntüsü alınmıştır.Topografik incelemede koyu sarı renkli ve açık sarı renkli iki ayrı faz gözlenmektedir ve koyu renkli fazın silika partiküllere ait olduğu düşünülmektedir. Şekil IV.9b SEM mikrografi incelendiğinde benzer bu morfoloji görülmektedir. SEM görüntüsündeki partikül boyutu 1 µm’ nin altında iken AFM topografisinde de yaklaşık 400 nm’ lik boyutlu partiküller görülmektedir. Şekil IV.12’ deki 3 boyutlu görüntü ise yüzey pürüzlülüğünü (RMS) göstermektedir. RMS pürüzlülük 49,07 olarak cihaz tarafından belirlenmiştir. Silika partiküllerinin yüzeyde yer aldığı görülmektedir.

Tablo IV.2, Tablo IV.3 ve Tablo IV.4 kendi içerisinde ayrı ayrı değerlendirilirse; Sol- jel miktarı arttıkça Young modülü ve çekme mukavemetinin arttığı, kopma- uzama yüzdesinde azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde farklı oranlarda SMI içeren örneklerde de benzer durum gözlenmiştir. Hazırlanan

membranlarda AMPS yüzdesi arttıkça daha elastik bir yapı tespit edilmiştir. Membranların sert ve kırılğan olanların durumu ise artan Sol- jel miktarına bağlıdır.

Hazırlanmış olan membranların termal kararlılıkları TGA ile belirlenmiştir. Bu membranlardan sadece 21, 22, 24, 46, 20, 17, 18, 1 numaralı olanlar değerlendirilmiştir. 21, 22, 24 numaralı membranlara bakıldığında ilk olarak; 215- 310 °C arasında membranlardaki sodyum sülfonat gruplarının bozunduğu nokta, ikinci olarak 317- 324 °C aralığında ve üçüncü olarakta 382- 417 °C aralığında polimer iskeletindeki parçalanmanın meydana geldiği belirlenmiştir. Yapıda yer alan Sol- jel miktarının artışıyla kül miktarının anlamlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Buna Silisyumdioksit' in sebep olduğuna karar verilmiştir. Benzer şekilde 17,18, 20 ve 1 nolu membranlar kıyaslandığında AMPS miktarı arttıkça termal kararlığın arttığı gözlenmiştir. 18 ve 46 numaralı membranlara ait sonuçlara bakıldığında yapıya katılmış olan sülfon maleimid ile kül miktarının arttığı görülmüştür.

%10AMPS-%10 Sol- jel kodlu örneğin DSC termogramında 52 °C' de camsı geçiş sıcaklığı gösterdiği gözlenmiştir. Diğer yandan %10 AMPS-%0 AA-%5 SMI-%10 Sol-jel kodlu SMI içeren polimerik membranda 6 °C' de ve 41 °C' de iki endoterm gözlenmiştir. Bunların SMI' in kristalizasyonundan kaynaklanan T_m pikleri olduğu düşünülmektedir.

%20 AMPS- %10-20-30 Sol-jel kodlu örneklerde içerdikleri çift bağların dönüşümünü takip etmek amacıyla foto DSC uygulanmıştır. Sol-jel oranının artmasıyla çift bağların dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Literatürde incelenen sonuçlara göre hibrit sistemlerde inorganik ağ yapının oranının artması büyüyen polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtladığı ve bu sebeple monomerlerle buluşup çoğalmasının engellendiği şeklinde yorumlanmaktadır. Bu durumda sol-jel oranındaki artış ile dönüşümün düşmesi beklenirdi. Bu çalışmada tam tersi durum söz konusudur. Sol-jel oranıyla çift bağların dönüşümü artmıştır. Polimerizasyonda kullanılan monomerlerimizin hidrofilik olması ve eklenen sol-jel karışımında suyun bulunması monomerlerin hareketliliğini sınırlandırmamış ve kolayca polimer zincirine eklenmişlerdir. Böylece dönüşüm, sol-jel oranıyla artmıştır. Polimerizasyon süresi ~ 90 saniyedir.

