



**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN FLOROBORİK ASİT KATKILI POLİMER
KARIŞIMI BAZLI MEMBRAN SENTEZİ**

Yavuz YAĞIZATLI

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2023

ETİK BEYAN

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

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

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

Yavuz YAĞIZATLI

09/06/2023

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN FLOROBORİK ASİT KATKILI POLİMER KARIŞIMI BAZLI MEMBRAN SENTEZİ

(Doktora Tezi)

Yavuz YAĞIZATLI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2023

ÖZET

Bu çalışmada, PEM yakıt pilinde yaygın olarak kullanılan Nafion'a alternatif olabilecek, yüksek proton iletkenliğine sahip, ucuz, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip membran geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, floroborik asit (FBA) katkı SPEEK-PVA karışım membranları çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Membranlar, H-NMR, FTIR, XRD, TGA-DTG, DSC, SEM, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, boyut değişim analizi, iyon değişim kapasitesi (İDK), dinamik mekanik analiz, hidrolitik kararlılık, oksidatif kararlılık, empedans analizleri ile karakterize edilmiş ve en uygun bileşimlere sahip membranlarla tek hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, üç farklı sülfonasyon sürelerinde PEEK'in sülfonasyonu ile SPEEK sentezlenmiş ve sülfonasyon dereceleri (SD) yaklaşık %44,45, %50,85 ve %56,98 olarak belirlenmiştir. En uygun SD'nin belirlenmesi amacıyla, farklı SD'ye sahip SPEEK polimerleri ile PVA polimeri tek oranda (kütlece %90-%10) birleştirilerek karışım membranları hazırlanmıştır. Deneyler sonucu membranların su içinde kısmen çözündüğü belirlenmiş ve engellemek amacıyla termal çaprazlama işlemi uygulanmıştır. 48 saat 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlamayla membranların kütle kayıpları %90 ila %66 oranlarında engellenmiştir ve tüm membranlara termal çaprazlama uygulanmıştır. Çalışmalara, SD'si %56,98 olan SPEEK ile devam edilmiş ve en uygun SPEEK-PVA (kütlece %90-%10, %85-%15, %80-%20, %75-%25, %70-%30 ve %60-%40) kütle oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. 0,195 S/cm proton iletkenliğine, en yüksek su tutma kapasitesine ve İDK'ya sahip %85 SPEEK ve %15 PVA içeren membrana FBA katılmasına karar verilmiştir. En uygun FBA katkısının belirlenmesi amacıyla, kütlece %1, %5, %7,5, %10 ve %12,5 FBA katkı SPEEK-PVA karışım membranları hazırlanmıştır. Hem İDK hem de proton iletkenliğinde en yüksek sonuç %7,5 FBA içeren membranla elde edilmiş ve bu membran 80°C sıcaklıkta 0,57 S/cm proton iletkenlik değeri göstermiştir. Ancak FBA katkısıyla birlikte mekanik dayanımda yakıt pilinde kullanılmayacak derecede kötüleşmeler gerçekleşmiş ve bunun önüne geçilebilmesi amacıyla membran matrisine plastikleştirici olarak PEG eklenmiş ve en uygun kütle oranı belirlemek için kütlece %1, %2,5, %5, %7,5, %10 ve %15 PEG katkı membranlar sentezlenmiştir. PEG'den sonra membranların mekanik özellikleri gelişmiş ve 80°C sıcaklıkta 0,72 S/cm proton iletkenlik değeri sergileyen %2,5 PEG katkı membran en uygun bileşim olmuştur. %100 bağıl nem, 80°C sıcaklık ve 0,6 V hücre potansiyelinde tek hücre performans testleri sonucu %2,5 PEG katkı membranla 443 mA/cm² akım yoğunluğu ve 265 mW/cm² güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen SPF-%2,5PEG kodlu membran Nafion-117'ye kıyasla %63,7 daha ekonomiktir.

Bilim Kodu : 91206

Anahtar Kelimeler : Floroborik asit, polietilen glikol, PEM yakıt pili, karışım membran, SPEEK, PVA

Sayfa Adedi : 251

Danışman : Prof. Dr. İrfan AR

FLUOROBORIC ACID DOPED POLYMER BLEND BASED MEMBRANE
SYNTHESIS FOR PEM FUEL CELLS

(Ph. D. Thesis)

Yavuz YAĞIZATLI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2023

ABSTRACT

In this study, it is aimed to develop a membrane with high proton conductivity, cheap, mechanical and chemical stability, which can be an alternative to Nafion, which is widely used in PEM fuel cell. For this purpose, fluoroboric acid (FBA) doped SPEEK-PVA blend membranes were prepared by solution casting method. Membranes were characterized by H-NMR, FTIR, XRD, TGA-DTG, DSC, SEM, water uptake capacity, swelling property, size change analysis, ion exchange capacity (IEC), DMA, hydrolytic stability, oxidative stability, impedance analysis; and single-cell performance tests were performed with membranes' optimal compositions. Initially, SPEEK was synthesized at three different sulfonation times, and the degrees of sulfonation (DS) were determined approximately 44.45%, 50.85% and 56.98%. In order to determine the most suitable DS, blend membranes were prepared by combining SPEEK polymers with different DSs and PVA polymer in a single ratio (90%-10% by mass). As a result of the experiments, it was determined that the membranes were partially dissolved in water and thermal crosslinking process was applied to prevent it. The mass losses of the membranes were prevented by 90% to 66% and thermal crosslinking was applied to all membranes performed at 180°C for 48 hours. Studies were continued with SPEEK with an SD of 56.98% and aimed to determine the most appropriate SPEEK-PVA (90%-10%, 85%-15%, 80%-20%, 75%-25%, 70%-30%, and 60%-40% by wt) composition. It was decided to dop FBA to the membrane containing 85% SPEEK and 15% PVA, which has a proton conductivity of 0.195 S/cm, the highest water uptake capacity and IEC. In order to determine the most suitable FBA dop, 1%, 5%, 7.5%, 10%, and 12.5% by wt FBA doped SPEEK-PVA blend membranes were prepared. The highest result in both IEC and proton conductivity was obtained with the membrane containing 7.5% FBA, and this membrane showed a proton conductivity value of 0.57 S/cm at 80°C. However, with the FBA, the mechanical strength deteriorated so much that it could not be used in fuel cells, in order to prevent this, PEG was added to the membrane matrix as a plasticizer and to determine the most suitable mass ratio, 1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10% and 15% by wt PEG doped blend membrane were synthesized. The mechanical properties of the membranes improved with the addition of PEG, and the 2.5% PEG doped membrane, which exhibited 0.72 S/cm proton conductivity values at 80°C, was found to be the most suitable. As a result of single cell performance tests performed at 100% relative humidity, 80°C temperature, and 0.6 V cell potential 443 mA/cm² current density and 265 mW/cm² power density values were obtained with 2.5% PEG doped membrane. In addition, the synthesized SPF-2.5%PEG coded membrane is 63.7% more economical than Nafion-117.

Science Code : 91206

Key Words : Fluoroboric acid, polyethylene glycol, PEM fuel cell, blend membrane, SPEEK, PVA

Page Number : 251

Supervisor : Prof. Dr. İrfan AR

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca kıymetli bilgilerinden faydalandığım, her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen, deneyimleri ve yaklaşımlarıyla beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. İrfan AR'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, ilk günden beri yanımda olup çalışmalarım boyunca bana her türlü imkanı sağlamaya çalışan hocam Doç. Dr. Alpay ŞAHİN'e sabrı ve ilgisi için teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam boyunca beni yönlendiren ve değerli fikirlerini benimle paylaşan TİK jüri üyelerim Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI ve Doç. Dr. Aylin AYTAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca aynı laboratuvarında çalıştığımız, yardım ve desteklerini esirgemeyen meslektaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Berdan ULAŞ ve Aygün ÇALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez Çalışmalarım boyunca yanımda olan, gerek sosyal anlamda gerekse de bilimsel anlamda tüm süreçlerimi eğlenceli kılan meslektaşlarım ve sevgili arkadaşlarım Gülce AÇIL, Öğr. Gör. Özgü YÖRÜK, Arş. Gör. İrem KOÇYİĞİT ÇAPOĞLU ve Arş. Gör. Hazal ÖZTAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, önerileri, destekleri ve sabırlarıyla her anımda yanımda olan annem Fatma Nurcihan YAĞIZATLI ve babam Bora YAĞIZATLI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca yaptıkları destekten dolayı TÜBİTAK (2211-Yurt içi Lisansüstü Burs Programı), YÖK (100/2000 Doktora Bursu) ve bugünlere gelmemi sağlayan Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Yakıt Pili	5
2.2. Yakıt Pili Türleri, Sınıflandırılması ve Özellikleri	8
2.3. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili	12
2.4. Membranlar	17
3. LİTERATÜR ÖZETİ	27
4. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM	53
4.1. Sentez Yöntemleri.....	54
4.1.1. SPEEK sentezi (PEEK polimerinin sülfolanması).....	54
4.1.2. SPEEK-PVA karışım membranların sentezi.....	55
4.1.3. FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranların sentezi.....	57
4.1.4. PEG katkılı karışım membranların sentezi.....	58
4.2. Karakterizasyon Yöntemleri	59
4.2.1. Proton nükleer manyetik rezonans (H-NMR)	60
4.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	60
4.2.3. X – ışını kırınım (XRD) analizi.....	60
4.2.4. Termogravimetrik analiz – diferansiyel termal analiz (TGA-DTG).....	61

	Sayfa
4.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi	61
4.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	61
4.2.7. Su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişim analizi	62
4.2.8. İyon değişim kapasitesi (İDK) ve hidrasyon derecesi.....	62
4.2.9. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	63
4.2.10. Hidrolitik kararlılık deneyleri.....	63
4.2.11. Oksidatif kararlılık deneyleri	64
4.2.12. Empedans analizi.....	64
4.2.13. Membran elektrot düzeneğinin hazırlanması ve yakıt pili performans ölçümleri.....	65
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	67
5.1. Farklı Sülfonasyon Derecelerine Sahip SPEEK Membranlarla Gerçekleştirilen Çalışmalar	68
5.2. Farklı Sülfonasyon Derecesine Sahip SPEEK ile PVA'nın (Kütlece %90-%10) Oluşturduğu Karışım Membranlarla Gerçekleştirilen Çalışmalar	92
5.3. Farklı Kütleli Oranlardaki SPEEK-PVA Karışım Membranlarıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar	118
5.4. Farklı Kütleli Oranlardaki FBA Katkılı SPEEK-PVA Karışım Membranlarıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar	132
5.5. Plastikleştirici Olarak Kullanılan Farklı Kütleli Oranlardaki PEG Katkılı SPEEK-PVA-FBA Karışım Membranlarıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	153
5.6. Yakıt Pili Tek Hücre Performans Testi Çalışmaları	174
5.7. Ekonomik Analiz	177
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	179
KAYNAKLAR	187
EKLER.....	215
EK-1. 6 saat 15 dakika ve 7 saat 15 dakika gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonu sonucu elde edilen SPEEK polimerlerinin H-NMR analiz sonuçları.....	216
EK-2. Farklı SD'ye sahip SPEEK polimerlerinin DSC termogramları	218

EK-3. İki farklı yöntem kullanılarak aktifleştirme işlemi gerçekleştirilen Nafion-117 ile tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları	219
EK-4. Sentezlenen speek membranlarının tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları	221
EK-5. Sentezlenen S515-P ve S515-P-TC180-48S kodlu membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları.....	224
Ek-6. Farklı kütle oranlardaki SPEEK-PVA karışım membranlarının tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları.....	226
EK-7. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın DSC termogramı	230
EK-8. FBA katkılı membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler.....	231
EK-9. FBA katkılı membranların DSC termogramları.....	234
EK-10. FBA katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları.....	235
EK-11. PEG katkılı membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler.....	240
EK-12. PEG katkılı membranların DSC termogramları	243
EK-13. PEG katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları	244
ÖZGEÇMİŞ	250

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Literatürde PDMYP membranları üzerinde yapılan çalışmalar	45
Çizelge 5.1. Sentezlenen SPEEK polimerlerinin sülfonasyon dereceleri ve sülfonasyon tepkime koşulları.....	71
Çizelge 5.2. Farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEEK polimerlerinin gözleme dayalı özellikleri.....	72
Çizelge 5.3. Karışım membranların oda sıcaklığında su içerisindeki kütle kayıpları	97
Çizelge 5.4. Termal Çaprazlanmış S515 bazlı membranlarla gerçekleştirilen kütle kaybı deney sonuçları.....	99
Çizelge 5.5. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranların termal çaprazlama işleminden sonra kütle kaybı deney sonuçları	100
Çizelge 5.6. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranların termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış hallerinin DMA sonuçları.....	110
Çizelge 5.7. Termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK-PVA (90-10) karışım membranlarının oksidatif kararlılığı	118
Çizelge 5.8. Farklı kütle oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının mekanik analiz sonuçları.....	122
Çizelge 5.9. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın kristallik derecesi.....	128
Çizelge 5.10. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın ortalama kristal boyutu.....	128
Çizelge 5.11. Farklı kütle oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının oksidatif kararlılığı	132
Çizelge 5.12. FBA katkılı membranların kristallik dereceleri	135
Çizelge 5.13. FBA katkılı membranların ortalama kristal boyutları	136
Çizelge 5.14. FBA katkılı membranların toplam kütle kayıpları.....	139
Çizelge 5.15. FBA katkılı membranların kuru hallerinin mekanik analiz sonuçları	144
Çizelge 5.16. FBA katkılı membranların yaş hallerinin mekanik analiz sonuçları	145
Çizelge 5.17. FBA katkılı membranların oksidatif kararlılığı	152
Çizelge 5.18. PEG katkılı membranların kristallik dereceleri	156

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.19. PEG katkılı membranların ortalama kristal boyutları.....	158
Çizelge 5.20. PEG katkılı membranların toplam kütle kayıpları.....	161
Çizelge 5.21. PEG katkılı membranların oda sıcaklığına göre 80°C sıcaklıkta su tutma kapasitelerindeki yüzdesel artış.....	165
Çizelge 5.22. PEG katkılı membranların kuru hallerinin mekanik analiz sonuçları	167
Çizelge 5.23. PEG katkılı membranların oksidatif kararlılığı	173
Çizelge 6.1. Her bölümde en uygun bileşime sahip membranlarla yapılan karakterizasyon ve performans testi sonuçları	184



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yakıt pilinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.2. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığına göre sınıflandırılması	8
Şekil 2.3. Proton değişim membranlı yakıt pilinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.4. Tek hücre PDMYP'nin bileşenlerinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.5. Nafion membranın yapısı	18
Şekil 2.6. Yüzey, taşıyıcılı ve Grotthuss mekanizmalarının şematik görüntüsü	21
Şekil 4.1. PEEK sülfonasyonunun şematik gösterimi	54
Şekil 4.2. Sülfonasyon sonucu SPEEK oluşumu	55
Şekil 4.3. Karışım membran sentezinin şematik görüntüsü.....	56
Şekil 4.4. Termal çaprazlama işleminin şematik görüntüsü	56
Şekil 4.5. SPEEK-PVA karışım membranlarının adlandırılması	57
Şekil 4.6. FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membran sentezi.....	57
Şekil 4.7. FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranlarının adlandırılması	58
Şekil 4.8. PEG katkılı membran sentezi	58
Şekil 4.9. PEG katkılı karışım membranlarının adlandırılması	59
Şekil 4.10. Hazırlanan membran elektrot düzeneği örneği.....	65
Şekil 4.11. Tek hücre yakıt pili performans test sisteminin şematik görüntüsü	66
Şekil 5.1. MestreNova® yazılımı ile sülfonasyon derecesinin belirlenmesi	69
Şekil 5.2. SpinWorks 4® yazılımı ile sülfonasyon derecesinin belirlenmesi.....	69
Şekil 5.3. 50°C sıcaklıktaki sülfonasyon sürelerinin $-\ln(1-SD)$ 'ye karşı grafiği.....	74
Şekil 5.4. 50°C tepkime sıcaklığında sülfonasyon sürelerine karşı elde edilebilecek teorik SD'ler.....	74
Şekil 5.5. PEEK ve sentezlenen SPEEK polimerlerinin FTIR spektrumları	75
Şekil 5.6. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK polimerlerinin a) TGA termogramları, b) DTG termogramları.....	77

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. SPEEK polimerlerinin DSC termogramları a) S-315, b) S-415, c) S-515	79
Şekil 5.8. Farklı SD'ye sahip SPEEK membranların oda ve 80°C sıcaklıklardaki a)su tutma kapasiteleri, b)şişme özelliği ve c)boyut değişimi.....	81
Şekil 5.9. Farklı SD'ye sahip SPEEK membranların DMA sonuçları	83
Şekil 5.10. Farklı SD'ye sahip SPEEK membranlarının a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri.....	84
Şekil 5.11. Nafion-117'nin 30°C sıcaklıktaki Bode diyagramı	86
Şekil 5.12. Nafion-117'nin 30°C sıcaklıktaki Cole-Cole diyagramı	87
Şekil 5.13. İki farklı yöntemle gerçekleştirilen aktifleştirme işlemi sonrası Nafion-117'nin proton iletkenlik sonuçları	88
Şekil 5.14. Farklı çözücülerle sentezlenen S-515 kodlu membranın proton iletkenlikleri	89
Şekil 5.15. Farklı SD'lere sahip SPEEK membranlarının proton iletkenlikleri.....	90
Şekil 5.16. Sentezlenen SPEEK membranların ve Nafion-117'nin Arrhenius eğrileri...	91
Şekil 5.17. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranlarının FTIR spektrumları	93
Şekil 5.18. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranların oda ve 80°C sıcaklıklardaki a)su tutma kapasiteleri, b)şişme özelliği ve c)boyut değişimi	95
Şekil 5.19. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranların termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış hallerinin FTIR spektrumları	101
Şekil 5.20. S-515 kodlu membranın termal çaprazlanmış ve termal çaprazlanmamış halinin a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi.....	103
Şekil 5.21. S515-P kodlu membranın termal çaprazlanmış ve termal çaprazlanmamış halinin a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi.....	104
Şekil 5.22. S515-P-%10FBA kodlu membranın termal çaprazlanmış ve termal çaprazlanmamış halinin a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi.....	105
Şekil 5.23. 48 saat 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama işleminden sonra farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi.....	109

Şekil	Sayfa
Şekil 5.24. S515-P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranların a) TGA termogramları, b) DTG termogramları	111
Şekil 5.25. S515-P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranların DSC termogramları ...	113
Şekil 5.26. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karşım membranların termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış hallerinin a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri	115
Şekil 5.27. Termal çaprazlanmış ve termal çaprazlanmamış S515 bazlı membranların a) proton iletkenlikleri, b) aktivasyon enerjileri.....	116
Şekil 5.28. Farklı kütlesele orana sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının FTIR spektrumları	119
Şekil 5.29. Farklı kütlesele oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi.....	120
Şekil 5.30. Farklı kütlesele oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri	124
Şekil 5.31. Farklı kütlesele oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının a) proton iletkenlikleri, b) aktivasyon enerjileri.....	125
Şekil 5.32. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın XRD deseni	126
Şekil 5.33. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik	127
Şekil 5.34. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın a) TGA termogramı, b) DTG termogramı	130
Şekil 5.35. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın DSC termogramı	131
Şekil 5.36. FBA ve FBA katkılı membranların FTIR spektrumları	133
Şekil 5.37. FBA katkılı membranların XRD desenleri	134
Şekil 5.38. FBA katkılı karışım membranların a) TGA termogramı, b) DTG termogramı	138
Şekil 5.39. FBA katkılı karışım membranların DSC termogramları, a) SP-%1FBA, b) SP-%5FBA, c) SP-%7,5FBA, d) SP-%10FBA, e) SP-%12,5FBA	141
Şekil 5.40. FBA katkılı karışım membranların a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi	142
Şekil 5.41. FBA katkılı membranların yaş ve kuru hallerinin FTIR spektrumları	146

Şekil	Sayfa
Şekil 5.42. FBA katkılı membranların a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri.....	148
Şekil 5.43. FBA katkılı membranların a) proton iletkenlikleri, b) aktivasyon enerjileri.....	149
Şekil 5.44. FBA katkılı membranların 80°C sıcaklıktaki hidrolitik kararlılıkları (900 saat).....	151
Şekil 5.45. PEG katkılı membranların FTIR spektrumları	154
Şekil 5.46. PEG katkılı membranların XRD desenleri	155
Şekil 5.47. PEG katkılı karışım membranların a) TGA termogramı, b) DTG termogramı	160
Şekil 5.48. PEG katkılı karışım membranların DSC termogramları, a) SPF-%1PEG, b) SPF-%2,5PEG, c) SPF-%5PEG, d) SPF-%7,5PEG, e) SPF-%10PEG, f) SPF-%15PEG	163
Şekil 5.49. PEG katkılı karışım membranların a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi	166
Şekil 5.50. PEG katkılı membranların a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri.....	168
Şekil 5.51. PEG katkılı membranların a) proton iletkenlikleri, b) aktivasyon enerjileri.....	170
Şekil 5.52. PEG katkılı membranların 80°C sıcaklıktaki hidrolitik kararlılıkları (900 saat).....	171
Şekil 5.53. Nafion 117 ve en uygun membran bileşimleriyle gerçekleştirilen performans test sonuçları	176

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. BT-112 kodlu iletkenlik hücresi	64
Resim 4.2. Yakıt pili performans testinde kullanılan yakıt pili hücresi.....	66
Resim 5.1. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlege %90-%10) karışım membranlarının SEM görüntüleri (a) S315-P, b) S415-P, c) S515-P)	94
Resim 5.2. Farklı termal çaprazlama yöntemleri uygulanmış membranların görselleri a) termal çaprazlanmamış, b) 2 saat 180°C, c) 48 saat 180°C termal çaprazlanmış	107
Resim 5.3. FBA katkılı karışım membranların SEM görüntüleri.....	137
Resim 5.4. PEG katkılı membraların SEM görüntüleri	159

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
C_s	Sülfürik asit derişimi, mol/L
D	Ortalama kristal boyutu, nm
d	Malzemeye özgü, örgü düzlemleri arasındaki mesafe
E_a	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol
e^-	Elektron
H^+	Proton
K	Scherrer sabiti
k	Tepkime hız sabiti, L/mol.sa
n	Düzlem numarası
R	Direnç, ohm
T	Sıcaklık, K
t	Membran Kalınlığı, μm
W	Membran genişliği, cm
W_{kuru}	Membranın kuru ağırlığı, g
β	XRD desenindeki pik uzunluğunun yarısının genişliği
ΔH	Entalpi, kJ/mol
Θ	Kırınım açısı, $^\circ$
λ	Dalga boyu, nm
σ	Proton iletkenliği, S/cm

Kısaltmalar	Açıklamalar
AYP	Alkali Yakıt Pili
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DVB	Divinil Benzen

Kısaltmalar**Açıklamalar**

EKYP	Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili
ETFE	Etilen Tetra Floro Etilen
FBA	Floroborik asit
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FWHM	XRD desenindeki pik uzunluğunun yarısının genişliği
GDT	Gaz Difüzyon Tabakası
H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
İDK	İyon Değişim Kapasitesi
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
MED	Membran Elektrot Düzeneği
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
PDMYP	Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
PEG	Poli Etilen Glikol
PES	Polieter Sülfon
PS	Polistiren
PSSA	Polistiren Sülfonik Asit
PVA	Polivinil Alkol
PVDF	Polivinilidin Florür
PWA	Fosfotungstik Asit
SD	Sülfonasyon Derecesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SGO	Sülfolanmış Grafen Oksit
SPA	Sülfolanmış Poli Eter Amid
SPEEK	Sülfolanmış Polieter Eter Keton
STK	Su Tutma Kapasitesi
TAC	Trietil Siyanürat
TEOS	Tetraetil Orto Silikat
TGA-DTG	Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz
XRD	X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Nüfus artışı, sanayileşme ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç da gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde enerji üretiminde kullanılan öncelikli kaynaklar doğalgaz, petrol ve kömür gibi yenilenemeyen fosil yakıtlardır. Yenilenemeyen kaynakların enerji üretiminde kullanılması sırasında açığa çıkan gazların salınımı insan sağlığını ve ekosistemi olumsuz yönde etkilemektedir. Bunun yanı sıra insanların günlük yaşamda ve sanayide kullanabileceği birçok ürünün (deterjan, plastik yapımı, boyalar, eczacılık ürünleri vb.) hammaddesi olan petrol türevlerinin enerji ihtiyacını karşılamaya yönelik geri döndürülemez bir şekilde kullanılması ileriye yönelik hammadde sıkıntısına ve rezervlerin azalmasına yol açmaktadır. BP (British Petroleum)'nin 2021 yılı dünya enerji istatistiksel raporunda, dünyadaki enerji üretiminde kullanılan kaynakların yaklaşık %31'ini petrol, %27'sini kömür ve %25'ini doğalgazın oluşturduğu belirtilmiştir [1]. Fosil yakıtların bugünkü kullanım hızı temel alındığında rezervlerinin yakın gelecekte tükeneceği konusunda öngörüler mevcuttur [2-4]. Tüm bu olumsuzlukların yanında, birçok ülke fosil yakıt temelli enerji üretiminde dış ülkelere bağımlı haldedir. Enerji üretimi için kullanılan fosil yakıt ithalatının yapıldığı ülkelerdeki iç karışıklıklar, sosyal ve ekonomik sorunlar fiyat dalgalanmasına ve fosil yakıtlara erişim güçlüğüne neden olmaktadır. Bu nedenle, enerji üretimi için kullanılan kaynakların çeşitlendirilmesi ve dışa bağımlılığın azaltılması ülkemiz başta olmak üzere birçok ülke için büyük önem arz etmektedir. Bu konuda önerilen çözümlerden en çok üzerinde durulan konu ise fosil yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasıdır [5-7].

Yenilenebilir enerji, enerji üretimi için doğal süreçlerden yararlanılan ve kendini yenileme hızı tükenme hızından daha yüksek olan enerji olarak tanımlanmaktadır. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji ve gelgit enerjisi yenilenebilir enerji türlerindendir [8]. Bu enerji türlerinin yanı sıra hidrojen enerjisi de yenilenebilir enerji türlerinden biridir ve gelecek için en çok umut vadeden türdür [9-12]. Hidrojen evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, havadan çok daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır [13]. Petrol yakıtlarına göre daha verimli bir yakıt olan hidrojen çevreye ve insan sağlığına zarar vermeden, ülkelerin dışa bağımlılığını azaltarak sürdürülebilirliği

sağlayabilecek teknolojilerin başında gelmektedir [14]. Bu nedenle hidrojen teknolojisi üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Dünyanın ileri gelen ülkelerinin hidrojen ekonomisine geçiş için yaptığı birçok çalışma mevcuttur. 2017 yılında İsviçre'nin Davos kentinde gerçekleştirilen Dünya Ekonomik Forumunda dünyadaki 13 küresel enerji ve otomobil şirketleri birleşerek "Hidrojen Konseyini" kurmuşlar ve 2030'a kadar taşımacılıkta tüm dünyadaki taşıtları hidrojen enerjisi ile çalışan araçlara dönüştürme kararı almışlardır [15]. Tüm bunlar göz önüne alındığında yakıt pilleri, hidrojen teknolojileri içerisinde temiz ve sürdürülebilir enerjiyi sağlayabilen en umut vadeci seçenektir. Enerji uzmanlarına göre, yakıt pili ve hidrojen enerjisi teknolojileri, geleceğin enerjisi ve enerji ekonomisi için önemli başrollerden biri olacaktır [16].

Yakıt pilleri, iki veya daha fazla elektrotun bir elektrolit ile temas halinde olduğu, yakıtların kimyasal tepkimesini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren statik enerji dönüşüm cihazlarıdır [17]. Yakıt pilleri, düşük çevre kirliliği, verimli enerji üretimi, hızlı başlangıç süresi ve güvenli çalışma gibi birçok avantajı mevcut olmakla birlikte çevre kirliliği ve ekonomik sorunlara mükemmel çözümler üretme potansiyeline sahiptir [16, 18]. Yakıt pilleri, konvansiyonel ve diğer enerji üretim sistemlerine göre çok daha yüksek verime sahiptir ve modüler yapıdadır. Montaj süresi de daha kısa olan yakıt pillerinin yakıt alternatifi de fazladır [19]. Kullanılabilen yakıtların çeşitliliği cep telefonlarının ihtiyacını karşılayabilecek kadar az güç (kW) veya bir kente yetebilecek kadar çok güç (MW) üretilebilecek kapasitelerde tasarlanabilmelerini sağlamaktadır. Bu nedenle, evsel uygulamalardan endüstriyel uygulamalara kadar çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Uygulama alanına yönelik birçok çeşidi bulunan yakıt pilleri arasında en çok dikkat çeken ve çalışma koşulları, uygulanabilirliği, yüksek verimi gibi üstün özelliklere sahip olan proton değişim membranlı yakıt pilleridir (PEM yakıt pili-PDMYP) [20-22]. PDMYP'nin temel fiziksel yapısı, bir yüzeyinden gözenekli bir anotla, diğer yüzeyinden bir katotla temas halindeki bir elektrolit tabakasından oluşur. Yüksek proton iletkenliğine sahip polimerik katı membran PDMYP'de elektrolit görevi görmektedir ve protonların anottan katotta taşınmasını sağlar. Elektrolit olarak görev yapan bu membran yakıt pilinin kalbi olarak adlandırılmaktadır [18, 23, 24]. Günümüzde PDMYP'lerinde ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılan membranlar yüksek proton iletkenliği, elektrokimyasal kararlılığı ve yüksek mekanik dayanıklılığı nedeniyle perfloro sülfonik asit membranlarıdır (Nafion vb.) [25-27]. Bu tip membranların en büyük dezavantajları, düşük su tutma kapasitesi nedeniyle yüksek

sıcaklıklarda gerçekleşen su kaybına bağlı olarak proton iletkenliğinin ve pil performansının düşmesi, yüksek maliyet ve yüksek yakıt geçirgenliğidir [28-30]. Bu durum PDMYP'lerinin yaygın bir şekilde ticarileşmesinin önüne geçmektedir ve alternatif membran arayışları sürmektedir.

PDMYP'lerinde kullanılacak membranda; yüksek proton iletkenliğine sahip olması, ucuz, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olması, yakıt geçirgenliğinin düşük olması, zehirli olmaması ve kütle transfer direncinden dolayı düşük şişme kapasitesine sahip olması gibi özellikler aranmaktadır. Bu doğrultuda araştırmacılar tarafından birçok membran sentezlenmiş ve yakıt piline yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Özellikle polimer karışım membranlar, araştırmacıların üzerinde en çok çalıştığı membran tiplerinden biridir [31-36]. Membran matrisi en az iki farklı polimerden oluşan polimer karışım membranlarının kullanım amacı, polimerlerin üstün özelliklerinin tek bir yapıda toplanması ve zayıf yönlerinin güçlendirilmesidir. Zayıf yönlerin güçlendirilmesi amacıyla başvurulacak bir diğer yol ise katkı malzemesi kullanımıdır ve farklı amaçlar doğrultusunda kullanılan birçok katkı malzemesi mevcuttur [37-41].

Bu çalışma kapsamında, PDMYP uygulamalarında ticari olarak kullanılan, perfloro sülfonik asit membran tiplerinden biri olan Nafion yerine ucuz, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip, yüksek proton iletkenliği ve performansa sahip alternatif karışım membran geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda iyi bir sinerji oluşturacağı düşünülen sülfolanmış polieter eter keton (SPEEK) ile polivinil alkol (PVA) polimerlerinin ana matrisi oluşturacağı karışım membranları sentezlenmiş ve yakıt pili performansına yönelik karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen membranın proton iletkenliğini arttırmak amacıyla floroborik asit (FBA) katkısı kullanılmıştır. Özellikle dünya bor rezervinin %73'üne sahip olan Türkiye'de, bor ve türevleri ile hazırlanan membranlar, katma değeri yüksek ürünlere dönüşmesi bakımından ayrı bir önem arz etmektedir. Katkı malzemesinin yapıya dahil edilmesinden sonra gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları sonucunda ise mekanik dayanımın güçlendirilmesine karar verilmiş ve yapıya plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG) katılmıştır. Tüm bu işlemlerden sonra en iyi özelliklere sahip olan membran ile membran elektrot düzeneği (MED) hazırlanıp yakıt pili performans testleri gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Çalışma kapsamında PDMYP uygulamasına yönelik ticari Nafion yerine, alternatif olabilecek FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranlarının sentezlenmesi ve karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bölümde yakıt pili, yakıt pili çeşitleri ve PDMYP’lerde kullanılan membranlar hakkında bilgiler alt başlıklar halinde verilmiştir.

2.1. Yakıt Pili

Yakıt pilleri kimyasal tepkime enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir çeşit elektrokimyasal güç kaynağı olarak tanımlanabilir [42]. Günümüzde enerji gerektiren bazı uygulamalarda kullanılmakla birlikte temiz olmaları, hareketli parça içermemeleri, çevre-gürültü kirliliğine neden olmamaları ve yüksek verimli olmaları sebebiyle gelecekte çok daha büyük yoğunlukta ve ölçekte kullanım alanına sahip olacaklardır [43]. Geleneksel güç üretim sistemlerinde bulunan ısı ve mekanik iş üretim ara adımları yakıt pillerinde olmadığı için Carnot verimliliği gibi termodinamik sınırlamalar mevcut değildir. Ayrıca yakıt pillerinde yanma olmadığı için güç üretimi minimum kirletici salınımı ile gerçekleşir [44].

Yakıt pilleri, fiziksel bileşimleri ve karakteristik özellikleri bakımından tipik bir bataryaya benzerler. Yakıt pili ve bataryaları birbirinden ayıran iki temel fark vardır. Bataryalar, içinde depolanan kimyasal girdiler tükendiğinde elektrik enerjisi üretemez ancak yakıt pilleri, yakıt ve oksidant beslemesi yapıldığı sürece elektrik enerjisi üretirler. Bir bataryadan farklı olarak yakıt hücresinin ömrü yalnızca bileşenlerinin fiziksel olarak bozulmasına bağlıdır. Bunun yanı sıra bir batarya enerji üretmek için seri tepkimelerin gerçekleştiği fiziksel olarak “sabit” bir kimyasallar kümesi içermektedir. Bir yakıt pili ise daha karmaşık bir mekanizmayla dinamik kimyasal akışa ve elektriksel özelliklere dayanarak enerji üretmektedir [45]. Yakıt pilleri, içten yanmalı motorlara ve diğer enerji üretim sistemlerine kıyasla daha yüksek verimle çalışabilir ve yakıttaki kimyasal enerjiyi %60’ı aşan verimlerle doğrudan elektrik enerjisine çevirebilir [17]. Açığa çıkan ısıнын değerlendirildiği durumlarda ise toplam verim %80’e kadar artmaktadır. Dizel motorun en yüksek verimi ise teoride %55-60 arasında olmasına rağmen pratikte %50-55 arasında kalmaktadır [46].

Yakıt pili, her iki yüzü iki elektrot ile temas halinde olan bir elektrolit tabakasından oluşur. Hidrojen yakıtı sürekli olarak anot elektrotuna beslenir ve oksijen veya hava sürekli olarak katot tarafına beslenir. Anota beslenen hidrojen, H^+ iyonlarına ve elektronlara ayrışır. Ara elektrolit membranı, yalnızca pozitif iyonların anottan katot tarafına akmasına izin verir ve elektronlar için bir yalıtkan görevi görür. Elektronlar ise, harici bir elektrik devresi yoluyla katot tarafına hareket eder. Hidrojen iyonları ve elektronlar katot tarafına beslenen saf veya hava içinde bulunan oksijen ile birleşip saf su oluştururlar [47-49]. Anotta ve katotta gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmektedir (Eş. 2.1, Eş. 2.2 ve Eş. 2.3).

Anot tepkimesi;



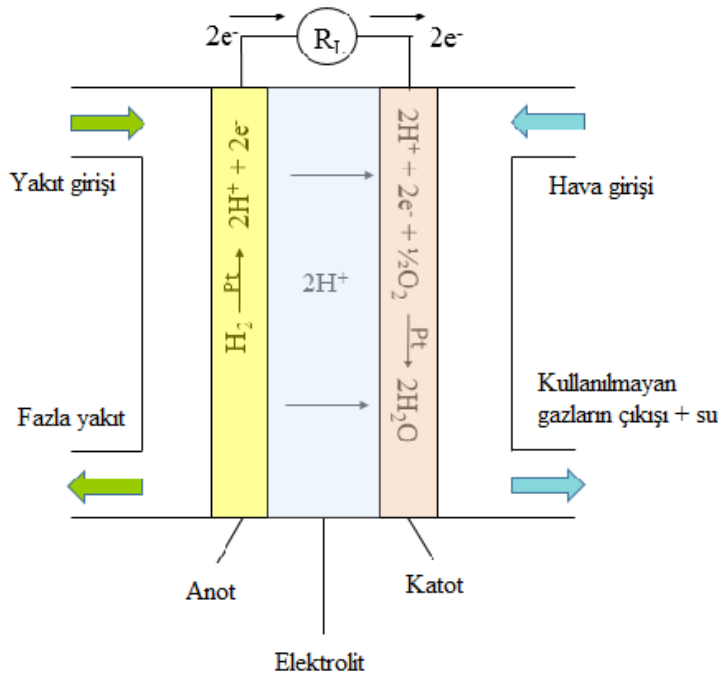
Katot tepkimesi;



Toplam tepkime;



Bir yakıt pilinin şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Yakıt pilinin şematik gösterimi [50]

Yakıt pili teknolojisi sahip olduğu avantajlar nedeniyle son derece ilgi çekici bir teknolojidir. Yakıt pillerinin geleneksel güç üretim sistemlerine sağladığı avantajlar şunlardır [44, 46];

- Enerji dönüşümü (yanma yok) doğrudan gerçekleşir.
- Hareketli parçaları yoktur, bu nedenle sürtünme kayıpları yoktur.
- Sessiz çalışırlar ve nispeten bakım gerektirmez.
- Yakıt esnekliği vardır.
- Yakıt olarak doğalgaz verilse bile CO₂ dışında kirletici üretimi çok azdır.
- Gaz türbinleri, buhar türbinleri veya pistonlu motorlar gibi makinelere dayalı sistemlerin olduğu kentsel alanlarda yakıt pili enerji santrallerinin kurulması kolaydır.
- Boyut esnekliği vardır.
- Uzaktan/gözetimsiz çalıştırma imkanı vardır.
- Yüksek potansiyele sahiptir.
- Montaj süresi kısadır.

Geleneksel güç üretim sistemlerine göre oldukça avantajlı olan yakıt pillerinin yaygın bir şekilde ticarileşmesinin önünde engel olan bazı dezavantajları mevcuttur. Bu dezavantajlar şunlardır;

- Pazara giriş maliyeti yüksektir.
- Yüksek sıcaklıklarda dayanıklılığı ve güvenilirliği kanıtlanmamıştır.
- Enerji endüstrisinin aşına olmadığı teknolojidir.
- Yakıt olarak kullanılan hidrojenin taşıma ve depolama maliyeti yüksektir.
- Altyapısı yoktur.

Bu dezavantajlara rağmen geçmişten günümüze yakıt pilinin kullanıldığı birçok uygulama mevcuttur. Uzay araçlarında (1960 Apollo) [51], arabalarda (Honda FCX Clarity, Toyota Mirai) [52, 53], konutların elektrik ve ısı ihtiyaçlarını karşılamada (Siemens Kalifornia) [54], hava taşıtlarında (Almanya HY-4 yolcu uçağı) [55], deniz donanmasında [56, 57] ve çeşitli ev aletlerinde [58, 59] farklı yakıt pili türleri kullanılmıştır. Uygulamaların sayısı ve çeşitliliği her geçen gün artmaktadır. Bu artışla birlikte yakıt pillerinin dünya enerji üretim pay oranı ve ekonomisi de artmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansının (IEA) tüm dünya ülkelerine hedef olarak koyduğu 2050 yılına kadar sıfır emisyon hedefine ulaşma yolunda

başrollerden biri olan yakıt pili teknolojisinin yaygın bir şekilde ticarileşmesi ve dezavantajlarının giderilmesi gerekmektedir.

2.2. Yakıt Pili Türleri, Sınıflandırılması ve Özellikleri

Farklı uygulama alanlarına yönelik birçok yakıt pili türü mevcuttur. Bu türlerden bazıları hareketsiz uygulamalarda MW kadar büyük enerji sağlayabiliyorken, bazıları ise hareketli uygulamalarda kW büyüklüğünde enerji sağlayabilir. Bu durum yakıt pillerinin gündelik hayatta kullandığımız cep telefonu, bilgisayar gibi küçük uygulamalardan, bir evin veya bir kentin enerji ihtiyacını karşılayabilecek büyük boyutlu uygulamalara kadar kullanım alanlarının olmasını sağlamaktadır.

Yakıt pilleri, çalışma sıcaklığına, kullanılan yakıtı veya kullanılan elektrolite göre sınıflandırılırlar [19, 60, 61]. Yakıt pilleri çalışma sıcaklığına göre sınıflandırıldığında düşük sıcaklık yakıt pilleri (10-80°C) , orta sıcaklık yakıt pilleri (120-200°C) ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri (650-1000°C) olmak üzere üç ana başlık altında toplanmaktadır [60]. Yakıt pili türlerinin çalışma sıcaklığına göre sınıflandırılması Şekil 2.2’de verilmiştir.

Düşük sıcaklık (10-80°C)	Orta Sıcaklık (120-200°C)	Yüksek Sıcaklık (650-1000°C)
- H₂/O₂ veya Hava, PDMYP - CH₃OH/O₂ veya Hava, Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP) - H₂/O₂, Alkali Yakıt Pili (AYP)	- H₂/O₂, veya Hava, Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC) - H₂/O₂ veya Hava, PDMYP	- H₂ ve CO/O₂ veya Hava, CH₄/O₂ veya Hava, Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili (EKYP) - H₂ ve CO/O₂ veya Hava, CH₄/O₂ veya Hava, Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) - Hibrit sistem - EKYP/KOYP/ Gaz Türbinleri

Şekil 2.2. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığına göre sınıflandırılması

Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde kimyasal tepkimeyi hızlandırmak için katalizör gereklidir. Bu yakıt pillerinde ideal olarak kullanılan katalizör yüksek maliyeti olmasına rağmen platindir (Pt). Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ise tepkimeyi hızlandırmak için Pt gerekmez [62]. Pt katalizör yakıt içerisinde bulunabilecek olası CO ile zehirlenmektedir [63]. Bu nedenle düşük sıcaklık yakıt pillerinde Pt katalizörün kullanılabilmesi için yakıtın saf bir şekilde beslenmesi gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise Pt katalizörü kullanmaya gerek olmadığı için yakıtın saf halde kullanılmasına gerek yoktur [62].

Kullanılan yakıta göre yapılan sınıflandırmada yakıt pili türleri üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; gaz beslemeli yakıt pilleri, sıvı beslemeli yakıt pilleri ve katı beslemeli yakıt pilleridir. Gaz beslemeli yakıt pili, kullanılan oksitleyici ajanın tipine bağlı olarak, sıvı oksitleyici ajan ve gaz oksitleyici ajan olarak iki alt bölüme sınıflandırılır. Sıvı oksitleyici ajanda yakıt olarak brom, hidrojen peroksit ve klor çözeltisi bulunurken, gaz oksitleyici ajanda yakıt olarak oksijen, klor, hava ve daha birçok gazın karışımı kullanılır. Sıvı beslemeli yakıt pilinde, farklı türde sıvı yakıtlar kullanabilir. Ortam koşullarında sıvı halde bulunan organik bileşikler hem saf hem de çözelti halinde kullanılabilir. Sıvı yakıt pilinin en büyük avantajı, oksidatif olarak kullanılan H_2O_2 nedeniyle beslemenin elektrolit içinde kolayca çözülebilmesidir. Doğrudan hidrokarbon yakıt pili, doğrudan alkol yakıt pili, doğrudan etanol yakıt pili, doğrudan izopropanol yakıt pili, doğrudan etilen glikol yakıt pili sıvı beslemeli yakıt pilleri örneklerindendir. Katı beslemeli yakıt pili, içten yanmalı motorlarda kullanılan diğer konvansiyonel yakıtlara göre daha verimlidir. Ancak bu tür yakıt pillerinin dezavantajı yüksek maliyetidir. Doğrudan borhidrür yakıt pili, doğrudan hidrokarbon yakıt pili, metal hidrit yakıt pili katı beslemeli yakıt pili örneklerindendir [64, 65].

Yakıt pili türlerinin sınıflandırılmasında daha çok tercih edilen yöntem kullandıkları elektrolit tipine göre sınıflandırmadır. Bu şekilde sınıflandırmada yakıt pili tipinin kimyasal özellikleri dikkate alınır [61]. Yakıt pillerinde kullanılan hem katı hem de sıvı halde çok sayıda elektrolit türü vardır. Bunlar yüksek veya düşük sıcaklıklarda kullanılabilir [62]. Her tip yakıt pilinin kendine özgü elektroliti, çalışma sıcaklığı, anot tepkimeleri, katot tepkimeleri, uygulamaları, sınırlamaları, avantajları ve dezavantajları vardır. Yakıt pillerinin potansiyelleri ve uygulanabilirlikleri bu koşullara bağlıdır [61]. Çizelge 2.1’de elektrolit tipine göre yapılan sınıflandırma, yakıt pili özellikleri ve uygulama alanları verilmiştir [61].

Çizelge 2.1. Elektrolit tipine göre yakıt pili türlerinin sınıflandırması

	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Anot Tepkimesi	Katot Tepkimesi	Verim	Uygulama Alanı
Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili (PDMYP)	Polimer membran	50-100°C	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	%60-35	Yedek/taşınabilir güç Toplu taşıma Özel araç Dağıtık üretim
Alkali Yakıt Pili (AYP)	Sulu potasyum hidroksit çözeltisi	90-100°C	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	%60	Askeri uygulamalar Uzay uygulamaları
Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	Fosforik asit	150-200°C	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	%40	Dağıtık üretim
Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili (EKYP)	Lityum, sodyum ve/veya potasyum karbonat çözeltisi	600-700°C	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	%45-50	Elektrik hizmeti Dağıtık üretim
Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	Yttrium ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit	700-1000°C	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	%60	Yardımcı güç Elektrik hizmeti Dağıtık üretim
Mikrobiyal Yakıt Pili (MYP)	Mikroplar	Ortam sıcaklığı			%50	Biyoenerji prosesleri

Çizelge 2.1’de verilen yakıt pili tiplerinin kendilerine has farklı avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Bu avantaj ve dezavantajlar yakıt pili türlerinin uygulama alanlarını, geliştirilmesi gereken yanlarını ve potansiyellerini oluşturmaktadır.

Alkali yakıt pilinde, alkali elektrolit kullanıldığından katot tepkimesi daha hızlı olur ve yüksek performans sağlanır. Ayrıca yakıt pilinde kullanılan bileşenler düşük maliyetlidir ve ısı yönetimi basittir. AYP’nin en büyük dezavantajı CO_2 ’e karşı çok hassas olmasıdır. CO_2 ’yi havadan uzaklaştırmak için ayrı bir sisteme ihtiyaç vardır. Aşınan elektrolit kullanımı elektrolitin kısa ömürlü olmasına ve elektrolit yönetiminin zorlaşmasına neden olur [19, 61, 62].

Fosforik asit yakıt pili, kombine ısı ve güç sistemlerinde kullanılabilir. Yakıt içerisinde bulunan kirliliklere ve safsızlıklara karşı toleransı yüksektir. Bu nedenle düşük oranda Pt kullanılması maliyeti düşürmektedir. Elektrolit olarak derişik fosforik asit kullanımı yüksek kararlılığa sahip olmasını sağlar ve buhar basıncını en düşük seviyede tutup, su yönetimini kolaylaştırır. Tüm bu avantajlara rağmen, uzun başlangıç süresi, kullanılan malzemelerin

sınırlı olması, kullanılan elektrolitin iyonik iletkenliğinin düşük olması ve düşük güç yoğunluğu gibi ciddi dezavantajları vardır [19, 61, 62, 66].

Ergimiş karbonatlı yakıt pili ve katı oksit yakıt pili yüksek verime ve yakıt çeşitliliğine sahiptir. Yüksek verim ve yakıt çeşitliliği, bu iki yakıt pilinde farklı katalizör kullanım olanağı sağlamaktadır. Kullanılan katalizörlerin ucuz olması yakıt pilinin maliyetini düşürür. Her ikisi de kombine ısı ve güç sistemlerinde kullanılabilir. Ancak yüksek sıcaklıkta korozyon ve buna bağlı pil bileşenlerinin bozulması, düşük güç yoğunluğu, uzun başlangıç süresi, katot çözünmesi, kullanılan malzemelerin sınırlı olması ve sıvı elektrolitin işletme zorluğu gibi dezavantajları mevcuttur [61, 62].

Mikrobiyal yakıt pili, bakteriler tarafından katalize edilen biyokimyasal tepkimelerden elektrik üretmeyi amaçlayan yeni bir biyoelektrokimyasal süreçtir. Diğer yakıt pili türlerine göre oldukça yeni bir teknolojidir. Yüksek enerji dönüşümü, enerji üretimi ile birlikte atık su arıtımı gerçekleştirmesi, oda sıcaklığında verimli olması, havalandırmanın gerekli olmaması sebebiyle enerji veriminin yüksek olması, tek seferde enerji işletmesi-üretmesi ve yakıt olarak çok çeşitli organik malzemelerin kullanılması avantajları arasındadır. Diğer yakıt pillerine kıyasla düşük güç yoğunluğuna ve düşük elektrik üretimine sahip olması en önemli dezavantajları olarak sayılabilir. Ayrıca pahalı elektrotlara ihtiyaç duyulması, elektrot direnci, teknolojinin hala başlangıç aşamasında olması, büyük boyutlarda kullanıma hazır olmaması, tıkanıklık ve membran kirlenmesi diğer dezavantajlarıdır [61, 67, 68].

Proton değişim membranlı yakıt pili, katı polimer elektrolit kullanılmasıyla diğer yakıt pili türlerinden ayrılmaktadır. Ayrıca diğer türlere nazaran sahip olduğu avantajlar ve potansiyeliyle günümüzde ticareti ve uygulaması en çok olan yakıt pili türüdür [69, 70]. Geniş güç aralığı, kolay ölçeklenebilirlik, kısa başlangıç süresi, kullanılan katı polimer elektrolitin korozyonu azaltması ve elektrolit yönetimini kolaylaştırması, düşük sıcaklıkta çalışması ve yüksek güç yoğunluğu PDMYP'nin öne çıkmasını sağlayan başlıca avantajlardır. Yüksek güç yoğunluğu ve hızlı başlangıç süresi otomotiv sektöründe, düşük çalışma sıcaklığı ise dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları gibi teknoloji ve ulaşım uygulamalarında PDMYP'yi rekabetçi kılmaktadır. Tüm bu avantajlarının yanında düşük oksijen kinetiği, ısı ve su yönetiminin zorluğu, düşük sıcaklıkta hidrojenin elektron ve protona ayrışması için gerekli aktivasyonu sağlayan pahalı katalizör kullanımı ve PDMYP çalışma koşullarında kullanılabilen pahalı katalizörler nedeniyle yüksek saflıkta H_2

gerekliliği gibi bazı dezavantajları da mevcuttur. Araştırmacıların en çok üzerinde durduğu yakıt pili türü olan PDMYP'ler, dezavantajlarının giderilmesi durumunda geleneksel enerji üretim yöntemlerinin yerini alma potansiyeli en yüksek yakıt pili türüdür [19, 61, 62]. Günümüzde en çok araştırması yapılan, kullanılan ve potansiyeli olan yakıt pili türü PDMYP ile ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 2.3'de verilmiştir.

2.3. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili

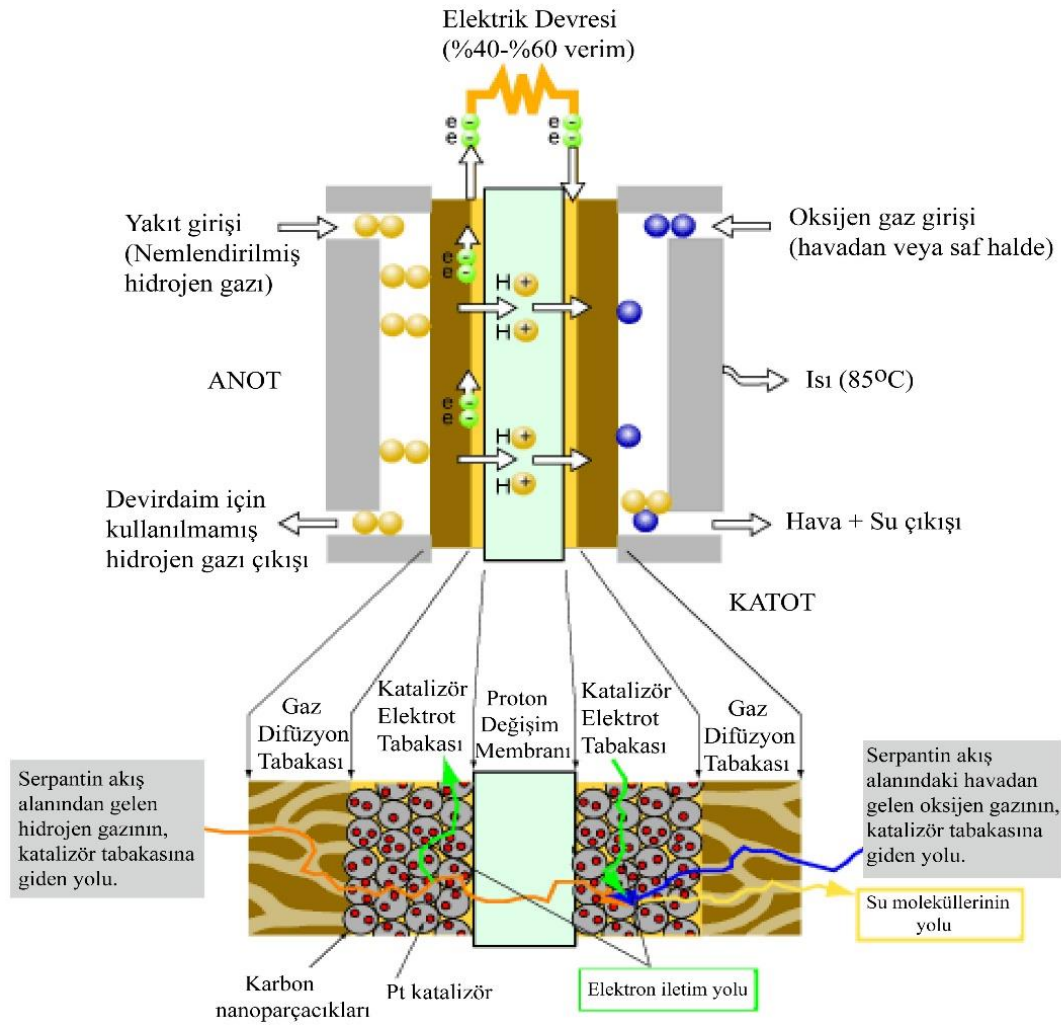
Polimerik membran teknolojisi, 1960'lı yılların başında General Electric şirketi tarafından Thomas Grubb ve Leonard Niedrach'ın çalışmalarıyla icat edilmiştir [71]. General Electric 1960'lı yılların ortalarında, ABD deniz kuvvetleri ile birlikte olan bir araştırma programı için küçük bir yakıt pili geliştirdiğini duyurmuştur. Pil, lityum hidrat ve su karışımının ürettiği hidrojen ile çalışmaktaydı. 1970'lerde proton değişim mekanizmasının tam olarak anlaşılmamasından ötürü bu tür yakıt piline "katı polimer elektrolit yakıt pili" adı verilmiştir [72]. General Electric'in Dupont firması ile ortak çalışmalar yürütmesi sayesinde polimer teknolojisinin gelişmesiyle polimer elektrolit membran yakıt pili (polymer electrolyte membrane fuel cell) adını almıştır. Daha sonra proton değişim mekanizmasının anlaşılması, proton iletkenliğini arttırmak üzere organik-inorganik kompozit membranların kullanılmaya başlamasıyla yakıt pilinin ismi proton değişim membranlı yakıt pili (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) olarak değiştirilmiştir.

PDMYP tasarımı ve çalışma şekli bakımından en mükemmel yakıt pili türlerinden biridir. Tek bir hücrede, üzerinde akış kanalları bulunan difüzyon tabakası, akım toplayıcı ve katalizör tabakasından oluşan, anot ve katot elektrotları arasına sıkıştırılmış katı polimerik proton iletken bir membrandan oluşur [60]. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda katalizör tabakaları elektrotlar üzerine değil, membranın iki yüzeyine kaplanmaktadır. PDMYP'nin çalışma şartları 50-100°C çalışma sıcaklığı ve 1-7 atm basınçtır. PDMYP'ler, taşıyıcı iyonlar olarak pozitif hidrojen iyonlarını kullanarak elektrokimyasal tepkimeler oluşturur. İyonların akış yönü anottan katoda doğrudur. PDMYP'lerde yakıt (hidrojen) anota girer. Anotta katalizör membran ara yüzeyinde bir kimyasal tepkime sonrası hidrojen molekülleri iyonlarına (proton) ve elektronlara ayrılır. Tepkime sırasında ısı açığa çıkar. Hidrojen iyonları, bir polimer membrandan yapılmış elektrolitten geçer ve katoda gider. Elektronlar geride kalır ve böylece anot ile katot arasında bir voltaj farkı oluşur. Oluşan voltaj farkı sonucunda, dış devre yoluyla elektronlar anottan katoda doğru hareket eder. Aynı zamanda

oksijen (O_2) yakıt piline katot tarafından beslenir. Difüzyon tabakasından geçen oksijen, katot katalizör tabakası ile membran ara yüzeyinde dış devreden geçen elektronlarla ve elektrolitten geçen pozitif hidrojen iyonlarıyla birleşerek suyu (H_2O) oluşturur [73]. Anot ve katot tepkimeleri Eş. 2.1. ve Eş. 2.2.'de verilmiştir.

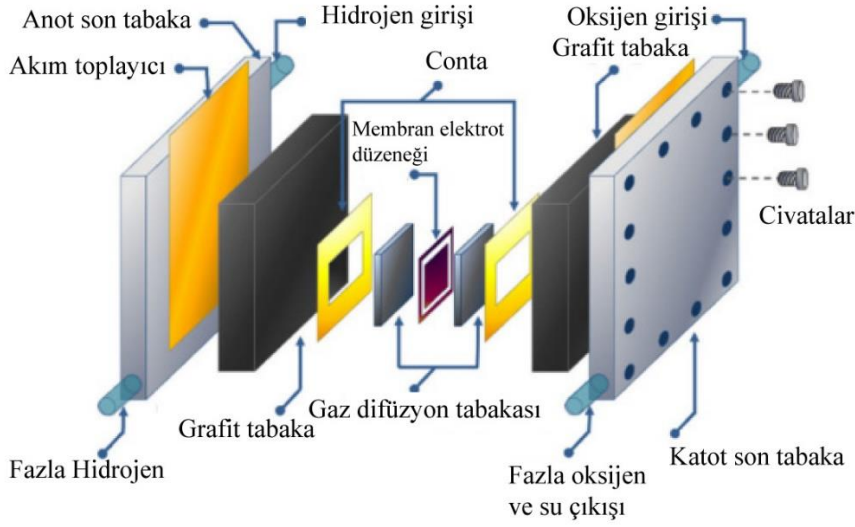
Son 20 yılda, PDMYP teknolojisi, yüksek güç yoğunluğu (350 mW/cm^2), düşük çalışma sıcaklığı, hızlı başlangıç süresi, dinamik tepki, proton değişim membranlarının inceliği, geçirgenliği, hafifliği ve yüksek verimliliği nedeniyle farklı türdeki alternatif enerji cihazlarında uygulama için büyük ilgi görmüştür. Hücre ayırıcı bir polimer film olduğundan ve nispeten düşük sıcaklıklarda çalıştığından sızdırmazlık, montaj ve kullanım gibi konular diğer yakıt pillerine göre daha kolaydır [74]. Günümüzde, PDMYP'lerin uygun çalışma koşulları, %57'den daha düşük enerji verimliliğine karşılık gelen 0,65-0,7 V arasında tek hücre voltajıdır. Ticari olarak 5000 W güç üretebilen PDM yakıt pili mevcuttur. Ayrıca diğer yakıt pili türleriyle kıyaslandığında, sermaye maliyeti oldukça düşüktür (kW başına >200 \$) [75]. Düşük çalışma sıcaklığı ve hızlı başlangıç süresi teknolojik cihazlarda ve ulaşım araçlarında kullanımını sağlarken, 4 kişilik bir ailenin ısınma, aydınlatma, elektronik cihaz ve sıcak su uygulamaları (~5 kW) için de kullanımları geliştirilmektedir [19].

Özellikle küresel ısınma ve çevre kirliliğinin önüne geçilebilmesi amacıyla hemen hemen tüm dünya ülkelerinin kabul ettiği sıfır emisyon hedefine ulaşılabilmesi adına PDMYP'nin önemi artmaktadır. Fortune Business Insights'a göre, küresel yakıt pili pazar büyüklüğünün 2020'de 2,62 milyar ABD dolarından 2028'de 28,95 milyar ABD dolarına çıkması beklenmektedir. Bu pazar büyüklüğünün neredeyse yarısı PDMYP'ye aittir. Gelecekte PDMYP'nin dezavantajlarının giderilmesiyle birlikte yaygın bir şekilde ticarileşmesi, enerji alanındaki en önemli ekonomiye sahip olmasını sağlayacaktır. Tipik bir PDMYP'nin şematik görüntüsü Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Proton değişim membranlı yakıt pilinin şematik gösterimi [76]

Tipik bir PDMYP'yi oluşturan temel bileşenler; elektrot, gaz difüzyon tabakası, anot/katot katalizörü ve elektrolittir. PDMYP'de polimer membran ortada bulunur. Membranın her iki tarafında aktif katalizör tabakası (membrana bakan taraf) ve gaz difüzyon tabakasından (GDT) oluşan gözenekli bir elektrot vardır. Membran ve elektrotların kombinasyonuna membran elektrot düzeneği (MED) adı verilir. PDMYP'nin son bileşeni, MED'i çevreleyen bir akış alanı plakası veya uç plakalardır [77]. Şekil 2.4'de PDMYP'yi oluşturan temel bileşenlerle birlikte tek hücre PDMYP'nin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4. Tek hücre PDMYP'nin bileşenlerinin şematik gösterimi [78]

Elektrot temel olarak katalizör katmanıdır ve elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği yerdir. Genel olarak elektrotlar üç katmandan oluşur: arka katman, gaz difüzyon tabakası (GDT) ve katalizör katmanı. Elektrokimyasal tepkime merkezi olan elektrotlar aynı zamanda sürekli olarak elektronların anottan katot tarafına akmasını sağlamalıdır. Bu sebeple elektrot reaktanlar için uygun gözeneklere sahip olmalı, daha reaktif iyonlar oluşturmakla birlikte yakıtın bağlarını kırmak için kimyasal bir katalizör içermeli ve elektronları dış devreye iletmelidir [79].

Elektrot kinetiği, yakıt pillerinin performansını belirlemede önemli bir rol oynar. Elektrot tepkimelerinde yer alan adımlar dizisi şunlardır [60]:

- Elektrottaki aktif bölgelere reaktan gazların difüzyonu.
- Elektrolite, elektrot üzerinde ayrışmalı adsorpsiyon ile oluşturulan reaktanların ve/veya ara türlerin adsorpsiyonu.
- Elektrolit içindeki reaktandan veya yukarıda bahsedilen adsorbe edilmiş türlerden elektrota yük transferi.
- Elektrottan türlerin difüzyonu.
- Elektrolit aracılığıyla iletken iyonların bir elektrottan diğerine aktarılması.
- Elektronların bir elektrottan diğerine dış devre yoluyla aktarımı.

Yakıt pilinde kullanılacak katalizör katmanının, elektronları ve protonları ayırmak için aktif, ucuz ve yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir [80]. Elektrot katmanının ise, yüksek elektriksel iletkenliğe, mekanik/kimyasal kararlılığa, ucuz olmasına, yüksek gözenekliliğe, üretim ve bulunma kolaylığına sahip olması beklenmektedir.

Gaz difüzyon tabakası (GDT), katalizör tabakası ve bipolar levhalar arasında yer alır. GDT'nin ana işlevi, elektriksel iletkenliği sağlarken reaktan gazları dağıtmak olduğundan, karbon kumaş veya karbon kağıt gibi gözenekli iletkenler yaygın olarak kullanılır. PDMYP'de gözenekli GDT, reaktanların katalizör tabakasına etkili bir şekilde yayılmasını sağlar. GDT genellikle, katalizör tabakasının yanında 100-300 µm aralığında bir kalınlığa sahip mikro gözenekli bir tabakadan oluşur. Gaz difüzyon tabakası ayrıca uygun miktarda suyun hidrasyon için membrana ulaşmasına ve burada tutulmasını sağlayarak su yönetimine yardımcı olur. Genel olarak GDT, karbon, su, alkol ve politetrafloroetilen (PTFE) veya diğer hidrofobik maddelerin bir karışımıdır [79, 81]. GDT'nin temel görevi, su taşmasını en aza indirmek ve katalizör tabakası ile ara yüzdeki elektrik temasını en üst düzeye çıkarmaktır. GDT'nin aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması beklenmektedir.

- Gözenekli yapıya sahip olmalıdır (reaktan gazın ve ürün olarak çıkan suyun geçişi için).
- Katalizör ile temas halinde olan bölgelerdeki boşluklar, küçük parçacıklardan dolayı yeterli küçüklükte olmalıdır.
- Yeterli derecede esnekliğe ve dayanıma sahip olmalıdır.

Katalizör tabakasında, yakıt hidrojen gazını ve oksijeni, su ve elektriğe dönüştüren elektrokimyasal tepkime meydana gelir. Genellikle katalizör tabakası, katalizör, karbon substrat, hidrofobik madde ve Nafion gibi iyonomer elektrottan oluşur. Katalizör, hidrojen gazının oksidasyonunu hızlandırmada ve oksijen gazını suya indirgemedi önemli bir rol oynarken, Nafion iyonomeri, H^+ iyonlarının anottan katot tarafına geçmesini sağlar. Katalizör katmanının kalınlığı tipik olarak %40-70 gözeneklilik ile 5-100 µm arasındadır ve katalizör 1-10 nm parçacık boyutunda ve iyi dağılmış olmalıdır. Katalizör, yakıt pilinde elektrokimyasal tepkimeyi hızlandırır. Kullanılacak olan katalizörün yüksek elektrokimyasal aktivite, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek kimyasal/mekanik/termal dayanım, ucuz ve çevre dostu olma gibi özelliklere sahip olması beklenir. PDMYP'de kullanılan katalizörler temel olarak üç başlık altında toplanabilir. Bunlar; Pt bazlı katalizörler, Pt modifiye bazlı katalizörler ve asil metal veya organometalik katalizörler gibi

Pt bazlı olmayan katalizörlerdir. PDMYP'nin ilk neslinde, çok yüksek maliyetli ancak uzun süreli yüksek performans sergileyen PTFE-Pt elektrokatalizörleri kullanılmıştır. Bu geleneksel katalizör tabakaları genellikle 4 mg/cm^2 'lik pahalı platin yüklemelerine sahiptir. Yüksek katalizör maliyeti doğrudan yakıt pili maliyetini etkilemesi nedeniyle daha düşük maliyetli katalizör geliştirme çalışmaları yoğunlaşmıştır. Günümüzde ise katalizörde kullanılan Pt miktarı 0.014 mg/cm^2 'ye kadar düşmüştür [79, 81]. Katalizör olarak kullanılan Pt, CO gazından zehirlenmektedir. Diğer taraftan yakıt olarak beslenen H_2 ise CO'yu absorplama eğilimindedir. Yüksek sıcaklıklarda ($> 120^\circ\text{C}$) Pt katalizör seçici olarak hidrojeni adsorplar ve Pt'nin zehirlenmesinin önüne geçilebilmektedir. Ancak düşük sıcaklıklarda yakıtın saf olmaması Pt katalizörün zehirlenmesine yol açar. Bu nedenle özellikle PDMYP'ye beslenen H_2 'nin saf halde olması gerekmektedir. Aksi halde Pt zehirlenmesi kaçınılmazdır.

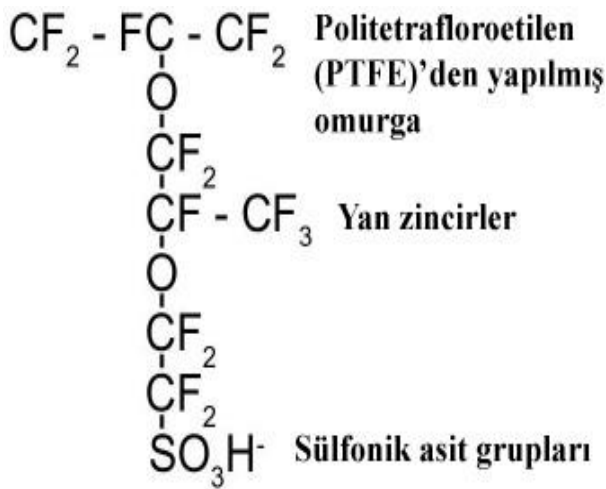
Elektrolit, PDMYP'yi oluşturan en önemli ve en dikkat çeken bileşenlerden biridir ve temel olarak yüksek proton iletkenliğiyle hidrojen iyonlarının taşınmasına izin verecek yapıya sahip polimerden oluşmaktadır. Çoğu araştırmacı ve bilim insanına göre yakıt pilinin kalbi olarak adlandırılmaktadır [18, 23, 82-84]. Günümüzde PDMYP'de en çok kullanılan ve referans olarak gösterilen membran Nafion'dur. Birçok avantajına rağmen, Nafion'un pahalı olması, yüksek yakıt geçirgenliği ve yüksek sıcaklıkta/düşük nemde proton iletkenliğinin düşmesi gibi dezavantajlarından dolayı alternatif membran arayışları sürmektedir. Doktora tez çalışmasında, Nafion'a alternatif olabilecek yeni, ucuz, yüksek performanslı ve yüksek kimyasal/mechanik dayanıma sahip membran geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle, PDMYP'de elektrolit olarak görev alan membranlar bölüm 2.4'de detaylandırılmıştır.

2.4. Membranlar

Daha önceden de bahsedildiği gibi, membran PDMYP'lerin en temel ve en önemli bileşenlerinden biridir. Membranın PDMYP'de temel olarak üç farklı işlevi vardır. Protonların anottan katoda doğru taşınmasını sağlar, reaktan gazları ayırır ve elektronların membrandan geçmesini önlemek adına elektriksel yalıtkanlık sağlar [74, 75, 78, 85]. Yakıt pilinin verimliliği ve güç yoğunluğu büyük oranda membranların iletkenliğine bağlıdır. PDMYP'de kullanılacak membranda aranan özellikler aşağıda maddeler halinde verilmektedir [86].

- Yakıt pili çalışma koşullarında, anottaki indirgen ve katottaki yükseltgen koşullarda kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, diğer yakıt pili bileşenleri ile tepkimeye girmemelidir.
- Sıfır elektriksel iletkenlik ve minimum direnç kaybıyla yüksek akımları destekleyecek yüksek proton iletkenliğine sahip olmalı.
- Yüksek sıcaklıklarda yüksek su tutma kapasitesine sahip olmalı.
- Termal ve hidrolitik kararlılığa sahip olmalı.
- Kimyasal özellikleri, MED'i oluşturmaya uyumlu olmalı.
- Verimliliği en yüksek seviyeye çıkarmak için olabildiğince düşük yakıt geçirgenliğine sahip olmalı.
- Uzun çalışma süresine ve dayanıma sahip olmalı.
- Hızlı elektrot kinetiğine uymalı.
- Çok çeşitli yakıtlarla çalışma esnekliğine sahip olmalı.
- Yakıt pilinin ticari gereksinimlerine uygun üretim maliyetine sahip olmalı.

1970'lerde polimerik membran çalışmalarının hızlanmasıyla birlikte DuPont firması, membran iletkenliğinde iki kat artış gösteren ve ömrünü dört kat uzatan ticari ismi Nafion olarak adlandırılan perfloro sülfonik asit bazlı membran geliştirmiştir [75, 86]. Bu membran kısa sürede PDMYP için standart hale gelmiş ve bugünlere kadar da öyle kalmıştır. Nafion membranının yapısı Şekil 2.5'de verilmektedir.



Şekil 2.5. Nafion membranının yapısı [87]

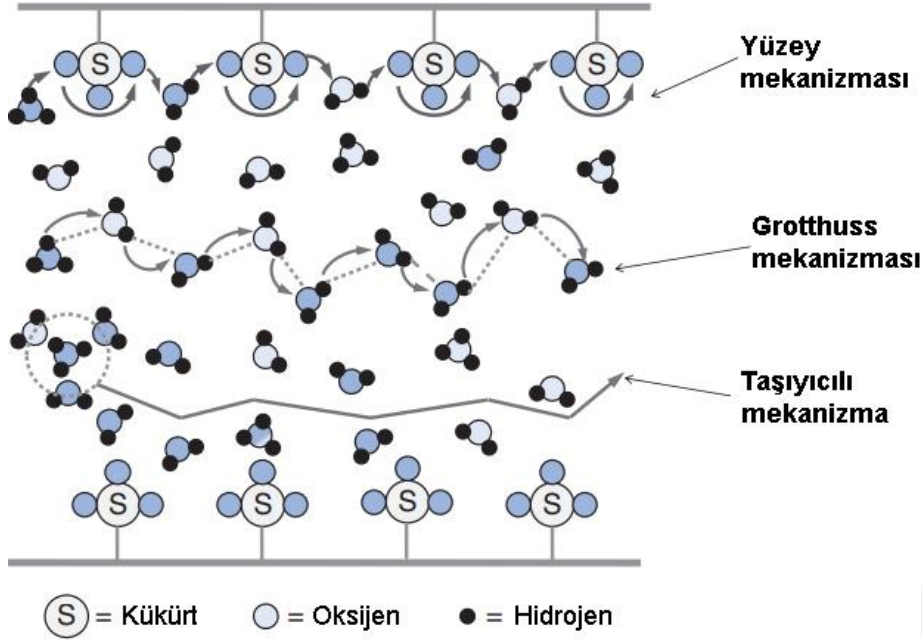
Nafion ticari olarak en yaygın kullanılan ve hemen hemen tüm çalışmalarda referans olarak kabul edilen membrandır. Florlu hidrofobik politetrafloroetilenden (PTFE) oluşan omurga termal ve kimyasal kararlılık sağlarken, sülfonik asit ($-\text{SO}_3\text{H}$) ile biten yan zincirler hidrofilik yapıda olup anot ve katot arasında proton taşıyıcı görevi üstlenmektedir [28, 88]. Su varlığında, hidrofilik ve hidrofobik bölgeler bir mikro yapı oluşturarak tamamen ayrılır. Bu durum proton iletkenliğini ve fizikokimyasal özelliğini geliştirir [89]. Nafion'un oksidatif kararlılığı çok yüksektir ve birçok yakıt pili uygulamasına uygundur. Sülfonik asit grupları, flor atomları ve C-C bağları yüksek oksidatif kararlılığı sağlamaktadır. Nafion benzersiz dayanıklılığa (emsalsiz uzun ömür >60000 saat), yüksek iyonik iletkenliğe ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir [90]. 125°C sıcaklığa kadar güçlü bazların, güçlü oksitleyici ve indirgeyici asitlerin (Cl_2 , H_2 , O_2 gibi) kimyasal saldırılarına karşı karardır [74]. Nafion, 80°C sıcaklıkta ve %34-100 bağıl nem (RH) aralığında, 90-120 mS/cm proton iletkenlik değerine sahiptir [91, 92]. Nafion'daki proton iletkenliği büyük oranda su içeriğine bağlıdır. Yüksek nemde, membrandaki proton iletimi hidrojen bağı örgüsü boyunca aktarıldığından, Grotthuss taşınımı veya yapısal difüzyon gibi klasik olmayan mekanizmalara dayanır [93]. Düşük nemde, proton taşınması, protonların sülfonat grupları tarafından sağlanan elektrostatik etkiler altında hareket ettiği yüzey mekanizmasına dayanır. Proton dinamiği, çoğunlukla bir sülfonat grubu etrafındaki proton hareketi ve ara sıra komşu bir sülfonat grubuna hareket olarak tanımlanabilmektedir [94].

Nafion, PDMYP'nin işleyişinde birçok önemli rolü üstlenmektedir. Bunlar; yakıt pili içindeki elektriksel yalıtkanlığı ve su yönetimini gerçekleştirir, suyun dağılımında sınırlayıcı rol üstlenir, PDMYP çalışma koşullarına dayanacak termal ve mekanik dayanım sağlar, katalizör tabakası için de bağlayıcı görevi görür, yakıt pili içindeki oksijen geçirgenliğine ve nem kontrolüne karşı arayüz direnci sağlar [95]. Bu mükemmel özelliklere rağmen, düşük su tutma kapasitesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda ($>80^\circ\text{C}$) gerçekleşen su kaybına bağlı olarak proton iletkenliğinin ve pil performansının düşmesi, yüksek maliyet ve yüksek yakıt geçirgenliği gibi sorunlar nedeniyle Nafion'a alternatif olacak membran arayışı sürmektedir [25, 96].

Nafion'a alternatif olabilecek olan membran ucuz olmalı, uzun ömürlü olmalı, yüksek proton iletkenliğine, düşük yakıt geçirgenliğine, yüksek termal/kimyasal/oksidatif/mechanik dayanıma, düşük su direncine ve farklı koşullarda çalışma aralığına sahip olmalıdır. İdeal olarak bir proton değişim membranı aşağıdaki kriterleri karşılamalıdır [89].

- ❖ 120°C sıcaklıkta 0.1 S/cm proton iletkenliği
- ❖ Maksimum 2 mA/cm² oksijen geçişi
- ❖ Maksimum 2 mA/cm² hidrojen geçişi
- ❖ 1000 ohm/cm² minimum elektriksel direnç
- ❖ 20000 döngü mekanik dayanım
- ❖ >500 saat kimyasal kararlılık

Proton iletkenliği, proton değişim membranları için en önemli özelliklerin başında gelmektedir ve yakıt pili uygulamalarında kullanılacak membranlar değerlendirilirken dikkate alınan ilk özelliktir. Dirençlerden kaynaklanan kayıplar, membranın iyonik direnciyle orantılıdır ve özellikle yüksek akım yoğunluğunda gerekli performans için yüksek iletkenlik şarttır [75]. Membranlarda moleküler seviyedeki proton transferi genel olarak iki temel mekanizmayla tanımlanmaktadır. Bunlar; Grotthuss mekanizması (Hopping) ve taşıyıcı (Vehicular) mekanizmadır [97-99]. Her iki mekanizma da su molekülleri yardımıyla gerçekleşir. Protonlar suda H_3O^+ şeklinde bulunabilir ve elektrokimyasal fark difüzyonu ile membran aracılığıyla taşınabilir, bu taşıyıcı mekanizmasıdır. Grotthuss mekanizmasında ise H_3O^+ gruplarıyla bağlanan protonlar, iyonik gruplara (sülfonik asit grupları gibi) bağlanır. Daha sonra, H_3O^+ 'daki bir proton, bitişik bir iyonik küme ile birleştirilmiş su molekülüne taşınır. Hidrojen bağlarını kırma ve oluşturma yolunda, protonlar iyonik kümeler üzerinde zıplayarak membrandan geçebilirler. Bu mekanizmada protonların daha hızlı taşındığı kabul edilir [97]. Taşıyıcı ve Grotthuss mekanizmalarına ek olarak, proton taşınmasının, ara su moleküllerinin aracılık ettiği, gözenek duvarını kaplayan sülfonik asit grupları arasında protonların "sıçradığı" bir yüzey mekanizması (surface mechanism) ile de gerçekleştiği iddia edilmektedir [100]. Yüzey mekanizması diğer mekanizmalara oranla daha az su gerektirdiğinden, sentezlenen elektrolitlerde yüzey taşınımını yığın taşınımına baskın hale getirmenin önemli olduğu belirtilmektedir. Yüzey mekanizmasının aktivasyon entalpisinin, sülfonik asit grupları arasındaki mesafenin artmasıyla önemli ölçüde arttığı öne sürülmektedir. Gözenek yüzeyi boyunca proton taşıma hızını etkileyen diğer faktörler arasında polimer omurgasının şekli, yan zincirlerin esnekliği ve sülfonik asit gruplarının toplanma derecesi yer almaktadır. Yüzey mekanizması için fonksiyonel grupların yoğunluğu ve komşu merkezler arasındaki mesafe önemli parametrelerdir. Sentezlenen malzemenin serbest hacmi azaltılarak, yüzey taşıma mekanizması yığın mekanizması üzerinde baskın olabilmektedir [100-102]. Mekanizmaların şematik görünümü Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Yüzey, taşıyıcı ve Grotthuss mekanizmalarının şematik görüntüsü [100]

Yakıt pilinde kullanılacak bir membranın kimyasal ve oksidatif kararlılığı yüksek olmalıdır. Membranın anot tarafından beslenen yakıt H_2 , katot tarafından beslenen oksidant O_2 , kullanılan katalizör ve oluşabilecek muhtemel yan ürünler ile tepkimeye girmemelidir. Yakıt pili içerisinde bir inert gibi davranmalıdır. Ayrıca yakıt pili çalışma koşullarında oluşabilecek hidroperoksil ($HOO\bullet$) veya hidroksil ($HO\bullet$) radikallerinin membranın ana ve yan zincirine saldırması membranlarda kabarcıkların ve yırtılmaların oluşmasına yol açar. Bu durum polimer elektrolit tabakanın bozulmasına yol açar ve yakıt pili performansında kayıp, ömründe kısalmaya neden olur [103]. Bu nedenle membranların bu durumlara karşı kimyasal ve oksidatif kararlılığının olabildiğince yüksek olması gerekmektedir.

Membran performansını etkileyen bir diğer parametre su geçirgenliğidir. Yakıt pilinde su, anot ve katot bölgesindeki derişim farkından kaynaklanan difüzyon ve temas halindeki iyonlar nedeniyle elektroosmotik akış ile iletilir. Proton iletkenliğinde de bahsedildiği gibi, su moleküllerinin proton iletimindeki rolü büyüktür. Bu nedenle membranların düşük su direncine sahip olması aranan önemli parametrelerden biridir.

Membranların gözenekleri iyonları geçirebilecek kadar büyük, yakıt ve oksidantı engelleyecek kadar küçük olmalıdır. Yakıt geçirgenliği membranlarda istenmeyen özelliklerden biridir. Yakıt olarak beslenen hidrojenin iyonlarına ayrılmadan doğrudan katot tarafına geçmesi yakıt pili verimini ve katot potansiyelini düşürmektedir. Ayrıca bu durum

agresif peroksit radikal oluşumu dahil olmak üzere en az üç etkiye sahip olabilir [104]. İlk olarak, geçiş yapan hidrojen, katot yüzeyinde doğrudan oksijenle tepkimeye girerek, yakıt pilinde daha düşük bir katot potansiyeline neden olabilir. İkinci olarak, katotta H_2 ve O_2 arasındaki bu doğrudan tepkime, yalnızca katalizör tabakasına değil aynı zamanda membrana da saldırır ve önemli ölçüde katalizör tabakası ve membran bozulmasına neden olan peroksit radikalleri üretebilir. Ayrıca, H_2 ve O_2 arasındaki yüksek ekzotermik tepkimeyle sıcak noktalar veya hidrojen peroksit oluşumunun da membranlarda iğne deliklerine yol açarak MED'in yok olmasına ve güvenlik sorunlarına neden olabilir. Katalizörlerin hızlandırılmış sinterlenmesi de bu hidrojen geçişinden kaynaklanabilir.

Termal ve mekanik dayanım membranlarda aranan diğer önemli özelliklerdir. Yakıt pili çalışma sıcaklığında membranın termal dayanımının yüksek olması gereklidir. Yapısındaki ana ve yan zincirlerin bu sıcaklıklarda bozunmaya uğraması, membranın tüm özelliklerini etkileyecektir. Bunun yanı sıra, aktif grupların membran yapısında yüksek derişimde bulunması membranda mekanik zayıflığa yol açmaktadır. Ayrıca sürekli su ile temas halinde bulunan membranda fiziksel deformasyonlar yaşanabilir. Bunun sonucunda oluşabilecek membran yırtılması veya dezenformasyonu yakıt pilinin performansını olumsuz etkilemekte, verimi düşürmektedir. Bu nedenle mekanik dayanımı yüksek membranlar tercih edilmektedir.

Günümüzde Nafion'a alternatif membran üretmek amacıyla birçok yapı üzerinde çalışılmıştır. Üretilen membranların sınıflandırılması maddeler halinde aşağıda verilmiştir [25, 94];

- ✚ Perflorlanmış membranlar
- ✚ Modifiye florlanmış membranlar
- ✚ Kısmi florlanmış membranlar
- ✚ Florlanmamış membranlar
- ✚ Polimer karışım membranlar
- ✚ Diğerleri

Perflorlanmış membran türlerinin en başta gelen yapısı Nafion'dur. 1960'ların başında incelenmekte olan çeşitli perflorlu kopolimerler, belirlenen pazar ihtiyaçlarını karşılayacak iyi adaylar olarak görülmüştür. Bu polimerler, Teflon'un güçlü özelliklerini kaybetmeden,

iyileştirilmiş mekanik özelliklerle, yüksek sıcaklıkta eriyik halinde üretilmiştir. Nafion olarak bilinen kopolimer, o zamanlar bir florokarbon polimerde arzu edilen özelliklere sahip olmamasına rağmen, DuPont, daha önce yapılmış herhangi bir florokarbon polimerden gerçekten farklı olduğu için geliştirmeye devam etti. Nafion polimeri, çevresi ile işlevsel olarak etkileşime girerken, perflorlu polimerler, inertlikleri açısından değerlidir [105]. Günümüzde kullanılan perflorlanmış membranlar; perflorosülfonik asit (PFSA), perfloroalkil karboksilik asit (PFAK), perflorosülfonatlı iyonomer (PDSİ) ve Gore-select olarak sıralanabilir [94]. Bu tür membranların elektrokimyasal özellikleri, iyon değişim kapasitesi, su içeriği ve sabit iyon derişimlerine bağlıdır [106]. Yüksek proton iletkenliği, oksidatif kararlılık ve mekanik özellikler dahil olmak üzere mükemmel fiziksel özellikleri, PDMYP'nin bugüne kadar elde edilen performans seviyelerine ulaşmasını sağlamıştır [107]. Perflorlanmış membranların birçok avantajına rağmen, özellikle yüksek maliyetleri (700 \$/m²) büyük dezavantaj oluşturmaktadır. Bu durum, pahalı florlama adımı ve üretim için gereken uzun hazırlık süresinden kaynaklanmaktadır.

Modifiye florlanmış membranlar ise temelde Nafion bazlı membranlardır. Nafion'un ve perflorlanmış membranların yüksek maliyetinin azaltılması ve dezavantajlarının giderilmesi amacıyla üretilen membran tipleridir. Bu membran türlerinin hazırlanması için; i) parçacıkların bir Nafion çözeltisine doğrudan eklenmesi, ardından döküm; ve ii) inorganik nanoparçacıkları Nafion'un gözeneklerine dahil etmek için sol jel yaklaşımı olmak üzere kullanılan iki yaygın yöntem vardır [94]. Bu tür membranlarda ana matrisi oluşturan Nafion'un zayıf yönlerini geliştirmek amacıyla inorganik katkı malzemelerinden yararlanılır. İnorganik madde olarak SiO₂, TiO₂, ZrP, CNT, kil, zeolit, Cs gibi yapılar kullanılmıştır. Bu hidrofilik inorganik malzemeler, Nafion ile birleştirildiğinde, suyun bağlanma enerjisini ve asit bölgelerinin sayısını, gücünü arttırmaktadır. İnorganik katkı maddelerinin eklenmesi, Nafion matrisindeki hidrofilik kanalları 7.9'dan 6.5 nm'ye daraltarak proton iletimini kolaylaştırır ve Nafion matrisindeki suyu daha yüksek sıcaklıklarda ve düşük nemde emme ve tutma eğilimi gösterir. [108]. Bu tür membranlar umut verici gibi gözükse de, şimdiye kadar yapılan çalışmalar sonucunda başarıları sınırlı kalmıştır. İnorganik faz ile proton iletken arasındaki etkileşim daha tam anlaşılamamış ve standart çalışma parametreleri, katalizör uyumluluğu, ölçek büyütme gibi tasarım sorunları çözüme kavuşmayı beklemektedir.

Nafion'un pahalı olmasının ana sebeplerinden biri daha önceden de açıklandığı gibi florlama işlemidir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda flor içeren membranların toksik ve aşındırıcı gazları serbest bıraktığı göz önüne alınırsa güvenlik açısından da dezavantajlı konumdadır. Bu nedenlerle, kısmi florlanmış ve florlanmamış membranlar ön plana çıkmaktadır. Düşük maliyetli sentez tekniği olarak, radyasyona bağlı aşılama (-g-) yöntemi büyük ilgi görmüştür [94]. Değişen miktarlarda flor içeren alifatik omurga ve radyasyonla aşılama yan zincirli membranlar, polimer omurgasının bileşimine bağlı olarak bu gruplardan herhangi birine ait olabilmektedir. Aşılama için seçilen ana polimer oldukça önemlidir, çünkü ışınlamadan sonra üzerinde önemli değişiklikler meydana gelebilir ve aşılama miktarını doğrudan etkileyebilir. Baz polimerin moleküler ağırlığı da aşılama miktarını etkiler. Molekül ağırlığı arttıkça aşılama miktarı azalır. İnce filmlerdeki zincir yönelimi geçirgenliği engeller [109]. Kısmi florlanmış membranlara polistiren sülfonik asit (PSSA), politetrafloroetilen-g-triflorostiren (PTFE-g-TFS), polivinilidenflorit-g (PVDF-g) örnek verilebilir. Radyasyon aşılama membranların yakıt pili uygulamaları için oldukça iyi özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir. Proton iletkenlikleri ve gaz geçirgenlikleri en az Nafion kadar iyidir. Şu anda bu tip membranlarda gözlemlenen en büyük problem yakıt pili içerisindeki dayanıklılık sorunudur.

Proton değişim membranı olarak kullanılan diğer tür florlanmamış hidrokarbon polimerler, membranın polimerik omurgasında veya polimerik omurgada hacimli gruplarda bulunan benzen halkalı yapılara sahip alifatik veya aromatik polimerler olabilmektedir [75]. Florlu olmayan polimerik membranlar, perflorlu membranlara kıyasla bulunabilirlik, işlenebilirlik, yakıt pili ortamlarında kararlılık ve kolay geri dönüştürülebilirlik gibi avantajlara sahiptir. Yapıları, polar grup içeren hidrokarbon polimerlerin geniş sıcaklık aralığında su tutmasının yüksek olması nedeniyle, polar bölgelerin polimer omurgasına bağlı ve tekrar eden birimde bulunan gruplar olarak bağlanmasına izin verir. Diğer önemli avantajı, polimerik yapının, yakıt pili uygulamaları için uygun özelliklerde kolayca tasarlanabilmesidir. Membran sentezinde, tepkimeyi kontrol etmek için çeşitli monomerler kullanılabilir. Ayrıca, hidrokarbon bazlı polimerlerin sentezi için kullanılan monomerler, florlu polimerlerin sentezinde kullanılanlara kıyasla nispeten daha ucuzdur [89]. Polieter eter keton (PEEK), polisülfon (PS), polibenzimidazol (PBI), polieter sülfon (PES) sülfolanmış polifenilen benzofenon (SPPBP), poliaril eter keton (PAEK), polieterimid (PEI) ve poliimid (PI) gibi membranlar florlanmamış membranlar arasındadır. Bu polimerlerin yapısındaki aromatik halkalar yapıya mekanik dayanım, mekanik mukavemet ve termal kararlılık sağlamaktadır.

Ayrıca, bu tip termoplastik polimerlerin proton iletkenliği bir sülfonasyon işlemi ile iyileştirilebilmektedir [110]. Ancak, alifatik hidrokarbon polimerleri genellikle florlu polimerlere kıyasla daha düşük kimyasal ve oksidatif kararlılık sergiler. Florlanmamış aromatik polimerler, iki yaklaşımla membranların stabilitesini ve diğer özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır: a) doğrudan hidrokarbon polimer omurgasına dahil etme veya b) proton iletkenliğini arttırmak için bir aromatik polimerin omurgasında polimerlerin ve hacimli grupların birlikte özleştirilmesi [89].

Membran matrisi en az iki farklı polimerden oluşan polimer karışım membranlarının kullanım amacı, polimerlerin üstün özelliklerinin tek bir yapıda toplanması ve zayıf yönlerinin güçlendirilmesidir. Polimer karışım membranlar, eşsiz taşınım özelliğine sahip olması nedeniyle proton değişim membranı için dikkat çekici bir türdür. Proton veren gruplar (asidik gruplar) ve proton alan gruplar (bazik gruplar) arasında protonların taşınması, su olmadan Grotthuss mekanizması aracılığıyla etkin bir biçimde gerçekleşebilmektedir [89]. SPEEK-PBI, SPEEK-PVA, SPEEK-PES SPEEK-PEI, SPS-PBI ve PS-PEI gibi membranlar polimer karışım membran türlerindendir. Polimer karışım membranlarının önemli özelliklerinden biri karışımı oluşturacak polimerlerin çok çeşitli olmasıdır. Bu nedenle yeni membranların hazırlanması ve geliştirilmesi diğer türlere oranla çok daha kolay ve ürün çeşitliliği fazladır. Bu polimer çeşitliliği tek bileşenli bir polimerik membrana kıyasla, karışım membranların PDMYP'nin gereksinimlerini karşılayacak şekilde uyarlanmasına izin vermektedir. Ayrıca membran içerisinde suyu tutan polar grupların oluşması, geri dönüşüm işlemlerinin karmaşık olmaması ve bu işlem sırasında zehirli gaz açığa çıkması gibi avantajlara sahiptir [111].

Yukarıda sınıflandırılması yapılan membran çeşitleri üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Literatürde, farklı yaklaşımlarla sentezlenen membranların yakıt piline yönelik karakterizasyon çalışmaları, performans testleri ve uzun ömürlülük testleri mevcuttur. Bu farklı türdeki membranlarla gerçekleştirilen çalışmaların önemli bir kısmı bölüm 3'de özetlenmiştir.



3. LİTERATÜR ÖZETİ

PDMYP’lerde kullanılmak üzere Nafion’a alternatif olacak membran arayışları sürmektedir. Proton değişim membranların eldesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar belirli standartlara oturmuştur. Araştırmacılar genellikle elde edilen membranların yakıt piline yönelik özelliklerini su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi, proton iletkenliği ve mekanik dayanım gibi birçok test ile belirlemektedirler. Bunlara ek olarak elde edilen membranların yapısal özelliklerini belirlemek, sentez bileşenlerinin yapıya bağlanış şekillerini anlamak, yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olmak, termal dayanım ile camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek amacı ile XRD, FTIR, TGA, DSC, SEM vb. yöntemleri kullanarak karakterize etmektedirler. Ardından yakıt pili performansı ve mümkünse uzun ömürlülük testlerini gerçekleştirmektedirler. Tüm bu analizlerin sonucunu değiştiren sentez yöntemi, çözücü tipi, çözelti karıştırma sıcaklığı, membran kalınlığı, polimer modifikasyonu, katkı malzemesi vb. gibi birçok farklı sentez parametresi bulunmaktadır. Literatürde PDMYP’lerde kullanılması amacıyla farklı yollarla sentezlenen membranların ana matrisini oluşturan polimerleri çözmek için kullanılan çözücüler de membran özellikleri açısından önem teşkil etmektedir. Farklı çözücüler kullanılmasıyla membranların gerek mekanik, gerek kimyasal, gerekse termal özelliklerinde farklılıklar meydana gelmektedir. Elde edilen çözeltinin karıştırma sıcaklığı da nihai ürün üzerinde etkiye sahiptir. Membranlara sülfonasyon, fosfonasyon vb. gibi modifikasyonlar da uygulanarak yapılarına yerleştirilen aktif gruplarla elde edilen membranın proton iletkenliği artırılabilir. Ayrıca yine membranın mekanik, termal ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı malzemeleri kullanılabilir. Kullanılan katkı malzemesi ve bu malzemenin yapı içerisindeki miktarı da nihai ürün özelliklerini oldukça değiştirmektedir. Doktora tez çalışması kapsamında sentezi ve performans testi gerçekleştirilen membranların üretim mekanizmasını oluştururken faydalanan, literatürdeki tüm bu sentez parametrelerinin PDMYP’lerde kullanılan membranlara etkilerinin araştırıldığı çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

Modifiye florlanmış membran kategorisine giren membranlar genellikle Nafion bazlıdır. Araştırmacılar, membran yapısına organik/inorganik katkı malzemelerinin eklenmesiyle Nafion’un dezavantajlarını gidermeyi amaçlamaktadır. Membranlarda yapıya eklenen bazı katkı malzemeleri; silisyum dioksit (SiO_2), fosfotungstik asit (PWA), zirkonyum dioksit

(ZrO₂), zirkonyum fosfat (ZrP), titanyum dioksit (TiO₂), tungsten trioksit (WO₃), zeolit, sezyum fosfat (CsP), karbon nanotüp (CNT), mordenit, montmorillonittir (MMT) [112-120]. Farklı özelliklere sahip bu katkı malzemelerinin Nafion ile girdikleri etkileşim membran özelliklerini değiştirmektedir.

SiO₂ katkısı üzerine yapılan çalışmada, yerinde sol-jel yöntemi ile hazırlanan 4 farklı boyuta (5 nm, 7 nm, 10 nm, 15 nm) sahip SiO₂ katkılı Nafion kompozit membranların yüksek sıcaklıkta ve düşük nemde PDMYP için arzu edilen özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen membranların su tutma kapasitelerinin %32-%47 arasında ve şişme özelliklerinin ise %17-%27 arasında değiştiği rapor edilmiştir. Su tutma ve şişme özelliklerinin sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı (40-80°C) ve 15 nm'ye sahip SiO₂ katkılı membranın en yüksek değerleri sergilediği belirtilmiştir. Kompozit membranlarda hidrasyon artışına bağlı olarak şişme oranında bir artışın olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durumun, kompozit membranların farklı mikro yapılarından kaynaklandığını, yani SiO₂'nin farklı boyutlarına ve dolayısıyla nano katkı maddeleri ile polimer matris arasındaki etkileşime dayandığını düşünmüşlerdir. Bununla birlikte membranların termal kararlılığının yakıt pili uygulaması için oldukça uygun olduğu gözlemlenmiştir. Empedans analizi sonucunda en yüksek proton iletkenliğine 10 nm boyutundaki SiO₂ katkılı membran ile ulaşılırken, mekanik dayanım katkı boyutu büyüdükçe azalmıştır. Optimum SiO₂ boyutunun 10 nm olduğuna karar verilmiş ve performans testi bu membran ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, 10 nm'lik SiO₂ nano parçacıklara sahip kompozit membranın, yüksek sıcaklık ve düşük nemde arzu edilen özelliklere ve PDMYP performansına sahip olduğunu göstermiştir. 110°C sıcaklıkta ve %59 bağıl nemde, 600 mA/cm² akım yoğunluğunda 0,625 V'luk bir çıkış voltajına ulaştığı ve bu değer modifiye edilmemiş Nafion membranından 50 mV daha yüksek olduğu rapor edilmiştir [112]. SiO₂ ve PWA'nın birlikte kullanıldığı bir çalışmada, PWA'nın orta sıcaklık ve düşük bağıl nemde kararlı bir yapı oluşturmak için iletken katkı malzemesi olarak kullanıldığı belirtilmiştir. SiO₂ ve PWA'nın partikül çaplarının 2,1-6 nm arasında değiştiği ve membranların sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlendiği rapor edilmiştir. Sentezlenen Nafion-SiO₂-PWA membranlar, EDX, TEM, XRD, UV-Vis, FTIR ve performans testi ile karakterize edilmiştir. Membran yapısındaki SiO₂ ve PWA miktarının artmasıyla birlikte su tutma kapasitelerinin arttığı belirtilmiştir. Higroskopik ve yüksek proton iletkenlik özelliklerine sahip olan PWA'nın membrandaki yapısal su miktarını güçlü bir şekilde arttırdığı söylenmiştir. Tek hücre yakıt pili performansının, saf Nafion membrana kıyasla tüm SiO₂ ve PWA yüklü kompozit membranlar için iyileştiği gösterilmiştir. Gelişen

bu performans değerleri membranlarda bulunan yüksek iletkenliğe sahip PWA yapısına atfedilmiştir. Sentezlenen membranlar 2,85 mS/cm proton iletkenliği sergilerken, ticari Nafion membran 1,16 mS/cm iletkenlik değeri göstermiştir [113]. Katkı malzemesi olarak ZrO_2 'in kullanıldığı bir çalışmada, araştırmacılar inorganik dolgu maddesi olarak üç farklı kütleli yüzdede (%5, %10 ve %20) ticari zirkonyum(IV) oksit içeren Nafion/ ZrO_2 membranları, doctor-blade yardımıyla döküm tekniği ile geliştirmişlerdir. Sentezlenen membranlar TGA, XRD, iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi ve tek hücre performans testinde karakterize edilmiştir. Membran yapısındaki ZrO_2 'nin varlığı ve miktarı, TGA ve X-ışını analizi ile doğrulanmıştır. Yapıda hidrofilik ZrO_2 'nin artmasıyla birlikte membranın su tutma kapasitesinin arttığı ancak iyon değişim kapasitesinin düştüğü belirtilmiştir. 110°C sıcaklık ve 0,6 V'da %5 ve %10 ZrO_2 içeren membranlarla, sırasıyla 452 mW/cm² ve 604 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir. %10 ZrO_2 içeren membran ile 130°C'de ve %85 bağıl nem koşullarında yaklaşık 400 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğu sağlanmış ve bu koşullarda yapılan kısa kararlılık testinde, membranın nemi muhafaza etmesi gerektiği sonucuna varılmıştır [114]. Bir başka çalışmada, katkı malzemesi olarak zirkonyum fosfat (ZrP) kullanmışlar ve emdirme yöntemi ile Nafion/ZrP membranları üç farklı kütleli oranda (%2,5, %5 ve %7,5) hazırlamışlardır. Membranları, TGA, SEM, XRD, FTIR, çekme testi, su tutma kapasitesi, şişme oranı, iyon değişim kapasitesi, metanol geçirgenliği, empedans analizi ve performans ile karakterize etmişlerdir. ZrP katkısının membranın su tutma kapasitesini ve iyon değişim kapasitesini olumlu yönde etkilediği, ticari Nafion'dan daha yüksek değerlerin elde edildiği rapor edilmiştir. Bunun, membranların hidrofilikliğini artıran nano malzemelerin yapıya dahil edilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Nafion membranları içindeki ZrP yüklemesinin artmasıyla, membran yüzeyinde asidik malzemelerin hidrofilikliğı nedeniyle su tutma kapasitesini arttırdığı iddia edilmiştir. En yüksek iyon değişim kapasitesi %7,5 ZrP katkılı membranla (1.68) elde edilirken, 30°C ve 60°C sıcaklıklarda %70 bağıl nem koşullarında gerçekleştirilen proton iletkenlik testlerinde en yüksek değerleri %2,5 ZrP katkılı membranın sergilediği belirtilmiştir. Yüksek iyon değişim kapasitesi ZrP katkısı sonucu membran yapısına giren güçlü asidik yörelere atfedilmiştir. %2,5 ve %5 ZrP katkılı membran ile sırasıyla 209,71 mW/cm² ve 206,79 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilirken, ticari Nafion ile aynı koşullarda 126,04 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Bu sonuçlardan sonra sentezlenen membranın umut vaat edici olduğunu belirtmişlerdir [115]. Nafion ve TiO_2 'in etkileşiminin incelendiği çalışmada, Nafion/ TiO_2 membranını (kütlece %10 TiO_2) yeniden döküm yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Membran karakterizasyonunu TGA, SEM, XRD, EDS ve tek

hücre performans testi ile gerçekleştirmişlerdir. Nafion/TiO₂ membranın yüksek termal iletkenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Sonuçlar, inorganik TiO₂ ilavesinin Nafion'un termal kararlılığını değiştirmedigini göstermiştir. Nafion/TiO₂ kompozitlerinde gözlemlenen bozunma sıcaklığındaki düşüş, titanyumun katalitik etkisi ve Nafion'daki asit grupları ile TiO₂ partiküllerinin yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşim ile ilişkilendirilmiştir. Nafion/TiO₂ membranla gerçekleştirilen performans testi sonucu maksimum güç yoğunluklarının 80, 85 ve 90°C hücre sıcaklıkları için sırasıyla 0,266 W/cm², 0,218 W/cm² ve 0,18 W/cm² elde edildiği belirtilmiştir. Nafion/TiO₂ membran ile ölçülen maksimum güç yoğunluğunun, Nafion membran ile elde edilenden daha fazla olduğu, farklı çalışma sıcaklıklarında gerçekleştirilen performans testlerinde, Nafion/TiO₂ membranın daha kararlı olduğunu ve ayrıca Nafion membranlardan daha iyi performans gösterdiği rapor edilmiştir [116]. Yüksek sıcaklıklarda ve düşük nemlerde PDMYP performansının artırılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmada araştırmacılar, farklı kütle oranlarında (%0-%12,5) Nafion/zeolit membranlarını yeniden döküm yöntemiyle sentezlemişlerdir. Membranları SEM, XRD, TGA, su tutma kapasitesi, proton iletkenliği ve tek hücre performans testi ile karakterize etmişlerdir. Membranların su tutma kapasiteleri zeolit miktarının artmasıyla artmıştır. Zeolit parçacıklarının, Nafion polimeri ile Si-OH ve SO₃H grupları arasındaki hidrojen bağı yoluyla etkileştiği, bunun da su hareketliliğine ve su tutma kapasitesinde artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. Bunun yanı sıra zeolit katkısı membranın proton iletkenliğini de arttırmıştır. Kütlece %10 zeolit içeren membranın, ticari membrandan daha yüksek iletkenlik değerine ulaşarak, 0.125 S/cm proton iletkenliği sergilediği iddia edilmiştir. Artan proton iletkenliklerinin, zeolitin 3 boyutlu kanalları içindeki hidrasyon ile ilgili olabileceği düşünülmüş, 3 boyutlu kanallar içindeki hidrasyonun hidratlı su, hidronyum iyonu ve su molekülü arasındaki proton değişimi yoluyla proton veya hidronyum iyonunun hareketini arttırdığı rapor edilmiştir. Düşük nem altında farklı çalışma sıcaklıklarında gerçekleştirilen tek hücreli PDMYP testlerinde, Nafion/zeolit membranın ticari Nafion membrandan daha iyi performans gösterdiği belirtilmiştir. En yüksek performans değerinin 85°C sıcaklıkta 0,8 A/cm² akım yoğunluğuyla kütlece %10 zeolit içeren membrana ait olduğu, sıcaklık 90°C'ye yükseltildiğinde nemlendirme sorunu nedeniyle performansta önemli kayıpların olduğu bilgisi verilmiştir [118].

Florlama işleminin pahalılığından kaçınmak ve florun proton iletkenliğindeki üstün özelliklerinden yararlanmak için kısmi florlama işlemi yapılmış membranlar, dayanıklılık ve nemlilik problemleri çözüldüğünde Nafion yerini alabilecek potansiyele sahiptir.

Poli(stiren sülfonik asit), tetrafloroetilen, poli(viniliden florür), sodyum stiren sülfonat, hekzafloropropilen, polistiren, sülfolanmış poli(eter amid), florlu etilen propilen gibi yapılar kısmi florlanmış membranlarda kullanılmıştır [83, 109, 121-128].

Kısmi florlanmış membran üzerine çalışan bir grup, radyasyonla aşılınmış poli(viniliden) florür-g-polistirensülfonik asit (PVDF-g-PSSA) membranlarını sentezlemişler ve bu membranların yakıt pilinde kullanımına yönelik çalışmalarda bulunmuşlardır. Elde edilen membranlarla FTIR, TGA, iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi, mekanik dayanım, metanol geçirgenliği, proton iletkenliği ve performans testleri gerçekleştirilmiş. FTIR analizi sonucunda yapının başarılı bir şekilde sentezlendiği, TG analizi sonucunda da 180°C'ye kadar tüm membranların mükemmel termal kararlılık sergilediği rapor edilmiştir. Su tutma kapasitesinin ve iyon değişim kapasitesinin sülfonik asit derişimindeki (<0,2 mol/L) artışla arttığı bulunmuştur. Sülfolanmış polistirenin (SPS) hidrofilik özelliği nedeniyle PVDF membranında su tutmayı desteklemeye yardımcı olduğu belirtilmiştir. SPS'nin, yüzeydeki -SO₃⁻ grupları ile güçlü bir etkileşim içinde olduğu ve su tutmayı artıran hidrojen bağlarının oluşumu yoluyla yüzeydeki suyu emdiği gösterilmiştir. PVDF-g-PSSA membranının, Nafion 112 membranından daha düşük metanol geçirgenliği gösterdiği ve seçiciliğinin Nafion 112'nin neredeyse 5 katı olduğu iddia edilmiştir. Sülfonasyon derecesinin (SD) artmasıyla birlikte, Young modülü ve gerilme mukavemetlerinde azalma yaşanmış ancak membranların PDMYP'de kullanılabilecek kadar güçlü ve sert yapılar olduğu belirtilmiştir. Optimum monomer ve klorosülfonik asit derişimi koşullarına sahip membranların, Nafion 212'den çok daha düşük metanol geçirgenliğine ve daha yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu gösterilmiştir [126]. Bir başka grup ise, radyasyonla aşılama tekniği ile etilentetrafloroetilen-g-polistirensülfonik asit (ETFE-g-PSSA) membranları üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir. Sentezlenen membranları, su tutma kapasitesi, hidrasyon derecesi, TEM, oksijen geçirgenlik özellikleri ve proton iletkenlik testleri ile karakterize etmişlerdir. Sülfonik asit gruplarının yapıya dahil edilmesiyle, iyonik bölgelerle bağlantılı su bölgelerinin oluşumunun kolaylaştığını; bu nedenle su içeriğinin ve su molekülü sayısının iyonik bölgelerde arttığını gözlemlemişlerdir. Su tutma kapasitesine paralel olarak membranların proton iletkenliklerinin de arttığı rapor edilmiştir. Bağlı nemlilik ile su içeriği arasında da bir bağıntı kurulmuş ve %80 bağıl nemden sonra su tutulumunun polinomik keskin bir şekilde arttığı belirtilmiştir. Bu davranış ticari membranda gözlemlenmemiştir. Sentezlenen membranlarla en yüksek proton iletkenlik değeri 0,3 S/cm olarak elde edilirken, ticari Nafion 117 ile 0,07 S/cm elde edilmiştir. Eşdeğer ağırlığın artmasıyla birlikte proton

iletkenliğinde azalma gözlemlenmiştir. ETFE-g-PSSA membranlarında, artan eşdeğer ağırlık (düşük su içeriği) ile oksijen çözünürlük eğiliminin fazla belirgin olmadığı rapor edilmiştir. Aynı zamanda artan eşdeğer ağırlık ile birlikte oksijen geçirgenliğinin azaldığını, bunun da difüzyon katsayısındaki azalmanın, çözünürlükteki artıştan büyüklük olarak daha büyük olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu membran sınıfı için, su içeriği ne kadar yüksekse, oksijen geçirgenliğinin de o kadar yüksek olduğu, proton iletkenliğinin benzer bir eğilim izlediği, proton derişiminin ise doğrudan ilişkili olmadığı belirtilmiştir [128]. ETFE ile yapılan bir başka çalışmada, membran sentezi radyasyon aşılama ile gerçekleştirilmiş olup, 4-vinil piridin (4VP), 2-vinil piridin (2VP), N-vinil-2-pirolidon (NVP) monomerleri ve ardından fosforik asit katkısı (PA) kullanarak proton değişim membranlarını sentezlemişlerdir. Elde edilen membranları, FTIR SEM-EDX, TGA, empedans analizi, mekanik dayanım ve yakıt pili performans testleri ile karakterize etmişlerdir. Membranların proton taşınımının Grotthuss mekanizmasıyla gerçekleştiği belirtilmiştir. NVP ve 2VP monomerlerine dayalı proton iletken membraların her ikisi için de proton iletkenliği-aşılama seviyesi veya su alımı-aşılama seviyesi arasında anlamlı bir korelasyon olmadığı belirtilmiştir. Radyasyon aşılama ETFE-g-P4VP membranı ile Nafion 211'e oranla daha yüksek gerilme modülü değeri (1,7 GPa) ve daha düşük kopmada uzama değeri (%140) elde etmişlerdir. Nafion 211 ile ise bu değerleri sırasıyla 0,29 GPa ve %252 olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlar radyasyon aşılama ETFE-g-P4VP membranının Nafion 221'den daha sert ve plastik olduğunu göstermiştir. Ayrıca ETFE-g-P4VP membranının 48 MPa'ya kadar çekme dayanımına sahip olduğunu rapor etmişlerdir. ETFE-g-P4VP kodlu PA katkılı proton değişim membranının %100 bağıl nem ve 130 °C'de 66 mS cm⁻¹, 120 °C'de 53 mS cm⁻¹, 80°C'de 45 mS cm⁻¹ proton iletkenliği sergilediğini görmüşlerdir. Kuru ortamda ve 130 °C'de 55 mS cm⁻¹, 120 °C'de 40 mS cm⁻¹, 80°C'de 35 mS cm⁻¹ proton iletkenlik değerleri sergilediği bildirilmiştir. ETFE-g-P4VP membranları, PDMYP'de 80°C, 100°C ve 120°C ve <%2 bağıl nemde test edilmiş ve ticari Nafion membranlarına alternatif olarak umut verici bir performans sergilediği iddia edilmiştir [122]. Poli(tetrafloretilen-ko-hekzafloropropilen)-g-polistiren (FEP-g-PS) yapısı üzerinde yapılan bir çalışmada, membranları ön aşılama yöntemiyle sentezlenmişler ve sentez sırasında iki farklı çapraz bağlayıcı (divinilbenzen (DVB) ve/veya triallil siyanürat TAC)) kullanmışlardır. Sentezlenen membranları, su tutma kapasitesi, proton iletkenliği ve yakıt pili performans testleri ile karakterize etmişlerdir. Membran yapısında kullanılan DVB kalınlığının artmasıyla birlikte birim alana düşen flor miktarının arttığı, buna paralel olarak su tutma kapasitesinin de %16'dan %21 değerine arttığı belirtilmiştir. En yüksek su tutma

kapasitesinin (%135) ise açık ara farkla çapraz bağlayıcı olarak TAC kullanılan membran ile elde edildiği rapor edilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanıldığında, polistiren zincirlerini sert bir şekilde birbirine bağlayarak hareketliliklerini önemli ölçüde azalttığı, bu durumun su alımını ve kalınlığı azalttığı ve özgül direnci arttırdığı sonucuna varmışlardır. TAC'nin ise, bir eter fonksiyonel grubu dahil olmak üzere daha uzun yan zincirlere sahip olduğunu, eter gruplarının, düşük dönme engelleri nedeniyle polimere esneklik kazandırdığını bildirmişlerdir. TAC çapraz bağlı bir membranda, polistiren zincirlerinin, DVB çapraz bağlı numunelere kıyasla daha yüksek bir hareketliliğe sahip olduğunu ve bu nedenle membranın, daha yüksek bir şişme ve kalınlık ve daha düşük özgül direnç gösterdiğini belirtmişlerdir. Su tutma kapasitesi ve spesifik direnç gibi membranların fiziksel özelliklerinin, çapraz bağlayıcının doğasından güçlü bir şekilde etkilendiği rapor edilmiştir. Genel olarak DVB'nin su tutma kapasitesini azalttığını ve özgül direnci arttırdığını, TAC'nin ise şişmeyi arttırdığını ve 60°C'de 5.0 Ω .cm gibi düşük değerlere kadar özgül direnci azalttığını bulmuşlardır. Membranları, kararlılık ve performans için H₂/O₂ yakıt pillerinde test etmişler, kalınlığı 170 μ m olan DVB ile çapraz bağlı membranların 80°C'ye kadar olan sıcaklıklarda 1400 saat stabil çalışma gösterdiğini iddia etmişlerdir. Bunun yanında, yakıt pilindeki en yüksek güç yoğunluğunu, DVB ve TAC çift çapraz bağlı membranla elde etmişler ve bu değerin ticari Nafion 117'den %60 daha fazla olduğunu belirtmişlerdir [121].

Bir başka çalışmada araştırmacılar kısmi florlanmış sülfolanmış poli(eter amid) membranlarını (SPAs) %80-90 arasında değişen sülfonasyon derecesi ve farklı flor içeriğinde sentezleyip, yakıt pili uygulamasına yönelik testler gerçekleştirmiştir. Membranları NMR, TGA su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi, hidrolitik kararlılık ve empedans analizleri ile karakterize etmişlerdir. Benzer yapıya sahip membranların, iyon değişim kapasitesi ne kadar yüksekse, membranın su tutma kapasitesinin de o kadar fazla olduğu, yani %90 sülfonasyon derecesine sahip iyonomerlerin, %80 sülfonasyon derecesine sahip olanlardan daha yüksek su tutma değerlerine sahip olduğu belirtilmiştir. Florlu bölümlerin yapıya dahil edilmesiyle artan hidrofobiklik nedeniyle, su adsorpsiyonunun azalmasına ve termal stabilitenin artmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Membranların düşük hidrolitik kararlılık sergilediği ve bazılarının 1 saatten daha kısa sürede çözündüğü, bunun yüksek oranda sülfolanmış polimerin çözünmesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir. İyonomerlerin proton iletkenliklerinin güçlü bir şekilde iyon değişim kapasitesine ve sıcaklığa bağlı olduğu, daha yüksek iyon değişim kapasitesine sahip membranların daha yüksek proton iletkenliğine sahip olma eğiliminde olduğu ve proton iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı bildirilmiştir. SPA membranlarının çoğunun, düşük sıcaklıklarda Nafion

117'ninkinden daha düşük proton iletkenliği sergilediği, ancak ODA-STA-TPA-90 ve ODA-STA-IPA-90 kodlu membranların, 40 °C ila 80°C arasındaki sıcaklıklarda Nafion 117'ninkiyle karşılaştırılabilir proton iletkenliği sergilediği iddia edilmiştir. İncelenen SPA membranları arasında ODA-STA-GA-90 kodlu membran, 80C'de 165,6 mS/cm ile Nafion'dan daha yüksek proton iletkenliği sergilediği görölmüştür. İletkenlik azalan sıcaklıkla birlikte önemli ölçüde düşmüş, bu durum hidrokarbon bazlı membranların proton iletkenliğinin sıcaklığa olan tipik ağır bağımlılığı, sülfonik asit grubunun daha düşük asitliği ve Nafion'unkilerle karşılaştırıldığında rastgele sülfonlanmış iyonomerlerin daha az belirgin faz ile ayrılmış morfolojisine atfedilmiştir.

Florlanmamış membranlar ucuz olması, bulunabilirlik ve çeşit fazlalığı nedeniyle üzerinde en çok araştırma yapılan türlerden biridir. Polieter eter keton (PEEK), polisülfon (PS), polibenzimidazol (PBI), polieter sülfon (PES) ve polivinil alkol (PVA) florlanmamış membranlar arasında dikkat çeken yapılardır [129-135]. Bu yapıların zayıf özellikleri genellikle katkı malzemesi kullanılarak giderilmeye çalışılmıştır. Proton iletkenliğinin geliştirilmesi amacıyla ise sülfonasyon veya fosfonasyon gibi işlemler uygulanmış, bu sayede aktif grupların yapıya bağlanması gerçekleştirilmiştir. Bu membranlarla gerçekleştirilen çalışmalar aşağıdaki paragrafta özetlenmiştir.

PEEK'in proton değişim membranı olarak kullanılması için araştırmacıların çoğu sülfonasyon işlemi uygulamaktadır. Böylece yapı sülfolanmış polieter eter ketona (SPEEK) dönüşmektedir. Gerçekleştirilen bir çalışmada araştırmacılar, Victrex ve Gatone tarafından üretilen PEEK'leri kullanarak sülfonasyon işlemi gerçekleştirmiş ve bu membranlarla PDMYP'ye yönelik çalışmalarda bulunmuşlardır. Sentezlenen membranların karakterizasyon çalışmalarını, NMR, FTIR, DSC, TGA, su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve proton iletkenlik ölçümleriyle gerçekleştirmişlerdir. Sülfonasyon işleminin 22°C sıcaklıkta ve 6 farklı tepkime süresinde (60°C, 110°C, 140°C, 160°C, 190°C, 240°C) yapıldığı rapor edilmiştir. Sülfolanmış PEEK'lerin sülfonasyon derecelerini H-NMR analizi sonucu belirlemişler ve bu değer %48 ila %99 arasında değişmiştir. Sülfonasyon tepkime süresinin artmasıyla birlikte sülfonasyon derecesinin de arttığı belirtilmiştir. PEEK'in oldukça yüksek termal kararlılığa sahip ve camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 150°C olan bir polimer olduğu bildirilmiştir. DSC sonuçlarıyla, SPEEK'in camsı geçiş sıcaklıklarının, sülfonasyon derecesine bağlı olarak 200–220°C aralığında değiştii gösterilmiştir. Ayrıca, gerçek yakıt pili koşullarına benzer şekilde hava akışı altında gerçekleştirilen TGA analizleri

sonucu 160°C'ye kadar SPEEK oksidasyonunun olmadığı iddia edilmiştir. Membranların su tutma kapasiteleri, şişme özellikleri ve proton iletkenliğinin sülfonasyon derecesiyle paralel olarak arttığı rapor edilmiştir. Farklı çözücüler yardımıyla dökümü alınan SPEEK membranlardan, dimetilasetamidden (DMAc) dökülen filmler, dimetilformamidden (DMF) dökülen SPEEK membranlarından daha yüksek proton iletkenliği göstermiş ve bu durum sülfonik asit grupları arasında güçlü komplekslerin oluşumu ile açıklanmıştır [129]. PEEK kullanılarak gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, araştırmacılar SPEEK eldesi için yapılan sülfonasyon tepkimesini 5 farklı sürede (24, 48, 72, 96 ve 120 saat) gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen membranları FTIR, TGA, DSC, iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi ve proton iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. İyon değişim kapasitesi ve sülfonasyon derecesi arasında bir bağıntı kuran araştırmacılar, sülfonasyon derecesinin artmasıyla birlikte doğrusal olarak iyon değişim kapasitesinin arttığını belirlemişlerdir. TG analizinde sülfonasyon derecesinin artmasıyla bozunma sıcaklığının 500°C'den 365°C'ye düştüğü ve %75 sülfonasyon derecesine kadar SPEEK membranlarının orta sıcaklıktaki yakıt pilleri için yeterli termal kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Sülfonasyon derecesinin artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının da arttığı bildirilmiş ve bunun SO₃H gruplarının hidrojen bağı ile artan moleküller arası etkileşimlerden ve artan moleküler hacimden kaynaklandığı rapor edilmiştir. Su tutma kapasiteleri sülfonasyon derecesinin artmasıyla artmış, %37 sülfonasyon derecesine sahip membranın su tutma kapasitesi %3.92 iken, %75 sülfonasyon derecesine sahip membranın su tutma kapasitesinin ise %60 olduğu bildirilmiştir. Yüksek sülfonasyon derecesine sahip membranların daha yüksek hidrofiliklik nedeniyle daha fazla su tutma kapasitesine sahip olduğu sonucuna varmışlardır. SPEEK'lerin proton iletkenliklerinin %72 sülfonasyon derecesine kadar arttığı daha yüksek sülfonasyon derecelerinde ise düştüğü belirtilmiştir. En yüksek proton iletkenliğini %72 sülfonasyon derecesine sahip membranla 100°C sıcaklıkta $2,176 \times 10^{-2}$ S/cm olarak elde etmişlerdir. Nafion 115 ile karşılaştırıldığında, SP72 kodlu membranın tüm sıcaklıklarda çok daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu ve Nafion 115'in iletkenliğinin, 60°C'nin üzerindeki sıcaklık artışıyla azaldığı iddia edilmiştir [27]. PDMYP'de kullanım için sülfolanmış polisülfon (sPS)/titanyum dioksit (TiO₂) kompozit membranlar üzerinde yapılan bir çalışmada, polisülfon (PS), ortam sıcaklığında 1,2 dikloroetan içinde trimetilsilil klorosülfonat ile sülfonasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen membranları NMR, FTIR, DSC, XRD, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, proton iletkenlik analizi ve performans testi ile karakterize etmişlerdir. Sülfonasyon işleminden sonra elde edilen sPS'lerin sülfonasyon derecelerini H-NMR ve elementel analizlerle %15, %25 ve %40

olarak belirlemişlerdir. Sülfonasyon derecesinin artması sonucu membranların camısı geçiş sıcaklığının ve içsel viskozitelerinin arttığı belirtilmiştir. Bu durum, SO_3^- gruplarının eklenmesine, yüksek moleküler zincirlerin iç rotasyonunu engelleyen ve sPS'nin artan camısı geçiş sıcaklığına yol açan moleküller arası etkileşimleri arttırmasına atfedilmiştir. TGA sonuçlarından, sPS/TiO₂ kompozitinin saf sPS'den biraz daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu, sPS ve sPS/TiO₂ kompozitlerinin bozunmadan kalan kütlelerinin sırasıyla %31,5 ve %45,7 olduğunu belirlemişlerdir. Artan sülfonasyon derecesiyle sPS membranlarının su tutma kapasitesinin %7'den %33'e çıktığı, bu durumun sülfonik asit gruplarının hidrofilik olmaları ve dolayısıyla sülfonasyon oranı yüksek olan membranların daha fazla su absorbe edebilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Aynı sülfonik asit içeriğinde sPS/TiO₂ kompozit membranların su tutma kapasitesinin sPS membrana göre daha düşük olduğu, bu durumun inorganik maddelerin varlığının membranın serbest hacminin ve şişme kabiliyetinin azalmasına neden olmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir. Proton iletkenlik testlerinde, sPS membranlarının proton iletkenliğinin sülfonik asit içeriği ile arttığı ve %100 bağıl nemde ve 90 °C'de maksimum 0,12 S/cm iletkenliğe ulaştığı belirtilmiştir. sPS/TiO₂ kompozit membranın proton iletkenliğinin, yapı ve sülfonik asit grubundaki yüksek termal stabiliteye bağlı olarak sıcaklıkla arttığı ve sPS/TiO₂ kompozit membranın proton iletkenliğinin 90°C'de 0,098 S/cm olduğu iddia edilmiştir. Farklı çalışma sıcaklıklarında gerçekleştirilen performans testlerinde, sPS/TiO₂ kompozit membranın hidrodinamik olarak daha kararlı olduğunu ve ayrıca sPS membrandan daha iyi performans gösterdiği bildirilmiştir. sPS membranlarla 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 85°C hücre çalışma sıcaklıklarında maksimum güçleri sırasıyla 0,18 W/cm², 0,20 W/cm², 0,17 W/cm² ve 0,16 W/cm² olarak elde etmişler, sPS/TiO₂ kompozit membranlarla oluşturulan hücrede ise maksimum güçleri, 70°C, 80°C ve 85°C hücre çalışma sıcaklıklarında sırasıyla 0,20 W/cm², 0,22 W/cm² ve 0,24 W/cm² olarak elde etmişlerdir. Ayrıca, sPS/TiO₂ kompozit membran ile yapılan hücre için ölçülen maksimum güç yoğunluğunun, 85°C'de çalışan sPS membran ile yapılan hücreden %50 daha fazla olduğu bildirilmiştir [132]. Florlanmamış membran türlerinden biri olan PBI genellikle yüksek sıcaklık PDMYP'lerde kullanılmaktadır. PBI üzerine yapılan bir çalışmada, piridin köprülü oksipolibenzimidazol (PyOPBI) ve bromlu polifenilen oksit (BrPPO) kimyasal çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış ve membranlar ex-situ yöntemiyle sentezlenmiştir. Membranların NMR, FTIR, TGA, FESEM, XRD, oksidatif kararlılık, mekanik dayanım, proton iletkenliği ve yakıt pili performans testleriyle karakterize edildiği belirtilmiştir. NMR, FESEM ve FTIR analizlerini membranların yapısal özelliklerini ve çapraz bağlamanın etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirmişlerdir. Tüm

kovalent olarak çapraz bağlı membranların, saf PyOPBI'den çok daha yüksek kimyasal kararlılık sergilediği, polimer matrisinde BrPPO'nun yüzdesindeki artışla kimyasal kararlılığın kademeli olarak arttığı rapor edilmiştir. Bu sonuçla, çapraz bağlı membranların Fenton reaktifine karşı yüksek toleransa sahip olduğunu belirtmişlerdir. TGA çalışmalarıyla, çapraz bağlı membranın yüksek termal kararlılık sergilediğini ve PDMYP'lerde kullanılacak membranların termal gereksinimini karşıladığını iddia etmişlerdir. Proton iletkenlik ölçümleri, nemsiz koşulda 30-180°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş, çapraz bağlı membranlar arasında kütlece %12,5 BrPPO içeren membranın en yüksek iletkenliği (180°C'de 0,12 S/cm) gösterdiği bildirilmiştir. En düşük iletkenlik (180°C'de 0,037 S/cm) kütlece %37,5 BrPPO içeren membran ile elde edilmesine rağmen bu değerin saf PyOPBI'nin proton iletkenliğinden daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. Proton iletkenliğindeki bu artış, çapraz bağlı membranlardaki gözenekli petek yapısının varlığına atfedilmiştir. Performans testleri sonucunda, sentezlenen membranların güç yoğunluklarının 84,6-289 mW/cm² arasında değiştiği ve elde edilen maksimum güç yoğunluğunun saf PyOPBI'nin (96,4 mW/cm²) maksimum güç yoğunluğunun yaklaşık 3 katı olduğu belirtilmiştir. 0,3 V'ta membranların akım yoğunluklarının 282,5-848,7 mA/cm² arasında değiştiği, maksimum akım yoğunluğunun saf PyOPBI'den 2,6 kat daha yüksek olduğu iddia edilmiştir [133]. Bir başka çalışmada ise, LaCrO₃ ve TiO₂ katkılı sülfolanmış polietilen sülfon (SPES) bazlı nanokompozit membranlar sentezlenmiş ve bunların PDMYP'de olası kullanımları araştırılmıştır. Membran karakterizasyonunu, su tutma kapasitesi, proton iletkenliği, NMR, FTIR, mekanik dayanım, TGA, SEM-EDX ve yakıt pili performans testleriyle gerçekleştirmişlerdir. Proton iletkenlik testlerinde, ağırlıkça %1 LaCrO₃ nanopartikülü kullanılarak hazırlanan nanokompozit membranın (80°C'de 82 S/cm), TiO₂ nanopartikülleri içeren diğer nanokompozit membrana (80°C'de 52 S/cm) kıyasla daha yüksek proton iletkenliği sergilediği belirtilmiştir. Bu durum, LaCrO₃ nanoparçacıklarının perovskite yapılarının, nanokompozit membranlardaki SPES'in SO₃H grupları ile etkili sinerjilerine atfedilmiştir. LaCrO₃ nanoparçacıklarının, protonların nanokompozit membranda taşınması için yeni yollar yarattığı bildirilmiştir. Ayrıca TGA ve mekanik analiz sonuçlarından, membranlardaki LaCrO₃ içeriğinin artırılmasıyla termal kararlılığın ve mekanik dayanımın iyileştiği rapor edilmiştir. Membranların yüzeyindeki gözenek boyutunun, membranlardaki LaCrO₃ içeriğinin artmasıyla azaldığı bildirilmiştir. 0,3 mg/cm² Pt yüklü GDT ile 0,5 V ve 80°C'de SPESL1 kodlu membranla 0,28 W/cm² güç yoğunluğu ve 0,56 A/cm² akım yoğunluğu elde edildiği belirlenmiştir. Katalizör yüklemesinin 0,5 mg/cm²'ye çıkarılmasıyla güç yoğunluğu 0,46 W/cm²'ye ve akım yoğunluğu 0,92 A/cm²'ye çıkmıştır. LaCrO₃ içeren

nanokompozit membranların, yüksek proton iletkenliği, yüksek güç yoğunluğu ve mekanik kararlılık gibi mükemmel özellikleri nedeniyle yakıt pili uygulamaları için üstün PDM potansiyeli gösterdiğini iddia etmişlerdir [134]. PVA polimeri yüksek sıcaklıkta su içerisinde çözünmesi ve proton taşıyıcı aktif grupların bulunmaması nedeniyle tek başına proton değişim membranı olarak kullanılamamaktadır. Literatürde raporlanan bir çalışmada, sülfolanmış grafen oksitten (SGO) katkılı PVA membranları hazırlanmış ve yapının kimyasal, termal ve mekanik kararlılıklarını iyileştirmek için çapraz bağlama yöntemine başvurulmuş, çapraz bağlayıcı madde olarak glutaraldehit (GLA) kullanılmıştır. Membranlar FTIR, DSC, XRD, SEM, TEM, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, iyon değişim kapasitesi, empedans analizi ve yakıt pili performans testleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen membranların, iyi mekanik ve termal kararlılıklara sahip düzenli bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Membran yapısına GO ve SGO nanoparçacıklarının eklenmesiyle membranların çekme dayanım değerlerinin arttığı ve kopmada uzama değerlerinin azaldığı rapor edilmiştir. Saf polimere kıyasla, GO ve SGO nanoparçacıklarının eklenmesiyle membranların termal kararlılığının arttığını gözlemlemişlerdir. SGO katkılı membran, GO katkılı membrana kıyasla daha iyi özellikler sergilemiş ve bunun sonucu olarak SGO'nun yapısında bulunan $-SO_3H$ grubunun, GO'nun yapısında bulunan $-COOH$ grubundan daha etkili olduğu iddia edilmiştir. Membran yapısına GO ve SGO eklenmesiyle iyon değişim kapasitesinin arttığı, şişme ve su tutma kapasitelerinin ise azaldığı rapor edilmiştir. Oda sıcaklığında SGO katkılı membranın su tutma kapasitesinin (%58.3), aynı koşulda Nafion 117'ninkinden (%18) çok daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Membranların proton iletkenliğinin de SGO katkısıyla önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Kütlece %5 SGO içeren membranlarla 0,05 S/cm olarak en yüksek proton iletkenlik değeri elde edilirken, katkısız membranlarla 0,0006 S/cm proton iletkenliği elde edildiği belirtilmiştir. Bu durumun, SGO'nun $-SO_3H$ grupları ve grafen oksitin $-OH$ gruplarının, sırasıyla Grotthus mekanizması ve taşıyıcılı mekanizma ile membrandaki proton transferini arttırmış olduğundan kaynaklandığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca sentezlenen membranın proton iletkenliğinin oda sıcaklığında Nafion 117'den (0,021 S/cm) daha yüksek olduğu iddia edilmiştir. Performans testleri sonucunda, SGO katkılı membranın açık hücre voltajı 0,76 V'da elde edilirken, GO katkılı membranın açık hücre voltajını 0,7 V'da elde etmişlerdir. GO katkılı membranlarla, maksimum akım yoğunluğunu 0,105 V hücre voltajında 56 mA/cm² olarak elde etmişler, SGO katkılı membranlarla ise, 0,12 V hücre voltajında 108 mA/cm² olarak elde ettiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca, SGO katkılı membranla elde edilen maksimum güç yoğunluğunun (16,15 mW/cm²), GO katkılı membranla elde edilenden (7,22

mW/cm²) 2,2 kat daha yüksek olduğu ve bunun SGO katkılı membranın daha yüksek olan proton iletkenlik özelliğinden kaynaklandığı rapor edilmiştir. Sonuçların, SGO katkılı membranın PDMYP için iyi elektrokimyasal performans gösterdiğini iddia etmişlerdir [135]. PVA ile gerçekleştirilen bir başka çalışmada, membranın proton iletkenliğini, su tutma kapasitesini ve termal kararlılığını artırmak için PVA ve sülfonik asit gruplarından oluşan nanogözenekli silika içeren çapraz bağlı PVA/SBA-15-propil-SO₃H nanokompozit membranları çözelti döküm yöntemiyle hazırlamışlardır. PVA matrisinde çapraz bağlama maddesi olarak glutaraldehitin (GLA) eklenmesiyle fizikokimyasal ve termal özelliklerin değişiminin incelendiği belirtilmiştir. Sentezlenen membranları, N₂ absorpsiyon-desorpsiyon, FTIR, DSC, SEM, su tutma kapasitesi ve proton iletkenlik ölçümleriyle karakterize etmişlerdir. Su tutma kapasitesi deneyleri sonucunda, çapraz bağlı ajanın azalması nedeniyle polimerdeki SBA-15-propil- SO₃H içeriğinin artmasının su tutma kapasitesini arttırdığı bildirilmiştir. Membrandaki sülfolanmış nanogözenekli silika içeriğinin artmasıyla, gözenek hacmi ve su tutulmasını arttıran fonksiyonel grupların yoğunluğunun artmasının, membranın su tutma kapasitesinde önemli bir artışa yol açtığı rapor edilmiştir. Membranın sülfonasyonunun su tutma kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu, bunun da proton iletkenliğini ve mekanik özellikleri belirlediği söylenmiştir. DSC analizleri sonucunda, silika bazlı malzemelerin amorf yapısının, membranların erime sıcaklığını azalttığı bildirilmiştir. Sentezlenen membranların R (direnç) değerlerinin 11–130 Ω mertebesinde olduğu ve SBA-15-propil-SO₃H ve GLA içeriklerine bağlı olarak bu değerlerin değiştiği iddia edilmiştir. Membranların proton iletkenliklerinin, çapraz bağlama maddesi ile orantılı olarak azaldığı sonucuna varmışlardır. Membrana GLA eklendiğinde, yapının kompakt hale geldiği ve proton transfer kanallarının daraldığı rapor edilmiştir. Membranların proton iletkenliği, sülfolanmış nanogözenekli silika kullanılarak artırılmış, SO₃H gruplarının, Grotthuss mekanizması ile membranın proton iletkenliğinin artırmasını sağladığı belirtilmiştir. Çalışma sonucu, iyileştirilmiş su tutma kapasitesi ve proton iletkenliği ile yüksek performans ve yüksek kararlılık PDMYP'nin geliştirilmesi için membranların umut verici potansiyel gösterdiği söylenmiştir [136].

Polimer karışım membranlar PDMYP için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen membran tipidir. En büyük avantajları, çeşitliliğin çok olması, iki farklı polimerlerin üstün özelliklerinin tek yapıda toplanması, düşük maliyetli üretim ve kolay işlenebilmeleridir. Bunun yanı sıra aromatik halkalar genellikle kimyasal modifikasyon için elverişli bir bölgedir ve bu da gelişmiş özelliklere sahip polimerlerin oluşmasını sağlamaktadır [137].

Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde araştırmacılar, PBI-polivinil fosforik asit (PVPA) [138], SPEEK-sülfolanmış polifenil oksit (SPPO) [35], SPEEK-PVA [18], SPEEK-PES [139], SPEEK-PVDF [37], PES-PVA [140], PBI-PAEK [141], polifenil eter eter sülfon (SPEES)-PEI [142], SPAEK-PVA [143] gibi farklı yapıdaki polimer karışım membranlar üzerinde çalışmalar gerçekleştirmişlerdir.

Literatürde polimer karışım membranı üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada, farklı kütleli orandaki PBI-PVPA polimer karışım membranları çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Membranlar FTIR, SEM, su tutma kapasitesi, fosforik asit katkılama oranı, metanol geçirgenliği, empedans analizi ve membran seçiciliği ile karakterize edilmiştir. Elde ettikleri FTIR spektrumlarından PBI ve PVPA arasındaki etkileşimi doğrulamışlardır. PBI-PVPA membranlarının bir polimerik asit/baz kompleksi oluşturduğu ve bunun membranlardaki proton taşınmasının, PVPA'nın $-PO_3H_2$ grupları ile PBI'nın benzimidazolü arasında asit/baz proton sıçraması yoluyla gerçekleşmesinin beklendiği sonucuna varmışlardır. SEM görüntülerinden membranların homojen bir yapıda sentezlendiğini belirlemişlerdir. Membran yapısındaki PVPA oranının artması ve kullanılan PVPA'nın moleküler ağırlığının artmasıyla birlikte su tutma kapasitelerinin de arttığı rapor edilmiştir. Bunun hidrofilik $-PO_3H_2$ gruplarından ve artan moleküler ağırlığın daha fazla moleküler boşluk yaratmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Su tutma kapasitesine benzer şekilde, membran yapısındaki PVPA'nın moleküler ağırlığının ve membran yapısındaki miktarının proton iletkenliğini etkileyen en önemli parametreler olduğu belirtilmiştir. Fosforik asit katkılı eşmolar PBI-PVPA, 80°C sıcaklık ve %100 bağıl nemde 0,0106 mS/cm proton iletkenliği sergilemiştir. Ayrıca 150°C sıcaklıkta aynı membran ile 79,6 mS/cm proton iletkenliği elde edilmiş ve bunun ticari Nafion membranlarının 80°C sıcaklıktaki proton iletkenliğiyle karşılaştırılabilir olduğu rapor edilmiştir. PVPA oranı ve artan moleküler ağırlık ile iletkenliğin artması, PBI ile PVPA arasındaki asit-baz etkileşimi ile proton taşınmasını kolaylaştıran su tutma kapasitesinin ve fosforik asit gruplarının miktarının artmasıyla açıklanmıştır. Hazırlanan membranların metanol geçirgenliklerinin Nafion'unkinden yaklaşık 1000 kat daha düşük olduğu bildirilmiştir. Sentezlenen membranlardaki baskın proton taşınma mekanizmasının, iki polimer arasındaki asit-baz etkileşiminden kaynaklı Grotthuss mekanizması olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, fosforik asit katkılı PBI-PVPA karışım membranlarının, nemlendirilmemiş durumda yüksek sıcaklık PDMYP uygulamaları için büyük potansiyele sahip olduğu iddia edilmiştir [138]. Polimer ana matrisini SPEEK ve PVA'nın oluşturduğu bir çalışmada Şahin, SPEEK-PVA ve katkı malzemesi olarak kullandığı TEOS'dan oluşan

karışım membranlarını çözelti döküm yöntemiyle hazırlamıştır. Sentezlediği membranları FTIR, DMA, empedans, oksidatif dayanım, hidrolitik dayanım, su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve iyon değişim kapasite testleri ile karakterize etmiştir. Son olarak en iyi sonuç veren membranlarla tek hücre performans testleri gerçekleştirmiştir. FTIR sonuçlarına göre sentezlenen tüm membranların istenilen yapısal özelliklere sahip olduğu ve başarılı bir şekilde yapının oluştuğu bildirilmiştir. Su tutma kapasitelerinin, membranın proton iletkenliği, hidrolitik ve mekanik kararlılığı üzerinde etkili olduğu, su tutma kapasitelerinin artan sıcaklıkla birlikte arttığı belirtilmiştir. Artan sıcaklıkla iyonik hareketliliğin arttığı ve böylece su moleküllerinin daha fazla serbest hacimle karşılaşmasından dolayı membranların su tutma kapasitelerinin arttığı söylenmiştir. Bunun yanı sıra, TEOS katkılı membranların su tutma kapasitelerinin, SiO₂ partiküllerinin higroskopik özelliklerinden dolayı katkısız membranlara göre daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Su tutma kapasitesi yüksek olan membranların, su tutma kapasitesine paralel olarak yüksek oranda artan kalınlık ve yüzey alanına sahip olduğu iddia edilmiştir. Mekanik analizlerde, PVA oranının artmasıyla birlikte membranların çekme dayanımının azaldığı ancak katkı malzemesiyle birlikte ise bu değerin arttığı belirtilmiştir. SEM görüntülerinden, SPEEK ve PVA membranı için pürüzsüz ve düzgün morfolojinin elde edildiği bildirilmiştir. SP90/PV10/TE kodlu membranın, PVA ve SPEEK arasındaki güzel uyumdan kaynaklı güçlü etkileşimler sergilediği ve bunun polimer karışımlarının uyumluluğunu geliştirdiği iddia edilmiştir. Membran yapısına PVA eklenmesinin, değiştirilebilir grupların varlığında bir artışa yol açtığı, bu sayede katkı malzemesinin membran yapısına verimli bir şekilde eklenebildiği ve üstün özelliklere sahip membran sentezi gerçekleştirildiği bildirilmiştir. Ayrıca, PVA'nın hidrofilik karakteri sayesinde, proton iletiminin Grotthuss mekanizması tarafından kontrol edildiği belirtilmiştir. PVA ve TEOS ilavesinin, membranların oksidatif ve hidrolitik kararlılığını arttırmada önemli bir rol oynadığı iddia edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucu en iyi sonuçları veren SP90/PV10/TE kodlu membran ile gerçekleştirilen performans testinde, yakıt pili çalışma koşullarında 0,6 V hücre potansiyeli uygulanmış, 336 mW/cm² güç yoğunluğu ve 600 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu membranın performans sonuçları, Nafion 117 ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu rapor edilmiş ve sentezlenen membranların yakıt pili için oldukça umut vadeden yapılar olduğu belirtilmiştir [18]. Bir başka çalışmada ise Daud ve ark., farklı kütsel oranlarda SPEEK-PES karışım membranlarını sentezlemiş, PDMYP'ye yönelik karakterizasyon ve performans çalışmalarını yürütmüşlerdir. Sentezlenen membranları H-NMR, FTIR, XRD, SEM-EDS, TGA, su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişimi, hidrojen geçirgenliği, empedans analizi ve performans testleri ile

karakterize etmişlerdir. Sülfonasyon işlemi gerçekleştirilen SPEEK polimerinin sülfonasyon derecesinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen H-NMR analizi sonucunda SPEEK'in sülfonasyon derecesinin %80 olduğunu belirtmişlerdir. XRD analizleri sonucunda, PEEK'in sülfonasyonundan sonra yapıdaki kristalinitenin azaldığı, sülfonik asit grubunun PEEK omurgasına bağlanmasının, kristallik kaybına neden olan zincir konformasyonundan kaynaklandığı rapor edilmiştir. Aynı zamanda yapıdaki PES oranının artmasıyla birlikte amorf yapının azaldığı söylenmiştir. SPEEK-PES membranlarının termal kararlılığının, PDMYP çalışma sıcaklığı aralığı (20–80 °C) için yeterli ve dolayısıyla termal olarak kararlı olduğu iddia edilmiştir. SPEEK-PES karışım membranlarının iyi gerilme dayanımına ve kopmada uzamaya sahip olduğu, PES'in yapıya dahil edilmesiyle, çekme mukavemetinin ve kopmadaki uzama değerlerinin arttığı belirtilmiştir. Su tutma kapasitesi değerlerinin beklenildiği gibi yapıya hidrofobik PES katkısının eklenmesiyle azaldığı, buna paralel olarak da şişme ve boyut değişiminin de azaldığı rapor edilmiştir. Hidrojen geçirgenliğinin belirlendiği çalışma sonucunda, PES'in membran matrisine dahil edilmesiyle, membran kompaktlığının artmasının membran boyunca hidrojen geçirgenliğini azalttığı belirlenmiştir. Nafion 117'nin hidrojen geçirgenliği $1,890 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{scm Hg}$ olarak elde edilirken, kütlece %15 PES içeren membran ile $0,203 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{scm Hg}$ olarak elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra, PES miktarının artmasıyla birlikte proton iletkenliğinin azalığı, bu durumun PES'de anyonik grupların olmamasından ve hidrofobik yapıya sahip olan PES'in, membranın büyük miktarda su molekülünü koruma yeteneğini azaltmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir. 60°C sıcaklıkta ve %100 bağıl nemde gerçekleştirilen performans testleri sonucunda kütlece %5 PES içeren SPEEK-PES karışım membranı $367,46 \text{ mA}/\text{cm}^2$ maksimum akım yoğunluğu ve $99,29 \text{ mW}/\text{cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu sergilerken, ticari Nafion 117 ile $421,08$ maksimum akım yoğunluğu ve $135,75 \text{ mW}/\text{cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir. Ağırlıkça %5 PES içeren SPEEK-PES karışım membranının PDMYP için yüksek fizikokimyasal özellikleri ve oldukça yüksek performans gösteren umut verici bir membran olduğu iddia edilmiştir [139]. SPEEK'in karışım membranında kullanıldığı bir diğer çalışmada araştırmacılar, iyonik iletkenliği yüksek bor fosfat (BP) katkılı SPEEK-PVDF karışım membranlarını çözelti döküm yöntemiyle sentezlemişlerdir. Membranların karakterizasyon çalışmalarını XRD, SEM, FTIR, DSC, su tutma kapasitesi, kalınlık ve boyut değişimi, iyon değişim kapasitesi, mekanik analizler, oksidatif dayanım, empedans analizi ve performans testleri ile gerçekleştirmişlerdir. FTIR analizleri sonucunda hem PVDF polimerinin hem de BP katkısının yapıya dahil edildiğini belirlemişlerdir. XRD spektrumlarından, saf SPEEK'in kristalinitesinin, karışım membrana kıyasla daha fazla

olduğunu belirlemişler, bu durumun karışım membranı ve BP dağılımının SPEEK polimer etkileşimini azaltmasından kaynaklandığını düşünmüşlerdir. BP inorganik katkısı ve PVDF ilavesinin, polimer matris bölgesini yayarak SPEEK polimerinin kristal boyutunu azalttığı bildirilmiştir. SEM görüntülerinden membran yapısının tek tip morfolojiye sahip olduğu belirlenmiş ve BP katkısının homojen bir şekilde dağıldığı söylenmiştir. Öte yandan membrandaki BP miktarının artmasıyla birlikte (ağırlıkça %2'den %15'e) SPEEK-PVDF karışım membranlarının iyon değişim kapasitelerinin 0,872 meq/g'den 1,64 meq/g'ye önemli ölçüde arttığı rapor edilmiştir. Bu artışın temel nedeninin, BP katkılı SPEEK bazlı karışım membranlarının yüksek iyonik transfer özelliğinden kaynaklandığı söylenmiştir. Bu durum, PO_4^{3-} ve borat (BO_4^-) iyonlarının, oksijen molekülüne tetrahedral olarak bağlı P^{+5} ve B^{+3} iyonları sayesinde üç yönlü ağ yapısına sahip olan kristobalit gibi davranmasına atfedilmiştir. Su tutma kapasitesinin, iyon değişim kapasitesi sonuçlarına benzer şekilde BP katkısıyla birlikte arttığını gözlemlemişler, en yüksek su tutma kapasitesi değerini (%53) ise 80°C sıcaklıkta kütlece %15 BP içeren membranla elde etmişlerdir. Bu durum BP'nin higroskopik karakterine dayandırılmıştır. SPEEK-PVDF karışım membranlarının çekme ve gerinim gerilimi değerlerinin, saf SPEEK membranından daha yüksek olduğu ancak BP katkısının membranların çekme gerilimini azalttığı rapor edilmiştir. Bu durumun BP'nin SPEEK polimerinin hidrojen bağlarına bağlanmasıyla daha sert bir membran haline gelmesinden kaynaklandığı iddia edilmiştir. Oksidatif dayanım testleri sonucu, Fenton çözeltisi içerisinde bozunmadan 96 saat boyunca kalan membranın kütlece %15 BP içeren membran olduğu ve BP katkısının azalmasının bu sürenin giderek düşmesine neden olduğu belirtilmiştir. Empedans analizleri sonucu en yüksek proton iletkenliği 80°C sıcaklıkta 39 mS/cm olarak kütlece %10 BP içeren membranla elde edilmiş, ayrıca kütlece %10 PVDF ilavesinin membran iletkenliğini %50 arttırdığı bildirilmiştir. Empedans analizlerine benzer şekilde performans testlerinde de en yüksek değerleri %10 BP katkılı membranla (0.6 V'da 400 mA/cm² akım yoğunluğu ve 242 mW/cm² güç yoğunluğu) elde etmişlerdir. BPO_4 ilavesinin inorganik yapısının, hazırlanan membranların yakıt hücresi performansını artırdığı iddia edilmiştir. Yazarlar, hem bor fosfat hem de SPEEK/PVDF karışım membranının PDMYP için umut verici malzemeler olduğu sonucuna varmışlardır [37]. Xu ve ark. gerçekleştirdikleri çalışmada, amino grup içeren SPAEK (Am-SPAEK) ve PVA karışım membranlarını ko-çözelti kaplama yöntemi ile hazırlamışlardır. Sentezlenen membranları, FTIR, TGA, SEM, mekanik analiz, su tutma kapasitesi, şişme oranı, iyon değişim kapasitesi, temas açısı ölçümleri, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği ile karakterize etmişlerdir. Gerçekleştirilen FTIR analizleri sonucu, membranların başarıyla

sentezlendiği ve kuvvetli hidrojen bağı, asit-baz partikül kuvvetleri, moleküler atomlar arası kuvvetlerin karışım membranın kararlılığını ve homojenliğini sağladığı belirtilmiştir. TGA termogramlarından, karışım membranların termal özelliklerinin Am-SPAEEKS polimerlerinden biraz daha zayıf olduğunu ve PVA'nın yapıya girmesinin, karışım membranların termal performansını düşürdüğünü rapor etmişlerdir. %10'dan %50'ye kadar PVA içeriğine sahip karışım membranların nispeten üstün mekanik özellikler sergilediği, gerilme mukavemetlerinin 11,68 MPa ila 21,96 MPa ve Young modülünün 210,04 MPa ila 999,95 MPa arasında değiştiği gösterilmiştir. Karışım membranların mekanik performansının, artan PVA içeriği ile zayıfladığı bildirilmiştir. Bunun yanı sıra, yapıdaki PVA miktarının artmasıyla membranların su tutma kapasitelerinin arttığı, buna paralel olarak da şişme oranlarının da arttığı belirtilmiştir. Bu durum hidrofilik PVA yapısına atfedilmiştir. Karışım membranların, Am-SPAEEKS'e göre düşük oksidatif direnç sergilediği, ağırlıkça %10'dan %50'ye kadar olan PVA içeriği ile kütle kaybının %92'den %53'e düştüğü iddia edilmiştir. Bunun, PVA'nın eklenmesiyle moleküler zincirlerin birbirine yaklaşması ve PVA'nın mekanik yapısının nispeten zayıf olmasının bir sonucu olduğuna varılmıştır. Empedans analizi sonucunda, 20°C'den 80°C'ye artan sıcaklıkta proton iletkenliklerin düzenli olarak arttığı belirtilmiştir. Ayrıca PVA içeriğinin %10'dan %50'ye yükselmesi ile karışım membranların proton iletkenlik değerlerinin 80°C'de 0,076 S/cm'den 0,041 S/cm'ye düştüğü rapor edilmiştir. Karışım membran içerisindeki PVA içeriğinin artması ile karışım membranların metanol geçirgenliğinin (25°C'de $2,95 \times 10^{-7}$ cm²/s ve 60°C'de $8,26 \times 10^{-7}$ cm²/s), Nafion 117'den çok daha düşük olduğu bildirilmiştir [143]. Literatürde PDMYP için yapılan membran çalışmaları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Literatürde PDMYP membranları üzerinde yapılan çalışmalar

Araştırmacı(lar)	Polimer ve sentez yöntemi	Elde edilen sonuçlar
Ke ve ark. (2010)	SiO ₂ /Nafion in situ sol-jel	- Sentezlenen membranların su tutma kapasitelerinin %32-%47 arasında ve şişme özelliklerinin ise %17-%27 arasında değiştiği rapor edilmiştir. - Empedans analizi sonucunda en yüksek proton iletkenliğine 10 nm boyutundaki SiO₂ katkılı membran ile ulaşılrken, mekanik dayanım katkı boyutu büyüdükçe azalmıştır. 110°C sıcaklıkta ve %59 bağıl nemde, 600 mA/cm² akım yoğunluğunda 0,625 V'luk bir çıkış voltajına ulaştığı ve bu değerin modifiye edilmemiş Nafion membranından 50 mV daha yüksektir.
Mahreni ve ark. (2009)	Nafion-SiO ₂ -PWA Sol-jel	- Higroskopik ve yüksek proton iletkenlik özelliklerine sahip olan PWA'nın membrandaki yapısal su miktarını güçlü bir şekilde arttırmıştır. - Tek hücre yakıt pili performansının, saf Nafion membrana kıyasla tüm SiO₂ ve PWA yüklü kompozit membranlar için iyileştiği gösterilmiştir. - Sentezlenen membranlar 2.85 mS/cm proton iletkenliği sergilerken, ticari Nafion membran 1.16 mS/cm iletkenlik değeri göstermiştir.
Sacca ve ark. (2006)	Nafion/ZrO ₂ Çözelti döküm yöntemi	- Yapıda hidrofilik ZrO₂'nin artmasıyla birlikte membranın su tutma kapasitesinin arttığı ancak iyon değişim kapasitesinin düştüğü belirtilmiştir. 110°C sıcaklık ve 0.6 V'da %5 ve %10 ZrO₂ içeren membranlarla, sırasıyla 452 mW/cm² ve 604 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir. %10 ZrO₂ içeren membran ile 130°C'de ve %85 bağıl nem koşullarında yaklaşık 400 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğu sağlanmıştır.
Sigwadi ve ark. (2019)	Nafion/ZrP Emdirme yöntemi	- ZrP katkısının membranın su tutma kapasitesini ve iyon değişim kapasitesini olumlu yönde etkilediği, ticari Nafion'dan daha yüksek değerlerin elde edildiği rapor edilmiştir. %2.5 ve %5 ZrP katkılı membran ile sırasıyla 209,71 mW/cm² ve 206,79 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilirken, ticari Nafion ile aynı koşullarda 126,04 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir.
Eroğlu ve ark. (2010)	Nafion/TiO ₂ Yeniden döküm	- Nafion/TiO₂ membranla gerçekleştirilen performans testi sonucu maksimum güç yoğunluklarının 80, 85 ve 90°C hücre sıcaklıkları için sırasıyla 0,266 W/cm², 0,218 W/cm² ve 0,18 W/cm² elde edildiği belirtilmiştir. - Nafion/TiO₂ membran ile ölçülen maksimum güç yoğunluğunun, Nafion membran ile elde edilenden daha fazla olduğu belirtilmiştir. - Farklı çalışma sıcaklıklarında gerçekleştirilen performans testlerinde, Nafion/TiO₂ membranın daha kararlı olduğunu ve ayrıca Nafion membranlardan daha iyi performans gösterdiği rapor edilmiştir.

Çizelge 3.1. (devam) Literatürde PDMYP membranları üzerinde yapılan çalışmalar

Araştırmacı(lar)	Polimer ve sentez yöntemi	Elde edilen sonuçlar
Devrim ve ark. (2015)	Nafion/zeolit Yeniden döküm	- Zeolit katkısı membranın proton iletkenliğini arttırdığı, kütlece %10 zeolit içeren membranın, ticari membrandan daha yüksek iletkenlik değerine ulaşarak, 0,125 S/cm proton iletkenliği sergilemiştir. - En yüksek performans değerinin 85°C sıcaklıkta 0,8 A/cm² akım yoğunluğuyla kütlece %10 zeolit içeren membrana ait olduğu, sıcaklık 90°C'ye yükseltildiğinde nemlendirme sorunu nedeniyle performansta önemli kayıpların olduğu belirtilmiştir.
Abdel-Hady ve ark. (2017)	PVDF-g-PSSA Radyasyonla aşılama	- PVDF-g-PSSA membranının, Nafion 112 membranından daha düşük metanol geçirgenliği gösterdiği ve seçiciliğinin Nafion 112'nin neredeyse 5 katı olduğu belirtilmiştir. - Optimum monomer ve klorosülfonik asit derişim koşullarına sahip membranların, Nafion 212'den çok daha düşük metanol geçirgenliğine ve daha yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu gösterilmiştir
Chuy ve ark. (2000)	ETFE-g-PSSA Radyasyonla aşılama	- Sülfonik asit gruplarının yapıya dahil edilmesiyle, iyonik bölgelerle bağlantılı su bölgelerinin oluşumunun kolaylaştığını; bu nedenle su içeriğinin ve su molekülü sayısının iyonik bölgelerde arttığını gözlemlemişlerdir. - Sentezlenen membranlarla en yüksek proton iletkenlik değeri 0,3 S/cm olarak elde edilirken, ticari Nafion 117 ile 0,07 S/cm elde edilmiştir.
Sanlı ve ark. (2014)	ETFE-g-VP / ETFE-g-NVP Radyasyonla aşılama	- Radyasyon aşılansmış ETFE-g-P4VP membranı ile Nafion 211'e oranla daha yüksek gerilme modülü değeri (1,7 GPa) ve daha düşük kopmada uzama değeri (%140) elde etmişlerdir. - ETFE-g-P4VP kodlu PA katkılı proton değışim membranının %100 bağıl nem ve 130 °C'de 66 mS cm⁻¹, 120 °C'de 53 mS cm⁻¹, 80°C'de 45 mS cm⁻¹ proton iletkenliği sergilediğini görmüşlerdir. - Kuru ortamda ve 130 °C'de 55 mS cm⁻¹, 120 °C'de 40 mS cm⁻¹, 80°C'de 35 mS cm⁻¹ proton iletkenlik değerleri sergilediği bildirilmiştir.
Büchi ve ark. (1995)	FEP-g- PS@DVB / FEP-g- PS@TAC Ön aşılama	- Membran yapısında kullanılan DVB kalınlığının artmasıyla birlikte birim alana düşen flor miktarının arttığı, buna paralel olarak su tutma kapasitesinin de %16'dan %21 değerine arttığı belirtilmiştir. - Kalınlığı 170 µm olan DVB ile çapraz bağılı membranların 80°C'ye kadar olan sıcaklıklarda 1400 saat stabil çalışma göstermişlerdir. - Yakıt pilindeki en yüksek güç yoğunluğunu, DVB ve TAC çift çapraz bağılı membranla elde etmişler ve bu değerin ticari Nafion 117'den %60 daha fazla olduğunu belirtmişlerdir

Çizelge 3.1. (devam) Literatürde PDMYP membranları üzerinde yapılan çalışmalar

Araştırmacı(lar)	Polimer ve sentez yöntemi	Elde edilen sonuçlar
Chang ve ark. (2011)	SPAs-ODA-STA-TPA Tek-kap çoklu yoğunlaşma	- İyonomerlerin proton iletkenliklerinin güçlü bir şekilde iyon değişim kapasitesine ve sıcaklığa bağlı olduğu, daha yüksek iyon değişim kapasitesine sahip membranların daha yüksek proton iletkenliğine sahip olma eğiliminde olduğu ve proton iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı bildirilmiştir. - SPA membranlarının çoğunun, düşük sıcaklıklarda Nafion 117'ninkinden daha düşük proton iletkenliği sergilediği, ancak 40°C ila 80°C arasındaki sıcaklıklarda Nafion 117'ninkiyle karşılaştırılabilir proton iletkenliğine sahip olduğu belirtilmiştir. - SPA membranları arasında ODA-STA-GA-90 kodlu membran, 80°C'de 165,6 mS/cm ile Nafion'dan daha yüksek proton iletkenliği sergilediği görülmüştür.
Xing ve ark. (2004)	SPEEK PEEK sülfonasyonu	- Sülfonasyon tepkime süresinin artmasıyla birlikte sülfonasyon derecesinin de arttığı belirtilmiştir. - Membranların su tutma kapasiteleri, şişme özellikleri ve proton iletkenliğinin sülfonasyon derecesiyle paralel olarak arttığı rapor edilmiştir. - Farklı çözücüler yardımıyla dökümü alınan SPEEK membranlardan, DMAc'den dökülen filmler, DMF'den dökülen SPEEK membranlarından daha yüksek proton iletkenliği göstermiştir.
Şengül ve ark. (2009)	SPEEK PEEK sülfonasyonu	- Sülfonasyon derecesinin artmasıyla birlikte doğrusal olarak iyon değişim kapasitesinin arttığını belirlemişlerdir. - Sülfonasyon derecesinin artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının da arttığı bildirilmiş ve bunun SO₃H gruplarının hidrojen bağı ile artan moleküller arası etkileşimlerden ve artan moleküler hacimden kaynaklandığı rapor edilmiştir. - En yüksek proton iletkenliğini %72 sülfonasyon derecesine sahip membranla 100°C sıcaklıkta 2,176x10⁻² S/cm olarak elde etmişlerdir. - Nafion 115 ile karşılaştırıldığında, SP72 kodlu membranın tüm sıcaklıklarda çok daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu ve Nafion 115'in iletkenliğinin, 60°C'nin üzerindeki sıcaklık artışıyla azaldığı iddia edilmiştir.

Çizelge 3.1. (devam) Literatürde PDMYP membranları üzerinde yapılan çalışmalar

Araştırmacı(lar)	Polimer ve sentez yöntemi	Elde edilen sonuçlar
Devrim ve ark. (2009)	sPS/TiO ₂ klorosülfonat sülfonasyonu	• Artan sülfonasyon derecesiyle sPS membranlarının su tutma kapasitesinin %7'den %33'e çıktığı belirtilmiştir. • sPS membranlarının proton iletkenliğinin sülfonik asit içeriği ile arttığı ve %100 bağıl nemde ve 90 °C'de maksimum 0,12 S/cm iletkenliğe ulaştığı belirtilmiştir. • sPS membranlarla 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 85°C hücre çalışma sıcaklıklarında maksimum güçleri sırasıyla 0,18 W/cm², 0,20 W/cm², 0,17 W/cm² ve 0,16 W/cm² olarak elde etmişler, • sPS/TiO₂ kompozit membranlarla oluşturulan hücrede ise maksimum güçleri, 70°C, 80°C ve 85°C hücre çalışma sıcaklıklarında sırasıyla 0,20 W/cm², 0,22 W/cm² ve 0,24 W/cm² olarak elde etmişlerdir.
Harilal ve ark. (2020)	PyOPBI / BRPPO polimerizasyon	• Proton iletkenlik ölçümleri, nemsiz koşulda 30-180°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş, çapraz bağlı membranlar arasında kütlece %12,5 BrPPO içeren membranın en yüksek iletkenliği (180°C'de 0,12 S/cm) gösterdiği bildirilmiştir. • Sentezlenen membranların güç yoğunluklarının 84,6-289 mW/cm² arasında değiştiği ve elde edilen maksimum güç yoğunluğunun saf PyOPBI'nın (96,4 mW/cm²) maksimum güç yoğunluğunun yaklaşık 3 katı olduğu belirtilmiştir. • 0,3 V'ta membranların akım yoğunluklarının 282,5-848,7 mA/cm² arasında değiştiği, maksimum akım yoğunluğunun saf PyOPBI'den 2,6 kat daha yüksek olduğu söylenmiştir.
Hooshyari ve ark. (2019)	SPES-LaCrO ₃ / SPES-TiO ₂	• %1 LaCrO₃ nanopartikülü kullanılarak hazırlanan nanokompozit membranın (80°C'de 82 S/cm), TiO₂ nanopartikülleri içeren diğer nanokompozit membrana (80°C'de 52 S/cm) kıyasla daha yüksek proton iletkenliği sergilediği belirtilmiştir. • TGA ve mekanik analiz sonuçlarından, membranlardaki LaCrO₃ içeriğinin arttırılmasıyla termal kararlılığın ve mekanik dayanımın iyileştiği rapor edilmiştir. • 0,3 mg/cm² Pt yüklü GDT ile 0,5 V ve 80°C'de SPESL1 kodlu membranla 0,28 W/cm² güç yoğunluğu ve 0,56 A/cm² akım yoğunluğu elde edildiği belirlenmiştir. Katalizör yüklemesinin 0,5 mg/cm²'ye çıkarılmasıyla güç yoğunluğu 0,46 W/cm²'ye ve akım yoğunluğu 0,92 A/cm²'ye çıkmıştır.

Çizelge 3.1. (devam) Literatürde PDMYP membranları üzerinde yapılan çalışmalar

Araştırmacı(lar)	Polimer ve sentez yöntemi	Elde edilen sonuçlar
Beydaghi ve ark. (2014)	PVA- SGO@GLA	- Oda sıcaklığında SGO katkılı membranın su tutma kapasitesinin (%58.3), aynı koşulda Nafion 117'ninkinden (%18) çok daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. - Kütlece %5 SGO içeren membranlarla 0,05 S/cm olarak en yüksek proton iletkenlik değeri elde edilirken, katkısız membranlarla 0,0006 S/cm proton iletkenliği elde edildiği belirtilmiştir. - Sentezlenen membranın proton iletkenliğinin oda sıcaklığında Nafion 117'den (0,021 S/cm) daha yüksek olduğu iddia edilmiştir.
Beydaghi ve ark. (2014)	PVA/SBA-15- propil-SO ₃ H Çözelti döküm	- Membrandaki sülfolanmış nanogözenekli silika içeriğinin artmasıyla, gözenek hacmi ve su tutulmasını arttıran fonksiyonel grupların yoğunluğunun artmasının, membranın su tutma kapasitesinde önemli bir artışa yol açtığı rapor edilmiştir. - Sentezlenen membranların R (direnç) değerlerinin 11–130 Ω mertebesinde olduğu ve SBA-15-propil-SO₃H ve GLA içeriklerine bağlı olarak bu değerlerin değiştiği iddia edilmiştir. - Membranların proton iletkenliklerinin, çapraz bağlama maddesi ile orantılı olarak azaldığı sonucuna varmışlardır. Membrana GLA eklendiğinde, yapının kompakt hale geldiği ve proton transfer kanallarının daraldığı rapor edilmiştir.
Sahin ve ark. (2018)	SPEEK-PVA- TEOS Çözelti döküm	- PVA ve TEOS ilavesinin, membranların oksidatif ve hidrolitik kararlılığını arttırmada önemli bir rol oynadığı iddia edilmiştir. - Ayrıca, PVA'nın hidrofilik karakteri sayesinde, proton iletiminin Grotthuss mekanizması tarafından kontrol edildiği belirtilmiştir. - SP90/PV10/TE kodlu membran ile gerçekleştirilen performans testinde, yakıt pili çalışma koşullarında 0,6 V hücre potansiyeli uygulanmış, 336 mW/cm² güç yoğunluğu ve 600 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu membranın performans sonuçları, Nafion 117 ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Çizelge 3.1. (devam) Literatürde PDMYP membranları üzerinde yapılan çalışmalar

Araştırmacı(lar)	Polimer ve sentez yöntemi	Elde edilen sonuçlar
Daud ve ark. (2021)	SPEEK-PES Çözelti döküm	- PES'in yapıya dahil edilmesiyle, çekme mukavemetinin ve kopmadaki uzama değerlerinin arttığı, su tutma kapasitesi değerlerinin beklenildiği gibi yapıya hidrofobik PES katkısının eklenmesiyle azaldığı belirtilmiştir. - PES'in membran matrisine dahil edilmesiyle, membran kompaktlığının artmasının membran boyunca hidrojen geçirgenliğini azalttığı belirlenmiştir. 60°C sıcaklıkta ve %100 bağıl nemde gerçekleştirilen performans testleri sonucunda kütlece %5 PES içeren SPEEK-PES karışım membranı 367,46 mA/cm² maksimum akım yoğunluğu ve 99,29 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu sergilerken, ticari Nafion 117 ile 421,08 maksimum akım yoğunluğu ve 135,75 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir.
Çalı ve ark. (2022)	SPEEK-PVDF-BP Çözelti döküm	- Membrandaki BP miktarının artmasıyla birlikte (ağırlıkça %2'den %15'e) SPEEK-PVDF karışım membranlarının iyon değişim kapasitelerinin 0,872 meq/g'den 1,64 meq/g'ye önemli ölçüde arttığı rapor edilmiştir. - Empedans analizleri sonucu en yüksek proton iletkenliği 80°C sıcaklıkta 39 mS/cm olarak kütlece %10 BP içeren membranla elde edilmiş, ayrıca kütlece %10 PVDF ilavesinin membran iletkenliğini %50 arttırdığı bildirilmiştir. - Performans testlerinde en yüksek değerleri %10 BP katkılı membranla 0.6 V'da 400 mA/cm² akım yoğunluğu ve 242 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir.
Xu ve ark. (2016)	AmSPAEEK-PVA Ko-çözelti kaplama	%10'dan %50'ye kadar PVA içeriğine sahip karışım membranların nispeten üstün mekanik özellikler sergilediği, gerilme mukavemetlerinin 11,68 MPa ile 21,96 MPa ve Young modülünün 210,04 MPa ile 999,95 MPa arasında değiştiği gösterilmiştir. - PVA içeriğinin %10'dan %50'ye yükselmesi ile karışım membranların proton iletkenlik değerlerinin 80°C'de 0,076 S/cm'den 0,041 S/cm'ye düştüğü rapor edilmiştir. - Karışım membran içerisindeki PVA içeriğinin artması ile karışım membranların metanol geçirgenliğinin (25°C'de 2,95 x 10⁻⁷ cm²/s ve 60°C'de 8,26 x 10⁻⁷ cm²/s), Nafion 117'den çok daha düşük olduğu bildirilmiştir.

Gerçekleştirilen literatür araştırması sonucunda SPEEK ve PVA polimerlerinin iyi bir sinerji oluşturacağı düşünülmüştür. SPEEK, sülfonasyon derecesine bağlı olarak ayarlanabilir proton iletkenlik değerine, iyi termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmasından dolayı yakıt pili uygulamaları için umut vaat edici bir polimerdir. Sülfonasyon derecesinin artmasına bağlı olarak proton iletkenlik değerinin artmasına rağmen membranın mekanik özelliklerinde bozulmalar gözlemlenmektedir. Aşırı şişme nedeniyle mekanik bütünlük ve hidroksil radikallerinin başlattığı bozulma nedeniyle uzun vadeli kararlılık önemli ölçüde azalmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek ve SPEEK polimerinin mekanik özelliklerinden ödün vermeden proton iletkenliğini iyileştirmek için karışım membranı oluşturmak ve katkı malzemesi kullanmanın etkili bir yol olduğu belirlenmiştir. PVA ise toksik olmayan, iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip alternatif bir membran türüdür. Yapısındaki OH^- gruplarının varlığı kolayca modifiye edilebilmesini sağlar. PVA'nın yapısında karboksilik ($-\text{COOH}$) veya sülfonik asit ($-\text{SO}_3\text{H}$) grupları gibi yük taşıyan fonksiyonel gruplar olmadığından düşük proton iletkenliğine sahiptir. Proton iletkenlik değerlerinin düşük olması ve suda kolayca çözünebilmesinden dolayı tek başına membran olarak kullanılması mümkün olmayan PVA, yüksek hidrofilik doğası, iyi film oluşturma özelliği, mükemmel kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle genellikle karışım membranlarında kullanılmaktadır. SPEEK-PVA karışım membranı hazırlanarak mekanik özellikler iyileştirilirken, sülfonik asit gruplarının yapıda azalmasından dolayı proton iletkenliği de saf SPEEK membrana oranla düşmektedir. Etkin bir katkı malzemesi kullanılarak membran özellikleri istenilen yönde ayarlanabilmektedir. Bor bazlı katkı malzemelerinin, SPEEK-PVA karışım membranının iyileştirilmesi söz konusu olan özellikleri için kullanılabilecek en etkili malzemeler olduğu literatür çalışmalarından belirlenmiştir. Bu çalışmalar bor ve türevlerinin, yakıt pili uygulamaları için membranın özelliklerini geliştiren umut vaat edici yapılar olduğu sonucunu doğurmuştur. Özellikle dünya bor rezervinde en büyük pay sahibi olan Türkiye'de, bor ve türevleri ile hazırlanan membranların katma değeri yüksek ürünlere dönüşmesi ayrı bir önem arz etmektedir. Söz konusu olan tüm bu amaçlar doğrultusunda bor bazlı katkı malzemesi olarak daha önce literatürde kullanımı olmayan floroborik asit (FBA) kullanılması planlanmıştır. FBA yapısında bulunan flor ile membrana esneklik kazandırılabilceği ve proton iletkenlik özelliğinin iyileştirilebileceği düşünülmüştür.



4. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

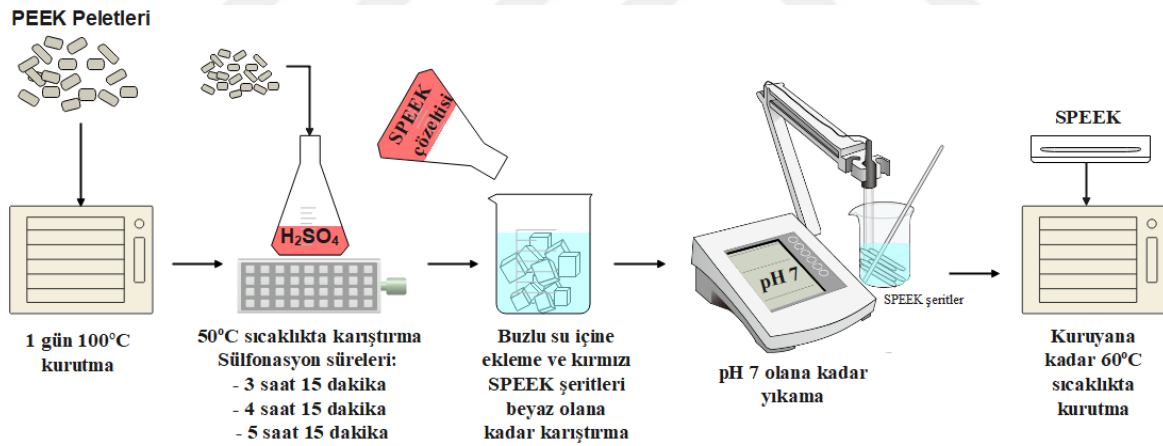
Doktora çalışması kapsamında FBA katkılı SPEEK/PVA karışım membranlarının sentezlenmesi, PDMYP'ye yönelik karakterizasyon çalışmalarının ve performans testlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, ilk olarak farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEEK polimerleri sentezlenmiştir. Daha sonra farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK polimerleri ile PVA polimeri sırasıyla kütlece %90 ile %10 olacak şekilde karışım membranları hazırlanmıştır. Oluşan sinerjiyle en uygun sülfonasyon derecesi çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmiştir. En uygun sülfonasyon derecesi belirlendikten sonra farklı kütle oranlarında (%90-%10, %85-%15, %80-%20, %70-%30, %60-%40) SPEEK/PVA karışım membranları hazırlanmış ve en uygun karışım membran bileşimi belirlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda SPEEK/PVA karışım membranlarının su içerisinde kısmen çözündüğü görülmüştür. Bu çözünmenin engellenebilmesi amacıyla kütle kaybının en fazla olduğu SPEEK/PVA karışım membranına farklı deneysel koşullarda (3 saat 120°C, 2 saat 180°C ve 48 saat 180°C) termal çarpazlama işlemi uygulanmıştır. En uygun termal çarpazlama işlemi belirlenmiş, diğer bileşimlerdeki membranlar da termal çarpazlama işlemine tabii tutulmuştur. Termal çarpazlanmış membranlara uygulanan karakterizasyon çalışmalarıyla en uygun membran bileşimi belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalar belirlenen bu oranda ve termal çarpazlama işlemi uygulanarak yürütülmüştür. Belirlenen ana matris bileşiminden sonra en uygun katkı oranının bulunması amacıyla yapıya farklı kütle oranlarında (%1, %5, %7,5, %10, %12,5) FBA katılarak en iyi membran bileşimi belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan analizler sonucu, termal çarpazlama ile membranların mekanik özelliklerinin kötüleştiği görülmüş ve bu durumun giderilmesi amacıyla yapıya plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG) ilave edilmiştir. En uygun PEG oranının belirlenmesi amacıyla da farklı kütle oranlarında (%1, %2,5, %5, %7,5, %10, %15) çalışmalar yürütülmüştür. En iyi bileşime sahip membran ile yakıt pili performans testi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ticari Nafion 117 ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen tüm membranların fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerinin belirlenmesi ve yakıt pili performansına yönelik karakterizasyon (H-NMR, FTIR, XRD, TGA-DTG, DSC, SEM, su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişimi, iyon değişim kapasitesi (İDK), DMA, hidrolitik kararlılık, oksidatif dayanım, empedans analizi) çalışmaları yürütülmüştür. Çalışma boyunca uygulanan deneysel yöntemler ve karakterizasyon çalışmalarının ayrıntıları bu bölümde alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1. Sentez Yöntemleri

Bu bölüm, doktora çalışması boyunca gerçekleştirilmiş membran sentez yöntemlerini içermektedir. İlk olarak, PEEK polimerinin sülfolanması ve SPEEK eldesi daha sonra ise sırasıyla SPEEK-PVA membran sentezi, FBA katkılı SPEEK-PVA membran sentezi ve son olarak plastikleştirici olarak kullanılan PEG'in karışım membran matrisine dahil edilmesi detaylı olarak açıklanmıştır.

4.1.1. SPEEK sentezi (PEEK polimerinin sülfolanması)

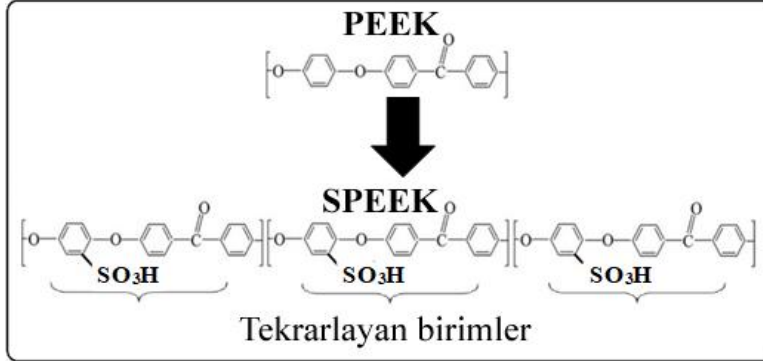
PEEK (polioksi-1,4-fenilenoksi-1,4-fenilen karbonil-1,4 fenilen, Aldrich, Mw: 20,800) polimeri sülfürik asit (H_2SO_4 , %96, Aldrich) yardımıyla sülfolanmıştır. Buradaki amaç polimer yapısına SO_3^- aktif grubunun katılması ve bu aktif grupla membranın proton iletkenlik özelliğinin iyileştirilmesidir. PEEK sülfonasyonunun şematik görüntüsü Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. PEEK sülfonasyonunun şematik gösterimi

Pelet halinde bulunan PEEK polimeri sülfonasyon işleminden önce 24 saat 100°C sıcaklıkta etüvde kurutuldu. Kurutma işleminden sonra bir ısıtıcı yardımıyla 50°C sıcaklığa ısıtıldı ve H_2SO_4 içine 1:20 oranında (kütle/hacim) PEEK peletleri yavaş yavaş ilave edildi. Belirlenen süre boyunca (3 saat 15 dakika, 4 saat 15 dakika ve 5 saat 15 dakika) manyetik karıştırıcı altında şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra çözelti bir şerit oluşturacak şekilde buz dolu beher içerisine döküldü ve böylece sıcaklığın 10°C'nin altına düşmesi sayesinde sülfonasyon tepkimesinin durması sağlandı. Buz banyosu içerisinde kırmızı renkten beyaz renge dönen SPEEK şeritleri pH değeri 6-7 olana kadar deiyonize su

ile yıkandı. Elde edilen nötr SPEEK şeritler kuruyana kadar 60°C sıcaklıktaki etüvde bekletildi. Sülfonasyon sonucunda SPEEK oluşum tepkimesi Şekil 4.2’de verilmiştir.



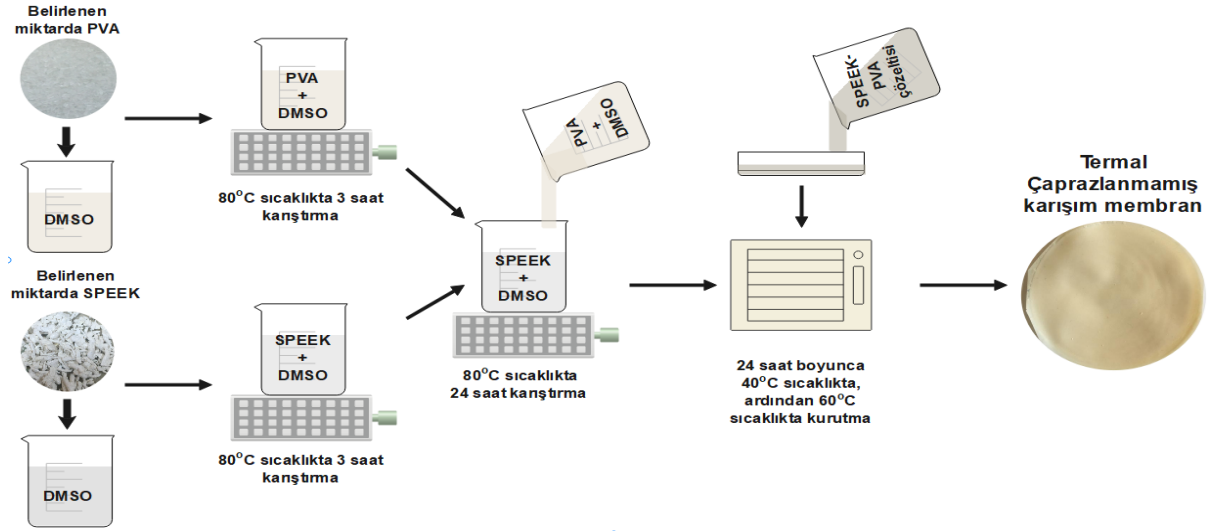
Şekil 4.2. Sülfonasyon sonucu SPEEK oluşumu [84]

Çalışma kapsamında hazırlanan saf SPEEK membranlarının adlandırılması aşağıda verilmiştir.

- ❖ S-315: 3 saat 15 dakika süreyle sülfonasyonu gerçekleştirilen SPEEK membran
- ❖ S-415: 4 saat 15 dakika süreyle sülfonasyonu gerçekleştirilen SPEEK membran
- ❖ S-515: 5 saat 15 dakika süreyle sülfonasyonu gerçekleştirilen SPEEK membran

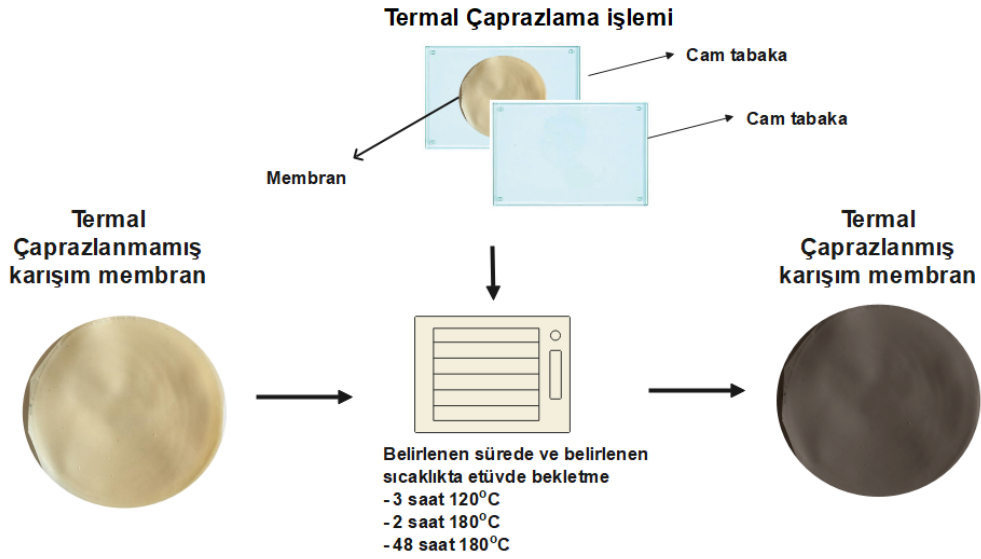
4.1.2. SPEEK-PVA karışım membranların sentezi

SPEEK polimeri ile PVA polimeri (Aldrich, %99, M_w : 85000-124000) karışım membranlarının ana matrisini oluşturmaktadır. Farklı kütle oranlarında karışım membranlarının hazırlanmasında ilk olarak belirlenen miktarlardaki SPEEK polimeri ve PVA polimeri, ayrı ayrı, %5’lik (m/v) dimetil sülfoksit (DMSO, >%99, Sigma-Aldrich) çözeltileri içerisinde 80°C sıcaklıkta en az 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra PVA çözeltisi yavaş yavaş SPEEK çözeltisi içine ilave edildi ve 24 saat boyunca 80°C sıcaklıkta homojen hale gelinceye kadar çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Homojen hale gelen çözelti petri kaplarına döküldü ve 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta, ardından kuruyana kadar 60°C sıcaklıkta etüvde bekletildi. Termal çapraz bağlama işlemi yapılan membranlarda diğerlerinden farklı olarak kuruyan membran iki cam arasına yerleştirildi ve belirlenen sürede, belirlenen sıcaklıkta etüv içerisinde bekletildi. SPEEK-PVA karışım membran sentezinin şematik görüntüsü Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Karışım membran sentezinin şematik görüntüsü

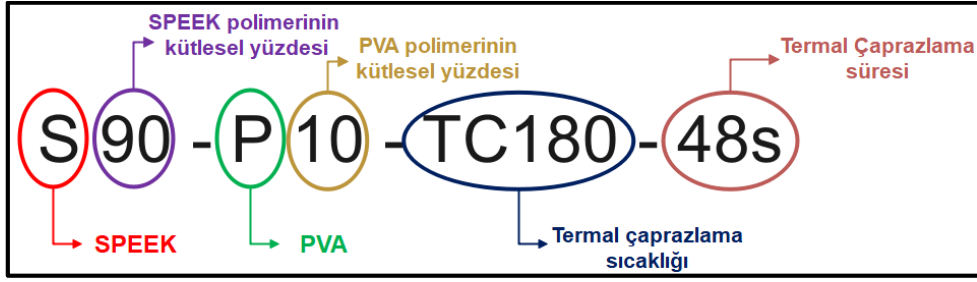
Membranlara gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminin şematik görüntüsü Şekil 4.4’de verilmektedir.



Şekil 4.4. Termal çaprazlama işleminin şematik görüntüsü

Çalışma kapsamında hazırlanan SPEEK-PVA karışım membranlarının adlandırılmasına ilişkin örnek Şekil 4.5’de verilmiştir.

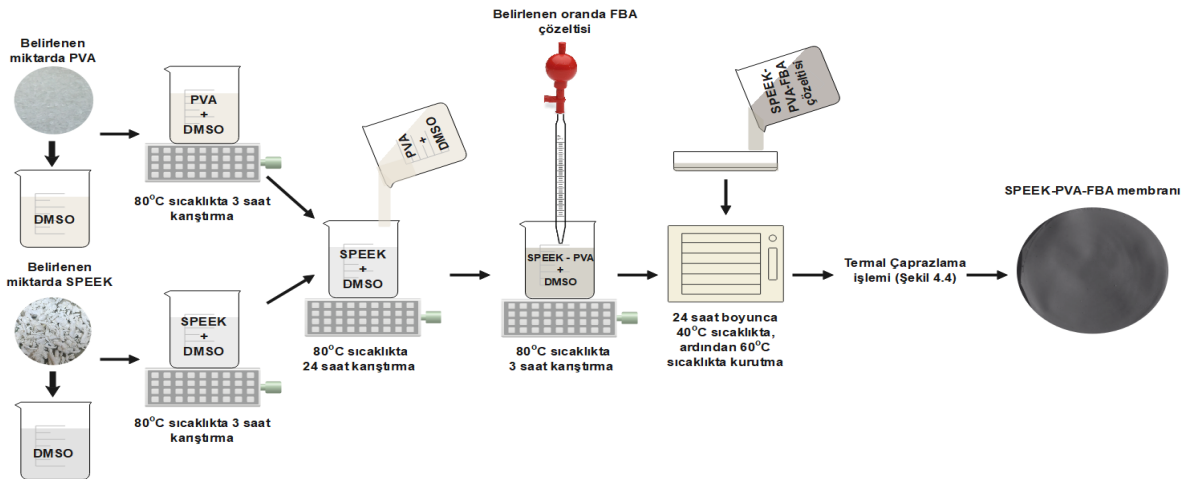




Şekil 4.5. SPEEK-PVA karışım membranlarının adlandırılması

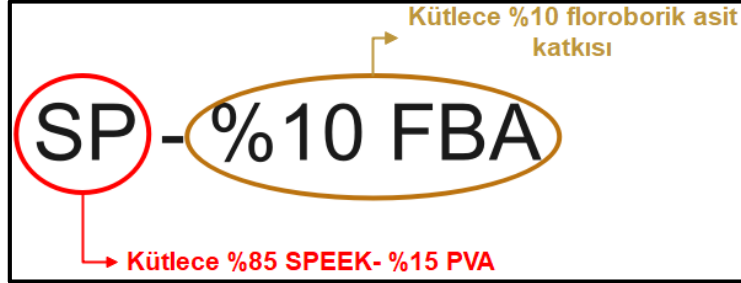
4.1.3. FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranların sentezi

Önceden gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda belirlenen en uygun SPEEK-PVA kütesel oranında SPEEK polimeri ve PVA polimeri, ayrı ayrı, kütlece %5'lik (m/v) DMSO çözeltileri içerisinde, 80°C sıcaklıkta en az 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra PVA çözeltisi yavaş yavaş SPEEK çözeltisi içine ilave edilir ve 24 saat boyunca 80°C sıcaklıkta homojen hale gelinceye kadar çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 24 saat sonunda homojen halde olduğu görülen çözeltinin üzerine belirlenen kütesel oranlarda FBA (HBF₄, %50, Honeywell) katkısı ilave edildi ve en az 3 saat daha çözelti karıştırıldı. Homojen hale gelen çözelti petri kaplarına döküldü ve 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta, ardından kuruyana kadar 60°C sıcaklıkta etüvde bekletildi. Son olarak kuruyan membranlara termal çaprazlama işlemi uygulandı. Termal çaprazlama işlemi iki cam arasına yerleştirilen membranların 180°C ve 48 saat etüv içerisinde bekletilmesiyle gerçekleştirildi. Şekil 4.6'da FBA katkılı SPEEK-PVA membran sentezinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.6. FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membran sentezi

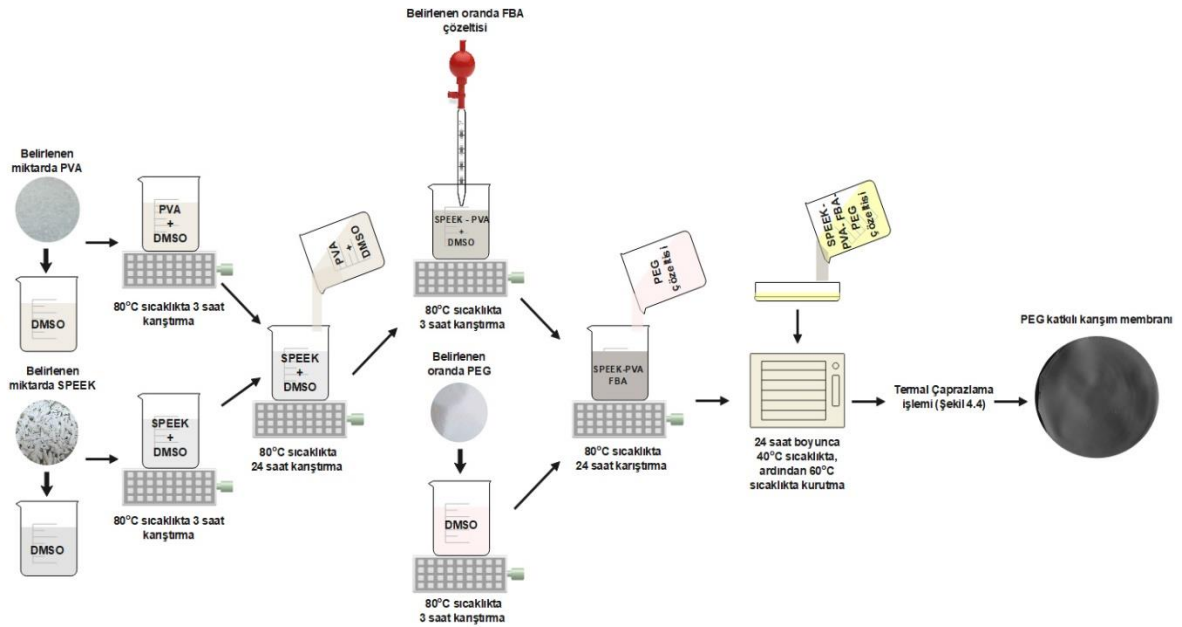
Çalışma kapsamında hazırlanan FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranlarının adlandırılmasına ilişkin örnek Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranlarının adlandırılması

4.1.4. PEG katkılı karışım membranların sentezi

En uygun SPEEK-PVA-FBA karışım membran bileşimi belirlendikten sonra membranın mekanik dayanımını artırma amacıyla yapıya plastikleştirici olarak farklı kütesel oranlarda PEG katılmıştır. PEG katkılı karışım membran sentezinin şematik görüntüsü Şekil 4.8’da verilmiştir.