Membranların proton iletkenlikleri sulu ortamda ve sıcaklığın kontrollü bir şekilde arttırılmasıyla ölçülmüş ve sıcaklıkla bütün membranların iletkenliklerinin arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte en iyi proton iletkenliği veren membran bileşimi %20 AMPS- %30 Sol- jel içeren 48 numaralı membrana ait olup 50 °C' de

0,138 S/ cm değerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu değer yapılan ölçümlerle aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olan Nafion® 117 membranına ait değerlerle kıyaslandığında bu membranın 50 °C’ deki 0,152 S/ cm değerine yaklaştığı bulunmuştur. Ancak hazırlamış olduğumuz membranların sıcaklığa karşı dayanıklılığı fazla olmadığından dolayı daha yüksek sıcaklıklarda ölçümler gerçekleştirilememiştir. EK IV- Tablo 1., EK IV- Tablo 2. ve EK IV- Tablo 3. incelendiğinde sabit Sol- jel miktarına karşılık AMPS miktarının arttığı membranlarda proton iletkenliğinin yapıdaki AMPS içeriğindeki sülfonlu gruplar nedeniyle anlamlı bir şekilde arttığı ve EK IV- Tablo 4. EK IV- Tablo 5. ve EK IV- Tablo 6. incelendiğinde sabit AMPS içeren aynı zamanda Sol- jel miktarı artan membranlara ait proton iletkenlik değerlerinin de arttığı görölmüş olup, buna sebep olarak içerdikleri SiO₂’ in ölçümler Sol- jel miktarıyla doğru orantılı olarak su tutma özelliğinden kaynaklandığı kabul edilmiştir. EK IV- Tablo 5. ve EK IV- Tablo 7. ’ deki %15 AMPS- %30 Sol- jel ve %15 AMPS - % 2,5 SMI- % 30 Sol- jel , %15 AMPS - %10 Sol- jel -% 7,5 SMI içeren membranlar karşılaştırıldığında SMI’ nin proton iletkenliğine azaltıcı etkisi olduğu görölmektedir. EK IV- Tablo 8 de sabit AMPS ve SMI monomeri içeren örneklerde Sol- jel içeriğinin %0’ dan %10’ a arttırılması durumunda proton iletkenliğinin arttığı gözlenmektedir EK IV- Tablo 4. ile EK IV- Tablo 8’ deki membranlar karşılaştırıldığında benzer şekilde yapıdaki SMI içeriğinin proton iletkenliğini azaltıcı yönde etki gösterdiği bulunmuştur.

En iyi proton iletkenliği gösterenlerden biri olan %20 AMPS - %20 Sol- jel içeren membran için metanol geçirgenlik testi gerçekleştirilmiş olup su seçiciliği ve metanol seçiciliği sırasıyla 31,23 ve 0,032 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar membranların suya karşı seçiciliklerinin metanole karşı seiciliklerinden oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonucun direkt metanol yakıt pillerinde uygulanabilmesi yönünde olumlu bir sonuç olduğu görölmekle birlikte ileriki çalışmalarda yol gösterici olması beklenmektedir.

UV ışınlarıyla sertleşebilen hibrit membranların hazırlanması, karakterizasyon ve proton iletkenliği sonuçları ilk kez bu tez çalışmasında sunulmuştur. Sonuçlar AMPS içeren silika hibrit membranların PEM olarak kullanım potansiyeli olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Devrim, YG , Rzaev, Z ; Piskin, E Physically and chemically cross-linked poly{[(Imaleic anhydride)-alt-styrene]-co-(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonicacid)}/poly(ethylene glycol) proton-exchange membranes Macromolecular Chemistry And Physics, 208 (2) **(2007)** 175-187
- [2] Pei, HQ , Hong, L , Lee, JY , Polymer electrolyte membrane based on 2-acrylamido-2-methyl propanesulfonic acid fabricated by embedded polymerization JOURNAL OF POWER SOURCES, 160 (2): 949-956.
- [3] Munakata, H; Chiba, H; Dokko, K; Hamagami, J; Takei, T; Kanamura, K Enhancement on proton conductivity of three-dimensionally ordered macroporous silica membrane by surface”, Sulfonation Electroceramics In Japan VIII, 301**(2005)** 143-146.
- [4] Munakata, H; Chiba, H; Kanamura, K: “Enhancement on proton conductivity of inorganic-organic composite electrolyte membrane by addition of sulfonic acid group”, Solid State Ionics, 176 (31-34) **(2005)** 2445-2450.
- [5] Kanamura, K; Mitsui, T; Munakata, H: “ Preparation of composite membrane between a uniform porous silica matrix and injected proton conductive gel polymer”, Chemistry Of Materials, 17 (19) **(2005)** 4845-4851.
- [6] J.M.Bae, I.Honma, M.Murata, T. Yamamoto, M Rikukawa, N. Ogata “Properties Of Selected Sulfonated Polymers As Proton-Conduiting Electrolytes For Polymer Electrolyte Fuel Cells”, Solid State Ionics 147 **(2002)** 189-194.
- [7] Bhuvanesh Gupta, Gunther G. Schere, James G. Highfield: “Thermal Stability of Proton Exchange Membranes Prepared by Grafting of Styrene into Pre-Irradiated FEP Films and The Effect of Crosslinking”, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 256 **(1998)** 81–84 (Nr. 4476).
- [8] By S. H. Chan and W. A. Tun: “Catalyst Layer Models for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, Chem. Eng. Technol. 24 **(2001)** 1.
- [9] Masahira Watanabe, Hiroyuki Uchida and Hiroshi Igarashi: “Effects of Polymer Electrolyte Membrane’s Property on Fuel Cell Performances”, Macromol. Symp. 156 **(2000)** 223–230

- [10] Hench, L.L.; West, J.K., Chem. Rev. 90 (1990) 35- 40
- [11] Lev, O. et al. Analytical Chemistry. 67(1) (1995) 22A- 30A.
- [12] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol- Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing* (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
- [13] Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Non- Crystalline Solids*. 70 (1985) 301- 322.
- [14] K. D. Keefer, in: *Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; eds. J. M. Zeigler and F. W. G. Fearson, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American Chemical Society: Washington, DC, 1990) pp. 227- 240.
- [15] J. Livage; F. Babonneau; M. Charty; L. Coury; “ *Sol-Gel Synthesis and NMR Characterization of Ceramics*”; Ceram. Inter.; 23 (1997) 13-18.
- [16] D. Ganguli; “*Sol-Gel Processing: A Versatile Concept for Special Glasses and Ceramics*”; Bull. Mater. Sci.; Vol. 16, No. 6 (1993) 523-531.
- [17] D. Segal, “ *Chemical Synthesis of Ceramic Materials*”; Mater. Chem.; 7(8) (1997) 1297-1305.
- [18] R. M. Laine; “*Chemical Processing of Glasses*”; SPIE vol. 1328 Sol-Gel Optics (1990) 16-28.
- [19] O. Bouquin; N. Blanchard; Ph. Colombian; “*Low-Temperature Sintering Through Sol-Gel Routes*”; in High Tech Ceramics, ed. P. Vincenzini; Elsevier Science Publishers, Amsterdam; (1987) 717-726.
- [20] S.Sakka; “ *Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future*”; Am. Ceram. Soc. Bull; 64[11] (1985) 1463-66.
- [21] J. Livage; F. Beteille; C. Roux; M. Chatry; P. Davidson; “ *Sol-Gel Synthesis of Oxide Materials*”; Acta mater; Vol. 46, No. 3 (1998) 743-750.
- [22] J. Livage; M. Henry; C. Sanchez; “ *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides*”; Prog. Solid. St. Chem. ; Vol. 18 (1988) 259- 341 .
- [23] D.R. Uhlmann; G. Teowee; “ *Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects*”; J. Sol-Gel Sci. Technol.; 13 (1998) 153-162 .
- [24] Mehrdad Keshmiri; “ *Composite Sol-Gel Process for Photocatalytic Titanium Dioxide*”; PhD Thesis; The University of British Columbia (2004).
- [25] From Internet Publication by Chemat Thechnology, Inc. (www.chemat.com)
- [26] J.L. Woolfrey; J R. Bartlett; “ *Processing Colloidal Powders, Sols and Gels*” in *Sol-Gel Processing of Advanced Materials*, ed. L.C. Klein; E.J.A. Pope; S. Saka; J. L. Woolfrey; The American Ceramic Society, Weserville, OH (1998) 3-20.