Şekil 4.8. PEG katkılı membran sentezi

Önceki çalışmalar sonucunda hem SPEEK-PVA ve hem katkı malzemesi olarak kullanılan FBA’nın en uygun kütesel yüzdeleri belirlenmiştir. Bu belirlenen oranda önce SPEEK ve

PVA ayrı ayrı, kütlece %5'lik (m/v) DMSO çözeltileri içerisinde 80°C sıcaklıkta en az 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra PVA çözeltisi yavaş yavaş SPEEK çözeltisi içine ilave edildi ve 24 saat boyunca 80°C sıcaklıkta homojen hale gelinceye kadar çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 24 saat sonunda homojen halde olduğu görülen çözeltinin üzerine belirlenen kütsel oranda FBA (HBF₄, %50, Honeywell) katkısı ilave edilir ve en az 3 saat daha çözelti karıştırıldı. FBA'nın çözelti içersine ilave edilip karıştırılması sırasında belirlenen oranlarda PEG (Sigma-Aldrich, BioUltra, M_w:10000) DMSO içersinde çözüldü. Bu çözelti daha sonra polimer matrislerini ve FBA'yı içeren çözeltiye eklendi ve en az 24 saat boyunca homojen bir çözelti elde edilene kadar 80°C sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen homojen çözelti petri kaplarına döküldü ve 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta bekletildi, ardından kuruyana kadar 60°C sıcaklıkta kurutuldu. Son olarak kuruyan membranlara 180°C ve 48 saat boyunca termal çarprazlama işlemi uygulandı. Çalışma kapsamında hazırlanan PEG katkılı karışım membranlarının adlandırılmasına ilişkin örnek Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. PEG katkılı karışım membranlarının adlandırılması

4.2. Karakterizasyon Yöntemleri

Bu bölümde membranların hem PDMYP'de kullanımına yönelik hem de fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen H-NMR, XRD, FTIR, TGA-DTG, DSC, SEM, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, boyut değişimi, İDK, DMA, hidrolitik kararlılık, oksidatif dayanım ve empedans analizi detaylı olarak açıklanmaktadır. Ayrıca son olarak, tek hücre yakıt pili performans testi için hazırlanan MED ve performans testinin detaylı anlatımı verilmiştir.

4.2.1. Proton nükleer manyetik rezonans (H-NMR)

Sentezlenen SPEEK polimerlerinin sülfonasyon derecelerinin belirlenmesi amacıyla H-NMR analizleri yapılmıştır. H-NMR analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan 300 MHz'lik frekansa sahip Bruker Biospin marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Sülfolanmış polimerler döteryumlanmış DMSO (kütlece %5) içerisinde çözülmüş ve analizler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen membran yapısında oluşan bağların ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bruker Vertex marka FTIR spektrofotometre cihazında 400-4000 cm⁻¹ dalga boyları aralığında ATR ölçüm aparatı ve DT-GS dedektör kullanımıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerden önce numuneler, yapılarında bulunan nemin giderilmesi amacıyla 1 gün boyunca 100°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir.

4.2.3. X – ışını kırınım (XRD) analizi

Sentezlenen membranların amorf/kristal fazlarının, kristal boyutunun ve sentez başarısının belirlenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Kırınım desenlerinde gözlemlenen pikler aşağıda verilen Bragg Yasası (Eş. 4.1) yardımı ile tanımlanmıştır.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.1)$$

Burada;

n: düzlem numarası

λ : dalga boyu

d: malzemeye özgü, örgü düzlemleri arasındaki mesafe

θ : kırınım açısı

Membranların kristal boyutları ise Scherrer denklemi (Eş. 4.2) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

Burada;

τ : kristal boyutu

K: numuneye ve çalışılan cihaza bağlı şekil faktörü (0,9)

λ : dalga boyu (1,5406 Å, Cu K α)

β : en yüksek pikin yarısının genişliği

Θ : Bragg açısı

Membranların XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler 1-90° tarama aralığı ve 2°/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

4.2.4. Termogravimetrik analiz – diferansiyel termal analiz (TGA-DTG)

Sentezlenen membranların termal kararlılığının ve sıcaklıkla gerçekleşen kütle kayıplarının belirlenmesi amacıyla TGA-DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. TGA-DTG analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal analiz sisteminde 30-900°C sıcaklık aralığında ve 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır.

4.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

Membranların ısıtılırken ve/veya soğutulurken sergilediği davranışların incelenmesi ve özellikle proton iletkenliğini etkileyen camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen DSC analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Diamond Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazında 20-350°C sıcaklık aralığında ve 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır.

4.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Karışım membran sentezi sonrası, katkı malzemesi ve plastikleştirici eklendikten sonra membran yüzeyindeki değişimlerin anlaşılabilmesi ve sentez başarısının belirlenebilmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazıyla 3 farklı büyütmede (x20000, x50000 ve x100000) yapılmıştır.

4.2.7. Su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişim analizi

Membran performansını etkileyen parametreler arasında olan su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişimi ölçümlerinden önce membranlar, 100°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve nemi uzaklaştırılmıştır. 24 saat sonunda kuruyan membranların tartımları hassas terazide yapılmış, kalınlıkları SHEEN marka kalınlık ölçerle ve boyutları dijital kumpasla ölçülmüştür. Ölçüm işlemlerinden sonra membranlar farklı sıcaklık koşullarında saf su içinde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Suda beklemiş membranların yüzeylerindeki fazla su alınarak tartım, kalınlık ve boyut ölçümleri tekrar yapılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak aşağıdaki eşitlikler yardımıyla sırasıyla membranın su tutma kapasitesi (Eş. 4.3), şişme (Eş. 4.4) ve boyut değişim özellikleri (Eş. 4.5) belirlenmiştir.

$$\text{Su Tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{\text{ıslak ağırlık} - \text{kuru ağırlık}}{\text{ıslak ağırlık}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$\text{Şişme Özelliği (\%)} = \frac{\text{ıslak kalınlık} - \text{kuru kalınlık}}{\text{kuru kalınlık}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Boyut Değişimi (\%)} = \frac{\text{ıslak alan} - \text{kuru alan}}{\text{kuru alan}} \times 100 \quad (4.5)$$

4.2.8. İyon değişim kapasitesi (İDK) ve hidrasyon derecesi

İyon değişim kapasitesi membranın proton iletkenliği hakkında fikir sahibi olmaya yarayan temel deneylerden biridir. İyon değişim kapasitesi deneyinden önce membranlar 100°C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra membranlara protonlama işlemi uygulanmıştır. Protonlama işleminde membranlar 1 gün boyunca sülfürik asit içerisinde bekletilmiş, ertesi gün ise saf su içerisinde bekletilmiştir. Protonlama işleminden sonra yaklaşık eşit boyutta ve ağırlıkta kesilen membranlar, 0.1 M NaCl içinde 48 saat bekletilmiştir. Bu sırada Na⁺ iyonlarıyla membran yapısında bulunan H⁺ iyonları yer değiştirmektedir. 48 saat sonunda membranlar NaCl çözeltisinden çıkartılarak 0.01 M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonlar Shott TA500 plus marka ve model, 0,01 mL hassasiyetli, bilgisayar kontrollü titrasyon cihazı kullanılarak yapılmıştır. pH değeri 7 olduğu noktadaki harcanan titrant

miktarları kaydedilip membranların iyon değiştirme kapasitesi değerleri Eş. 4.6 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{İyon değişim kapasitesi (meq / g)} = \frac{\text{harcanan NaOH miktarı (mL)} \times M_{\text{NaOH}}}{\text{kuru membran ağırlığı}} \quad (4.6)$$

Membranların İDK'sı belirlendikten sonra, hidrasyon dereceleri Eş. 4.7 yardımıyla belirlenmiştir.

$$\lambda = \frac{10 \times \text{STK}}{\text{İDK} \times \text{MA}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.7)$$

Burada; λ , membranın hidrasyon derecesi; STK, su tutma kapasitesi; $\text{MA}_{\text{H}_2\text{O}}$ suyun molekül ağırlığıdır.

4.2.9. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Membranların yakıt pilinde kullanım ömürleri üzerinde önemli etkiye sahip olan mekanik dayanımları, DMA sonucu belirlenmiştir. DMA, Shimadzu marka mekanik analizör yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler analizden önce 40°C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutulmuştur. Örnekler 2 mm x 10 mm boyutlarında kesilmiş ve gerilme dayanım testleri oda sıcaklığında, 3 mm.dakika⁻¹ çekme hızında yapılmıştır.

4.2.10. Hidrolitik kararlılık deneyleri

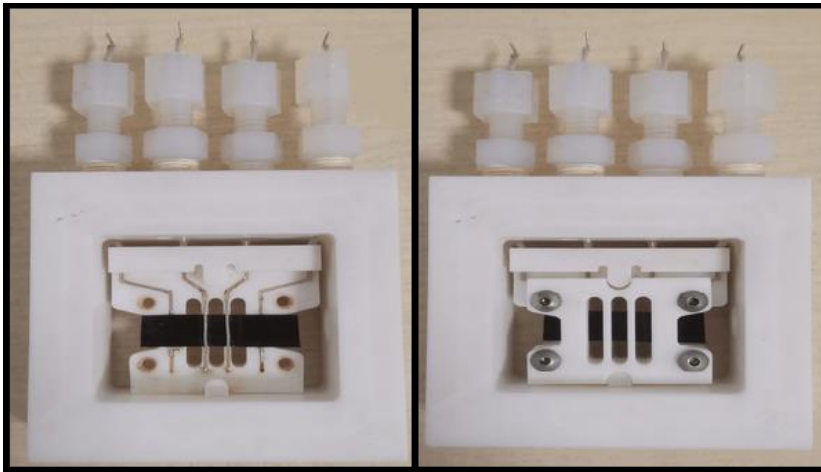
Membranlar yakıt pilinde sürekli olarak su ile temas halinde bulunduğundan dolayı zaman içerisinde hidrolitik kararlılıkları membranın kullanım ömrü açısından önem taşımaktadır. Bunun belirlenebilmesi amacıyla sentezlenen membranlarla hidrolitik kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hidrolitik kararlılık testinden önce membranlar 100°C'de 1 gün etüvde kurutulmuş ve tartımları alınmıştır. Daha sonra belirlenen süre boyunca PDMYP alışma sıcaklığı olan 80°C'de deiyonize suya konulmuştur. Ölçümlerden önce membranlar sudan çıkarılmış, 100°C'de nemi gidene kadar kurutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Bu işlem defalarca kez tekrarlanmış ve sentezlenen membranların hidrolitik kararlılığı bulunmuştur.

4.2.11. Oksidatif kararlılık deneyleri

Membranların oksidatif kararlılıkları, yakıt pilinde oluşabilecek olası hidroksil radikallerine karşı membran yapısının korunması için önemli bir parametredir. Membranların oksidatif kararlılığı Fenton testi ile belirlenmiştir. Hidrolitik kararlılık deneyine benzer şekilde uygun boyutlarda kesilen membran parçaları 100°C’de kurutulmuş ve tartımları alınmıştır. Daha sonra kütlece %3 hidrojen peroksit (H_2O_2 , Sigma-Aldrich, %30) ve 4 ppm Fe^{+2} ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kaynağı) içeren Fenton ajanına 80°C ve oda sıcaklığında batırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında Fenton ajanı içerisinden çıkartılan membran parçaları 100°C’de kurutulup tartımları tekrar alınmıştır. Bu işlem birkaç kez tekrarlanmış ve sentezlenen membranların oksidatif kararlılığı bulunmuştur.

4.2.12. Empedans analizi

Empedans analizleri membranların proton iletkenliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Sentezlenen membranların proton iletkenlikleri 4 probu teknik yardımıyla ölçülmüştür. Ölçümler %100 bağıl nemde, 30-80°C sıcaklıklar arasında CH680 potansiyostat cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden önce membranlar 1 x 4 cm boyutlarında kesilmiş ve protonlama işlemi uygulanmıştır. Protonlama işleminden sonra membran BT-112 kodlu iletkenlik (Resim 4.1) hücresine yerleştirilmiş ve ölçümler yapılmıştır.



Resim 4.1. BT-112 kodlu iletkenlik hücresi

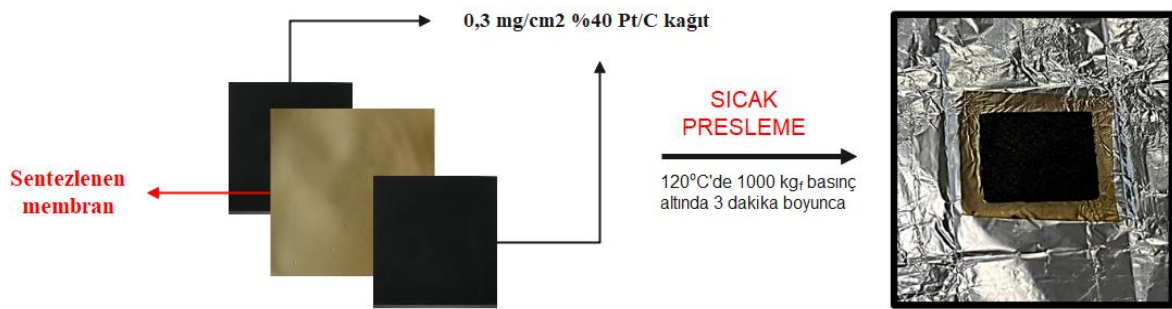
Nyquist diyagramından ölçülen membran direnci kullanılarak Eş. 4.8 yardımıyla membranın proton iletkenliği hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{L}{R \times W \times t} \quad (4.8)$$

Burada; L, elektrotlar arası mesafe; t, membran kalınlığı; W, membran genişliği; R, ölçülen direnç değeridir.

4.2.13. Membran elektrot düzeneğinin hazırlanması ve yakıt pili performans ölçümleri

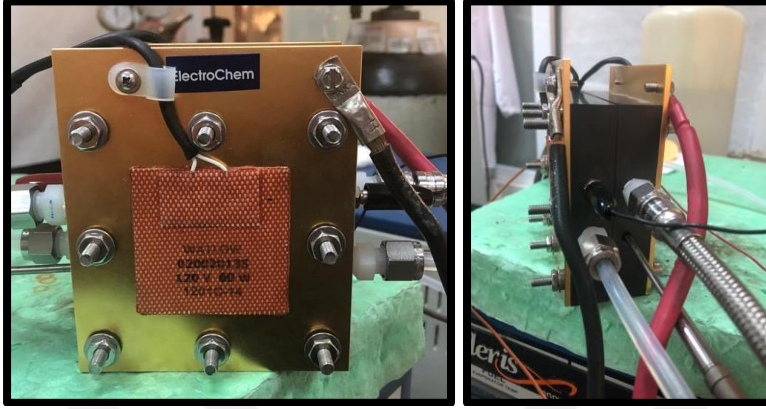
PDMYP tek hücre performans testinden önce sentezlenen membranla membran elektrot düzeneği (MED) hazırlanmıştır. MED hazırlanmadan önce, iyon değişim kapasitesi ve empedans analizine benzer şekilde membrana protonlama işlemi uygulanmıştır. MED’de Fuel Cell Store’dan alınan $0,3 \text{ mg/cm}^2$ %40 platin yüklü karbon kağıdı gaz difüzyon tabakası olarak kullanılmıştır. Protonlama işleminden sonra yapışmanın tam sağlanması için membran yüzeyine %5’lik Nafion çözeltisinden sürülmüş ve 5 cm^2 olacak şekilde kesilmiş iki karbon kağıt arasına yerleştirilmiştir. Karbon kağıdı arasına yerleştirilmiş membran düzeneği, 120°C sıcaklıkta 1000 kgf basınç altında 3 dakika boyunca sıcak preslemeye tabi tutulmuş ve böylelikle MED hazırlanmıştır. Hazırlanan MED’in şematik gösterimi ve son hali Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10. Hazırlanan membran elektrot düzeneği örneği

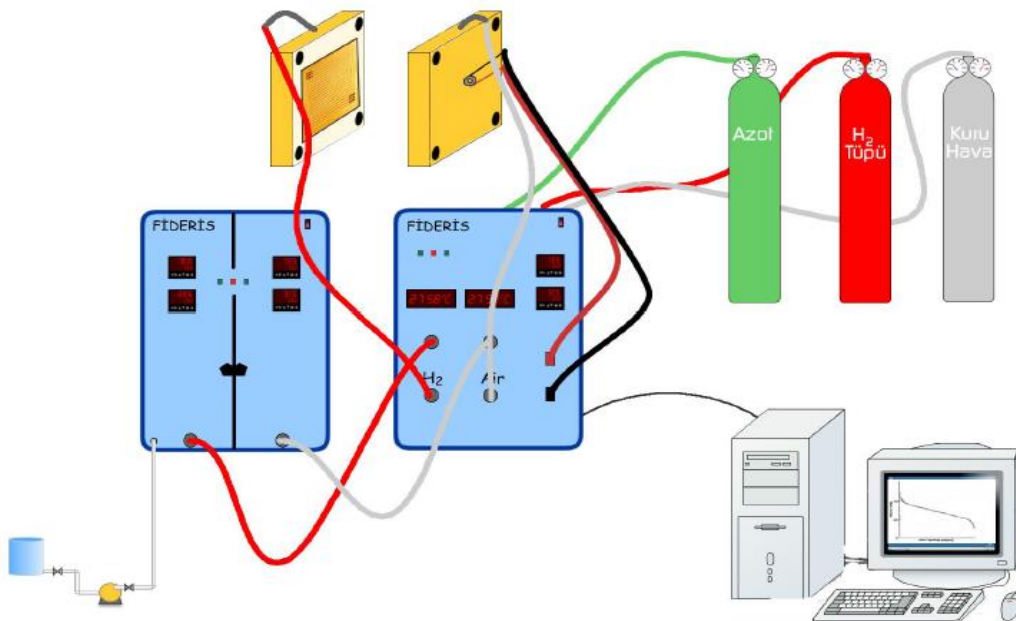
Membranların yakıt pili performans testleri Fideris marka test istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Test istasyonunun yanında gerçek yakıt pili koşullarını sağlamak amacıyla nemlendirme ünitesi bulunmaktadır. Performans ölçümlerinden önce hazırlanan MED, 5 cm^2 aktif alana sahip Electrochem markalı EFC-05-02 model serpantin tipi akış

kanalları olan tek hücreli yakıt piline yerleştirilmiştir. Kullanılan yakıt pili hücresinin görüntüsü Resim 4.2’de verilmiştir.



Resim 4.2. Yakıt pili performans testinde kullanılan yakıt pili hücresi

Daha sonra hücreye yerleştirilen membranın aktifleşmesi ve proton iletimini sağlaması amacıyla 3-4 saat süreyle 70°C sıcaklığa ayarlanan nemlendirme ünitesinden %100 bağıl nemde azot gazı geçirilmiştir. Performans ölçümleri için stokiyometrik (1/2) oranda %100 bağıl nemde hidrojen/kuru hava beslemesi yapılmış ve yakıt pili hücresinin sıcaklığı 80°C’ye getirilmiştir. Gerçekleştirilen şartlandırma işlemi sonucunda farklı potansiyellerde akım değerleri ölçülmüş, akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu elde edilmiştir. Yakıt pili performans test sisteminin şematik görüntüsü Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Tek hücre yakıt pili performans test sisteminin şematik görüntüsü [144]

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Doktora tez çalışmasının amacı PDMYP’de kullanılmak üzere ticari Nafion membrana alternatif olabilecek yüksek proton iletkenliğine, yüksek kimyasal-termal kararlılığa sahip ucuz membranların geliştirilmesidir. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucu SPEEK ve PVA polimerlerinin birlikte iyi bir sinerji oluşturdukları belirlenmiştir. SPEEK polimerinin sülfonasyon derecesi ile beraber artan proton iletkenliği ve PVA’nın iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması bu polimerlerin seçiminin temellerini oluşturmuştur. Bunun yanı sıra etkin bir katkı malzemesi kullanılması ile membran özelliklerinin istenilen yönde ayarlanabileceği belirlenmiştir. SPEEK-PVA karışım membranı hazırlandıktan sonra mekanik özelliklerin iyileşmesinin yanında proton iletkenliğini sağlayan sülfonik asit gruplarının yapıda azalmasından dolayı proton iletkenlik değerinde saf SPEEK membrana oranla azalma yaşanacağı düşünülmüştür. Bu sebeple bu dezavantajı yok etmesi muhtemel olan ve literatürde kullanımı bulunmayan FBA’nın katkı malzemesi olarak yapıya katılmasına karar verilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sırasında, sentezlenen karışım membranlarının su içerisinde kısmi çözünme yaşadığı kütle kaybı deneylerinden sonra belirlenmiş ve bunun engellenebilmesi için yapılan araştırmalar sonucunda termal çaprazlama işleminin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Ancak termal çaprazlama işlemi ile birlikte membranların mekanik dayanımlarında ciddi düşüşler yaşanmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda, PEG polimerinin termal dayanımının ve asitli ortamlardaki kararlılığının yüksek olduğu, toksik olmadığı ve genellikle PVA gibi polimerlerde plastikleştirici olarak esnekliği artırma amacıyla kullanıldığı belirlenmiştir. Azalan mekanik dayanımı iyileştirmek, membran yapısının elastikiyetini ve esnekliğini arttırmak için yapıya plastikleştirici olarak PEG katılmıştır.

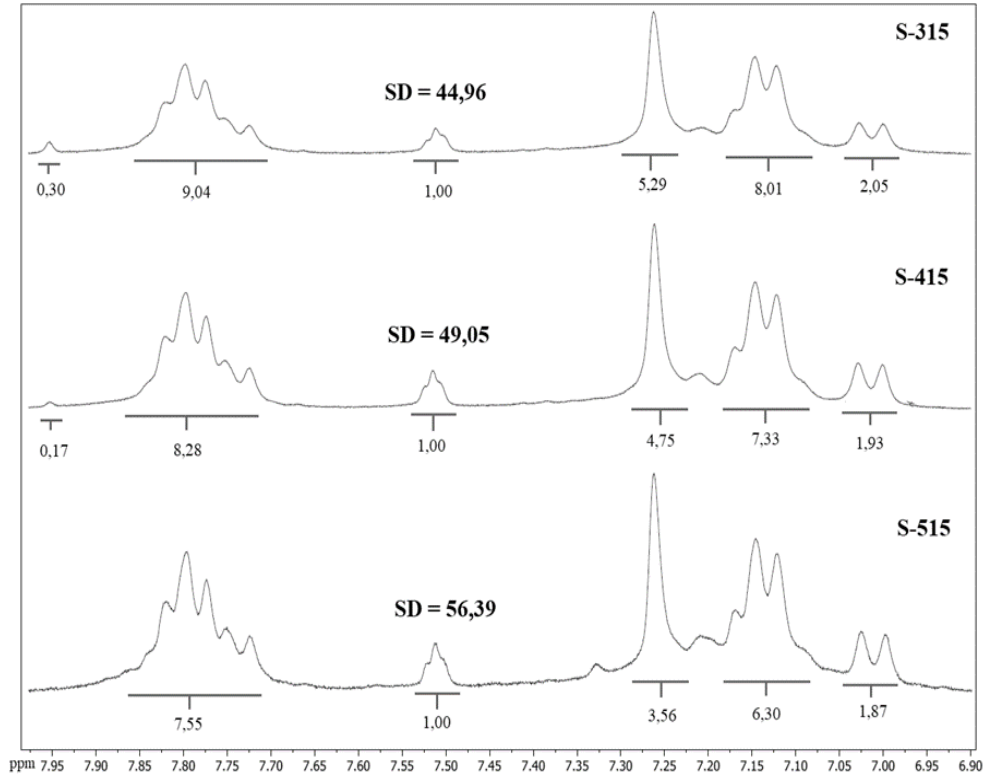
Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları bu bölümde altı (6) alt başlık altında incelenmiştir. İlk bölümde farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEEK membranlarının, ikinci bölümde farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK polimerleri ile PVA polimerinin (sırasıyla kütlece %90-%10), üçüncü bölümde farklı kütle oranlarında SPEEK-PVA karışım membranlarının, dördüncü bölümde farklı kütle oranlarında FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranlarının, beşinci bölümde farklı kütle oranlarında PEG katkılı karışım membranlarının yakıt piline yönelik karakterizasyon çalışmaları ve bu çalışmaların sonuçları verilmiştir. Altıncı bölümde ise, gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları sonucu en uygun bileşime sahip membranlarıyla gerçekleştirilen tek hücre performans testlerinin sonucu

verilmiştir. Son bölümde ise, en iyi performans testi sonucuna sahip membran ile ticari Nafion-117'nin karşılaştırmalı ekonomik analizi verilmiştir.

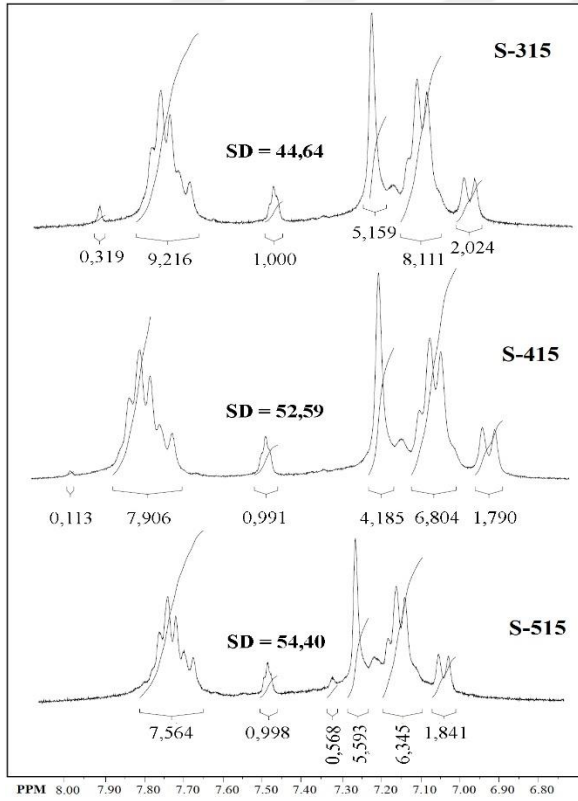
5.1. Farklı Sülfonasyon Derecelerine Sahip SPEEK Membranlarla Gerçekleştirilen Çalışmalar

Doktora tez çalışmasında ilk olarak PEEK sülfonasyonu ile SPEEK sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen membranlarla, SPEEK polimerinin farklı sülfonasyon derecelerindeki (SD) davranışları incelenmiştir. Sülfonasyon derecesi, sülfolanmış PEEK birimlerinin molar sayısının tekrar eden PEEK birimlerinin molar sayısına oranı olarak tanımlanmaktadır [129, 145]. PEEK'in sülfonasyon tepkimesi, yüklü grupları polimer zincirlerine iyon değiştirebilir hale getirmek için kullanılan ikinci dereceden elektrofilik bir tepkime. Tepkime, PEEK yapısına sülfonik asit ($-SO_3H$) grubunun eklenmesi ile gerçekleşir. Sülfonik asit grubu ($-SO_3H$), aromatik halkaya yer değiştirme tepkimesi ile bağlanmaktadır [146, 147]. Sülfonasyon sonucu elde edilen SPEEK ile yapı hidrofilik ve proton iletken özellik kazanmakla birlikte termal kararlılık, mekanik dayanımı azalmaktadır [129, 147, 148].

Bu çalışmada, farklı sülfonasyon dereceleri, sülfonasyon işlemi sırasında PEEK polimerinin H_2SO_4 içerisinde kalma süresi ile kontrol edilmiştir. Sıcaklık $50^\circ C$ 'de sabit tutularak, 3 saat 15 dakika, 4 saat 15 dakika ve 5 saat 15 dakika tepkime sürelerinde sülfonasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Düşük sülfonasyon derecesine sahip SPEEK membranlar, yüksek fizikokimyasal özelliklere rağmen düşük proton iletkenliği sergilerken, yüksek sülfonasyon derecesine sahip SPEEK membranlar ise düşük mekanik özelliklere rağmen yüksek proton iletkenliği sergiler [147, 149, 150]. Bu sebeplerden dolayı SPEEK membranların sülfonasyon dereceleri ne çok yüksek ne de çok düşük olacak şekilde, optimumda tutulmaya çalışılmıştır. Sentezlenen SPEEK polimerlerinin sülfonasyon dereceleri H-NMR ve İDK testleri sonucunda belirlenmiştir. H-NMR sonucu elde edilen veriler, MestreNova® ve SpinWorks 4® adlı yazılımlar kullanılarak analiz edilmiştir. MestreNova® ve SpinWorks 4® yazılımları kullanılarak gerçekleştirilen analiz sonuçları sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de verilmiştir. Piklerin altında bulunan sayılar o pikin alanını vermektedir.



Şekil 5.1. MestreNova® yazılımı ile sülfonasyon derecesinin belirlenmesi



Şekil 5.2. SpinWorks 4® yazılımı ile sülfonasyon derecesinin belirlenmesi

H-NMR analizinde yaklaşık 7,50 ppm’de bulunan pik SO₃H grubunu temsil etmektedir. Bu grubun yoğunluğu ve şiddeti tekrarlanan birim başına sülfonasyon derecesinin tahmini için kullanılmaktadır [151, 152]. SPEEK’in sülfonasyon derecesi hesaplanırken 7,50 ppm’deki pik H_E olarak adlandırılırken, 7.20 ppm ve 7.14 ppm civarında gözlemlenen iki çatallı pik sırasıyla H_C ve H_B olarak adlandırılır. Bu pikler sülfolanmış hidrokinon halkasındaki protonları temsil etmektedir [151, 153]. Aromatik halkalara bağlı diğer hidrojenlere karşılık gelen sinyallere ait pikler H_A, A’, B’, D olarak adlandırılır [154]. SPEEK polimerlerinin sülfonasyon derecesi belirlenirken tüm bu piklerden yararlanılmakta ve aşağıda verilen formüllerle (Eş. 5.1 ve Eş. 5.2) hesaplanmaktadır.

$$\frac{n}{12 - 2n} = \frac{\text{Alan } H_E}{\sum \text{Alan } H_{A, A', B, B', C, D}} \quad (5.1)$$

$$\text{Sülfonasyon Derecesi (SD)} = n \times 100 \quad (5.2)$$

Burada n, tekrar eden birim başına H_E proton sayısıdır.

Gerçekleştirilen analiz sonucunda MestreNova® yazılımı ile S-315 polimerinin %44,96, S-415 polimerinin %49,05 ve S-515 polimerinin %56,39 sülfonasyon derecesine sahip olduğu, SpinWorks 4® yazılımıyla ise, S-315 polimerinin %44,64, S-415 polimerinin %52,59, S-515 polimerinin ise %54,40 sülfonasyon derecesine sahip olduğu belirlenmiştir. Beklenildiği gibi sülfonasyon süresinin artmasıyla sülfonasyon derecesi de artmaktadır. Sülfonasyon derecesinin artmasıyla literatürde belirtildiği gibi 7,50 ppm civarındaki sülfonasyon grubuna ait pikin şiddetinde artış olmuştur [155, 156]. MestreNova® ve SpinWorks 4® yazılımlarıyla gerçekleştirilen analiz sonuçlarında elde edilen sülfonasyon derecelerinde ufak farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu küçük farklılıkların, yazılımların kullandığı matematiksel integrasyon yöntemlerinden ve pik yerlerinin elle seçilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

H-NMR analizinin dışında iyon değişim kapasitesi deneyleri sonucunda da SPEEK polimerlerinin sülfonasyon dereceleri Eş. 5.3 yardımıyla belirlenmiştir.

$$\text{Sülfonasyon derecesi} = \frac{288 \times \text{İDK}}{1000 - 102 \times \text{İDK}} \times 100 \quad (5.3)$$

İyon değişim kapasitesi sonucu, S-315 polimerinin % 43,74, S-415 polimerinin % 50,914 ve S-515 polimerinin % 60,165 sülfonasyon derecesine sahip olduğu belirlenmiştir. Her üç farklı yöntemle hesaplanan sülfonasyon dereceleri ve sülfonasyon tepkime koşulları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen SPEEK polimerlerinin sülfonasyon dereceleri ve sülfonasyon tepkime koşulları

	Tepkime sıcaklığı	Tepkime süresi	SD (%) MestreNova®	SD (%) SpinWorks 4®	SD (%) İDK
S-315	50°C	3 s 15 dk	44,96	44,64	43,74
S-415	50°C	4 s 15 dk	49,05	52,59	50,91
S-515	50°C	5 s 15 dk	56,39	54,40	60,16

Sıcaklığın sabit tutulduğu bu deneylerde, üç farklı yöntem kullanılarak elde edilen sülfonasyon derecesi sonuçları birbirleri ile tutarlıdır ve elde edilen sonuçların tümü de literatürde verilen sonuçlarla uyumlu olarak sülfonasyon süresinin artmasıyla sülfonasyon derecesinin arttığını ortaya koymuştur [145, 152, 157]. Ayrıca birçok araştırmacı farklı sıcaklıklarda sülfonasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen PEEK sülfonasyon işlemlerinde, yapılan çalışmaya benzer şekilde aynı sülfonasyon derecelerini elde etmek için 30-90 saat aralığı gibi uzun bir sürede tepkimenin devam etmesi gerektiği bildirilmiştir [147, 157, 158]. Tepkime sıcaklığı artırılarak çok daha kısa zamanda istenilen sülfonasyon derecesine ulaşılabilirdiği görülmüştür. Sülfonasyon tepkimesinin ekzotermik bir elektrofilik yer değiştirme tepkimesi olduğu düşünülürse, sıcaklık artışıyla birlikte artan tepkime kinetiği bu durumun oluşmasını sağlamaktadır.

Gerçekleştirilen çalışmalar sırasında, sülfonasyon tepkime süresinin ve dolayısıyla sülfonasyon derecesinin SPEEK verimi başta olmak üzere polimer özelliklerini ciddi bir oranda değiştirdiği gözlemlenmiştir. Bu değişimin daha iyi anlaşılabilmesi ve sülfonasyon tepkime süresiyle sülfonasyon derecesi arasındaki ilişkinin daha net belirlenebilmesi

amacıyla, doktora çalışması kapsamında olmayan, 6 saat 15 dakika ve 7 saat 15 dakika sülfonasyon sürelerine sahip SPEEK polimerleri sentezlenmiştir. Bu polimerlerin sülfonasyon dereceleri daha önce olduğu gibi, MestreNova® ve SpinWorks 4® yazılımlarıyla belirlenmiştir. 6 saat 15 dakika sürede sentezlenen polimerin sülfonasyon derecesi %63,32 ve % 62,84 bulunurken, 7 saat 15 dakika sürede sentezlenen polimerin sülfonasyon derecesi %68,1 ve %66,81 olarak bulunmuştur. Bu polimerlere ait H-NMR analiz sonuçları EK-1’de verilmiştir. Farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEEK polimerlerinin gözlemlere dayalı özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEEK polimerlerinin gözleme dayalı özellikleri

	Çözünürlük			Çözelti içerisinde oluşturduğu renk	Sülfonasyon sonrası elde edilen SPEEK verimi
	DMAc	DMSO	Su		
SD < 0,45	x	az	x	beyaz	çok düşük
0,45 < SD < 0,55	az	iyi	x	gri	düşük
0,55 < SD < 0,67	iyi	mükemmel	x	sarı	iyi
SD > 0,67	mükemmel	mükemmel	az	açık sarı	mükemmel

50°C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilen sülfonasyon işleminde 4 saat ve daha az süren tepkime sürelerinde SPEEK veriminin oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu sürenin PEEK peletlerinin derişik sülfürik asit içerisinde çözünmesi için yeterli bir zaman olmadığı belirlenmiştir. Yapılan deneylerde, bu süre içerisinde 6 gr PEEK polimerinden yaklaşık olarak 1 gr SPEEK polimerinin elde edildiği görülmüştür. Bu durum elde edilen SPEEK veriminin oldukça düşük olmasına sebebiyet vermektedir. Artan tepkime sürelerinde ise, özellikle 5 saatten sonra SPEEK veriminin oldukça arttığı ve 6 gr PEEK polimerinden yaklaşık olarak 7,2 gr SPEEK elde edildiği belirlenmiştir. Bu durum 50°C sıcaklıkta gerçekleşen tepkimede, PEEK peletlerinin tamamının derişik sülfürik asit içerisinde çözünmesi için gerekli sürenin yaklaşık 5 saat civarında olduğu sonucunu doğurmuştur. Bunun yanı sıra, farklı SD’ye sahip polimerlerin farklı çözücülerde çözüldüğü belirlenmiştir. SD’nin artmasıyla birlikte çözünürlüğün arttığı ancak düşük SD’lerde bir çözücü içerisinde polimerin zor çözüldüğü ve düşük çözünürlüğe sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca polimerlerin çözücü içerisindeki çözelti renklerinin bile farklı olduğu ve SD arttıkça

çözelti renginin açıldığı belirlenmiştir. Literatürde gerçekleştirilen bir çalışmada, farklı sülfonasyon süresinde ve farklı sülfonasyon sıcaklıklarında elde edilen SPEEK membranların farklı çözücülerde çözündüğü ve çalışmamıza benzer şekilde SD'nin azalmasıyla çözünürlüğün azaldığı belirtilmiştir [147]. Bunun yanı sıra, Jun ve ark. gerçekleştirdiği bir çalışmada, sentezledikleri SPEEK polimerlerini dört farklı organik çözücüde (NMP, DMSO, DMAc, DMF) çözmüş ve membranların farklı performanslar sergilediğini belirtmişlerdir [146]. Bu nedenden dolayı yüksek performans değeri elde edilen DMSO, çalışma boyunca çözücü olarak kullanılmıştır.

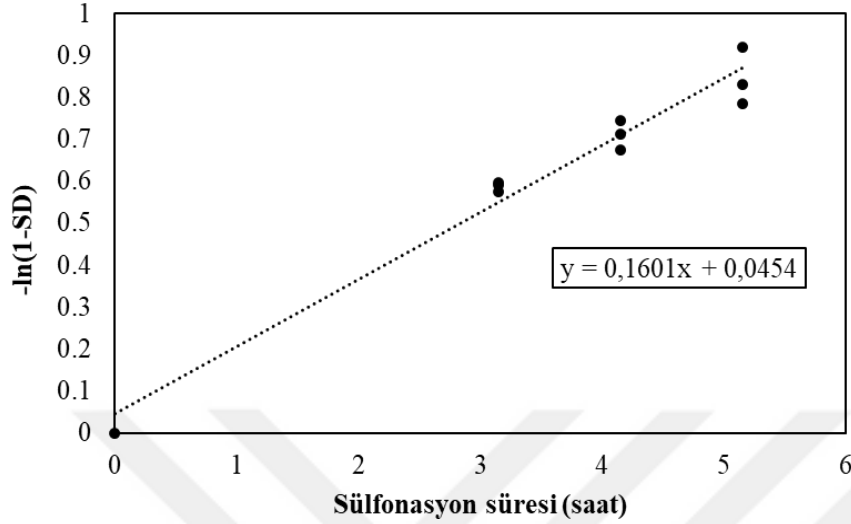
50°C sıcaklıkta gerçekleştirilen sülfonasyon tepkimesi için SD ile sülfonasyon süresi arasında bir bağıntı bulunmaya çalışılmıştır. Huang ve ark. gerçekleştirdikleri çalışmada, sülfonasyon kinetiği ile SD arasında bir ilişkinin olduğunu rapor etmişlerdir [159]. SD ile sülfonasyon süresi arasında kurdukları denklem Eş. 5.4'de verilmiştir.

$$-\ln(1-SD)=k \times C_s \times t \quad (5.4)$$

Burada; k, tepkime hız sabiti (L/mol.saat); C_s , sülfürik asit derişimi (mol/L); t, sülfonasyon derecesidir (saat).

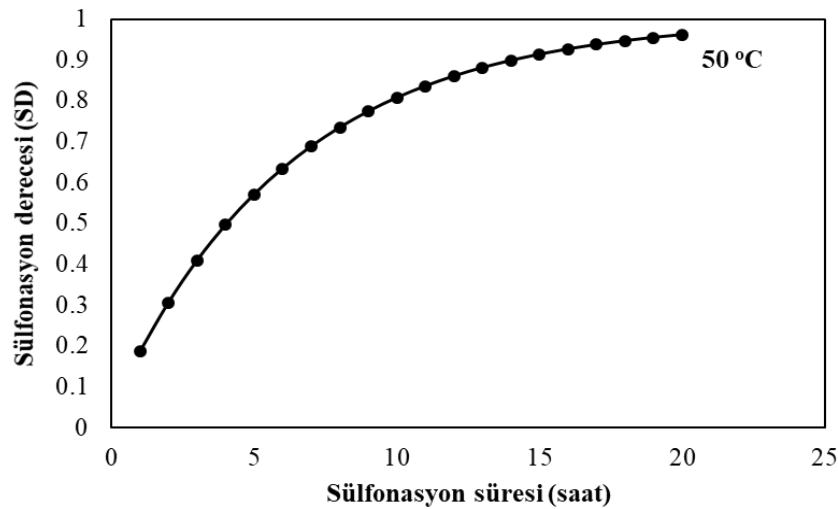
Bu denklemde sülfonasyonun ikinci dereceden bir tepkime olduğu ve tekrar eden birimlerin her birine yalnızca bir $-SO_3H$ grubunun eklendiği varsayımı yapılmıştır. Bu kinetik denkleme göre $-\ln(1-SD)$ ile sülfonasyon süresi düzlemsel bir ilişki içerisinde ve grafik çizildiğinde elde edilen eğim $k.C_s$ 'e eşit olmaktadır. 5 farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK polimerleriyle gerçekleştirilen, iki farklı yazılım ve iyon değiştirme kapasitesi ile belirlenen sülfonasyon derecelerinin sülfonasyon sürelerine karşı çizilen grafik Şekil 5.3'de verilmiştir. Elde edilen grafik sülfonasyon süresi ile $-\ln(1-SD)$ arasında doğrusal bir ilişkinin olduğunu doğrulamıştır. Ancak çizginin orijini kesmediği belirlenmiştir. Benzer şekilde literatürde yapılan çalışmada da sifıra yakın bir kesişim değeri gözlenmiş ve bu değerin deneysel hatalardan kaynaklandığı bildirilmiştir [159]. Bunun nedeni olarak sülfonasyon başlangıcında topaklanmanın önüne geçilebilmesi için PEEK peletleri yavaş yavaş çözeltiye ilave edilmektedir ve son PEEK peleti çözeltiye eklendikten sonra sülfonasyon süresi başlamaktadır. Bu PEEK peletlerinin eklenmesi sırasında ve tepkimeyi durdurmak amaçlı

buzlu su içerisinde karışana kadar geçen sürenin buradaki hatayı oluşturduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.3. 50°C sıcaklıktaki sülfonasyon sürelerinin -ln(1-SD)'ye karşı grafiği

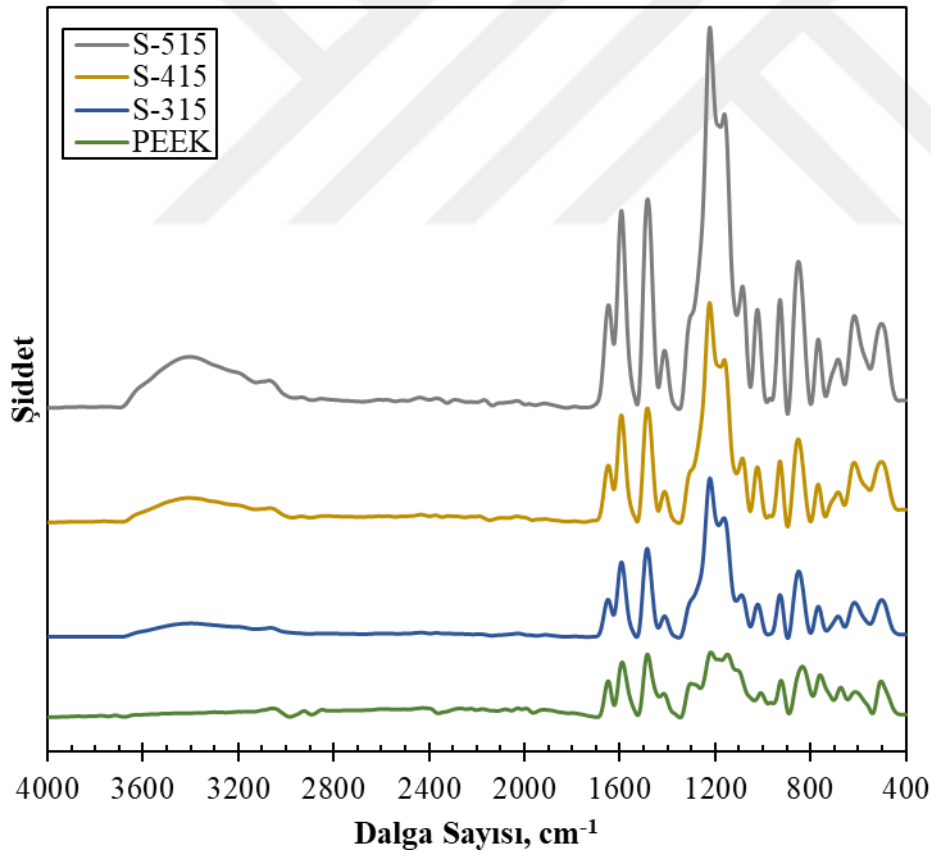
-ln(1-SD)'ye karşı çizilen sülfonasyon sürelerinde denklemin eğiminin 0,1601 olduğu belirlenmiştir. Buradaki değer daha önceden de bahsedildiği gibi eğim $k.C_s$ 'e eşittir ve sülfonasyon işlemi sırasında 18 M sülfürik asit kullanıldığı dikkate alınarak tepkime hız sabiti 0,00836 L/mol.saat olarak hesaplanmıştır. Elde edilen doğrusal denklem kullanılarak teorik olarak 50°C tepkime sıcaklığında, sülfonasyon süresi ile elde edilebilecek SD hesaplanmıştır. Teorik olarak elde edilen sülfonasyon süresine karşı SD'ler Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4. 50°C tepkime sıcaklığında sülfonasyon sürelerine karşı elde edilebilecek teorik SD'ler

8 saate kadar sülfonasyon derecesinde neredeyse doğrusal bir artış vardır. Bu süreden sonra artış hızı düşmüştür. Daha önce bahsedildiği gibi, kullanılan kinetik formül ikinci dereceden tepkime varsayımı için geçerlidir. İkinci dereceden tepkime hipotezi, birinci tip yer değiştirme ile de ilgilidir. Birinci tip yer değiştirme düşük sülfonasyon derecelerinde geçerlidir, ikinci tip yer değiştirme ise yüksek sülfonasyon derecelerinde başlamaktadır [159, 160].

Farklı SD'ye sahip SPEEK polimerlerinin yapısal özelliklerini belirlenmesi ve sülfonasyon derecesi ile değişen yapıları belirlemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca SPEEK ile PEEK arasındaki yapısal farklılıkları belirlemek amacıyla PEEK polimeri ile de FTIR analizi yürütülmüştür. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK membranları ve PEEK ile gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu Şekil 5.5'de verilmiştir.

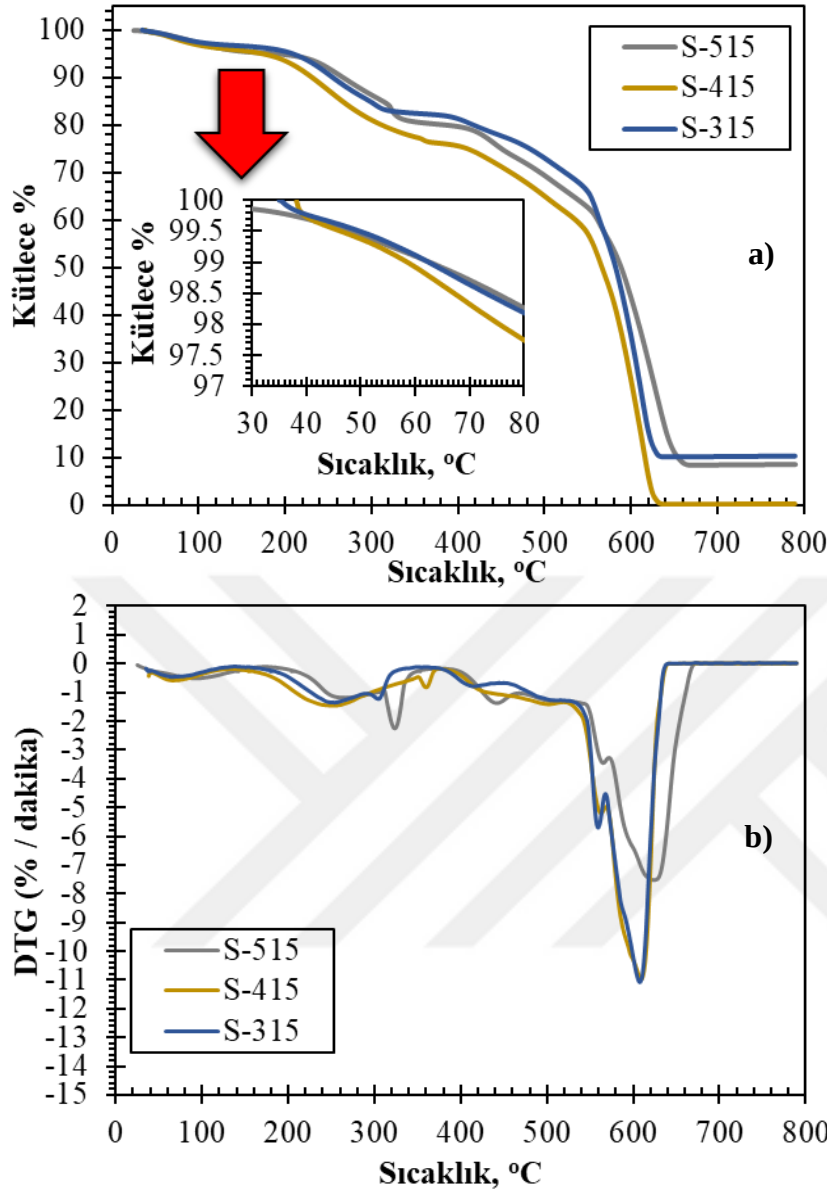


Şekil 5.5. PEEK ve sentezlenen SPEEK polimerlerinin FTIR spektrumları

SPEEK polimerinin FTIR spektrumunda görülen, simetrik ve asimetrik O=S=O gerilme titreşimini temsil eden yaklaşık 1255, 1080 ve 1020 cm^{-1} dalga sayılarındaki şiddetli piklerin varlığı sülfonik asit gruplarının varlığını göstermektedir [27, 161, 162]. Sülfonasyon

derecesinin artmasıyla simetrik ve asimetrik O=S=O gerilme titreşimini temsil eden piklerin şiddetinde belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra yaklaşık 845 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} merkezli çatallı iki pikin şiddeti de sülfonasyon derecesinin artmasıyla birlikte artmıştır. Literatürde yapılan bir çalışmada sülfonasyon derecesinin artmasıyla yaklaşık 1650 cm^{-1} dalga sayısında bulunan omurga karbonil (C=O) grubuna ait pik şiddetinde artma gözlemlendiği rapor edilmiştir [161]. 845 cm^{-1} merkezli pikin sülfonasyon ile 1,2,4-trisüstitüe edilmiş aromatik bir halka içinde izole edilmiş hidrojenlerden kaynaklandığı belirlenmiştir [163]. Sülfonasyon derecesinin artmasıyla artan hidrofilik sülfonik asit grupları ile yaklaşık $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında bulunan ve hidroksil (OH) gruplarını temsil eden pik şiddetinde artış söz konusudur [129, 164]. Bu artış moleküler su ile etkileşime giren sülfonik asit gruplarının OH titreşimine atfedilmiştir [162]. Bunlar haricinde yaklaşık 1310 ve 1470 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen piklerin 1,3,4-trisüstitüe edilmiş aromatik C – C iskelet titreşim bandına, 1595 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin ise aromatik C=C yapısına ait olduğu belirlenmiştir [27]. FTIR sonuçları göz önüne alındığında sentezlenen SPEEK polimerlerinin istenilen yapısal özelliklere sahip olduğu ve literatüre paralel değişimlerin gerçekleştiği gözlenmiştir.

Farklı SD'ye sahip SPEEK polimerlerinin termal kararlılığı TGA-DTG ile analiz edilmiştir. SPEEK polimerlerinin TGA-DTG termogramları Şekil 5.6'da verilmiştir. Literatürde yer alan çalışmada, PEEK polimerinin yaklaşık $500\text{--}600^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ilk kütle kaybının gerçekleştiği belirtilmiştir [165-167]. SPEEK polimerlerinin üçünde de daha düşük sıcaklıklarda ilk bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür. PEEK polimerinin termal dayanımı yüksektir, SPEEK ise yüksek sıcaklıklarda PEEK'e oranla daha az kararlıdır ve ısıya dayanımı daha düşüktür [129]. Bu durumun sülfonik asit gruplarının neden olduğu polimer omurganın katalitik bozunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir [161]. Üç farklı SPEEK membranının da aynı davranışı sergilediği ve üç basamaklı bozunmaya uğradığı görülmektedir. S-315 kodlu membranın TGA termogramı incelendiğinde ilk bozunmanın $50\text{--}115^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında gerçekleştiği ve toplam kütlenin yaklaşık % 3'ünün bu bozunmada kaybolduğu belirlenmiştir. S-415 ve S-515 kodlu membranlarda ise ilk bozunmalar sırasıyla $38\text{--}150^\circ\text{C}$ ve $40\text{--}160^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında gerçekleşmiş olup kütlece % 4,3 ve % 4,7 kayıp gerçekleşmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda, $50\text{--}157^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında gerçekleşen kütle kaybının absorplanan suyun yok olmasından ve sülfonik asit grubunun hidrofilik yapısından dolayı yüzeyde bulunan nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir [27, 146].



Şekil 5.6. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK polimerlerinin a) TGA termogramları, b) DTG termogramları

İkincil bozunmanın gerçekleştiği 190-385°C sıcaklık aralığında ise SPEEK yapısındaki sülfonik asit gruplarının termal bozunmasının gerçekleştiği, desülfonasyon tepkimesi ile SO₂ ve CO₂'nin serbest kaldığı belirlenmiştir [168, 169]. Bu bozunmada S-315 kütlece %17, S-415 kütlece %24 kayıp yaşarken S-515 ise kütlece %19'unu kaybetmiştir. 385-675°C sıcaklıklar arasında gerçekleşen ve en fazla kütle kaybının yaşandığı üçüncü bozunmada ise ana polimer omurganın bozunduğu rapor edilmiştir [170, 171]. Bu son bozunma tüm SPEEK polimerler için DTG termogramında da en yüksek pik olarak görülmektedir. DTG termogramlarına bakıldığında 560-620°C sıcaklıkları arasında SPEEK polimerlerinin iki ekzotermik pik verdiği gözlemlenmiştir. Bu ekzotermik pikler SPEEK'in ana zincirinin

bozunmasını temsil etmektedir [172]. Son bozunmadan sonra S-315, S-415 ve S-515'in sırasıyla toplam kütesinin %89,76, %99,3 ve %91,6'sını kaybettiği belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalardan, Ticari Nafion-117 membranın TGA termogramları incelendiğinde SPEEK polimerlere benzer şekilde üç basamaklı bozunma davranışı sergilediği görülmektedir [115, 168]. Ana yapının bozunmaya başladığı sıcaklığın 350-400°C arasında olduğu belirtilmiş ve farklı SD'ye sahip SPEEK polimerlerinin termal kararlılığının ticari Nafion'a oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. SPEEK membranların bozunma sıcaklığının Nafion-117'ye göre daha yüksek olması, çalışma sıcaklığının artırılabilceğini ve sonuç olarak Pt katalizörün CO yerine seçici olarak H₂ adsorpladığı (zehirlenmediği), 120°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca Şekil 5.6-a'da 30-80°C arasında büyütülmüş TGA termogramları incelendiğinde, sentezlenen SPEEK polimerlerinin PDMYP çalışma sıcaklığı için termal olarak kararlı olduğu belirlenmiştir.

Membranların diğer önemli özelliklerinden biri camsı geçiş sıcaklıklarıdır (T_g). Membranın termal dayanımının bir göstergesi olan T_g , yakıt pili içerisinde sıcaklığa ve neme maruz kalacak olan membranın direncini göstermektedir. Ayrıca T_g membranın iyonik iletkenliğini etkileyen parametrelerden biridir. Yakıt pili çalışma sıcaklığı, membranın camsı geçiş sıcaklığından düşükse proton iletimi Arrhenius yasasına (Eş. 5.5), yükseğe Vogel-Tammen-Fulcher (VTF) yasasına (Eş. 5.6) uygun olarak gerçekleşmektedir [75].

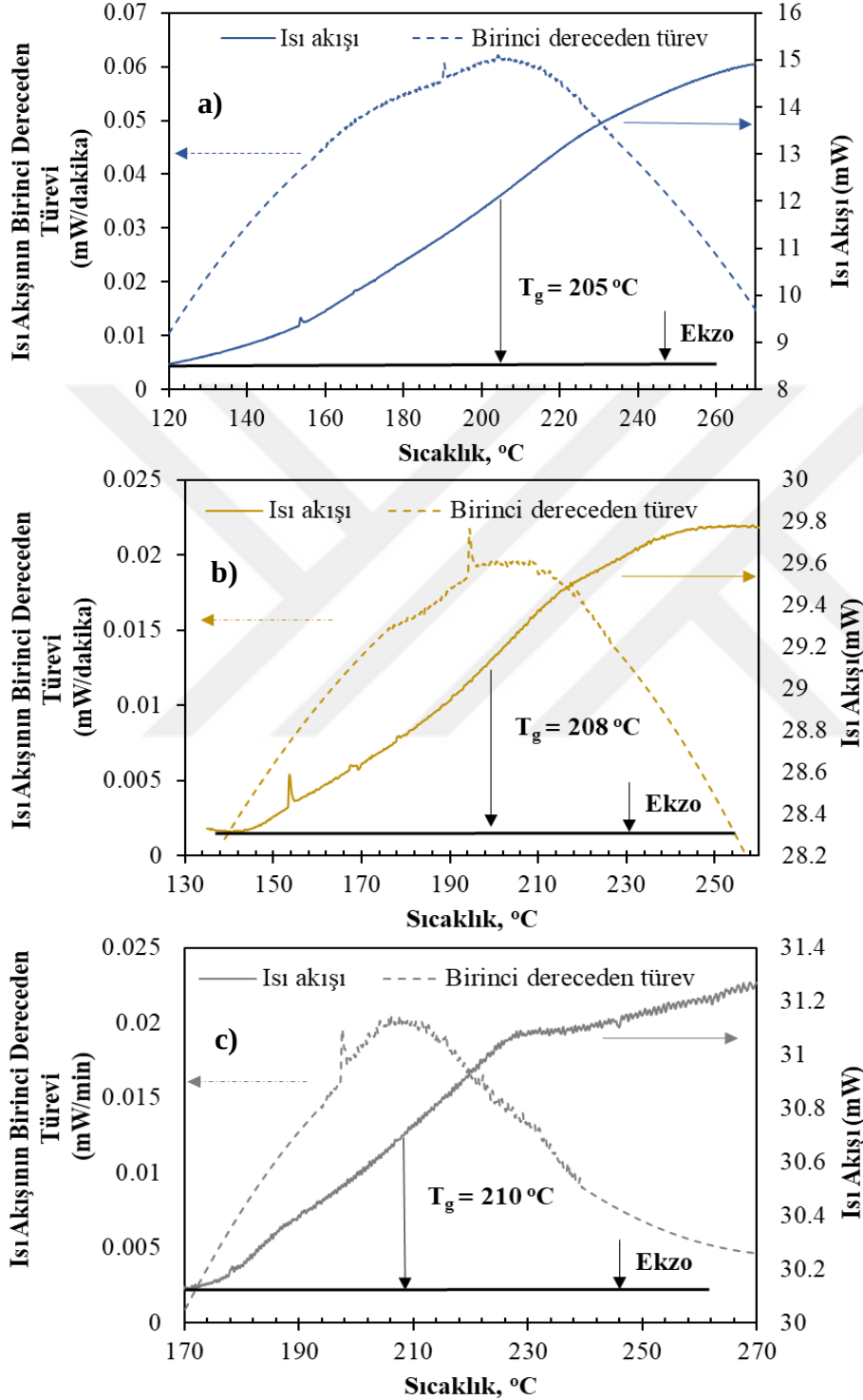
$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.5)$$

Burada; σ , proton iletkenliği (S/cm); A, eksponansiyel faktör; E_a , aktivasyon enerjisi (kJ/mol); R, gaz sabiti (J/mol.K); T, sıcaklıktır (K) [173].

$$\ln \sigma_{dc} = \ln \sigma_{\infty} - \left(\frac{B}{T - T_0} \right) \quad (5.6)$$

Burada; B malzemeye bağlı empirik parametreler; T_0 , Vogel sıcaklığı (ideal camsı geçiş sıcaklığına eşittir); σ_{∞} , yüksek sıcaklıklarda iletkenlik sınırı ile ilgili ön faktördür [173, 174]. Sentezlenen SPEEK polimerlerinin T_g 'sinin belirlenmesi amacıyla DSC analizleri yürütülmüştür. SPEEK polimerleri ile gerçekleştirilen DSC analizleri sonucu elde edilen

termogram Şekil 5.7’de verilmiştir. Bu termogramlarda ısı akışının zamana göre 1. Dereceden türevi alınarak T_g ’nin daha net belirlenebilmesi sağlanmıştır.

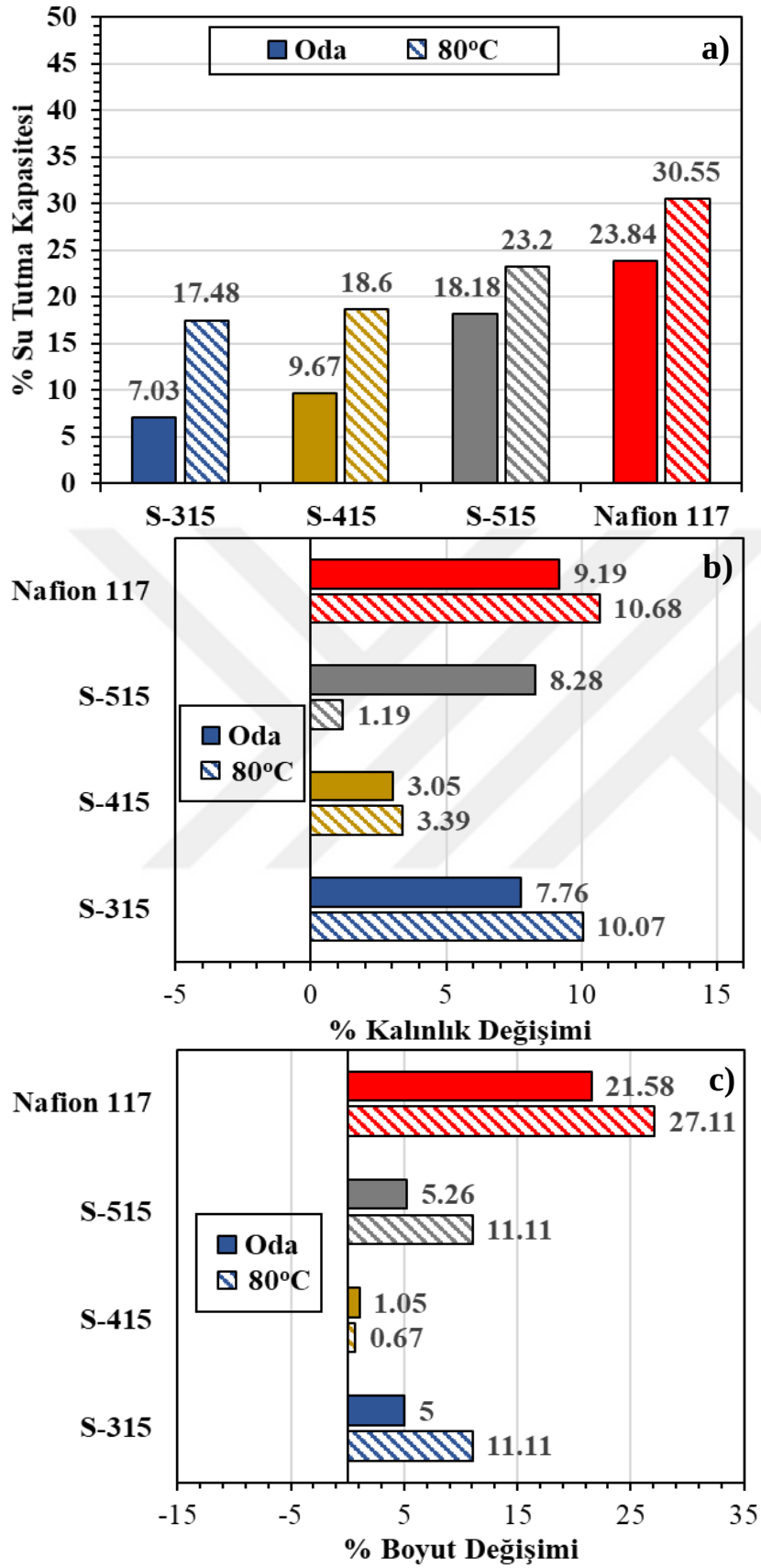


Şekil 5.7. SPEEK polimerlerinin DSC termogramları a) S-315, b) S-415, c) S-515

PEEK polimerinin T_g ’sinin yaklaşık 145°C olduğu belirtilmiştir [148, 175, 176]. Gerçekleştirilen DSC analizleri sonucunda literatürle uyumlu olacak şekilde sülfonasyon

derecesinin artmasıyla beraber T_g 'si artmıştır [177, 178]. Polimer omurgasına $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının bağlanmasıyla yapının segmental hareketi kısıtlanır ve böylece $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları arasındaki güçlü iyonik etkileşim polimer zincirine sertlik kazandırır [177, 179, 180]. Bu durum SD'deki artışla birlikte T_g 'nin artmasına sebebiyet vermektedir. Sentezlenen S-315, S-415 ve S-515 kodlu membranların yaklaşık olarak sırasıyla 205°C , 208°C ve 210°C 'de T_g 'ye sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca SPEEK membran için T_g aralığı $170\text{-}220^\circ\text{C}$ olarak belirtilmiş ve elde edilen T_g değerleri bu sıcaklıklar arasında gözlemlenmiştir [27]. Referans olarak kullanılan Nafion-117'ye bakıldığında ise T_g 'nin $120\text{-}140^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında değiştiği rapor edilmiştir [180-182]. Bu durum göz önüne alındığında sentezlenen SPEEK membranların T_g 'sinin Nafion-117'ye oranla çok daha yüksek olduğu ve bundan dolayı da termal dayanımın daha yüksek olduğu söylenebilir. SPEEK polimerlerinin geniş sıcaklık aralığındaki DSC termogramları karşılaştırmalı olarak EK-2'de verilmiştir.

Su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişimi yakıt pilinde kullanılan membranların performansını etkileyen önemli parametrelerin başında gelmektedir. Membranların su tutma kapasitesinin yüksek olması istenirken, şişme ve boyut değişiminin ise olabildiğince az olması istenmektedir. Membran yapısında nemlilik arttıkça dirençler azalmakta ve proton iletimi su molekülleri yardımıyla gerçekleştiği için proton iletkenliği artmaktadır. Ticari olarak kullanılan Nafion membranının en büyük dezavantajlarından biri yüksek sıcaklıklarda yapısında fazla su tutamaması ve kurumasından dolayı proton iletkenliğindeki azalmadır. Bunun yanı sıra şişme ve kalınlık arttıkça kütle transfer dirençleri giderek artmakta ve proton iletkenliği azalmaktadır. Ayrıca boyut değişimi de deformasyona, yırtılmalara sebep olmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada, sülfonasyon derecesinin su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişim özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK membranların oda sıcaklığı ve yakıt pili çalışma sıcaklığı olan 80°C 'de su tutma kapasiteleri ticari Nafion-117 ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Farklı SD'ye sahip SPEEK membranların oda ve 80°C sıcaklıklardaki a)su tutma kapasiteleri, b)şişme özelliği ve c)boyut değişimi

SD'nin artmasıyla beraber hem oda sıcaklığında hem de 80°C sıcaklıkta membranın su tutma kapasitesi artmıştır. Artan SD ile birlikte su tutma kapasitesi değerlerinin artmasının temel nedeni sülfonasyon işlemi sonrası yapıya bağlanan hidrofilik sülfonik asit gruplarıdır [147, 177, 183]. Literatürde farklı SD'ye sahip SPEEK membranlarıyla gerçekleştirilen bir çalışmada, %70 SD'ye kadar membranların su tutma kapasitelerinin doğrusal bir biçimde arttığını, %75'in üzerinde ise çok hızlı bir şekilde arttığını belirtmişlerdir [184]. Tüm membranların 80°C sıcaklıkta oda sıcaklığına göre daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla beraber hem difüzyon hızı artar hem de membran esnekliğinin artması sonucu iyonik hareketlilik artar ve su molekülleri daha fazla serbest hacimle karşılaşır [18, 185]. Artan difüzyon hızı nedeniyle su molekülleri membran matrisinin içlerine kadar girebilir. Böylece daha yüksek su tutma kapasitesi değerleri elde edilir. Sentezlenen membranlar içinde en yüksek su tutma kapasitesi değeri 80°C sıcaklıkta S-515 membranı (% 23,2) ile elde edilmiştir. Ticari Nafion-117 ise aynı sıcaklıkta % 30,55 su tutma kapasitesi değeri sergilemiştir. Bunun yanı sıra, tüm sıcaklıklarda ticari Nafion-117'nin şişme ve boyut değişiminin SPEEK membranlara oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Membranda difüzyon direncini arttıracığından dolayı şişme özelliğinin olabildiğince az olması istenir. Fazla şişme özelliği gösteren membranda kırılmalar gözlemlenmektedir. Ayrıca aşırı şişmenin, membranların moleküler ayırmadaki performansı üzerinde de olumsuz etkisi olduğu bilinmektedir. Genel olarak şişme, mevcut tüm türlerde daha büyük akıların oluşmasına yol açar ve seçicilikte ciddi düşüşlere neden olur [186]. Sentezlenen membranlar içinde en yüksek su tutma kapasitesine sahip olan S-515, 80°C sıcaklıkta en düşük şişme özelliği sergileyen membran olmuştur. Şişme özelliğinin aksine 80°C S-315 kodlu membran ile boyut değişiminin fazla olduğu belirlenmiştir. Boyut değişiminin yüksek olması hidrolitik dayanımının düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla membranın deforme olduğu ve yayvanlaştığı görülmektedir. Bu durumun özellikle yüksek sıcaklıklarda membranın performansını olumsuz etkileyeceği açıktır. Bunların haricinde, SD'nin artmasıyla artış gösteren su tutma kapasitesine rağmen şişme ve boyut değişiminde aynı artış ve/veya azalış gözlemlenmemiştir. SPEEK'in proton taşıma özelliklerinin sadece sülfonik asit gruplarının miktarı ile değil, aynı zamanda moleküler düzenlemeleri ile de belirlendiği ve moleküler yapısal düzenlemelerinin, su ile temas ettiğinde şişme davranışını da etkilediği düşünülmektedir [186].

PDMYP'de kullanılacak membranlarda aranan önemli özelliklerden bir diğeri mekanik dayanımdır. Membranların mekanik dayanımı çalışma ömrü bakımından önemlidir. Ayrıca

yakıt pili sistemlerinde birden fazla miktarda bulunan membranlardan birinin yırtılması durumunda tüm sistem etkilenmekte ve performansta ciddi oranda düşüş gerçekleşmekte hatta hücre işlevsiz hale gelmektedir. Membranların mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla dinamik mekanik analizler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen membranların SD ile değişen mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen analizler sonucu Çizelge 5.2’de verilmiştir.

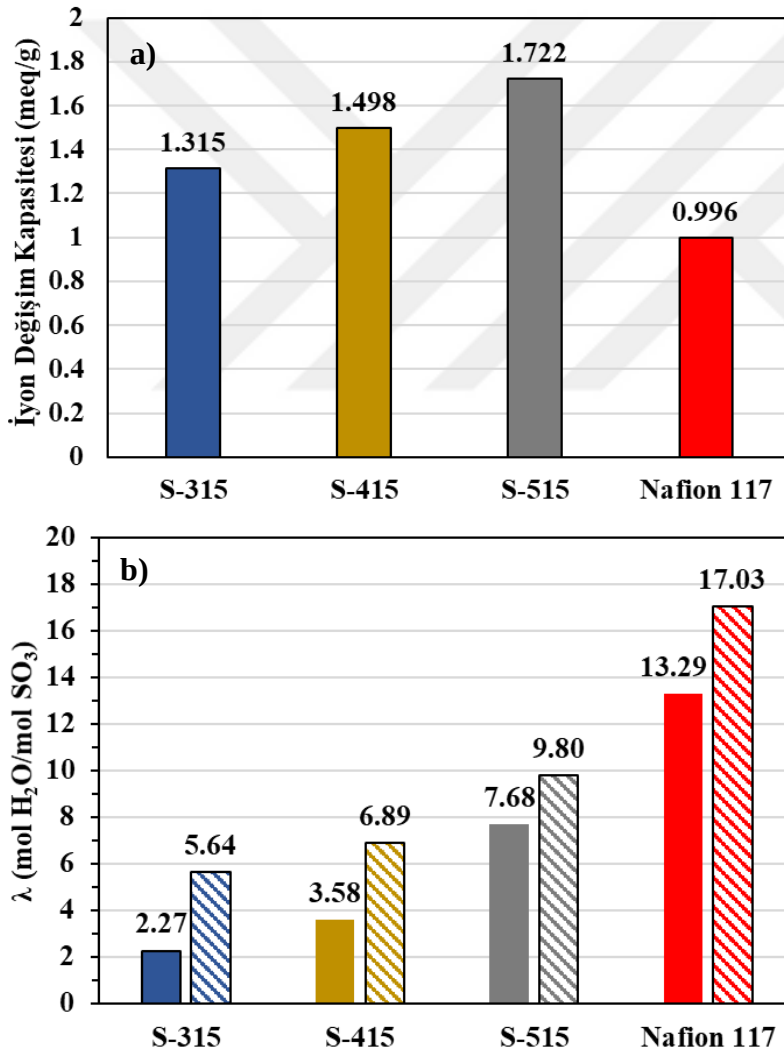
Şekil 5.9. Farklı SD'ye sahip SPEEK membranların DMA sonuçları

	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
S-315	36	226	41
S-415	33	214	42
S-515	32	201	36
Nafion 117	43	249	88

Gerçekleştirilen analiz sonucunda beklenildiği gibi SD’nin artmasıyla mekanik özelliklerde kötüleşme görülmektedir. SPEEK membranın mekanik özelliğinin SD’nin artmasıyla kademeli olarak bozulduğu bilinmektedir. Bunun nedeni ise, sülfonik asit gruplarının dahil edilmesinin, polimer zincirlerinin düzenli yapısını bozarak, malzemenin genel dayanıklılığını ve sertliğini zayıflatmasıdır. Ayrıca, polimerin artan asitliği, zamanla hidrolize ve bozunmaya yol açarak mekanik özelliklerini daha da azaltmaktadır. Lulianelli ve ark., SD artışına göre, SPEEK membranların uzun vadeli kararlılığının, hidroksil radikalının başlattığı bozunma nedeniyle önemli ölçüde etkilendiğini belirtmişlerdir [187]. Yapılan bir başka çalışmada ise, sülfonik asit grupları arasındaki yoğun etkileşimin (fiziksel çapraz bağlanma), segmental hareketi kısıtladığı ve böylece membranda hem mekanik dayanımın azaldığı hem de T_g değerlerinin arttığı belirtilmiştir [150]. Bu çalışmayla paralel olarak gerçekleştirilen çalışmada, SD arttıkça mekanik özelliklerin kötüleştiği ve T_g ’nin giderek arttığı görülmektedir. En yüksek mekanik dayanım S-315 membrana ait olsa da ticari Nafion-117 ile karşılaştırıldığında özellikle Young modülü ve kopma uzamasında ciddi bir fark olduğu belirlenmiştir.

Membranların, yakıt pili performansında etkili olan bir diğer parametre iyon değişim kapasiteleridir (İDK). İDK, proton iletkenliğinin bir ölçütüdür ve membranların protonları

iletim yetenekleri hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntemle membran matrisinde iyonik iletkenlikten sorumlu iyonize olabilen hidrofilik grupların yoğunluğu belirlenebilmektedir [188]. Genellikle gram polimer başına sabit $-\text{SO}_3$ gruplarının mol sayısı olarak tanımlanır ve meq/g (gram başına milieşdeğer) birimleriyle ifade edilir. Daha yüksek bir İDK, membranın daha fazla H^+ iyonlarını tutabileceğini ve dolayısıyla daha yüksek bir proton iletkenliğine sahip olabileceğini göstermektedir. SD'nin İDK üzerine etkisinin araştırılması ve farklı SD'ye sahip SPEEK membranların İDK'sının belirlenebilmesi amacıyla çalışmalar yürütülmüştür. Sentezlenen SPEEK membranlarının İDK'ları ve hidrasyon dereceleri Şekil 5.10'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.10. Farklı SD'ye sahip SPEEK membranlarının a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri

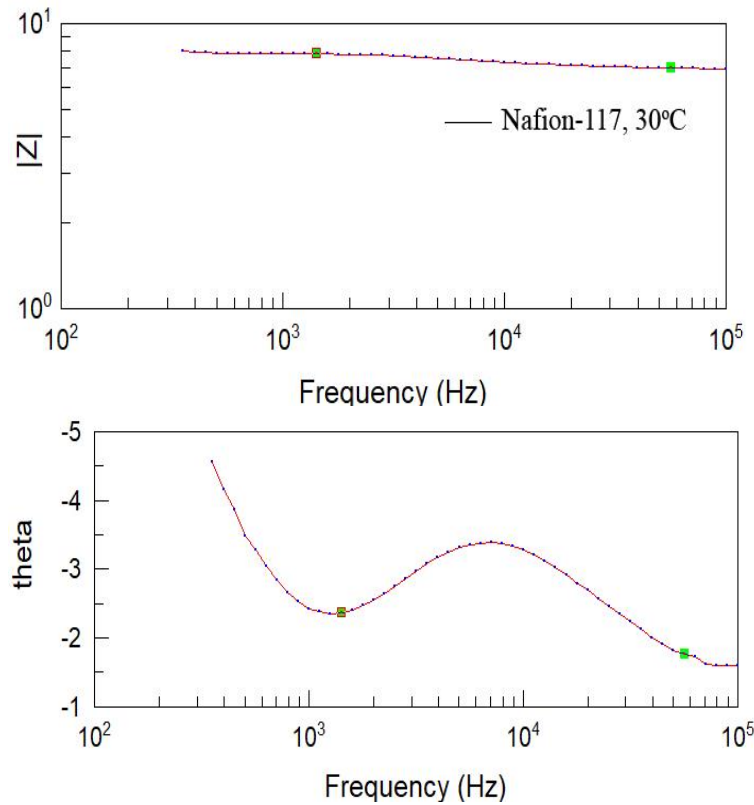
Gerçekleştirilen İDK deneyleri sonucunda, SD'nin artmasıyla birlikte İDK değerlerinin de arttığı belirlenmiştir. Ayrıca farklı SD'de sentezlenen SPEEK membranlarının hepsi Nafion-

117'den daha yüksek İDK değeri sergilemiştir. Sülfonasyon süresinin artmasıyla birlikte membran yapısına daha fazla $-SO_3H$ grupları bağlanmış, bunun sonucu olarak da membran yapısında iyon değişim özelliği gösteren gruplar artmıştır. Bu sonuç literatürdeki birçok çalışmayla paralellik göstermektedir ve sülfonasyon ile membran yapısında yeni proton iletim kanallarının oluştuğu sonucuna varılmıştır [88, 189]. Literatürde yapılan bir çalışmada, SD'nin %90'dan yüksek olduğu durumda İDK'nın 2 meq/g'dan yüksek olabildiği, SD'nin %70'den küçük olduğu durumda ise İDK'nın 1,3 ila 1,9 arasında değiştiği belirtilmiştir [187]. Sentezlenen SPEEK membranların SD'sinin ~0,45 ila 0,6 arasında değiştiği düşünülürse, elde edilen sonuçlar belirtilen aralığa girmektedir. Bunun yanı sıra aynı araştırmacılar, SPEEK'lerin katyon değişim membranı olarak elektro membran uygulamalarında kullanılabilmesi için en az 1,4 ila 1,7 meq/g arasında değişen İDK değerine sahip olması gerektiğini rapor etmişlerdir [187].

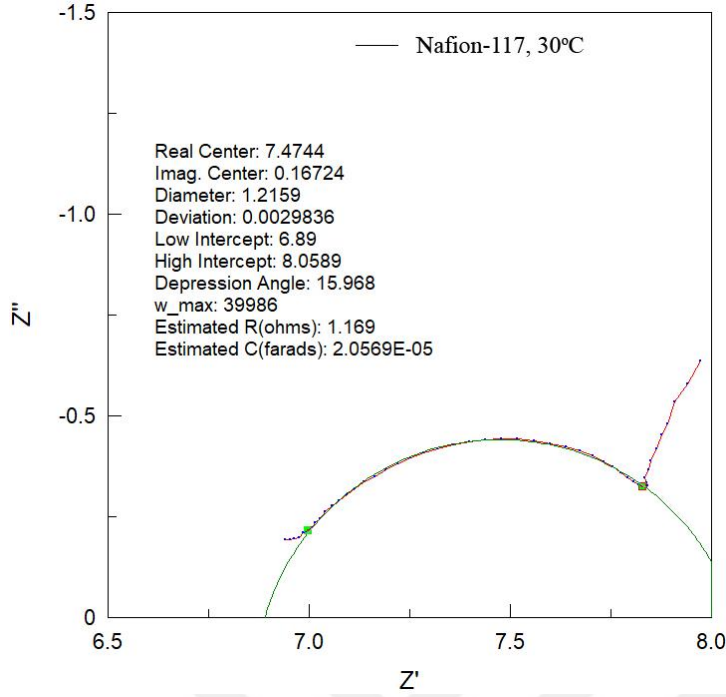
İDK değerleri hesaplandıktan sonra membranların hidrasyon dereceleri hesaplanmıştır. Hidrasyon derecesi membran performansını etkileyen faktörlerden biridir ve $-SO_3H$ gruplarının birim hacmi başına emilen su moleküllerinin sayısı olarak tanımlanmaktadır. Yakıt pili içerisinde protonlar su molekülleri yardımıyla ilerlediğinden, hidrasyon derecesinin fazla olması durumunda membran yapısındaki su molekülleriyle proton iletkenliğinin de daha yüksek olması beklenmektedir. İDK ve su tutma kapasitesi sonuçlarına benzer olarak, SD'nin artmasıyla birlikte membranların hidrasyon derecelerinin de arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek hidrasyon derecesi 80°C sıcaklıkta S-515 kodlu membranlar 9,79 mol H_2O /mol SO_2 olarak elde edilmiştir. SD'nin artmasıyla birlikte SPEEK polimer yapısında tekrar eden grup başına hidrofilik $-SO_3H$ grupları artmaktadır. Fonksiyonel gruptaki bu artış yapının daha fazla su tutmasını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra 80°C'de oda sıcaklığına göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. Sıcaklık artışı, yapıdaki bağlar arasındaki serbest hacmin genişlemesine neden olmuş ve su tutulumunu önemli ölçüde arttırmıştır. Nafion-117, oda sıcaklığında ve 80°C'de SPEEK membranlarının neredeyse iki katı hidrasyon derecesi göstermiştir. SPEEK membranlara göre daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olan Nafion-117'nin, iyonomer yapısı hidrasyon derecesinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

Sentezlenen SPEEK membranların ve karşılaştırma amaçlı olarak da ticari Nafion-117 membranının proton iletkenlikleri empedans analizleri sonucu belirlenmiştir. Membranların empedans analizleri 6 farklı sıcaklıkta (30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C ve 80°C)

gerçekleştirilmiştir. Her sıcaklıkta sonuçlar en az 3 kere tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır. Empedans analizi sonucu elde edilen Cole-Cole diyagramında eşdeğer daire modeli kullanarak dirençler elde edilmiştir. Elde edilen direnç değerleri düzeltme faktörü ile çarpılmış ve buradan proton iletkenlik değerleri bulunmuştur. Bu düzeltme faktörü ticari Nafion-117 membranın 30°C sıcaklıkta standart olan (0.1 S/cm) proton iletkenlik değeri ile hesaplanmıştır. Kendi sistemimizde Nafion-117 membranın ölçümleri yapılmış ve 30°C'deki proton iletkenlik değeri 0.1 S/cm değerine normalize edilmiştir. Bu normalizasyon sonucu bir düzeltme faktör değeri elde edilmiştir. Diğer membranlarla elde edilen sonuçların hepsi bu faktör ile çarpılmıştır. Empedans analizi sonucu yapılan hesaplama örneği aşağıda verilmiştir. Nafion-117 ile gerçekleştirilen empedans analizi sonucu elde edilen Bode ve Cole-Cole diyagramları sırasıyla Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Nafion-117'nin 30°C sıcaklıktaki Bode diyagramı



Şekil 5.12. Nafion-117'nin 30°C sıcaklıktaki Cole-Cole diyagramı

Cole-Cole diyagramından elde edilen direnç değeri: 1,169 ohm

Nafion-117'nin kalınlığı: 178 μm

Elektrotlar arası mesafe: 0,425 cm

Membran genişliği: 1 cm

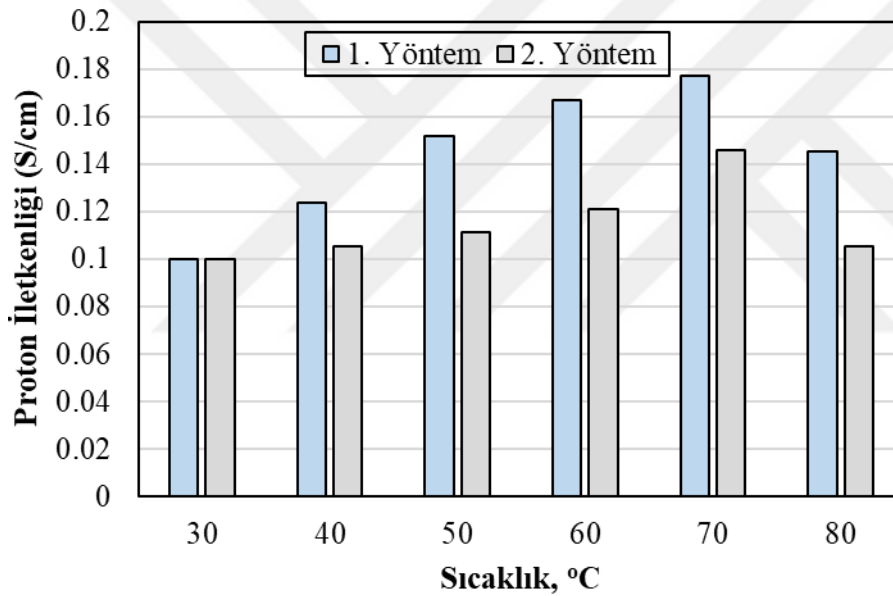
Nafion-117 için ölçülen değerler yukarıda verilmiştir. Bu değerler Eş. 4.8'de yerine konulduğu zaman 30°C sıcaklıktaki proton iletkenlik değeri elde edilir. Bunun gibi aynı sıcaklıkla en az 2 defa daha veriler elde edilmiş ve hepsinin ortalaması alınmıştır.

Empedans analizinden önce ticari Nafion-117 membranına iki farklı aktifleştirme yöntemi uygulanmıştır. Bu aktifleştirme yöntemleri ve bunun sonucunda elde edilen değerler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Birinci yöntemde, empedans analizinden önce Nafion-117, 1 gün 2 M H_2SO_4 içerisinde bekletilmiş, ertesi gün yüzeydeki asitliğin alınması için 1 gün boyunca deiyonize suda bekletilmiştir. Bu işlemlerden sonra empedans analizi gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde, empedans analizinden önce aşağıda belirtilen aktifleştirme işlemi basamakları sırasıyla uygulanmıştır.

- 1 saat kütlece %3 olacak şekilde H_2O_2 ile $80^\circ C$ 'de kaynatma
- 1 saat deiyonize suda $80^\circ C$ kaynatma
- 1 saat 0,05 M H_2SO_4 ile $80^\circ C$ 'de kaynatma
- 1 saat deiyonize suda $80^\circ C$ kaynatma

Aktifleştirme işleminden sonra membran ile empedans testi gerçekleştirilmiştir. İki farklı yöntem kullanılarak aktifleştirme işlemi gerçekleştirilen Nafion-117 membranla elde edilen empedans analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.13'de verilmiştir. İki farklı yöntem kullanılarak aktifleştirme işlemi gerçekleştirilen Nafion-117 ile tüm sıcaklıklarda elde edilen Bode ve Cole-Cole diyagramları EK-3'te verilmiştir.

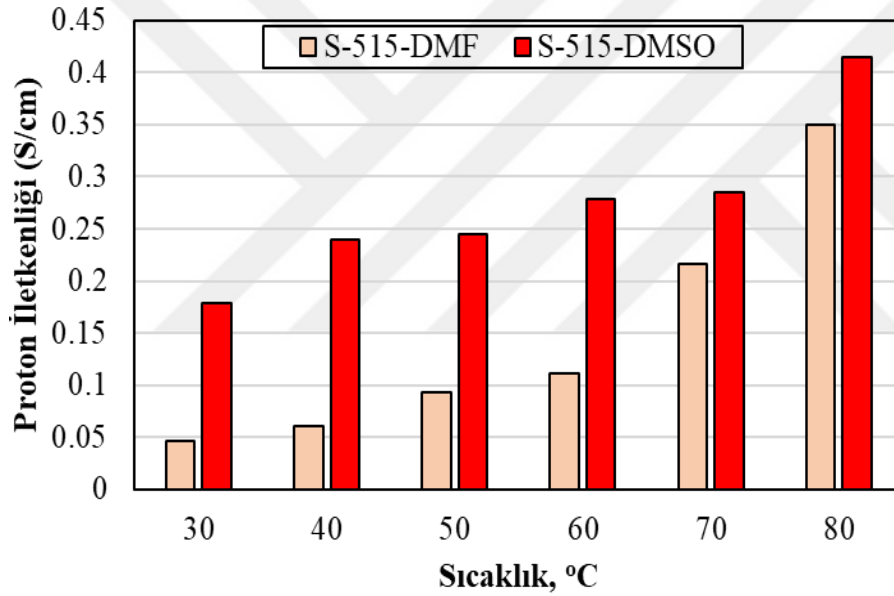


Şekil 5.13. İki farklı yöntemle gerçekleştirilen aktifleştirme işlemi sonrası Nafion-117'nin proton iletkenlik sonuçları

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, her iki yöntemle de $70^\circ C$ sıcaklığa kadar proton iletkenliğinin düzenli arttığı ancak $80^\circ C$ sıcaklıkta membranın proton iletkenliğinin düştüğü belirlenmiştir. Nafion membranının temel dezavantajlarından biri olan yüksek sıcaklıkta su kaybına bağlı olarak proton iletkenliğinin ve performansının düşmesi 80 ve $90^\circ C$ sıcaklık aralığında başlamaktadır [190-192]. $80^\circ C$ sıcaklıktaki proton iletkenliğindeki azalmanın, su içeriği hala yeterince yüksek olan membranın kuruması ile ilgili olmadığı, sülfonik asit gruplarının artık iyonize olmayıp proton transferine katılmadığından kaynaklandığı belirtilmektedir [193]. Empedans analizleri sonucu birinci yöntemin ikinci yöntemden daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Bunun temel sebebinin H_2O_2 'in Nafion gözeneklerini

tıkayıp, deaktive etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İlerleyen çalışmalarda, sentezlenen membranlara birinci yöntemle aktiveleştirme işlemi gerçekleştirilmiş ve birinci yöntemle elde edilen Nafion'un empedans sonuçları referans olarak alınmıştır.

Literatürde polimerden membrana geçişte kullanılan çözücü tipinin membranın proton iletkenliği üzerinde etkisinin olduğu belirtilmiştir [146, 187, 194, 195]. Çözücü tipinin proton iletkenliği üzerine etkisini incelemek adına DMF ve DMSO çözeltileri kullanılarak hazırlanan S-515 kodlu membranlarla empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı çözücülerde hazırlanan S-515 kodlu membranların empedans analizleri sonucu Şekil 5.14'de verilmiştir.

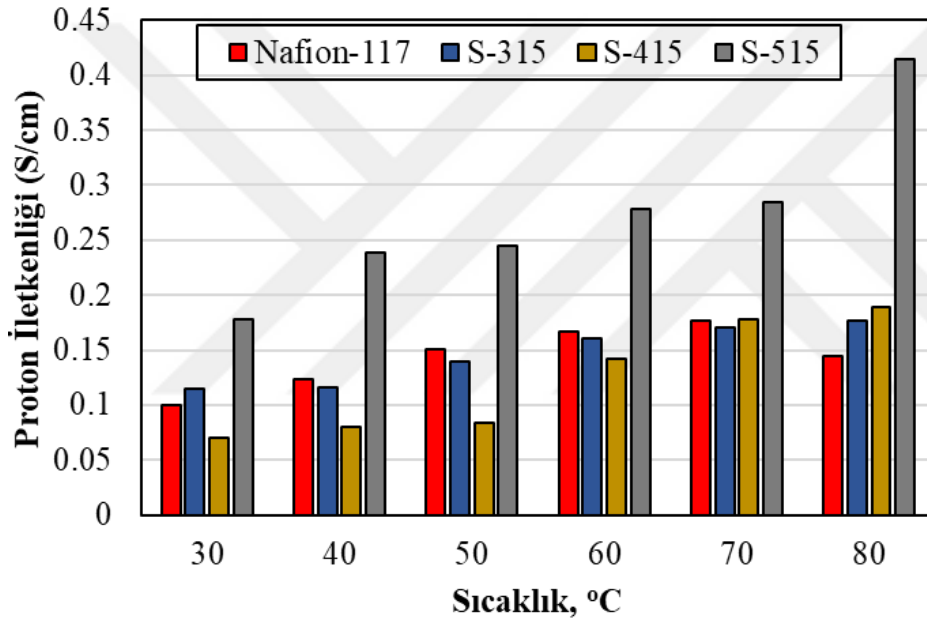


Şekil 5.14. Farklı çözücülerle sentezlenen S-515 kodlu membranın proton iletkenlikleri

Farklı çözücüler kullanılarak hazırlanan S-515 kodlu membranın proton iletkenlikleri incelendiğinde, DMSO çözücüsü ile hazırlanan membranın DMF kullanılarak hazırlanana göre tüm sıcaklıklarda çok daha yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Jun ve ark. gerçekleştirmiş olduğu çalışma, bizim çalışmamıza benzerlik göstererek DMSO kullanılarak hazırlanan SPEEK membranların, DMF kullanılarak hazırlanan SPEEK membranlara göre daha yüksek su tutma kapasitesi, proton iletkenliği ve yakıt pili performansı sergilediğini rapor etmişlerdir [146]. Özellikle DMF ile hazırlanan membranların, DMSO ile hazırlananlara göre daha hidrofobik olduğu, bunun SPEEK'in sülfonil grubu ile DMF solventlerinin amin grubu arasındaki güçlü etkileşimden

kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu bilgiler ve deneysel çalışma ışığında ilerleyen çalışmalarda membranların tümü DMSO çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır.

Membranların aktifleştirme yöntemi ve çözücü tipi belirlendikten sonra farklı SD'lere sahip SPEEK membranların proton iletkenliklerinin belirlenmesi amacıyla empedans çalışmalarına devam edilmiştir. S-315, S-415 ve S-515 kodlu membranlarla 6 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen empedans analizi sonucu elde edilen proton iletkenlikleri Şekil 5.15'da verilmiştir. Sentezlenen SPEEK membranlarla empedans analizi sonucu tüm sıcaklıklarda elde edilen Bode ve Cole-Cole diyagramları EK-4'te verilmiştir.

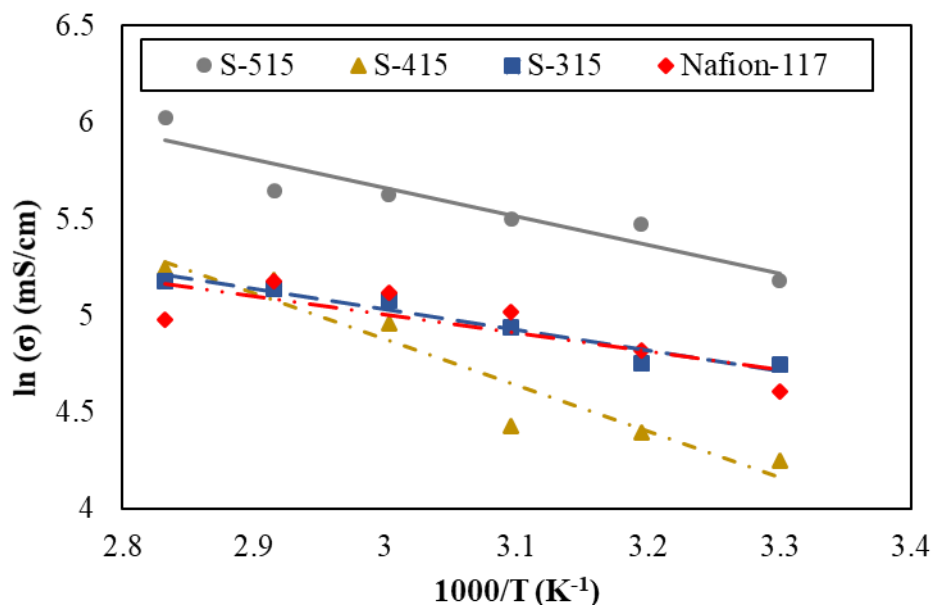


Şekil 5.15. Farklı SD'lere sahip SPEEK membranlarının proton iletkenlikleri

SPEEK membranların proton iletkenliklerinin SD'nin artmasıyla birlikte arttığı görülmüştür. Bunun yanı sıra artan sıcaklıklarda, iyonik mobilite ve difüzyon hızlarının artmasıyla birlikte proton iletkenliklerinin arttığı belirlenmiştir. Farklı SD'ye sahip SPEEK membranlar arasında tüm sıcaklıklarda en yüksek proton iletkenlik değerleri S-515 kodlu membranla elde edilmiştir. En yüksek proton iletkenliği ise, 80°C sıcaklıkta 0,414 S/cm olarak S-515 kodlu membranla bulunmuştur. SD'nin artmasıyla membran daha hidrofilik hale gelmiş ve daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olmuştur. Bu durum proton taşınmasını kolaylaştırmış ve sülfonasyon ile sülfonik asit gruplarının sayısının artmasıyla protonlar için su aracılı yolların oluşumu sağlanmış, SPEEK membranların proton iletkenliğinin artmasına vesile olmuştur [156, 184]. Bunun yanı sıra, özellikle S-515 kodlu

membranın ticari Nafion-117'ye kıyasla çok daha yüksek iletkenliğe sahip olması ve diğer SPEEK membranların proton iletkenliğinin Nafion-117'ye yakın olması beklenmedik bir olaydır. İletkenlik değerleri literatür ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek bulunmuştur. Daha yüksek sülfonasyon değerine sahip SPEEK membranların bile proton iletkenliği bu derece yüksek değildir [154, 156, 187]. Membranların empedans testleri 0,05 M H₂SO₄ elektrolit içinde gerçekleştirilmiştir. Yee ve ark. gerçekleştirmiş olduğu çalışmada %60'dan daha düşük sülfonasyon derecesine sahip olan SPEEK membranların sülfürik asit gibi güçlü asitlerde çözünbileceğini belirtmiştir [147]. Nafion gibi kararlı bir yapıya sahip olmayan SPEEK'in bu kadar yüksek iletkenlik değerleri göstermesinin SPEEK membranlarının asitte bir miktar çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. SPEEK membranlarının asitte bir miktar çözünmesi sonucunda kalınlığı azalmış ve kalınlıktaki bu azalma iletkenliği arttırmıştır. Ayrıca çözünme sonucunda, sıvının iletkenliğinin daha yüksek olmasından dolayı değerlerin yüksek çıktığı düşünülmektedir.