- [27] C. J. Brinker; G. W. Scherer; “*Sol-Gel Science- The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”; Academic Press Inc. (1990).
- [28] Günay, V.,Seramik Üretiminde Sol-Jel Yöntemi, *Metalurji Dergisi*, 82,47-48.
- [29] Mukherjee, S.P., Ultrapure Glasses from Sol-Gel Processes in: Klein, L.,C., Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, Noyes Publications, U.S.A. pp. 247-258. (1988).
- [30] Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi *Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. (1993).Tarar, S.S., , *Yüksek Lisans Tezi*.
- [31] Mukherjee, S.P., Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42 (1980) 477-488.
- [32] Zanyıld, J., Processing of Gel Glasses in: Glass Science and Technology 2, Uhlmann, D.R.and Kreidl, N.J., Academic Press, NewYork, pp. 209-249. (1984).
- [33] Thomas,L.M., Multicomponent Glasses from the Sol-Gel Process in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, KJein, L.C., Noyes Publications, U.S.A. pp. 2-15. (1988).
- [34] Brinker C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego, (1990).
- [35] Günay, V., *Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass Ceramic Matrix Composites*, PhD Thesis, University of Sheffield. (1990).
- [36] Yoldaş, B.E., Technological Significance of Sol-Gel Process and Process - Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings, *Journal of Sol- gel Science&Technology*, 1,65-77. (1993).
- [37] Rabinovich, E.M., *Sol-Gel Processing-General Principles in Sol-Gel Optics Processing and Applications*, KJein, L.C., KJuwer Academic Publishers, London, pp.I-37. (1994).
- [38] Gültekin, M., Silika Jellerde Sıcaklığın ve Su Oranının Fiziksel Özelliklere Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. (1997).
- [39] Kurt Jordens; Hybrid Inorganic- Organic Materials: Novel Poly(propylene oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol- Gel Coating for Metals, and Epoxy- Clay Nanocomposites; PhD Thesis ; Blacksburg, Virginia; 1999.
- [40] Haas K-H.; H. Wolter.: *Curr Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 571.
- [41] Allcock, H.L.: “ *Advanced Materials*” , 6 (1994) 106.
- [42] Brinker C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego

(1990).

- [43] www.microresist.de (Erişim Tarihi: şubat 2008)
- [44] Wen J.; Wilkes G.L.: *Chem. Mater.* 8. (1996)1667.
- [45] Brennan, A.B.: *Nomenclature Note "Inorganic-Organic Hybrid Materials"*, Polymer Preprints (1992).
- [46] Shinsuke, Y.: "Preperation and Properties of Polyurethane Resin-Silica Glass Hybrid Materials". J.of NIMC. 4(1), (1996) 41-47
- [47] Yuming, Z.; Juzhing, L.: "Synthesis, Structural and Morphological Characteristics of P(MA-MPTMS) / SiO₂ Hybrid Nanocomposites. Department of Chemistry and Chemical Engineering". Southeart Universty, Nanjinga (2003).
- [48] [www. isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publicationen/media/e22-23.pdf](http://www.isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publicationen/media/e22-23.pdf). (Erişim Tarihi :2005)
- [49] http://www.isc.fhg.de/alteseiten/ormocere_e/o3_1_1.html (Erişim Tarihi:2005)
- [50] Kickelbick, G. : " Concept for the Incorporation of İnorganic Building Blocks into Organic Polymers on a Nanoscale", Prog. Polym. Sci. 28, (2003) 83-114.
- [51] Chisholm, B. ; Resue, J. : "UV- Curable, Hybrid Organic-İnorganic Coatings", GE Corporate Research and Development, Niskayuna, NY, (2003).
- [52] Larsen, G. ; Buechler-Skoda, M. ; Nguyen, C. ; Lotero, E. : " *Structure of Hybrid (organic-inorganic) TiO₂-SiO₂ Xerogel II: Thermal Behavior as Monitored by TeMParature- Programmed Techniques and Spectroscopy*", Journal of Non-Crystalline Solids. 279 (2001) 161-168.
- [53] D.R. Uhlmann; G. Toewee; J. Boulton: J. Sol-Gel Sci. Technol. 8, (1997) 1083.
- [54] Gilberts, J. ; Tinnemans, A.H.A. : " UV Curable Hard Transparent Hybrid Coating Materials on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method", J.Sol-gel Sci. Technol. 11 (1998) 153-159.
- [55] C.-M. Chung; S.-J. Lee; J.-G.Kim; D.-O. Jang: "Organic-Inorganic Polymer Hybrids Based on Unsaturated Polyseter", J. Non-crystalline Solids. 194 (1-2) (1996) 63-71.
- [56] Lantelme, B.; Dumon, M.; Mai, C. : "İnsitu Polymerization of Titanium Alkokside in Polyvinyl Acetate", J.Non-Crystalline Solids. 311,(2002)195-198.
- [57] Ni,H.;Simonsick, W.J. ; Skaja, A.D. ; Williams, J.P. : "Polyurea/ polysiloxane