DSC analizi sonucunda membranların T_g'lerinin, PDMYP çalışma sıcaklığından (80°C) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, membranlardaki proton iletim mekanizmasının Arrhenius yasasına uyduğunu göstermektedir. Membranların aktivasyon enerjileri, Eş. 5.5 kullanılarak ve $\ln \sigma$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek hesaplanmıştır. Sentezlenen SPEEK membranlarının ve Nafion-117'nin Arrhenius eğrisi Şekil 5.16'de verilmiştir.



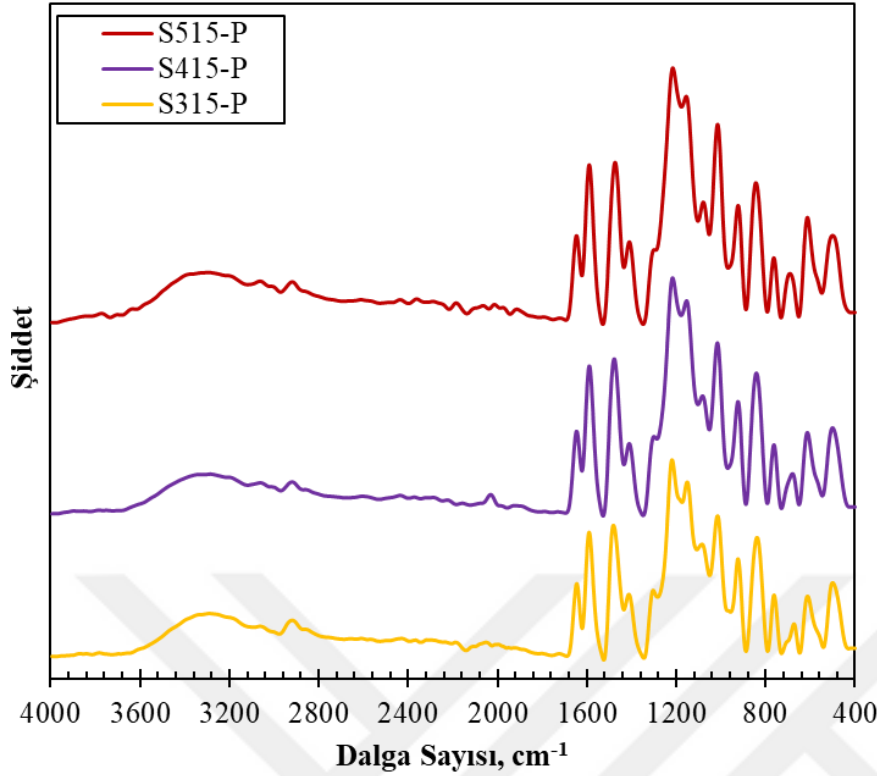
Şekil 5.16. Sentezlenen SPEEK membranların ve Nafion-117'nin Arrhenius eğrileri

Sentezlenen SPEEK membranların aktivasyon enerjileri 8,08-12,34 kJ/mol arasında değişirken, ticari Nafion-117 membranın 8,71 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, membranlarda proton iletimi genellikle Grotthus veya taşıyıcı mekanizmaya uyarak gerçekleşir. Aktivasyon enerjisi yaklaşık 38,5 kJ/mol'den az olduğunda Grotthus mekanizmasının baskın olduğu, aktivasyon enerjisi 38,5 kJ/mol'den büyük olduğunda ise taşıyıcı mekanizmanın baskın olduğu bildirilmiştir [196]. Bu durumda, sentezlenen membranların ve Nafion-117'nin proton taşınmasının Grotthus mekanizması ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

5.2. Farklı Sülfonasyon Derecesine Sahip SPEEK ile PVA'nın (Kütlece %90-%10) Oluşturduğu Karışım Membranlarla Gerçekleştirilen Çalışmalar

Tez çalışmasının bu bölümünde, farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK polimerleri ile PVA polimeri tek bir oranda (sırasıyla kütlece %90-%10) birleştirilerek, karışım membranları hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karışım membranları çözelti döküm (solution casting) yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen membranların yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FTIR, termal özelliklerinin belirlenmesi için TGA-DTG ve DSC, mekanik özelliklerin belirlenmesi için DMA, yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra sentezlenen membranların performanslarını etkileyen parametrelerden su tutma kapasitesi, şişme özelliği, kalınlık değişimi, iyon değişim kapasitesi belirlenmiş ve proton iletkenliği için empedans testleri yapılmıştır. Son olarak da membranların kullanım ömürleri ve kimyasal kararlılığını belirlemek amacıyla oksidatif kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde yapılan çalışmalar ile karışım membranında kullanılan SPEEK'in optimum sülfonasyon derecesi belirlenmiştir.

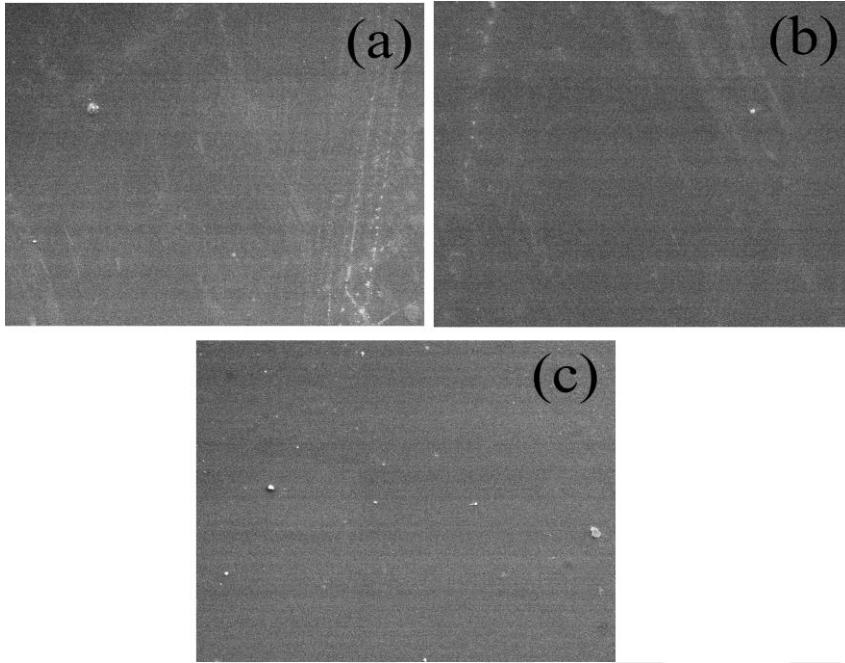
Sentezlenen membranların yapısal özelliklerinin ve fonksiyonel grupların belirlenebilmesi amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen karışım membranların FTIR spektrumları Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.17. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karşım membranlarının FTIR spektrumları

Her üç membranın FTIR spektrumunda görülen 1255, 1080 ve 1020 cm^{-1} dalga sayılarındaki şiddetli pikler önceki bölümde de bahsedildiği gibi simetrik ve asimetrik O=S=O gerilme titreşimini temsil etmekte ve sülfonik asit gruplarının varlığını göstermektedir. Artan sülfonasyon derecesi ile bu bölgelerde bulunan pik şiddetlerinde ve 1650 cm^{-1} dalga sayısında bulunan, omurga karbonil (C=O) grubunu temsil eden pik şiddetlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Tüm bunların yanı sıra özellikle 2910 cm^{-1} dalga sayısındaki CH_2 türlerinin asimetrik C-H gerilimini temsil eden ve daha önce SPEEK polimerinin FTIR spektrumunda gözlemlenmeyen pik ise yapıdaki PVA varlığını göstermektedir [18, 197]. PVA polimerinin ana pikleri, 3280 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} , 1324 cm^{-1} , 1081 cm^{-1} ve 839 cm^{-1} dalga sayılarında bulunmaktadır. Bu pikler sırasıyla O-H gerilme titreşimi, C=O karbonil gerilmesi, CH_2 'nin C-H bükülme titreşimi, C-H deformasyon titreşimi, asetil gruplarının C-O gerilmesi ve C-C gerilme titreşimlerini temsil etmektedir [18, 198, 199]. PVA'nın ana pikleri FTIR spektrumlarında gözlenmiş olsa da SPEEK'e ait pikler ile aynı dalga sayısında yer aldığından dolayı bu pikleri tam olarak ayırt etmek mümkün olamamıştır. Ancak yapıya PVA'nın başarılı bir şekilde katıldığı 2910 cm^{-1} merkezli dalga sayısındaki pikten belirlenmiş olup, literatürdeki SPEEK-PVA yapısına benzerlik gösteren piklerin FTIR spektrumunda olduğu belirlenmiştir [129, 200, 201]. Sentezlenen karışım

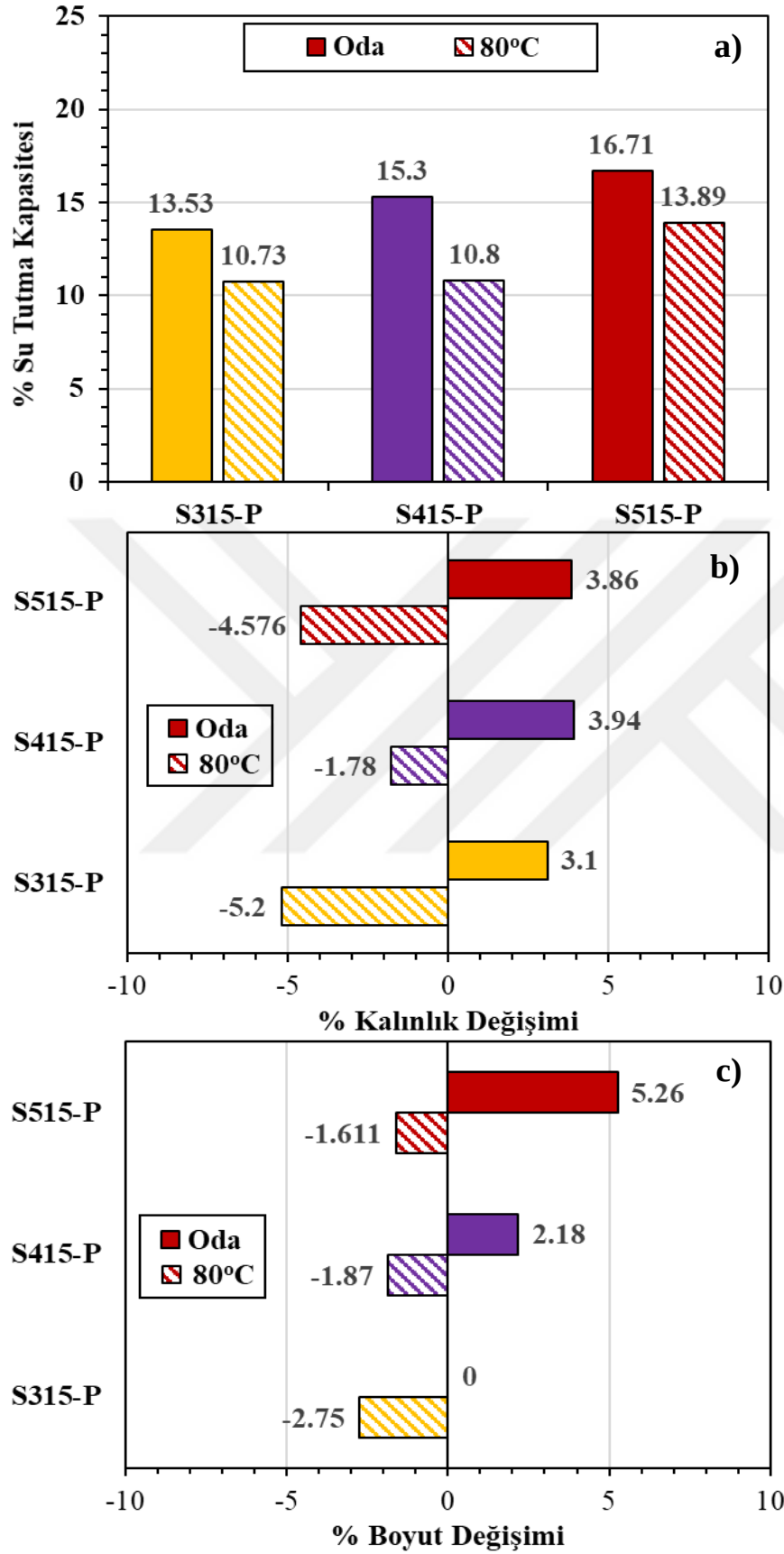
membranlarının yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla x500 büyütmeli SEM çalışmaları yürütülmüştür. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK-PVA (kütlece %90-%10) karışım membranlarının SEM görüntülemeleri Resim 5.1’de verilmiştir.



Resim 5.1. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranlarının SEM görüntüleri (a) S315-P, b) S415-P, c) S515-P)

Sentezlenen karışım membranların SEM görüntüleri incelendiğinde SPEEK ve PVA membran arasında iyi karışım, homojenlik ve uyumluluk gösteren yoğun, üniform ve hatasız bir yapı olduğu görülmektedir. Homojen ve ince bir morfolojik yapıya sahip olması, karışım membranlarda yüksek derecede uyumluluk elde etmek için önemli kriterler arasındadır. Bu durumun membran özelliklerini olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir.

Sentezlenen karışım membranlar ile gerçekleştirilen FTIR ve SEM analizlerinden sonra membranların su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişim özelliklerinin belirlenmesi amacıyla oda sıcaklığında ve PDMYP çalışma sıcaklığı olan 80°C sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının oda ve 80°C sıcaklıkta gerçekleştirilen su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişimi deney sonuçları Şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.18. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranların oda ve 80°C sıcaklıklardaki a) su tutma kapasiteleri, b) şişme özelliği ve c) boyut değişimi

Karışım membranlar ile gerçekleştirilen su tutma kapasitesi sonuçları incelendiğinde, oda sıcaklığında, saf SPEEK membranlarının sonuçlarına benzer şekilde SD'nin artmasıyla su tutma kapasitelerinde artış gözlemlenmiştir. SD'nin artmasıyla ana yapıdaki yoğunlukları artan hidrofilik sülfonik asit grupları bu durumun oluşmasını sağlayan temel etmendir. Bunun yanı sıra, saf SPEEK membranı ile karışım membranları karşılaştırıldığında, PVA polimerinin ana matrise girmesiyle birlikte su tutma kapasitelerinin belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç literatürde PVA ile gerçekleştirilen birçok çalışmayla paralellik göstermiştir [201, 202]. Yapısında bulunan hidrofilik -OH grupları PVA'nın suya karşı yüksek afiniteye sahip organik bir polimer olmasını sağlamakta ve PVA içeren membranların su tutma kapasitelerini arttırmaktadır [203, 204]. En yüksek su tutma kapasitesi % 16,71 ile oda sıcaklığında S515-P kodlu membran ile elde edilmiştir. 80°C sıcaklıktaki su tutma kapasitelerine bakıldığında ise üç membranda da oda sıcaklığındaki değerlerden daha düşük değerler elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla beraber membran esnekliğinin artması sonucu iyonik hareketlilik artar, difüzyon hızı artar ve su molekülleri daha fazla serbest hacimle karşılaşır. Bunun sonucunda düşük sıcaklıklara göre daha yüksek su tutma kapasite değerleri elde edilir. Ancak sentezlenen membranlarla elde edilen sonuçlar bu bilgilerle ve literatürdeki birçok sonuçla paralellik göstermemektedir [185, 205, 206].

Membranlardaki şişme özelliği, osmotik ve diğer dağıtıcı kuvvetlerin dengesinin bir sonucudur. Osmotik kuvvet, suyu polimer ağına itmekte, polimer zincirin uyguladığı dağıtma kuvveti de ona direnmektedir [207]. Karışım membranların oda sıcaklığındaki şişme değerlerine bakıldığında saf SPEEK membranlardan (Şekil 5.8) daha düşük değerler elde edildiği görülmektedir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda yapıdaki PVA miktarının artmasıyla beraber sentezlenen malzemelerin su içerisinde şişme özelliklerinin arttığı belirtilmiştir [208, 209]. Yapıya PVA girmesiyle birlikte su tutma kapasitesindeki artışın benzeri şişme özelliğinde de beklenmekteydi ancak bu değişim negatif yönde olmuştur. Boyut değişimine bakıldığında ise oda sıcaklığında en yüksek boyut değişimi % 5,26 olacak şekilde S515-P kodlu membran ile elde edilmiş olup kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu görülmüştür. Burada dikkat çeken sonuç, oda sıcaklığına göre 80°C sıcaklıkta hem su tutma kapasitesi hem boyut değişimi hem de kalınlıkta meydana gelen azalmalardır. PVA'nın su içerisinde yüksek oranda çözündüğü ve sıcaklığın artmasıyla birlikte çözünürlüğün arttığı bilinmektedir [210, 211]. Tüm bu sonuçlar ve bilgiler ışığında hem oda sıcaklığında hem de 80°C sıcaklıkta membran matrisini oluşturan polimerlerin su içerisinde çözündüğü düşünülmüştür. Bu durum PDMYP uygulamalarında kullanılacak bir

membran için kabul edilemez bir özelliktir. Yakıt pili içerisinde membran sürekli su ile temas halindedir. Bu nedenle burada kullanılacak olan membranın suda kararlı bir yapıya sahip olması gerekir. Suda çözünmesi membranın işlevini kaybetmesine neden olmakla birlikte tüm yakıt pili sisteminin verimini olumsuz yönde etkiler. Karışım membranların su içerisinde çözünme durumunun belirlenebilmesi amacıyla kütle kaybı deneylerinin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Karışım membranın ana matrisini oluşturan polimerlerin su içerisinde çözünme oranını anlamak amacıyla yapılan deneylerde izlenen yol aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Karışım membranından 2x2 cm'lik bir parça kesilmiştir. Kesilen parça 24 saat boyunca 100°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur.
- 24 saat sonunda kuru parça tartılmış ve bu değer kaydedilmiştir ($W_{\text{kuru-1}}$). Daha sonra oda ve 80°C sıcaklıkta 50 mL saf su içerisine atılmış, 24 saat boyunca suda bekletilmiştir.
- Membran parçası saf su içerisinden alınmış ve 100°C sıcaklıkta 24 saat boyunca tekrar etüvde kurutulmuştur. Kuruyan parça tartılmış ve değer kaydedilmiştir ($W_{\text{kuru-2}}$).
- Membranın su içerisinde 24 saat sonunda ne kadar çözündüğü Eş. 5.7. yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Membranın su içerisinde çözünme oranı (\%)} = \frac{W_{\text{kuru-1}} - W_{\text{kuru-2}}}{W_{\text{kuru-1}}} \times 100 \quad (5.7)$$

Karışım membranlarıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilen su içerisindeki kütle kaybı deney sonuçları Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Karışım membranların oda sıcaklığında su içerisindeki kütle kayıpları

	$W_{\text{kuru-1}}$ (g)	$W_{\text{kuru-2}}$ (g)	Kütle Kaybı (%)
S315-P	0,0396	0,0340	14,1
S415-P	0,0701	0,0599	14,5
S515-P	0,0632	0,0526	16,7

Gerçekleştirilen kütle kaybı deneyleri sonucu membranların oda sıcaklığında bile suda çözündüğü görülmüştür. En yüksek kütle kaybı S515-P kodlu en yüksek SD'ye sahip

membran ile elde edilmiştir. Kütle kaybı deneylerinden sonra sentezlenen membranların bu şekilde yakıt pili uygulamalarında kullanılamayacağı anlaşılmıştır. Membran yapısına katkı malzemesi olarak katılması planlanan floroborik asitin kütle kaybını önleyebileceği düşünülerek katkılı karışım membranı ile kütle kaybı deneylerine devam edilmiştir. Ancak kütle kaybı katkılı membranda da istenilen seviyeye indirilememiş aksine daha da artmıştır. Literatürde SPEEK'in diğer polimerlerle çapraz bağlanmasının, mekanik stabilitesini artırdığı belirtilmiştir [212, 213]. SPEEK matrisi içindeki $-SO_3H$ gruplarının bir kısmı çapraz bağlama sürecine $-SO_2-$ köprü bağı oluşturarak katılırken, $-SO_3H$ gruplarının geri kalan büyük kısmının hala proton taşınmasına katkıda bulunabileceği rapor edilmiştir [214-216]. Bunun yanı sıra PVA içeren malzemelerin sudaki çözünürlüğünü azaltmak amacıyla hidroksil gruplarına kimyasal ve/veya termal çapraz bağlama işlemi yapılabileceği rapor edilmiştir [217, 218]. Tüm bu bilgiler doğrultusunda sentezlenen membranların su içerisindeki çözünürlüğünün azaltılması ve kararlılığının artırılması amacıyla termal çaprazlama işlemi yapılmasına karar verilmiştir.

Literatür incelendiğinde farklı sıcaklık ve farklı sürelerde olmak üzere birçok termal çaprazlama yöntemi olduğu görülmektedir. Literatürdeki bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında üç farklı termal çaprazlama yöntemi belirlenmiştir. Bunlar;

- 3 saat ve 120°C sıcaklıkta termal çaprazlama [219]
- 2 saat ve 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama [212]
- 48 saat ve 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama [220]

Kütle kaybı deneyleri sonucu, su içerisinde en yüksek kütle kaybı yaşayan S515-P kodlu membrana bu üç yöntemle termal çaprazlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda su içerisindeki çözünürlüğü en çok önlediği belirlenen termal çaprazlama yöntemi diğer sentezlenen membranlara da uygulanmıştır. Kütle kaybı deneyleri, termal çaprazlama işlemi yapılan tüm membranlarla tekrar edilmiştir. Ayrıca bu deneyler yalnızca oda sıcaklığında değil, özellikle sıcaklığın artmasıyla çözünmenin artacağı düşünülerek yakıt pili çalışma sıcaklığı olan 80°C sıcaklıkta da gerçekleştirilmiştir. Aynı deneyler karşılaştırma amaçlı ticari Nafion-117 ile de gerçekleştirilmiştir. Farklı termal çaprazlama yöntemlerinin uygulandığı S515 bazlı membranlara gerçekleştirilen kütle kaybı deney sonuçları Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Termaz Çaprazlanmış S515 bazlı membranlarla gerçekleştirilen kütle kaybı deney sonuçları

Membran	Termal Çaprazlama Yöntemi	Oda sıcaklığı		Kütle Kaybı	80°C		Kütle Kaybı
		W _{kuru-1} (g)	W _{kuru-2} (g)		W _{kuru-1} (g)	W _{kuru-2} (g)	
Nafion-117	---	0,1406	0,1383	% 1,63	0,1531	0,1515	% 1,05
S-515	---	0,410	0,0354	% 13,65	0,0553	0,0475	% 14,10
	3 saat 120°C	0,0524	0,0460	% 12,21	0,0498	0,0434	% 12,85
	2 saat 180°C	0,0625	0,0559	% 10,56	0,0475	0,0425	% 10,52
	48 saat 180°C	0,0492	0,0455	% 7,52	0,0305	0,0278	% 8,85
S515-P	---	0,0632	0,0526	% 16,7	0,0587	0,0481	% 18,06
	3 saat 120°C	0,0395	0,0340	% 13,92	0,0735	0,0621	% 15,5
	2 saat 180°C	0,0476	0,0410	% 13,86	0,0445	0,0390	% 12,36
	48 saat 180°C	0,0657	0,0612	% 6,85	0,0264	0,0249	% 5,68
S515-P- %10FBA	---	0,0678	0,0518	% 23,6	0,0680	0,0512	% 24,7
	3 saat 120°C	0,0667	0,0552	% 17,24	0,0641	0,0520	% 18,88
	2 saat 180°C	0,0450	0,0406	% 9,77	0,0506	0,0436	% 13,83
	48 saat 180°C	0,05160	0,0496	% 3,87	0,0483	0,0460	% 4,76

Termal çaprazlama işleminden sonra gerçekleştirilen kütle kaybı sonuçları incelendiğinde 3 saat süreyle 120°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminin membran üzerindeki etkisinin çok az olduğu görülmektedir. Burada termal çaprazlama süresi ve sıcaklığının çaprazlama tepkimeleri için yeterince yüksek olmadığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra 2 saat süreyle 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminin kütle kaybını %20-44 arasında düşürmüş olmasına rağmen istenilen düzeye indiremediği ve sürenin termal çaprazlama için yeterli olmadığı görülmüştür. Açık bir şekilde 48 saat süreyle 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminin diğer yöntemlere göre daha yüksek kararlılık sağladığı ve membranların çözünürlüğünü en alt seviyeye indirdiği belirlenmiştir. Ayrıca yapılan deneyler sonucunda katkı olarak kullanılacak floroborik asitin

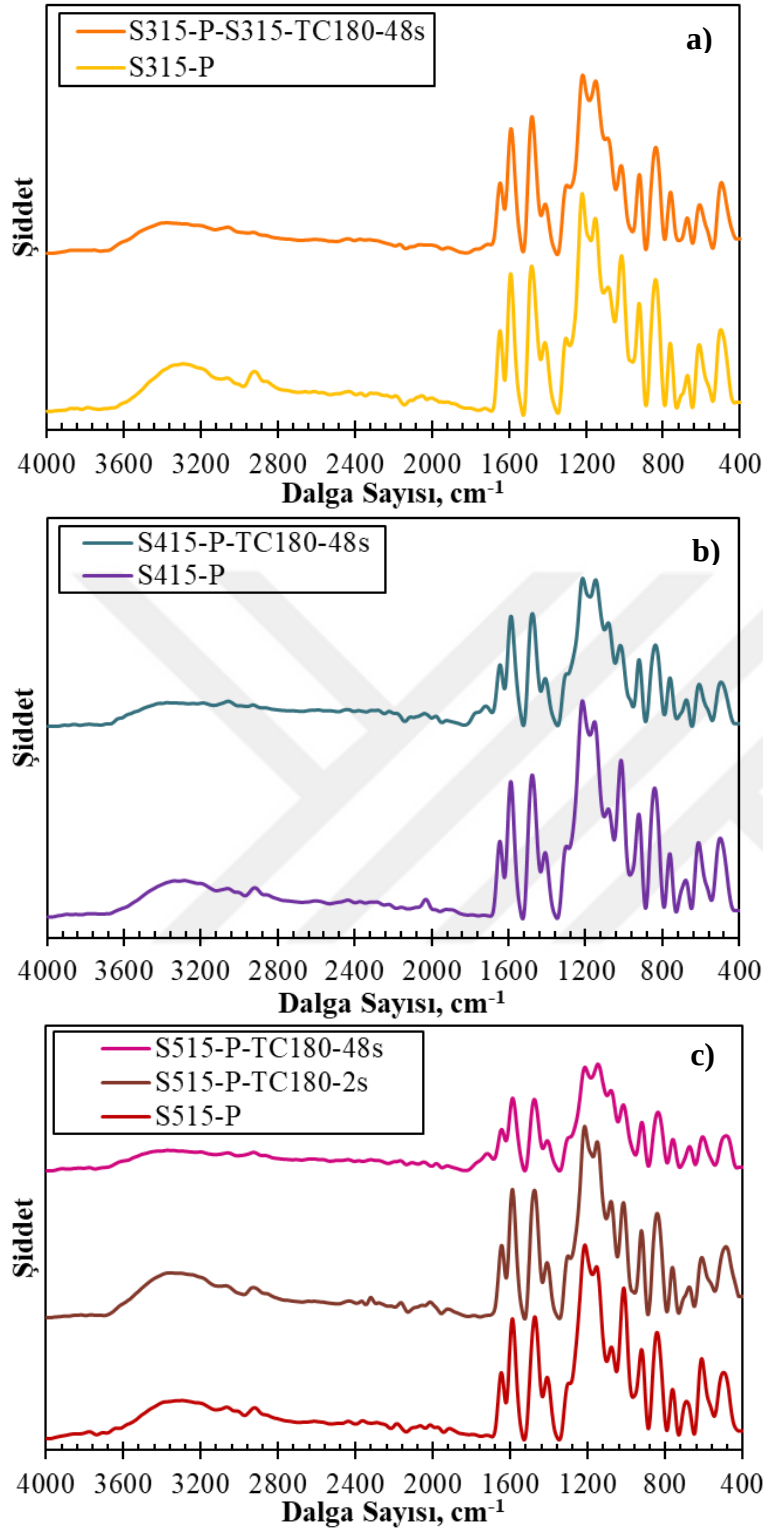
hem oda sıcaklığında hem de 80°C sıcaklıkta termal çaprazlama ile çözünmeyi bir miktar önlediği, kütle kaybını 80°C sıcaklıkta bile %5'in altına indirdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, ilerleyen çalışmada membranlara 48 saat 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama işleminin uygulanmasına karar verilmiştir. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının termal çaprazlama işleminden sonra kütle kaybı deney sonuçları Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranların termal çaprazlama işleminden sonra kütle kaybı deney sonuçları

	Oda sıcaklığı		Kütle Kaybı	80°C		Kütle Kaybı
	W _{kuru-1} (g)	W _{kuru-2} (g)		W _{kuru-1} (g)	W _{kuru-2} (g)	
S315-P-TC180-48s	0,0440	0,0434	% 1,36	0,0387	0,0381	% 1,55
S415-P-TC180-48s	0,0568	0,0533	% 6,16	0,0366	0,0351	% 4,10
S515-P-TC180-48s	0,0657	0,0612	% 6,85	0,0264	0,0249	% 5,68

S315-P kodlu membranın 48 saat süreyle 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminden sonra su içerisindeki kütle kaybı oda sıcaklığında %14.1'den %1.36'ya düşmüştür. Yani bu termal çaprazlama işlemiyle membranın su içerisindeki çözünmesi yaklaşık %90 oranında engellenmiştir. Bunun yanı sıra, S415-P ve S515-P kodlu membranların kütle kayıplarının termal çaprazlama işleminden sonra sırasıyla %14.5'den %4.1'e ve %16.7'den %5.68'e düştüğü görülmüştür. Termal çaprazlamayla, S415-P kodlu membranın su içerisindeki çözünmesinin yaklaşık %71, S515-P kodlu membranın su içerisindeki çözünmesinin yaklaşık %66 oranlarında engellendiği belirlenmiştir.

Termal çaprazlama işleminden sonra membran yapısında oluşan yeni bağların ve yapısal değişimlerin belirlenebilmesi amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu S315-P, S415-P ve S515-P kodlu membranların termal çaprazlanmış ve termal çaprazlanmamış halleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.19'de verilmiştir.



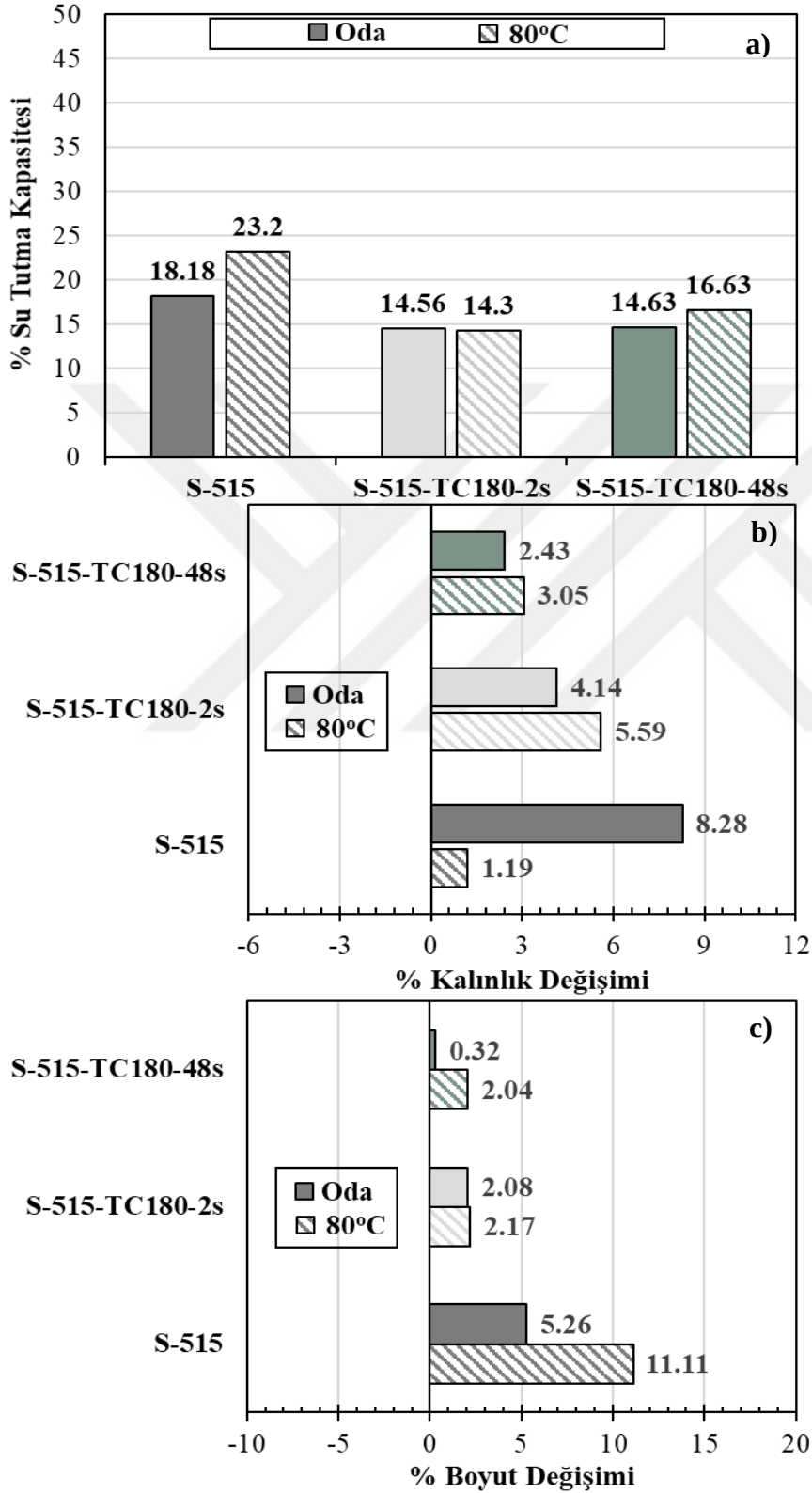
Şekil 5.19. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranların termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış hallerinin FTIR spektrumları

48 saat 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminden sonra sentezlenen tüm membranların pik şiddetlerinde önemli ölçüde azalmalar gözlemlenmiştir. Özellikle

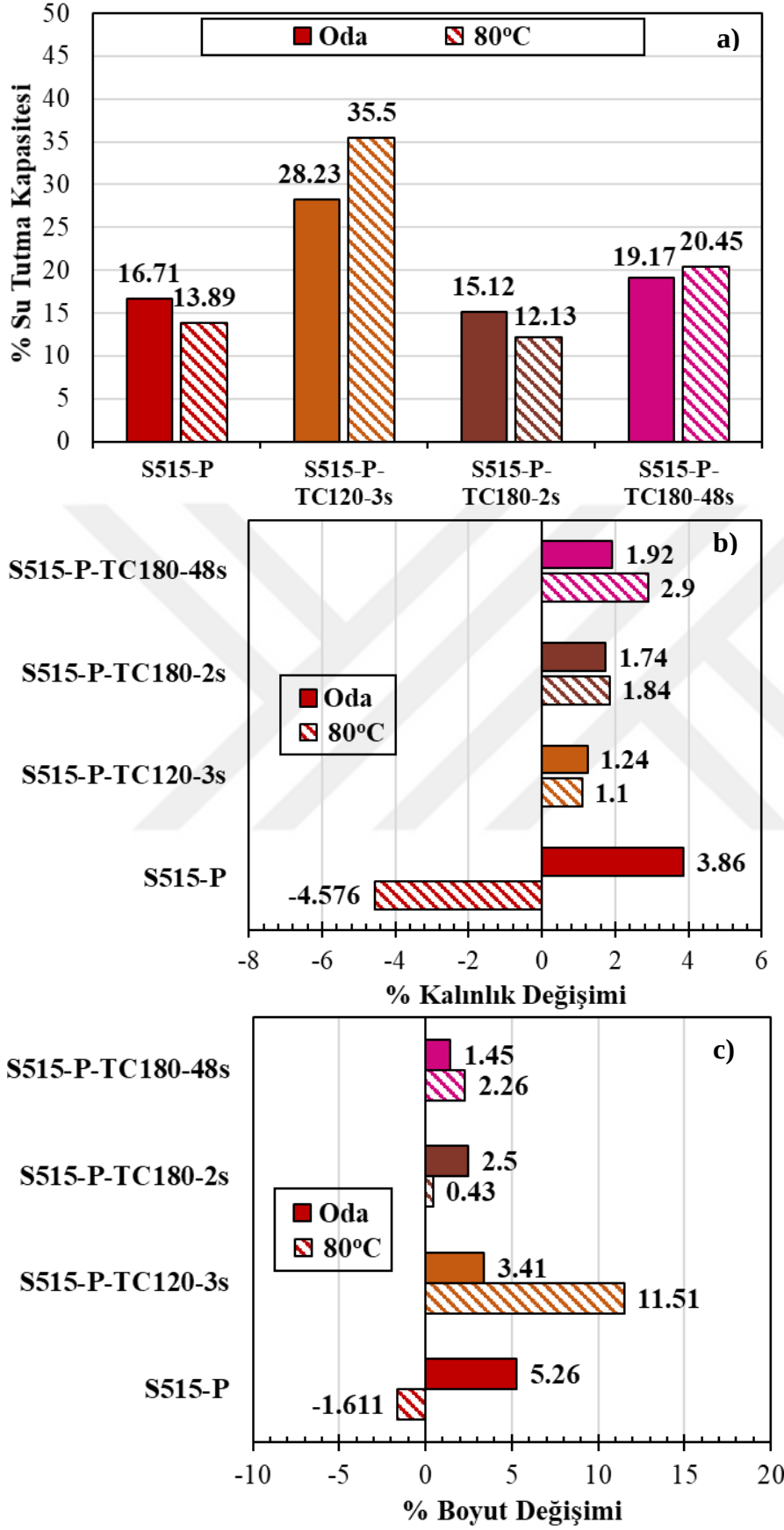
1255, 1080 ve 1020 cm^{-1} dalga sayılarında bulunan ve sülfonik asit gruplarının ($-\text{SO}_3\text{H}$) varlığını gösteren piklerin şiddetlerindeki azalmanın, $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının bir kısmının çapraz bağlama sürecine katılmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra 48 saat 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminden sonra, 1730 cm^{-1} dalga sayısında yeni bir pik oluşmuş ve $-\text{OH}$ gruplarını temsil eden 3400 cm^{-1} merkezli pikin şiddetinde azalmalar gözlemlenmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda, termal çaprazlama işleminden sonra 3650-3000 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki $-\text{OH}$ gruplarını temsil eden pik şiddetlerinin azaldığını, yaklaşık 1715 cm^{-1} dalga sayısında bulunan $\text{C}=\text{O}$ simetrik gerilimi temsil eden pik şiddetinde artış olduğunu rapor etmişlerdir [217, 221]. Başka bir çalışmada, termal çaprazlama işlemiyle ve termal çaprazlama sıcaklığının artmasıyla pik şiddetlerinin azaldığı rapor edilmiştir [220]. Bu bilgiler ışığında termal çaprazlama işleminin başarıyla gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca, OH gruplarını temsil eden piklerin azalması, (a) termal çaprazlama sonucu sülfonik asit ve hidroksil grupları arasındaki yoğunlaşma tepkimesinin bir sonucu olabileceği gibi (b) $\text{C}-\text{OH}$ kısımlarının molekül içi ve moleküller arası $\text{C}=\text{C}$ birimlerine, SPEEK'in asitliği sayesinde katalizlenmesinden de kaynaklanmış olabilmektedir. İkinci durumda PVA zincirleri arasında doğrudan çapraz bağlanma gerçekleştiği rapor edilmiştir. Bu durumun, 2923-2937 cm^{-1} aralığında görünen $-\text{CH}_2-$ absorpsiyon bandının azalmasıyla doğrulandığı belirtilmiştir [221, 222]. Sentezlenen membranların FTIR spektrumlarına bakıldığında, 2910 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen ve $-\text{CH}_2-$ absorpsiyon bandını temsil eden pikin termal çaprazlama işleminden sonra neredeyse kaybolduğu belirlenmiştir. Bu durumda yapılan termal çaprazlama işlemiyle literatürle uyumlu şekilde PVA zincirleri arasında doğrudan bağlanma sağlandığı düşünülmektedir. 2 saat 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminden sonra ise, pik şiddetlerinde ve özellikle yukarıda bahsedilen 2910 cm^{-1} dalga sayısında bulunan CH_2- absorpsiyon bandında ciddi oranda bir azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca termal çaprazlama sonucunda 1730 cm^{-1} dalga sayısında oluşması beklenen $\text{C}=\text{O}$ simetrik gerilimi temsil eden pikin oluşmadığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında 2 saatlik sürenin termal çaprazlama işleminin tamamlanması için yeterli bir süre olmadığı düşünülmüş ve bunun belirlenebilmesi açısından daha fazla deney gerçekleştirilmiştir.

Termal çaprazlama işleminin membranın su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişim özellikleri üzerine etkisinin belirlenebilmesi amacıyla termal çaprazlanmış membranlara oda sıcaklığında ve 80°C sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Membranlara farklı yöntemlerle uygulanan termal çaprazlama işlemi sonrası ve termal çaprazlanmamış

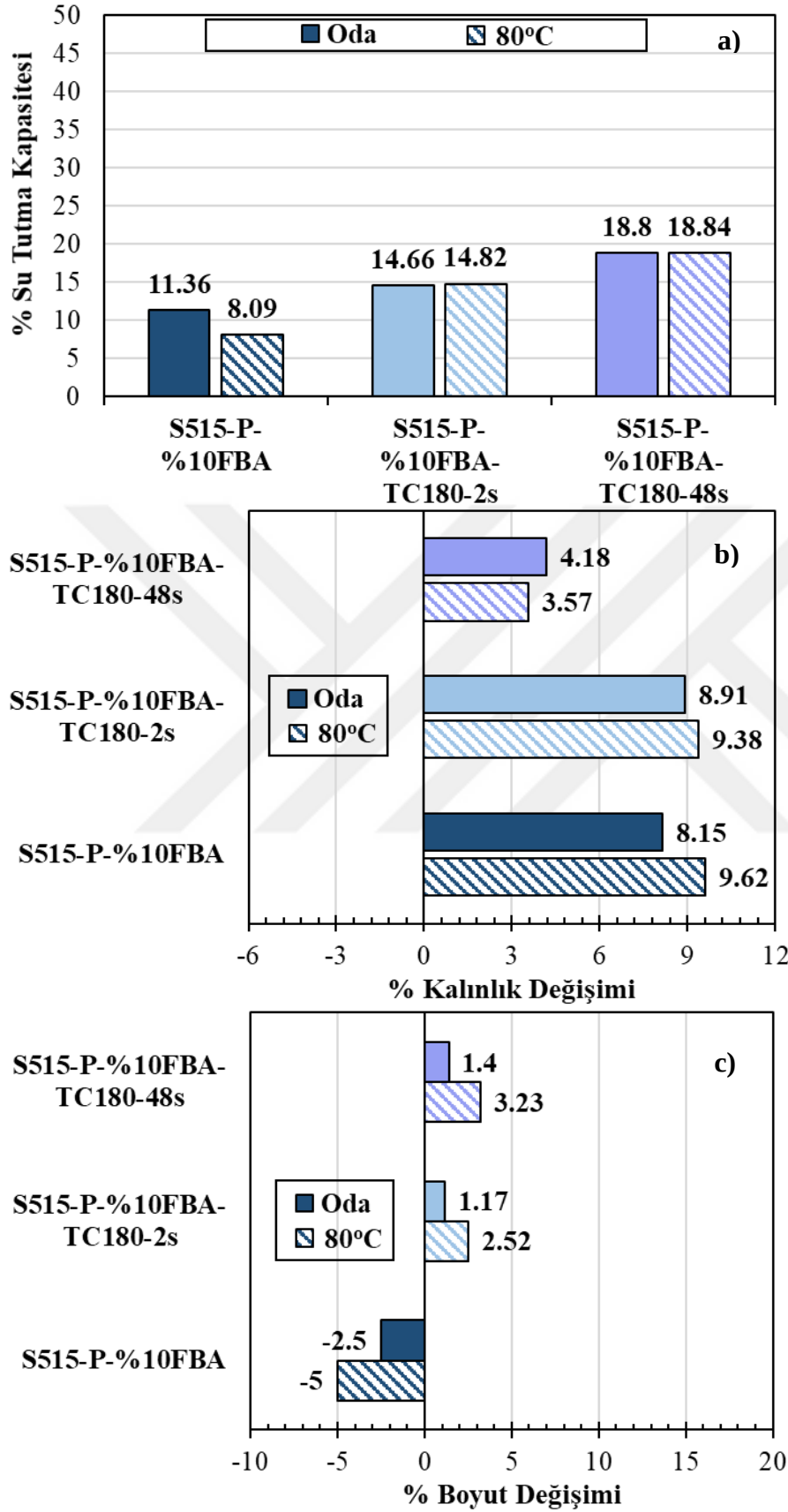
haliyle gerçekleştirilen su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişim deney sonuçları sırasıyla Şekil 5.20, Şekil 5.21 ve Şekil 5.22’de verilmiştir.



Şekil 5.20. S-515 kodlu membranın termal çaprazlanmış ve termal çaprazlanmamış halinin a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi



Şekil 5.21. S515-P kodlu membranın termal çaprazlanmış ve termal çaprazlanmamış halinin a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi

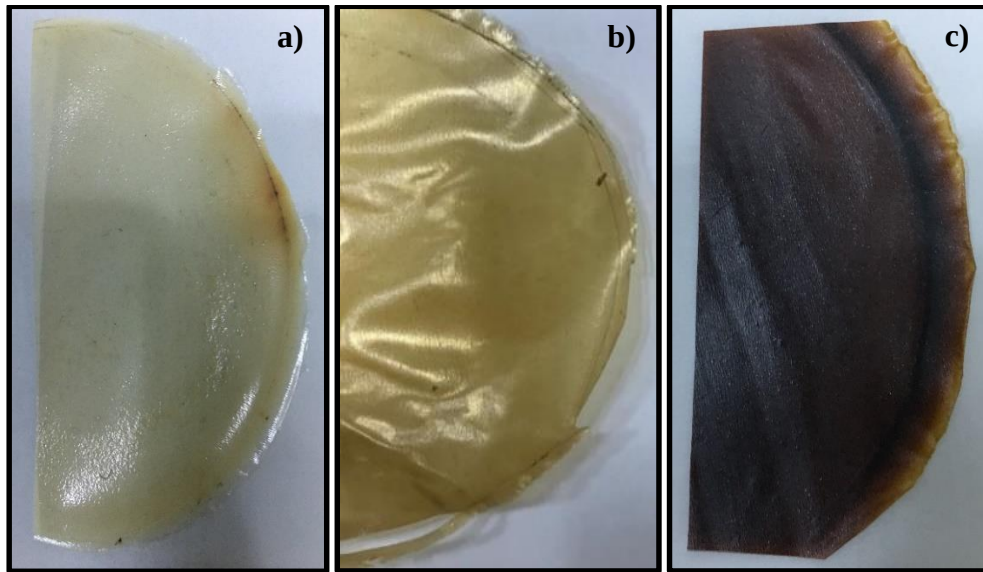


Şekil 5.22. S515-P-%10FBA kodlu membranın termal çaprazlanmış ve termal çaprazlanmamış halinin a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi

Özellikle 2 saat 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işlemi sonucunda, 80°C sıcaklıktaki su tutma kapasitesi değerlerinde oda sıcaklığındaki değerlere göre düşme görülmektedir. Kütle kaybı deneyleri göz önünde bulundurulursa bu koşullarda gerçekleştirilen termal çaprazlama işlemi sonucu membranların hala su içinde çözündüğü ve kararlı bir yapı elde edilemediği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra FTIR analizi sonucu ile su tutma kapasitesi sonuçları beraber değerlendirildiğinde 2 saatlik sürenin termal çaprazlama tepkimeleri için yeterli olmadığı görülmektedir. S515-P kodlu membran ile 3 saat 120°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama sonucu su tutma kapasitesinin, termal çaprazlanmamış membrana kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu termal çaprazlama sonucunda beklenilmeyen bir durumdur. Termal çaprazlama işlemi PVA'nın hidroksil grupları üzerinden gerçekleşmektedir. PVA'nın hidrofilik özelliğinin baskılanmasına ve polimer zincirleri arasındaki bağların daralması sonucu membran matrisindeki su erişimi için mevcut serbest hacim boşluğunun azalmasına neden olmaktadır [217, 223, 224]. Bunların yanı sıra kütle kaybı deney sonuçlarından da görülebileceği gibi kararlı bir yapı elde edilmemiş ve su içerisindeki çözünürlük engellenememiştir. Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, 3 saat 120°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminde sıcaklığın termal çaprazlama tepkimesi için yeterli olmadığı ve termal çaprazlamanın tamamlanamadığı düşünülmektedir. 48 saat 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama işlemi yapılmış membranların su tutma kapasitelerine bakıldığında 80°C sıcaklıkta difüzyon hızının artmasıyla birlikte oda sıcaklığına göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. Termal çaprazlanmış FBA katkılı ve katkısız karışım membranlarında su tutma kapasitelerinin termal çaprazlanmamış membrana göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum saf SPEEK membranında geçerli değildir. Termal çaprazlama işlemi ile beraber hidrofilik grupların baskılanması ve moleküler boşluğun azalmasından dolayı su tutma kapasitelerinde azalma beklenmektedir. Ancak PVA'nın su içerisindeki yüksek çözünürlüğünden dolayı, kütle kaybı deneyleri de göz önünde bulundurulduğunda, özellikle termal çaprazlanmamış katkılı ve katkısız karışım membranlarındaki düşük su tutma kapasitesi değerlerinin tutulan suya karşılık membranın su içerisinde fazla miktarda çözünmesinden kaynaklanan ağırlık kaybı nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Yüksek kütle kaybı sonucunda düşük su tutma kapasitesi değerleri elde edilmiştir. Ayrıca 48 saat 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işlemi sonucunda FTIR analizinden de görülebileceği gibi hidrofilik hidroksil grupları baskılanmış ve serbest hacim boşluğunun azalması sonucunda oda sıcaklığı ile 80°C sıcaklıktaki su tutma kapasiteleri arasında çok büyük farklar gözlemlenmemiştir.

Su tutma kapasiteleri sonrası membranların şişme özellikleri ve boyut değişimleri incelendiğinde 180°C sıcaklıkta 48 saat boyunca yapılan termal çaprazlamadan sonra şişme ve boyut değişim değerlerinde azalmalar gözlenmiştir. Termal çaprazlama yapılmayan membranların kalınlık ve yüzey alanı artışının temel sebebi, yapısında OH grupları bulunan PVA'dan kaynaklanmaktadır [96]. Yüksek hidrofilik karakterinden dolayı oda sıcaklığında kalınlık ve yüzey alanı artışı da yüksek olmuştur. Ancak 80°C sıcaklıkta PVA'nın çözünmesinden dolayı kalınlık ve yüzey artışında negatif değerler gözlemlenmiştir. Termal çaprazlamadan sonra çaprazlama tepkimesine hidroksil gruplarının dahil olmasıyla membranın hidrofilik karakteri zayıflamıştır. Hidrofilik karakterin zayıflaması membranın şişme ve boyut değişimi özelliklerinde açıkça görülmektedir. Termal çaprazlanmamış membranlara göre daha düşük çıkan bu özelliklerin performansa olumlu yönde etki edeceği düşünülmektedir. Şişme arttıkça membran içi dirençler giderek artmakta, boyut değişimi de deformasyona, yırtılmalara sebep olmaktadır [223].

Bu özelliklerin yanı sıra değişik yöntemlerle gerçekleştirilen termal çaprazlama işlemi sonucu membranların görünümünde de farklılıklar mevcuttur. 48 saat boyunca 180°C sıcaklıkta termal çaprazlanmış membran siyah renkteyken, 2 saat boyunca 180°C sıcaklıkta termal çaprazlanmış membranın renginin açık kahverengi olduğu görülmüştür. Bahsedilen görseller Resim 5.2'de verilmiştir.

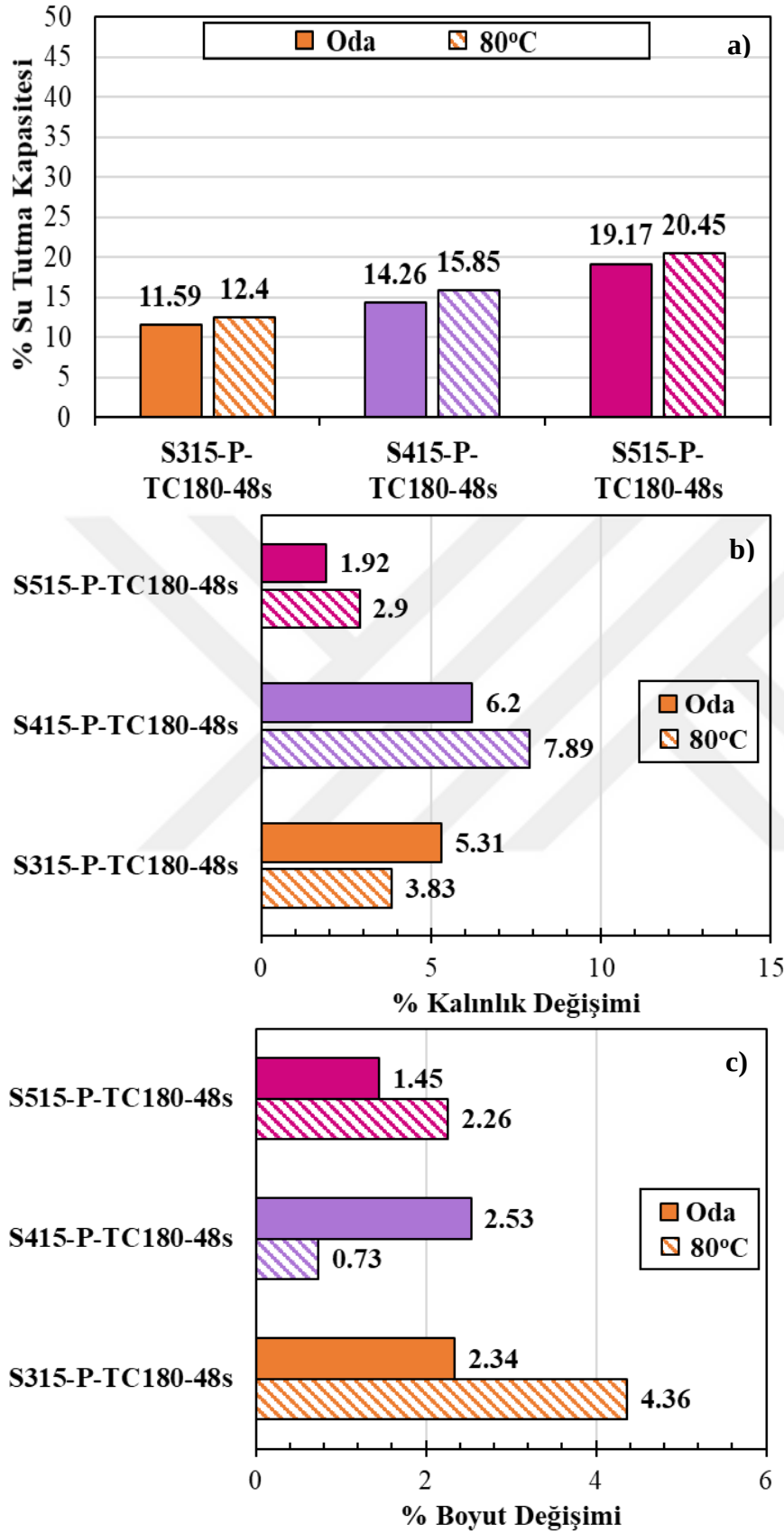


Resim 5.2. Farklı termal çaprazlama yöntemleri uygulanmış membranların görselleri
a) termal çaprazlanmamış, b) 2 saat 180°C, c) 48 saat 180°C termal çaprazlanmış

Kütle kaybı deneyleri, FTIR analizleri, su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve kalınlık değişim deneyleri sonucunda 48 saat 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminin başarıyla gerçekleştirildiği, membranın su içerisinde çözünmesinin büyük oranda engellendiği belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra sentezlenen tüm membranlara 48 saat boyunca 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama yapılmış ve çalışmalar bu şekilde yürütülmüştür.

Termal çaprazlama işlemi S315-P ve S415-P kodlu membranlara da uygulanmıştır. Bu membranlarla termal çaprazlama işleminden sonra gerçekleştirilen su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişim deneyleri sonucu Şekil 5.23’de verilmiştir.

Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK-PVA karışım membranları ile gerçekleştirilen analizler sonucunda sülfonasyon derecesinin artmasıyla beraber membran yapısında bulunan hidrofilik -SO₃H gruplarının artması sonucu su tutma kapasitesi de artmıştır. Ayrıca S515-TC180-48s kodlu membranla oda ve 80°C sıcaklıkta sırasıyla %14.63 ve %16.63 su tutma değeri elde edilirken yapıya PVA eklentisiyle beraber bu değerler %19.17 ve %20.45’e çıkmıştır. Bu durum PVA’nın hidrofilik yapısına atfedilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte iyonik iletkenliğin ve difüzyon hızının arttığı bilinmektedir. Termal çaprazlama işleminden önce, oda sıcaklığında 80°C’ye göre membranların su içerisinde kısmi olarak çözünmesinden dolayı daha yüksek su tutma kapasitesi değerleri elde edilmişti. Ancak, termal çaprazlama ile birlikte beklenildiği gibi 80°C’de oda sıcaklığına göre daha yüksek su tutma kapasitesi değerleri elde edilmiştir. Membranların 80°C sıcaklıkta, oda sıcaklığına göre çok daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olması beklenirken bu artışın termal çaprazlanmış membranlarda çok daha sınırlı olduğu görülmüştür. Bu durum daha önce de açıklandığı gibi membranların moleküler boşluklarının termal çaprazlama işleminden sonra azalmasından ve belirli miktarda su molekülünün yapıya girebilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç termal çaprazlama işleminin tüm membranlarda başarıyla gerçekleştirildiğini düşündürmektedir. Şişme ve boyut değişimlerine bakıldığında ise en az değişim S515-P kodlu karışım membranla elde edilmiştir. Bu doğrultuda proton iletkenliğinde en az direnç gösterecek ve yapısal bozulmaların en az olacağı membranın diğerlerine nazaran bu membran olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.23. 48 saat 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama işleminden sonra farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi

Sentezlenen karışım membranların, PVA eklentisinden sonra mekanik dayanımın belirlenmesi ve termal çaprazlama işleminin mekanik özellikler üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla DMA testleri gerçekleştirilmiştir. DMA sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.6’da verilmiştir.

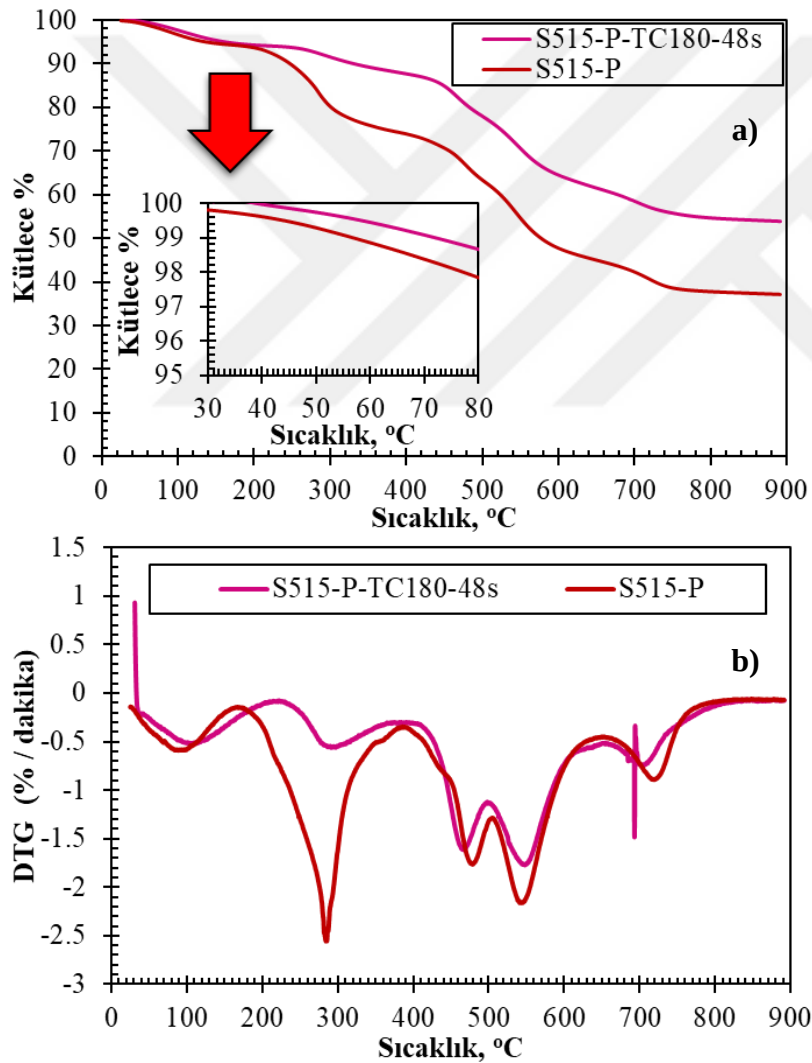
Çizelge 5.6. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karışım membranların termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış hallerinin DMA sonuçları

	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
S315-P	39	239	64
S315-P-TC180-48s	22	296	5
S415-P	38	234	62
S415-P-TC180-48s	26	320	2
S515-P	34	224	62
S515-P-TC180-48s	31	354	8
Nafion 117	43	249	88

Önceki bölümde saf SPEEK membranlarıyla gerçekleştirilen mekanik analizler göz önünde bulundurulduğunda, termal çaprazlanmamış membran yapısına PVA eklenmesiyle kopma uzaması başta olmak üzere hem maksimum çekme dayanımında hem de Young modülü değerlerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar, çalışmamıza benzer şekilde PVA varlığının membranın mekanik dayanımını arttırdığını göstermektedir [18, 225, 226]. PVA eklentisiyle mekanik dayanımın artmasının temel nedeninin, yapıda bulunan hidroksil grupların moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları oluşturması olduğu rapor edilmiştir [227-229]. Termal çaprazlama işleminden sonra literatürle paralellik göstererek membranların Young modülü değerleri artarken, maksimum çekme dayanımı ve özellikle kopma uzamasında ciddi oranda azalma meydana gelmiştir [230, 231]. Kopma uzamasındaki azalmanın temel nedeninin, polimer zincirindeki esnekliğin azalmasının sonucu olarak membranın sertliğinin artmasından kaynaklı olduğu belirlenmiştir [217]. Ayrıca termal çaprazlama tepkimesine PVA’nın hidroksil grupları dahil olmaktadır ve yapıdaki esnekliği sağlayan hidroksil gruplarının bu tepkimeye girmesiyle, FTIR analizlerinden de (Şekil 5.19) açık bir şekilde görülebileceği gibi yapıdaki miktarının azalması sonucu membran esnekliği azalmıştır. Membranın sertliğinin artmasına paralel

olarak da Young modülü değerinde artış gerçekleşmiştir. Fiziksel olarak da özellikle S315-P-TC180-48s ve S415-P-TC180-48s kodlu karışım membranların kullanılamayacak kadar kırılgan olduğu belirlenmiştir. Bu nedenden dolayı bundan sonraki çalışmalar sadece S515 bazlı karışım membranları ile yürütülmüştür.

Termal çaprazlama işleminin, membranın termal özellikleri üzerine katkısının ve termal dayanımının belirlenebilmesi amacıyla termal çaprazlama yapılmış ve yapılmamış S515 bazlı karışım membranları ile TGA-DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. S515-P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranların TGA-DTA termogramları Şekil 5.24’de verilmiştir.



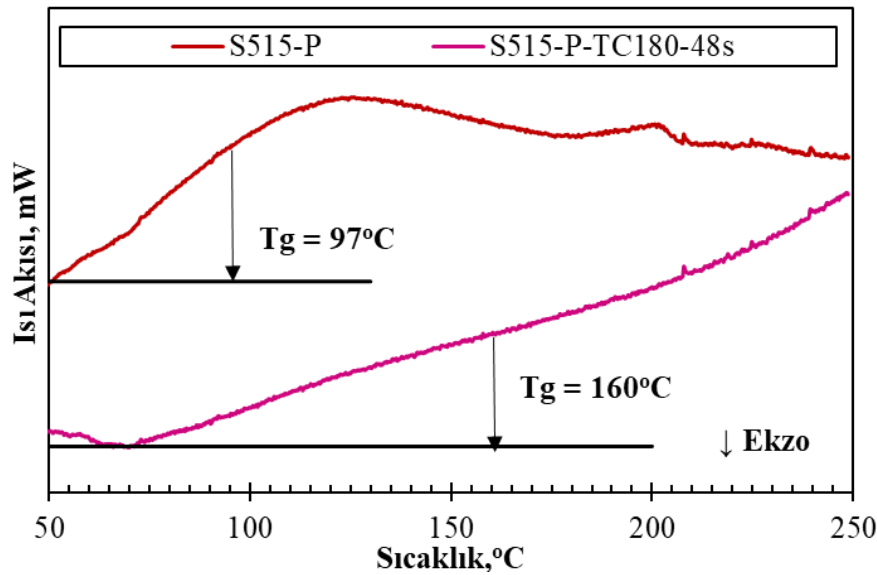
Şekil 5.24. S515-P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranların a) TGA termogramları, b) DTG termogramları

TGA termogramları incelendiğinde her iki membranda da üç basamaklı bir bozunma görülmektedir. Termal çaprazlanmış membranda ilk bozunma 50-175°C sıcaklıklar arasında

gerçekleşmiş ve toplam kütlenin yaklaşık %5,3'ünün ilk bozunmada kaybolduğu belirlenmiştir. Termal çaprazlama yapılmayan membranda ise ilk bozunma 50-145°C sıcaklıklar arasında gerçekleşmiş olup termal çaprazlanmış membrana benzer şekilde toplam kütlesinin yaklaşık %5,3'ünü bu bozunmada kaybetmiştir. Bu sıcaklıklar arasında gerçekleşen bozunmanın absorplanan su molekülünün uzaklaştırılmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [201]. Termal çaprazlanmış membranda ikinci bozunma 250°C sıcaklıkta başlarken, termal çaprazlanmamış numunede bu bozunma 200°C sıcaklıkta başlamıştır. Her iki membranda da bu bozunma yaklaşık 445°C sıcaklıkta son bulmuştur. İkinci bozunma sonucunda termal çaprazlanmış membranın toplam kütlesinde yaklaşık %14,5 kayıp olduğu belirlenirken, termal çaprazlama yapılmamış membranın toplam kütlesindeki kaybın %28,9 olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar arasında gerçekleşen bozunmanın hem $-SO_3H$ gruplarının desülfonasyon tepkimesi sonucu SO_2 ve H_2O oluşturarak bozunmasından hem de PVA'nın yan zinciri ve kısmen ana zincirinin bozunmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [232, 233]. İkinci bozunma sonucunda termal çaprazlanmış membranda oluşan kütle kaybının diğer membrana göre daha az olmasının sebebinin, termal çaprazlama tepkimesine giren $-SO_3H$ grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sülfonik asit gruplarının bir kısmı daha önce de bahsedildiği gibi $-SO_2-$ şeklinde termal çaprazlama tepkimesine katılmaktadır. Bundan dolayı termal çaprazlama yapılan membran yapısında bulunan $-SO_3H$ gruplarında azalma meydana gelmiş ve $-SO_3H$ gruplarının desülfonasyon tepkimesi sonucu oluşan ikinci bozunmada toplam kütle kaybında meydana gelen azalmanın daha az olduğu görülmüştür. Üçüncü ve en büyük bozunma ise her iki membranda da yaklaşık 450°C sıcaklıkta başlamış ve 750°C sıcaklıkta son bulmuştur. Son bozunmadan sonra termal çaprazlanmış membran toplam kütlesinin %55,5'ini korurken, termal çaprazlanmamış membran sadece kütlesinin %38'ini koruyabilmiştir. Bu sıcaklıklar arasında gerçekleşen, son ve en büyük bozunmanın hem PVA'nın hem de SPEEK'in ana zincirinin bozunmasından kaynaklandığı rapor edilmektedir [216, 232, 234]. Sentezlenen S-515 membranın TGA analizi (Şekil 5.6) sonucunda toplam kütlenin %91,6'sını kaybettiği belirlenmişti. Bu sonuç göz önünde bulundurulduğunda PVA'nın yapıya katılmasının membranın termal özelliklerini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca, termal çaprazlamanın da membranın termal kararlılığı üzerine olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Yakıt pili çalışma sıcaklığı olan 80°C sıcaklıkta, her iki durumda da membran yapısının kararlı olduğu, bu sıcaklıkta termal çaprazlanmış membranın kütle kaybının termal çaprazlanmamış membrana nazaran daha az olduğu tespit edilmiştir.

Membranların DTA grafiği incelendiğinde her iki membranda da benzer 5 adet ekzotermik pikin olduğu görülmektedir. Termal çaprazlanmış membranda 110°C, 295°C, 470°C, 547°C ve 707°C merkezli, termal çaprazlanmamış membranda ise 95°C, 285°C, 480 °C 543 °C ve 723°C merkezli ekzotermik pikler oluşmuştur. Her iki membranda oluşan ilk pikin zayıf fiziksel ve güçlü kimyasal bağlı H₂O'nun buharlaşması sonucu olduğu rapor edilmiştir [234]. Bunun yanı sıra yaklaşık 285°C ve 470°C merkezli piklerin sırasıyla PVA'nın yan zincirlerinin bozunması ve hem sülfonik asit gruplarının hem de PVA'nın ana zincirinin bozunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir [201, 234]. Bunun dışında 285°C merkezli sıcaklıkta gözlemlenen pik şiddetindeki farklılığın PVA'nın yan zincirinde bulunan hidroksil gruplarının termal çaprazlama tepkimesine katılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 540°C ve 710°C civarı sıcaklıklarda gözlemlenen pikin SPEEK ve PVA'nın ana yapısının bozunmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir [169, 172].

Membran yapısına PVA'nın eklenmesi ve termal çaprazlama işleminden sonra membranın camsı geçiş sıcaklığını ve bu sıcaklıktaki değişimin belirlenebilmesi amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. S515-P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranlarla gerçekleştirilen DSC analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.25'da verilmiştir.



Şekil 5.25. S515-P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranların DSC termogramları

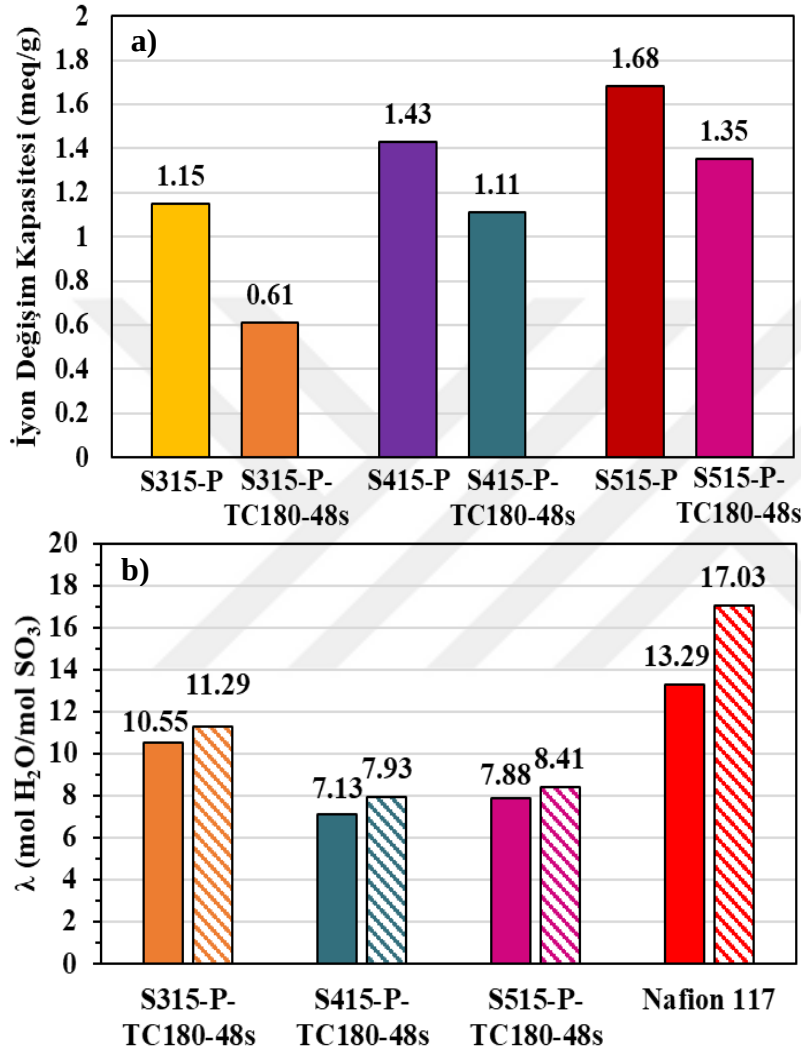
Önceki çalışmalarda (Şekil 5.7) S-515 membranının T_g'si 210°C olarak tespit edilmişti. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda PVA'nın T_g'sinin yaklaşık 80°C olduğu rapor edilmiştir [235-237]. S515-P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranlarla gerçekleştirilen

DSC analizi sonucunda membranların T_g 'leri sırasıyla 160°C ve 97°C olarak belirlenmiştir. S-515 kodlu membrana göre PVA eklentisiyle birlikte karışım membranların T_g 'sinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra termal çaprazlama yapıldıktan sonra membranın T_g 'sinin 97°C'den 160°C'ye yükseldiği belirlenmiştir. Literatürde gerçekleştirilen bir çalışmada, çapraz bağlanma sonucunda PVA'nın hidroksil gruplarının SPEEK'in karboksilik gruplarıyla bağlanmasıyla T_g 'nin arttığı rapor edilmiştir [238]. Ayrıca çapraz bağlanmış polimerlerin T_g 'sini etkileyen birkaç faktör olduğu ve çapraz bağlamayla PVA'nın hidroksil gruplarının, hidrojen bağıyla doğrudan polimerin sertliğine katkıda bulunduğu bunun da membranın T_g 'sinin arttırdığı belirtilmiştir [239]. Termal çaprazlanmış membranın T_g 'sinin referans olarak kullanılan Nafion-117'ye ($T_g=120-140^\circ\text{C}$) göre yüksek olduğu belirlenmiştir. T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda iletkenliğin genellikle Arrhenius tipi bir yasaya uyduğu daha önceden de belirtilmiş olup, membranların Arrhenius tipine uyduğu tespit edilmiştir [75]. Sentezlenen membranın T_g 'sinin 160°C gibi yüksek sıcaklıkta olması hem proton iletkenliğine olumlu yönde bir katkı sağlamakta hem de yüksek sıcaklık PDMYPlerinde de kullanılabilmesi adına umut vaat etmektedir.

Proton iletkenliği hakkında önemli ölçüde bilgi veren İDK'nın belirlenmesi ve hem PVA'nın hem de termal çaprazlamanın İDK üzerine etkisinin anlaşılabilmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış karışım membranlarının İDK sonuçları Şekil 5.26'da verilmiştir.

Karışım membranlarıyla gerçekleştirilen İDK deneyleri sonucunda en yüksek İDK'ya sahip olanın S515-P kodlu membran olduğu belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda S-315, S-415 ve S-515 kodlu membranların İDK'ları sırasıyla 1,315 meq/g, 1,498 meq/g ve 1,722 meq/g olarak bulunmuştu (Şekil 5.10). Literatürde iyon değişim kapasitesini etkileyen parametrelerden birinin su tutma kapasitesi olduğu ve yeni iyon taşıma kanalları oluşturduğu rapor edilmiştir [240]. Buna paralel olarak yüksek su tutma kapasitesine sahip membranların yüksek İDK'ya sahip olduğu belirlenmiştir. Saf SPEEK membranı ile karşılaştırıldığında karışım membranlarının İDK'larında düşüş gözlemlenmiştir. Karışım membranında proton iletimi için aktif grup barındıran polimer SPEEK'tir. Yapıya PVA'nın girmesi sonucu toplam membran kütlesi başına bulunan aktif sülfonik asit gruplarının azalması İDK'yı düşürmüştür. Bunun yanı sıra termal çapraz bağlama işlemi sonrası da İDK'nın düştüğü görülmektedir. Bunun temel nedeninin sülfonik asit gruplarının termal çaprazlama tepkimesine katılması ve yapıdaki bu aktif grubun azalması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca

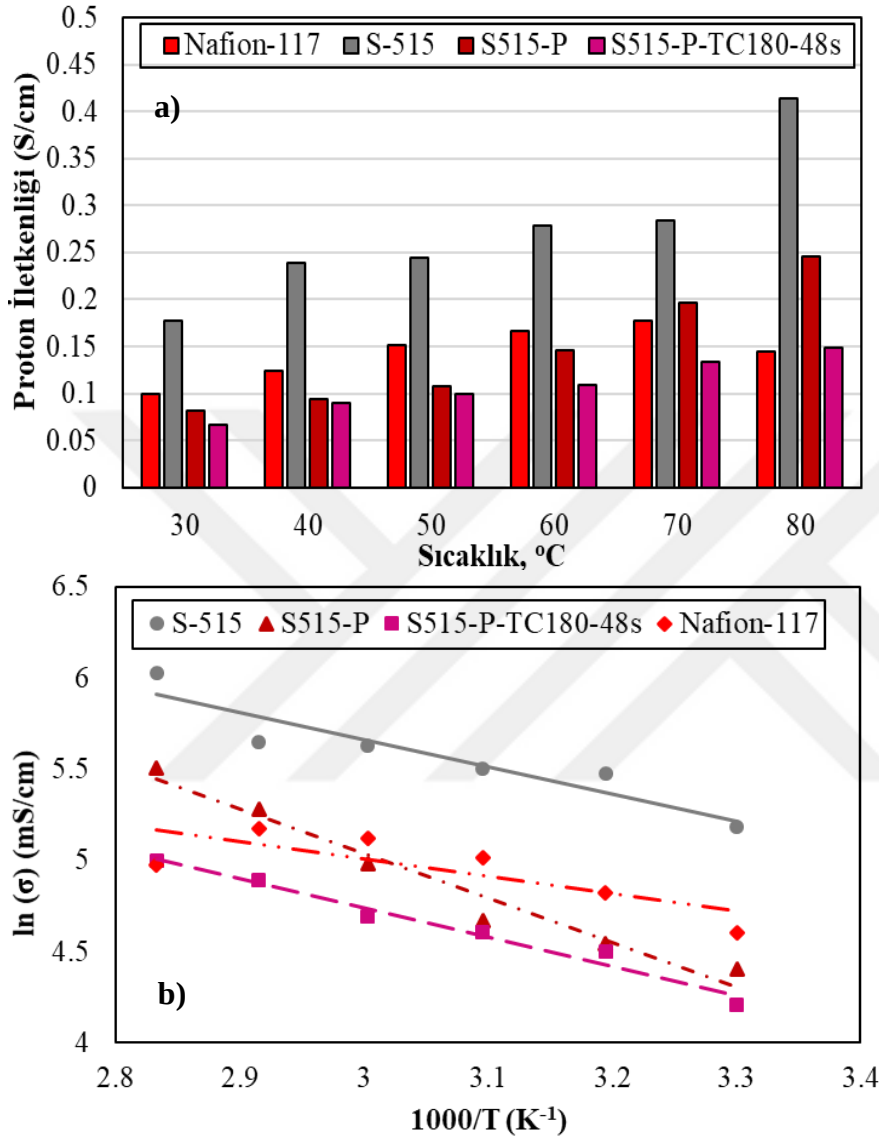
termal çaprazlama sonucunda moleküler boşluğun azalması ile birlikte azalan su tutma kapasiteleri İDK sonuçlarıyla benzerlik sergilemektedir. Literatürde termal veya kimyasal çaprazlama sonucu membranların İDK'larının azaldığı birçok çalışma mevcuttur ve bu çalışmalar elde edilen İDK sonuçlarıyla paralellik sergilemektedir [241-243].



Şekil 5.26. Farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK - PVA (kütlece %90-%10) karşım membranların termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış hallerinin a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri

S515-P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranların proton iletkenliğinin belirlenmesi amacıyla empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. 6 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen empedans analizleri sonucu elde edilen proton iletkenlik değerleri ve bu proton iletkenlik değerlerinden yararlanılarak belirlenen aktivasyon enerjileri, Nafion-117 ve S-515 bazlı membranlarla karşılaştırmalı olarak Şekil 5.27’de verilmiştir. S515-P ve S515-P-TC180-48s

kodlu membranların empedans analizi sonucu tüm sıcaklıklarda elde edilen Bode ve Cole-Cole diyagramları EK-5'te verilmiştir.



Şekil 5.27. Termal çaprazlanmış ve termal çaprazlanmamış S515 bazlı membranların a) proton iletkenlikleri, b) aktivasyon enerjileri

Tüm membranlarda, sıcaklığın artmasıyla birlikte artan iyonik hareketlilik proton iletkenliğinin yükselmesine neden olmuştur. S-515, S515P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranlarla en yüksek proton iletkenlik değeri 80°C sıcaklıkta sırasıyla 0,414 S/cm, 0,246 S/cm ve 0,148 S/cm olarak elde edilmiştir. Membran yapısına PVA polimerinin girmesi ve termal çaprazlama işlemleri sonucunda proton iletkenliğinde düşüş gözlemlenmiştir. Literatürde gerçekleştirilen bir çalışmada termal çaprazlama sonucu düşen proton iletkenliğinin termal çaprazlama sonrası kaybolan sülfonik asit gruplarından kaynaklandığı

belirtilmiştir [170]. PVA'nın yapısında aktif grupların bulunmaması, yapıya PVA'nın girmesiyle birlikte birim membran kütlesi başına düşen sülfonik asit gruplarının azalması ve hem sülfonik asit gruplarının hem de iyonların taşınmasında yardımcı rol üstlenen hidroksil gruplarının termal çaprazlama tepkimelerine dahil olması proton iletkenliğinin azalmasında rol oynamıştır. Bunun yanı sıra, Grotthuss mekanizması, sülfonik asit gruplarının membran matrisinde protonları taşımasıyla gerçekleşir. Karışım membranlardaki proton iletkenliğinin saf SPEEK membrana göre azalması, iletkenliğin Grotthuss mekanizması tarafından kontrol edildiğini düşündürmektedir [18]. Sentezlenen membranların aktivasyon enerjileri 12,33-20,25 kJ/mol arasında değişmektedir. Bu durum membranların proton taşıma mekanizmasının Grotthuss mekanizması olduğunu göstermektedir. Lee ve ark. gerçekleştirdiği çalışmada, empedans analizi sonuçlarına benzer şekilde PVA içeriğinin artmasıyla birlikte proton iletkenliğinin düştüğü ve bunun membran yapısında PVA eklentisiyle birlikte azalan asidik SO_3^- gruplarından kaynaklandığını belirtmişlerdir [241]. Ayrıca 0,05 M H_2SO_4 elektroliti içerisinde gerçekleştirilen empedans analizlerinde, S-515 ve S515-P kodlu membranların bu denli yüksek proton iletkenliği sergilemesinin temel nedeni, SPEEK ve PVA polimerlerinin sülfürik asit gibi güçlü asitlerde kısmi çözünmesidir [129, 244]. Çözünürlüğün sıcaklıkla artması ve proton iletkenliğindeki artış eğiliminin sıcaklıkla birlikte yüksek olması bu durumu desteklemektedir.

Yakıt pilinin çalışması sırasında, daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi (Bölüm 2.4), elektrot arayüzü tarafından hidroksil ve hidroperoksi gibi radikal gruplar oluşturulabilir. Bu gruplar, membran matrisindeki bağlara saldırarak membranın kırılmasına ve işlevsiz hale gelmesine neden olur [18, 245]. Sentezlenen membranların istenmeyen radikallerin oluşumu durumunda oksidatif kararlılığını belirlemek amacıyla, membranlar Fenton çözeltisi içerisine konulmuş ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK – PVA karışım membranlarının oksidatif kararlılık deneyleri sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Oksidatif kararlılık testleri sonucunda termal çaprazlama işleminin membranın oksidatif kararlılığını arttırdığı belirlenmiştir. Literatürde, ortamdaki serbest radikallerin PVA zincirindeki OH^- grupları ve SPEEK'teki serbest sülfonik asit grupları ile tepkimeye girdiği, bunun sonucunda membranın oksidatif kararlılığının azaldığı bildirilmiştir [18, 245]. Daha önce bahsedildiği gibi, termal çaprazlama tepkimesi, PVA'nın hidroksil grupları ile SPEEK'in sülfonik asit grupları arasında gerçekleşir. Bu, termal çaprazlanmış ve

çaprazlanmamış membranların FTIR spektrumundaki OH⁻ gruplarının ve sülfonik asit gruplarının azalmasıyla desteklenmektedir (Şekil 5.19). Termal çaprazlama sonucunda membran yapısındaki hidroksil ve sülfonik asit gruplarının azalmasıyla birlikte serbest radikallerin membranla tepkimeye girme olasılığı da azalmıştır. Bu, termal çaprazlanmış membranların oksidatif dayanımını arttırmıştır.

Çizelge 5.7. Termal çaprazlanmış ve çaprazlanmamış farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK-PVA (90-10) karışım membranlarının oksidatif kararlılığı

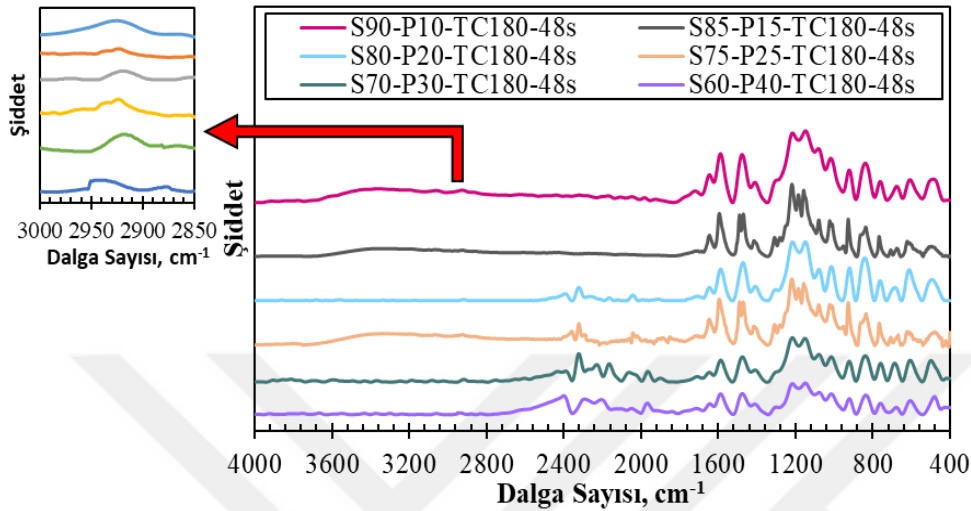
Membran	Kalan Ağırlık (1 saat)	Kalan Ağırlık (3 saat)	Fiziksel Durum
S315-P	%86,87	%83,67	Esnek
S415-P	%85,64	%79,49	Esnek
S515-P	%84,19	%77,67	Esnek
S315-P-TC180-48s	%97,51	%95,51	Esnek
S415-P-TC180-48s	%95,72	%93,49	Esnek
S515-P-TC180-48s	%93,70	%91,79	Esnek

5.3. Farklı Kütlesel Oranlardaki SPEEK-PVA Karışım Membranlarıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

Tez çalışmasının bu bölümünde, farklı kütlesel oranlara sahip SPEEK – PVA (sırasıyla kütlece %90-%10, %85-%15, %80-%20, %75-%25, %70-%30 ve %60-%40) karışım membranları hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karışım membranlarında, S-515 kodlu %56,98±2,92 SD'ye sahip olan SPEEK polimer kullanılmıştır. Bunun yanı sıra, bir önceki bölümde belirtildiği gibi sentezlenen tüm membranlara 48 saat 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama işlemi yapılmıştır. Membranlar, çözelti döküm (solution casting) yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen membranlar FTIR, TGA-DTG, DSC, DMA, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, kalınlık değişimi, iyon değişim kapasitesi, empedans testleri ve oksidatif kararlılık deneyleri ile karakterize edilmiştir.

Farklı kütlesel orandaki SPEEK-PVA membranlarının yapısal değişimlerinin belirlenmesi ve yapıdaki SPEEK-PVA'ya ait bağların nitel olarak tespit edilmesi amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR analizleri sonucu elde edilen spektrumlar Şekil 5.28'de verilmiştir. SPEEK ve PVA yapılarına ait FTIR piklerinin çoğunun hemen hemen aynı yerlerde olması ve birbiriyle çakışmasından dolayı ayırt etmek pek mümkün değildir. Ancak belli başlı bazı pikler yardımıyla yapıdaki SPEEK ve PVA varlığı belirlenebilmekte, şiddetleriyle de nitel analiz yapılabilmektedir. Farklı kütlesel oranlara sahip SPEEK-PVA

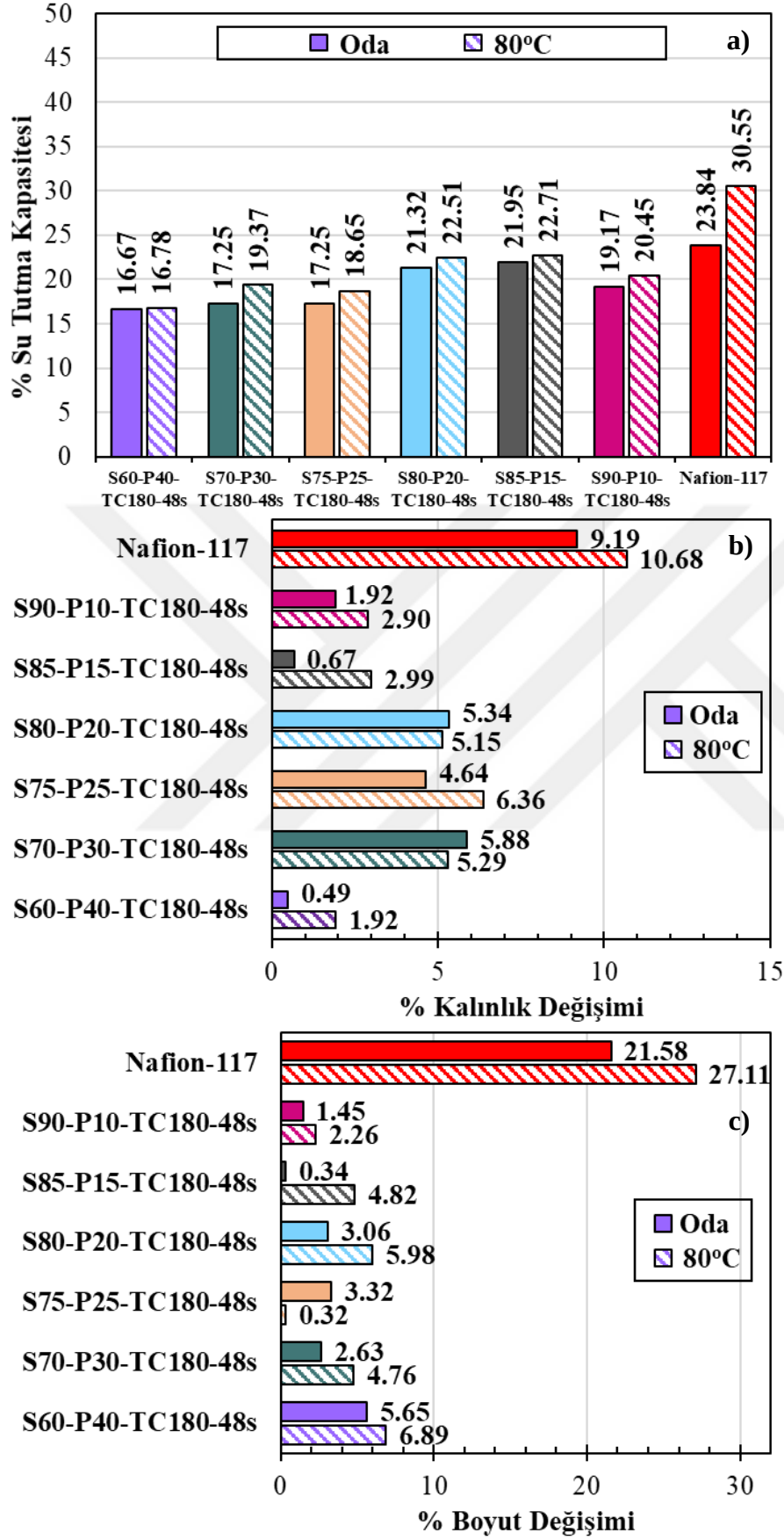
karışım membranlarının FTIR spektrumlarında 1255, 1080 ve 1020 cm^{-1} merkezli pik bulunmakta ve bunlar daha önceden de belirlendiği gibi sülfonik asit gruplarının varlığını gösteren simetrik/asimetrik O=S=O gerilme titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 5.28. Farklı kütle oranına sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının FTIR spektrumları

Açıkça görülmektedir ki, yapısında sülfonik asit grupları barındıran SPEEK'in membrandaki miktarının azalmasıyla bu dalga sayısında bulunan pik şiddetlerinde azalmalar gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra 2910 cm^{-1} dalga sayısındaki CH_2 türlerinin asimetrik C-H gerilimini temsil eden pik ise yapıdaki PVA varlığını göstermektedir ve membran yapısında PVA oranı azaldıkça pik şiddetinde azalmalar meydana gelmiştir. Daha önceden termal çaprazlama sonucu 1730 cm^{-1} dalga sayısında bulunan ve C=O simetrik gerilimini temsil eden pikin oluştuğu belirlenmiştir. Tüm spektrumlarda bulunan 1730 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin varlığıyla termal çaprazlama işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Yapıdaki PVA oranının artmasıyla 1900-2400 cm^{-1} arasında yeni pikler oluşmuştur. Bu piklerin termal çaprazlama sonucunda SPEEK ve PVA arasında oluşan O=C=O ve O=C=C gerilmelerine ait olduğu tespit edilmiştir [246]. Yüksek PVA içeriğiyle, termal çaprazlama tepkimesinde SPEEK ve PVA arasındaki etkileşimin artmasının bu piklerin oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir.

Gerçekleştirilen FTIR analizi sonrasında membran performansını etkileyen parametrelerin başında gelen su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişiminin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Oda ve 80°C sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmalar sonucu Şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.29. Farklı kütesel oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi

Elde edilen veriler incelendiğinde hem oda hem de 80°C sıcaklıkta en yüksek su tutma kapasitesinin S85-P15-TC180-48s kodlu membrana ait olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklarda membran sırasıyla %21,95 ve %22,71 su tutma kapasitesine sahiptir. Membranların su tutma kapasiteleri değerlerine bakıldığında termal çarpazlama sonucunda moleküler boşluklarda meydana gelen daralmanın izleri açıkça görülmektedir. Farklı kütle oranlara sahip 6 membranın oda sıcaklığındaki su tutma kapasitesi değerleri %16,67 ile %21,95 arasında değişirken, 80°C sıcaklıkta %16,78 ile %22,71 arasında değişmiştir. Bunun yanı sıra membran yapısında PVA oranının artmasıyla su tutma kapasitesinde azalma gözlemlenmiştir. PVA yapısında OH grupları barındırdığından dolayı suyu seven, hidrofilik yapıda bir polimerdir. Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda, PVA oranının artması sonucunda buradaki durumun aksine su tutma kapasitesi artmıştır [247-249]. Bunun yanı sıra, Lee ve ark. gerçekleştirdiği çalışmada, kimyasal olarak çaprazlanmış membranların su tutma kapasitesi değerlerinde PVA oranının artmasıyla birlikte azalma görülmüştür [241]. Kütlece %15 PVA oranından daha yüksek oranlardaki bu düşüşün iki farklı nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir.

İlk olarak, termal çaprazlama işlemi daha önceden de belirtildiği gibi PVA'nın hidroksil grupları ile SPEEK'in sülfonik asit grupları arasında gerçekleşmiştir [214, 222]. Her iki grup da hidrofilik yapıda olmakla birlikte termal çaprazlama sonucunda yeni bağlar oluşturduğundan, hidrofilik grupların membran matris içindeki varlığı azalmaktadır. Ayrıca bu durum FTIR analizleriyle beraber değerlendirildiğinde 2000-2400 cm⁻¹ dalga sayıları arasında oluşan gruplar kütlece %20 ve daha yüksek PVA içeren membranlarda gözlemlenirken, daha düşük PVA içeriğinde bu grupların oluşmadığı gözlemlenmektedir. Termal çaprazlama tepkimesinde sınırlayıcı reaktanın PVA olduğu, belirli bir PVA içeriğinden sonra SPEEK ve PVA'dan ilerigelen hidrofilik grupların termal çaprazlama sonrası farklı yapılar oluşturduğu düşünülmektedir. İkinci olarak, daha önceden yapılan kütle kaybı deneylerinden de görülebileceği gibi membranın su içerisindeki kısmi çözünürlüğünün çoğu PVA'dan kaynaklanmaktadır. Boyut değişimi ve şişme özellikleri de beraber değerlendirildiğinde su tutma deneyleri sonucunda membranın fiziksel yapısında gerçekleşen değişimin kütlece %15 PVA içeren membranda en az olduğu görülmüştür. Bu durum, yüksek PVA içeren membranlarda suda çözünmenin daha yüksek olabileceğini düşündürmüştür.

Ticari Nafion-117 membranının su tutma kapasitesi her iki sıcaklıkta da sentezlenen membranlardan daha yüksektir. Proton iletim mekanizmasının su molekülleri üzerinden yürütüldüğü düşünüldüğünde yüksek su tutma kapasitesinin performans üzerine olumlu etkisi açıktır ancak kalınlık ve boyut değişim değerlerine bakıldığında sentezlenen membranların Nafion-117'ye oranla oldukça iyi durumda olduğu görülmektedir. Hem oda hem de 80°C sıcaklıkta ticari membranda şişme ve yayvanlaşma olduğu belirlenmiştir. PDMYP çalışma sıcaklığı 80°C'de Nafion-117 ile %10,68 kalınlık değişimi ve %27,11 boyut değişim değerleri elde edilirken, sentezlenen membranlar arasında bu sıcaklıkta en yüksek değerler %6,36 ve %6,89 olarak elde edilmiştir.

Farklı kütle oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının mekanik dayanımlarının belirlenmesi ve SPEEK ile PVA'nın mekanik dayanım üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen mekanik analiz sonuçları Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Farklı kütle oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının mekanik analiz sonuçları

	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
S90-P10-TC180-48s	31	354	8
S85-P15-TC180-48s	29	348	7
S80-P20-TC180-48s	29	345	5
S75-P25-TC180-48s	25	313	3
S70-P30-TC180-48s	22	300	3
S60-P40-TC180-48s	4.8	-	-
Nafion-117	43	249	88

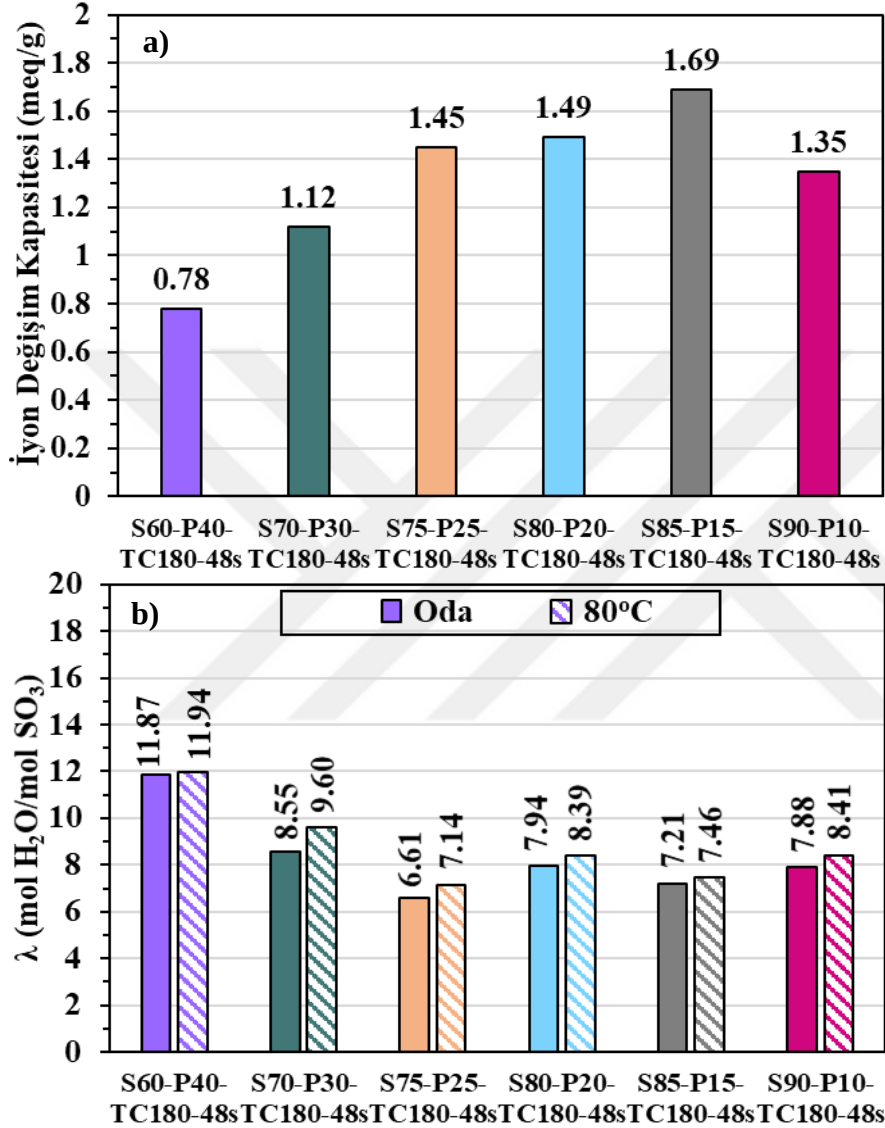
Literatürde PVA ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, membran yapısına PVA'nın katılmasıyla birlikte mekanik özelliklerin geliştiği, membranların esnekliğinin arttığı görülmektedir [225, 226]. PVA ile birlikte gelişen mekanik dayanım, PVA yapısında bulunan hidroksil gruplarının moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları oluşturmaya atfedilmiştir [227]. Sentezlenen membranlarla elde edilen sonuçlar ise literatürle uyumlu değildir. En yüksek mekanik özellikler S90-P10-TC180-48s kodlu membranla elde edilmiştir. Sentezlenen membranların mekanik özellikleri membran yapısında PVA içeriğinin artmasıyla birlikte gerilemiştir. Özellikle S60-P40-TC180-48s kodlu membranın Young modül ve kopma uzama değerleri ölçülemeyecek kadar düşüktür. Fiziksel olarak incelendiğinde de oluşan yapının neredeyse elle tutamayacak derecede kırılgan olduğu

gözlemlenmiştir. Membranın bu denli kırılğan yapıya sahip olması termal çaprazlama işleminin bir sonucudur. Termal çaprazlama sonucunda diğer membranların esnekliklerinde de azalmalar meydana gelmiştir. Bunun nedeni, termal çaprazlama sonrası polimer zincirindeki esnekliğin azalmasıyla membranın sertliğinin artmasıdır [217]. Sertliğin temel nedeni yapıya esneklik kazandıran hidroksil gruplarının termal çaprazlama tepkimesine dahil olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yapıların farklı yapılara dönüşmesi yapıdaki esnekliğin kaybedilmesindeki ana etmendir. Yapıdaki PVA içeriği ve dolayısıyla hidroksil gruplarının artması sonucu termal çaprazlamaya giren gruplar da artmış, membran esnekliği giderek azalmıştır.

Membranların PVA oranıyla değişen İDK'larının belirlenmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucu membranların İDK'ları ve hidrasyon dereceleri Şekil 5.30'da verilmiştir.

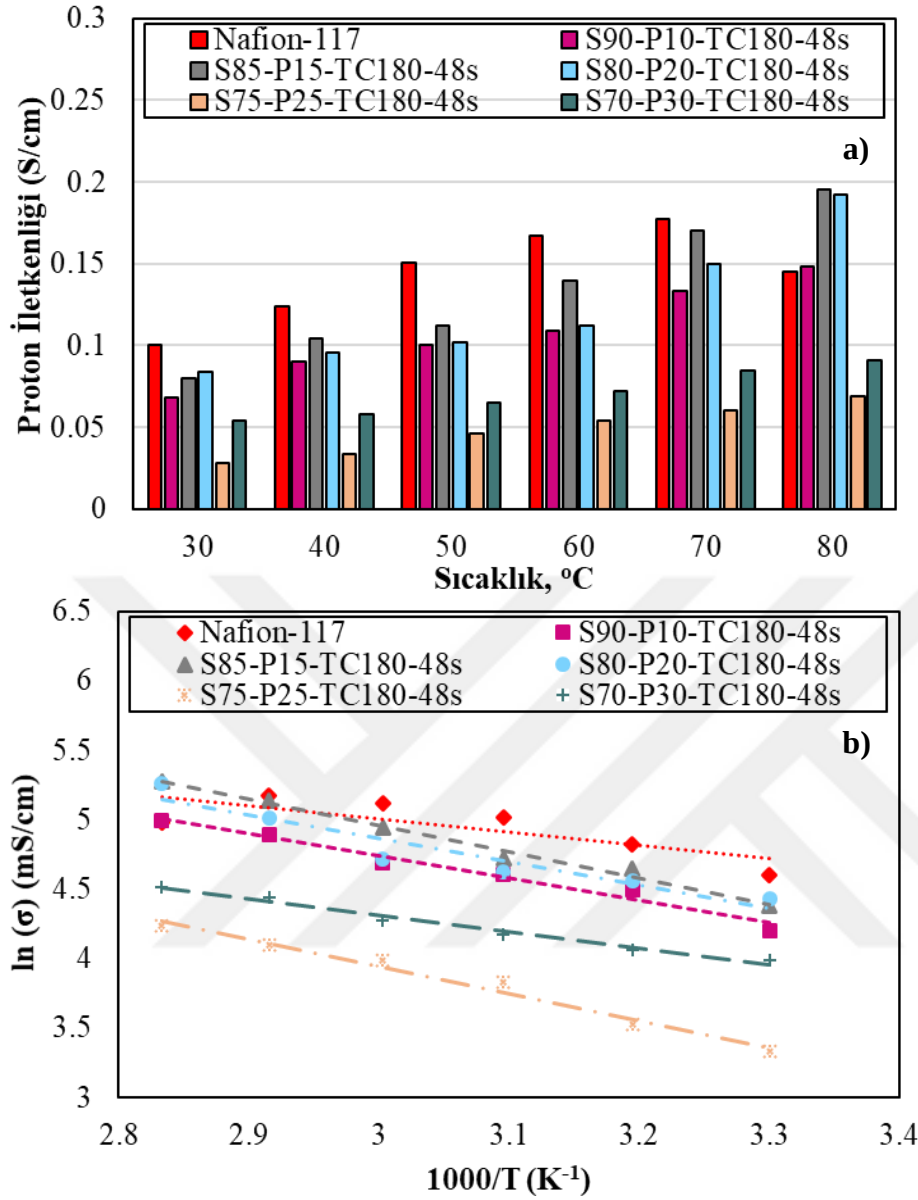
Gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucunda, S85-P15-TC180-48s kodlu membran 1,69 meq/g değeriyle en yüksek İDK'ya sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra elde edilen veriler incelendiğinde, membranların İDK'larının azalış ve artış eğiliminin su tutma kapasiteleriyle benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5.29). Yapıdaki PVA oranının artması sonucunda İDK değerlerinde düşüş görülmektedir. Bu sonuç literatürde yapılan çalışmalarla paralellik sergilemektedir [250-252]. PVA oranının artması sonucu azalan İDK'lar yapıdaki aktif grupların azalmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca, yüksek su tutma kapasitesine sahip membranların yüksek İDK'ya sahip olduğu, yüksek su tutma kapasitelerinin yeni iyon taşıma kanalları oluşturduğunu düşündürmektedir [240]. Bunun yanı sıra, yapılan çalışmaya benzer şekilde düşük PVA oranlarında İDK değerleri önce artmış daha sonra ise azalma eğilimi göstermiştir [250, 251]. Xiao ve ark. İDK değerlerindeki bu eğilimin nedenini, sentez sırasında yetersiz veya aşırı miktarda çapraz bağlama maddesinin membranda hidroksit iyonu kümelerinin oluşumunu etkilemesinden kaynaklandığını belirlemişlerdir [251]. Sayeed ve ark ise bu durumu, membrandaki optimum yükleme oranı ve çapraz bağlanmaya atfetmişlerdir. Optimum şartlarda, membran boyunca proton ve su moleküllerinin taşınmasının kolaylaştırmak amacıyla etkili bir dağılımın gerçekleştiği, su tutma kapasitelerinin ve buna paralel olarak İDK'ların arttığını rapor etmişlerdir [250]. Ticari membranla karşılaştırıldığında, S60-P40- TC180-48s kodlu membran haricinde sentezlenen membranların hepsi Nafion'a göre daha yüksek İDK değerine sahiptir (Şekil 5.10). Nafion-117'nin düşük İDK'ya sahip olmasının nedeni kararlı

yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kararlı florlu hidrofobik omurgadan H^+ iyonlarını koparmanın zor olduğu ve bu nedenle deney sırasında Na^+ ve H^+ iyonları kısmen yer değiştirebilmektedir. Bunun sonucu olarak da düşük İDK değeri karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 5.30. Farklı kütle oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri

Farklı kütle oranlardaki SPEEK-PVA karışım membranlarının proton iletkenliklerinin belirlenmesi amacıyla empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Empedans analizleri sonucu 6 farklı sıcaklıkta elde edilen proton iletkenlik değerleri Şekil 5.31’de verilmiştir. Farklı kütle oranlardaki SPEEK-PVA karışım membranlarının empedans analizi sonucu tüm sıcaklıklarda elde edilen Bode ve Cole-Cole diyagramları EK-6’da verilmiştir.



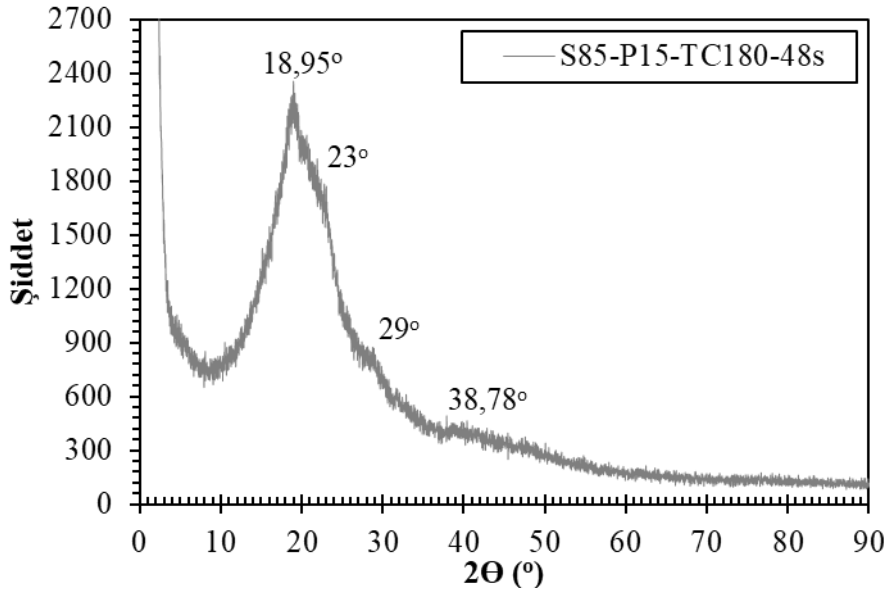
Şekil 5.31. Farklı kütesel oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının a) proton iletkenlikleri, b) aktivasyon enerjileri

Empedans analizleri sonucunda, önceki empedans analizlerine benzer şekilde sentezlenen membranların sıcaklıkla birlikte proton iletkenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte artan iyonik hareketlilik proton iletkenliğinin artmasını sağlamıştır. PDMYP çalışma sıcaklığı olan 80°C’de en yüksek proton iletkenliği 0,195 S/cm ile S85-P15-TC180-48s kodlu membranla elde edilirken, en düşük değer 0,069 S/cm ile S75-P25-TC180-48s kodlu membranla elde edilmiştir. Proton iletkenlik sonuçları, su tutma kapasitesi ve İDK sonuçlarıyla benzerlik göstermiştir. Yüksek su tutma kapasitesinin membran yapısında yeni proton iletim kanalları oluşturduğu düşünülmektedir. Membran yapısındaki PVA oranının artması sonucunda proton iletkenlik değerleri azalmıştır. Bu

durum temel olarak membran matrisinde bulunan ve aktif grup olan sülfonik asit gruplarını barındıran SPEEK'in azalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca membranların aktivasyon enerjileri 9,77 ila 16,28 kJ/mol arasında değişmektedir ve bu sonuç daha önceki empedans analizlerinde belirtildiği gibi proton taşınımının Grotthuss mekanizması tarafından kontrol edildiğini düşündürmektedir.

Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları sonucunda, en yüksek su tutma kapasitesine, İDK'ya ve proton iletkenliğine S85-P15-TC180-48s kodlu membranın sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, katkı malzemelerinin katılacağı ana matris bileşiminin kütlece %85 SPEEK ve %15 PVA olmasına karar verilmiştir. Membranın özelliklerinin daha net belirlenebilmesi ve ilerleyen bölümde katılacak FBA katkısının membran üzerine etkilerinin anlaşılabilmesi için S85-P15-TC180-48s kodlu membran ile karakterizasyon çalışmalarına devam edilmiştir.

Söz konusu membranın kristal özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın XRD deseni Şekil 5.32'de verilmiştir.



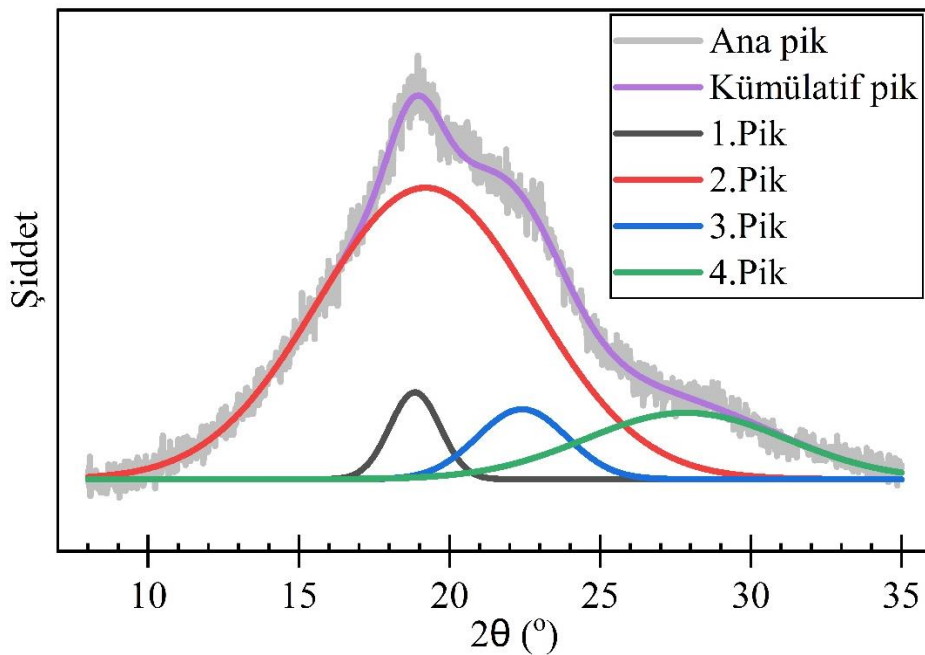
Şekil 5.32. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın XRD deseni

S85-P15-TC180-48s kodlu membranın XRD deseninde $2\theta = 18,95^\circ$, 23° , 29° ve $38,78^\circ$ merkezli 4 pik gözlemlenmiştir. Literatürde, PVA'nın yarı kristal yapısının $19,5^\circ$ ve $38,6^\circ$ 'de iki ana karakteristik pik sergilediği belirtilmektedir [253-255]. PVA'nın bu yarı kristal

yapısı, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarına atfedilmiştir. Tekil monomer birimindeki veya farklı monomer birimlerindeki moleküllerin bu tür bağları oluşturabildiği belirtilmiştir [253]. Bunun yanı sıra, yarı kristal PEEK polimerinin 110, 111, 200 ve 211 düzlemlerine ait $2\theta = 20-30^\circ$ arasında bulunduğu ve sülfonasyon sonucunda 110 düzleminde, $2\theta = 22^\circ$ civarında SO_3H gruplarının PEEK'e bağlanmasından dolayı SPEEK'te geniş bir pik olduğu rapor edilmektedir [256, 257]. $2\theta = 38^\circ$ civarında gözlemlenen pikin de SPEEK'e ait olduğu literatür araştırmaları sonucunda belirlenmiştir [258, 259]. Elde edilen XRD deseninden, SPEEK ve PVA karışım membranının başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, XRD verilerinden yararlanılarak membranın kristallik derecesi Eş. 5.8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kristallik derecesi} = \frac{\text{Kristal piklerin alanı}}{\text{Tüm piklerin alanı (kristal + amorf)}} \times 100 \quad (5.8)$$

Membranın XRD deseninde $2\theta = 8^\circ$ ila $2\theta = 35^\circ$ arasında bulunan ve kristal yapıyı temsil eden piklerde üst üste binmeler olduğu belirlenmiştir. Kristallik derecesinin daha net belirlenmesi amacıyla bu bölgede ters evrişim (deconvolution) yaklaşımında bulunulmuştur. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın XRD deseninde gerçekleştirilen ters evrişim işleminden sonra elde edilen desen Şekil 5.33'de verilmiştir.



Şekil 5.33. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

Ters evrişim işlemi sonucunda membranın XRD deseninde gözlemlenen ve $2\Theta = 8^\circ\text{-}35^\circ$ arasında bulunan geniş pikin 4 farklı pikten oluştuğu belirlenmiştir. 1.pik olarak adlandırılan pikin merkezi $2\Theta = 18,84$, 2.pik olarak adlandırılan pikin merkezi $2\Theta = 19,20$, 3.pik olarak adlandırılan pikin merkezi $2\Theta = 22,41$ ve son olarak 4.pik olarak adlandırılan pikin merkezi $2\Theta = 27,85$ olduğu belirlenmiştir. Ters evrişim işlemi ile elde edilen pikler yardımıyla membranın kristallik derecesi ve ortalama kristal boyutu hesaplanmıştır. Çizelge 5.9’da XRD desenlerinde belirlenen piklerin alanları ve hesaplanan kristallik derecesi verilmiştir.

Çizelge 5.9. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın kristallik derecesi

2Θ (°)	Pik altında kalan alan	Kristal piklerin alanı	Tüm piklerin alanı	Kristallik derecesi (%)
18,84	757,48	12742,25	22382,11	56,93
19,20	10899,15			
22,40	1085,62			

Membranın ortalama kristal boyutu aşağıda verilen Debye-Scherrer denkleminde (Eş. 5.9) yararlanılarak hesaplanmış ve hesaplanan ortalama kristal boyutları Çizelge 5.10’da verilmiştir.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.9)$$

Burada, τ , ortalama kristal boyut (nm); K, Scherrer sabiti (0,9); λ , x-ışını kaynağının dalga boyu (0,15406 nm); β , XRD desenindeki pik uzunluğunun yarısının genişliği (“Full width at half maximum”, FWHM), θ , pik açıları (radyan).

Çizelge 5.10. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın ortalama kristal boyutu

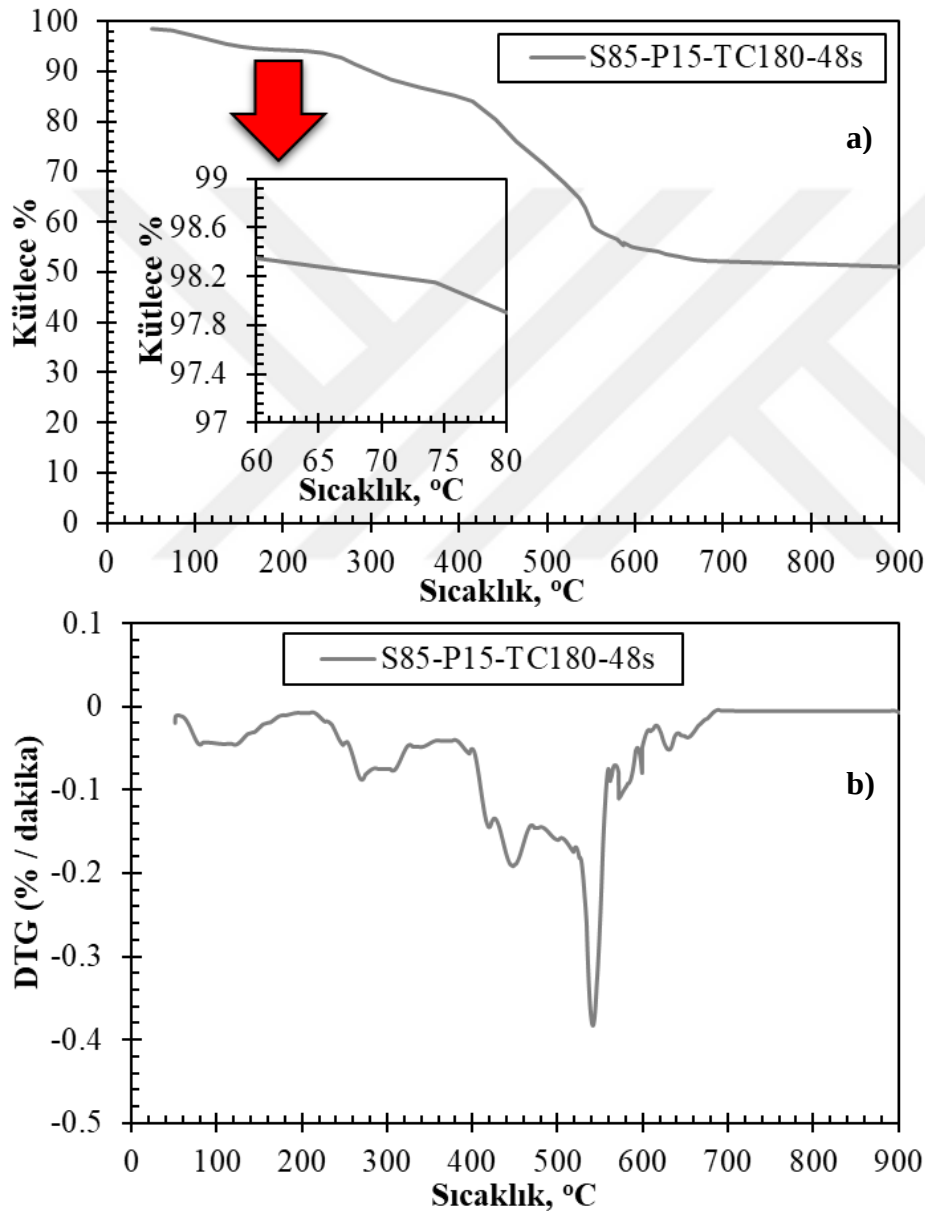
2Θ (°)	FWHM	Kristal boyut (nm)	Ortalama kristal boyut (nm)
18,84	1,97	4,08	2,45±1,57
19,20	8,45	0,95	
22,40	3,50	2,31	

Gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda, S85-P15-TC180-48s kodlu membranın %56,93 kristallik derecesine ve $2,45 \pm 1,57$ nm ortalama kristal boyuta sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ayrı ayrı hesaplanan kristal boyuta bakıldığında membranın homojen bir gözenekliliğe sahip olduğu söylenebilir. Amorf malzemeler, düzenli bir kristal yapısına sahip olmayan malzemelerdir. Bu özellik, PDMYP’de kullanılan membranın su geçirgenliğini kontrol etmek için önemlidir. Kristal yapılı bir membran, bu iyon değişimi için yeterli su geçirgenliğine sahip olmayabilir. Literatürde yapılan çalışmalar da bu durumu desteklemektedir. Subramania ve ark. gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, amorf lütkadaki artışın, iyonik türlerin polimer elektrolit içinde daha hızlı taşınmasını teşvik ettiğini belirtmişlerdir [260]. Bununla birlikte, bazı durumlarda kristal yapılı membranlar kullanılabilir. Örneğin, daha yüksek sıcaklıklarda çalışan PDMYP’de kristal yapılı membranlar kullanılır. Kristal yapılı membranlar daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi dayanıklılık gösterebilirler ve daha yüksek verimlilik sağlayabilirler. Ancak, genellikle daha yüksek maliyetlidirler.

S85-P15-TC180-48s kodlu membranın termal kararlılığının belirlenmesi amacıyla TGA-DTG analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen TGA-DTG analizi sonucu elde edilen termogramlar Şekil 5.34’de verilmiştir.

S85-P15-TC180-48s kodlu membranın TGA termogramında üç basamaklı bozunmanın gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk bozunma 60-170°C sıcaklıkları arasında, ikinci bozunma 235-410°C sıcaklıkları arasında gerçekleşirken, son ve en büyük bozunma 410-600°C sıcaklıklar arasında gerçekleşmiştir. İlk bozunma sırasında membran kütlesinin yaklaşık %3,6’sı kaybolmuştur. Bu sıcaklıklar arasında gerçekleşen kütle kaybı daha önceden de belirtildiği gibi absorplanan su molekülünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci bozunma sonucunda ise, toplam membran kütlesinin %14,14’ü kaybolmuştur. Bu sıcaklıklar arasında gerçekleşen kütle kaybı, hem $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının desülfonasyon tepkimesi sonucu SO_2 ve H_2O oluşturarak bozunmasından hem de PVA’nın yan zinciri ve kısmen ana zincirinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Son ve en büyük bozunma sonucunda, sentezlenen membran toplam kütlesinin %54,86’sını korumuştur. Bu sıcaklıklar arasında gerçekleşen, son ve en büyük kütle kaybı hem PVA’nın hem de SPEEK’in ana zincirinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu bozunmalar DTG termogramında da açıkça görülmektedir. Membranın DTG termogramında iki tek ve bir de çatallı olmak üzere toplam üç ekzotermik pik gözlemlenmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi birinci pik fiziksel absorplanmış su,

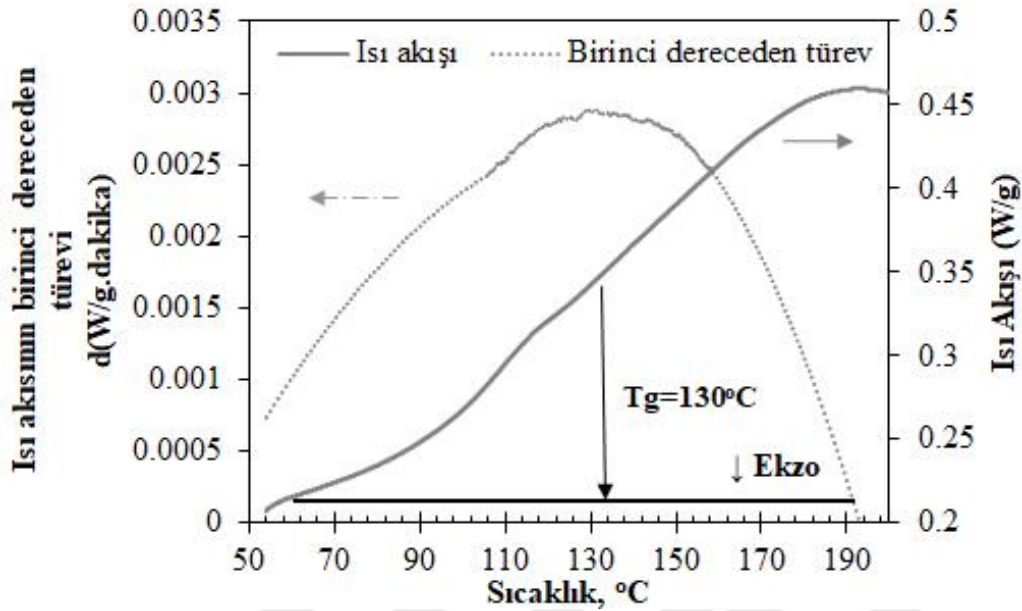
ikinci pik SPEEK'in yan zinciri ve PVA'nın hem yan hem de ana zincirinin bir kısmının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Çatallı pik ele alındığında, söz konusu piklerden daha düşük sıcaklık bölgesinde ve daha az şiddetli olan pikin PVA'nın ana zincirinin tamamının bozunmasından, diğer şiddetli pikin ise SPEEK'in ana zincirinin bozunmasından ileri geldiği belirlenmiştir. Sentezlenen membranın PDMYP çalışma sıcaklığı olan 80°C'de oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.34. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın a) TGA termogramı, b) DTG termogramı

S85-P15-TC180-48s kodlu membranın T_g 'sinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen DSC analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 5.35'de verilmiştir. Elde edilen termogramda

T_g 'sinin daha net anlaşılabilmesi açısından ısı akışının zamana göre birinci dereceden türevi alınmıştır. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın geniş sıcaklık DSC termogramı EK-7'de verilmiştir.



Şekil 5.35. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın DSC termogramı

Gerçekleştirilen DSC analizi sonucunda membranın T_g 'sinin $130^\circ C$ olduğu belirlenmiştir. Önceki bölümde verilen DSC analizi (Şekil 5.25) sonucu, termal çaprazlanmış kütlece %90 SPEEK ve %10 PVA içeren membranın T_g 'sinin $160^\circ C$ olduğu gözlemlenmişti. Yapıdaki PVA oranının artması sonucunda membranın T_g 'sinin düştüğü açıkça görülmektedir. Bu durum literatürdeki çalışmalarla paralellik sergilemektedir [236, 261, 262]. Düşük T_g 'ye sahip PVA'nın ($80^\circ C$) membran matrisindeki kütleli yüzdesinin artmasıyla birlikte daha yüksek T_g 'ye sahip olan karışım membranının T_g 'sini azalttığı belirlenmiştir. Ancak yine de karışım membran PDMPY çalışma sıcaklığı olan $80^\circ C$ 'den daha yüksek T_g 'ye sahiptir. Membranın T_g 'sinin daha yüksek sıcaklıkta olmasının proton iletkenliğine olumlu yönde bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Son olarak farklı kütleli oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının oksidatif dayanımının belirlenmesi ve artan PVA miktarıyla birlikte membran kararlılığında meydana gelen değişimin belirlenmesi amacıyla Fenton testi gerçekleştirilmiştir. Karışım membranlarıyla gerçekleştirilen oksidatif kararlılık deneyleri sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Farklı kütle oranlara sahip SPEEK-PVA karışım membranlarının oksidatif kararlılığı

Membran	Kalan Ağırlık (1 saat)	Kalan Ağırlık (3 saat)	Fiziksel Durum
S90-P10-TC180-48s	%93,70	%91,79	Esnek
S85-P15-TC180-48s	%93,66	%91,75	Esnek
S80-P20-TC180-48s	%93,11	%91,09	Esnek
S75-P25-TC180-48s	%92,63	%90,35	Kırılgan
S70-P30-TC180-48s	%92,54	%90,48	Kırılgan

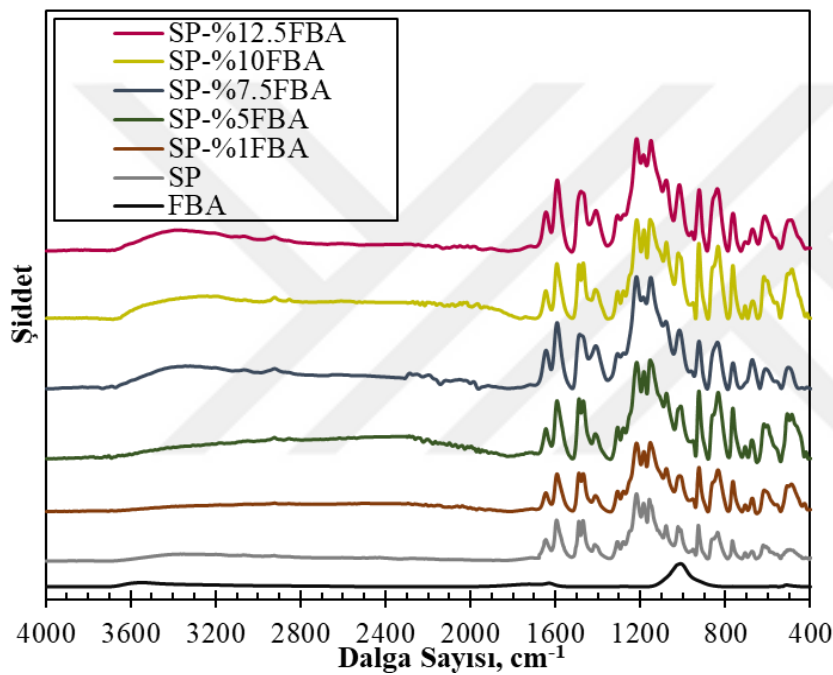
Yapıdaki PVA oranının artmasıyla, karışım membranlarının oksidatif kararlılığında çok belirgin farklar olmamakla birlikte azalma olduğu görülmektedir. Bu durumun temel nedenin, yapıdaki PVA oranının artmasıyla birlikte artan hidroksil grupları sayesinde termal çaprazlama derecesinin artması olduğu düşünülmüştür. Mekanik analizlerle birlikte değerlendirildiğinde membranın daha kırılgan hale geldiği ve bunun sonucunda Fenton ortamında daha kırılgan bir yapının oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca su tutma kapasitesi sonuçlarına bakıldığında (Şekil 5.29) karışım membranlarının su tutma kapasitesiyle paralel olarak membran matrisindeki boş hacminin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durum, ortamdaki hidroksi radikallerin membranla tepkimeye girme olasılığını arttırmış ve bu oksidatif dayanımın azalmasına neden olmuştur.

5.4. Farklı Kütle Oranlardaki FBA Katkılı SPEEK-PVA Karışım Membranlarıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

Tez çalışmasının bu bölümünde, farklı kütle oranlara sahip FBA katkı (kütlece %1, %5, %7,5, %10 ve %12,5) SPEEK – PVA karışım membranları hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hem karışım membran oluşumu hem de termal çaprazlama işleminden sonra saf SPEEK'e göre azalan proton iletkenliğinin, katkı malzemesi olarak FBA'nın kullanılmasıyla birlikte artması planlanmıştır. Burada, özellikle FBA yapısında bulunan ve yüksek elektronegatifliğe sahip florun proton iletkenliğine olumlu yönde katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Karışım membranının kütle oran yüzdesi, bir önceki bölümde belirlendiği üzere kütlece %85 SPEEK ve %15 PVA'da sabit tutulmuştur. Bunun yanı sıra, sentezlenen tüm membranlara 48 saat 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama işlemi yapılmıştır. Membranlar, çözelti döküm (solution casting) yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen membranlar FTIR, XRD, SEM, TGA-DTG, DSC, DMA, su tutma kapasitesi, şişme özelliği,

kalınlık değişimi, iyon değişim kapasitesi, empedans testleri, hidrolitik dayanım ve oksidatif kararlılık deneyleri ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen membranların yapısal özelliklerinin belirlenmesi, katkı malzemesi olarak yapıya katılan FBA'ya ait piklerin tespit edilmesi ve membranların sentez başarısının belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı kütlesel oranlara sahip FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranlarıyla gerçekleştirilen FTIR analizleri sonucu elde edilen spektrumlar karşılaştırılmal olarak şekil 5.36'da verilmiştir.

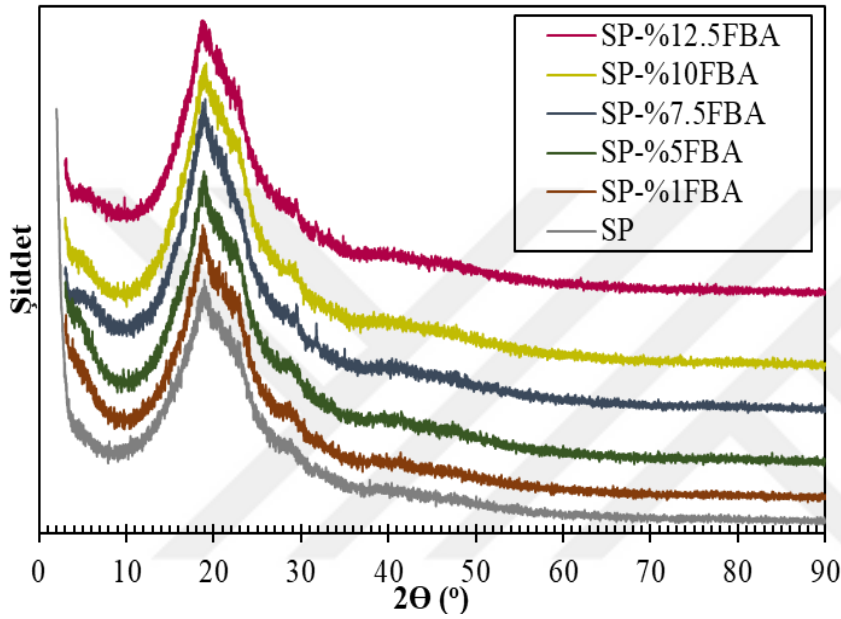


şekil 5.36. FBA ve FBA katkılı membranların FTIR spektrumları

Gerçekleştirilen FTIR analizleri sonucunda, katkı malzemesi olarak kullanılan FBA'nın spektrumunda 1011 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} ve 3540 cm^{-1} merkezli üç karakteristik pik gözlemlenmiştir. 1011 cm^{-1} merkezli pikin FBA'nın ana piki olduğu ve BF_4 gerilme titreşiminden kaynaklandığı belirlenmiştir [263, 264]. 3540 cm^{-1} merkezli pik OH gerilme titreşimi ve 1630 cm^{-1} merkezli pik ise H-O-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [265, 266]. Bunun yanı sıra, FBA katkılı ve katkısız membranın yapısal özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla FTIR spektrumları birlikte verilmiştir. SPEEK ve PVA'nın karakteristik piklerinin FBA'nın karakteristik pikleriyle aynı yerde olduğu ve birbirinden ayırt etmenin mümkün olmadığı görölmektedir. Ancak katkılı membranların FTIR desenlerinde 1011 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} ve 3540 cm^{-1} merkezli pik şiddetlerinde FBA katkı

oranının artmasıyla birlikte artış olduğu belirlenmiştir. FTIR analizleri sonucunda FBA katkı malzemesinin başarılı bir şekilde membran matrisine katıldığı görülmektedir.

Karışım membranların kristalinitelerinin ve kristallik derecelerinin belirlenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı kütle oranlara sahip FBA katkı SPEEK-PVA karışım membranlarının XRD desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.37’de verilmiştir.



Şekil 5.37. FBA katkıli membranların XRD desenleri

XRD desenleri incelendiğinde, katkıli ve katkısiz membranların birbirine benzer 4 pike sahip olduğu tespit edilmiştir. Daha önceden de açıklandığı gibi (Şekil 5.32), yaklaşık $2\theta = 19^\circ$ ve 39° ’de bulunan piklerin SPEEK’ten, yaklaşık $2\theta = 23^\circ$ ve 29° ’de bulunan piklerin ise PVA’dan ileri geldiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, beklenildiği gibi FBA katkıli membranların XRD desenlerinde katkısiz membranlara oranla bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Bunun temel nedeni, FBA’nın kristal yapıya sahip bir bileşik olmamasıdır. Ancak membranların kristallik derecelerini ve ortalama kristal boyutu etkilediği düşünülmektedir. Bu nedenden dolayı membranların kristallik dereceleri ve ortalama kristal boyutunun belirlenmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kristallik derecesi ve ortalama kristal boyutun daha net bir biçimde belirlenebilmesi amacıyla Şekil 5.33’de olduğu gibi ters evrişim işlemi gerçekleştirilmiştir. FBA katkıli karışım membranlarının kristallik dereceleri Çizelge 5.12’de verilmiştir. FBA katkıli membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler EK-8’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. FBA katkılı membranların kristallik dereceleri

Membran	2 Θ (°)	Pik altında kalan alan	Kristal piklerin alanı	Tüm piklerin alanı	Kristallik derecesi (%)
SP-%1FBA	18,80	903,77	13015,99	20190,65	64,46
	18,80	9770,96			
	22,44	2341,26			
SP-%5FBA	18,81	905,06	14728,25	22077,31	66,71
	18,81	11409,94			
	22,37	2413,25			
SP-%7,5FBA	18,71	10551,57	15126,01	21651,80	69,86
	18,72	862,81			
	22,11	3711,63			
SP-%10FBA	18,93	11594,76	15384,47	22981,27	66,93
	18,93	1350,70			
	22,49	2436,01			
SP-%12,5FBA	18,78	768,71	13055,22	21445,17	60,88
	18,78	9671,75			
	22,31	2614,76			

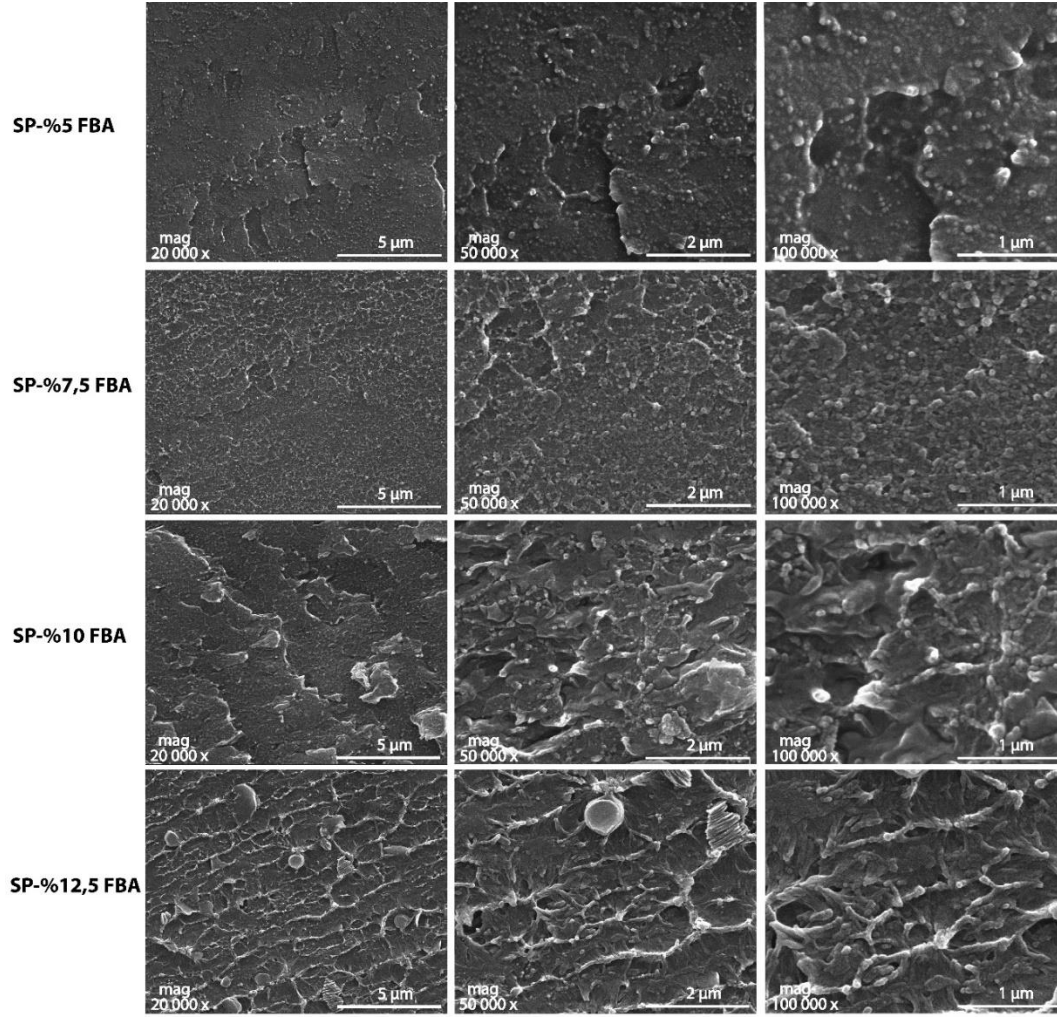
FBA katkılı membranların kristallik derecelerinin kütlece %7,5 FBA katkısına kadar düzenli olarak arttığı belirlenmiştir. Ayrıca FBA katkısız membranın kristallik derecesinin %56,93 (Çizelge 5.9) olduğu düşünüldüğünde FBA'nın membranın kristallikliğini arttırdığı görülmektedir. Literatürde polimerlerin kristallikliğini arttırabilecek altı etkinin varlığından söz edilmektedir. Bunlar; düzenli ve simetrik bir lineer zincir, düşük derecede polimerizasyon, güçlü moleküller arası kuvvetler, küçük ve düzenli asılı gruplar, yavaş soğuma hızı ve yönlendirilmiş moleküllerdir [267, 268]. Membran matrisine eklenen FBA'nın belirli bir kütle oranına kadar, SPEEK ve PVA ile güçlü moleküller arası kuvvetler oluşturduğu, düzenli ve simetrik bir lineer zincirin kristallik derecesini arttırdığı düşünülmektedir. Dar moleküler ağırlık, doğrusal polimer zincirleri ve yüksek moleküler ağırlık, membranın kristallikliğini artmasını sağlamıştır. PDMYP'de kullanılan membranlara eklenen katkı malzemelerinin, membranın kristallik derecesini arttırdığı birçok çalışma mevcuttur [269-271]. Antonucci ve ark. gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, SiO₂ katkısının, kristal pik noktasının daha yüksek Bragg açılarına kayması yoluyla membranın kristallikliğini arttırdığını rapor etmişlerdir [271]. Çizelge 5.12'ye bakıldığında bu duruma benzer bir kaymanın yaşandığı görülmektedir. Özellikle XRD desenlerinde en düşük açıda bulunan kristal piklerin, FBA kütle yüzdesinin membran matrisinde artmasıyla birlikte

yüksek açılara doğru kaydığı gözlemlenmektedir. Başka bir çalışmada ise, katkı malzemesi olarak TiO_2 kullanılmış, yüksek TiO_2 içeriğinin polimerin zincir segmental hareketini sınırladığı ve dolayısıyla daha yüksek termal kararlılıkla sonuçlanan daha iyi polimer matris kristallğine katkıda bulunduğu belirtilmiştir [269]. Kristallik derecelerinin yanı sıra membranların ortalama kristal boyutları da hesaplanmıştır. FBA katkılı membranların ortalama kristal boyutları Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13. FBA katkılı membranların ortalama kristal boyutları

Membran	2θ (°)	FWHM	Kristal boyut (nm)	Ortalama kristal boyut (nm)
SP-%1FBA	18,80	1,82	4,42	$2,51 \pm 1,72$
	18,80	7,30	1,10	
	22,44	4,03	2,00	
SP-%5FBA	18,81	1,77	4,55	$2,53 \pm 1,81$
	18,81	7,50	1,07	
	22,37	4,11	1,97	
SP-%7,5FBA	18,71	7,01	1,15	$2,56 \pm 1,83$
	18,72	1,74	4,63	
	22,11	4,22	1,92	
SP-%10FBA	18,93	7,38	1,15	$2,20 \pm 1,01$
	18,93	2,39	3,18	
	22,49	3,77	2,11	
SP-%12,5FBA	18,78	1,88	4,28	$2,44 \pm 1,79$
	18,78	6,79	1,18	
	22,31	4,38	1,19	

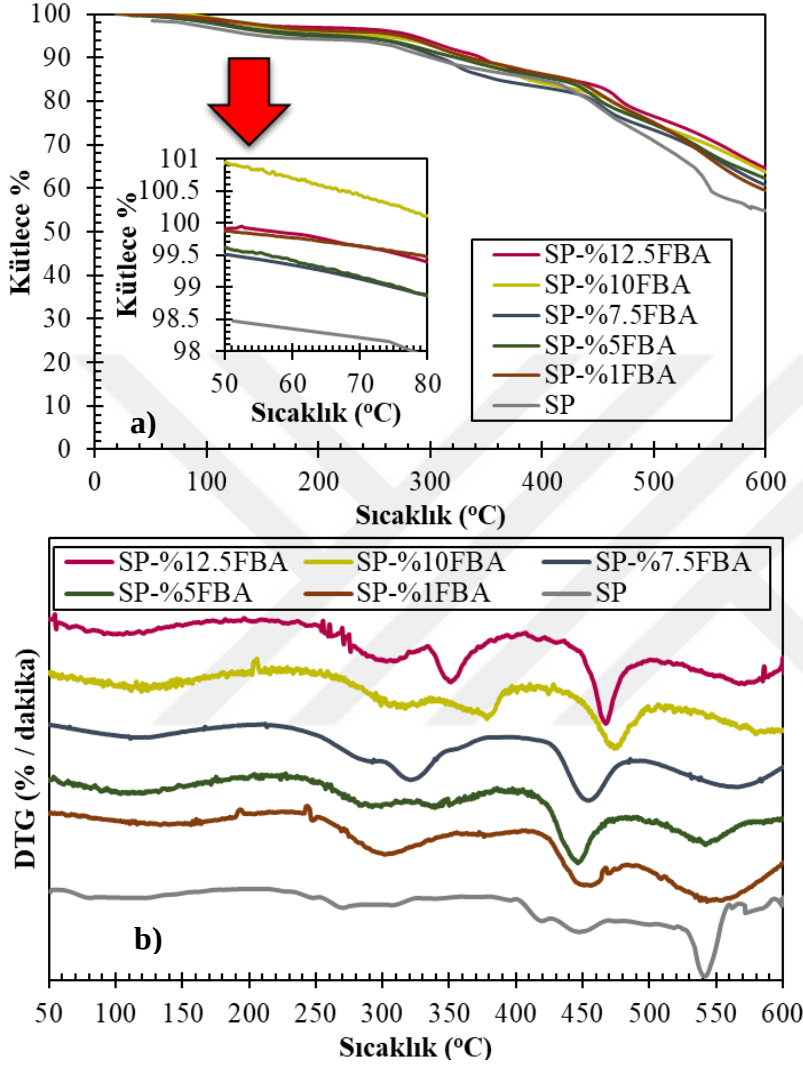
Yapılan çalışmalar sonucunda, SPEEK-PVA matrisi içerisine FBA’nın farklı yüzdelerde katıldığı değişen kristallik derecesi ve ortalama kristal boyutlardan anlaşılmaktadır. Membranların ortalama kristal boyutları ve kristallik dereceleri birlikte değerlendirildiğinde, kütlece %7,5 FBA katkı oranının üzerindeki oranlarda membran kristallliğinin azalmasının agglomerasyonun oluşmuş olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumun daha net anlaşılabilmesi açısından FBA katkılı membranlarla SEM analizleri yapılmıştır. SEM analizleri sonucu elde edilen görüntüler Resim 5.3’de verilmiştir.



Resim 5.3. FBA katkılı karışım membranların SEM görüntüleri

FBA katkısının membran matrisine eklenmesi sonucu pürüzsüz bir yüzeye sahip olan (Resim 5.1) membranın pürüzlü bir hale geldiği görülmektedir. Kütlece %5 ve %7,5 FBA içeren membranlarda, FBA'nın homojen ve tekdüze bir şekilde membran matrisine dağıldığı görülmektedir. Daha yüksek oranlarda ise, membran yüzeylerinde topaklaşmaların ve kanalların oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan büyük parçacıklar FBA katkısının belirli yerlerde toplandığını ve homojen bir dağılımın olmadığını göstermektedir. Belirli bir katkı oranından sonra (kütlece %7,5) membran matrisine giremeyen FBA membran matris yüzeyinde birikmiştir. Literatürde, belirli bir katkı yüzdesinden sonra oluşan topaklaşmanın birçok örneği mevcuttur [272-274]. Bu durumu kristallik derecesi ve ortalama kristal boyut sonuçları da desteklemektedir. Topaklaşmanın oluşmasıyla birlikte membranın kristallik derecelerinde ve ortalama kristal boyutlarında azalmalar meydana gelmiştir. Bunların yanı sıra SEM görüntülerinden açık bir şekilde görüleceği gibi sentezlenen membranların tümünde arzu edildiği gibi gözeneksiz bir yapı oluşmuştur.

FBA katkısı sonrası membranların termal kararlılığının belirlenmesi amacıyla TGA-DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. Katkılı membranların TGA-DTG sonuçları, katkısız membranın sonucuya karşılaştırmalı olarak Şekil 5.38’de verilmiştir.



Şekil 5.38. FBA katkılı karışım membranların a) TGA termogramı, b) DTG termogramı

Elde edilen TGA termogramları incelendiğinde, 600°C sıcaklığa kadar katkılı membranlardaki kütle kaybının katkısız membrana göre daha az olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca katkı malzemesinin membran yapısındaki yüzdesinin artmasıyla da kütle kaybının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumun SPEEK, PVA ve FBA’nın arayüzey etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. FBA eklenmesi ile artan termal kararlılığın nedeni bor ve florun termal dayanımı yükseltici özelliğinden kaynaklanmaktadır [275]. Tüm membranların hemen hemen aynı sıcaklıklarda aynı bozunma basamaklarına sahip olduğu belirlenmiştir. Her biri için de 3 basamaklı bir bozunma gerçekleştiği görülmektedir. İlk

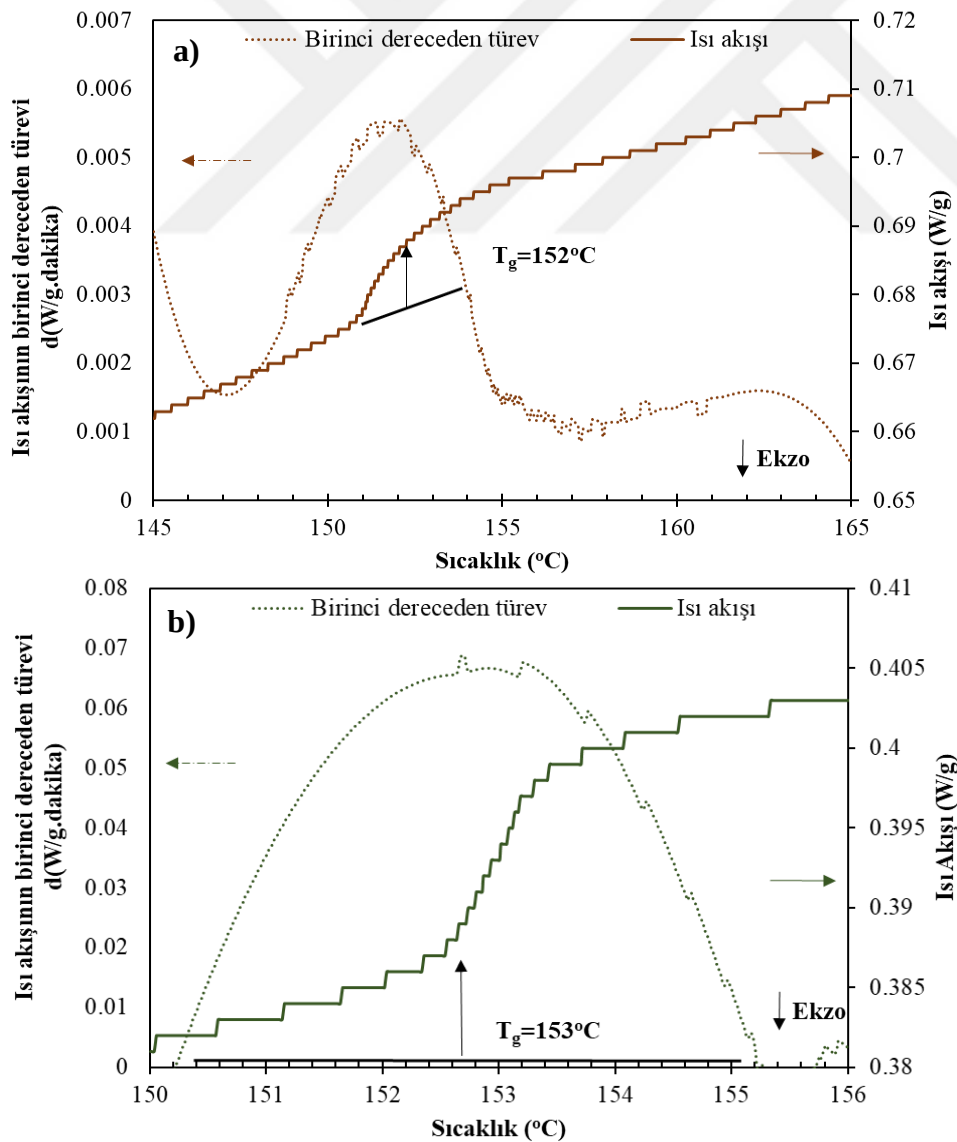
kütle kaybı, 80-210°C sıcaklıklar arasında gerçekleşmiş olup bu sıcaklıklar arasında gerçekleşen bozunmanın nedeni fiziksel olarak absorplanmış su veya nemlilikten kaynaklanmaktadır. 245-440°C sıcaklıkları arasında gerçekleşen ikinci kütle kaybında, hem $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının desülfonasyonu gerçekleşmekte hem de PVA'nın yan zinciri ve bir kısım ana zincir bozunmaktadır. Son ve en büyük kütle kaybının ise, SPEEK ve PVA polimerlerinin ana zincirinin bozunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, literatürde, HBF_4 gruplarının bozunma sıcaklığının 160-500°C arasında olduğu rapor edilmiştir [276]. Bu bilgi ışığında incelenen TGA termogramında, katkısız membranın bu sıcaklıklar arasındaki kütle kaybının katkılı membranlara oranla daha fazla olduğu söylenebilir. Yapıya giren FBA'nın SPEEK-PVA matrisiyle göstermiş olduğu sinerjinin, sülfonik asit gruplarının ve PVA'nın ana zincirinin artan sıcaklıkla birlikte daha yavaş bozunmasını sağladığı ve termal dayanımı arttırdığı düşünülmektedir. Bu durumu DTG termogramında 400-450°C arasındaki ekzotermik pikin şekli desteklemektedir. Bu sıcaklık aralığında, katkısız membranda çatallı bir pik gözlemlenirken, katkılı membranlarda tek pik gözlemlenmiştir. Çatallı pik, iki farklı yapının bozunmasını temsil ederken, tek pik yapıya giren FBA ile oluşan sinerji sonucu tek yapının bozunmasını göstermektedir. Membranların bozunma basamaklarına göre toplam kütle kayıpları Çizelge 5.14'de verilmiştir. Özellikle PDMYP çalışma sıcaklığında da kütle kaybının daha az olduğu katkılı membranların katkısız membrana göre daha kararlı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

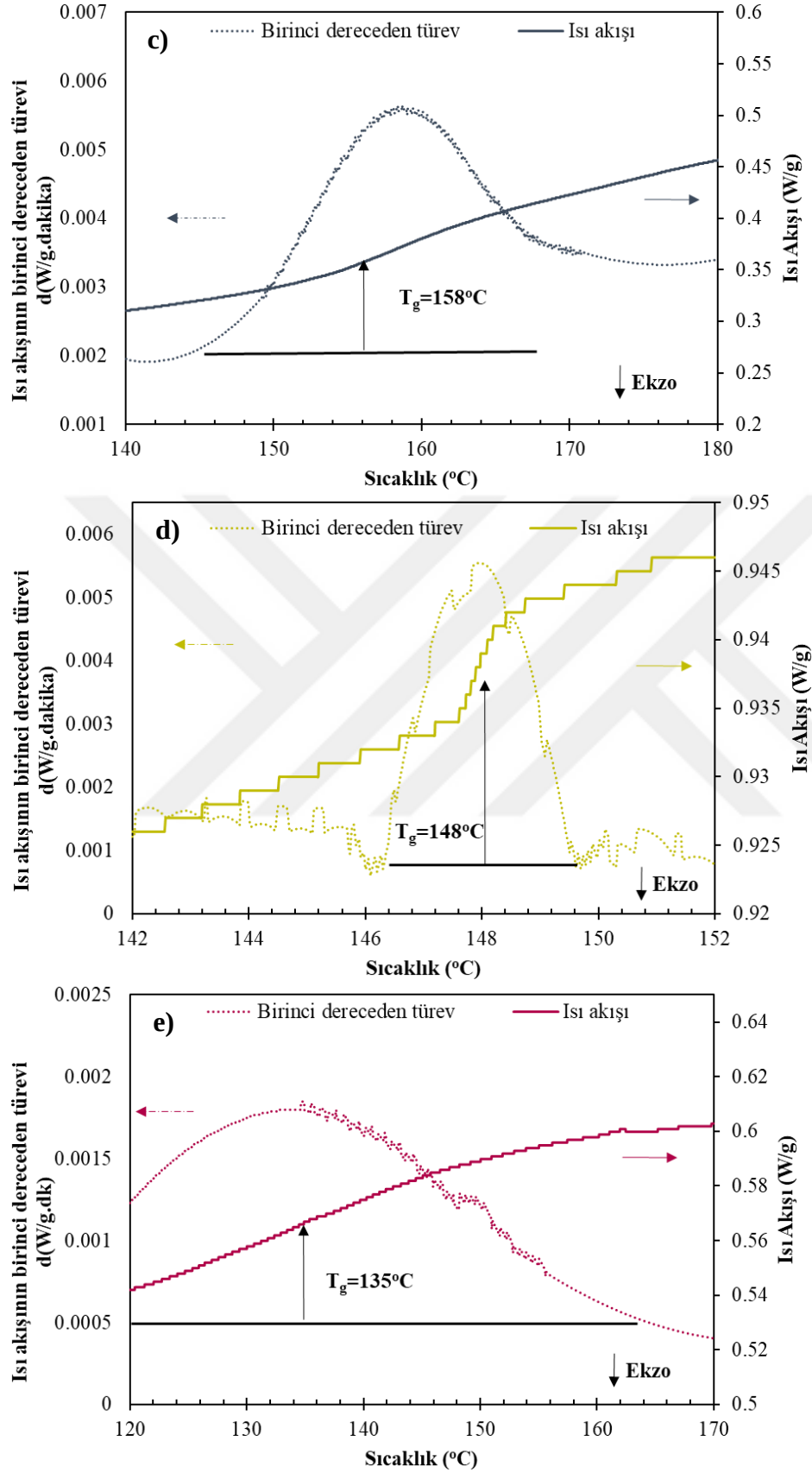
Çizelge 5.14. FBA katkılı membranların toplam kütle kayıpları

	1. bozunma sonra toplam kütle kaybı	2. bozunma sonra toplam kütle kaybı	3. bozunma sonra toplam kütle kaybı
SP	% 5,81	% 15,8	% 45,3
SP-%1FBA	% 3,8	% 15,3	% 41
SP-%5FBA	% 4,3	% 14,8	% 38
SP-%7,5FBA	% 5,2	% 16,1	% 39,3
SP-%10FBA	% 4,4	% 15,4	% 36,2
SP-%12,5FBA	% 3	% 15,6	% 35,4

FBA katkısı ile birlikte membranların T_g 'sinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha önceki bölümlerde de olduğu gibi, T_g 'nin daha açık bir şekilde belirlenebilmesi amacıyla ısı akısının zamana karşı birinci dereceden türevi alınmıştır. Katkılı membranlarla gerçekleştirilen analiz sonucu elde edilen DSC termogramları Şekil 5.39'da verilmiştir. FBA katkılı membranların geniş sıcaklık DSC

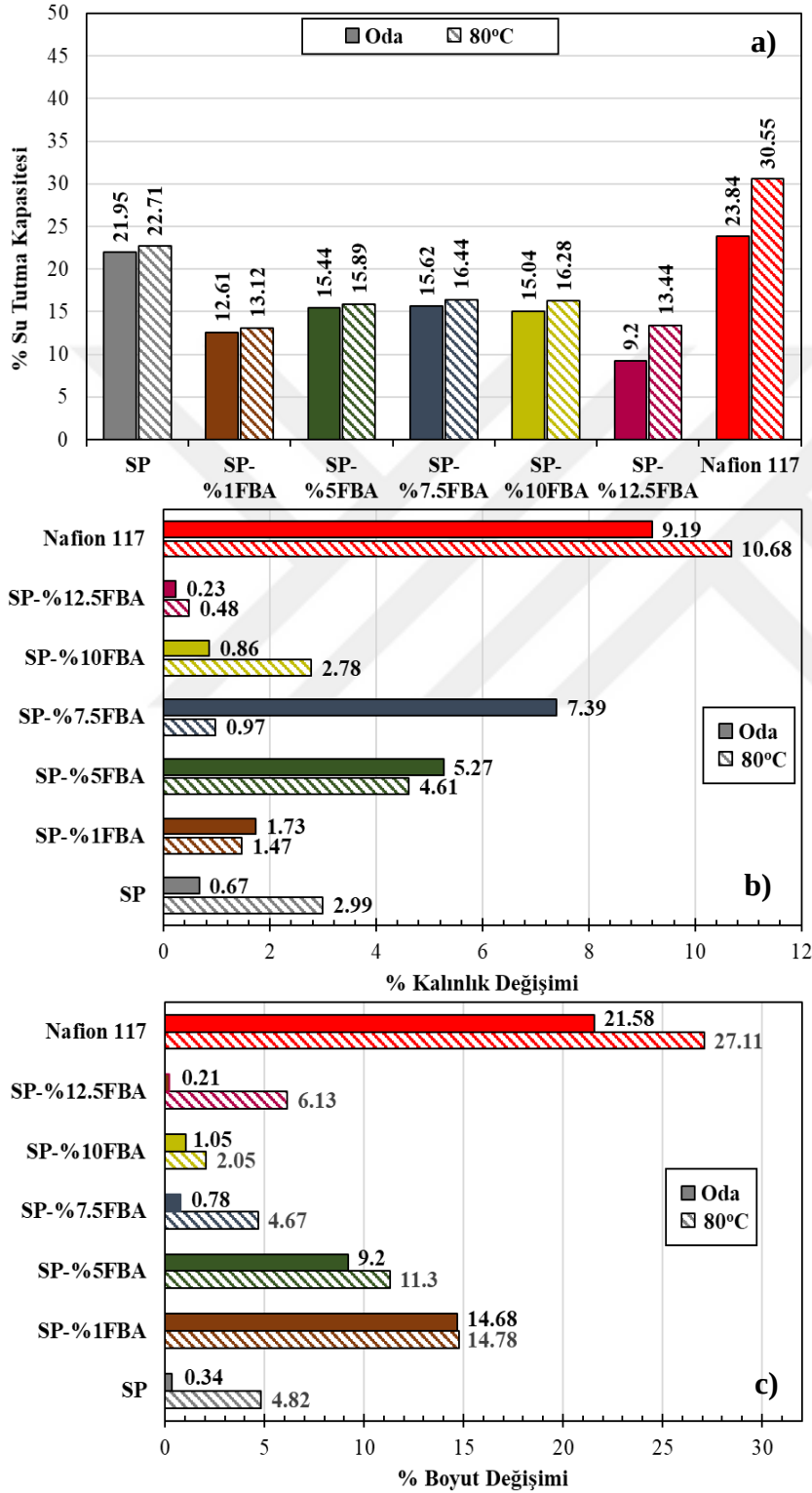
termogramı EK-9'da verilmiştir. Elde edilen termogramlar incelendiğinde membranların %7,5 FBA katkısına kadar T_g 'lerinin arttığı daha yüksek oranlarda ise azaldığı belirlenmiştir. Literatürde, membranların kristallik derecesinin artmasıyla birlikte T_g 'nin arttığı rapor edilmiştir [277, 278]. Yapının kristalliliğinin artması sonucu membran matrisinde segmental hareket kısıtlanmıştır. Membran yapısında bulunan bağlardaki hareketin kısıtlanması membranların T_g 'sinin artmasına neden olmuştur. Bunun yanı sıra, FBA katkısının membranın T_g 'sini arttırdığı belirlenmiştir. Katkısız karışım membranın T_g 'si 130°C olarak belirlenmişti (Şekil 5.35). Bu durum kristallik derecesiyle paralellik sergilemiştir. FBA katkılı membranların T_g 'lerinin, PDMYP çalışma sıcaklığından daha yüksek olmasının proton iletkenliğine olumlu yönde bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra katkılı membranların daha yüksek T_g 'ye sahip olması, katkısız membrana göre daha yüksek sıcaklıklarda çalışma fırsatı sağlamaktadır.





Şekil 5.39. FBA katkıli karışım membranların DSC termogramları, a) SP-%1FBA, b) SP-%5FBA, c) SP-%7,5FBA, d) SP-%10FBA, e) SP-%12,5FBA

FBA katkıli membranların su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişim özelliklerinin belirlenmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. FBA katkıli membranların su tutma, şişme ve boyut değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.40'da verilmiştir.



Şekil 5.40. FBA katkıli karışım membranların a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi

Elde edilen su tutma kapasitesi verileri incelendiğinde %7,5 FBA katkısına kadar hem oda sıcaklığında hem de 80°C sıcaklıkta membranların su tutma kapasitesinin düzenli olarak arttığı gözlemlenmiştir. Katkısız membranla oda sıcaklığında %21,95 ve 80°C sıcaklıkta %22,71 su tutma kapasitesi elde edilirken, bu değerlere en yakın su tutma kapasitesi küttelece %7,5 FBA içeren membranla elde edilmiştir. FBA katkısı sonucu membranın su tutma kapasitesinin azalmasında iki farklı neden olabileceği düşünülmektedir. İlk olarak FBA yapısında bulunan flor hidrofobik yapıdadır ve bu su tutma kapasitesini azaltmaktadır [279, 280]. İkinci olarak ise, inorganik katkılarla birlikte termal çaprazlama sonucu daha güçlü bağlar oluşmuş ve membran yoğunluğu artmıştır. Bu durum moleküler boşluğun azalmasına neden olmuştur. Kristallik derecesi de bu durumu doğrulamaktadır. Literatürde, bir malzemenin kristalliğinin, su tutma kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu, düzgün yapılı kristalli malzemelerin, amorf malzemelerle karşılaştırıldığında daha düşük su tutma kapasitesine sahip olma eğiliminde olduğu belirtilmiştir [281-283]. Ancak FBA miktarının küttelece %7,5'a kadar artmasıyla da su tutma kapasitelerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum FBA katkısıyla borun higroskopik özelliğinin öne çıktığını göstermektedir. 80°C sıcaklıkta iyonik hareketliliğin artmasıyla birlikte su tutma kapasite değerleri az da olsa artmıştır. Normal şartlarda bu değerlerin daha fazla artması beklenirken termal çaprazlama sonrası kısalan bağlar ve moleküler boşluğun azalması daha az artışa neden olmuştur. %7,5 FBA oranından daha yüksek katkı oranındaki düşüşün yapıdaki topaklaşmadan kaynaklandığı belirlenmiştir. SEM görüntülerinde de (Resim 5.3) açıkça görüldüğü gibi, yüksek içerikte katılan katkı malzemesi, moleküler boşluğu istenmeyecek kadar azaltmıştır. Literatürde, belirli katkı oranlarından sonra membranların su tutma kapasitelerinin azaldığı birçok çalışma mevcuttur. Murmu ve Sutar, TiO₂ katkılı SPEEK-PVA karışım membranlarıyla gerçekleştirdiği su tutma kapasitesi deneyleri sonucu hidrofilik TiO₂ yapısının küttelece %8'e kadar membranın su tutma kapasitesini arttırdığını, %12 TiO₂ katkısıyla membranın su tutma kapasitesinin düştüğünü belirtmişlerdir [273]. Bir başka çalışmada ise, küttelece %1 CeO₂ katkısına kadar artan su tutma kapasitesi %1,25 CeO₂ katkısında azalmıştır [284]. Şişme ve boyut değişimine bakıldığında ise moleküler boşluğun katkı oranının artması sonucu azaldığı açıkça görülmektedir. Küttelece %1 FBA içeren membranın boyut değişimi oda sıcaklığında %14,68 iken %12,5 FBA içeren membranda bu oran sadece %0,21'dir. FBA katkılı membranların şişme ve boyut değişimlerinin ticari Nafion-117 ile kıyaslandığında oldukça az olduğu görülmektedir. Bu durum FBA katkılı membranların, yakıt pili içerisinde oluşabilecek kütle transfer dirençlerinden çok daha az etkilenecek olduğunu göstermektedir.

FBA katkılı membranların mekanik dayanımlarının belirlenmesi amacıyla testler gerçekleştirilmiştir. Önceki bölümlerde, termal çaprazlama işlemi sonucu karışım membranların mekanik dayanımında kötüleşmeler gözlemlenmişti. Oldukça kırılgan yapıda olan membranların mekanik dayanımının arttırılması önemli hedeflerin başında gelmiştir. FBA katkılı ve katkısız membranların mekanik dayanımları karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.15’de verilmiştir.

Çizelge 5.15. FBA katkılı membranların kuru hallerinin mekanik analiz sonuçları

	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
SP	31	354	8
SP-%1FBA	19	158	4.5
SP-%5FBA	38	246	4,8
SP-%7,5FBA	39	255	4,9
SP-%10FBA	32	223	4,6
SP-%12,5FBA	29	202	4,2

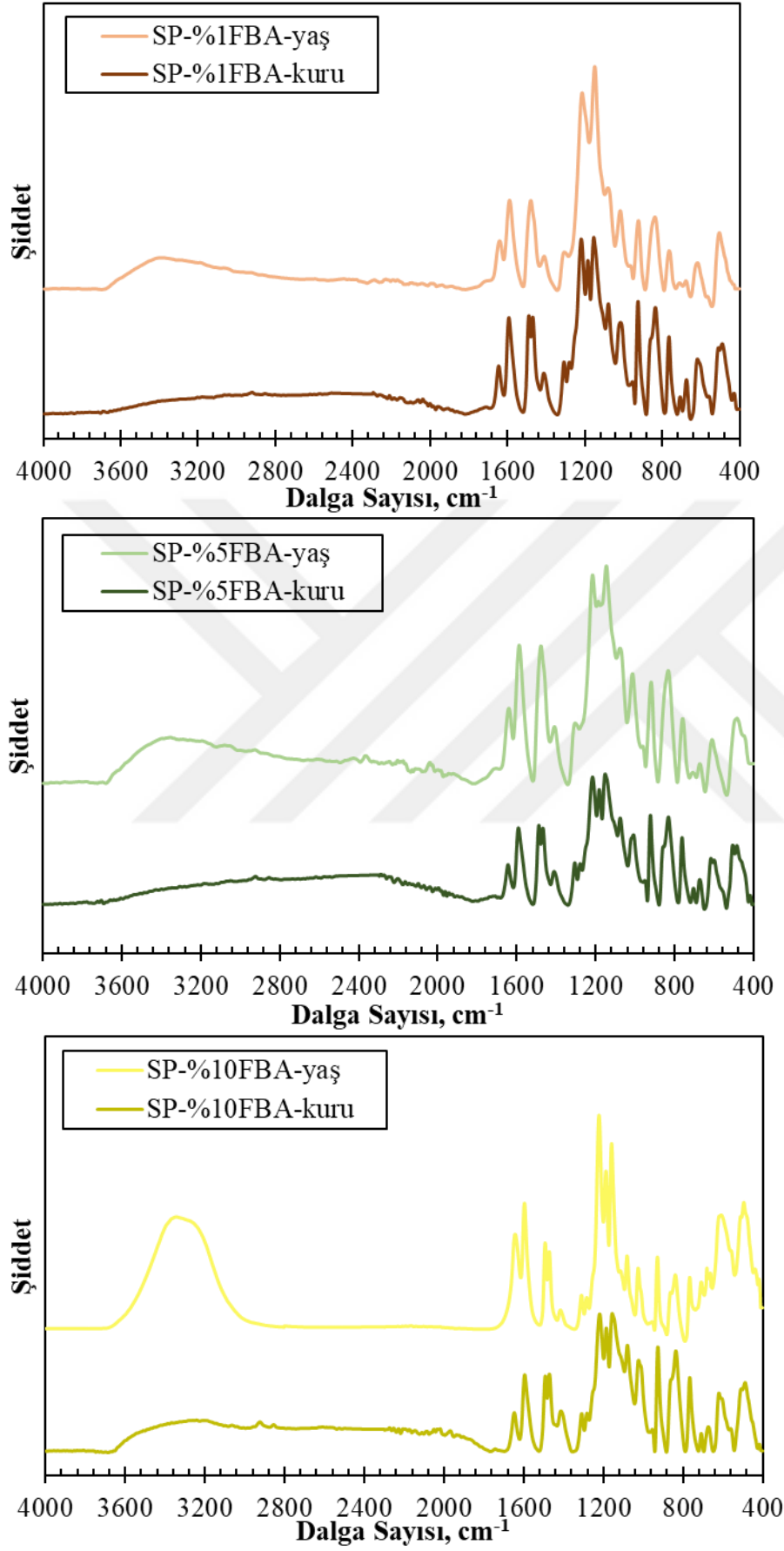
Gerçekleştirilen testler sonucunda, FBA katkılı membranlar arasında en yüksek mekanik dayanıma SP-%7,5FBA kodlu membranla ulaşılmıştır. Bunun yanı sıra, katkısız membranın Young modülü ve kopmada uzama değerlerinin FBA katkılı membranlara kıyasla daha iyi olduğu belirlenmiştir. Katkıyla birlikte membranın mekanik dayanımında düşüş gözlemlenmiştir. Bu durumun, membranın plastik deformasyonunu engelleyen yüksek çapraz bağlama yoğunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir [217]. Yapıya katkı malzemesinin katılmasıyla birlikte daha yoğun çapraz bağlama gerçekleştiğinden, membran yapısındaki bağlar daha kısadır ve elastikliğini yitirmiştir. Bunun yanı sıra, kütlece %7,5 FBA katkısına kadar katkılı membranların mekanik dayanımlarında iyileşme gözlemlenirken daha yüksek katkılarda kötüleşme olduğu belirlenmiştir. Bu durum SEM görüntülerinden de anlaşılabileceği gibi yapıdaki kanallaşma ve topaklaşmadan kaynaklanmaktadır. Yapıdaki topaklaşmalar membranı daha sert ve kırılgan bir yapı haline getirmiştir.

Kuru halde gerçekleştirilen mekanik dayanım testleri sonrası, yakıt pili içerisinde membranın sürekli su ile temas halinde olduğu düşünüldüğünde gerçek koşullara uygun olarak yaş halde mekanik dayanım testleri gerçekleştirilmiştir. Yaş membranlarla gerçekleştirilen mekanik dayanım testleri sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.16. FBA katkılı membranların yaş hallerinin mekanik analiz sonuçları

	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
SP-yaş	40	362	18,2
SP-%1FBA-yaş	21	175	9,8
SP-%5FBA-yaş	44	263	12,4
SP-%7,5FBA-yaş	44	262	12,8
SP-%10FBA-yaş	42	261	13,8
SP-%12,5FBA-yaş	40	258	12,1

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde FBA katkılı membranların yaş hallerinin kuru hallerine göre çok daha yüksek mekanik dayanım sergilediği görülmüş, hatta katkısız membranın kuru haliyle karşılaştırıldığında maksimum çekme dayanımı ve kopma uzamasında iyileşmeler gözlemlenmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, bazı araştırmacıların su moleküllerini sentezledikleri proton değişim membranlarında plastikleştirici olarak kullandıkları belirlenmiştir [285, 286]. Plastikleştirici olarak suyun kullanımından sonra membran yapısında esnekliğin ve mekanik dayanımın arttığı rapor edilmiştir. Yakıt pili içerisinde membranın sürekli su ile temas halinde olduğu düşünüldüğünde gerçek koşulların yaş membran ile paralel olacağı tahmin edilmektedir. Yaş membranlardaki mekanik özelliklerindeki artışın sebebini bulmak amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FBA katkılı membranların yaş halleriyle kuru hallerinin karşılaştırmalı olarak incelendiği FTIR spektrumları Şekil 5.41'de verilmiştir.

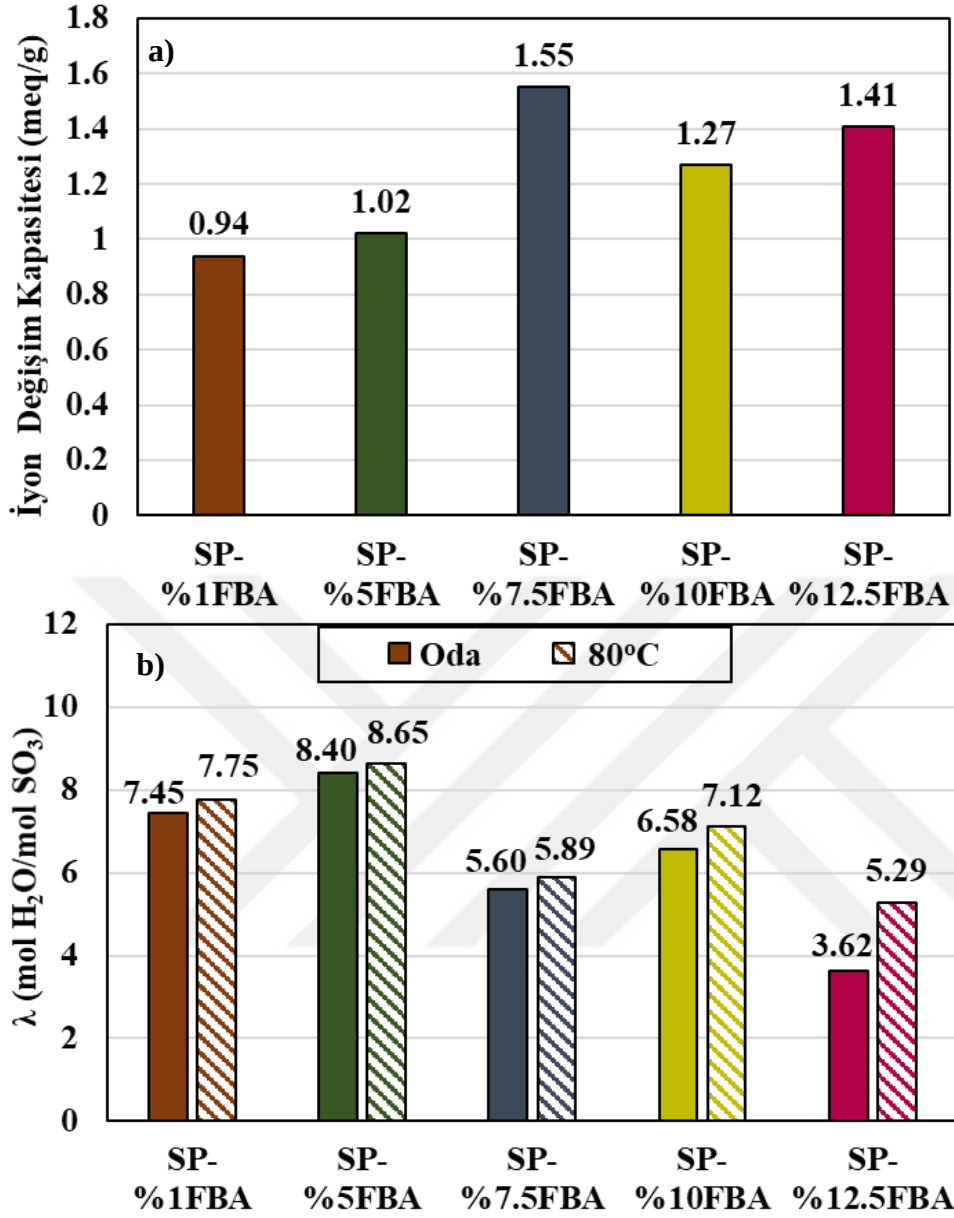


Şekil 5.41. FBA katkılı membranların yaş ve kuru hallerinin FTIR spektrumları

Yaş ve kuru membranların karşılaştırmalı olarak verilmiş FTIR spektrumları incelendiğinde en büyük fark, hidroksil gruplarını temsil eden 3400 cm^{-1} merkezli pikte gözlemlenmiştir. Bu pikin bu denli artışı, su ile temas halinde olan membranın fiziksel olarak suyu absorptomasından kaynaklanmaktadır. Hidroksil grupları membrana esneklik veren bir yapıda olmakla birlikte, termal çaprazlama tepkimesine katılmakta ve bu durum membranın mekanik özelliklerini geriletmektedir. Ancak membranların su içerisinde bekletilmesi membranların termal çaprazlama sonrası yitirilen hidroksil gruplarını geri kazanmasını sağlamış ve bu durum mekanik özelliklerin gelişmesini sağlamıştır.

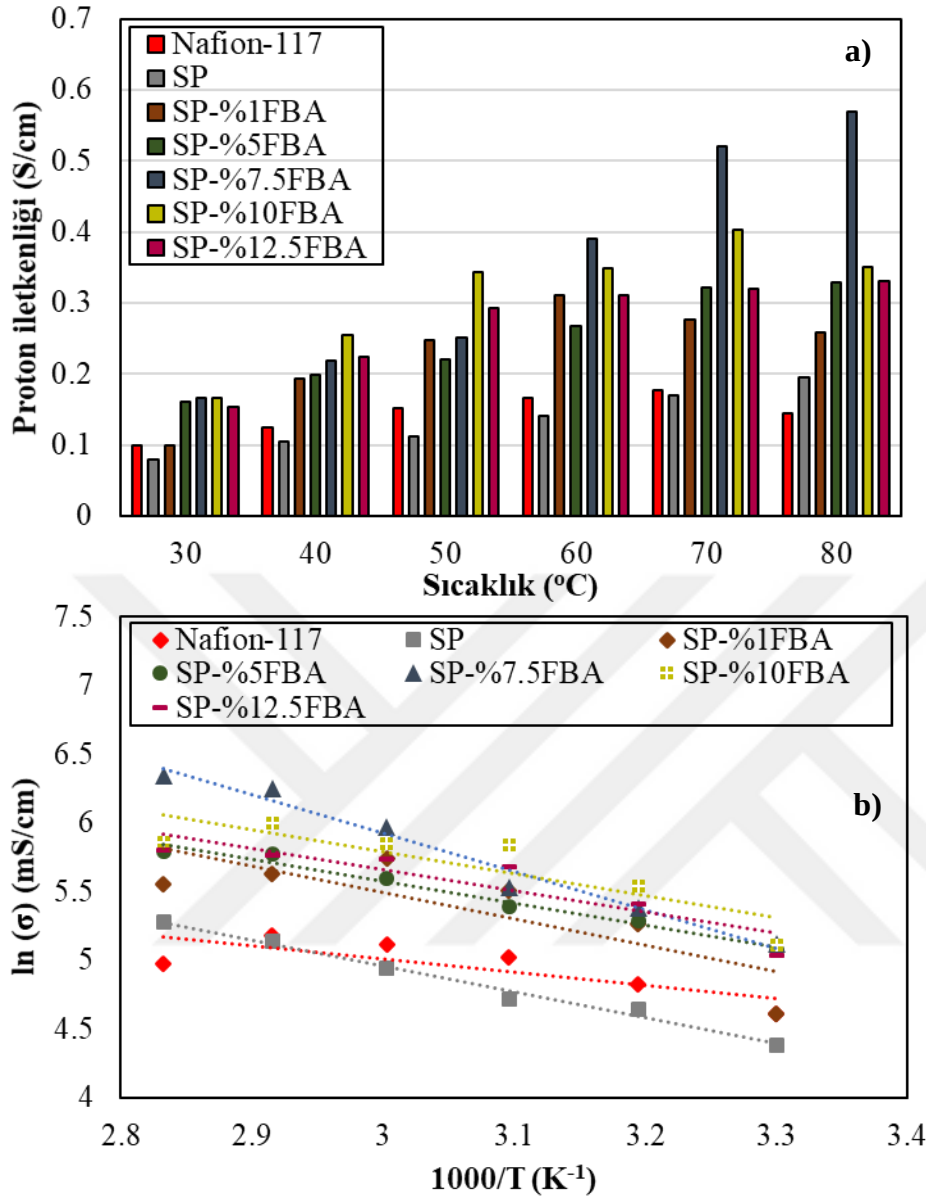
Membranların FBA katkısıyla birlikte değişen İDK'larının belirlenmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucu membranların İDK'ları ve hidrasyon dereceleri Şekil 5.42'de verilmiştir.

İDK ölçümleri 3 kez tekrarlanmış ve elde edilen değerler, ortalama değerlerden %2-3 sapmıştır. FBA katkılı membranların İDK değerlerinin $0,94-1,55\pm0,03\text{ meq/g}$ arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek İDK değeri %7,5 FBA katkılı membranla $1,55\text{ meq/g}$ olarak elde edilmiştir. Katkisız membranda bu değer 1.69 meq/g olarak elde edilmişti. Katkı malzemesinin yapıya dahil edilmesi sonrası bu değer düşüğü gözlemlenmiştir (Şekil 5.30). Katkı malzemesi sonucu düşen İDK değerleri su tutma kapasitesi değerleriyle paralellik sergilemiştir. Bu durumun, katkı malzemesi ile termal çaprazlama sonrası moleküller arası bağların daralması ve daha düşük moleküler boşluk elde edilmesi sonucu proton iletim kanallarının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir başka deyişle, termal çaprazlama sonucunda azalan elastiklik ve buna paralel olarak artan sertlik sonucu membran matrisinde bulunan aktif yörelere olan erişim kısıtlanmıştır. Bu durumun yanı sıra, kütlece %7,5 FBA içeriğine kadar FBA miktarının artması sonucunda membranların İDK değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bunun temel sebebi ise yüksek elektronegatifliğe sahip olan florun membran yapısındaki varlığının artmasıdır [287]. Daha yüksek FBA içeriğinde bu oranın düşüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuç su tutma kapasitesi, T_g , mekanik dayanım gibi birçok çalışmanın sonucuyla paralellik sergilemiş ve yapıdaki topaklaşmanın bir sonucu olduğu kanısına varılmıştır.



Şekil 5.42. FBA katkılı membranların a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri

FBA katkılı membranların proton iletkenliğinin belirlenmesi amacıyla empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Empedans analizleri 6 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup, elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak Şekil 5.43’de verilmiştir. Ayrıca proton iletkenliği sonucu elde edilen verilerle membranların aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve proton iletiminde etkin olan mekanizma belirlenmiştir. FBA katkılı membranların empedans analizi sonucu tüm sıcaklıklarda elde edilen Bode ve Cole-Cole diyagramları EK-10’da verilmiştir.

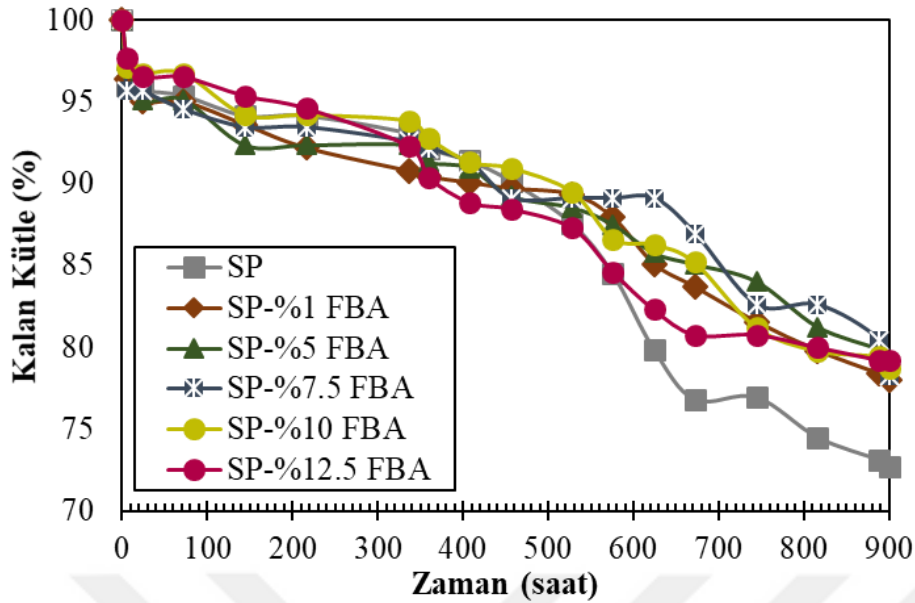


Şekil 5.43. FBA katkılı membranların a) proton iletkenlikleri, b) aktivasyon enerjileri

Empedans analizi sonucunda FBA katkısı ile birlikte membranların proton iletkenliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek proton iletkenlik değeri, 80°C sıcaklıkta %7,5 FBA katkılı membran ile 0,57 S/cm olarak elde edilmiştir. Katkısız membranla karşılaştırıldığında, en yüksek iletkenliği sergileyen SP-%7,5FBA kodlu membranın, 80°C sıcaklıkta katkısız membrana kıyasla yaklaşık 3 kat daha yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Ticari membran ile karşılaştırıldığında ise yaklaşık 3,9 kat daha yüksek iletkenlik değeri elde edilmiştir. Literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında ise, elde edilen proton iletkenlik değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Murmu ve ark.'nın SPEEK-PVA-silika hibrit membranlar üzerinde gerçekleştirdiği çalışmada, 80°C sıcaklıkta en yüksek proton iletkenliğini yaklaşık 0,07 S/cm olarak elde etmişlerdir [288].

Bir başka çalışmada ise, Sahin sentezlemiş olduğu SPEEK-PVA-TEOS membranıyla en yüksek proton iletkenlik değerini 80°C sıcaklıkta yaklaşık 0,09 S/cm olarak gözlemlemiştir [18]. Daha yüksek sıcaklıklara çıkılan bir çalışmada ise, SPEEK-PVA-GO üzerinde çalışmalarda bulunan araştırmacılar en yüksek proton iletkenliğini 130°C sıcaklıkta 0,083 S/cm olarak elde etmişlerdir [289]. Katkı malzemesi olarak FBA'nın seçilmesinin temel nedeni proton iletkenliğini artırmaktır. Flor, yapıda bulunan hidrojen bağlarındaki H⁺ iyonlarını aktive ederek, proton iletimini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, FBA'nın yapısındaki B ve F elektronegatiflikleri arasındaki fark, B-F etrafındaki elektron yoğunluğunu etkileyerek daha yüksek gözenek boyutuna sebebiyet vermektedir [290]. Bu da proton iletimini artırmasının bir başka nedenidir. Yüksek sıcaklıklarda katkılı membranlarda gerçekleşen proton iletkenliğindeki azalmanın da su tutma kapasitelerinin düşük olmasından ve florun hidrofobik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Proton iletimi su molekülleri yardımıyla gerçekleşmekte ve yüksek sıcaklıklarda buharlaşmayla, proton iletkenliği düşmektedir. Bunun yanı sıra, kütlece %7,5 FBA katkısı üzerindeki katkı oranlarında da membranların proton iletkenliğinde azalmalar gözlemlenmiştir. Bu durum daha önceki birçok analizde de mevcuttur. Hem kristallik derecesinin düşmesi, hem su tutma kapasitesinin azalması hem de oluşan topaklaşmalar membranların proton iletkenliğinin azalmasındaki etmenlerdir. Membran matrisindeki boş hacmin azalması sonucu aktif yörelerin kapanması, FBA oranının artmasına rağmen azalan proton iletkenliğindeki temel neden olarak düşünülmektedir. FBA katkılı membranların aktivasyon enerjileri 13,35 kJ/mol ile 23,28 kJ/mol arasında değişmekte ve bu durum proton iletiminin Grotthuss mekanizması ile gerçekleştiğini belirlemeyi sağlamaktadır.

Hidrolitik kararlılık PDMYP'de kullanılacak membranlarda aranan önemli özelliklerden biridir ve bir yakıt pilinde elektrolit membran olarak kullanılacak yapı için birincil engeldir [291]. Sürekli su ile temas halinde olacak olan membranın hidrolitik dayanımı kullanım ömrü hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle sentezlenen katkılı membranlarla uzun süreli hidrolitik kararlılık testleri PDMYP çalışma sıcaklığı olan 80°C'de gerçekleştirilmiştir. Katkılı membranlarla gerçekleştirilen hidrolitik kararlılık deneyi sonucu elde edilen veriler Şekil 5.44'de verilmiştir.