- ceramer coatings”, *Progress in Organic Coatings* 38, **(2002)** 97-100.
- [58] Yano, S.; Kurita, K. ; Iwata, K. : “Structure and Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Tungsten Trioxide Hybrids” , *Polymer*, 44 **(2003)** 3515-3522.
- [59] Pappas S.P.: “*UV Curing Science and Technology*”, Technology Marketing Corporation, Stanford, USA, **(1978)**.
- [60] Holman, R.; Oldring, P.; “*UV& EB curing formulation for printing inks, coatings and paintings*”, London **(1998)**.
- [61] Gündüz, T.; *Instrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, Türkiye, **(1997)**.
- [62] Cho, J.; Kim, E.; Kim, H.K.; Hong, J.: “*An investigation of the surface properties and curing behaviour of photocurable cationic films photpsensitized by anthracene*” *Polymer Testing*, 21 **(2002)**.781.
- [63] Ranby, B.; Rabek, F.J.: “*Photodegradation Photooxidation and Photostablization of Polymer*”, John Wiley and Sons , London, **(1974)**
- [64] Vrancken A.: “*Radiation Curing in The Eighties*”, *J.Oil.Col. Chemical Assoc.* No:5 **(1984)**, 118-116
- [65] Seymour R.B., Carraher C.E.Jr., “*An introduction To Polymer Chemistry*”, 5 Marcel Dekker Inc., 2nd Ed., New York.
- [66] Akar A., “*Polimer Kimyasına Giriş*”, İTÜKF **(1982)**.
- [67] Ledwith A., Sherrington D.C., “*Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*”, Wiley, London, **(1974)**
- [68] Wiles, K.B.: “High Performance Disulfonated Poly(Arylene Sulfone) Co- and Terpolymers for Proton Exchange Membranes for Fuel Cell and Transducer Applications: Synthesis, characterization and Fabrication of Ion Conducting Membranes”, *PhD Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State Universty, Blacksburg, Virginia, **(2005)** 22-95.
- [69] Friedlmeier, G.; Friedrich, J.; Panik, F.: “Test Experiences with the DaimlerChrysler Fuel Cell Electric Vehicle NECAR 4”, *Fuel Cells*,1 **(2001)** 92-94.
- [70] Mustafa Çakır, Sevim Karataş, Yusuf Menceloğlu, Nilhan Kayaman-Apohan, Atilla Güngör; *Macromol. Chem. Phys.* , 209 **(2008)**, 919–929.
- [71] Harrison, W.L.: “Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Copolymers via Direct Copolymerization: Candidates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *PhD Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State Universty, Blacksburg, Virginia, 167 **(2002)** 1-53.
- [72] Siegel, N.P.: “Development and Validation of a Computational Model for a

- Proton Exchange Membrane Fuel Cell”, *PhD Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, **(2003)** 1-6.
- [73] Mikkola, M.: “ Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks”, *MSc Thesis*, Helsinki University of Technology, Helsinki, **(2001)**12-19.
- [74] Carrette, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U.: “Fuel Cells: Principles, Types, Fuels and Applications”, *Chemphyschem*,1 **(2000)** 162-193.
- [75] Carrette, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U.: “Fuel Cells- Fundamentals and Applications”, *Fuel Cells*,1 **(2001)** 5-33.
- [76] Whittingham, M.S.; Savinell, R.F.; Zawodzinski, T.: “Batteries and Fuel Cells”, *Chemical Reviews*,104,10 **(2004)** 4243-4244.
- [77] [www.nfcr.uci.edu/Energy Tutorial/pafc.html](http://www.nfcr.uci.edu/Energy%20Tutorial/pafc.html) (Erisim tarihi: Haziran **2006**)
- [78] Cheng, J.: “Energetics of Perovskite-Type Materials Applied in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): Electrolytes, Cathodes and Interconnects”, *PhD Thesis*, University of California Davis, California, U.S.A., **(2004)** 2-6.
- [79] Krishan, A.: “Solid Oxide Membrane Process for the Direct Reduction of Magnesium from Magnesium Oxide”, *PhD Thesis*, Boston University College of Engineering, Boston, U.S.A., **(2006)** 6-9.
- [80] McIntosh, S.: “Development of Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells”, *PhD Thesis*, University of Pennsylvania, Pennsylvania, U.S.A., **(2004)** 1-8.
- [81] Xiao, L.: “Novel Polybenzimidazole Derivatives for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications”, *PhD Thesis*, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, **(2003)** 1-16.
- [82] Department of Energy: “Fuel Cells Green Power”, 1999 LA-UR-99-3231.
- [83] Okada, O.; Yokoyama, K.: “Development of Polymer Electrolyte Fuel Cell Cogeneration Systems for Residential Applications”, *Fuel Cells*, 1,1 **(2001)** 72-77.
- [84] Yang, B.; Manthiram, A.: “Multilayered Membranes with Suppressed Fuel Crossover for Direct Methanol Fuel Cells”,*Electrochemistry Communications*, 6 **(2004)** 231-236.
- [85] Baschuk, J.J.; Li, X.: “Carbon Monoxide Poisoning of Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *International Journal of Energy Research*, 25 **(2001)** 695-713.
- [86] Shukla, A.K.; Ravikumar, M.K.; Gandhi, K.S.: “Direct Methanol fuel Cells for Vehicular Applications”, *J Solid State Electrochem*, 2 **(1998)** 117-122.