Şekil 5.44. FBA katkılı membranların 80°C sıcaklıktaki hidrolitik kararlılıkları (900 saat)

900 saat boyunca gerçekleştirilen hidrolitik kararlılık deneyi sonucunda katkısız membran ağırlığının %72,66'sını korurken, FBA katkılı membranlar ağırlıklarını %78-%80 arasında korumuştur. Bu sonuçlar temel alındığında hem katkılı hem de katkısız membranların oldukça yüksek kararlılığa sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca FBA katkısının membranın hidrolitik kararlılığına olumlu yönde etki ettiği belirlenmiştir. Membranların tümünde bu denli yüksek hidrolitik kararlılığın görülmesinin temel nedeninin termal çaprazlama olduğu düşünülmektedir. Kütle kaybı deneylerinde de açıkça görülebildiği gibi termal çaprazlanmamış SPEEK-PVA karışım membranlar 24 saat sonunda oda sıcaklığında kütesinin yaklaşık % 20'sini kaybetmektedir. Termal çaprazlama işleminden sonra ise bu değer yaklaşık olarak % 4 ile sınırlandırılmıştır. Elde edilen sonuçlara paralel olarak literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda, termal çaprazlama işleminin hidrolitik kararlılığı arttırdığı görülmektedir [292, 293]. Yüksek polar su moleküllerinin, SPEEK molekül zincirleri arasında elektrostatik etkileşimleri (Van der Waals) zayıflattığı ve dayanıklılığı düşürdüğü rapor edilmiştir [156]. Diğer bir taraftan PVA'nın yüksek hidrofilik karaktere sahip OH gruplarının varlığının da hidrolitik kararlılığa olumsuz yönde etki ettiği belirtilmiştir [18]. Ancak termal çaprazlama, membranların yoğunluklarını artırarak polimer zincir hareketini membranların içinde sınırlar ve böylece hidrolitik kararlılığı artırır [292]. Termal çaprazlama tepkimesi ile $-OH$ ve $-SO_3H$ gruplarının tepkimeye girmesi sonucunda yapıdaki varlıklarının azalması hidrolitik kararlılığı güçlendirici etki yapmaktadır. Buna ek olarak katkı malzemesiyle gerçekleştirilen termal çaprazlama sonucu

yapının daha sıkı olduğu ve açık uçların güçlü bağlarla kapatılması sonucu membran yapısını daha kararlı hale dönüştüğü sonucuna varılmıştır. Bu durum kristallik derecesiyle paralellik sergilemektedir ve XRD sonuçlarından da zincir hareketinin sınırlandığı (Şekil 5.37) kanıtlanmaktadır. Literatürde gerçekleştirilen hidrolitik kararlılık sonuçlarına bakıldığında ise, Soosan ve ark. sentezledikleri SPEEK membran ile 60°C sıcaklıkta hidrolitik kararlılık deneyi gerçekleştirmişler ve membranın ilk kütle kaybını 10. saat sonunda gözlemlemiş olup 60. saat sonunda toplam kütlelerinin yaklaşık %23'ünü kaybettiğini belirtmişlerdir [156]. Akbarian-Feizi ve ark. ise sentezledikleri membranların hidrolitik kararlılık testlerini 80°C sıcaklıkta gerçekleştirmişler ve farklı kütleli DABS-DAH oranlarına sahip membranların 3 saat, 7 saat ve 100 saatten fazla hidrolitik kararlılığını koruduğunu rapor etmişlerdir [294]. Tamura ve Kawakami ise, kompozit ve nanofiber membranlar üzerine yaptıkları çalışmada, kompozit membranın 80°C sıcaklıkta 1400 saat sonunda, nanofiber membranın ise 1600 saat sonunda tamamen çözündüklerini belirtmişlerdir [295].

Hidrolitik kararlılığı dışında membranların servis ömürlerini belirleyen bir diğer faktör oksidatif dayanımlarıdır. FBA katkılı membranların oksidatif dayanımları Fenton testi ile belirlenmiş ve oksidatif dayanım sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.17'de verilmiştir.

Çizelge 5.17. FBA katkılı membranların oksidatif kararlılığı

Membran	Kalan Ağırlık (1 saat)	Kalan Ağırlık (3 saat)	Fiziksel Durum
SP-%1FBA	%94,94	%89,45	Kırılğan
SP-%5FBA	%93,65	%84,24	Kırılğan
SP-%7,5FBA	%93,83	%90,82	Kırılğan
SP-%10FBA	%79,95	%59,21	Yırtılmış
SP-%12,5FBA	%87,63	%76,36	Yırtılmış

Yakıt pili çalışması sırasında oluşabilecek hidroksi ve peroksi radikal grupları membran matrisine saldırabilir ve membranın bozulmasına neden olabilir [293]. Literatürde, PDMYP uygulamaları için geliştirilen membranların oksidatif kararlılığı genellikle oda sıcaklığı veya 60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir [18, 296, 297]. Yakıt pili içerisindeki gerçek şartların sağlanması bakımından yapılan Fenton testi yakıt pili çalışma sıcaklığı olan 80°C'de gerçekleştirilmiştir. Önceki bölümde sonucu verilen katkısız membranların Fenton çözeltisi içerisinde 1 saat sonunda kütlelerinin %93,66'sını, 3 saat sonra ise %91,75'ini korumuştur (Çizelge 5.11). FBA katkısı ile birlikte membranların oksidatif kararlılığında zayıflamalar

gözlemlenmiştir. Kuvvetli bir asit olan FBA'nın yapıya eklenmesiyle birlikte membranın asitliği önemli ölçüde artmıştır. Artan asitlik, proton değişim bölgelerinin daha reaktif hale gelmesine olmuştur. Ortamdaki serbest radikallerin reaktif bölgelerle tepkimeye girme ihtimalinin artması sonucu daha hızlı bir bozunma gerçekleşmiş, membranların oksidatif kararlılığı düşmüştür. Özellikle kütlece %10 ve %12,5 FBA katkılı membranların oksidatif kararlılığındaki şiddetli azalmalar yapıdaki topaklaşmanın ve düşük mekanik dayanımın bir sonucudur.

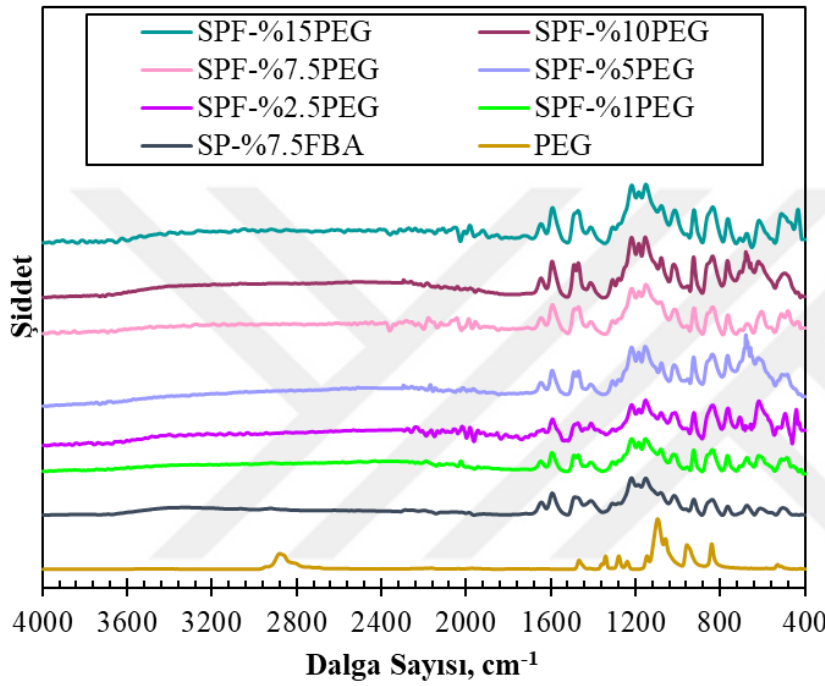
5.5. Plastikleştirici Olarak Kullanılan Farklı Kütlesel Oranlardaki PEG Katkılı SPEEK-PVA-FBA Karışım Membranlarıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

Tez çalışmasının bu bölümünde, farklı kütlesel oranlara sahip PEG katkılı (kütlece %1, %2,5, %5, %7,5, %10 ve %15) SPEEK-PVA-FBA karışım membranları hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Termal çaprazlama işlemi sonucu ve yapıya FBA katılması ile membranların mekanik dayanımları azalmış, özellikle termal çaprazlama işlemine tabi tutulmasıyla membranlar oldukça kırılgan bir form kazanmıştır. Söz konusu bu sorunları iyileştirmek, yapıya esneklik kazandırmak amacıyla plastikleştirici kullanılması planlanmıştır. Plastikleştirici olarak kullanılan PEG membran yapısına farklı oranlarda eklenmiş, en uygun oranın bulunması için karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Karışım membranının kütlesel yüzdesi, önceki bölümde en uygun FBA oranının %7,5 olarak belirlenmesiyle %85 SPEEK-%15 PVA üzerine %7,5 FBA bileşiminde sabit tutulmuştur. Bunun yanı sıra, sentezlenen tüm membranlara 48 saat 180°C sıcaklıkta termal çaprazlama işlemi yapılmıştır. Membranlar, çözelti döküm (solution casting) yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen membranlar FTIR, XRD, SEM, TGA-DTG, DSC, DMA, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, kalınlık değişimi, iyon değişim kapasitesi, empedans testleri, hidrolitik dayanım ve oksidatif kararlılık deneyleri ile karakterize edilmiştir.

Plastikleştirici olarak farklı kütlesel oranlarda eklenen PEG'den sonra meydana gelen yapısal değişimlerin ve oluşan bağların belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Saf PEG, PEG katkısız SPEEK-PVA-FBA ve PEG katkılı membranların FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.45'de verilmiştir.

Gerçekleştirilen FTIR analizi sonucu incelendiğinde, saf PEG'in FTIR spektrumunda 526, 840, 958, 1091, 1278, 1340, 1460 ve 2870 cm^{-1} merkezli 8 pikin varlığı söz konusudur. 2870

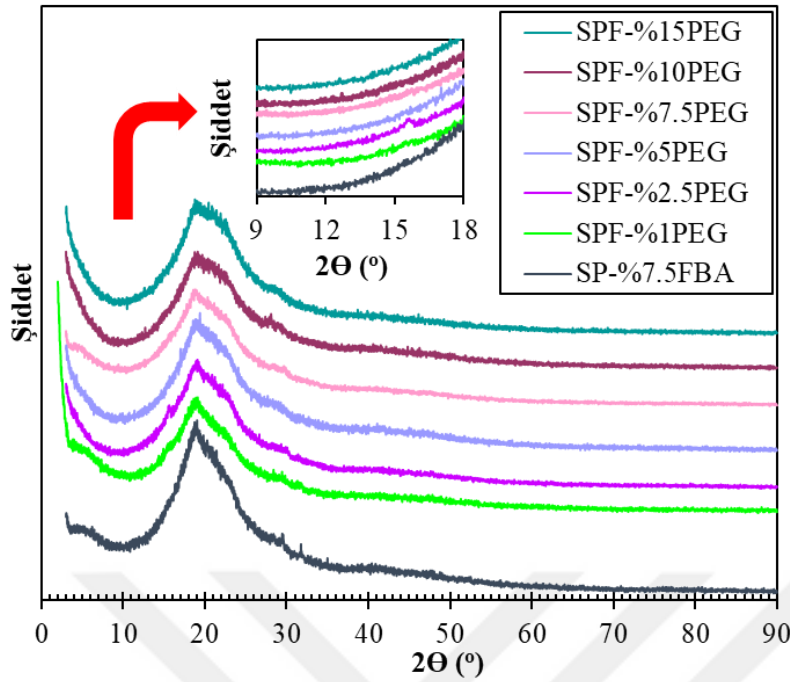
cm^{-1} ve 1091 cm^{-1} dalga sayısındaki piklerin sırasıyla C-H ve C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir [298]. Ayrıca literatürde, 1278 cm^{-1} 'deki pikin OH gerilme titreşimine karşılık geldiği rapor edilmiştir. 840 cm^{-1} ve 958 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler, CH_2 sallanma titreşimi (rocking) ve bükülme titreşimleri (twisting), 1340 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} CH_2 dalgalanma titreşimi (wagging) ve makaslama titreşimi (scissoring) sonucu oluşmaktadır [299].



Şekil 5.45. PEG katkılı membranların FTIR spektrumları

Membran matrisine PEG ilavesiyle birlikte 500 cm^{-1} , 900 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} merkezli piklerin şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu artış yapıya PEG'in girmesiyle ilişkilidir. Ancak PEG'in ana piki olan 1091 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin, %10 katkı oranına kadar arttığı, %15 katkılı membranda ise diğer katkı oranlarındakilere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bunların yanı sıra PEG katkısız membranının FTIR spektrumuyla karşılaştırıldığında, herhangi bir yeni bağ oluşumu söz konusu değildir. FTIR analizi sonucunda yapıya PEG'in başarıyla katıldığı düşünülmektedir.

PEG katkısı sonucu membranların kristal yapılarında, kristallik derecelerinde ve ortalama kristal boyutlarında meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. PEG katkılı membranların XRD desenleri PEG katkısız membran ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.46'da verilmiştir.



Şekil 5.46. PEG katkılı membranların XRD desenleri

Literatürde PEG'in XRD deseninde 2 ana pik olduğu belirtilmiştir [300]. Bu pikler, $2\theta = 19,25^\circ$ ve $2\theta = 23,40^\circ$ Bragg açılarındadır. XRD desenlerinde gözlenen, $2\theta = 19^\circ$ 'deki geniş pik SPEEK'e ve $2\theta = 23^\circ$ 'deki omuz PVA'ya ait ana piklerdir ve bunların PEG'in piklerini sönümlediği düşünülmektedir. Bunların yanı sıra membran yapısına PEG katıldıktan sonra şiddette azalmalar meydana gelmiş ve yapının kristalinitesinde düşüş olduğu düşünülmektedir. Düzgün düzenli yapıya sahip olan kristal kafeslerde proton iletkenliğinin daha yüksek olduğu bilinmektedir. Kim ve ark., organize kristal yapıların sadece yüksek oranda proton ileten kanallar oluşturmakla kalmadığını, aynı zamanda yapısal kontrol yoluyla proton iletimini de kontrol ettiğini belirtmişlerdir. Ayrıca daha az uzun menzilli moleküler düzene sahip oldukları için amorf polimerlerdeki proton iletkenliğini kontrol etmenin kolay olmadığını rapor etmişlerdir [301]. Tüm bunların yanı sıra $2\theta = 15,52^\circ$ merkezli pik yalnızca kütlece %1 ve %2,5 PEG katkılı membranlarda görülmüştür. Bu pikin PEG'e ait bir pik olduğu belirlenmiştir [300, 302, 303]. SPF-%1PEG kodlu membranda gözlemlenen $2\theta = 15,52^\circ$ merkezli pikin şiddetinin küçük olmasının nedeni PEG içeriğinin az olmasından kaynaklanmaktadır. Bir önceki bölümde, FBA katkısıyla membrandaki bağ yapmamış zincir yapıların ve moleküler boşlukların azaldığı gözlemlenmişti. Bu durumun ışığında FBA'dan daha uzun zincir yapısına sahip PEG'in yapıya yüksek oranlarda dahil edilmesi durumunda, PEG'in yapıda homojen dağılımadığı, belirli bölgelerde öbekleşerek kaldığı düşünülmektedir. XRD desenlerine bakıldığında da söz konusu pikin görülmemesi

bu düşünceleri destekler nitelikte olup PEG'in azalan moleküler boşluklar nedeniyle yapıya katılamadığını göstermektedir. XRD desenlerindeki şiddetlerden de görülebileceği gibi PEG katkısı membranların kristallik derecelerini ve ortalama kristal boyutunu etkilemiştir. Bu nedenle, membranların kristallik dereceleri ve ortalama kristal boyutunun belirlenmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kristallik derecesi ve ortalama kristal boyutun daha net bir biçimde belirlenebilmesi amacıyla ters evrişim işlemi gerçekleştirilmiştir. PEG katkılı membranların kristallik dereceleri Çizelge 5.18'de verilmiştir. PEG katkılı membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler EK-11'de verilmiştir.

Çizelge 5.18. PEG katkılı membranların kristallik dereceleri

Membran	2 θ (°)	Pik altında kalan alan	Kristal piklerin alanı	Tüm piklerin alanı	Kristallik derecesi (%)
SPF-%1PEG	17,31	4119,05	9200,59	15645,69	58,80
	18,83	981,52			
	21,57	4100,02			
SPF-%2,5PEG	17,38	5399,18	12062,86	18174,16	66,37
	18,82	712,08			
	21,69	5951,60			
SPF-%5PEG	17,48	4988,06	11532,27	18040,44	63,92
	18,88	1741,21			
	21,84	4793,00			
SPF-%7,5PEG	17,59	5031,84	10438,00	16342,48	63,87
	18,75	784,85			
	21,78	4621,31			
SPF-%10PEG	17,51	4503,26	10942,3	19350,12	56,55
	18,75	751,99			
	21,65	5687,05			
SPF-%15PEG	18,59	7775,51	12132,83	21022,37	57,71
	18,76	795,36			
	21,94	3561,96			

PEG katkısız SP-%7,5 kodlu membranın kristallik derecesi %69,86 (Çizelge 5.12) olarak bulunmuştur. Plastikleştirici olarak kullanılan PEG'in membranın kristallik derecesini düşürdüğü belirlenmiştir. Bu sonuç, literatürde PEG ile yapılan bazı çalışmalarla paralellik sergilemektedir [237, 304, 305]. Bazı çalışmalarda ise PEG ilavesiyle birlikte yapının kristallik derecesinin arttığı görülmüştür [306-308]. Burada PEG, membran yapısına dahil

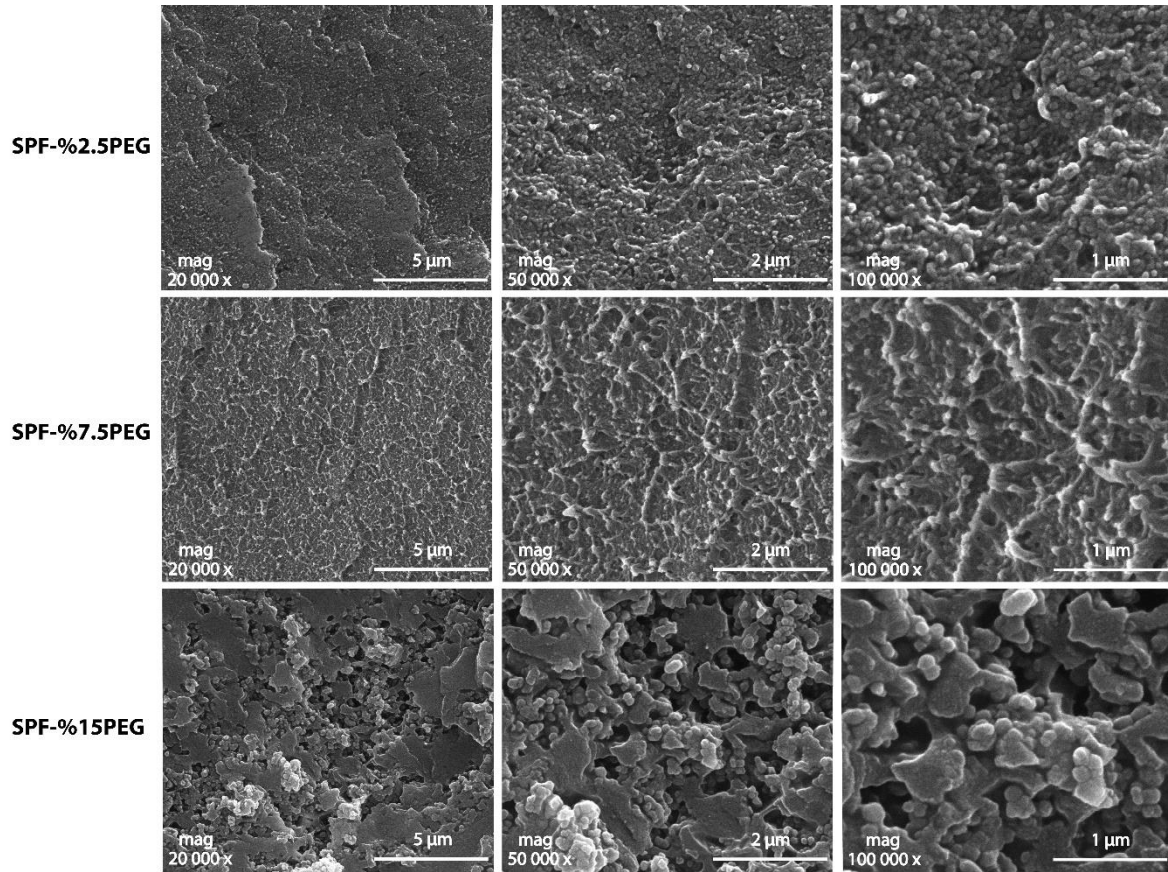
olmasıyla, membran içi moleküler zincirlerin güçlü bağlarını zayıflatmış ve moleküler düzene düzensizlik getirmiştir. Bu durum, PEG katkısız membrana göre kristallik derecesinin azalmasına sebep olmuştur. PEG katkılı membranlar içerisinde en yüksek kristallik derecesi SPF-%2,5PEG kodlu membrana aittir. Kütlece %2,5 PEG katkısına kadar, PEG içeriğinin artmasıyla birlikte membranların kristallik dereceleri artmış, daha yüksek oranlarda ise membranların kristallik dereceleri azalmıştır. Bu azalmaların, iki farklı nedenin sonucu olabileceği düşünülmektedir. İlk olarak membran yapısındaki boş hacimin az olması ve büyük molekül zincire sahip PEG'in (M_w : 10000) membran yapısına girebilecek boşluğu bulamamasından dolayı topaklaşma sonucu membranın kristallik derecesi azalmış olabilir. İkinci olarak ise, yapıda plastikleştirici olarak eklenen PEG'in artan kütsel yüzdelere birlikte membranın esnekliğini arttırdığı ve zayıflayan bağlar sonucu artan esneklikle beraber kristallik derecesi azalmış olabilir. Tüm bunların yanı sıra, özellikle ters evrişim işleminden sonra kütlece %15 PEG içeren membran haricinde diğer membranların tümünde PEG'in ana piki tespit edilmiştir. Daha önceden de açıklandığı gibi, ana matriste bulunan SPEEK ve PVA'nın pikleriyle üstüste binen PEG pikleri ters evrişim işleminden sonra yaklaşık $2\theta = 17,5^\circ$ civarında gözlemlenmiş, artan PEG miktarıyla da yüksek açılara doğru kayma gözlemlenmiştir. Kütlece %15 PEG içeren membranın XRD deseniyle gerçekleştirilen ters evrişim işleminden sonra ise PEG'in ana piki elde edilememiştir. PEG katkılı membranların XRD analizleri sonucu başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir.

Kristallik derecelerinin hesaplanmasının ardından PEG katkılı membranların ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır. PEG katkılı membranların ortalama kristal boyutları Çizelge 5.19'da verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, membran matrisi içerisine PEG'in farklı yüzdelere katıldığı değişen kristallik derecesi ve ortalama kristal boyutlardan anlaşılmaktadır. Membranların ortalama kristal boyutları ve kristallik dereceleri birlikte değerlendirildiğinde, sonuçların birbirleriyle paralellik sergilediği belirlenmiştir. En yüksek kristallik derecesi ve ortalama kristal boyut kütlece %2,5 PEG içeren membrana aittir. Kütlece %2,5 PEG'den daha yüksek oranlarda hem kristallik derecesinde hem de ortalama kristal boyutta azalmalar meydana gelmiştir. Bu durumun daha net anlaşılabilmesi açısından PEG katkılı membranlarla SEM analizleri yapılmıştır. SEM analizleri sonucu elde edilen görüntüler Resim 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.19. PEG katkılı membranların ortalama kristal boyutları

Membran	2 θ (°)	FWHM	Kristal boyut (nm)	Ortalama kristal boyut (nm)
SPF-%1PEG	17,31	5,58	1,43	2,21 $\pm$ 1,19
	18,83	2,25	3,58	
	21,57	5,06	1,60	
SPF-%2,5PEG	17,38	6,27	1,28	2,33 $\pm$ 1,69
	18,82	1,88	4,28	
	21,69	5,68	1,42	
SPF-%5PEG	17,48	6,01	1,34	2,28 $\pm$ 1,28
	18,88	2,15	3,75	
	21,84	4,55	1,78	
SPF-%7,5PEG	17,59	6,25	1,29	2,16 $\pm$ 1,29
	18,75	2,21	3,64	
	21,78	5,21	1,55	
SPF-%10PEG	17,51	5,9	1,36	2,20 $\pm$ 1,34
	18,75	2,15	3,74	
	21,65	5,36	1,50	
SPF-%15PEG	18,59	7,15	1,12	2,25 $\pm$ 1,56
	18,76	2,00	4,03	
	21,94	4,98	1,62	

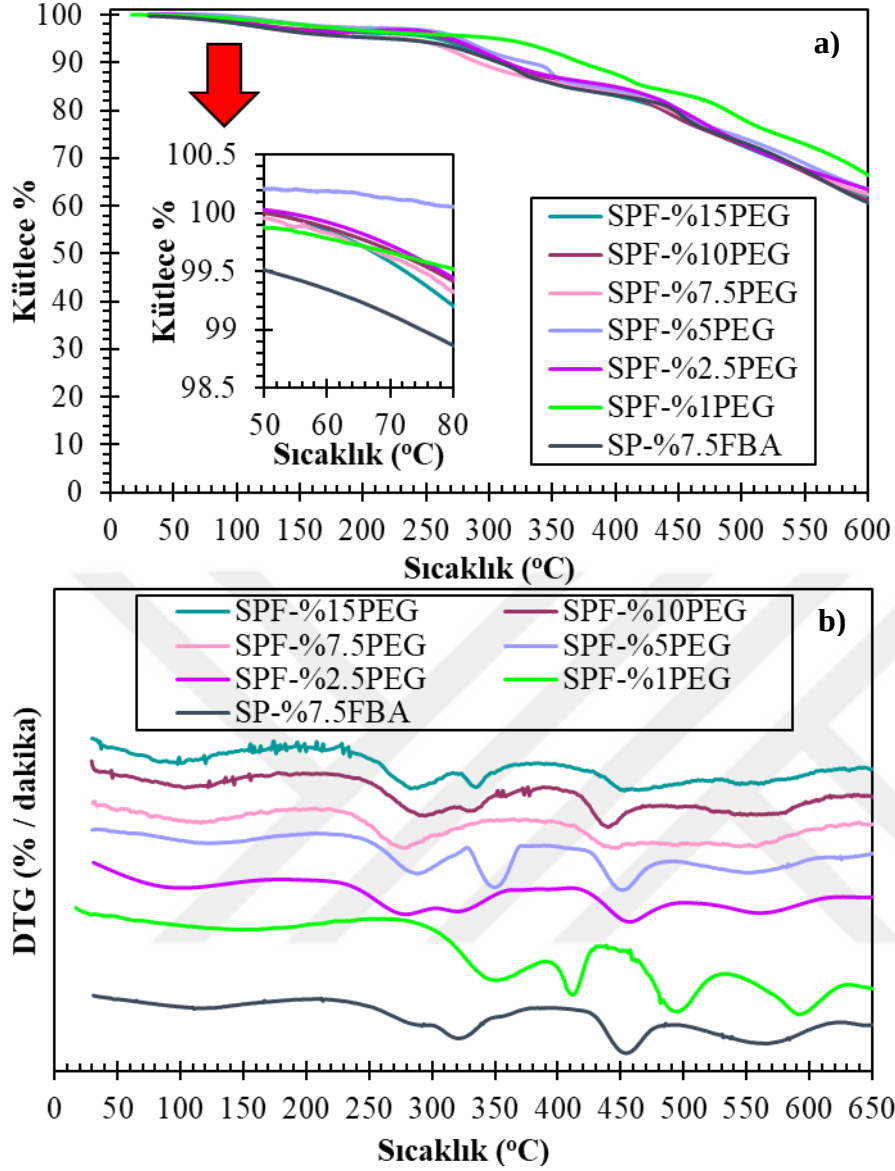
SEM görüntülerinden kütlece %2,5 ve %7,5 PEG katkılı membranların homojen ve tekdüze bir dağılım sergilediği belirlenmiştir. SPF-%15PEG kodlu membranın ise yüzey morfolojisinin tamamen değiştiği, yapıya eklenen PEG'in büyük kütleler halinde yüzeyin üzerinde kaldığı ve topaklaşmaların oluştuğu belirlenmiştir. Yüksek katkı yapıyı deforme etmiş ve yüzeyde gözenekler olmuştur. FTIR spektrumunda PEG'in ana piki olan 1091 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik şiddetinde azalma olması ve XRD deseninde gerçekleştirilen ters evrişim yönteminde PEG'a ait pikin bulunamaması bu topaklaşmadan ve deformasyondan kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra kütlece %7,5 PEG içeren membranda da kanallaşma gözlemlenmiştir. Membran yapısındaki kanalların, PEG miktarında gerçekleşen yoğunlaşmalar sonucu çok daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Kütlece %2,5 PEG katkısından yüksek katkı oranlarında, 2 θ = 15,52° merkezli pikin oluşmaması, kristallik derecelerinin ve ortalama kristal boyutlarının azalması SEM görüntüleriyle birlikte değerlendirildiğinde membranda kütlece %2,5 PEG katkısından sonra yavaş yavaş topaklaşmaların oluştuğu sonucuna varılmıştır.



Resim 5.4. PEG katkılı membraların SEM görüntüleri

PEG katkısından sonra membranların termal kararlılığında meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla analizler gerçekleştirilmiştir. PEG katkılı ve katkısız membranların TGA-DTG termogramları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.47’de verilmiştir.

Yapıya PEG ilavesiyle birlikte membranların termal kararlılığında çok belirgin bir değişim olmamasına rağmen, termal kararlılığın PEG katkısız membrana kıyasla bir miktar arttığı belirlenmiştir. SPF-%1PEG kodlu membran 600°C sıcaklık sonunda yaklaşık %66,5 ile kütleini en çok koruyan membran olmuştur. Aynı sıcaklıkta PEG katkısız membran ise kütleinin yaklaşık %61’ini koruyabilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda PEG katkısıyla birlikte membranların termal dayanımlarında gelişmeler gözlemlenmiştir [303, 309, 310]. Ghaliya ve ark. gama ile çaprazlanmış PVA/PEG membranlarıyla gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, PEG oranının artmasıyla birlikte termal özelliklerin geliştiğini belirtmişler, bunun nedenini ise PEG’in termal dayanımı yüksek bir polimer olmasına ve çaprazlamaya atfetmişlerdir [309]. Bir başka çalışmada ise, artan PEG miktarı ile PEG-PLLA membranların başlangıçtaki termal bozunma sıcaklığında artışa neden olduğunu rapor etmişlerdir [303].



Şekil 5.47. PEG katkılı karışım membranların a) TGA termogramı, b) DTG termogramı

Gerçekleştirilen TGA-DTG analizleri sonucunda tüm membranlarda, önceki bölümlerde olduğu gibi 3 temel bozunma meydana gelmiştir. İlk bozunmanın adsorplanmış su veya artık nemlilikten kaynaklandığı, ikinci bozunmanın hem $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının desülfonasyon tepkimesi sonucu, hem de PVA'nın yan zinciri ve kısmi olarak ana zincirinin bozunmasından kaynaklandığı, üçüncü ve son bozunmanın ise SPEEK ve PVA polimerlerinin ana zincirinin bozunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca 160-500°C arasındaki kütle kaybının bir diğer nedeni ise katkı malzemesi olarak kullanılan FBA'dır. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda, PEG'in TGA termogramlarında tek bozunma gerçekleştiği görülmektedir [310-312]. Bu bozunma 250-400°C sıcaklıklar arasında gerçekleşmekte olup, omurga yapıda bulunan $-\text{C}-\text{O}$ ve $-\text{C}-\text{C}-$ bağlarının

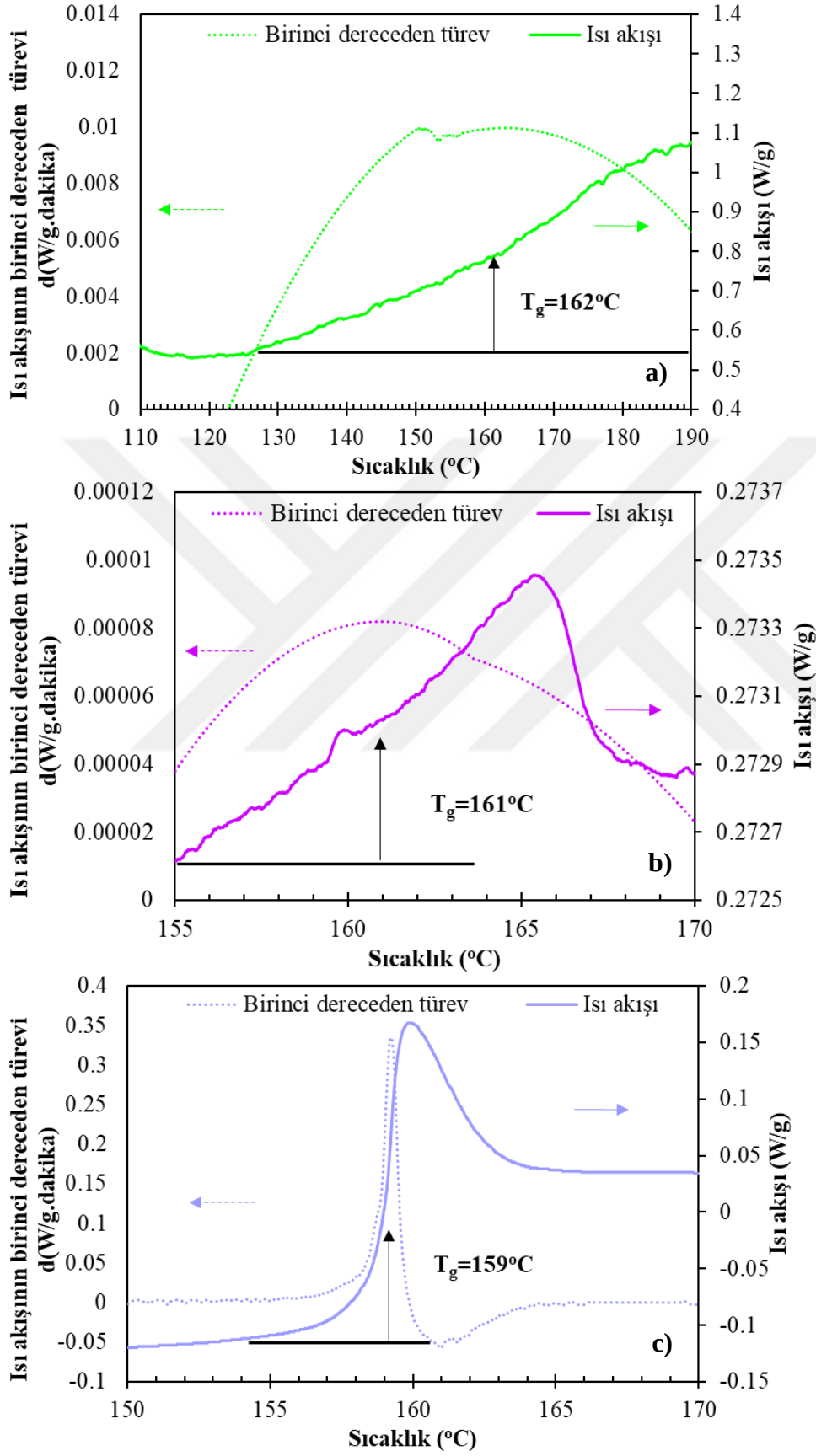
bozunmasına atfedilmiştir. PEG katkısız membranın 250-400°C sıcaklıklar arasındaki kütle kaybının diğerlerinden az olmasının asıl nedeninin de bu olduğu düşünülmektedir. Gerçekleştirilen analiz sonucunda yakıt pili çalışma sıcaklığı olan 80°C’de sentezlenen tüm membranların termal olarak kararlı bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca PEG katkısıyla birlikte yakıt pili çalışma sıcaklık aralığında membranın termal kararlılığının arttığı açıkça görülmektedir. Membranların bozunma basamaklarına göre toplam kütle kayıpları Çizelge 5.20’de verilmiştir. İkinci bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık aralığında PEG’in bozunması gerçekleştiğinden dolayı membran yapısındaki PEG miktarının artmasıyla bu bölgedeki kütle kaybı da artmıştır.

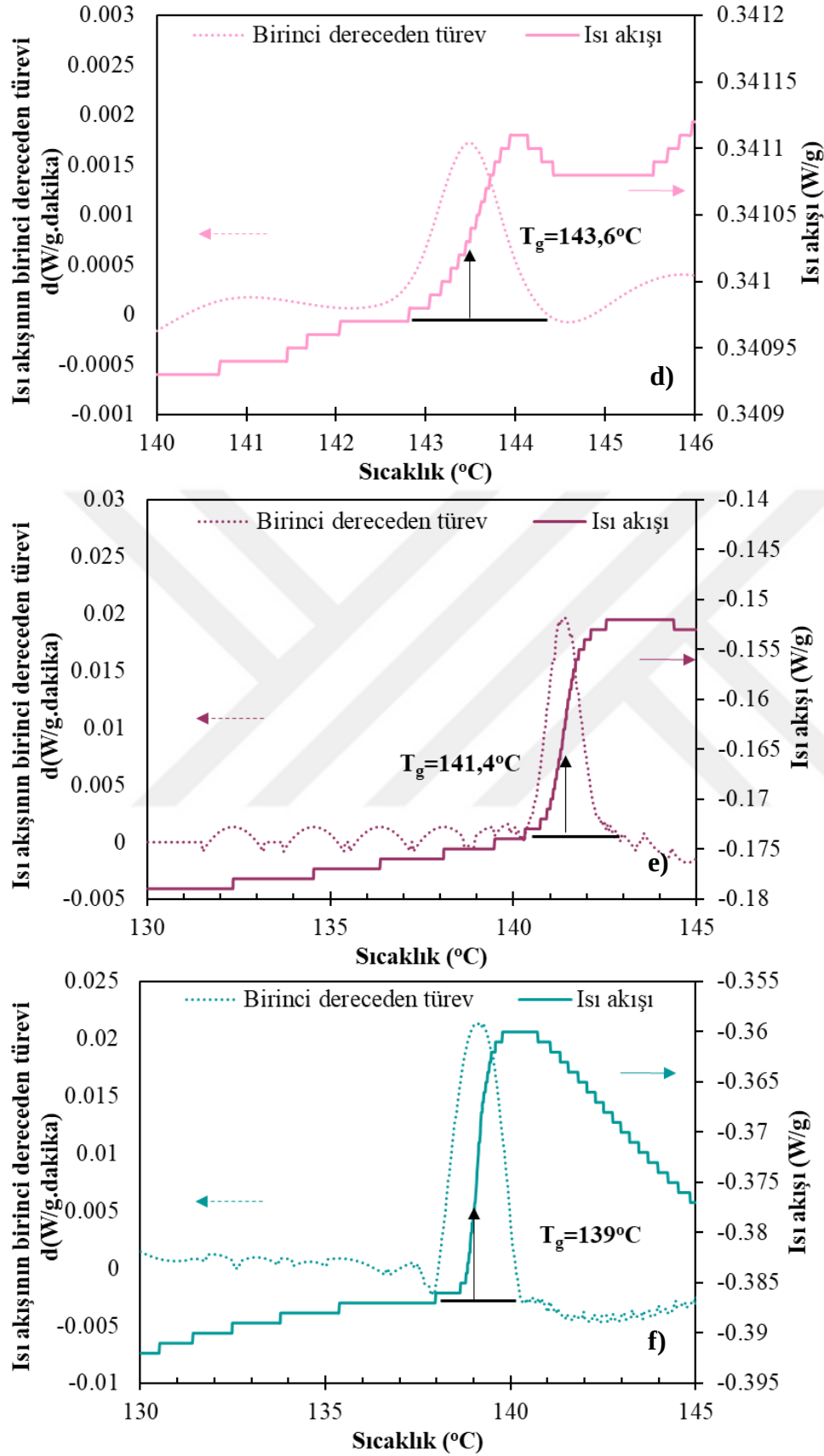
Çizelge 5.20. PEG katkılı membranların toplam kütle kayıpları

	1. bozunma sonra toplam kütle kaybı	2. bozunma sonra toplam kütle kaybı	3. bozunma sonra toplam kütle kaybı
SP-%7,5FBA	% 5,20	% 16,10	% 39,30
SPF-%1PEG	% 4,28	% 14,98	% 33,44
SPF-%2,5PEG	% 3,60	% 14,33	% 36,55
SPF-%5PEG	% 2,55	% 15,40	% 36,56
SPF-%7,5PEG	% 4,19	% 16,21	% 37,42
SPF-%10PEG	% 3,29	% 17,06	% 38,76
SPF-%15PEG	% 3,61	% 17,67	% 37,86

Membranların DTG termogramları incelendiğinde ise, tüm membranlarda 5 ekzotermik pik gözlemlenmiştir. Bu piklerden 130°C merkezli ilk ekzotermik pik zayıf fiziksel ve güçlü kimyasal bağlı H₂O’nun buharlaşmasından, 300°C merkezli ikinci ekzotermik pik PVA’nın ve SPEEK’in yan zincirinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. 370°C’de gözlemlenen pikin HBF₄ gruplarının bozunmasından, son iki ekzotermik pikin ise SPEEK ve PVA’nın ana yapısının bozulmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Burada dikkat çeken diğer bir nokta 300-400°C sıcaklık aralığında bulunan pikte, PEG ilavesiyle birlikte yüksek sıcaklığa doğru kayma yaşanmasıdır. Bu durum PEG ilavesi ve yukarıda da açıklandığı gibi PEG’in bozunmasından kaynaklanmaktadır.

Plastikleştirici olarak kullanılan PEG ilavesinden sonra membranların T_g’sinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerle çizilen DSC termogramları Şekil 5.48’de verilmiştir. PEG katkılı membranların geniş sıcaklık DSC termogramları EK-12’de verilmiştir.





Şekil 5.48. PEG katkılı karışım membranların DSC termogramları, a) SPF-%1PEG, b) SPF-%2,5PEG, c) SPF-%5PEG, d) SPF-%7,5PEG, e) SPF-%10PEG, f) SPF-%15PEG

Bir önceki bölümde SP-%7,5 FBA kodlu membranın T_g 'si 158°C olarak belirlenmiştir. PEG katkısının yapı içerisindeki yüzdesinin artmasıyla birlikte T_g 'lerde önemli ölçüde azalmalar meydana gelmiştir. Kütlece %5 PEG katkı oranına kadar, PEG katkısız membrana oranla artış gözlenirse de daha yüksek yükleme oranlarında membranların T_g 'sinin oldukça düştüğü görülmektedir. Membran yapısındaki PEG miktarının artmasıyla birlikte azalan T_g literatürdeki sonuçlarla paralellik sergilemektedir [237, 303, 313]. PEG katkısıyla beraber katkısız membrana göre T_g 'nin nispeten artmasının ana nedeni PEG'in yüksek moleküler ağırlığı ve polimer zincirleri ile etkileşime girme yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Membran yapısındaki PEG oranı arttıkça, moleküler düzen bozularak membranın amorf yapısı artmaktadır. Bu durum, T_g 'de dikkate değer bir azalmaya neden olmaktadır [313]. Li ve ark. plastikleştiricilerin, işlenebilirliği, esnekliği, darbe dayanıklılığını geliştirdiğini ancak polimerlerin T_g 'sini düşürdüğünü belirtmişlerdir [307]. Bu bilgiler, PEG ile matriste bulunan yapıların uzun zincirli yapılar oluşturduğuna işaret etmektedir. Ayrıca PDMYP çalışma sıcaklığından yüksek olan T_g 'nin, daha önceden de bahsedildiği gibi proton iletkenliğini olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir.

Membran yapısına PEG ilavesinden sonra membranların su tutma kapasiteleri, şişme özelliği ve boyut değişimlerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. PEG katkılı membranların su tutma, şişme ve boyut değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.49'da verilmiştir.

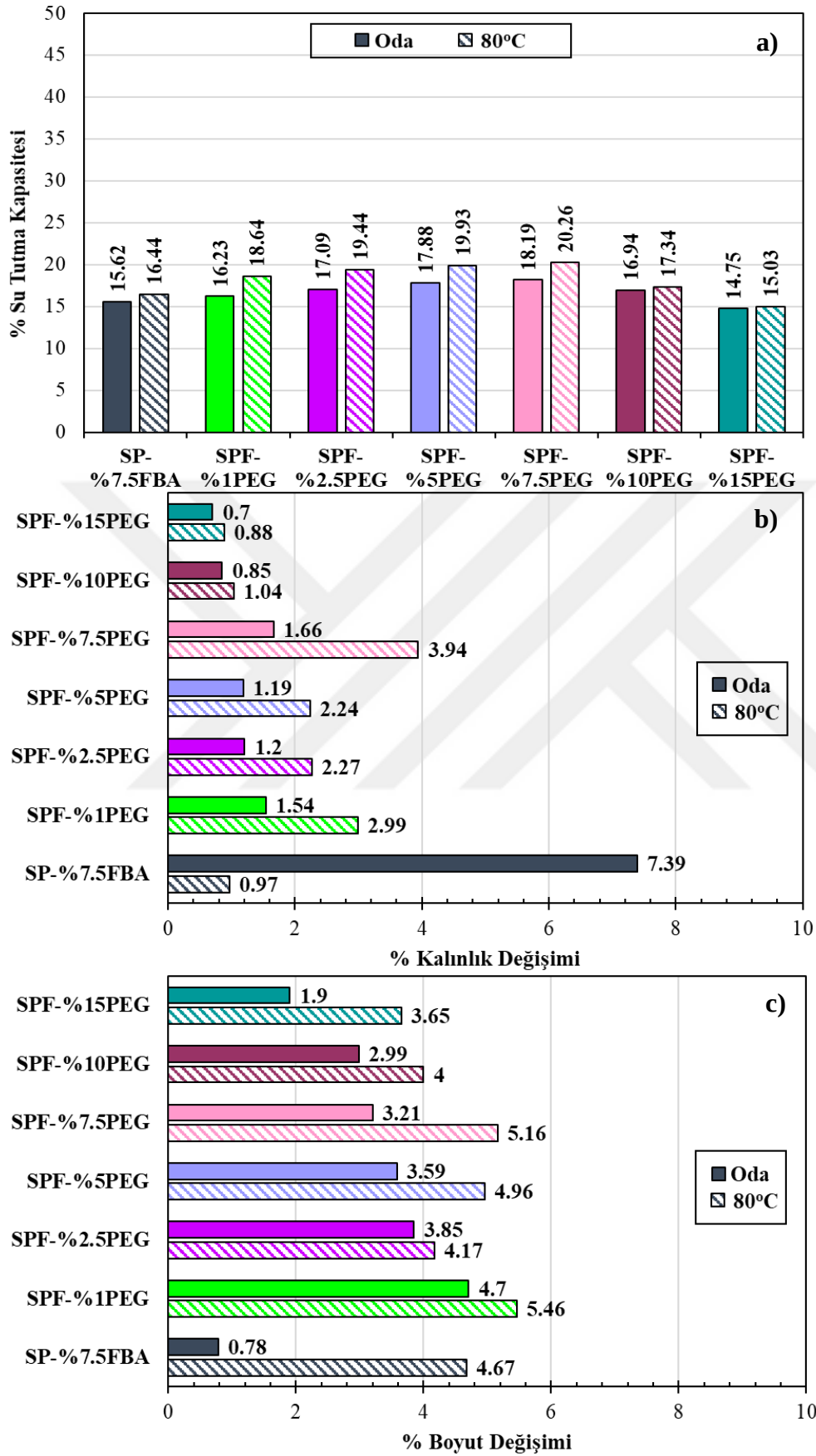
Elde edilen su tutma kapasitesi verileri incelendiğinde hem oda sıcaklığında hem de 80°C sıcaklıkta en yüksek su tutma kapasitesine %7,5 PEG katkılı membranla ulaşılmıştır. PEG yapısındaki oksiran birimlerinde ve terminal gruplarında bulunan oksijenlerin etkileşimlerinden dolayı hidrofilik bir yapıdadır [314]. Yapıdaki bağlar arası kuvvetlerin azalması sonucu arzu edilen membran esnekliğinin artması ve PEG'in hidrofilik doğası, su molekülleri ile etkileşime girmesine izin vererek, membranın su tutma kapasitesini arttırmıştır. Bu nedenle PEG katkısız membrana göre membranların su tutma kapasitesi artmıştır. Literatürde yapılan çalışmada, Yang ve ark. SPI/PEG membranları üzerinde yaptıkları çalışmada, PEG miktarının artmasıyla birlikte su tutma kapasitelerinin arttığını belirtmişlerdir [315]. Bir başka çalışmada ise yine benzer olarak, sPEI/PEG membran yapısında PEG oranının artması sonucu su tutma kapasitesinin arttığı rapor edilmiştir [316]. Bu bilgiler ışığında, yapıdaki PEG miktarının artmasıyla birlikte su tutma kapasitelerinde artış beklenmektedir. Ancak gerçekleştirilen deneyler sonucunda, kütlece %7,5 PEG oranına

kadar membranların su tutma kapasiteleri düzenli bir şekilde artmış daha sonra azalmıştır. Kütlece %10 ve %15 PEG içeren membranların su tutma kapasitelerinde ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir. 80°C sıcaklıktaki su tutma kapasitelerine bakıldığında oda sıcaklığına oranla membranların kendi kütlelerine göre en yüksek artışın %1 PEG katkılı membranda gerçekleştiği, beklenilenin aksine %15 katkılı membranda diğer katkılı membranlara oranla daha az artış gerçekleştiği görülmektedir. PEG katkılı membranların oda sıcaklığından 80°C sıcaklığa su tutma kapasitelerindeki değişim Çizelge 5.21’de verilmiştir.

Çizelge 5.21. PEG katkılı membranların oda sıcaklığına göre 80°C sıcaklıkta su tutma kapasitelerindeki yüzdesel artış

Membran	Oda sıcaklığı ile 80°C sıcaklıktaki su tutma kapasiteleri arasındaki % değişim
SPF-%1PEG	14,85
SPF-%2,5PEG	13,75
SPF-%5PEG	11,46
SPF-%7,5PEG	11,38
SPF-%10PEG	2,36
SPF-%15PEG	1,90

Membran yapısında PEG miktarının artması sonucu sıcaklıkla birlikte su tutma kapasite değerlerindeki artış da giderek azalmıştır. Bu sonuçlar membran yapısında bulunan boş hacimlerin giderek azaldığını göstermektedir. Aynı zamanda sıcaklık arttıkça elastikiyetin artması, dolayısıyla boyutta da genişleme beklenmektedir. Boyut ve kalınlık değişimi sonuçlarına bakıldığında en yüksek boyut ve kalınlık değişimi su tutma kapasitesine paralel olarak kütlece %7,5 katkılı membranda görülürken, en düşük boyut ve kalınlık değişimi ise kütlece %10 ve %15 katkılı membranda görülmektedir. Bu sonuçlar, FTIR, XRD ve SEM analizleri sonucunda da belirtildiği gibi eklenen PEG miktarı arttıkça yapıdaki topaklaşmadan kaynaklanmaktadır. Yapıdaki topaklaşmanın, kütlece %7,5 PEG içeren membranda yavaş yavaş başlamadığı su tutma kapasitesindeki artış eğiliminin azalmasından da görülebilmektedir. Özellikle kütlece %10 ve %15 PEG içeren membranlarda, molekül içi ve moleküller arası boşluğun azalması nedeniyle su tutma kapasitesi değerleri azalmıştır. Bunun yanı sıra, oda ve 80°C sıcaklıklardaki su tutma kapasiteleri arasındaki farkın en düşük olduğu yapılar, yine kütlece %10 ve %15 PEG içeren membranlardır. Boyut değişimi analizinde en yüksek artış da sıcaklıkla artan elastikiyet nedeniyle yine %7,5 PEG katkılı membranda görülmüştür. Bu durum sıcaklıkla artan elastikiyet sonucunda su tutma için gerekli olan boşlukların meydana çıktığını göstermektedir.



Şekil 5.49. PEG katkılı karışım membranların a) su tutma kapasitesi, b) şişme özelliği, c) boyut değişimi

Daha önceden de açıklandığı gibi, membran matrisine PEG'in katılmasının temel nedeni, FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranlarının özellikle termal çaprazlama işleminden sonra zayıflayan mekanik dayanımını geliştirmektir. PEG katkısı sonrası membranların mekanik dayanımları üzerindeki değişimlerin belirlenmesi amacıyla yaş halde DMA gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar PEG katkısız membranla karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.22'de verilmiştir.

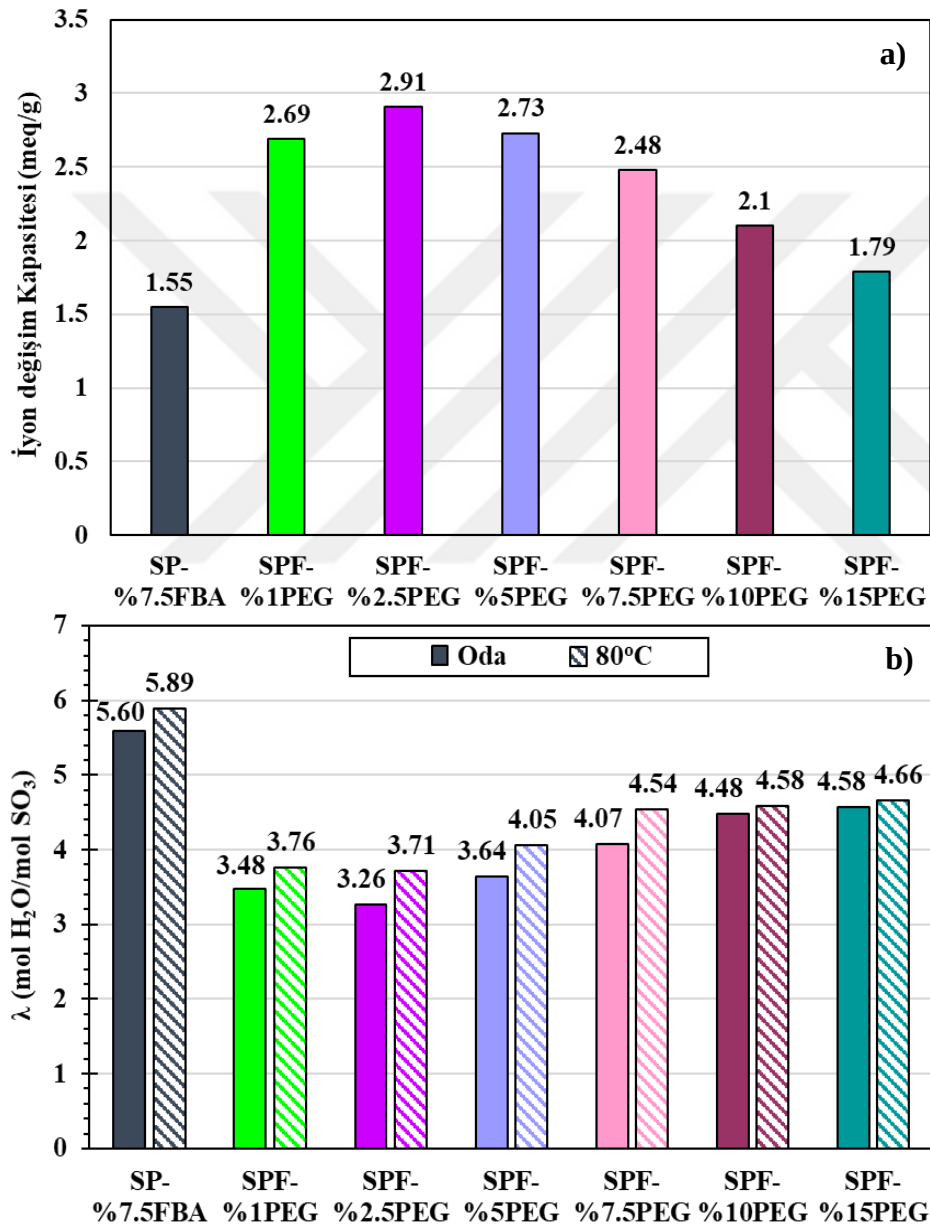
Çizelge 5.22. PEG katkılı membranların kuru hallerinin mekanik analiz sonuçları

	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
SP-%7,5 FBA	44	262	12,8
SPF-%1PEG	83	393	28,4
SPF-%2,5PEG	80	410	32,6
SPF-%5PEG	73	414	33,4
SPF-%7,5PEG	64	425	33,8
SPF-%10PEG	52	322	23,1
SPF-%15PEG	45	310	11,4

Gerçekleştirilen mekanik analizler sonucunda, yapıya PEG'in eklenmesiyle birlikte mekanik dayanımda arzu edilen gelişim kaydedilmiştir. PEG katkısız membran ile kıyaslandığında PEG katkılı membraların hepsinin çok daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu görülmektedir. PEG membran yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla hidrojen bağları oluşturmuş ve bu durum moleküller arası kuvvetlerde bir artışa yol açmıştır [317-319]. Bu, membranın mekanik dayanımını arttırmıştır. Kütlece %7,5 PEG katkısına kadar kopma uzaması ve Young modülü değerleri artarken, maksimum çekme dayanımlarında PEG miktarının artmasıyla birlikte azalma gerçekleşmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda da buradaki sonuçlara benzer şekilde belirli bir PEG oranından sonra mekanik dayanımlarda düşüş gözlemlenmiştir [320, 321]. Söz konusu çalışmalarda, PEG oranının membran yapısında belirli bir noktaya kadar artmasından sonra mekanik dayanım değerlerinde görülen gerilemenin, PEG'in membran bileşenlerinin düzenini bozarak membran morfolojisi üzerindeki etkisiyle ilgili olduğu belirtilmiştir [322]. Burada da, özellikle kütlece %10 ve %15 PEG katkılı membranda ciddi anlamda düşüş söz konusudur. Bu durum, yüksek PEG katkısı sonrası FTIR, XRD, SEM ve su tutma kapasitesi

sonuçlarından da anlaşılabileceği gibi membran yapısında meydana gelen topaklaşma ve bununla birlikte yapının kırılğan hale gelmesinden kaynaklanmaktadır.

PEG katkısı sonrası membranların İDK'larında meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. PEG katkılı membranların İDK'ları ve hidrasyon dereceleri PEG katkısız membran ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.50'de verilmiştir.

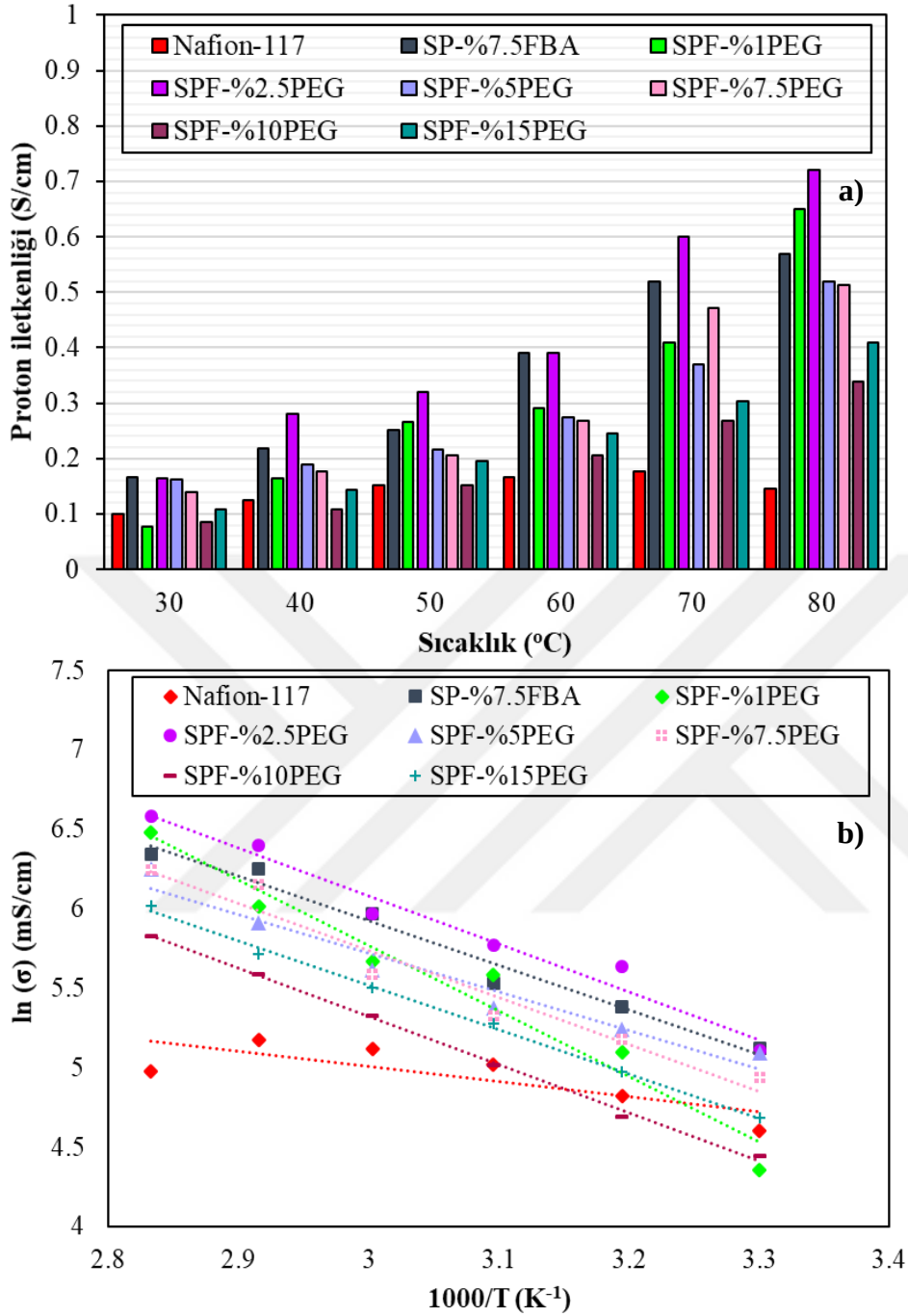


Şekil 5.50. PEG katkılı membranların a) iyon değişim kapasiteleri, b) hidrasyon dereceleri

Gerçekleştirilen İDK deneyleri sonucunda, PEG katkısı ile birlikte membranların İDK'larının arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek İDK değeri 2,91 meq/g ile kütlece %2,5 PEG

içeren membranla elde edilmiştir. Daha yüksek PEG oranlarında ise bu değerde düşüşler yaşanmıştır. Literatürde, membran yapısına PEG katılması sonucu İDK değerlerinin düştüğü birçok çalışma mevcuttur [315, 323-325]. Yang ve ark. SPI-PEG membranları üzerine yapmış oldukları çalışmada, PEG miktarının kütlece %0'dan %25'e yükselmesi sonucu İDK değerlerinde 1,27 meq/g'dan 1,23 meq/g'a azalma olduğunu belirtmişler ve bu sonucun, artan PEG miktarıyla birlikte yapıdaki sülfonik asit grubunun azalmasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir [315]. SPAEK-PEG membranları üzerine çalışan bir araştırma grubunun yapmış olduğu çalışmada, İDK değerleri, artan PEG içeriği ile 1,69'dan 1,18 mmol/g'a düşmüş, bu durumu iyonomerlerin karboksilik veya sülfonik asit protonlarının azalmasına atfetmişlerdir [323]. Bir diğer çalışmada, Tsai ve ark. kompozit membranın İDK'sının, PEG eklenmesinden sonra kısmen azaldığını ancak proton iletkenliğindeki artışın PEG'in daha iyi su tutma kapasitesine sahip olması ile sağlandığını söylemişlerdir [325]. Elde edilen sonuçlarda, PEG katkılı membranın katkısız membrana oranla daha yüksek İDK'ya sahip olması, mekanik dayanım sonuçlarından da görülebileceği gibi PEG'in yapıya elastikiyet kazandırıp membran matrisi içindeki fonksiyonel bölgelerin erişilebilirliğini geliştirdiği düşünülmektedir. PEG oranının artması ile birlikte düşen İDK değerleri ise, yapıdaki aktif grupların azalması ve membran yapısındaki boşluğun giderek azalıp fonksiyonel gruplara erişimin kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde İDK sonuçlarımıza benzer sonuçlar elde edilen bir çalışmada, su tutma kapasitesinin artmasıyla İDK'nın artışının her zaman paralel olmadığı, PEG içeriği %15'in üzerine çıktığında İDK üzerine olumsuz etki ettiği belirtilmiştir [326].

PEG katkılı membranların proton iletkenliklerinin belirlenmesi amacıyla empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Empedans analizleri sonucunda elde edilen proton iletkenlik değerleri Şekil 5.51'de verilmiştir. Ayrıca proton iletkenliği sonucu elde edilen verilerle membranların aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve proton iletiminde etkin olan mekanizma belirlenmiştir. PEG katkılı membranların empedans analizi sonucu tüm sıcaklıklarda elde edilen Bode ve Cole-Cole diyagramları EK-13'te verilmiştir.

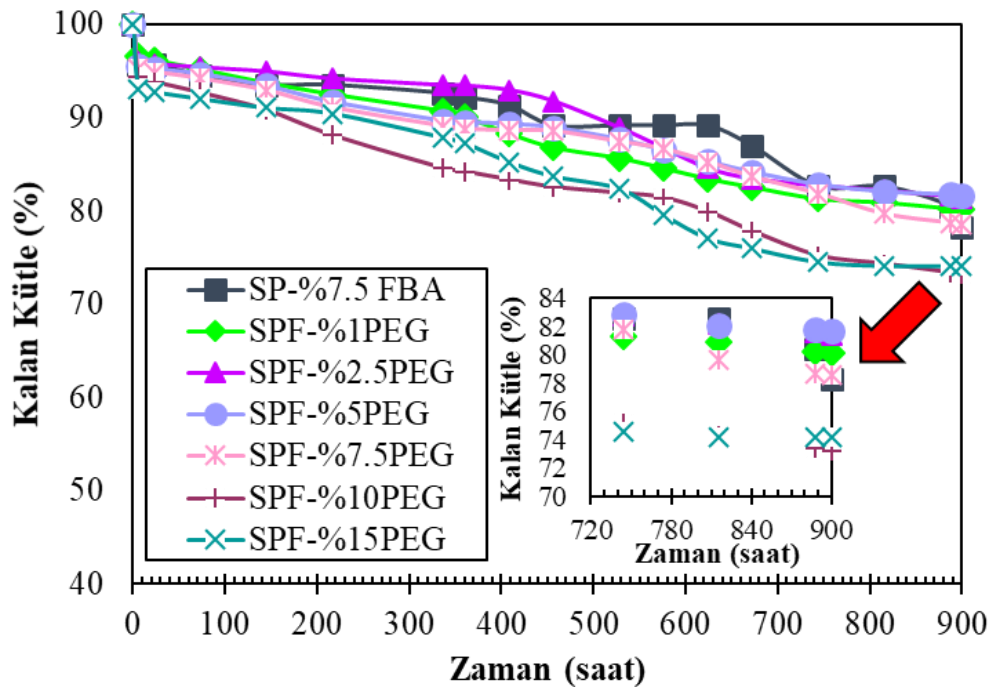


Şekil 5.51. PEG katkılı membranların a) proton iletkenlikleri, b) aktivasyon enerjileri

Empedans analizi sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, en yüksek proton iletkenliği 80°C sıcaklıkta kütlece %2,5 PEG içeren membranla 0,72 S/cm olarak elde edilmiştir. Bu değer aynı sıcaklıkta ticari Nafion-117 membranla (0,145 S/cm) elde edilen değerın yaklaşık olarak 5 katıdır. 80°C sıcaklıkta PEG katkısız SP-7,5FBA kodlu membranla 0,57 S/cm proton iletkenlik değeri elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça sentezlenen membranların proton iletkenlikleri artmıştır. PEG katkısız membranla kıyaslandığında, kütlece %2,5 PEG katkı oranına kadar membranın proton iletkenliğinde artış gözlemlenmiştir. Bu durumun, PEG ile

yapıya sağlanan esneklikle birlikte İDK sonuçlarından da görebileceği gibi, proton iletim kanallarındaki aktif yörelere erişebilirliğin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıdaki PEG miktarının artmasıyla birlikte proton iletkenliğinin düzenli olarak düştüğü gözlemlenmiştir. Wen ve ark. gerçekleştirdiği çalışmada, çalışmamıza benzer şekilde membran yapısında PEG miktarının artmasıyla birlikte proton iletkenlikleri azalmış, kütlece %1 PEG katkılı membran saf membrana kıyasla daha yüksek iletkenlik sergilemiş, daha sonra değerler azalmıştır [327]. Ayrıca daha önceden açıklandığı gibi, düzenli bir molekül yapısına sahip olan kristal yapıların, proton iletkenliği üzerine olumlu etkisi vardır ve PEG katkılı membranlar arasında en yüksek kristallik derecesine sahip olan %2,5 PEG katkılı membrandır. Artan PEG oranı ile membranda birim başına düşen aktif sülfonik asit gruplarının azalması, proton iletkenliğinin düşmesine neden olmuştur. Sentezlenen membranlar arasında, tüm sıcaklıklarda en düşük iletkenlik değerleri kütlece %10 ve %15 PEG içeren membranlarda gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yüksek oranlardaki PEG'in membran yüzeyinde topaklaşma oluşturması ve proton iletim kanallarını tıkamasıdır.

Membranların servis ömürleri hakkında bilgi veren hidrolitik kararlılık testleri PEG katkısı sonrası da gerçekleştirilmiştir. Farklı kütleli PEG katkısına sahip karışım membranlarının hidrolitik kararlılık deneyleri sonucu elde edilen veriler Şekil 5.52'de verilmiştir.



Şekil 5.52. PEG katkılı membranların 80°C sıcaklıktaki hidrolitik kararlılıkları (900 saat)

PEG katkısıyla birlikte membranların hidrolitik kararlılıklarının arttığı belirlenmiştir. PEG katkısız membran 900 saat sonunda kütlesinin yaklaşık %78'ini koruyabilirken, kütlece %2,5 ve %5 PEG katkılı membranlar kütlesinin yaklaşık %81'ini korumuşlardır. Kütlece %10 ve daha yüksek PEG oranlarında ise hidrolitik dayanımda azalma gözlemlenmiştir. PEG içeren membranlar hidrolitik kararlılığı yüksek olan yapılardır [328]. PEG katkısıyla birlikte hidrolitik kararlılığın artmasının nedeni, PEG'in hidrolize karşı savunmasız olan sülfonik asit gruplarının etrafında koruyucu bir bariyer görevi görebilmesidir. Su varlığında, membran yapısındaki sülfonik asit grupları su molekülleri ile tepkimeye girerek kararsız sülfonik asit grupları oluşturabilir ve bu da zamanla membranın parçalanmasına neden olabilir [329]. Bununla birlikte PEG, su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturarak sülfonik asit gruplarıyla tepkimeye girme olasılığını azaltır [330, 331]. Bu durum, kararsız sülfonik asit gruplarının oluşumunu önleyebilir ve membranın hidrolitik stabilitesini geliştirebilir. Yang ve ark. esnek PEG gruplarının hidrofiliklikle birlikte membranların hidrolitik dayanımını arttırdığını belirtmişlerdir [315]. PVA/PAMPS kompozit membranlarla yapılan bir çalışmada, PEG eklenmesiyle birlikte membranların hidrolitik kararlılıklarında artış olduğu belirtilmiştir. Gupta ve ark. PEG'in, proton iletkenliğinden ödün vermeden yüksek sıcaklıklarda bile hidrolitik kararlılığın korunması bakımından çok etkili bir yapı olduğunu rapor etmişlerdir [332]. Yüksek PEG oranlarında hidrolitik kararlılığın düşmesinin temel nedeni birçok analizden de açık bir şekilde belirlendiği gibi yapıdaki topaklaşmadan kaynaklanmaktadır ve membran yapısına girmeden kalan hidrofilik PEG membranın hidrolitik kararlılığının azalmasına sebep olmaktadır.

Hidrolitik kararlılığın belirlenmesinin ardından membranların servis ömürlerini etkileyen bir diğer parametre olan oksidatif kararlılığın belirlenmesi ve PEG katkısının oksidatif kararlılık üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. PEG katkılı membranlarla gerçekleştirilen oksidatif kararlılık deneyleri sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.23'de verilmiştir.

PEG katkısından sonra membranların Fenton çözeltisi içerisindeki kütle kayıplarının katkısız membrana göre biraz daha fazla olmasına rağmen, özellikle fiziksel olarak çok daha esnek olduğu belirlenmiştir. Kütlece %5 PEG katkısına kadar membran bu esnekliği korumuş olup %7,5 PEG katkısında katkısız membran gibi kırılgan bir hale gelmiştir. %10 ve %15 PEG katkılı membranlarda ise 3 saatin sonunda yırtılmaların gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bunun temel nedeni daha öncede belirtildiği gibi membran yüzeyinde PEG'in

yapıya girememesi ve yüzeyde gerçekleşen topaklaşmadır. Bu sonuç XRD, SEM görüntüleri, su tutma kapasitesi ve mekanik analizler gibi birçok analizle desteklenmektedir. Diğer bir taraftan, SPF-%7,5PEG kodlu membranın kırılğan olması SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi kanallaşmanın oluşması ve PEG miktarının artması sonucu su tutma kapasitelerine paralel olarak artan esneklikle birlikte boşluk hacminin artmasından kaynaklanmaktadır. Boşluk hacminin artması sonucunda serbest radikallerin PVA zincirindeki OH⁻ grupları ve SPEEK'teki serbest sülfonik asit grupları ile tepkimeye girme olasılığı artmıştır. Bu durum, membranı 3 saatin sonunda kırılğan bir yapıya dönüştürmüştür. Kütlece %5 PEG katkısına kadar ise, katkısız membrana göre daha esnek bir yapıda olan membranlar 3 saatin sonunda esnekliğini yitirmemiştir. Burada, PEG'in plastikleştirici etkisinin daha baskın olduğu düşünülmektedir. Yapıya kazandırılan esneklikle birlikte serbset radikallere karşı daha dayanıklı bir yapı elde edilmiştir.

Çizelge 5.23. PEG katkılı membranların oksidatif kararlılığı

Membran	Kalan Ağırlık (1 saat)	Kalan Ağırlık (3 saat)	Fiziksel Durum
SP-%7,5FBA	%93,83	%90,82	Kırılğan
SPF-%1PEG	%87,47	%82,88	Esnek
SPF-%2,5PEG	%92,14	%88,89	Esnek
SPF-%5PEG	%85,98	%82,54	Esnek
SPF-%7,5PEG	%87,23	%78,19	Kırılğan
SPF-%10PEG	%83,81	%71,02	Yırtılmış
SPF-%15PEG	%83,06	%66,67	Yırtılmış

Parnian ve ark., %40,23 SD'ye sahip saf SPEEK ile 4 ppm Fe⁺² ve %3 H₂O₂ içeren Fenton çözeltisi içerisinde 68°C'de gerçekleştirdikleri oksidatif kararlılık testleri sonucu membranın 200 dakika boyunca dayandığını belirtmişlerdir [156]. Bir başka çalışmada ise, PVA bazlı membranlarla 2 ppm Fe⁺² ve %10 H₂O₂ içeren Fenton çözeltisi içerisinde 80°C'de gerçekleştirilen oksidatif kararlılık deneyleri sonucu en kararlı yapıda 190 dakika sonunda kütlece %29,19 kayıp yaşandığı rapor edilmiştir [333]. Li ve ark. benzimidazol aşılı PEEK ve SPEEK membranları ile 2 ppm Fe⁺² ve %3 H₂O₂ içeren Fenton çözeltisi içerisinde 80°C'de gerçekleştirdikleri çalışmada ise, saf SPEEK membranın 89. dakikada kırılmaya başladığını ve 178. dakikada tamamen çözündüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada, en yüksek oksidatif dayanım %15PEEK-BI membranı ile elde edilmiş ve bu membran 146. dakikada kırılmaya başlamıştır [334]. Liteatürdeki bu bilgiler ışığında, sentezlenen

membranların oksidatif dayanımlarının tatmin edici ve PDMYP için uygun olduğu görülmektedir.

5.6. Yakıt Pili Tek Hücre Performans Testi Çalışmaları

Doktora tezinin son bölümünde, önceki bölümlerde gerek karakterizasyon çalışmaları gerek empedans, gerekse de uzun ömürlülük testleri sonucu en uygun bulunan bileşimdeki membranlar ile yakıt pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Yakıt pili performans testleri 80°C sıcaklıkta, %100 bağıl nemde, reaktan hızları 0,2 L/dakika H₂ ve 0,4 L/dakika kuru hava olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Yakıt pili performans test çalışmalarının ilk aşamasında, hazırlanan MED'lerde kullanılan katalizör yüklü karbon kağıtlar püskürtme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör yüklü karbon kağıtlara, %40 Pt/Vulcan XC72 yükleme miktarı 0,3 mg/cm² olacak şekilde ayarlanmıştır. İlk olarak yakıt pili hücresindeki aktif alan boyutu kadar kesilen karbon kağıt (5 cm²) sabit tartıma getirilerek ölçümü yapılmıştır. Daha sonra ise katalizör mürekkebi hazırlanmıştır. Bu katalizör mürekkebi, 1/7 oranında %5'lik Nafion çözeltisi/izopropanol ve yükleme miktarı 0,3 mg/cm² olacak şekilde Pt/Vulcan XC72'den oluşmaktadır. Hazırlanan katalizör mürekkebi, havalı sprey tabancası yardımıyla ısıtıcı üzerinde bulunan karbon kağıt üzerine emdirilmiştir. Daha sonra karbon kağıt kurutulmuş ve tartımı yapılmıştır. GDT'de istenilen yükleme miktarına ulaşılan kadar bu işlemler tekrar edilmiştir.

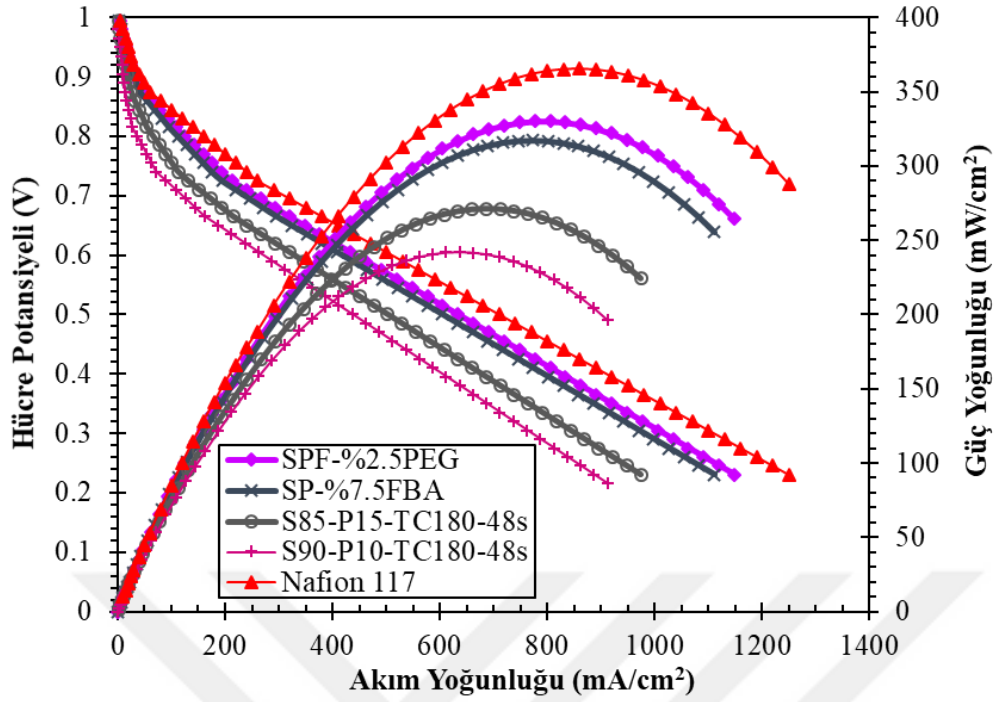
Yukarıdaki yöntemle hazırlanan GDT'ler MED hazırlanırken kullanılmış ve hazırlanan MED'ler yakıt pili performans hücresine yerleştirilmiştir. Performans testine başlamadan önce, hazırlanan MED'in nemlendirmesi ve şartlandırılması amacıyla, yakıt pili hücresinden 1 hafta boyunca nemli azot ve reaktan gazlar geçirilmiştir. 1 haftanın sonunda hücreye 0,25 ila 0,8 V arası farklı voltaj değerleri verilmesine rağmen akım değerleri alınamamıştır. Elde edilemeyen performans değerlerinden sonra, hatanın GDT'de mi yoksa membrandan mı kaynaklandığını belirleyebilmek amacıyla püskürtme yöntemi ile hazırlanan GDT'ler ile ticari Nafion-117 membranının MED'i hazırlanmış ve yakıt pili performans test hücresine yerleştirilmiştir. Ancak, membranı aktifleştirmek amacıyla 1 hafta boyunca nemli azot ve reaktan gazlar geçirilmesine rağmen akım değerleri elde edilememiştir. Bu iki deney sonucunda hatanın püskürtme yöntemiyle hazırlanan GDT'lerden kaynaklandığı

belirlenmiştir. Özellikle üzerine emdirilen Pt'nin homojen bir dağılım sergileyememesinin bu sorunun temelini oluşturduğu düşünülmektedir.

Sorunun kaynağının belirlenmesinden sonra, püskürtme yöntemiyle hazırlanan GDT'lerin yerine Ion Power firmasının ürettiği ve ticari olarak bulunan 0,3 mg/cm² %40 Pt/C yükleme oranına sahip karbon kağıtlar kullanılmıştır. Ticari GDT'lerle hazırlanan MED'ler yakıt pili performans hücresine yerleştirilmiş ve yukarıdaki şartlandırma yöntemleri tekrarlanmıştır. Bu şartlandırma prosedürü ile ticari membrandan 16 saat sonra, sentezlenen membranlardan ise yaklaşık 32 saat sonra akım alınabilmektedir. Ancak bu şartlandırma yönteminden sonra, potansiyel ve akım yoğunluğunda çok fazla sapmaların olduğu görülmüştür. Bu nedenle yapılan araştırmalar sonucu aşağıda maddeler halinde verilen şartlandırma yöntemi gerçekleştirilmiştir [335].

- 0,6 V akımda 2 saat bekletme.
 - 0,8 V akımda 2 saat bekletme.
 - 1 V akımda 2 saat bekletme.
 - 0,8 V akımda 2 saat bekletme.
 - 0,6 V akımda 2 saat bekletme.
 - 0,4 V akımda 2 saat bekletme.
 - 0,2 V akımda 2 saat bekletme.
 - 0,6 V akımda 6 saat bekletme.
- Toplam 20 saat

Yukarıda basamaklar halinde verilen şartlandırma yönteminden sonra ilk olarak ticari Nafion-117 ile performans testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen potansiyel ve akım yoğunluğunun oldukça sabit olduğu, sapmaların artık en düşük düzeye indiği belirlenmiştir. Bu şartlar altında ticari membranla gerçekleştirilen performans testinden sonra, sırasıyla bölüm 5.2, bölüm 5.3, bölüm 5.4 ve bölüm 5.5'te elde edilen en iyi bileşimlerdeki membranlar ile performans testleri yapılmıştır. Ticari Nafion-117 ve en iyi membran bileşimleriyle gerçekleştirilen performans testlerinden sonra elde edilen hücre potansiyeline karşı akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri Şekil 5.53'de verilmiştir.



Şekil 5.53. Nafion 117 ve en uygun membran bileşimleriyle gerçekleştirilen performans test sonuçları

Sentezlenen membranlarla gerçekleştirilen performans testlerinin sonuçları, proton iletkenliğinin belirlendiği empedans analizleriyle benzer çıkmıştır. Ayrıca, hem katkı malzemesi olan FBA'nın membran matrisine eklenmesiyle hem de plastikleştirici PEG'in yapıya girmesiyle birlikte membranların performans değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Ticari Nafion-117'nin performans sonuçları ise empedans analizlerinin aksine çok daha iyi çıkmış, sentezlenen membranlardan daha yüksek akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu elde edilmiştir. Hücre performansı birçok faktöre bağlıdır. Membranların su tutma kapasiteleri, zincirdeki aktif grupların varlığı, hidrolitik dayanım, mekanik dayanım gibi faktörler membranların hücre performansını doğrudan etkilemektedir [18]. Ticari membranın sentezlenen membranlara kıyasla daha yüksek su tutma kapasitesine, hidrasyon derecesine ve kararlı yapıya sahip olması performans testlerinde daha yüksek değerlerin elde edilmesini sağlamıştır. 0,6 V hücre potansiyelinde, Nafion-117 ile 510 mA/cm² akım yoğunluğu ve 306 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Sentezlenen membranlar arasında en yüksek değerler, 0,6 V hücre potansiyelinde 443 mA/cm² akım yoğunluğu ve 265,8 mW/cm² güç yoğunluğu ile SPF-%2,5PEG kodlu membranla elde edilmiştir. Elde edilen sonuçların ticari membrana oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Literatürde birçok membranın performans sonuçları bulunmaktadır. Son yıllarda gerçekleştirilen, SPEEK ve PVA bazlı membranların performans test sonuçları incelendiğinde, Salarizadeh ve ark. SPEEK/PAMPS@FT

membranıyla gerçekleştirdiği performans testi sonucu, 80°C sıcaklık ve 0,6 V hücre potansiyelinde yaklaşık 277 mA/cm² akım yoğunluğu ve 163 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir [336]. Bir başka çalışmada, SPEEK-PVDF-10BP membranıyla 80°C sıcaklıkta gerçekleştirilen performans testi sonucu, araştırmacılar 0,6 V hücre potansiyelinde 400 mA/cm² akım yoğunluğu ve 242 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir [37]. Artımani ve ark. PVA-GA membranları üzerine yaptığı çalışmada, 70°C sıcaklıkta 210 mA/cm² akım yoğunluğu ve 29 mW/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir [337]. PVA/SSA membranlarıyla yapılan bir çalışmada ise, 70°C sıcaklıkta 0,6 V hücre potansiyelinde 293,4 mA/cm² akım yoğunluğunun ve 117,4 mW/cm² güç yoğunluğunun elde edildiği rapor edilmiştir [338]. Literatürde son yıllarda SPEEK ve PVA bazlı membranlarla yapılan performans test sonuçlarına bakıldığında doktora tez çalışması kapsamında sentezlenen membranlar içerisinde özellikle SPF-%2,5PEG kodlu membranın oldukça umut vadeden sonuçlar sergilediği belirlenmiştir.

5.7. Ekonomik Analiz

Doktora tez çalışmasının amaçlarından biri ticari olarak kullanılan Nafion yerine alternatif olabilecek daha ucuz bir membran geliştirilmesidir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ve tek hücre performans testlerinden sonra uygun membran bileşiminin SPF-%2,5PEG kodlu membrana ait olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, bu membran ile ticari olarak kullanılan Nafion-117 membran arasında ekonomik analiz yapılmıştır. Yapılan ekonomik analiz sonucunda sentezlenen SPF-%2,5PEG kodlu membranın Nafion-117'ye göre yaklaşık olarak %63,7 daha ekonomik olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen ekonomik analizin detayları aşağıda verilmiştir.

2023 Haziran ayında Türkiye’de;

- 30 x 30 cm boyutlarındaki Nafion-117 membranın güncel fiyatı (Ion Power): ~8860 TL
- 100 g PEEK güncel fiyatı (Sigma-Aldrich) : ~ 4230 TL
- 1 L DMSO güncel fiyatı (Merck) : ~ 1100 TL
- 1 L Sülfürik asit (%96-98) güncel fiyatı (Sigma-Aldrich) : ~250 TL
- 500 g PVA güncel fiyatı (Merck): ~4200 TL
- 1 L Floroborik asit güncel fiyatı (Fluka) : ~178 TL
- 1 kg PEG güncel fiyatı (Merck) : ~1300 TL

SPF-%2.5 PEG sentezi sırasında harcanan kimyasallar ve miktarları;

- SPEEK sentezinde 0,8 g PEEK ve 16 mL derişik sülfürik asit kullanılmıştır.
- 0,85 g SPEEK 18 mL DMSO içerisinde çözülmüştür.
- 0,15 g PVA 5 mL DMSO içerisinde çözülmüştür.
- Ana matris içerisine 0,12 mL FBA eklenmiştir.
- 0,0237 g PEG 5 mL DMSO içerisinde çözülmüştür.

Sentez sırasında kullanılan kimyasalların miktarları ve fiyatları;

- | | |
|--|---------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> • 0,8 g PEEK = 33,84 TL • 16 mL sülfürik asit = 4 TL • 28 mL DMSO = 30,8 TL • 0,15 g PVA = 1,26 TL • 0,12 mL FBA = 0,02 TL • 0,0237 g PEG = 0,03 TL | } Toplam = 69,95 TL |
|--|---------------------|

Manyetik Karıştırıcı karıştırma için ortalama 8,5 W; Isıtma için ortalama 550 W enerji harcamaktadır. Etüv ise ısıtma için ortalama 1000 W enerji harcamaktadır. Bir sentez süresinde manyetik karıştırıcının toplam 48 saat çalıştığı göz önünde bulundurulduğunda manyetik karıştırıcı için toplam 30,72 kWh enerji harcanmıştır. Etüv 48 saat termal çaprazlama için, 48 saat kurutma için toplam 96 saat çalıştığına göre gözönünde bulundurulduğunda etüv için toplam 96 kWh enerji harcanmıştır. Nafion membran için işçi maliyetleri ve kar marjı göz önünde bulunudurularak manyetik karıştırıcı ve etüv için harcanan enerji maksimumda tutulmuştur.

Toplam = 126.72 kWh enerji harcanmıştır. 1 kWh = 1,73 TL olduğuna göre;

$$1,73 \frac{\text{TL}}{\text{kWh}} \times 126.72 \text{ kWh} = 219,22 \text{ TL}$$

- 9 cm x 9 cm SPF-%2,5 PEG membranı sentezi için toplam maliyeti: 289,17 TL.
- 9 cm x 9 cm Nafion-117'nin maliyeti: 797,4 TL.
- Sentezlenen SPF-%2,5PEG kodlu membran, ticari Nafion-117'ye göre ~%63,7 daha ekonomiktir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen doktora çalışmasında, PDMYP'nin kalbi olarak adlandırılan, elektrolit bölgesinde görev yapan ticari Nafion membranının yüksek maliyet, yüksek yakıt geçirgenliği ve yüksek sıcaklıklarda performans düşüşü gibi problemleri nedeniyle yerine alternatif olabilecek FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranların sentezi, karakterizasyon çalışmaları ve performans testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında PEEK sülfonasyonu ile farklı SD'ye sahip SPEEK'lerin sentezi, en uygun SD'ye sahip SPEEK'in belirlenmesi, en uygun SPEEK-PVA kütle oranlarının belirlenmesi, en uygun FBA katkı oranının belirlenmesi ve son olarak da membranların mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla yapıya eklenen PEG'in en uygun kütle oranını belirlemek amacıyla çalışmalar yürütülmüştür. Belirlenen membran bileşimleriyle performans testleri gerçekleştirilmiş ve ticari Nafion-117 membranla karşılaştırılmıştır.

Karışım membranın ana matris bileşenlerini belirlerken, SPEEK'in sülfonasyon derecesine bağlı olarak ayarlanabilir proton iletkenlik özelliğinden, PVA'nın ise, yüksek hidrofilik doğası ve yapısındaki hidroksil grupları sayesinde iyi film oluşturma özelliğinden dolayı iyi bir sinerji oluşturabilecekleri düşünülmüştür. Karışım membranı eldesinden sonra proton iletkenliğinde oluşacak muhtemel azalmanın önüne geçmek için katkı malzemesi olarak FBA kullanılmıştır. Özellikle dünya bor rezervinin %73'üne sahip olan Türkiye'de, bor ve türevleri ile hazırlanan membran/katalizörler, katma değeri yüksek ürünlere dönüşmesi bakımından ayrı bir önem arz etmektedir. Gerçekleştirilen karakterizasyon işlemleri sonucunda karışım membranlarının zayıf mekanik dayanımlarını güçlendirmek amacıyla yapıya plastikleştirici olarak PEG eklenmiştir. Sentezlenen membranlar, H-NMR, FTIR, XRD, SEM, TGA-DTG, DSC, DMA, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, kalınlık değişimi, iyon değişim kapasitesi, empedans testleri, hidrolitik dayanım ve oksidatif kararlılık deneyleri ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ilk adımı olarak, PEEK sülfonasyonu ile SPEEK sentezleri 3 saat 15 dakika, 4 saat 15 dakika ve 5 saat 15 dakika olmak üzere üç farklı sülfonasyon süresinde yürütülmüştür. Artan sülfonasyon süreleriyle birlikte polimerlerin SD'lerinin arttığı, SD'nin artışıyla SPEEK veriminin arttığı, çözelti içerisinde oluşan rengin beyazdan açık sarıya doğru evrildiği ve farklı çözücülerdeki çözünürlüklerin giderek arttığı görülmüştür. Farklı

SD'ye sahip tüm polimerlerin yakıt pili çalışma sıcaklığı olan 80°C'de oldukça kararlı yapılara sahip olduğu belirlenmiştir. SD'nin artmasıyla proton taşınımında aktif rol üstlenen hidrofilik sülfonik asit gruplarının artışı, membranların su tutma kapasitesini, İDK'yı ve proton iletkenliğini artmıştır. Ancak yapıdaki sülfonik asit grupları arasındaki yoğun etkileşim, segmental hareketi kısıtlamış ve böylece membranda mekanik dayanım azalmış, T_g değerleri ise artmıştır. Aktivasyon enerjilerinin ise, 8,08-12,34 kJ/mol arasında değiştiği ve proton taşınmasının Grotthus mekanizması ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

En uygun sülfonasyon derecesinin belirlenmesi amacıyla, farklı sülfonasyon derecesine sahip SPEEK polimerleri ile PVA polimeri tek bir oranda (sırasıyla kütlece %90-%10) birleştirilerek karışım membranları hazırlanmıştır. PVA polimerinin ana matrise girmesiyle birlikte PVA'nın yapısında bulunan hidrofilik -OH grupları nedeniyle su tutma kapasiteleri ve mekanik dayanımları artarken, bu elastikiyet artışı T_g 'nin düşüşüne neden olmuştur. Ayrıca PVA eklentisiyle beraber membran matrisinde azalan aktif sülfonik asit grupları nedeniyle membranların İDK'sı ve proton iletkenliği azalmıştır. Kütle kaybı deneyleri sonucu membranların oda sıcaklığında bile suda çözündüğü görülmüştür. Bunun önüne geçilebilmek için, farklı sıcaklık ve farklı sürelerde olmak üzere birçok termal çaprazlama yöntemi uygulanmıştır. 48 saat 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çaprazlama işleminin kütle kaybını en çok engelleyen yöntem olduğu, karışım membranlarının kütle kayıplarının %78 ila %66 oranlarında engellendiği belirlenmiştir. Termal çaprazlama işlemi sonrası mekanik özellikler oldukça kötüleşmiştir. Bu sebebi termal çaprazlama tepkimesine PVA'nın hidroksil gruplarının dahil olması sonucu yapıdaki hidroksil gruplarının azalmasıdır. Termal çaprazlama işleminden sonra, en yüksek SD'ye sahip SPEEK polimeriyle PVA'nın oluşturduğu karışım membranı haricindeki membranların kullanılamayacak kadar kırılgan olduğu belirlenmiştir. Membranların İDK değerleri ve proton iletkenliklerinin termal çaprazlama sonrası azaldığı, bu durumun termal çaprazlama tepkimesine giren sülfonik asit gruplarından ileri geldiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, termal çaprazlama ile birlikte membranların oksidatif dayanımların arttığı görülmüştür.

Çalışma, en uygun SPEEK-PVA kütsel oranının belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel süreçlerle devam etmiştir. Bu amaç doğrultusunda sırasıyla kütlece %90-%10, %85-%15, %80-%20, %75-%25, %70-%30 ve %60-%40 SPEEK ve PVA içeren karışım membranları sentezlenmiştir. En yüksek su tutma kapasitesine, İDK'ya ve proton iletkenliğine kütlece %85 SPEEK ve %15 PVA içeren membran ile ulaşılmıştır. PVA içeriğinin artmasıyla termal

çaprazlama tepkimesine katılan hidrofilik hidroksil ve sülfonik asit gruplarının matris içerisindeki varlığının azalmasından dolayı membranların su tutma kapasitelerinin ve mekanik dayanımlarının azaldığı belirlenmiştir. Mekanik dayanımın azalmasıyla ise, çok belirgin olmamakla birlikte oksidatif dayanımların azaldığı görülmüştür.

En uygun FBA katkısının belirlenmesi amacıyla, kütlece %1, %5, %7,5, %10 ve %12,5 FBA katkılı SPEEK-PVA karışım membranları hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. FBA katkısıyla birlikte membranların kristallik dereceleri artmış, bu durum oluşan güçlü moleküller arası kuvvetlere, düzenli ve simetrik bir lineer zincire atfedilmiştir. Bunun yanı sıra, FBA katkılı membranların kristallik derecelerinin, T_g 'lerinin ve su tutma kapasitelerinin kütlece %7,5 FBA katkısına kadar düzenli olarak arttığı daha yüksek oranlarda ise, SEM analizleri ile desteklenen topaklaşmalar nedeniyle azaldığı görülmüştür. FBA katkısıyla birlikte membranların mekanik dayanımlarının daha da kötüleştiği belirlenmiştir. Bu durum, membranın plastik deformasyonunu engelleyen yüksek çapraz bağlama yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, özellikle membranın mekanik özelliklerini geliştirmek ve esnekliğini arttırmak amacıyla plastikleştirici olarak PEG'in yapıya dahil edilmesine karar verilmiştir. Bunların yanı sıra, özellikle FBA yapısında bulunan ve yüksek elektronegatifliğe sahip florlardan dolayı membranların hem İDK'ları hem de proton iletkenliğinde artış gözlemlenmiştir. En yüksek proton iletkenliği kütlece %7,5 FBA içeren membranla elde edilmiş, FBA katkısız membrana kıyasla proton iletkenlik değeri 3 kat artmıştır. FBA katkısıyla hidrolitik kararlılık artmış, termal çaprazlama tepkimesi ile -OH ve -SO₃H gruplarının yapıdaki varlıklarının azalması, bu artışa güçlendirici etki yapmıştır. Oksidatif kararlılık testlerinde ise, FBA katkısız membrana oranla FBA katkılı membranların kütleli kayıplarının arttığı tespit edilmiştir.

%7,5 FBA içeren SPEEK-PVA karışım membranının mekanik dayanımını arttırmak amacıyla yapıya eklenen PEG'in en uygun kütleli oranını belirlemek amacıyla, kütlece %1, %2,5, %5, %7,5, %10 ve %15 PEG katkılı membranlar hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. PEG katkısıyla birlikte membranların kristallik derecelerinde azalma meydana gelmiştir. Bu durum PEG katkısının, membran içi moleküler zincirlerin güçlü bağlarını zayıflatması ve moleküler düzeni bozmasından kaynaklanmıştır. PEG oranının artmasıyla XRD analizlerinden de belirlendiği gibi moleküler düzenin bozulup amorf yapının artması, T_g 'lerde azalma meydana getirmiştir. Bunun yanı sıra, hidrofilik PEG katkısıyla birlikte membranların su tutma kapasitelerinde artış gözlemlenmiştir. Ancak

kütlece %7,5 PEG katkısına kadar düzenli olarak artan değerler, daha yüksek PEG oranlarında düşmeye başlamıştır. Bunun yanı sıra, membran yapısında PEG miktarının artması sonucu sıcaklıkla birlikte su tutma kapasite değerlerindeki artış da giderek azalmıştır. Bu sonuçlar membran yapısında bulunan boş hacimlerin giderek azaldığını göstermiştir. Mekanik dayanımı geliştirmek amacıyla yapıya dahil edilen PEG'in, arzu edildiği gibi membranlarının mekanik dayanımını arttırdığı gözlemlenmiştir. PEG katkısıyla birlikte maksimum çekme dayanımı ve Young modülü değerleri yaklaşık ortalama 2 katına, kopmada uzama değerleri ise yaklaşık ortalama 3 katına çıkmıştır. Ancak özellikle kütlece %10 ve %15 PEG katkılı membranlarda, diğer PEG katkılı membranla kıyasla mekanik dayanımda ciddi anlamda düşüşler görülmüştür. Bu durum, yüksek PEG katkısı sonrası FTIR, XRD, SEM ve su tutma kapasitesi sonuçlarından da anlaşılabileceği gibi membran yapısında meydana gelen topaklaşma ve bununla birlikte yapının kırılğan hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. PEG katkılı membranlarla gerçekleştirilen İDK ve empedans analizleri sonucu en yüksek değerler kütlece %2,5 PEG katkılı membranla elde edilmiştir. Sentezlenen tüm membranlar içerisinde en yüksek proton iletkenliğine bu membranla ulaşılmıştır. Bunun temel nedeni, PEG ile yapıya sağlanan esneklikle birlikte İDK sonuçlarından da görebileceği gibi, proton iletim kanallarındaki aktif yörelere erişebilirliğin artmasıdır. PEG katkısıyla birlikte membranların hidrolitik kararlılıklarının arttığı, bunun PEG'in hidrolize karşı savunmasız olan sülfonik asit gruplarının etrafında koruyucu bir bariyer görevi görmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. PEG katkısından sonra membranların Fenton çözeltisi içerisindeki kütle kayıplarının katkısız membrana göre biraz daha fazla olduğu görülmüştür. Ancak fiziksel olarak çok daha esnek bir yapının oluştuğu belirlenmiştir.

Doktora çalışmasının son aşamasında, kütlece %90 SPEEK ve %10 PVA içeren karışım membranı, kütlece %85 ve %15 PVA içeren karışım membranı, kütlece %7,5 FBA içeren karışım membranı, kütlece %2,5 PEG içeren karışım membranı ve karşılaştırma amaçlı ticari Nafion-117 ile tek hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen performans testleri sonucunda ticari membran dışında, sentezlenen membranların akım yoğunluk ve güç yoğunluk değerleri empedans analizleri sonuçlarıyla paralellik sergilemiştir. FBA katkısıyla birlikte performans değerlerinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Katkısız karışım membranla (kütlece %85 SPEEK ve %15 PVA) 80°C sıcaklıkta, 0,6 V hücre potansiyelinde 328 mA/cm² akım yoğunluğu ve 196,8 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilirken, FBA katkılı membranda bu değerler 418 mA/cm² akım yoğunluğu ve 250.8 mW/cm² güç yoğunluğuna çıkmıştır. Özellikle FBA yapısında bulunan ve yüksek elektronegatifliğe sahip florun

hidrojen bağlarındaki H^+ iyonlarını aktive etmesi, daha yüksek sonuçların elde edilmesini sağlamıştır. Bunun yanı sıra, PEG katkısıyla birlikte de performans değerlerinde artış gözlemlenmiş ve sentezlenen membranlar arasında en yüksek değerler %2,5 PEG katkılı karışım membranıyla elde edilmiştir. Bu membran ile $80^{\circ}C$ sıcaklıkta, 0,6 V hücre potansiyelinde 443 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve $265,8 \text{ mW/cm}^2$ güç yoğunluğu elde edilmiştir. Ticari membran ile empdans analizlerinin aksine sentezlenen membranlardan daha yüksek değerler elde edilmiştir. Aynı koşullarda ticari membran 510 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 306 mW/cm^2 güç yoğunluğu sergilemiştir. Empdans analizi ve performans testindeki bu farkın, hücre performansının proton iletimi dışında birçok faktöre bağlı olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Özellikle su tutma kapasitelerinin performans üzerine olan etkisinin oldukça önemli olduğu düşünülürse, $80^{\circ}C$ sıcaklıktaki Nafion-117'nin su tutma kapasitesinin (%30,55) PEG katkılı membrandan (%19,44) yaklaşık olarak 1,6 kat daha fazla olması bu sonucun oluşmasına neden olmuştur. Ancak yine de performans değerlerinin ticari membrana oldukça yakın olması, literatürdeki çalışmalardan yüksek performans değerlerinin elde edilmesi ve servis ömürleri üzerine yapılan deneysel çalışmalarda kararlı davranışlar sergilemesi, özellikle PEG ve FBA katkılı membranları umut vadeci yapılar haline getirmiştir. Ticari Nafion-117'ye kıyasla SPF-%2,5PEG kodlu membran yaklaşık 5 kat daha yüksek proton iletkenliğine, yaklaşık 3 kat daha yüksek İDK'ya, %64 oranında daha yüksek Young modülü, %86 oranında daha yüksek maksimum çekme dayanımına sahiptir ve %63,70 oranında daha ucuzdur. Bunların yanı sıra, SPF-%2,5PEG kodlu membran hidrolitik ve oksidatif olarak oldukça yüksek kararlılığa sahip bir yapıdır. Bulgular ve tartışma bölümünde, sentezlenen membranla 6 alt başlıkta toplanan çalışmalardaki en uygun sonuçları veren membranların sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Her bölümde en uygun bileşime sahip membranlarla yapılan karakterizasyon ve performans testi sonuçları

		S-515	S515-P	S85P15-TC180-48s	SP-%7,5FBA	SPF-%2,5PEG
Termal kararlılık (50-80°C)		Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Camsı geçiş sıcaklığı		210°C	160°C	130°C	158°C	161°C
XRD	Kristallik derecesi (%)	-	-	56,93	69,86	66,37
	Ortalama kristal boyut (nm)	-	-	2,45±1,57	2,56±1,83	2,33±1,69
% Su tutma kapasitesi	Oda sıcaklığı	18,18	19,17	21,95	15,62	17,09
	80°C	23,20	20,45	22,71	16,44	19,44
Mekanik dayanım	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	32	31	29	39 (kuru) 44 (yaş)	80 (yaş)
	Young Modülü (MPa)	201	354	348	255 (kuru) 262 (yaş)	410 (yaş)
	Kopma uzaması (%)	36	8	7	4,9 (kuru) 12,8 (yaş)	32,6 (yaş)
İyon değişim kapasitesi (meq/g)		1,72	1,35	1,69	1,55	2,91
Proton iletkenliği (S/cm)		0,414	0,148	0,195	0,57	0,72
Proton iletim mekanizması		Grotthus	Grotthus	Grotthus	Grotthus	Grotthus
Hidrolitik kararlılık – % kalan kütle (900 saat)		-	-	72,66	78,26	81,42
Oksidatif kararlılık	1 saat sonunda kalan kütle (%)	-	93,70	93,66	93,83	92,14
	3 saat sonunda kalan kütle (%)	-	91,79	91,75	90,82	88,89
	Fiziksel durum	-	Esnek	Esnek	Kırılgan	Esnek
80°C 0,6 V tek hücre performansı	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	-	270	328	418	443
	Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	-	162,0	196,8	250,8	265,8

Gerçekleştirilen doktora çalışması, katkı malzemesi olarak kullanılan FBA bakımından literatüre yenilik sağlamıştır. Literatürde bulunan mevcut çalışmalarda, FBA katkılı bir membranın çalışmasına rastlanmamıştır. Elde edilen sonuçlarla, özellikle FBA'nın membranın proton iletkenliğini oldukça yüksek seviyelere çıkarması ve performans üzerine etkisi umut vadeden bir yapı olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra, hem FBA katkılı hem de PEG katkılı membranların sergilediği yüksek performans, literatürde ticari membrana alternatif olabilecek membranlar arasında yerini alacaktır.

Çalışma sonucunda, FBA'nın PDMYP için oldukça umut veren bir katkı malzemesi olduğu belirlenmiştir. Ancak termal çaprazlama sonrası azalan mekanik dayanım ve proton iletkenlik değerleri gözönüne alındığında, su içerisinde yüksek oranda kayıp yaşamayan, farklı matris içeriklerine sahip membranda FBA katkısı incelenebilir. Alternatif olarak FBA içeren kompozit membranlar üzerinde çalışmalar yürütülebilir. Özellikle yüksek mekanik, kimyasal ve termal kararlılığa sahip ancak düşük proton iletkenlik sergileyen bir membrana yapılacak FBA katkısının oldukça yüksek sonuçlar vereceği düşünülmektedir. Ayrıca deney planlama sırasında Design-Expert gibi deneysel tasarıma yardımcı olabilecek programların kullanılması sonuca yönelik daha verimli çalışmaların yapılması ve yapılacak deneysel çalışmaların sayısını azaltarak amaca uygun daha doğru bir yol izlemek için yararlı olacaktır.



KAYNAKLAR

1. İnternet: Energy, B. S. R. o. W. (October, 2022). Energy consumption by source, World. Web: <https://ourworldindata.org/grapher/energy-consumption-by-source-and-region?time=2021..latest> adresinden 25 Ekim 2022'de alınmıştır.
2. Ali, A., Audi, M., Roussel, Y. (2021). Natural resources depletion, renewable energy consumption and environmental degradation: a comparative analysis of developed and developing world. *International Journal of Energy Economics and Policy*, 11(3), 251-260.
3. Kirsch, S. (2020). Running out? Rethinking resource depletion. *The Extractive Industries and Society*, 7(3), 838-840.
4. Amirnejad, H., Mehrjo, A., Yuzbashkandi, S. S. (2021). Economic growth and air quality influences on energy sources depletion, forest sources and health in MENA. *Environmental Challenges*, 2, 100011.
5. Mohtasham, J. (2015). Renewable energies. *Energy Procedia*, 74, 1289-1297.
6. Kåberger, T. (2018). Progress of renewable electricity replacing fossil fuels. *Global Energy Interconnection*, 1(1), 48-52.
7. Barreto, R. A. (2018). Fossil fuels, alternative energy and economic growth. *Economic Modelling*, 75, 196-220.
8. Alrikabi, N. (2014). Renewable energy types. *Journal of Clean Energy Technologies*, 2(1), 61-64.
9. Pareek, A., Dom, R., Gupta, J., Chandran, J., Adep, V., Borse, P. H. (2020). Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 319-327.
10. Apak, S., Atay, E., Tuncer, G. (2017). Renewable hydrogen energy and energy efficiency in Turkey in the 21st century. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2446-2452.
11. Uyar, T. S., Beşikci, D. (2017). Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2453-2456.
12. Oliveira, A. M., Beswick, R. R., Yan, Y. (2021). A green hydrogen economy for a renewable energy society. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 33, 100701.
13. Léon, A. (2008). *Hydrogen technology: mobile and portable applications* (First edition). Berlin: Springer Science & Business Media, 11-13.
14. Fanchi, J. R., Fanchi, C. J. (2016). *Energy in the 21st Century* (First edition). Singapur: World scientific publishing Company, 133-138.

15. Council, H. (2017). Hydrogen scaling up: A sustainable pathway for the global energy transition. *Hydrogen Council*, 2017, 5-9.
16. Neef, H.-J. (2009). International overview of hydrogen and fuel cell research. *Energy*, 34(3), 327-333.
17. Steele, B. C., Heinzl, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414(6861), 345-352.
18. Sahin, A. (2018). The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 271, 127-136.
19. Kirubakaran, A., Jain, S., Nema, R. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(9), 2430-2440.
20. Yagizatli, Y., Ulas, B., Cali, A., Sahin, A., Ar, I. (2020). Improved fuel cell properties of Nano-TiO₂ doped Poly (Vinylidene fluoride) and phosphonated Poly (Vinyl alcohol) composite blend membranes for PEM fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, 45(60), 35130-35138.
21. Lü, X., Qu, Y., Wang, Y., Qin, C., Liu, G. (2018). A comprehensive review on hybrid power system for PEMFC-HEV: Issues and strategies. *Energy conversion and Management*, 171, 1273-1291.
22. Guo, Y., Pan, F., Chen, W., Ding, Z., Yang, D., Li, B., Ming, P., Zhang, C. (2021). The controllable design of catalyst inks to enhance PEMFC performance: A review. *Electrochemical Energy Reviews*, 4(1), 67-100.
23. Baroutaji, A., Carton, J., Sajjia, M., Olabi, A. G. (2015). Materials in PEM fuel cells. *Materials Science and Materials Engineering*, 1-30.
24. Weber, A. Z., Balasubramanian, S., Das, P. K. (2012). Chapter 2 - Proton Exchange Membrane Fuel Cells. In K. Sundmacher (Editör). *Advances in Chemical Engineering* (Vol. 41). Academic Press, s. 65-144.
25. Haque, M. A., Sulong, A. B., Loh, K. S., Majlan, E. H., Husaini, T., Rosli, R. E. (2017). Acid doped polybenzimidazoles based membrane electrode assembly for high temperature proton exchange membrane fuel cell: A review. *International journal of hydrogen energy*, 42(14), 9156-9179.
26. Şahin, A., Ar, İ. (2015). Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly(vinyl alcohol) based composite membranes. *Journal of Power Sources*, 288, 426-433.
27. Shashidhara, G., Kumar, K. N. (2010). Proton conductivity of SPEEK membranes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(8), 796-806.

28. Gong, C., Zheng, X., Liu, H., Wang, G., Cheng, F., Zheng, G., Wen, S., Law, W.-C., Tsui, C.-P., Tang, C.-Y. (2016). A new strategy for designing high-performance sulfonated poly (ether ether ketone) polymer electrolyte membranes using inorganic proton conductor-functionalized carbon nanotubes. *Journal of power sources*, 325, 453-464.
29. Dhanapal, D., Xiao, M., Wang, S., Meng, Y. (2019). A review on sulfonated polymer composite/organic-inorganic hybrid membranes to address methanol barrier issue for methanol fuel cells. *Nanomaterials*, 9(5), 668.
30. Fan, L., Shi, J., Xi, Y. (2020). PVDF-modified Nafion membrane for improved performance of MFC. *Membranes*, 10(8), 185.
31. Pal, S., Mondal, R., Chatterjee, U. (2021). Sulfonated polyvinylidene fluoride and functional copolymer based blend proton exchange membrane for fuel cell application and studies on methanol crossover. *Renewable Energy*, 170, 974-984.
32. Li, G., Shen, R., Hu, S., Wang, B., Algadi, H., Wang, C. (2022). Norbornene-based acid–base blended polymer membranes with low ion exchange capacity for proton exchange membrane fuel cell. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 5(3), 2131-2137.
33. Krishnan, N. N., Duong, N. M. H., Konovalova, A., Jang, J. H., Park, H. S., Kim, H. J., Roznowska, A., Michalak, A., Henkensmeier, D. (2020). Polybenzimidazole/tetrazole-modified poly (arylene ether) blend membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 614, 118494.
34. Martina, P., Gayathri, R., Pugalenth, M. R., Cao, G., Liu, C., Prabhu, M. R. (2020). Nanosulfonated silica incorporated SPEEK/SPVdF-HFP polymer blend membrane for PEM fuel cell application. *Ionics*, 26(7), 3447-3458.
35. Khan, M. I., Shanableh, A., Shahida, S., Lashari, M. H., Manzoor, S., Fernandez, J. (2022). SPEEK and SPPO Blended Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Membranes*, 12(3), 263.
36. Feng, C., Dong, Y., Zhong, S., Chen, D., Zeng, G., He, W. (2022). Optimizing the Molecular Weight of Poly (vinylidene Fluoride) for Competitive Perfluorosulfonic Acid Membranes. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 16(2), 2100468.
37. Çalı, A., Şahin, A., İrfan, A. (2022). Experimental Investigation of boron phosphate Incorporated speek/pvdf blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(95), 40476-40490.
38. Lee, K. H., Chu, J. Y., Kim, A. R., Kim, H. G., Yoo, D. J. (2021). Functionalized TiO₂ mediated organic-inorganic composite membranes based on quaternized poly (arylene ether ketone) with enhanced ionic conductivity and alkaline stability for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 634, 119435.

39. Thmaini, N., Charradi, K., Ahmed, Z., Aranda, P., Chtourou, R. (2022). Nafion/SiO₂@ TiO₂-palygorskite membranes with improved proton conductivity. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(21), 52208.
40. Samaei, S. H. A., Bakeri, G., Lashkenari, M. S. (2021). Performance of the sulfonated poly ether ether ketone proton exchange membrane modified with sulfonated polystyrene and phosphotungstic acid for microbial fuel cell applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(20), 50430.
41. Wang, J., Gong, C., Hu, F., Zhong, F., Wen, S., Liu, H., Qin, C. (2023). Composite Proton Exchange Membranes Based on Inorganic Proton Conductor Boron Phosphate Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Chitosan. *Surface and Interfaces*, 36, 102557.
42. Bagotsky, V. S. (2012). *Fuel cells: problems and solutions*. (Second edition). Moskova: John Wiley & Sons, 3.
43. Sarıdemir, S., Erşan, K. (2010). Farklı İki Destek Maddesi İle Elde Edilen Membranların PEM Yakıt Pili Test Edilmesi. *Electronic Journal of Vehicle Technologies (EJVT)*, 2(3), 29-35.
44. Hoogers, G. (2002). *Fuel cell technology handbook* (First edition). Florida: CRC press, 48-49.
45. Winter, M., Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical reviews*, 104(10), 4245-4270.
46. Breeze, P. (2017). Chapter 1 - An Introduction to Fuel Cells. In P. Breeze (Editör). *Fuel Cells*. Londra: Academic Press, 1-10.
47. Kirubakaran, A., Jain, S., Nema, R. K. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(9), 2430-2440.
48. Frano, B. (2005). *PEM fuel cells: theory and practice* (First edition). Kaliforniya: Elsevier Academic Press, 10.
49. Atmaca, H., Sevim, İ. (2007). Bor'un otomobil yakıtı olarak kullanılması. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 48(564), 27-31.
50. Slaughter, G., Kulkarni, T. (2015). Enzymatic glucose biofuel cell and its application. *Journal of Biochips & Tissue Chips*, 5(1), 1.
51. Warshay, M., Prokopius, P. R. (1989). *The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow*. Grove Anniversary (1839-1989) Fuel Cell Symposium.
52. Tanaka, S., Nagumo, K., Yamamoto, M., Chiba, H., Yoshida, K., Okano, R. (2020). Fuel cell system for Honda CLARITY fuel cell. *ETransportation*, 3, 100046.
53. Yoshida, T., Kojima, K. (2015). Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society. *The Electrochemical Society Interface*, 24(2), 45.

54. Hassmann, K. (2001). SOFC power plants, the Siemens-Westinghouse approach. *Fuel Cells*, 1(1), 78-84.
55. Geliev, A., Varyukhin, A., Zakharchenko, V., Kiselev, I., Zhuravlev, D. (2019). *Conceptual Design of an Electric Propulsion System Based on Fuel Cells for an Ultralight Manned Aircraft*. 2019 International Conference on Electrotechnical Complexes and Systems (ICOECS).
56. Higier, A., Hsu, L., Oiler, J., Phipps, A., Hooper, D., Kerber, M. (2017). Polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) based power system for long-term operation of leave-in-place sensors in Navy and Marine Corps applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 4706-4709.
57. Heinzl, J., Cervi, M., Hoffman, D., Kuseian, J., Nickens, A. (2005). *Fuel cell system models for US navy shipboard application*. USFCC Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA.
58. Walter, X. A., Stinchcombe, A., Greenman, J., Ieropoulos, I. (2017). Urine transduction to usable energy: a modular MFC approach for smartphone and remote system charging. *Applied Energy*, 192, 575-581.
59. Joung, G. (2017). Bidirectional power transmission fuel cell system for notebook battery. *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, 28(3), 273-278.
60. Srinivasan, S. (2006). *Fuel cells: from fundamentals to applications* (First edition). New York: Springer Science & Business media, 201.
61. Maheshwari, K., Sharma, S., Sharma, A., Verma, S. (2018). Fuel Cell and Its Applications: A Review. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)* ISSN, 7(06), 6-9.
62. Abdelkareem, M. A., Elsaid, K., Wilberforce, T., Kamil, M., Sayed, E. T., Olabi, A. (2021). Environmental aspects of fuel cells: A review. *Science of The Total Environment*, 752, 141803.
63. Mehta, V., Cooper, J. S. (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, 114(1), 32-53.
64. Soloveichik, G. L. (2014). Liquid fuel cells. *Beilstein journal of nanotechnology*, 5(1), 1399-1418.
65. Singla, M., Oberoi, A., Nijhawan, P. (2019). Trends so far in hydrogen fuel cell technology: state of the art. *International Journal Advanced Trends Computer Science Engineering*, 8(4), 1146-1155.
66. Stonehart, P., Wheeler, D. (2005). Phosphoric acid fuel cells (PAFCs) for utilities: electrocatalyst crystallite design, carbon support, and matrix materials challenges. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 373-424.

67. Al-Amshawee, S., Yunus, M., Azoddein, A. (2020). *A review on aerobic biological processes for palm oil mill effluent: possible approaches*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
68. Beylier, M. R., Balaguer, M. D., Colprim, J., Pellicer-Nàcher, C., Ni, B. J., Smets, B. F., Sun, S. P., Wang, R. C. (2011). 6.22 - Biological Nitrogen Removal From Domestic Wastewater. In M. Moo-Young (Editör). *Comprehensive Biotechnology (Third Edition)*. Oxford: Pergamon, 285-296.
69. Cigolotti, V., Genovese, M., Fragiaco, P. (2021). Comprehensive review on fuel cell technology for stationary applications as sustainable and efficient poly-generation energy systems. *Energies*, 14(16), 4963.
70. Felseghi, R.-A., Carcadea, E., Raboaca, M. S., Trufin, C. N., Filote, C. (2019). Hydrogen fuel cell technology for the sustainable future of stationary applications. *Energies*, 12(23), 4593.
71. Bıyıkoglu, A. (2003). Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu. *GU Journal of Science*, 16(3), 523-542.
72. Radha, M. A. R. (2018). *Synthesis and Characterization of Hydrocarbon Based Nanocomposite Membrane for PEM Fuel Cells*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 44-46.
73. Behling, N. H. (2013). Chapter 2-fuel cells and the challenges ahead. *Fuel Cells*, 7-36.
74. Handbook, F. C. (2004). EG&G Technical Services, Inc. *US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory-Morgantown, West Virginia*.
75. Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S., Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 9349-9384.
76. İnternet: PEM Fuel Cells. (November, 2022). Web: <https://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html> adresinden 08 Kasım 2022'de alınmıştır.
77. Şengül, E., Erkan, S., Eroğlu, İ., Bac, N. (2008). Effect of gas diffusion layer characteristics and addition of pore-forming agents on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Chemical Engineering Communications*, 196(1-2), 161-170.
78. Tellez-Cruz, M. M., Escorihuela, J., Solorza-Feria, O., Compañ, V. (2021). Proton exchange membrane fuel cells (Pemfcs): Advances and challenges. *Polymers*, 13(18), 3064.
79. Majlan, E., Rohendi, D., Daud, W., Husaini, T., Haque, M. (2018). Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 117-134.

80. Spiegel, C. (2007). *Designing and building fuel cells* (First edition). New York: McGraw-hill New York, 205.
81. Litster, S., McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130(1-2), 61-76.
82. Nikouei, M. A., Oroujzadeh, M., Mehdipour-Ataei, S. (2017). The PROMETHEE multiple criteria decision making analysis for selecting the best membrane prepared from sulfonated poly (ether ketone) s and poly (ether sulfone) s for proton exchange membrane fuel cell. *Energy*, 119, 77-85.
83. Alkan Gürsel, S., Gubler, L., Gupta, B., Scherer, G. G. (2008). Radiation grafted membranes. *Fuel cells I*, 157-217.
84. Yagizatli, Y., Ulas, B., Sahin, A., Ar, I. (2022). Investigation of sulfonation reaction kinetics and effect of sulfonation degree on membrane characteristics for PEMFC performance. *Ionics*, 28(5), 2323-2336.
85. Pollet, B., Franco, A. A., Su, H., Liang, H., Pasupathi, S. (2016). Proton exchange membrane fuel cells. *Compendium of Hydrogen Energy*. Elsevier, 3-56.
86. Zaidi, S. (2009). *Polymer Membranes for Fuel Cells* (First Edition). New York: Springer, 7-25.
87. Valenzuela, E., Gamboa, S., Sebastian, P., Moreira, J., Pantoja, J., Ibañez, G., Reyes, A., Campillo, B., Serna, S. (2009). Proton charge transport in nafion nanochannels. *Journal of Nano Research*, 5(1), 31-36.
88. Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., Zhang, J. (2007). A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169(2), 221-238.
89. Esmaeili, N., Gray, E. M., Webb, C. J. (2019). Non-Fluorinated Polymer Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications—A Review. *ChemPhysChem*, 20(16), 2016-2053.
90. Roziere, J., Jones, D. J. (2003). Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, 33(1), 503-555.
91. Dimitrova, P., Friedrich, K., Stimming, U., Vogt, B. (2002). Modified Nafion®-based membranes for use in direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 150(1-2), 115-122.
92. Samms, S., Wasmus, S., Savinell, R. (1996). Thermal stability of Nafion® in simulated fuel cell environments. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(5), 1498.
93. Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M., Dai, L. (2009). Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 323(5915), 760-764.
94. Maiyalagan, T., Pasupathi, S. (2010). Components for PEM fuel cells: an overview. *Materials Science Forum*, 657, 143-189.

95. Okonkwo, P. C., Belgacem, I. B., Emori, W., Uzoma, P. C. (2021). Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(55), 27956-27973.
96. Şahin, A., Ar, İ. (2015). Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly (vinyl alcohol) based composite membranes. *Journal of Power Sources*, 288, 426-433.
97. Chen, J., Cao, J., Zhang, R., Zhou, J., Wang, S., Liu, X., Zhang, T., Tao, X., Zhang, Y. (2021). Modifications on Promoting the Proton Conductivity of Polybenzimidazole-Based Polymer Electrolyte Membranes in Fuel Cells. *Membranes*, 11(11), 826.
98. Karanfil, G. (2020). Proton değişim membran yakıt hücreleri: Termodinamiği, bileşenleri ve uygulama Alanları. *Mühendis ve Makina*, 61(698), 57-76.
99. Zuo, Z., Fu, Y., Manthiram, A. (2012). Novel blend membranes based on acid-base interactions for fuel cells. *Polymers*, 4(4), 1627-1644.
100. Tsang, M. W., Holdcroft, S. (2012). Alternative proton exchange membranes by chain-growth polymerization *Polymers for a Sustainable Environment and Green Energy* 10, 651.
101. Kim, H. (2010). *High energy density direct methanol fuel cells*, Doktora Tezi, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 8.
102. Elliott, J. A., Paddison, S. J. (2007). Modelling of morphology and proton transport in PFSA membranes. *Physical chemistry chemical physics*, 9(21), 2602-2618.
103. Xu, K., Pei, S., Zhang, W., Han, Z., Liu, G., Xu, X., Ma, J., Zhang, Y., Liu, F., Zhang, Y. (2022). Chemical stability of proton exchange membranes synergistically promoted by organic antioxidant and inorganic radical scavengers. *Journal of Membrane Science*, 655, 120594.
104. Cheng, X., Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Shen, J., Song, D., Zhang, J. (2007). Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 167(1), 25-31.
105. Banerjee, S., Curtin, D. E. (2004). Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells. *Journal of Fluorine Chemistry*, 125(8), 1211-1216.
106. Yamabe, M., Miyake, H. (1994). Fluorinated membranes *Organofluorine Chemistry*. Springer, 403-411.
107. Doyle, M., Rajendran, G. (2010). *Perfluorinated membranes* (First Edition). New York: John Wiley & Sons, 3-5.
108. Sahu, A., Pitchumani, S., Sridhar, P., Shukla, A. (2009). Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview. *Bulletin of Materials Science*, 32(3), 285-294.

109. Kaplan, B. Y., Kırlioğlu, A. C., Jamil, E., Yürüm, A., Rajabalizadeh, N., Haghmoradi, N., Iskandarani, B., Salimkhani, H., Gürsel, S. A. (2020). Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 48(5), 483-506.
110. Munjewar, S. S., Thombre, S. B., Mallick, R. K. (2017). A comprehensive review on recent material development of passive direct methanol fuel cell. *Ionics*, 23(1), 1-18.
111. Rikukawa, M., Sanui, K. (2000). Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science*, 25(10), 1463-1502.
112. Ke, C. C., Li, X. J., Qu, S. G., Shao, Z. G., Yi, B. L. (2012). Preparation and properties of Nafion/SiO₂ composite membrane derived via in situ sol-gel reaction: size controlling and size effects of SiO₂ nano-particles. *Polymers for Advanced Technologies*, 23(1), 92-98.
113. Mahreni, A., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., Daud, W. R. W., Iyuke, S. (2009). Nafion/silicon oxide/phosphotungstic acid nanocomposite membrane with enhanced proton conductivity. *Journal of Membrane Science*, 327(1-2), 32-40.
114. Sacca, A., Gatto, I., Carbone, A., Pedicini, R., Passalacqua, E. (2006). ZrO₂-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature. *Journal of Power Sources*, 163(1), 47-51.
115. Sigwadi, R., Dhlamini, M., Mokrani, T., Némavhola, F., Nonjola, P., Msomi, P. (2019). The proton conductivity and mechanical properties of Nafion®/ZrP nanocomposite membrane. *Heliyon*, 5(8), e02240.
116. Eroglu, I., Devrim, Y., Erkan, S., Bac, N. (2010). Preparation and characterization of Nafion/titanium dioxide nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *WHEC2010*, 78(1), 141-146.
117. Yang, J., Li, Y., Huang, Y., Liang, J., Shen, P. K. (2008). Dynamic conducting effect of WO₃/PFSA membranes on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 177(1), 56-60.
118. Devrim, Y., Albostan, A. (2015). Enhancement of PEM fuel cell performance at higher temperatures and lower humidities by high performance membrane electrode assembly based on Nafion/zeolite membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(44), 15328-15335.
119. Kannan, R., Kakade, B. A., Pillai, V. K. (2008). Polymer electrolyte fuel cells using Nafion-based composite membranes with functionalized carbon nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(14), 2653-2656.
120. Felice, C., Ye, S., Qu, D. (2010). Nafion- montmorillonite nanocomposite membrane for the effective reduction of fuel crossover. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(4), 1514-1519.
121. Büchi, F. N., Gupta, B., Haas, O., Scherer, G. G. (1995). Performance of differently cross-linked, partially fluorinated proton exchange membranes in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(9), 3044.

122. Sanlı, L., Tas, S., Yürüm, Y., Gürsel, S. (2014). Water Free Operated Phosphoric Acid Doped Radiation-Grafted Proton Conducting Membranes for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Fuel Cells*, 14(6), 914-925.
123. Chang, Y., Lee, Y.-B., Bae, C. (2011). Partially fluorinated sulfonated poly (ether amide) fuel cell membranes: influence of chemical structure on membrane properties. *Polymers*, 3(1), 222-235.
124. Li, C., Wang, L., Wang, X., Kong, M., Zhang, Q., Li, G. (2017). Synthesis of PVDF-g-PSSA proton exchange membrane by ozone-induced graft copolymerization and its application in microbial fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 527, 35-42.
125. Rajabalizadeh Mojarrad, N., Sadeghi, S., Yazar Kaplan, B. m., Güler, E., Alkan Gürsel, S. (2019). Metal-salt enhanced grafting of vinylpyridine and vinylimidazole monomer combinations in radiation grafted membranes for high-temperature PEM fuel cells. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1), 532-540.
126. Abdel-Hady, E., Abdel-Hamed, M., Awad, S., Hmamm, M. (2018). Characterization and evaluation of commercial poly (vinylidene fluoride)-g-sulfonated Polystyrene as proton exchange membrane. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(1), 130-142.
127. Navessin, T., Eikerling, M., Wang, Q., Song, D., Liu, Z., Horsfall, J., Lovell, K. V., Holdcroft, S. (2005). Influence of membrane ion exchange capacity on the catalyst layer performance in an operating PEM fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(4), A796.
128. Chuy, C., Basura, V. I., Simon, E., Holdcroft, S., Horsfall, J., Lovell, K. V. (2000). Electrochemical Characterization of Ethylenetetrafluoroethylene-g-polystyrenesulfonic Acid Solid Polymer Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(12), 4453.
129. Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., Kaliaguine, S. (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2), 95-106.
130. Erce, Ş., Erdener, H., Akay, R. G., Yücel, H., Baç, N., Eroğlu, İ. (2009). Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4645-4652.
131. Abu-Thabit, N. Y., Ali, S. A., Zaidi, S. J. (2010). New highly phosphonated polysulfone membranes for PEM fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 360(1-2), 26-33.
132. Devrim, Y., Erkan, S., Baç, N., Eroğlu, I. (2009). Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8), 3467-3475.
133. Harilal, Nayak, R., Ghosh, P. C., Jana, T. (2020). Cross-linked polybenzimidazole membrane for PEM fuel cells. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(8), 3161-3170.

134. Hooshyari, K., Javanbakht, M., Salarizadeh, P., Bageri, A. (2019). Advanced nanocomposite membranes based on sulfonated polyethersulfone: influence of nanoparticles on PEMFC performance. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(8), 1617-1629.
135. Beydaghi, H., Javanbakht, M., Kowsari, E. (2014). Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol)/sulfonated graphene oxide nanocomposite membranes for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(43), 16621-16632.
136. Beydaghi, H., Javanbakht, M., Badiei, A. (2014). Cross-linked poly (vinyl alcohol)/sulfonated nanoporous silica hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4(2), 1-9.
137. Mabrouk, W., Ogier, L., Vidal, S., Sollogoub, C., Matoussi, F., Dachraoui, M., Fauvarque, J. (2012). Synthesis and characterization of polymer blends of sulfonated polyethersulfone and sulfonated polyethersulfone octylsulfonamide for PEMFC applications. *Fuel Cells*, 12(2), 179-187.
138. Taherkhani, Z., Abdollahi, M., Sharif, A., Barati, S. (2021). Poly (benzimidazole)/poly (vinylphosphonic acid) blend membranes with enhanced performance for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Solid State Ionics*, 364, 115635.
139. Daud, S. N. S. S., Norddin, M., Jaafar, J., Sudirman, R., Othman, M., Ismail, A. (2021). Highly sulfonated poly (ether ether ketone) blend with hydrophobic polyether sulfone as an alternative electrolyte for proton exchange membrane fuel cell. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46(7), 6189-6205.
140. Divya, K., Sri Abirami Saraswathi, M. S., Alwarappan, S., Nagendran, A., Rana, D. (2018). Sulfonated poly (ether sulfone)/poly (vinyl alcohol) blend membranes customized with tungsten disulfide nanosheets for DMFC applications. *Polymer*, 155, 42-49.
141. Krishnan, N. N., Duong, N. M. H., Konovalova, A., Jang, J. H., Park, H. S., Kim, H. J., Roznowska, A., Michalak, A., Henkensmeier, D. (2020). Polybenzimidazole / tetrazole-modified poly(arylene ether) blend membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 614, 118494.
142. Neelakandan, S., Kanagaraj, P., Sabarathinam, R., Muthumeenal, A., Nagendran, A. (2015). SPEES/PEI-based highly selective polymer electrolyte membranes for DMFC application. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(6), 1755-1764.
143. Xu, D., Xu, J., Wang, X., Wang, Z. (2016). Excellent performance of resistance methanol of a novel sulfonated poly (aryl ether ketone sulfone)/poly (vinylalcohol) composite membrane for direct methanol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45), 20536-20548.
144. Şahin, A. (2013). *Yakıt hücrelerinde kullanmak üzere nanokompozit membran sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 84.

145. Sonpingkam, S., Pattavarakorn, D. (2014). Mechanical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 5(2), 181.
146. Jun, M.-S., Choi, Y.-W., Kim, J.-D. (2012). Solvent casting effects of sulfonated poly (ether ether ketone) for Polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 396, 32-37.
147. Yee, R. S., Zhang, K., Ladewig, B. P. (2013). The effects of sulfonated poly (ether ether ketone) ion exchange preparation conditions on membrane properties. *Membranes*, 3(3), 182-195.
148. Wu, G., Lin, S.-J., Hsu, I.-C., Su, J.-Y., Chen, D. W. (2019). Study of high performance sulfonated polyether ether ketone composite electrolyte membranes. *Polymers*, 11(7), 1177.
149. Sayed Daud, S. N. S., Mohd Norddin, M. N. A., Jaafar, J., Sudirman, R. (2020). High degree sulfonated poly (ether ether ketone) blend with polyvinylidene fluoride as a potential proton-conducting membrane fuel cell. *High Performance Polymers*, 32(1), 103-115.
150. Simari, C., Enotiadis, A., Nicotera, I. (2020). Transport properties and mechanical features of sulfonated polyether ether ketone/organosilica layered materials nanocomposite membranes for fuel cell applications. *Membranes*, 10(5), 87.
151. Guhan, S., Muruganantham, R., Sangeetha, D. (2012). Development of a solid polymer electrolyte membrane based on sulfonated poly (ether ether) ketone and polysulfone for fuel cell applications. *Canadian Journal of Chemistry*, 90(2), 205-213.
152. Nag, S., Castro, M., Choudhary, V., Feller, J.-F. (2017). Sulfonated poly (ether ether ketone)[SPEEK] nanocomposites based on hybrid nanocarbons for the detection and discrimination of some lung cancer VOC biomarkers. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(2), 348-359.
153. Sahin, A., Tasdemir, H. M., Ar, İ. (2019). Improved performance and durability of sulfonated polyether ether ketone/cerium phosphate composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Ionics*, 25(11), 5163-5175.
154. Şengül, E., Erdener, H., Akay, R. G., Yücel, H., Bac, N., Eroğlu, İ. (2009). Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. *International journal of hydrogen energy*, 34(10), 4645-4652.
155. Lau, W., Ismail, A. (2009). Theoretical studies on the morphological and electrical properties of blended PES/SPEEK nanofiltration membranes using different sulfonation degree of SPEEK. *Journal of Membrane Science*, 334(1-2), 30-42.
156. Parnian, M. J., Gashoul, F., Rowshanzamir, S. (2017). Studies on the SPEEK membrane with low degree of sulfonation as a stable proton exchange membrane for fuel cell applications. *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, 3(3), 221-232.

157. Zaidi, S., Mikhailenko, S. D., Robertson, G., Guiver, M., Kaliaguine, S. (2000). Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 173(1), 17-34.
158. Kayser, M. J., Reinholdt, M. X., Kaliaguine, S. (2011). Cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone) by using diamino-organosilicon for proton exchange fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(12), 2916-2923.
159. Huang, R., Shao, P., Burns, C., Feng, X. (2001). Sulfonation of poly (ether ether ketone)(PEEK): kinetic study and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(11), 2651-2660.
160. Daoust, D., Devaux, J., Godard, P. (2001). Mechanism and kinetics of poly (ether ether ketone)(PEEK) sulfonation in concentrated sulfuric acid at room temperature Part 1. Qualitative comparison between polymer and monomer model compound sulfonation. *Polymer International*, 50(8), 917-924.
161. Othman, M., Ismail, A., Mustafa, A. (2007). Physico-chemical study of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell application. *Malaysian Polymer Journal*, 2(1), 10-28.
162. Song, J.-M., Shin, J., Sohn, J.-Y., Nho, Y. C. (2011). Preparation and characterization of SPEEK membranes crosslinked by electron beam irradiation. *Macromolecular Research*, 19(10), 1082-1089.
163. Li, Z., Dai, W., Yu, L., Liu, L., Xi, J., Qiu, X., Chen, L. (2014). Properties investigation of sulfonated poly (ether ether ketone)/polyacrylonitrile acid–base blend membrane for vanadium redox flow battery application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(21), 18885-18893.
164. He, C., Guiver, M. D., Mighri, F., Kaliaguine, S. (2013). Surface orientation of hydrophilic groups in sulfonated poly (ether ether ketone) membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 193-203.
165. Vasconcelos, G. d. C., Mazur, R. L., Ribeiro, B., Botelho, E. C., Costa, M. L. (2014). Evaluation of decomposition kinetics of poly (ether-ether-ketone) by thermogravimetric analysis. *Materials Research*, 17, 227-235.
166. Ahmad, A., Iqbal, T., Yasin, S., Hanif, R., Riaz, S., Luckham, P. F. (2018). Stability of Amorphous PEEK in Organic Solvents. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 40(4), 810-818.
167. Ramgobin, A., Fontaine, G., Bourbigot, S. (2020). A case study of polyether ether ketone (I): investigating the thermal and fire behavior of a high-performance material. *Polymers*, 12(8), 1789.
168. Fedorenko, D., Vaivars, G. (2020). Composite membranes of sulfonated poly (Ether ether ketone) with active carbon: Composite preparation and investigation of their properties for potential application for CO₂ electrochemical reduction. *Material Science*, 26(4), 444-450.

169. Peera, S. G., Meenakshi, S., Gopi, K. H., Bhat, S. D., Sridhar, P., Pitchumani, S. (2013). Impact on the ionic channels of sulfonated poly (ether ether ketone) due to the incorporation of polyphosphazene: a case study in direct methanol fuel cells. *RSC advances*, 3(33), 14048-14056.
170. Hou, H., Maranesi, B., Chailan, J.-F., Khadhraoui, M., Polini, R., Di Vona, M. L., Knauth, P. (2012). Crosslinked SPEEK membranes: Mechanical, thermal, and hydrothermal properties. *Journal of Materials Research*, 27(15), 1950-1957.
171. Montero, J. F., Barbosa, L. C., Pereira, U. A., Barra, G. M., Fredel, M. C., Benfatti, C. A., Magini, R. S., Pimenta, A. L., Souza, J. C. (2016). Chemical, microscopic, and microbiological analysis of a functionalized poly-ether-ether-ketone-embedding antibiofilm compounds. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 104(12), 3015-3020.
172. Song, M., Lu, X., Li, Z., Liu, G., Yin, X., Wang, Y. (2016). Compatible ionic crosslinking composite membranes based on SPEEK and PBI for high temperature proton exchange membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 12069-12081.
173. Escorihuela, J., Olvera-Mancilla, J., Alexandrova, L., Del Castillo, L. F., Compañ, V. (2020). Recent progress in the development of composite membranes based on polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications. *Polymers*, 12(9), 1861.
174. Diederichsen, K. M., Buss, H. G., McCloskey, B. D. (2017). The compensation effect in the Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) equation for polymer-based electrolytes. *Macromolecules*, 50(10), 3831-3840.
175. Ghosh, B., Xu, F., Hou, X. (2021). Thermally conductive poly (ether ether ketone)/boron nitride composites with low coefficient of thermal expansion. *Journal of Materials Science*, 56(17), 10326-10337.
176. Alvaredo-Atienza, Á., Chen, L., San-Miguel, V., Ridruejo, Á., Fernández-Blázquez, J. P. (2020). Fabrication and Characterization of PEEK/PEI Multilayer Composites. *Polymers*, 12(12), 2765.
177. Banerjee, S., Kar, K. K. (2017). Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone. *Polymer*, 109, 176-186.
178. Narducci, R., Di Vona, M. L., Marrocchi, A., Baldinelli, G. (2018). Stabilized SPEEK membranes with a high degree of sulfonation for enthalpy heat exchangers. *Coatings*, 8(5), 190.
179. Unnikrishnan, L., Mohanty, S., Nayak, S. (2013). Proton exchange membranes from sulfonated poly (ether ether ketone) reinforced with silica nanoparticles. *High Performance Polymers*, 25(7), 854-867.
180. Jung, H.-Y., Kim, J. W. (2012). Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17), 12580-12585.

181. Hwang, T., Palmre, V., Nam, J., Lee, D.-C., Kim, K. J. (2015). A new ionic polymer–metal composite based on Nafion/poly (vinyl alcohol-co-ethylene) blends. *Smart Materials and Structures*, 24(10), 105011.
182. Corti, H. R., Nores-Pondal, F., Buera, M. P. (2006). Low temperature thermal properties of Nafion 117 membranes in water and methanol-water mixtures. *Journal of Power Sources*, 161(2), 799-805.
183. Zhang, J., Liu, H. (2009). *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: from fundamentals to applications* (First edition). Weinheim: John Wiley & Sons, 145.
184. Li, L., Zhang, J., Wang, Y. (2003). Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 226(1-2), 159-167.
185. Vijayakumar, V., Khastgir, D. (2018). Hybrid composite membranes of chitosan/sulfonated polyaniline/silica as polymer electrolyte membrane for fuel cells. *Carbohydrate Polymers*, 179, 152-163.
186. Koziara, B., Akkilic, N., Nijmeijer, K., Benes, N. E. (2016). The effects of water on the morphology and the swelling behavior of sulfonated poly (ether ether ketone) films. *Journal of Materials Science*, 51(2), 1074-1082.
187. Iulianelli, A., Basile, A. (2012). Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15241-15255.
188. Nagarale, R., Gohil, G., Shahi, V. K. (2006). Sulfonated poly (ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2), 389-396.
189. Zhang, J., Chen, X., Long, R., Si, J., Liu, C., Ma, S. (2019). Preparation and properties of amphoteric ion exchange membrane for all vanadium redox flow batteries. *Results in Physics*, 14, 102373.
190. Santana-Villamar, J., Espinoza-Andaluz, M., Andersson, M. (2022). *Impact of the Temperature on the Proton Conductivity and Power Output of a PEFC Operating at High Current Densities*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.
191. Barique, M. A., Tsuchida, E., Ohira, A., Tashiro, K. (2018). Effect of elevated temperatures on the states of water and their correlation with the proton conductivity of Nafion. *ACS omega*, 3(1), 349-360.
192. Meenakshi, S., Bhat, S., Sahu, A., Alwin, S., Sridhar, P., Pitchumani, S. (2012). Natural and synthetic solid polymer hybrid dual network membranes as electrolytes for direct methanol fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(4), 1709-1721.
193. Avramov, S., Lefterova, E., Penchev, H., Sinigersky, V., Slavcheva, E. (2016). Comparative study on the proton conductivity of perfluorosulfonic and polybenzimidazole based polymer electrolyte membranes. *Bulgarian Chemical Communications*, 48, 43-50.

194. Xi, J., Li, Z., Yu, L., Yin, B., Wang, L., Liu, L., Qiu, X., Chen, L. (2015). Effect of degree of sulfonation and casting solvent on sulfonated poly (ether ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 285, 195-204.
195. Liu, X., He, S., Liu, S., Jia, H., Chen, L., Zhang, B., Zhang, L., Lin, J. (2017). The roles of solvent type and amount of residual solvent on determining the structure and performance of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 523, 163-172.
196. Lim, D.-W., Sadakiyo, M., Kitagawa, H. (2019). Proton transfer in hydrogen-bonded degenerate systems of water and ammonia in metal–organic frameworks. *Chemical Science*, 10(1), 16-33.
197. Zeytuncu, B., Morcali, M. H., Akman, S., Yucel, O. (2015). Influence of polyvinyl alcohol amount on producing in situ photo-crosslinked thioamide functionalized nanofiber membranes. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 80(1), 97-106.
198. Kharazmi, A., Faraji, N., Hussin, R. M., Saion, E., Yunus, W. M. M., Behzad, K. (2015). Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS–PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6(1), 529-536.
199. Anisa, S., Utami, A. (2013). Preparation of Sulfonated PVA-TMSP Membranes for Direct Methanol Fuel Cell. *Makara Journal of Science*, 95-100.
200. Jabbar, W., Habubi, N., Chiad, S. (2010). Optical characterization of silver doped poly (vinyl alcohol) films. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 64(1), 101-105.
201. Yang, T. (2008). Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6772-6779.
202. Wong, C. Y., Wong, W. Y., Loh, K. S., Daud, W. R. W., Lim, K. L., Loh, K. S., Walvekar, R., Khalid, M. (2018). *Comparative Study on Water Uptake and Ionic Transport Properties of Pre-and Post Sulfonated Chitosan/PVA polymer Exchange Membrane*. IOP conference series: materials science and engineering, 458, 012017.
203. Ahangar, I., Mir, F. Q. (2020). Development of polyvinyl alcohol (PVA) supported zirconium tungstate (ZrW/PVA) composite ion-exchange membrane. *International journal of hydrogen energy*, 45(56), 32433-32441.
204. Cheng, C., Yang, Z., Pan, J., Tong, B., Xu, T. (2014). Facile and cost effective PVA based hybrid membrane fabrication for acid recovery. *Separation and Purification Technology*, 136, 250-257.
205. Kim, H. K., Kim, D. H., Choi, J., Kim, S. C. (2011). Compositional effect on the properties of sulfonated and nonsulfonated polymer blend membranes for direct methanol fuel cell. *Macromolecular Research*, 19, 928-942.
206. Msomi, P. F., Nonjola, P. T., Ndungu, P. G., Ramontja, J. (2020). Poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene)/polysulfone anion exchange membrane blended with TiO₂ with improved water uptake for alkaline fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(53), 29465-29476.

207. Hassan, M., Chowdhury, A., Islam, M., Poddar, P., Chowdhury, A. (2016). Swelling and Absorption properties of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Acrylic Acid Blend Hydrogels: Effect of γ -Irradiation. *Chemical Technology: An Indian Journal*, 11(6), 1-11.
208. Hosseinzadeh, H. (2013). Synthesis and swelling properties of a poly (vinyl alcohol)-based superabsorbing hydrogel. *Current Chemistry Letters*, 2(3), 153-158.
209. Beydaghi, H., Javanbakht, M., Badiei, A. (2014). Cross-linked poly (vinyl alcohol)/sulfonated nanoporous silica hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4, 1-9.
210. Praptowidodo, V. S. (2005). Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane. *Journal of Molecular Structure*, 739(1-3), 207-212.
211. Hassan, C. M., Trakampan, P., Peppas, N. A. (2002). Water solubility characteristics of poly (vinyl alcohol) and gels prepared by freezing/thawing processes. *Water Soluble Polymers: Solutions Properties and Applications*, 31-40.
212. Reyes-Rodriguez, J., Solorza-Feria, O., García-Bernabé, A., Giménez, E., Sahuquillo, O., Compañ, V. (2016). Conductivity of composite membrane-based poly (ether-ether-ketone) sulfonated (SPEEK) nanofiber mats of varying thickness. *RSC advances*, 6(62), 56986-56999.
213. Maranesi, B., Hou, H., Polini, R., Sgreccia, E., Alberti, G., Narducci, R., Knauth, P., Di Vona, M. (2013). Cross-Linking of Sulfonated Poly (ether ether ketone) by Thermal Treatment: How Does the Reaction Occur? *Fuel Cells*, 13(2), 107-117.
214. Mikhailenko, S. D., Wang, K., Kaliaguine, S., Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D. (2004). Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone)(SPEEK). *Journal of Membrane Science*, 233(1-2), 93-99.
215. Knauth, P., Pasquini, L., Maranesi, B., Pelzer, K., Polini, R., Di Vona, M. (2013). Proton mobility in sulfonated polyetheretherketone (speEK): Influence of thermal crosslinking and annealing. *Fuel Cells*, 13(1), 79-85.
216. Hou, H., Polini, R., Di Vona, M. L., Liu, X., Sgreccia, E., Chailan, J.-F., Knauth, P. (2013). Thermal crosslinked and nanodiamond reinforced SPEEK composite membrane for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8), 3346-3351.
217. Rynkowska, E., Fatyeyeva, K., Marais, S., Kujawa, J., Kujawski, W. (2019). Chemically and thermally crosslinked PVA-based membranes: effect on swelling and transport behavior. *Polymers*, 11(11), 1799.
218. Bolto, B., Tran, T., Hoang, M., Xie, Z. (2009). Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 969-981.
219. Ding, B., Kim, H. Y., Lee, S. C., Shao, C. L., Lee, D. R., Park, S. J., Kwag, G. B., Choi, K. J. (2002). Preparation and characterization of a nanoscale poly (vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(13), 1261-1268.

220. Kim, J.-D., Donnadio, A., Jun, M.-S., Di Vona, M. L. (2013). Crosslinked SPES-SPPSU membranes for high temperature PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(3), 1517-1523.
221. Molla, S., Compan, V. (2014). Polymer blends of SPEEK for DMFC application at intermediate temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 5121-5136.
222. Mollá, S., Compañ, V. (2015). Nanocomposite SPEEK-based membranes for direct methanol fuel cells at intermediate temperatures. *Journal of Membrane Science*, 492, 123-136.
223. Çalı, A., Şahin, A., Ar, İ. (2020). Incorporating sepiolite and kaolinite to improve the performance of SPEEK composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(4), 892-904.
224. Do Nascimento, F. C., de Aguiar, L. C. V., Costa, L. A. T., Fernandes, M. T., Marassi, R. J., Gomes, A. d. S., de Castro, J. A. (2021). Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: effects of the crosslinking agents. *Polymer Bulletin*, 78(2), 917-929.
225. Jain, N., Singh, V. K., Chauhan, S. (2017). A review on mechanical and water absorption properties of polyvinyl alcohol based composites/films. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 26(5-6), 213-222.
226. Escobar-Sierra, D. M., Perea-Mesa, Y. P. (2017). Manufacturing and evaluation of Chitosan, PVA and Aloe Vera hydrogels for skin applications. *Dyna*, 84(203), 134-142.
227. Navarchian, A. H., Jalalian, M., Pirooz, M. (2015). Characterization of starch/poly (vinyl alcohol)/clay nanocomposite films prepared in twin-screw extruder for food packaging application. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 31(3), 309-336.
228. Gaaz, T. S., Sulong, A. B., Akhtar, M. N., Kadhun, A. A. H., Mohamad, A. B., Al-Amiery, A. A. (2015). Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites. *Molecules*, 20(12), 22833-22847.
229. Yun, Y.-H., Na, Y.-H., Yoon, S.-D. (2006). Mechanical Properties with the Functional Group of Additives for Starch/PVA Blend Film. *Journal of Polymers & the Environment*, 14(1).
230. Birck, C., Degoutin, S., Tabary, N., Miri, V., Bacquet, M. (2014). New crosslinked cast films based on poly (vinyl alcohol): Preparation and physico-chemical properties. *Express Polymer Letters*, 8(12), 941-952.
231. Denктаş, C. (2019). The influence of crosslinking temperature on the spectroscopic, thermal, and mechanical properties of poly (vinyl alcohol)/zeolite composites. *Turkish Journal of Physics*, 43(2), 196-206.
232. Shakshooki, S., Najeh-Ali, B., Rais, S., Hamassi, A. (2014). Poly (vinylalcohol)/Lamellar Germanium Phosphate Nanocomposite Membranes. *International Journal of Science and Technology*, 3(2), 140-145.

233. Knauth, P., Hou, H., Bloch, E., Sgreccia, E., Di Vona, M. (2011). Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(2), 361-365.
234. Yang, C.-C., Chien, W.-C., Li, Y. J. (2010). Direct methanol fuel cell based on poly (vinyl alcohol)/titanium oxide nanotubes/poly (styrene sulfonic acid)(PVA/nt-TiO₂/PSSA) composite polymer membrane. *Journal of power sources*, 195(11), 3407-3415.
235. Schindler, W. D., Hauser, P. J. (2004). *Chemical finishing of textiles* (First edition). Florida: Elsevier, 87-89.
236. Li, L., Hsieh, Y.-L. (2005). Ultra-fine polyelectrolyte hydrogel fibres from poly (acrylic acid)/poly (vinyl alcohol). *Nanotechnology*, 16(12), 2852.
237. Liu, P., Chen, W., Liu, C., Tian, M., Liu, P. (2019). A novel poly (vinyl alcohol)/poly (ethylene glycol) scaffold for tissue engineering with a unique bimodal open-celled structure fabricated using supercritical fluid foaming. *Scientific Reports*, 9(1), 9534.
238. Awasthi, S., Kiran, V., Gaur, B. (2018). Crosslinked poly (ether ether ketone): cost-effective proton exchange membranes for fuel cell application. *Bulletin of Materials Science*, 41(1), 9.
239. Krumova, M., Lopez, D., Benavente, R., Mijangos, C., Perena, J. (2000). Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol). *Polymer*, 41(26), 9265-9272.
240. Lee, Y. J., Cha, M. S., Oh, S.-G., So, S., Kim, T.-H., Ryoo, W. S., Hong, Y. T., Lee, J. Y. (2019). Reinforced anion exchange membrane based on thermal cross-linking method with outstanding cell performance for reverse electrodialysis. *RSC advances*, 9(47), 27500-27509.
241. Lee, D. K., Park, J. T., Choi, J. K., Roh, D. K., Lee, J. H., Shul, Y. G., Kim, J. H. (2008). Proton conducting crosslinked membranes by polymer blending of triblock copolymer and poly (vinyl alcohol). *Macromolecular Research*, 16, 549-554.
242. Gomaa, M., Elsharkawy, Y., Abdel-Hamed, M., Abdel-Hady, E. (2021). Synthesis and characterization of PVA/sPTA proton exchange membranes for fuel cell applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1046(2011), 1-9.
243. Feketeföldi, B., Cermenek, B., Spirk, C., Schenk, A., Grimmer, C., Bodner, M., Koller, M., Ribitsch, V., Hacker, V. (2016). Chitosan-based anion exchange membranes for direct ethanol fuel cells. *J. Membr. Sci. Technol*, 6(01), 1-9.
244. Rosi, M., Iskandar, F., Abdullah, M., Khairurrijal. (2014). Hydrogel-polymer electrolytes based on polyvinyl alcohol and hydroxyethylcellulose for supercapacitor applications. *International Journal of Electrochemical Science*, 9(8), 4251-4256.
245. Raja, K., Raja Pugalenth, M., Ramesh Prabhu, M. (2020). The effect of incorporation of ferrous titanate nanoparticles in sulfonated poly (ether ether ketone)/poly (amide imide) acid-base polymer for cations exchange membrane fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24, 35-44.

246. Colthup, N. (2012). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy* (Third edition). Londra: Elsevier, 456.
247. Jamnongkan, T., Singcharoen, K. (2016). Towards novel adsorbents: the ratio of PVA/chitosan blended hydrogels on the copper (II) ion adsorption. *Energy Procedia*, 89, 299-306.
248. Liu, B., Zhang, J., Guo, H. (2022). Research progress of polyvinyl alcohol water-resistant film materials. *Membranes*, 12(3), 347.
249. Bacha, E. G., Demsash, H. D., Shumi, L. D., Debesa, B. E. (2022). Investigation on Reinforcement Effects of Nanocellulose on the Mechanical Properties, Water Absorption Capacity, Biodegradability, Optical Properties, and Thermal Stability of a Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Film. *Advances in Polymer Technology*, 2022.
250. Sayeed, M., Talukdar, K., Kim, H. J., Park, Y., Gopalan, A., Kim, Y. H., Lee, K.-P., Choi, S.-J. (2014). Passive approach for the improved dispersion of polyvinyl alcohol-based functionalized multi-walled carbon nanotubes/Nafion® membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(12), 9329-9334.
251. Xiao, Y., Huang, W., Xu, K., Li, M., Fan, M., Wang, K. (2018). Preparation of anion exchange membrane with branch polyethyleneimine as main skeleton component. *Materials & Design*, 160, 698-707.
252. DeLuca, N. W., Elabd, Y. A. (2006). Nafion®/poly (vinyl alcohol) blends: effect of composition and annealing temperature on transport properties. *Journal of Membrane Science*, 282(1-2), 217-224.
253. Aziz, S. B., Abdulwahid, R. T., Rasheed, M. A., Abdullah, O. G., Ahmed, H. M. (2017). Polymer blending as a novel approach for tuning the SPR peaks of silver nanoparticles. *Polymers*, 9(10), 486.
254. Gupta, S., Pramanik, A. K., Kailath, A., Mishra, T., Guha, A., Nayar, S., Sinha, A. (2009). Composition dependent structural modulations in transparent poly (vinyl alcohol) hydrogels. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74(1), 186-190.
255. Nangia, R., Shukla, N. K., Sharma, A. (2018). Frequency and temperature-dependent impedance spectroscopy of PVA/PEG polymer blend film. *High Performance Polymers*, 30(8), 918-926.
256. Sowmya, G., Gowrishankar, S., Ramesh Prabhu, M. (2020). Influence of phosphotungstic acid in sulfonated poly (ether ether ketone)/poly (amide imide) based proton conductive membranes and its impact on the electrochemical studies of microbial fuel cell application. *Ionics*, 26, 1841-1852.
257. Parnian, M. J., Rowshanzamir, S., Gashoul, F. (2017). Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. *Energy*, 125, 614-628.

258. Salarizadeh, P., Javanbakht, M., Pourmahdian, S. (2017). Enhancing the performance of SPEEK polymer electrolyte membranes using functionalized TiO₂ nanoparticles with proton hopping sites. *RSC Advances*, 7(14), 8303-8313.
259. Sahin, A., Tasdemir, H. M., Ar, İ. (2019). Improved performance and durability of sulfonated polyether ether ketone/cerium phosphate composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Ionics*, 25, 5163-5175.
260. Subramania, A., Sundaram, N. K., Sukumar, N. (2005). Development of PVA based micro-porous polymer electrolyte by a novel preferential polymer dissolution process. *Journal of Power Sources*, 141(1), 188-192.
261. Siddaiah, T., Ojha, P., Kumar, N. O., Ramu, C. (2018). Structural, optical and thermal characterizations of PVA/MAA: EA polyblend films. *Materials Research*, 21, 1-10.
262. Raju, C., Rao, J., Reddy, B., Brahmam, K. V. (2007). Thermal and IR studies on copper doped polyvinyl alcohol. *Bulletin of Materials Science*, 30(3), 215-218.
263. Zhilov, V., Kostikova, G., Kuz'mina, L., Demina, L., Demin, S., Tsivadze, A. Y. (2018). Complexation of tetrafluoroboric acid with benzo-15-crown-5. *Russian Chemical Bulletin*, 67, 2191-2194.
264. Leoni, P., Sommovigo, M., Pasquali, M., Midollini, S., Braga, D., Sabatino, P. (1991). Coordinated water/anion hydrogen bonds and Pd-H bond acidity in cationic palladium (II) aquo hydrides and the x-ray crystal and molecular structures of trans-[(Cy₃P)₂Pd(H)(H₂O)] BF₄ (Cy= cyclohexyl). *Organometallics*, 10(4), 1038-1044.
265. Peak, D., Luther III, G. W., Sparks, D. L. (2003). ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14), 2551-2560.
266. Su, C., Suarez, D. L. (1995). Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study. *Environmental Science & Technology*, 29(2), 302-311.
267. Venkatram, S., Batra, R., Chen, L., Kim, C., Shelton, M., Ramprasad, R. (2020). Predicting crystallization tendency of polymers using multifidelity information fusion and machine learning. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(28), 6046-6054.
268. Konno, H., Taylor, L. S. (2006). Influence of different polymers on the crystallization tendency of molecularly dispersed amorphous felodipine. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 95(12), 2692-2705.
269. Solanki, J. N., Mishra, P. S., Murthy, Z. V. P. (2016). In situ prepared TiO₂ nanoparticles cross-linked sulfonated PVA membranes with high proton conductivity for DMFC. *Química Nova*, 39, 704-711.
270. Oyama, H. T., Sekikawa, M., Ikezawa, Y. (2011). Influence of the polymer/inorganic filler interface on the mechanical, thermal, and flame retardant properties of polypropylene/magnesium hydroxide composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 50(3), 463-483.

271. Antonucci, P. L., Aricò, A. S., Cretì, P., Ramunni, E., Antonucci, V. (1999). Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation. *Solid State Ionics*, 125(1), 431-437.
272. Murmu, R., Roy, D., Patra, S. C., Sutar, H., Senapati, P. (2022). Preparation and characterization of the SPEEK/PVA/Silica hybrid membrane for direct methanol fuel cell (DMFC). *Polymer Bulletin*, 1-27.
273. Murmu, R., Sutar, H. (2018). A Novel SPEEK-PVA-TiO₂ Proton Conducting Composite Membrane for PEMFC Operations at Elevated Temperature. *Journal of Polymer Materials*, 35(4), 409-432.
274. Singh, B., Devi, N., Srivastava, A. K., Singh, R. K., Song, S.-J., Krishnan, N. N., Kononova, A., Henkensmeier, D. (2018). High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells with Polybenzimidazole-CeO₂. 9GdO₃. 1P2O₇ and polybenzimidazole-CeO₂. 9GdO₃. 1P2O₇-graphite oxide composite electrolytes. *Journal of Power Sources*, 401, 149-157.
275. Pu, H., Wang, L., Pan, H., Wan, D. (2010). Synthesis and characterization of fluorine-containing polybenzimidazole for proton conducting membranes in fuel cells. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(10), 2115-2122.
276. Yang, X., Zhang, C., Wu, L. (2015). Nano γ -Fe₂O₃-supported fluoroboric acid: a novel magnetically recyclable catalyst for the synthesis of 12-substituted-benzo [h][1, 3] dioxolo [4, 5-b]-acridine-10, 11-diones as potent antitumor agents. *RSV Advances*, 5(32), 25115-25124.
277. Toft, M. (2012). *The effect of crystalline morphology on the glass transition and enthalpic relaxation in poly (ether-ether-ketone)*, Yüksek Lisans Tezi, University of Birmingham, Birmingham, 47.
278. Askadskii, A. A., Popova, M., Matseevich, T., Kurskaya, E. (2014). The Influence of the degree of crystallinity on the glass transition temperature of polymers. *Advanced Materials Research*, 864, 751-754.
279. Li, Y., Cui, J., Li, C., Zhou, H., Chang, J., Aras, O., An, F. (2022). 19F MRI Nanotheranostics for Cancer Management: Progress and Prospects. *ChemMedChem*, 17(4), e202100701.
280. Mertens, M., Mohr, M., Brühne, K., Fecht, H. J., Łojkowski, M., Świążkowski, W., Łojkowski, W. (2016). Patterned hydrophobic and hydrophilic surfaces of ultra-smooth nanocrystalline diamond layers. *Applied Surface Science*, 390, 526-530.
281. Kavesh, S., Schultz, J. (1969). Meaning and measurement of crystallinity in polymers: A review. *Polymer Engineering & Science*, 9(5), 331-338.
282. Negoro, T., Thodsaratpreeyakul, W., Takada, Y., Thumsorn, S., Inoya, H., Hamada, H. (2016). Role of crystallinity on moisture absorption and mechanical performance of recycled PET compounds. *Energy Procedia*, 89, 323-327.

283. Harrison, K. L., Jenkins, M. J. (2004). The effect of crystallinity and water absorption on the dynamic mechanical relaxation behaviour of polycaprolactone. *Polymer international*, 53(9), 1298-1304.
284. Velayutham, P., Sahu, A. K., Parthasarathy, S. (2017). A Nafion-Ceria Composite Membrane Electrolyte for Reduced Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells. *Energies*, 10, 259.
285. Fong, R. J., Robertson, A., Mallon, P. E., Thompson, R. L. (2018). The impact of plasticizer and degree of hydrolysis on free volume of poly (vinyl alcohol) films. *Polymers*, 10(9), 1036.
286. Bo, S., Zhang, L., Han, S., Li, Y., Li, W., Xing, W. (2018). Fabrication of bilayer catalytic composite membrane PVA-SA/SPVA and application for ethyl acetate synthesis. *Journal of Membrane Science*, 563, 10-21.
287. Deshmukh, A., Wadaskar, P., Malpe, D. (1995). Fluorine in environment: A review. *Gondwana Geological Magazine*, 9, 1-20.
288. Murmu, R., Roy, D., Patra, S. C., Sutar, H., Senapati, P. (2022). Preparation and characterization of the SPEEK/PVA/Silica hybrid membrane for direct methanol fuel cell (DMFC). *Polymer Bulletin*, 79(4), 2061-2087.
289. Reyes-Rodriguez, J. L., Escorihuela, J., García-Bernabé, A., Giménez, E., Solorza-Feria, O., Compañ, V. (2017). Proton conducting electrospun sulfonated polyether ether ketone graphene oxide composite membranes. *RSC Advances*, 7(84), 53481-53491.
290. Yoon, S. I., Ma, K. Y., Kim, T.-Y., Shin, H. S. (2021). Correction: Proton conductivity of a hexagonal boron nitride membrane and its energy applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(4), 2470-2470.
291. Wang, L., Yi, B., Zhang, H., Liu, Y., Xing, D., Shao, Z.-G., Cai, Y. (2007). Sulfonated polyimide/PTFE reinforced membrane for PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 167(1), 47-52.
292. Haragirimana, A., Li, N., Hu, Z., Chen, S. (2021). A facile, effective thermal crosslinking to balance stability and proton conduction for proton exchange membranes based on blend sulfonated poly (ether ether ketone)/sulfonated poly (arylene ether sulfone). *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(29), 15866-15877.
293. Park, C. H., Lee, C. H., Guiver, M. D., Lee, Y. M. (2011). Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Progress in Polymer Science*, 36(11), 1443-1498.
294. Akbarian-Feizi, L., Mehdipour-Ataei, S., Yeganeh, H. (2010). Candidate for nafion substitution in fuel cell Survey of sulfonated polyimide membrane as a good. *Materials Science*, 17, 114-121.
295. Tamura, T., Kawakami, H. (2010). Aligned electrospun nanofiber composite membranes for fuel cell electrolytes. *Nano Letters*, 10(4), 1324-1328.

296. Gao, C., Chen, J., Zhang, B., Wang, L. (2020). Effect of chemical structure and degree of branching on the stability of proton exchange membranes based on sulfonated polynaphthylimides. *Polymers*, 12(3), 652.
297. Altaf, F., Batool, R., Gill, R., Rehman, Z. U., Majeed, H., Ahmad, A., Shafiq, M., Dastan, D., Abbas, G., Jacob, K. (2021). Synthesis and electrochemical investigations of ABPBI grafted montmorillonite based polymer electrolyte membranes for PEMFC applications. *Renewable Energy*, 164, 709-728.
298. Charmi, J., Nosrati, H., Amjad, J. M., Mohammadkhani, R., Danafar, H. (2019). Polyethylene glycol (PEG) decorated graphene oxide nanosheets for controlled release curcumin delivery. *Heliyon*, 5(4), e01466.
299. Vrandečić, N. S., Erceg, M., Jakić, M., Klarić, I. (2010). Kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene glycol) and poly (ethylene oxide) s of different molecular weight. *Thermochimica Acta*, 498(1-2), 71-80.
300. Barron, M. K., Young, T. J., Johnston, K. P., Williams, R. O. (2003). Investigation of processing parameters of spray freezing into liquid to prepare polyethylene glycol polymeric particles for drug delivery. *Aaps Pharmscitech*, 4, 1-13.
301. Kim, O., Kim, K., Choi, U. H., Park, M. J. (2018). Tuning anhydrous proton conduction in single-ion polymers by crystalline ion channels. *Nature Communications*, 9(1), 5029.
302. Jayaramudu, T., Raghavendra, G. M., Varaprasad, K., Reddy, G. V. S., Reddy, A. B., Sudhakar, K., Sadiku, E. R. (2016). Preparation and characterization of poly (ethylene glycol) stabilized nano silver particles by a mechanochemical assisted ball mill process. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(7).
303. Athanasoulia, I.-G., Tarantili, P. A. (2017). Preparation and characterization of polyethylene glycol/poly (L-lactic acid) blends. *Pure and Applied Chemistry*, 89(1), 141-152.
304. Jihad, M. A., Noori, F. T., Jabir, M. S., Albukhaty, S., AlMalki, F. A., Alyamani, A. A. (2021). Polyethylene glycol functionalized graphene oxide nanoparticles loaded with nigella sativa extract: a smart antibacterial therapeutic drug delivery system. *Molecules*, 26(11), 3067.
305. Ahmadi, S., Abolghasemi, H., Jafarinejad, S. (2007). Investigation of mechanical, thermal and chemical properties of HDPE/PEG/OMT nanocomposites. *Journal of Applied Sciences*, 7(18), 2591-2597.
306. Ahmad, M. B., Tay, M. Y., Shameli, K., Hussein, M. Z., Lim, J. J. (2011). Green synthesis and characterization of silver/chitosan/polyethylene glycol nanocomposites without any reducing agent. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(8), 4872-4884.
307. Li, F. J., Zhang, S. D., Liang, J. Z., Wang, J. Z. (2015). Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(5), 465-475.

308. Ramlli, M., Maksud, M., Isa, M. (2017). Characterization of polyethylene glycol plasticized carboxymethyl cellulose-ammonium fluoride solid biopolymer electrolytes. *AIP Conference Proceedings*, 1826(1), 1-6.
309. Abu Ghalia, M., Dahman, Y. (2015). Radiation crosslinking polymerization of poly (vinyl alcohol) and poly (ethylene glycol) with controlled drug release. *Journal of Polymer Research*, 22, 1-9.
310. Kou, Y., Wang, S., Luo, J., Sun, K., Zhang, J., Tan, Z., Shi, Q. (2019). Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 128, 259-274.
311. Zhang, J., Li, H., Tu, J., Shi, R., Luo, Z., Xiong, C., Jiang, M. (2018). Shape stability of polyethylene glycol/acetylene black phase change composites for latent heat storage. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 1-9.
312. Pramono, E., Utomo, S., Wulandari, V., Clegg, F. (2016). The effect of polyethylene glycol Mw 400 and 600 on stability of Shellac Waxfree. *Journal of physics: Conference series*, 776(2016), 1-7.
313. Zhu, B., He, S., Wu, Y., Li, S., Shao, L. (2022). One-step synthesis of structurally stable CO₂-philic membranes with ultra-high PEO loading for enhanced carbon capture. *Engineering*, 1-9.
314. Dimitrov, I., Tsvetanov, C. B. (2012). 4.27 - Oligomeric Poly(ethylene oxide)s. Functionalized Poly(ethylene glycol)s. PEGylation. In K. Matyjaszewski & M. Möller (Editörler). *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Amsterdam: Elsevier, 679-693.
315. Yang, S. J., Jang, W., Lee, C., Shul, Y. G., Han, H. (2005). The effect of crosslinked networks with poly (ethylene glycol) on sulfonated polyimide for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(12), 1455-1464.
316. Jodat, H., Mortezaei, M., Mahdavi, H., Ahmadian-Alam, L., Manafi, P. (2016). Effect of polyethylene glycol on sulfonated polyether imide (SPEI) for fuel cell applications. *Polymer Science Series B*, 58(2), 205-213.
317. McNamee, C. E., Yamamoto, S., Higashitani, K. (2007). Effect of the physicochemical properties of poly (ethylene glycol) brushes on their binding to cells. *Biophysical journal*, 93(1), 324-334.
318. Zhu, Y., Wu, W., Gao, M., Yan, J., Wang, B. (2022). Molecular Compatibility and Hydrogen Bonding Mechanism of PES/PEI Blends. *Polymers*, 14(15), 3046.
319. Shahkaramipour, N., Tran, T. N., Ramanan, S., Lin, H. (2017). Membranes with surface-enhanced antifouling properties for water purification. *Membranes*, 7(1), 13.
320. Ahmad, A., Waheed, S., Khan, S. M., Shafiq, M., Farooq, M., Sanaullah, K., Jamil, T. (2015). Effect of silica on the properties of cellulose acetate/polyethylene glycol membranes for reverse osmosis. *Desalination*, 355, 1-10.

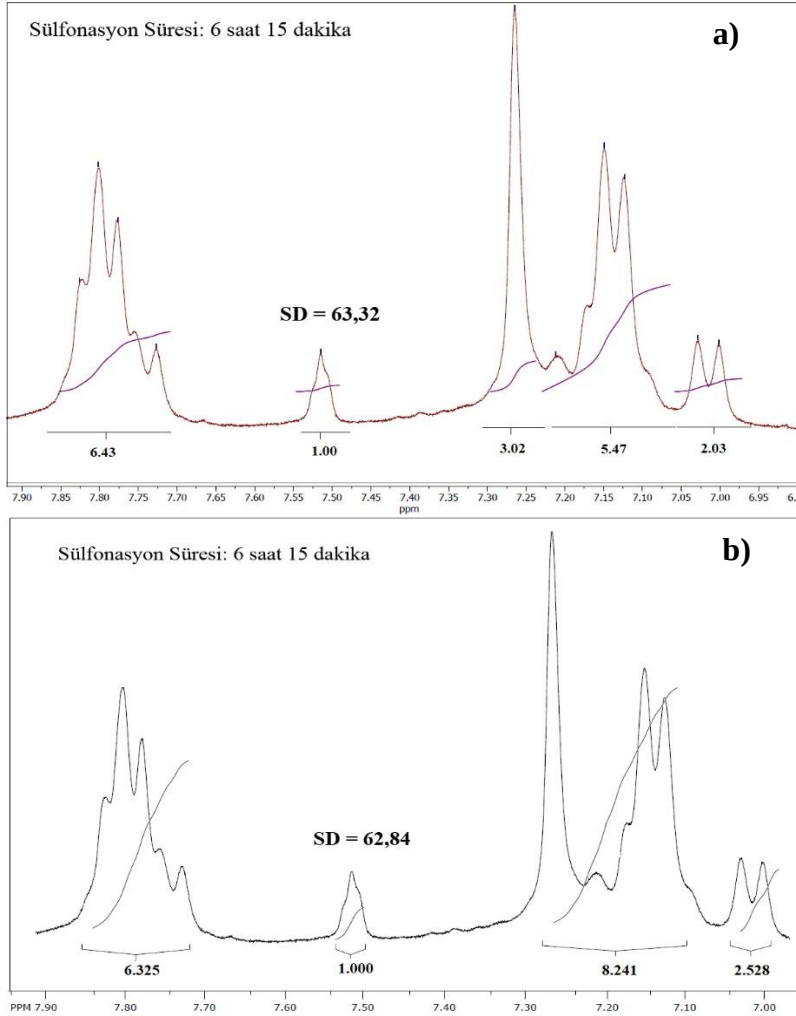
321. Bai, H., Zhou, Y., Wang, X., Zhang, L. (2012). The permeability and mechanical properties of cellulose acetate membranes blended with polyethylene glycol 600 for treatment of municipal sewage. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 346-351.
322. Dai, Z., Aboukeila, H., Ansaloni, L., Deng, J., Giacinti Baschetti, M., Deng, L. (2019). Nafion/PEG hybrid membrane for CO₂ separation: Effect of PEG on membrane micro-structure and performance. *Separation and Purification Technology*, 214, 67-77.
323. Li, Z., Liu, X., Chao, D., Lu, X., He, L., Yang, Y., Zhang, W. (2010). Crosslinked sulfonated poly (arylene ether ketone) with pendant carboxylic acid group via poly (ethylene glycol) for proton exchange membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(6), 3318-3323.
324. Nearingburg, B., Elias, A. L. (2012). Photopolymerizable sulfonated poly(ethylene glycol) proton exchange membranes for microfluidic and fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 389, 148-154.
325. Tsai, L.-D., Chien, H.-C., Wang, C.-H., Lai, C.-M., Lin, J.-N., Zhu, C.-Y., Chang, F.-C. (2013). Poly (ethylene glycol) modified activated carbon for high performance proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(26), 11331-11339.
326. Ariono, D., Prabandari, D., Wulandari, R., Wenten, I. (2017). Preparation and characterization of polysulfone/PEG heterogeneous ion exchange membrane for reverse electrodialysis (RED). *Journal of Physics: Conference Series*, 877, 1-6.
327. Wen, H.-Y., Wang, G.-H., Chang, M.-Y., Huang, W.-Y., Hsieh, T.-L. (2022). Efficiency Analysis of Fuel Cell Components with Ionic Poly-Arylether Composite Membrane. *Membranes*, 12(12), 1238.
328. Kyriakou, N., Pizzoccaro-Zilamy, M.-A., Nijmeijer, A., Luiten-Olieman, M., Winnubst, L. (2020). Hydrolytic stability of PEG-grafted γ -alumina membranes: Alkoxysilane vs phosphonic acid linking groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 307, 110516.
329. Chang, Y., Brunello, G. F., Fuller, J., Hawley, M., Kim, Y. S., Disabb-Miller, M., Hickner, M. A., Jang, S. S., Bae, C. (2011). Aromatic ionomers with highly acidic sulfonate groups: acidity, hydration, and proton conductivity. *Macromolecules*, 44(21), 8458-8469.
330. Gao, L., Luo, H., Wang, Q., Hu, G., Xiong, Y. (2021). Synergistic effect of hydrogen bonds and chemical bonds to construct a starch-based water-absorbing/retaining hydrogel composite reinforced with cellulose and poly (ethylene glycol). *ACS omega*, 6(50), 35039-35049.
331. Dalhaimer, P., Blankenship, K. R. (2022). All-Atom Molecular Dynamics Simulations of Polyethylene Glycol (PEG) and LIMP-2 Reveal That PEG Penetrates Deep into the Proposed CD36 Cholesterol-Transport Tunnel. *ACS omega*, 7(18), 15728-15738.

332. Gupta, D., Choudhary, V. (2011). Studies on novel heat treated sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK]/diol membranes for fuel cell applications. *International journal of hydrogen energy*, 36(14), 8525-8535.
333. Yang, Y., Lu, F., Gao, X., Xie, S., Sun, N., Zheng, L. (2015). Effect of different ion-aggregating structures on the property of proton conducting membrane based on polyvinyl alcohol. *Journal of Membrane Science*, 490, 38-45.
334. Li, H., Zhang, G., Ma, W., Zhao, C., Zhang, Y., Han, M., Zhu, J., Liu, Z., Wu, J., Na, H. (2010). Composite membranes based on a novel benzimidazole grafted PEEK and SPEEK for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(20), 11172-11179.
335. Şahin, A. (2013). *Yakıt Hücrelerinde Kullanmak Üzere Nanokompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 140.
336. Salarizadeh, P., Javanbakht, M., Askari, M. B., Hooshyari, K., Moradi, M., Beydaghi, H., Rastgoo-Deylami, M., Enhessari, M. (2021). Novel proton conducting core-shell PAMPS-PVBS@ Fe₂TiO₅ nanoparticles as a reinforcement for SPEEK based membranes. *Scientific Reports*, 11(1), 4926.
337. Salehi Artimani, J., Arjomand, M., Enhessari, M., Javanbakht, M. (2021). Proton conducting nanocomposite membranes based on poly vinyl alcohol (PVA)/Glutaraldehyde (GA) for proton exchange membrane fuel cells. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40(1), 69-82.
338. Ebenezer, D., Deshpande, A. P., Haridoss, P. (2016). Cross-linked poly (vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid polymer as an electrolyte/electrode material for H₂-O₂ proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 304, 282-292.





EK-1. 6 saat 15 dakika ve 7 saat 15 dakika gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonu sonucu elde edilen SPEEK polimerlerinin H-NMR analiz sonuçları



Şekil 1.1. 6 saat 15 dakika süreyle sülfonasyon işlemi gerçekleştirilen SPEEK polimerinin H-NMR analiz sonuçları (a) MestreNova, b) SpinWorks 4)

Şekil 1.1a H-NMR grafiğinde SD'i bulmak için yapılan örnek hesaplama;

$$\text{SD'yi hesaplamak için kullanılan formül: } \frac{n}{12-2n} = \frac{\text{Alan } H_E}{\sum \text{Alan } H_{A,A',B,B',C,D}}$$

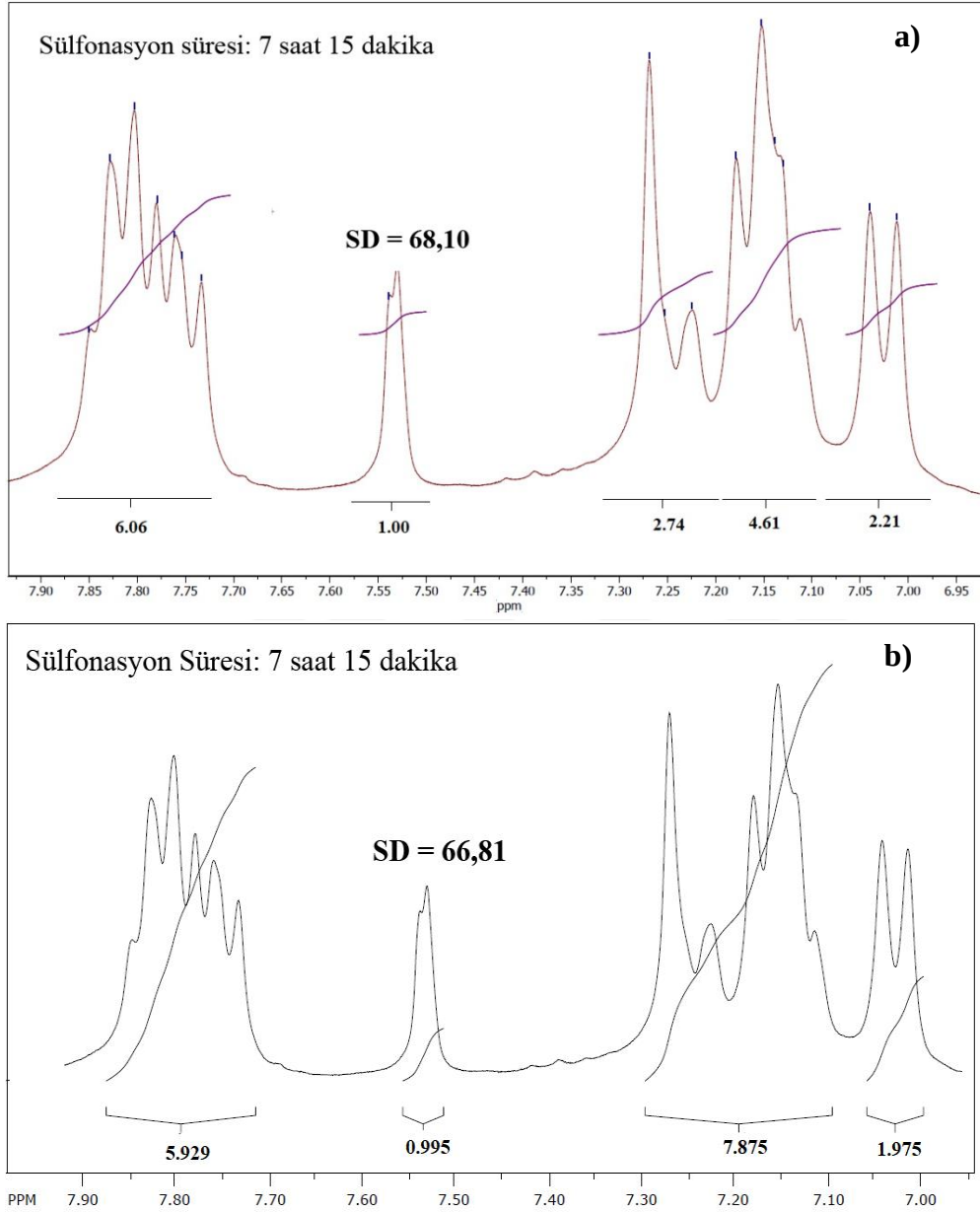
$$\text{Alan } H_E = 1,00$$

$$\text{Toplam Alan } H_{A,A',B,B',C,D} = 6,43 + 3,02 + 5,47 + 2,03 = 16,95$$

$$\frac{n}{12-2n} = \frac{1}{16,95}; \quad \frac{n}{12-2n} = 0,05899; \quad n = 0,6332$$

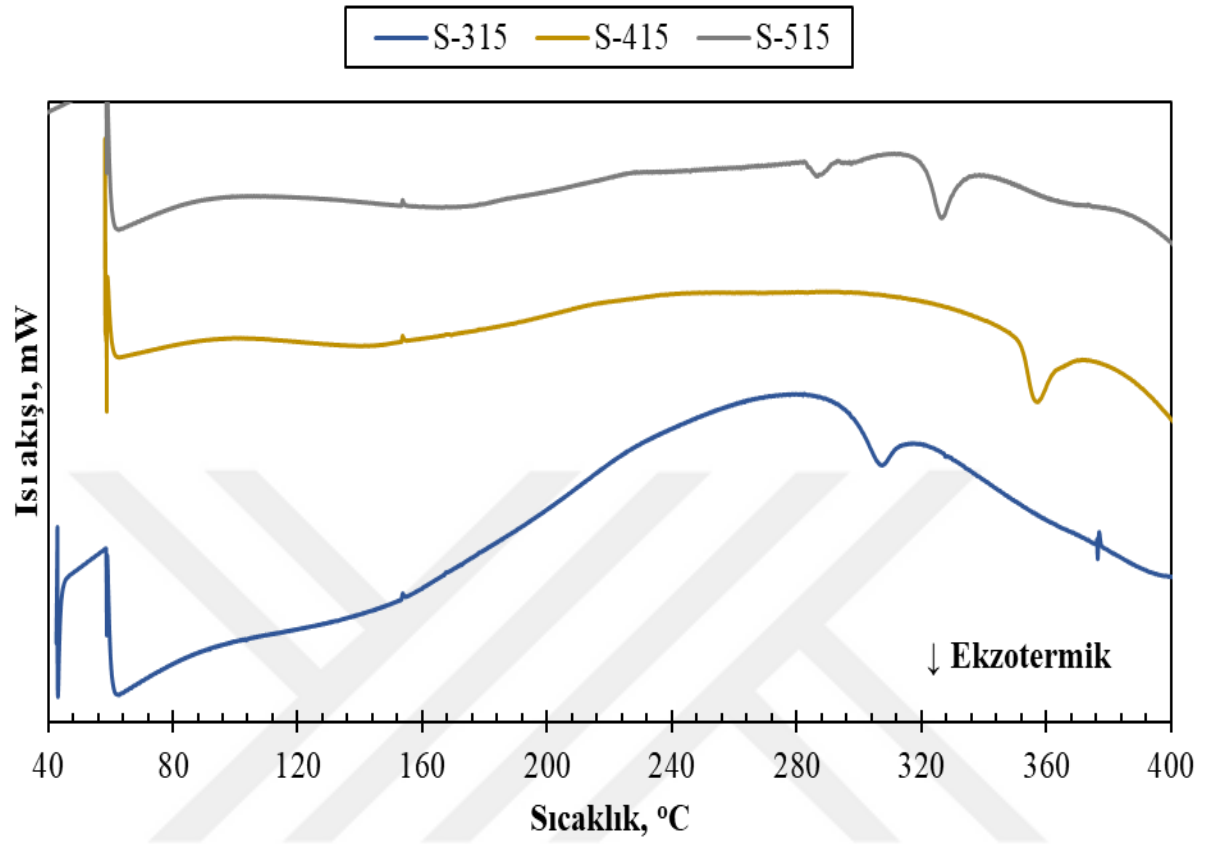
$$\text{SD} = n \times 100 = 0,6332 \times 100 = \%63,32$$

EK-1 (devam). 6 saat 15 dakika ve 7 saat 15 dakika gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonu sonucu elde edilen SPEEK polimerlerinin H-NMR analiz sonuçları



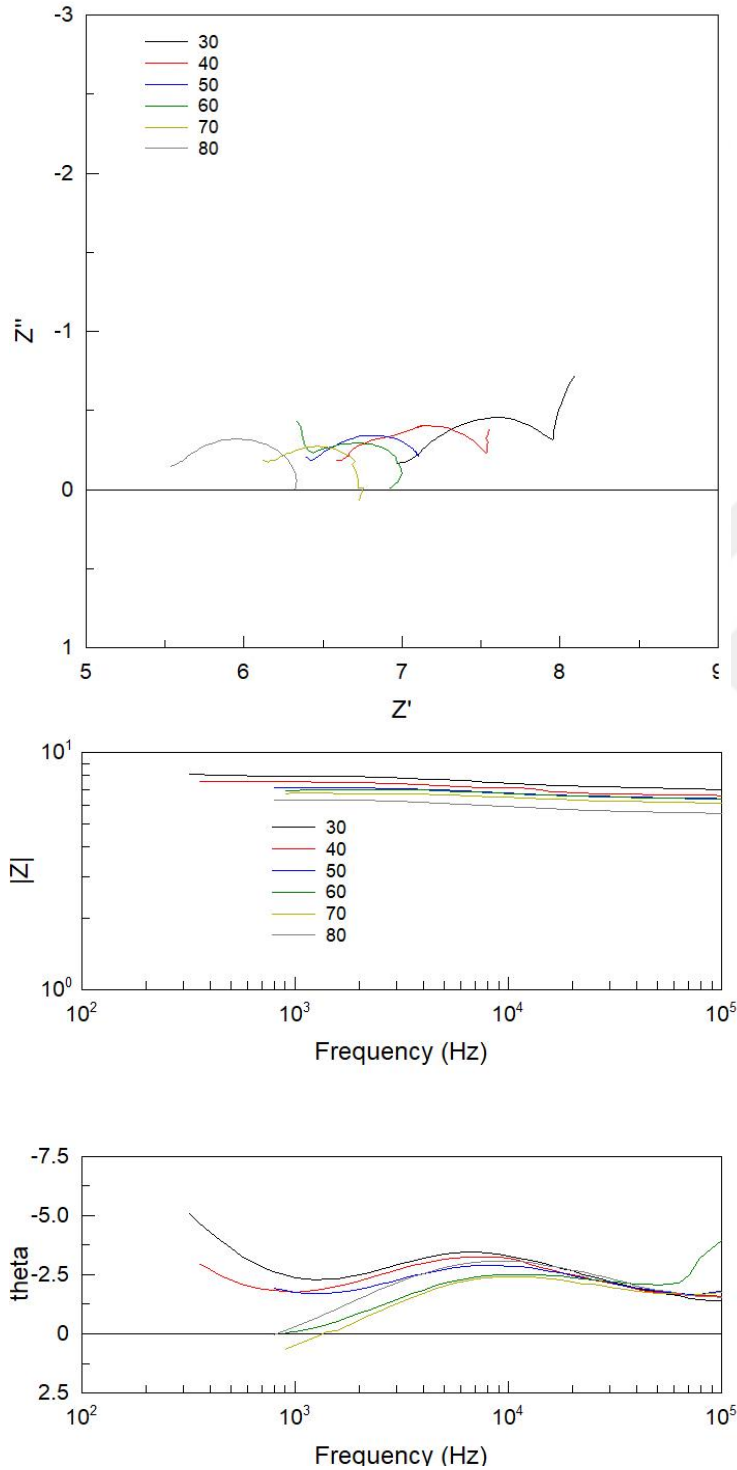
Şekil 1.2. 7 saat 15 dakika süreyle sülfonasyon işlemi gerçekleştirilen SPEEK polimerinin H-NMR analiz sonuçları (a) MestreNova, b) SpinWorks 4)

EK-2. Farklı SD'ye sahip SPEEK polimerlerinin DSC termogramları



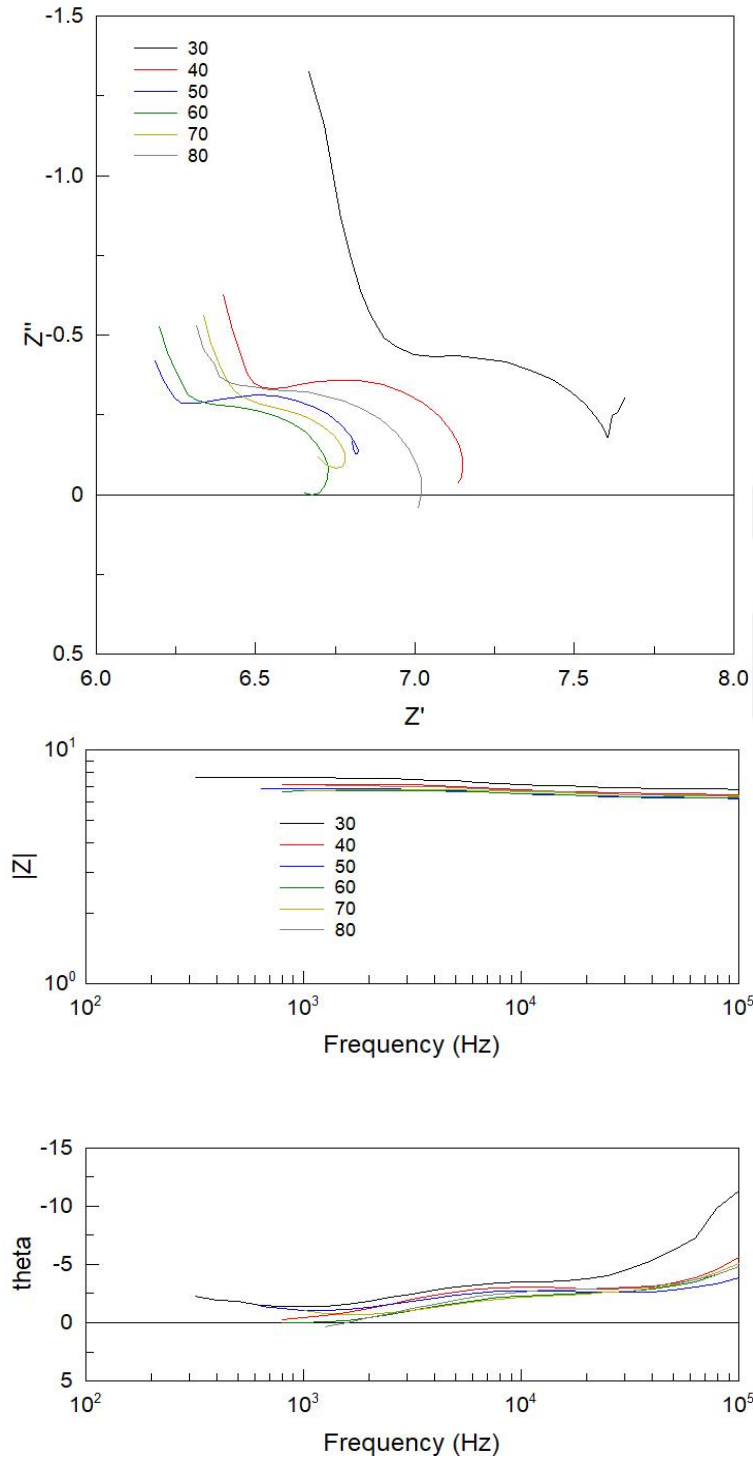
Şekil 2.1. SPEEK polimerlerinin geniş sıcaklık DSC termogramları

EK-3. İki farklı yöntem kullanılarak aktifleştirme işlemi gerçekleştirilen Nafion-117 ile tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