- [87] Arico, A.S.; Srinivasan, S.; Antonucci, V.: “DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development”, *Fuel Cells*, 1,2 **(2001)** 133-157.
- [88] Hickner, M.A.: “Transport and Structure in Fuel Cell Proton Exchange Membranes”, *PhD Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, **(2003)** 1-19.
- [89] Eaton, B.M.: “One Dimensional, Transient Model of Heat, Mass and Charge Transfer in a Proton Exchange Membrane”, *MSc Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, **(2001)** 4-8, 169
- [90] Uan-Zo-Li, J.T.: “The Effects of Structure, Humidity and Aging on the Mechanical Properties of Polymeric Ionomers for Fuel Cell Applications”, *MSc Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, **(2001)** 3-9.
- [91] Kim, H-J.: “Synthesis and Characterization of Sulfonic Acid Containing Polyimides for Polymer Electrolyte Membranes (PEMs) in Fuel Cells”, *PhD Thesis*, Case Western Reserve University, **(2002)** 2-13.
- [92] Easton, E.B.: “Chemical Modification of Fuel Cell Catalysts and Electrochemistry of Proton Exchange Membrane Fuel cell Electrodes”, *PhD Thesis*, Memorial University of Newfoundland, St. John’s, Newfoundland, Canada, **(2003)** 3–13.
- [93] Hsiao, Y-C.: “Characterization of Porous SOFC Electrodes”, *PhD Thesis*, Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois, **(1996)**1-3.
- [94] N. Sammes (Ed): “*Fuel Cell Technology*”, Springer **(2006)**.
- [95] Hoogers,G. “*Fuel Cell Technology Handbook*”,*CRC Presss* **(2003)**.
- [96] D.S.Kim, H.B. Park, J.W. Rhim, Y.M.Lee; “Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/Silica hybrid membranes”, *Solid state Ionics* 176 **(2005)**, 117-26.
- [97] L-Y. Cho, H-J Juang, S-S Shin, N-S. Choi, S-J. Sung, J-K Park, J-H Choi, K-Y Park, Y-E Sung; “Proton conducting semi-IPN based on Nafion® and crosslinked poly(AMPS) for direct methanol fuel cell”, *Electrochimica Acta* ,50 **(2004)**, 589-93.
- [98] C W. Walker; “Proton conducting polymer membrane comprised of a copolymer of 2-AMPS and HEMA”, *J.Power Sources*, 110 **(2002)**, , 144-51.

EKLER

EK- I. Proton İletkenliklerine Ait Tablolar

	σ = Proton iletkenligi (S/cm)		
	%10AMPS-10Sol- jel	%15AMPS-10Sol- jel	%20AMPS-10Sol- jel
Membran kalınlığı (cm)	0,012	0,011	0,0091
25°C	0,00674	0,02612	0,06919
30°C	0,00804	0,0266	0,07198
40°C	0,00986	0,03022	0,07678
45°C	0,00996	0,03919	0,07826
50°C	0,01022	0,03812	0,08387

EK VI- Tablo 1. %10-15- 20 AMPS - %10 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları

	σ = Proton iletkenligi (S/cm)		
	%10AMPS-20Sol- jel	%15AMPS-20Sol- jel	%20AMPS-20Sol- jel
Membran kalınlığı (cm)	0,012	0,011	0,0091
25°C	0,02987	0,02823	0,08677
30°C	0,0301	0,03367	0,09759
40°C	0,03142	0,03622	0,11807
45°C	0,03327	0,04086	0,11945
50°C	0,03535	0,04753	0,1272