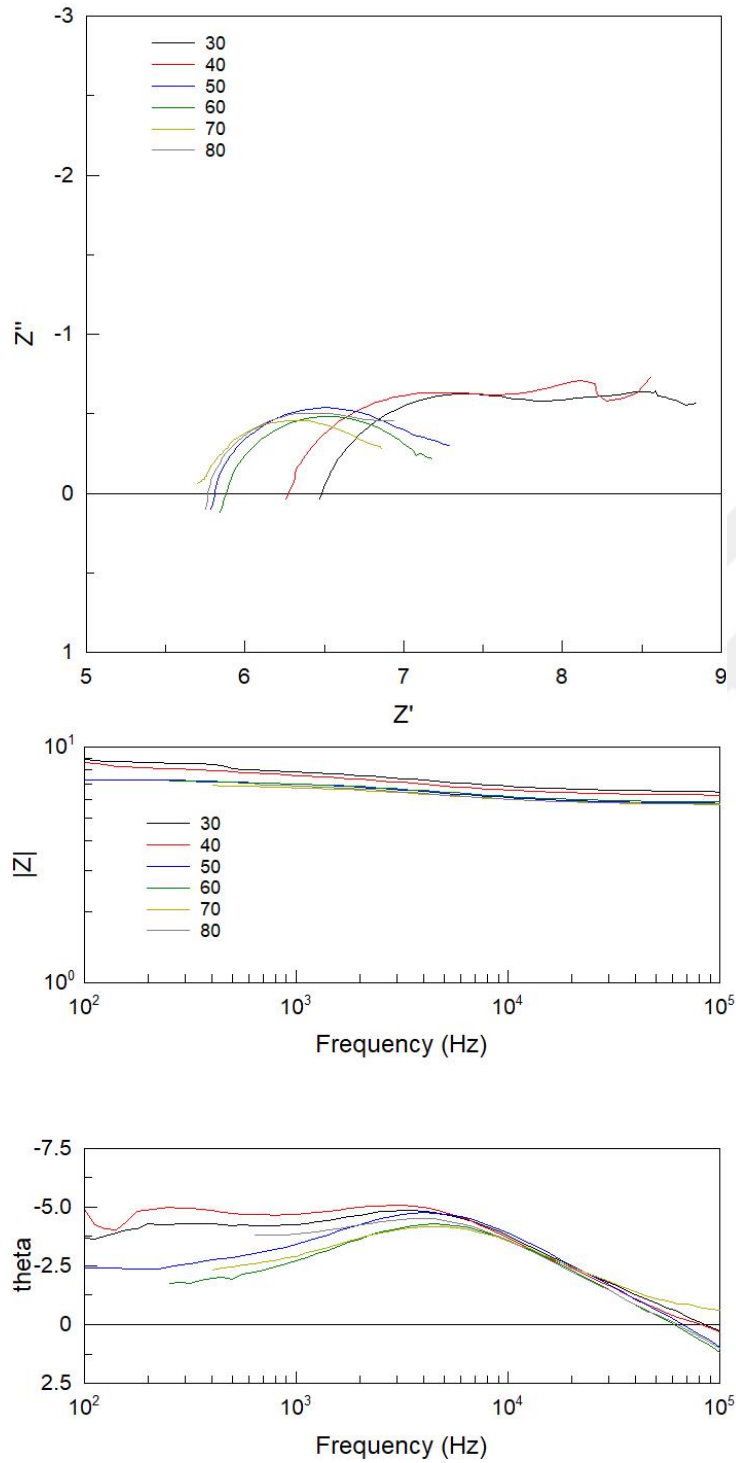
Şekil 3.1. Birinci yöntemle aktifleştirilen Nafion-117'nin cole-cole ve bode diyagramları

EK-3 (devam). İki farklı yöntem kullanılarak aktifleştirme işlemi gerçekleştirilen Nafion-117 ile tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



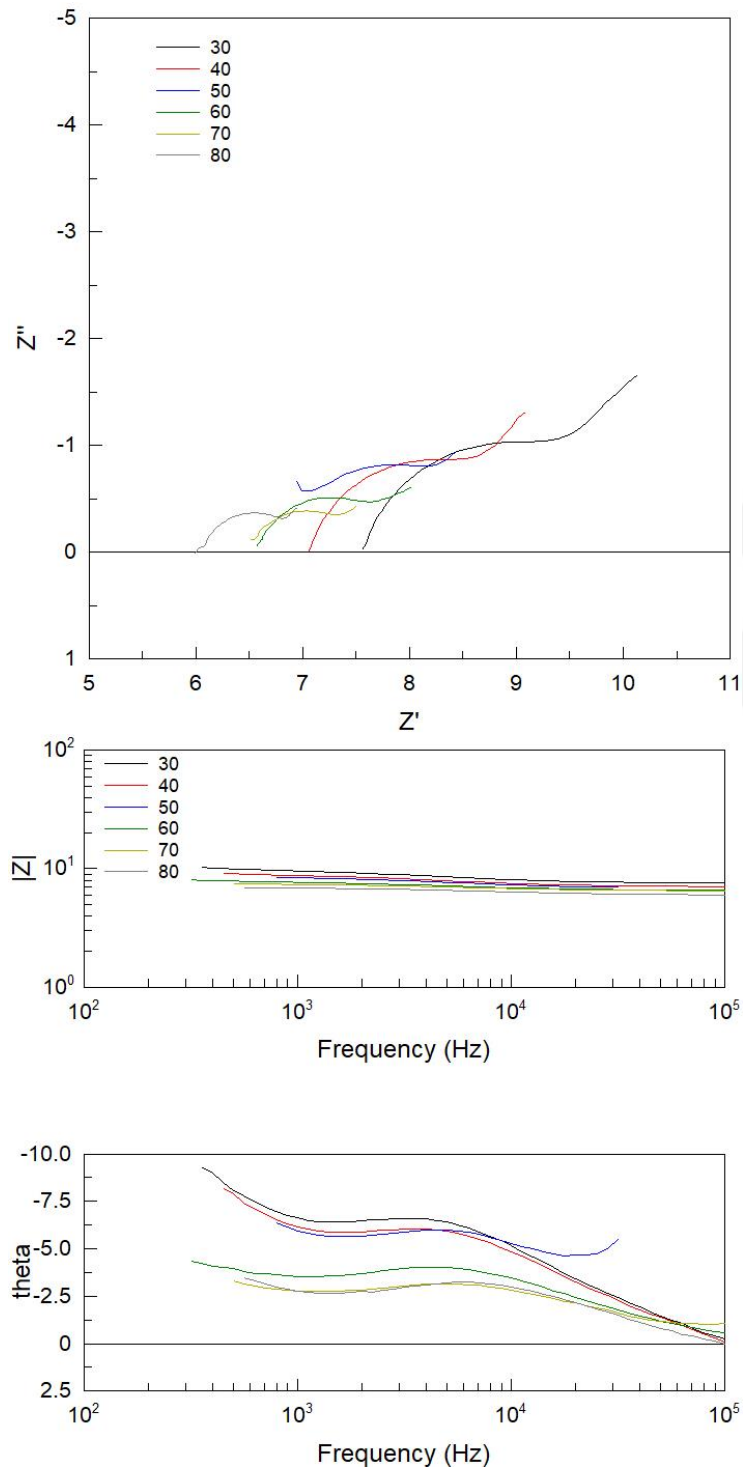
Şekil 3.2. İkinci yöntemle aktifleştirilen Nafion-117'nin cole-cole ve bode diyagramları

EK-4. Sentezlenen speck membranlarının tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



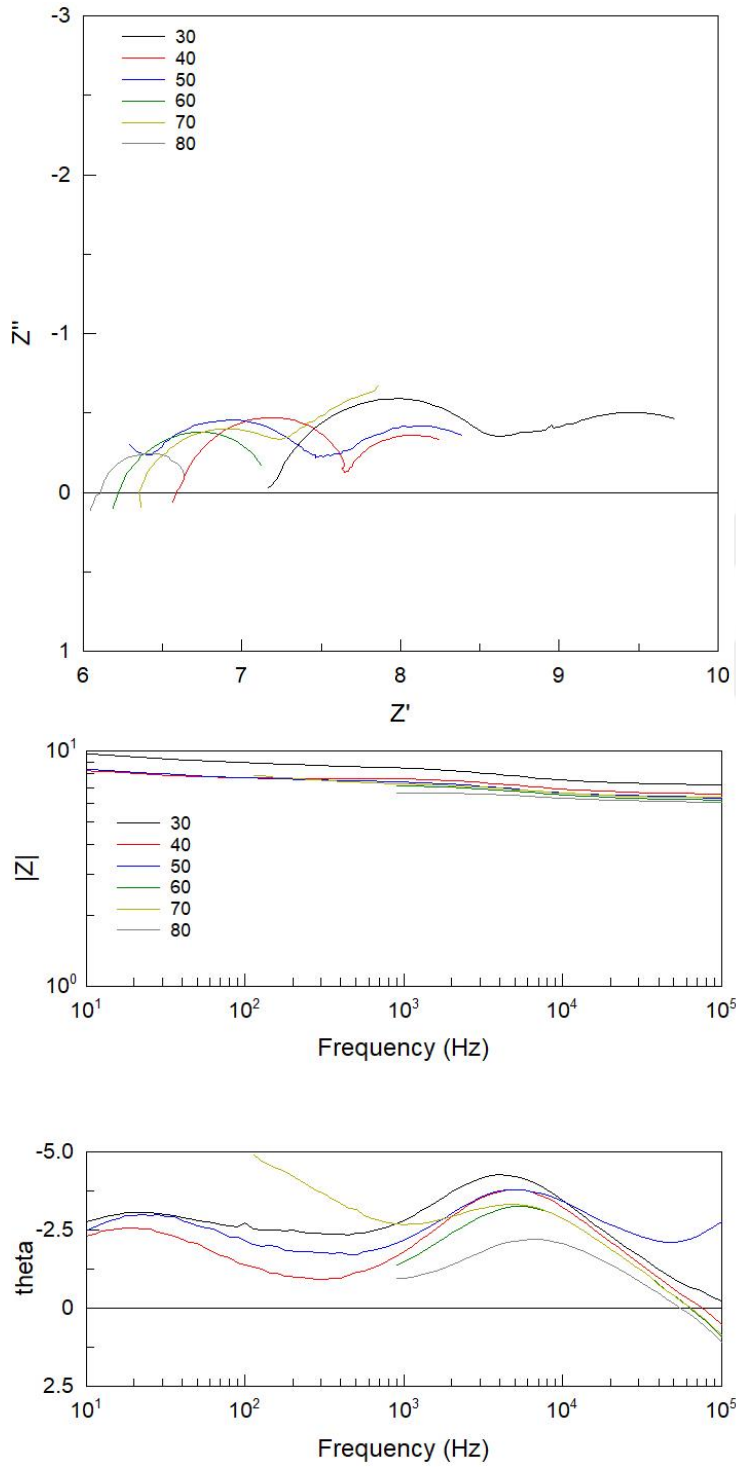
Şekil 4.1. S-315 kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-4 (devam). Sentezlenen SPEEK membranlarının tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



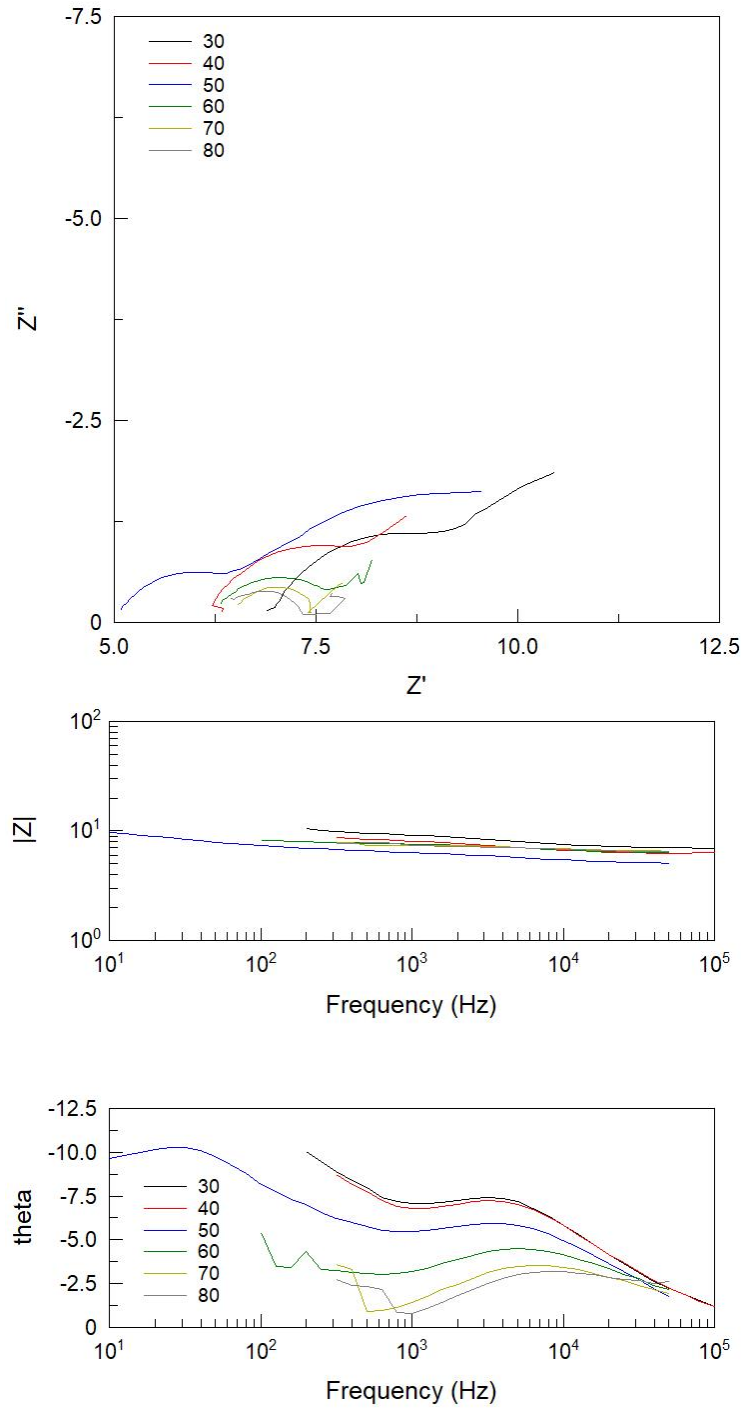
Şekil 4.2. S-415 kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-4 (devam). Sentezlenen SPEEK membranlarının tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



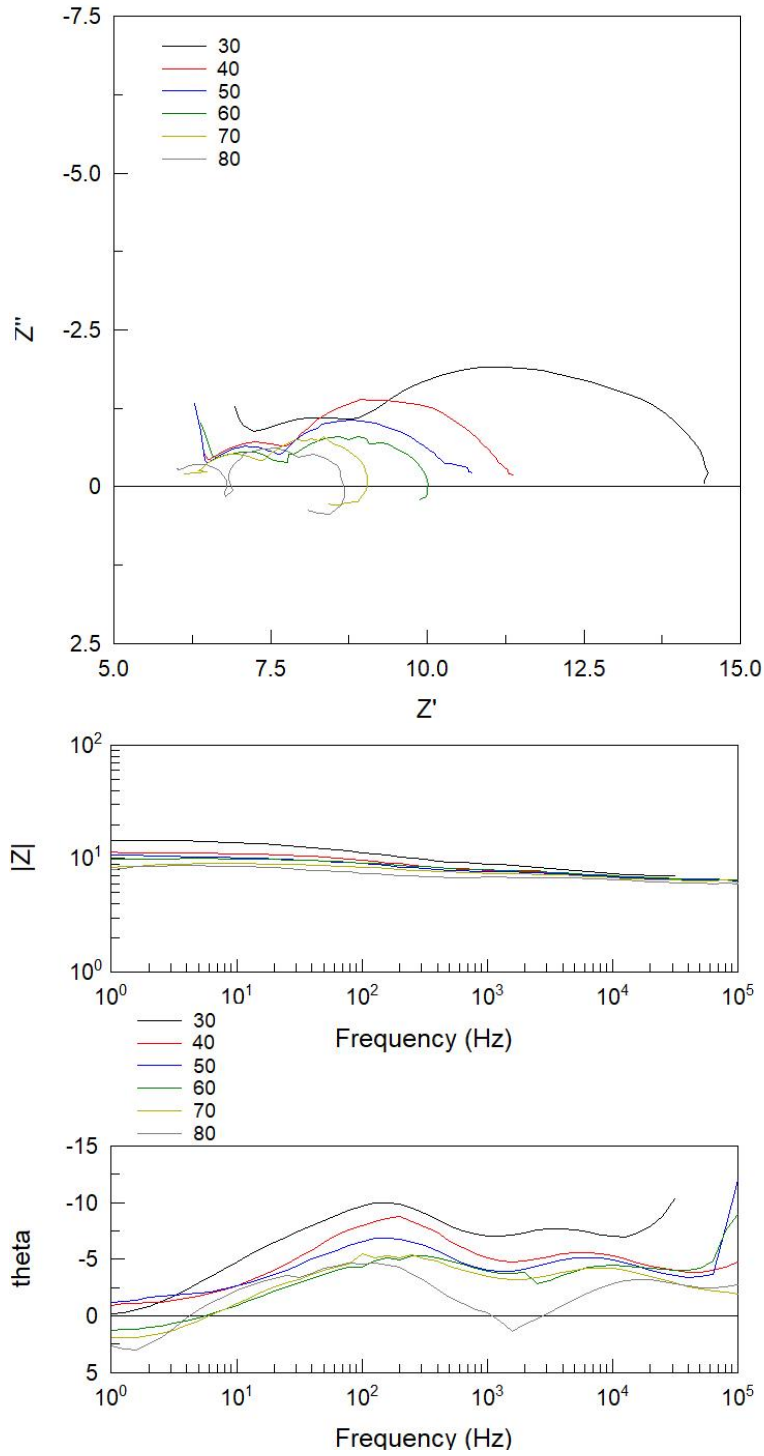
Şekil 4.3. S-515 kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-5. Sentezlenen S515-P ve S515-P-TC180-48S kodlu membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



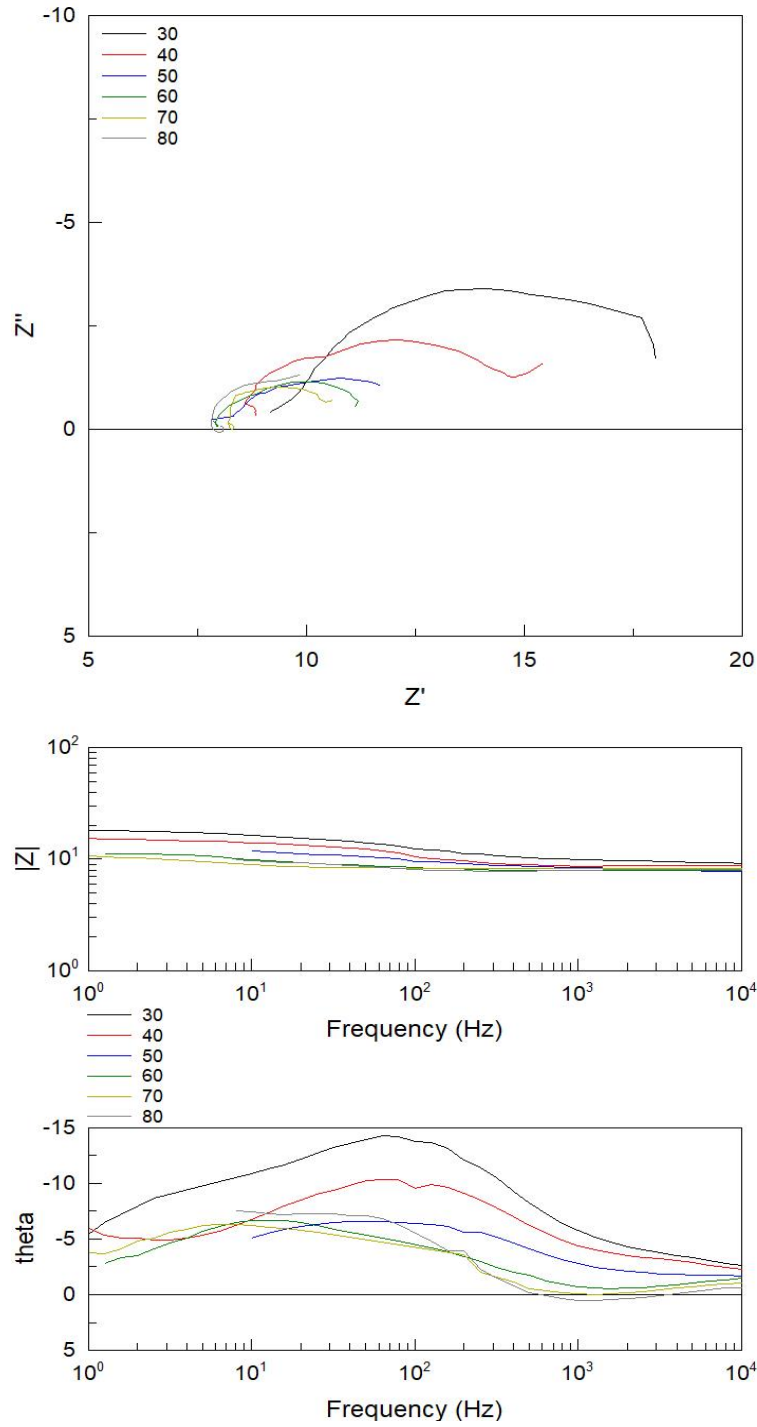
Şekil 5.1. S515-P kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-5 (devam). Sentezlenen S515-P ve S515-P-TC180-48s kodlu membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



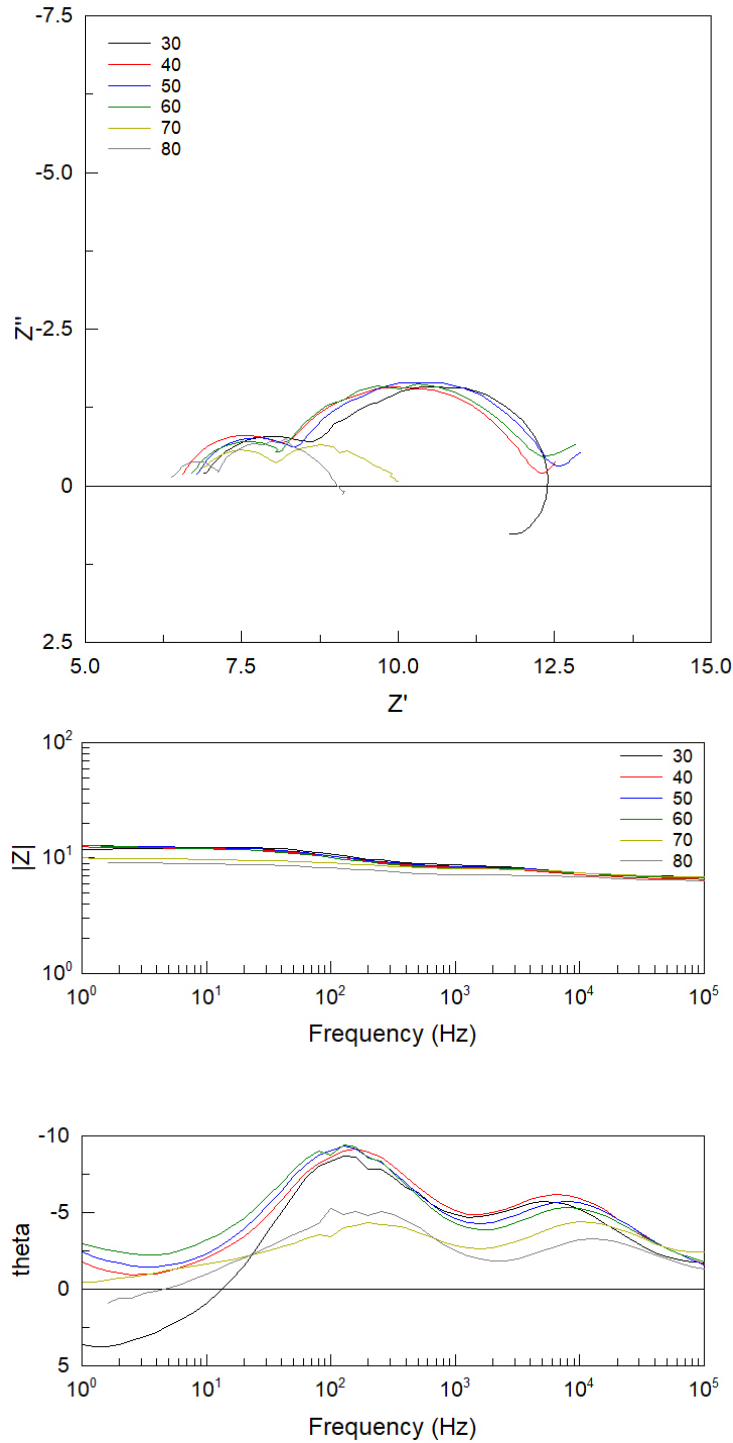
Şekil 5.2. S515-P-TC180-48s kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

Ek-6. Farklı kütle oranlarıdaki SPEEK-PVA karışım membranlarının tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



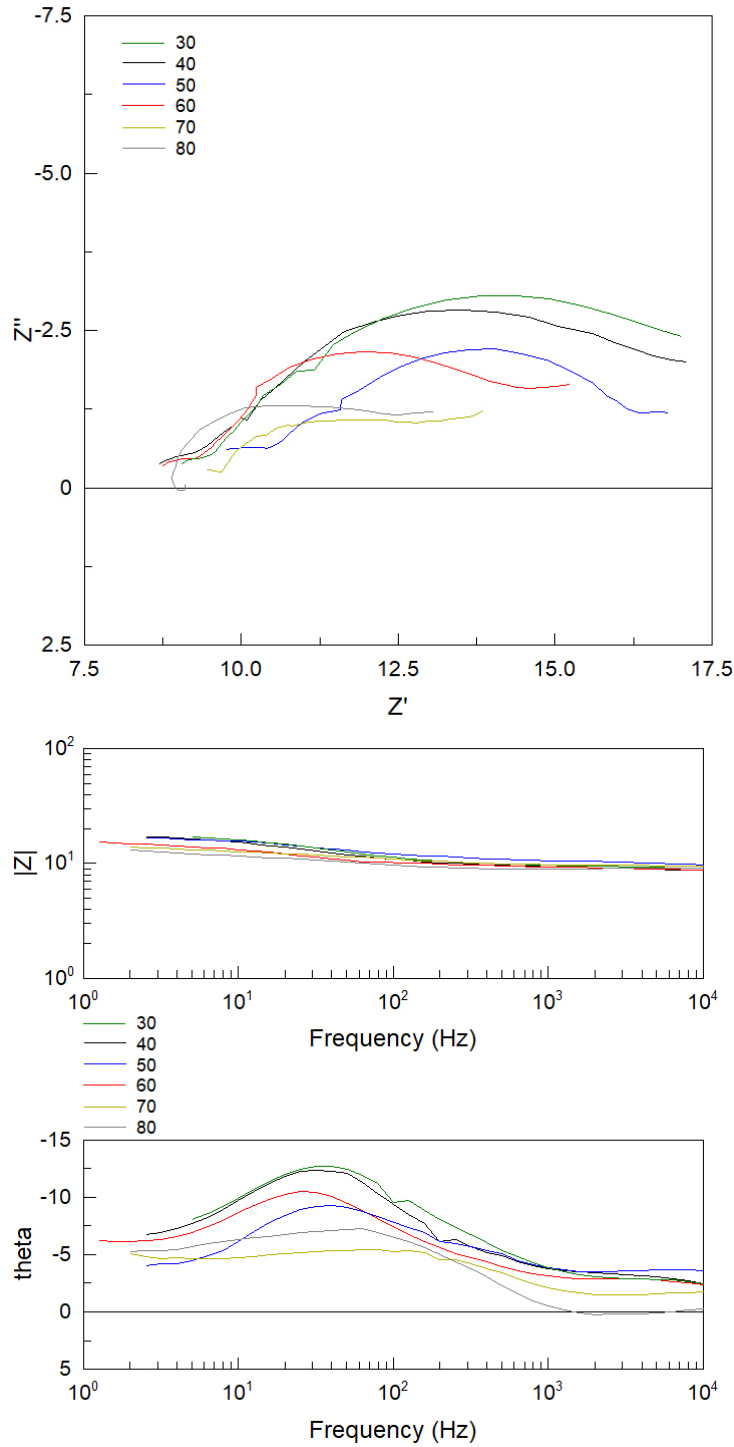
Şekil 6.1. S85-P15-TC180-48s kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-6 (devam). Farklı kütle oranlarıdaki SPEEK-PVA karışım membranlarının tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



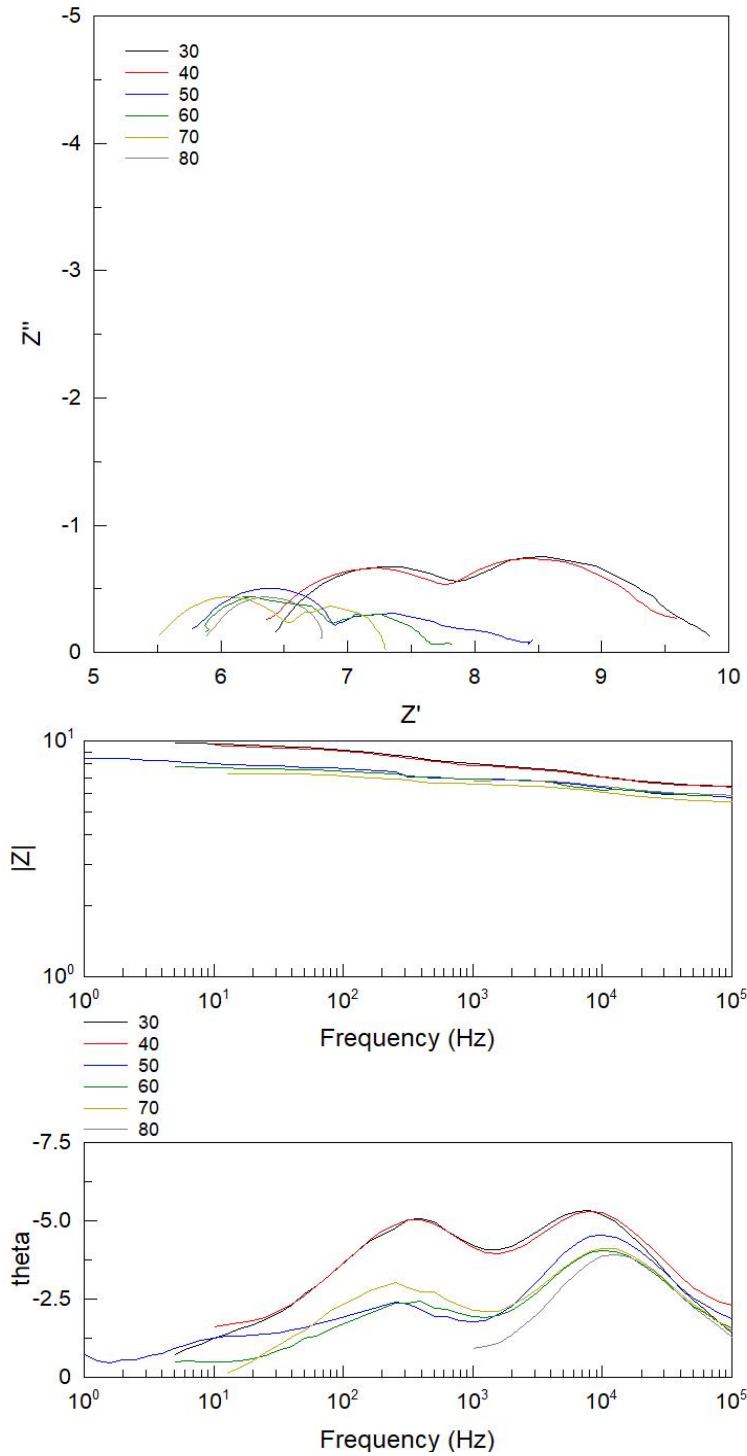
Şekil 6.2. S80-P20-TC180-48s kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-6 (devam). Farklı kütle oranlarıdaki SPEEK-PVA karışım membranlarının tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



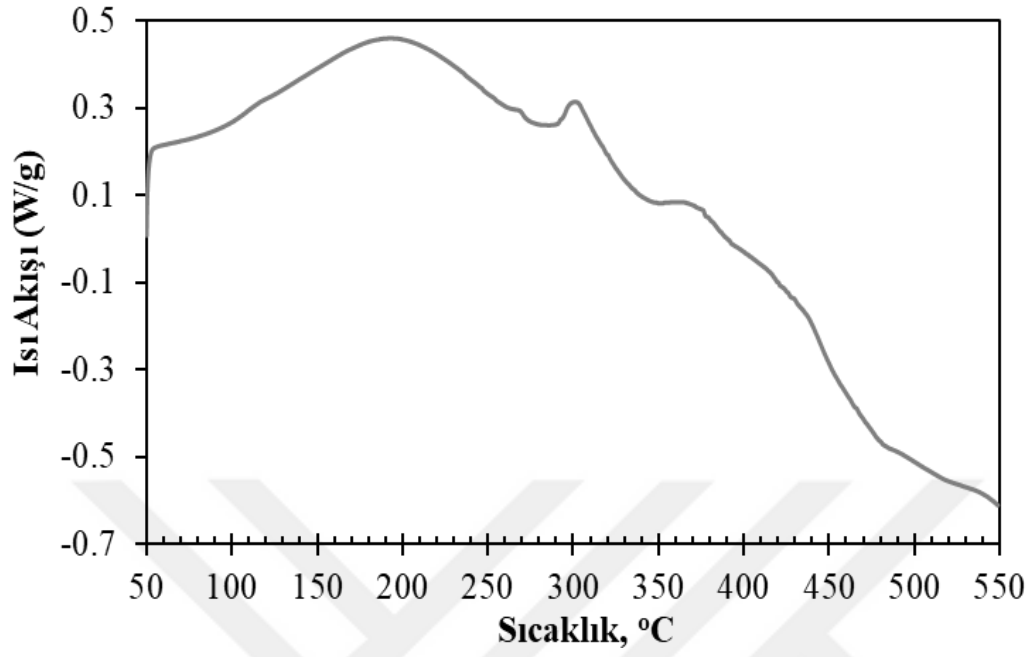
Şekil 6.3. S75-P25-TC180-48s kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-6 (devam). Farklı kütle oranlarıdaki SPEEK-PVA karışım membranlarının tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



Şekil 6.4. S70-P30-TC180-48s kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

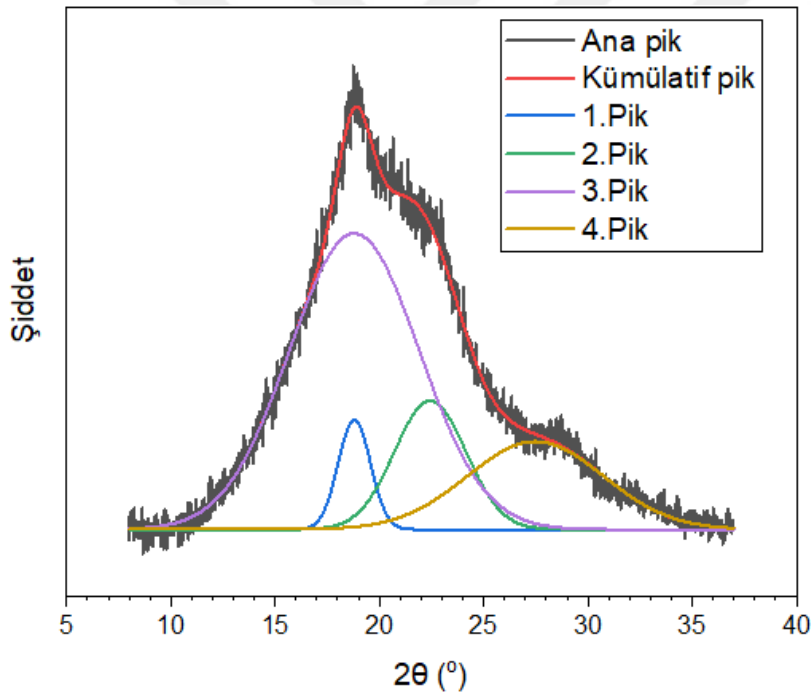
EK-7. S85-P15-TC180-48S kodlu membranin DSC termogramı



Şekil 7.1. S85-P15-TC180-48s kodlu membranin geniş sıcaklık DSC termogramı

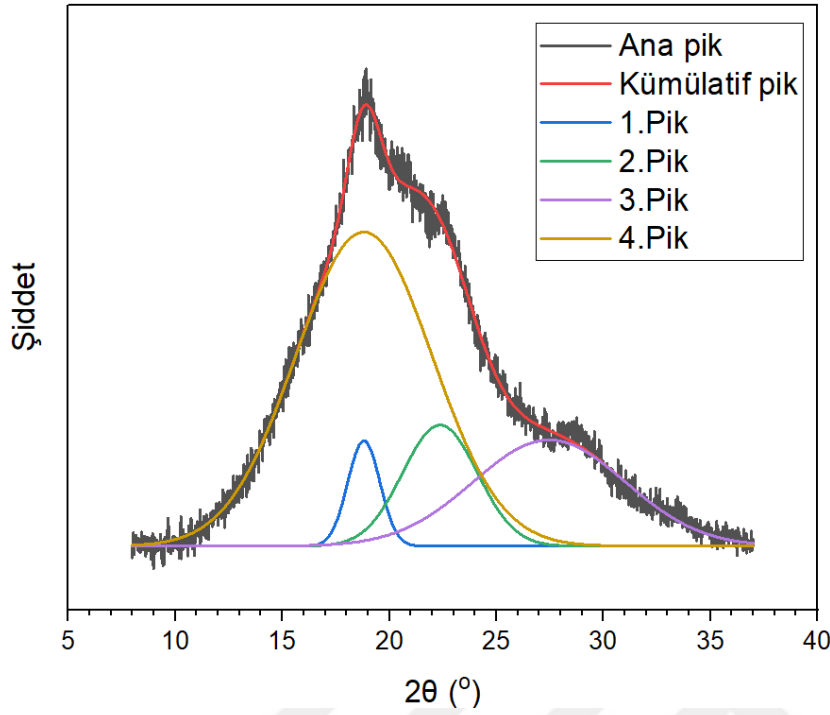
EK-8. FBA katkılı membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler

Membranların XRD desenlerine uygulanan ters evrişim işlemi OriginPro2023® programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analysis sekmesinden Peak and baseline seçilmiş ardından multiple peak fit bölümü seçilmiştir. Gauss yaklaşımı kullanılan yöntemde geniş pikin altında kalan muhtemel pik bölgeleri işaretlenmiş ve iterasyon işlemleri uygulanarak kümülatif pikin ana pik ile kesişmesi sağlanmıştır. İterasyon işlemi tamamlandıktan sonra program çıktı olarak pik şiddetleri, pik alanı, FWHM, pikin merkezinin bulunduğu 2θ açısı gibi bilgileri vermektedir. Bu değerlerden yararlanılarak geniş pikin altında bulunan diğer pikler belirlenmiş ve membranların hem kristallik dereceleri hem de ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır.

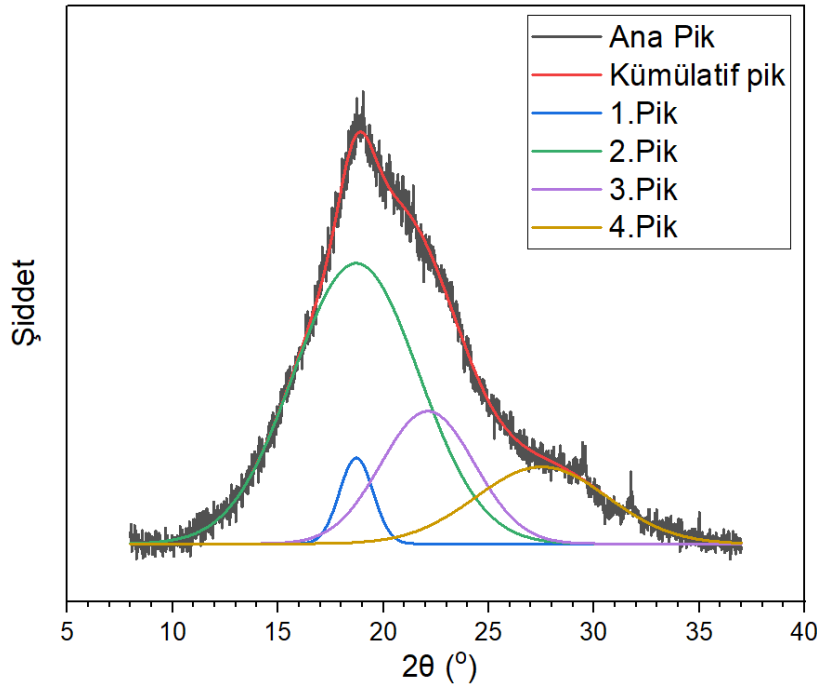


Şekil 8.1. SP-%1FBA kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

EK-8 (devam). FBA katkılı membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler

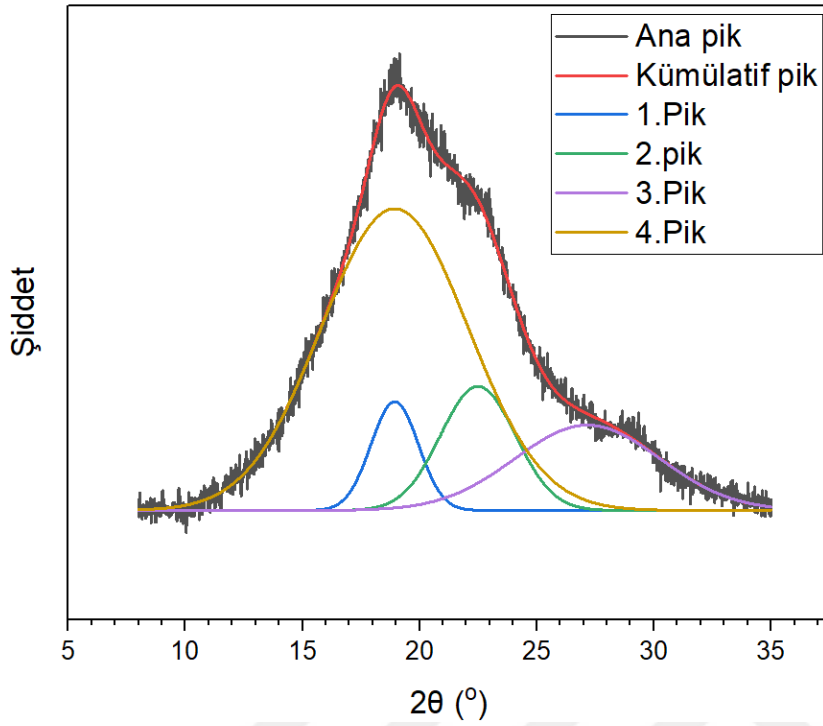


Şekil 8.2. SP-%5FBA kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

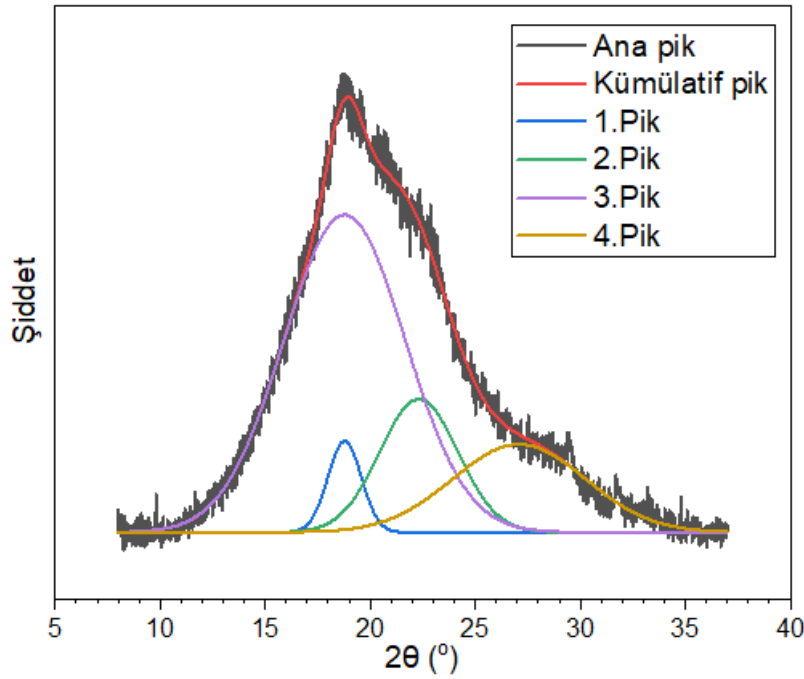


Şekil 8.3. SP-%7,5FBA kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

EK-8 (devam). FBA katkılı membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler

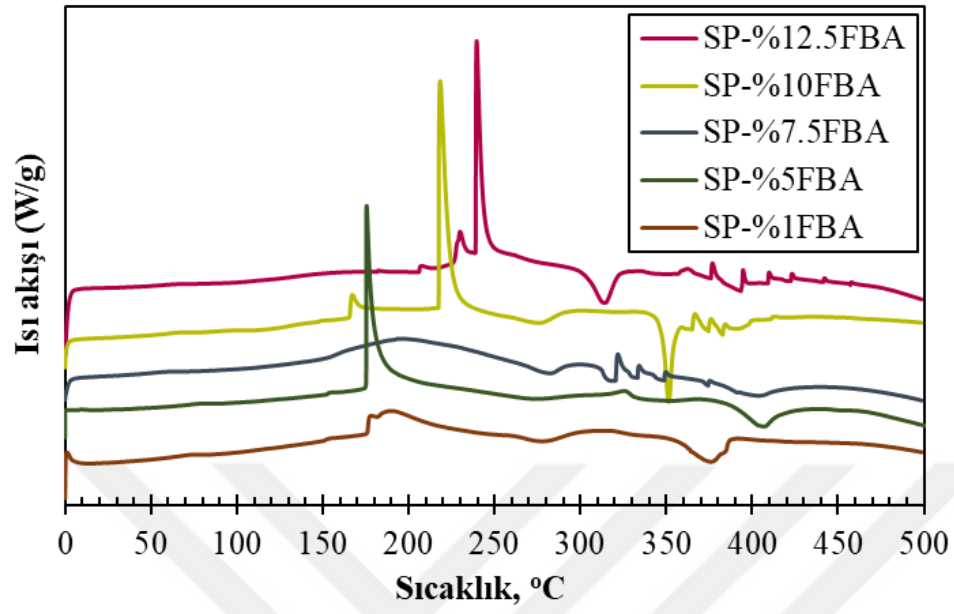


Şekil 8.4. SP-%10FBA kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik



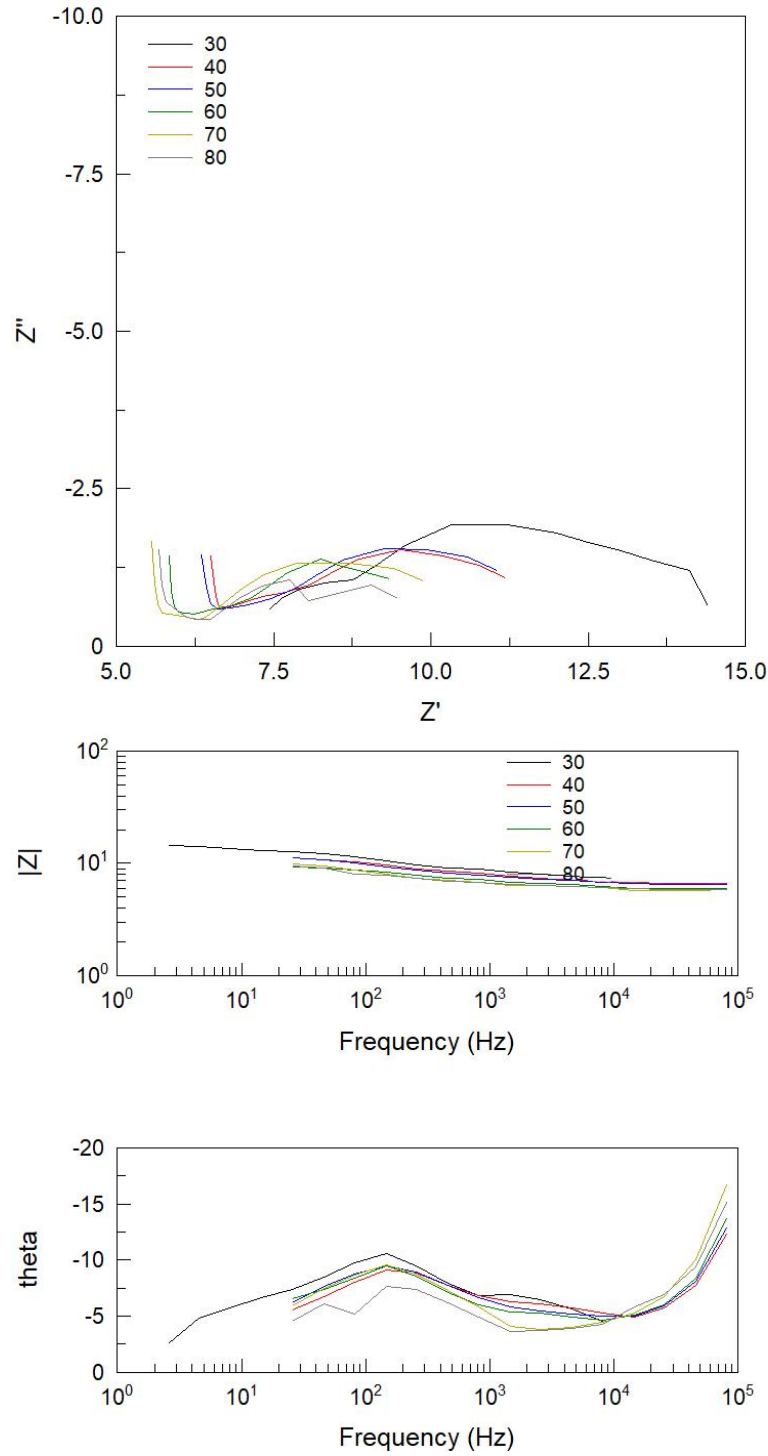
Şekil 8.5. SP-%12,5FBA kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

EK-9. FBA katkılı membranların DSC termogramları



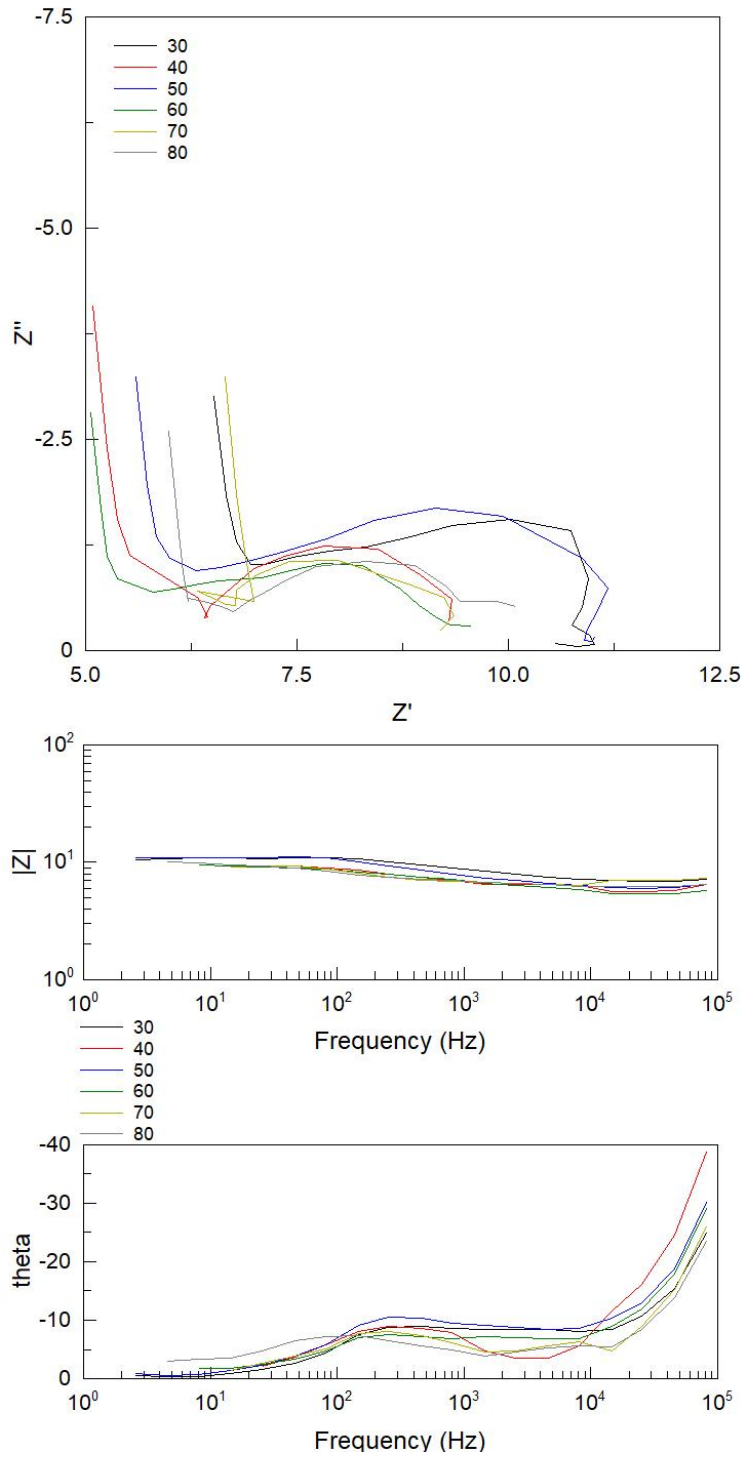
Şekil 9.1. FBA katkılı membranların geniş sıcaklık DSC termogramı

EK-10. FBA katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



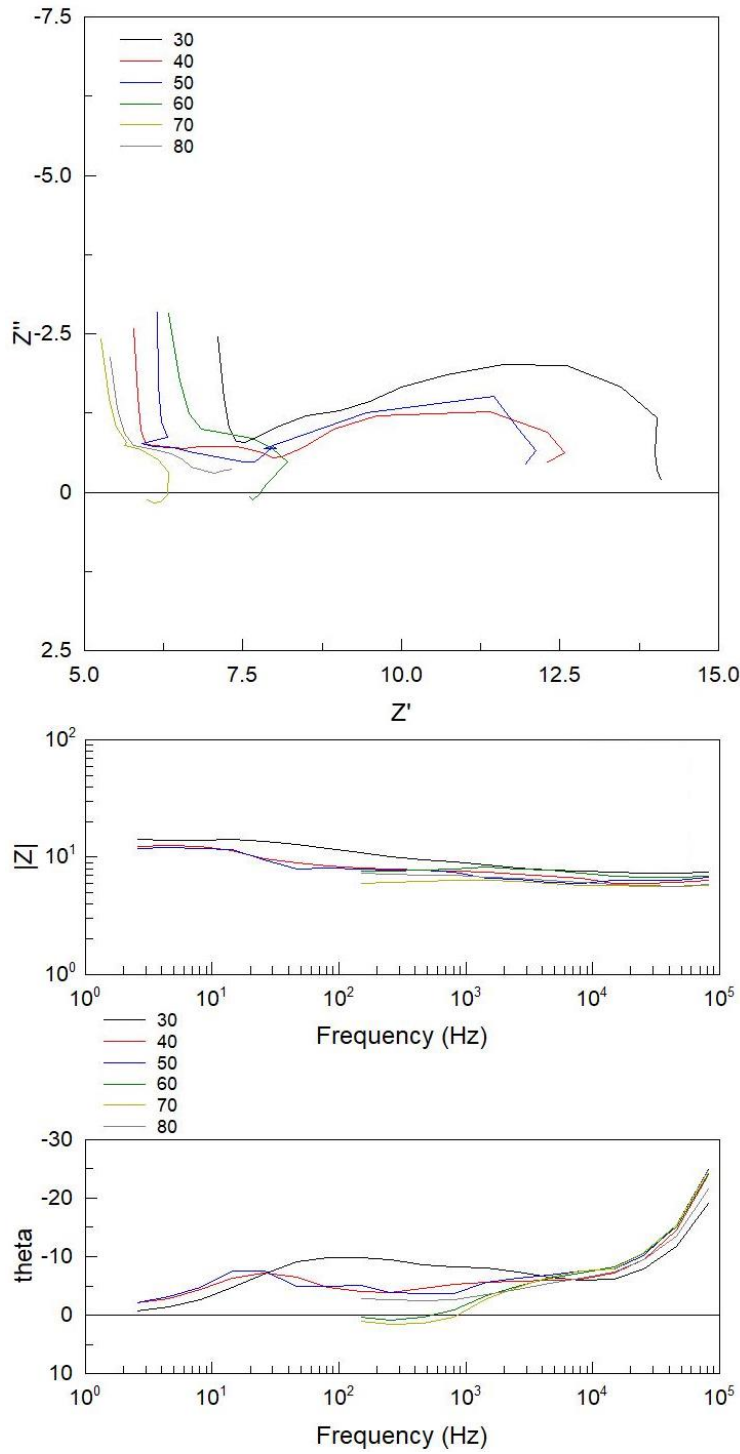
Şekil 10.1. SP-1FBA kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-10 (devam). FBA katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



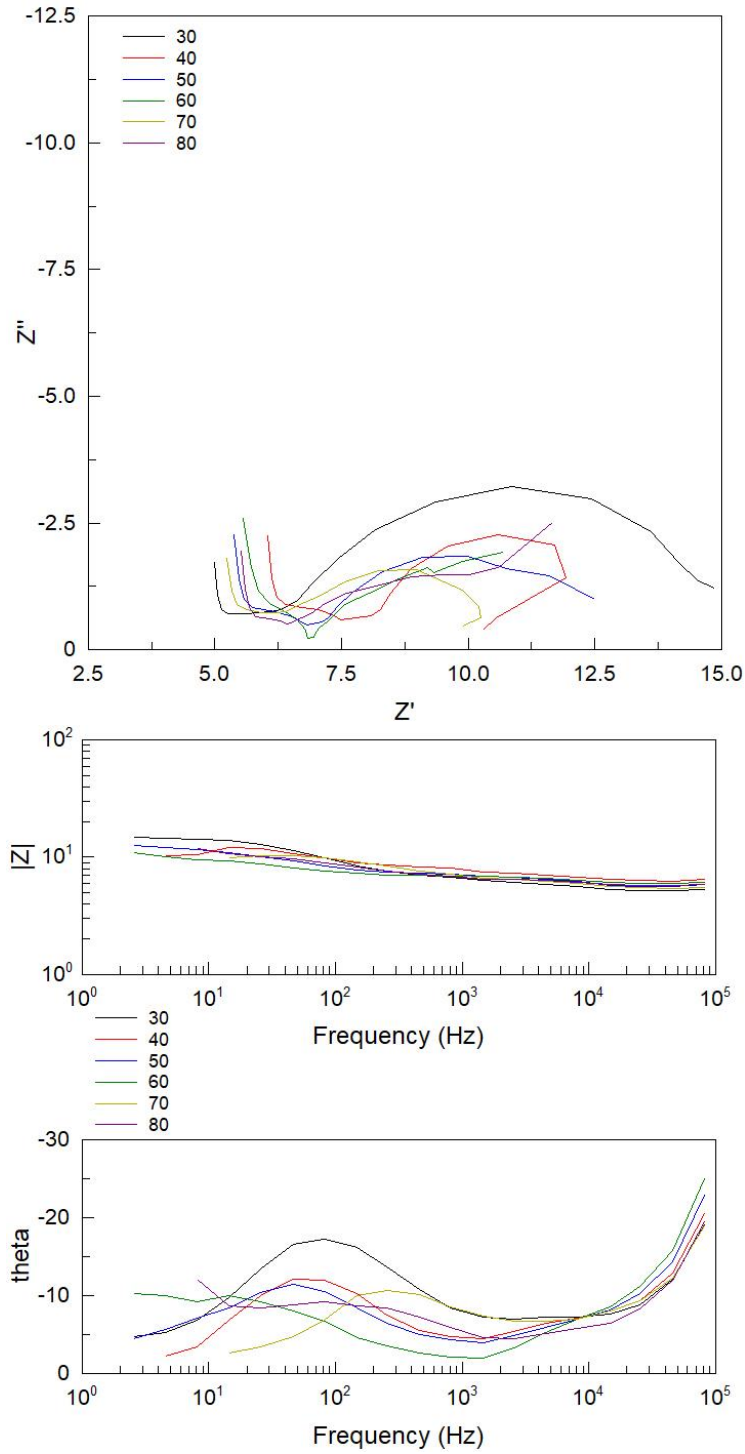
Şekil 10.2. SP-%5FBA kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-10 (devam). FBA katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



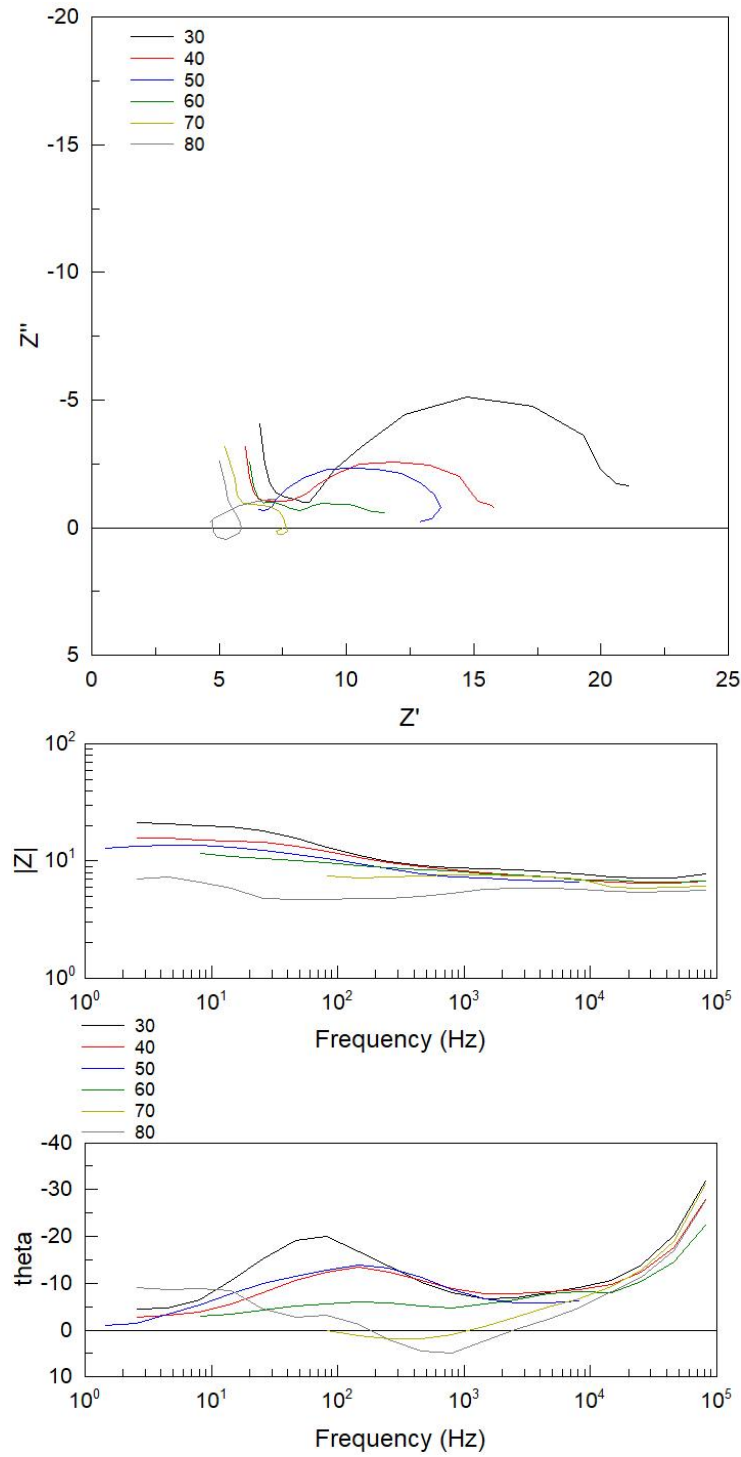
Şekil 10.3. SP-%7,5FBA kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-10 (devam). FBA katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



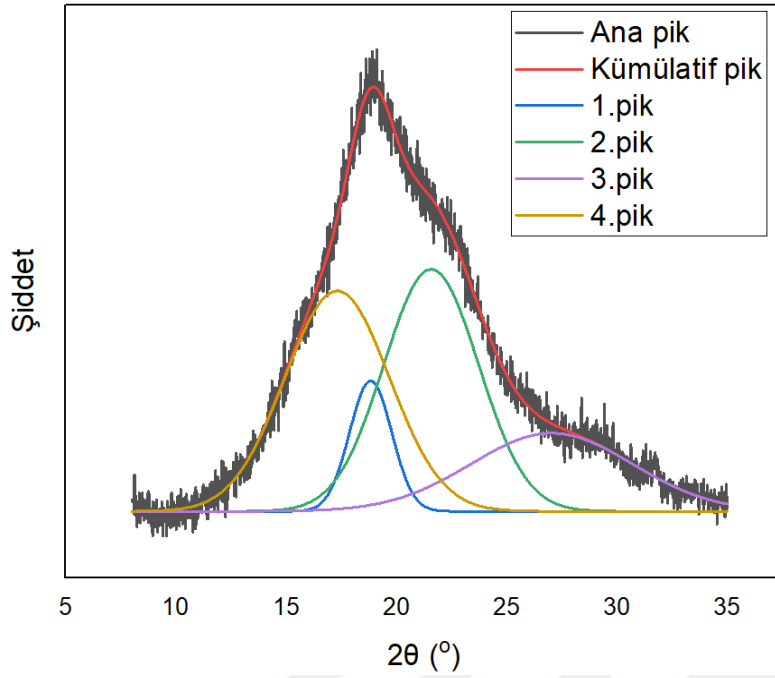
Şekil 10.4. SP-%10FBA kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-10 (devam). FBA katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları

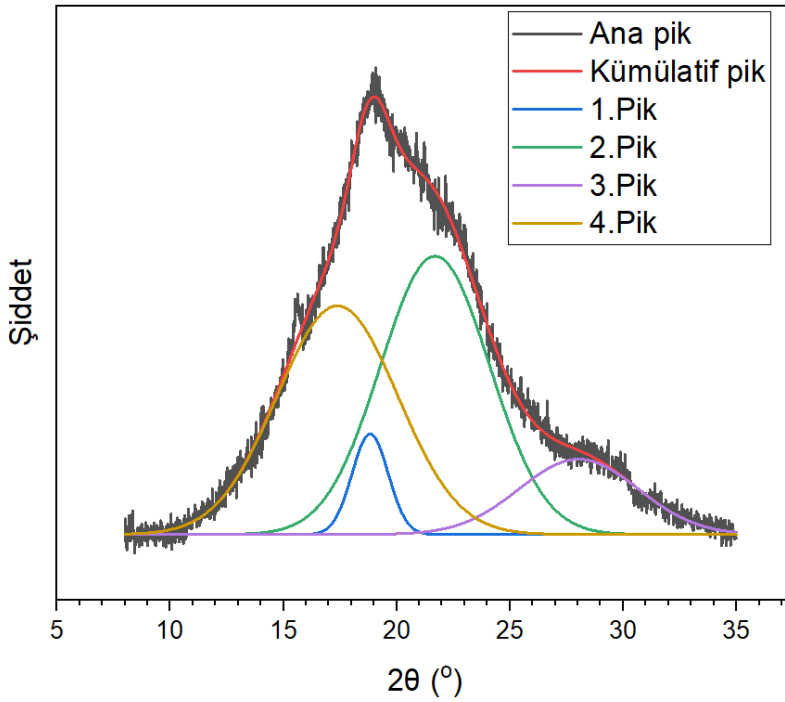


Şekil 10.5. SP-%12,5FBA kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-11. PEG katkılı membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler

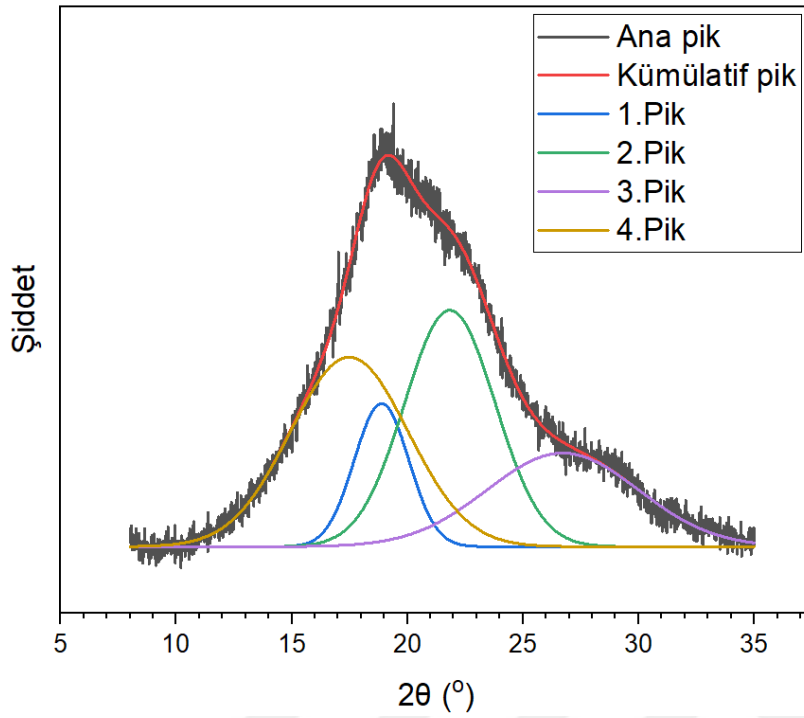


Şekil 11.1. SPF-%1PEG kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

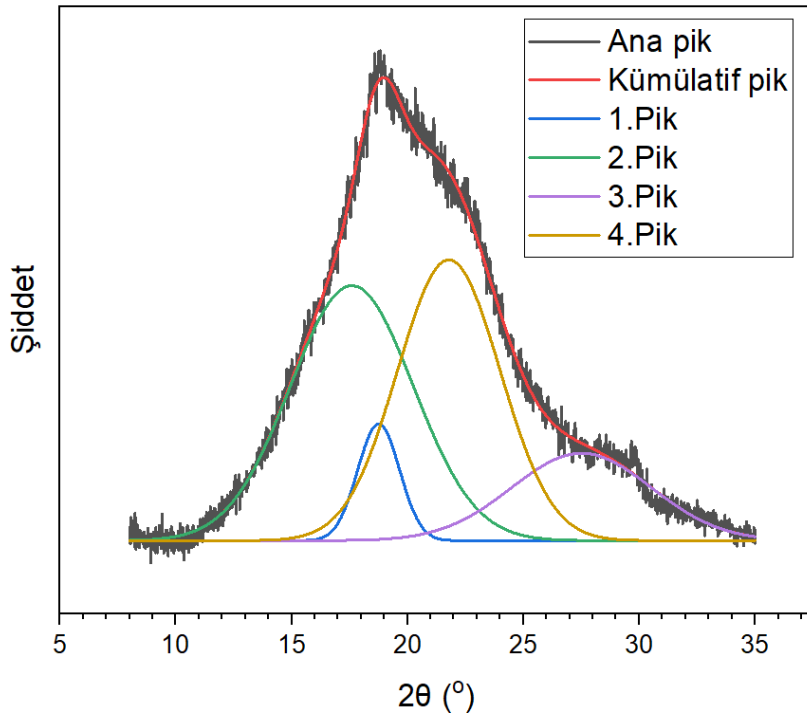


Şekil 11.2. SPF-%2,5PEG kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

EK-11 (devam). PEG katkılı membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler

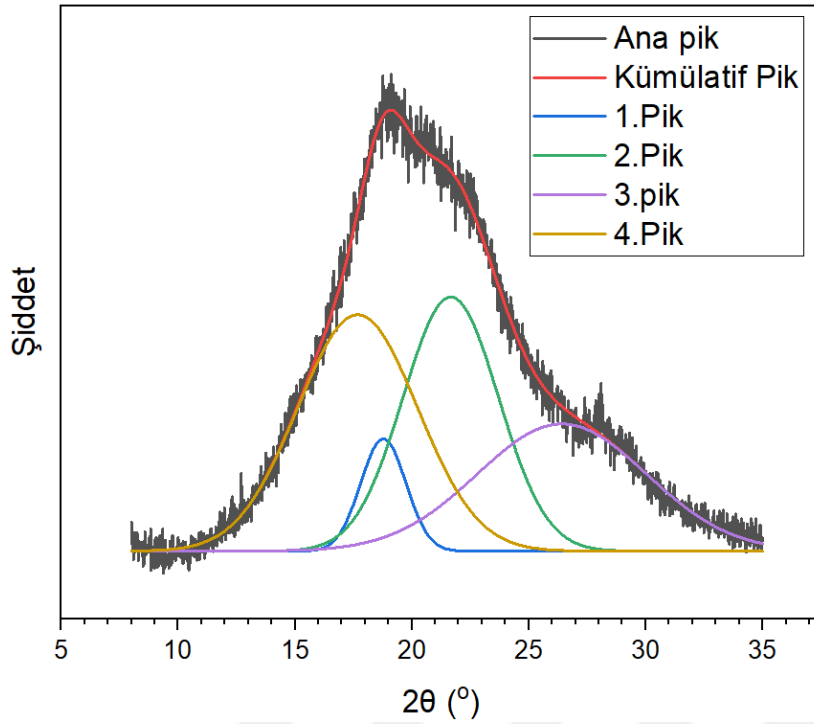


Şekil 11.3. SPF-%5PEG kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

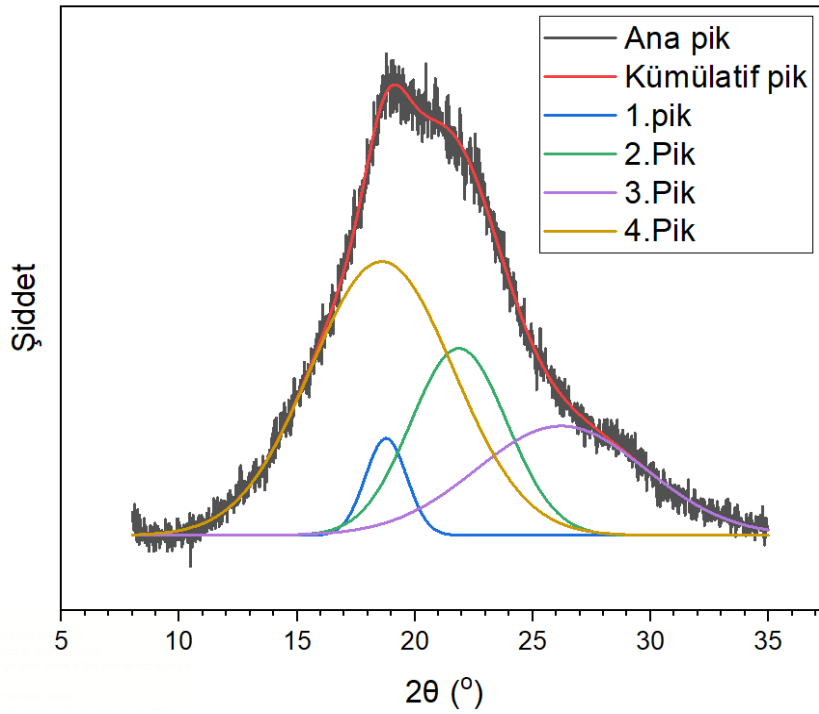


Şekil 11.3. SPF-%7,5PEG kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

EK-11 (devam). PEG katkılı membranların XRD desenlerine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafikler

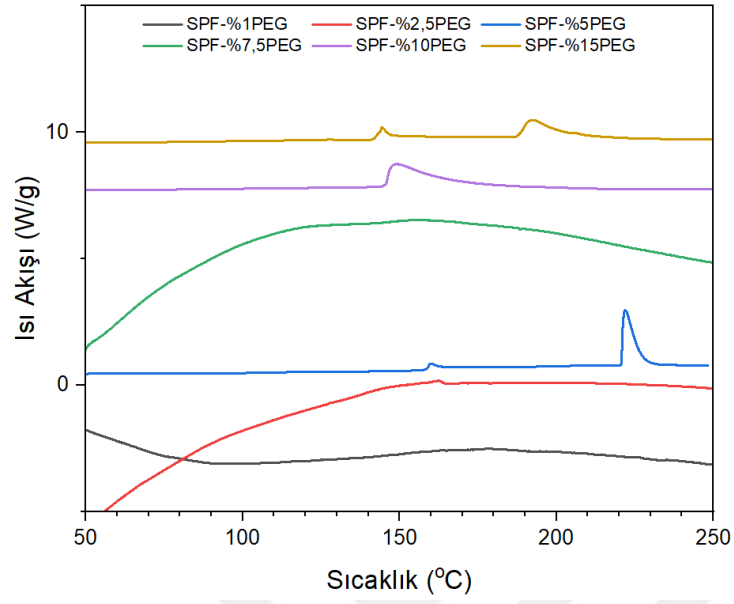


Şekil 11.4. SPF-%10PEG kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik



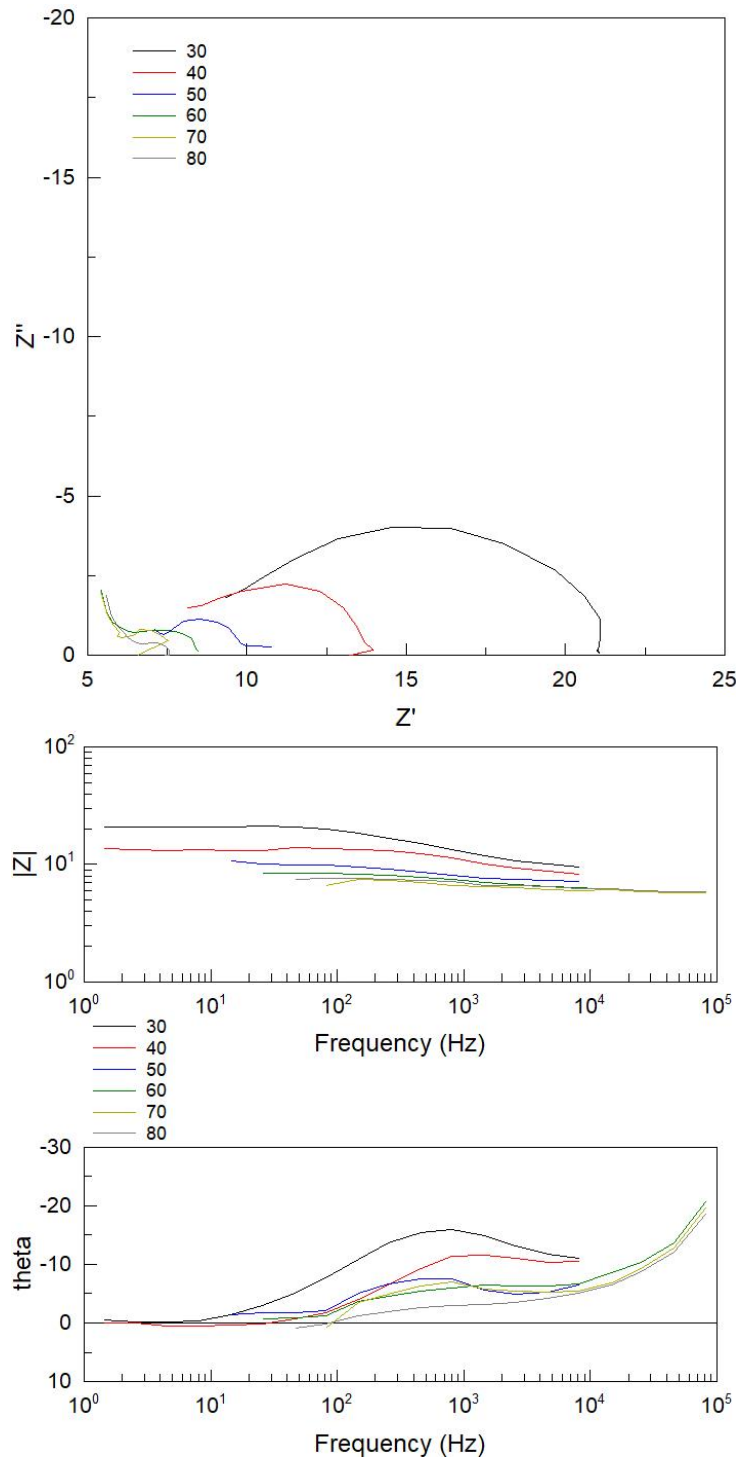
Şekil 11.5. SPF-%15PEG kodlu membranın XRD desenine ters evrişim işleminin uygulanması ile elde edilen grafik

EK-12. PEG katkılı membranların DSC termogramları



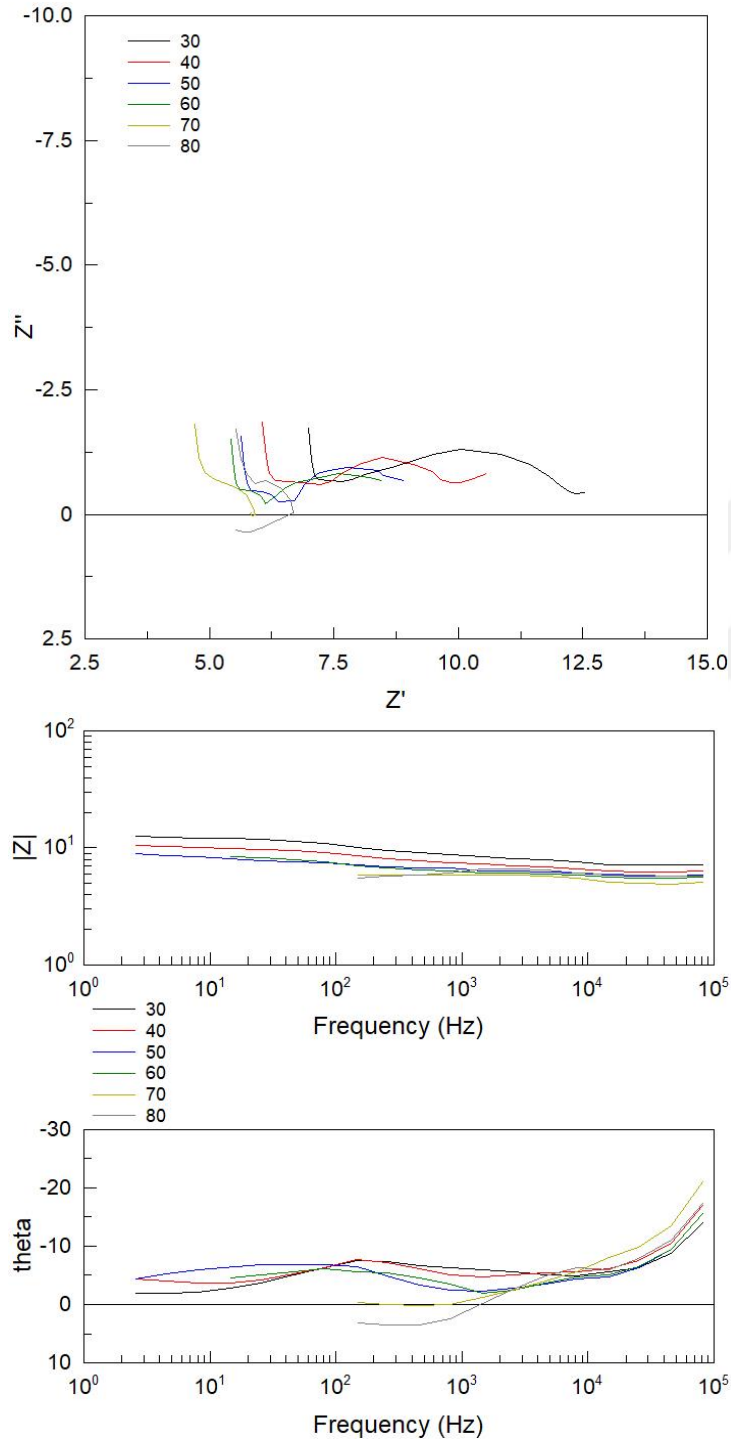
Şekil 12.1. PEG katkılı membranların geniş sıcaklık DSC termogramı

EK-13. PEG katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



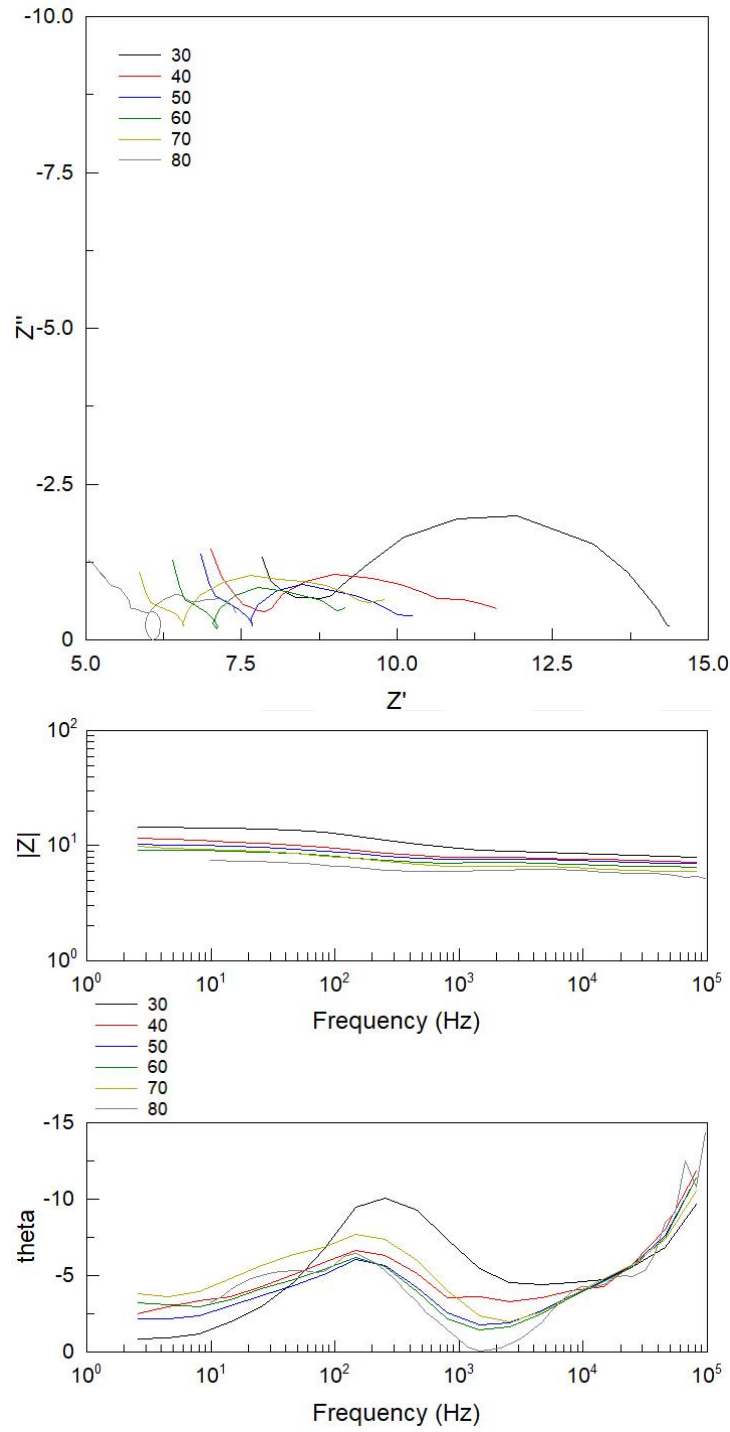
Şekil 13.1. SPF-%1PEG kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-13 (devam). PEG katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



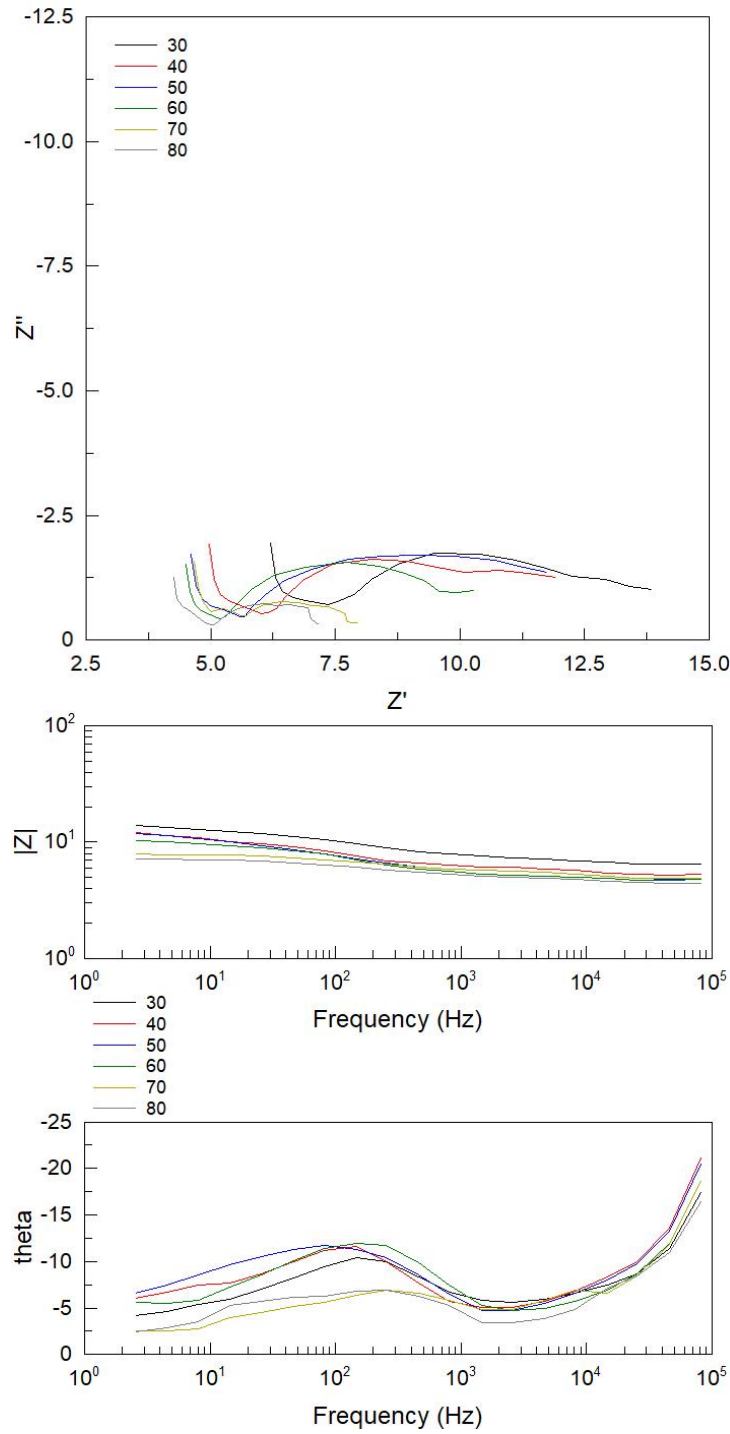
Şekil 13.2. SPF-%2,5PEG kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-13 (devam). PEG katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



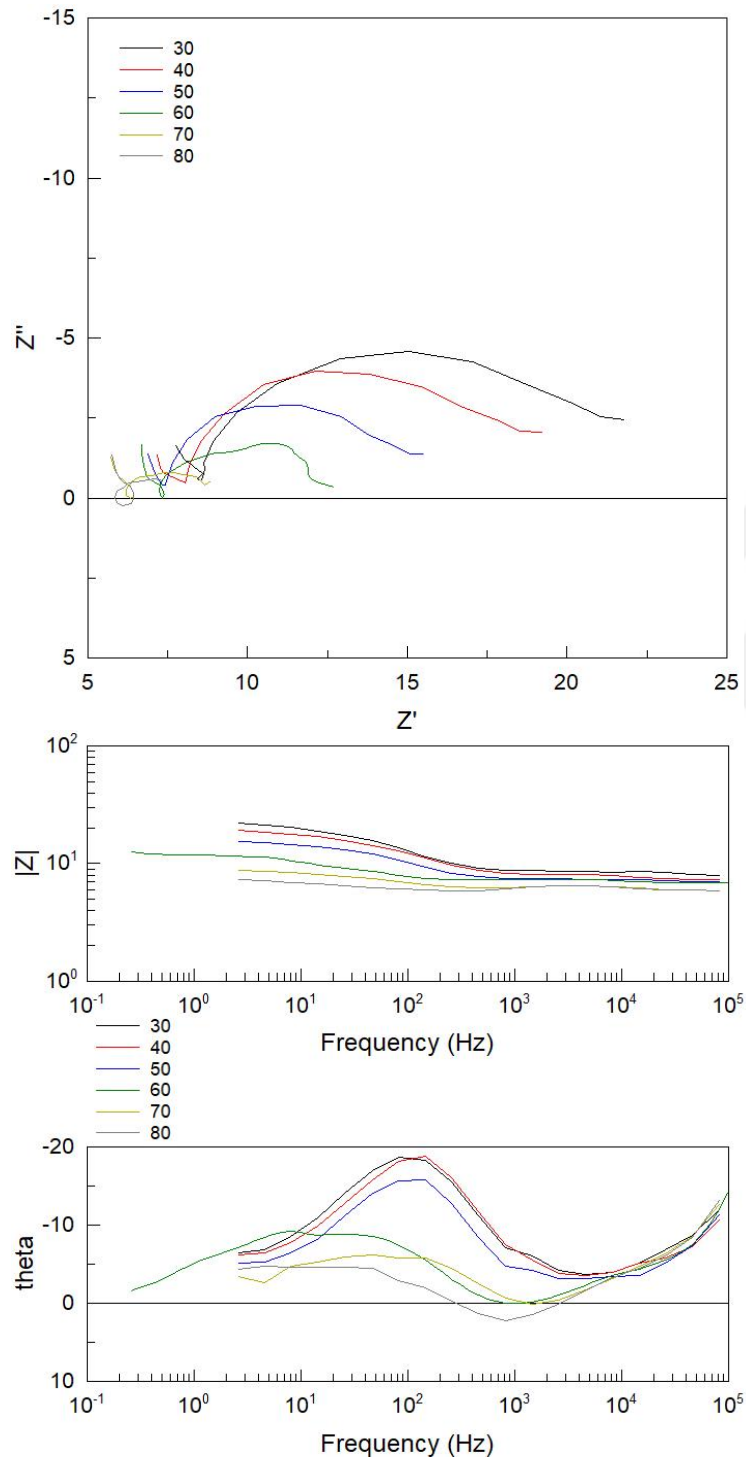
Şekil 13.3. SPF-%5PEG kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-13 (devam). PEG katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



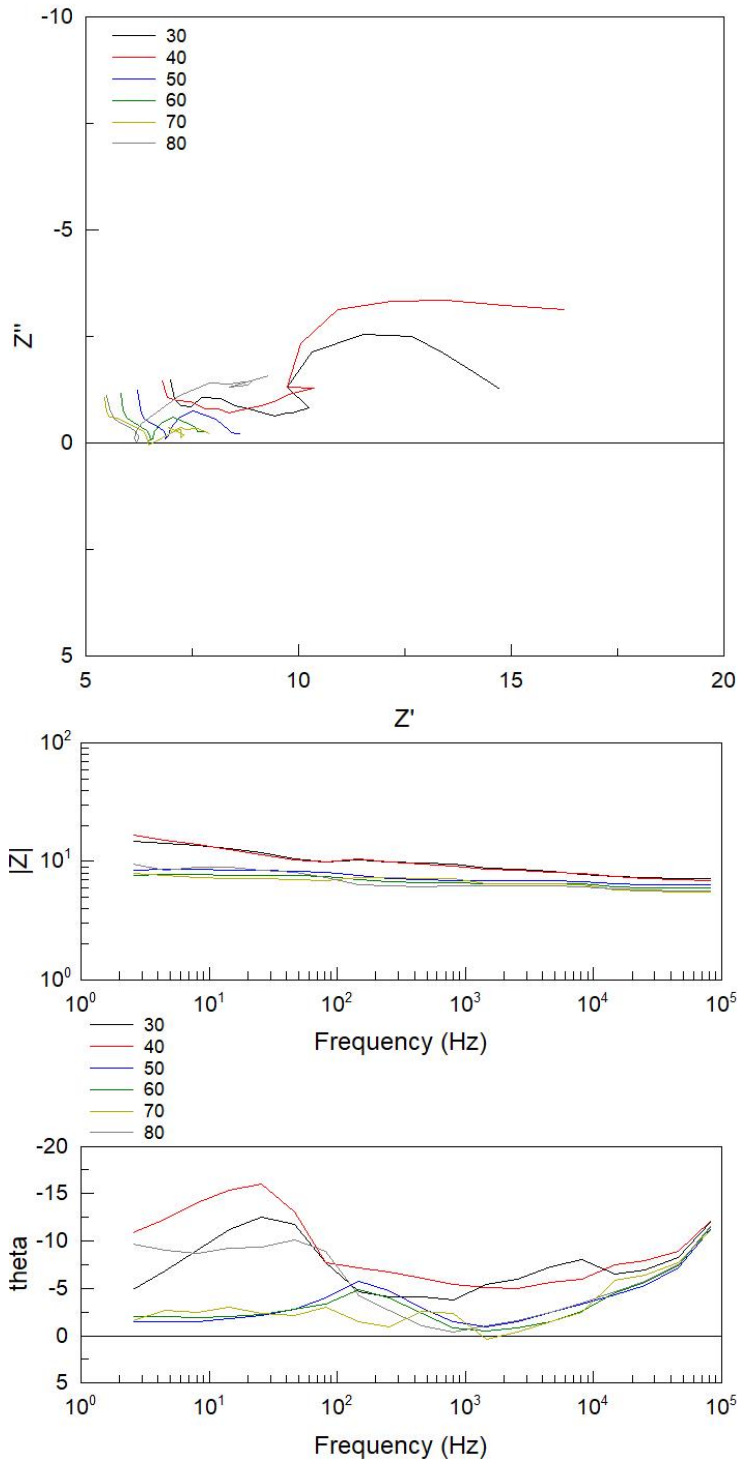
Şekil 13.4. SPF-%7,5PEG kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-13 (devam). PEG katkıli membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



Şekil 13.4. SPF-%10PEG kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları

EK-13 (devam). PEG katkılı membranların tüm sıcaklıklarda elde edilen bode ve cole-cole diyagramları



Şekil 13.5. SPF-%15PEG kodlu membranın cole-cole ve bode diyagramları



Gazili olmak ayrıcalıktır