EK VI- Tablo 2. %10-15- 20 AMPS - %20 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları

	σ = Proton iletkenligi (S/cm)		
	%10AMPS-30Sol- jel	%15AMPS-30Sol- jel	%20AMPS-30Sol- jel
Membran kalınlığı (cm)	0,012	0,011	0,0091
25°C	0,03278	0,0681	0,09368
30°C	0,03954	0,0686	0,10265
40°C	0,05074	0,07592	0,12199
45°C	0,05974	0,08476	0,1304
50°C	0,06231	0,08637	0,13814

EK VI- Tablo 3. %10-15- 20 AMPS - %30 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları

	∂ = Proton iletkenligi (S/cm)		
	%10AMPS-10Sol- jel	%10AMPS-20Sol- jel	%10AMPS-30Sol- jel
Membran kalınlığı (cm)	0,012	0,012	0,012
25°C	0,00674	0,02987	0,03278
30°C	0,00804	0,0301	0,03954
40°C	0,00986	0,03142	0,05074
50°C	0,01022	0,03535	0,06231

EK VI- Tablo 4. %10 AMPS - %10-20-30Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları

	∂ = Proton iletkenligi (S/cm)		
	%15AMPS-10Sol- jel	%15AMPS-20Sol- jel	%15AMPS-30Sol- jel
Membran kalınlığı (cm)	0,011	0,011	0,011
25°C	0,02612	0,02823	0,0681
30°C	0,0266	0,03367	0,0686
40°C	0,03022	0,03622	0,07592
45°C	0,03919	0,04086	0,08476
50°C	0,03812	0,04753	0,08637

EK VI -Tablo 5. %15 AMPS - %10-20-30 Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları

	∂ = Proton iletkenligi (S/cm)		
	%20 AMPS-10Sol- jel	%20AMPS-20Sol- jel	%20AMPS-30Sol- jel
Membran kalınlığı (cm)	0,0091	0,0091	0,0091
25°C	0,06919	0,08677	0,09368
30°C	0,07198	0,09759	0,10265
40°C	0,07678	0,11807	0,12199
45°C	0,07826	0,11945	0,1304
50°C	0,08387	0,1272	0,13814

EK VI- Tablo 6. %20 AMPS - %10-20-30Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları

	∂ = Proton iletkenligi (S/cm)	
	%15AMPS-7,5SMİ-10Sol- jel	%15AMPS-2,5SMİ-30Sol- jel
Membran kalınlığı (cm)	0,011	0,011
25°C	0,0123	0,0495
30°C	0,0118	0,0321
40°C	0,0102	0,0239
45°C	0,0095	0,0193
50°C	0,0072	0,0196

EK IV- Tablo 7. %15 AMPS -7,5- SMİ %10-Sol- jel ve %15 AMPS -2,5- SMİ %30-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları

	σ = Proton iletkenliği (S/cm)	
	%10AMPS-10SMİ-10Sol- jel	%10AMPS-10SMİ-0Sol- jel
Membran kalınlığı (cm)	0,012	0,012
25°C	0,00496	0,00392
30°C	0,00483	0,00381
40°C	0,00533	0,00432
45°C	-	0,00515
50 °C	0,00635	0,00555

EK IV- Tablo 8. %10AMPS -10 SMİ -%10-Sol- jel ve %10 AMPS -10SMİ -%0-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları

	σ = Proton iletkenliği (S/cm)	
	%15AMPS-2,5SMİ-30Sol- jel	%20AMPS-2,5SMİ-20Sol- jel
Membran kalınlığı (cm)	0,011	0,0091
25°C	0,0495	0,06694
30°C	0,0321	0,07329
40°C	0,0239	0,08358
45°C	0,0193	0,09015
50 °C	0,0196	0,09659

EK IV- Tablo 9. %15AMPS -2,5 SMİ -%30-Sol- jel ve %20 AMPS -2,5SMİ -%20-Sol- jel İçeren Membranlara Ait Proton İletkenlik Sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

Merve GÜRTEKİN, 1984 yılında İstanbul’da doğmuş, ilk,orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamlamıştır. Haziran 2006’ da Uludağ Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’ nden mezun olmuştur. 2006 yılında Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, OrganikKimya Anabilim Dalı’na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edilmiştir.