



**T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
KİMYA VE SÜREÇ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİ İÇİN GRAFEN  
OKSİT KATKILI KOMPOZİT ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ESRA ÇOBAN**

**DANIŞMAN: Doç. Dr. MESUT YILMAZOĞLU**

**YALOVA  
HAZİRAN 2022**





T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
KİMYA VE SÜREÇ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİ İÇİN GRAFEN OKSİT  
KATKILI KOMPOZİT ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE  
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ESRA ÇOBAN  
195107006

DANIŞMAN: Doç. Dr. MESUT YILMAZOĞLU

YALOVA  
HAZİRAN 2022



## ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Proton Değişim Membranlı Yakıt hücreleri İçin Grafen Oksit Katkılı Kompozit Elektrolitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu tez çalışmasında; 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 çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İmza

Esra ÇOBAN



## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübesiyle desteğini ve sabrını esirgemeyen, bana her zaman destek olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Mesut Yılmazoğlu'na teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında bilgi ve imkanıyla bana yardımcı olan sayın hocam Doç. Dr. Hikmet Okkay'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve beni her konuda destekleyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması için destek olan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2021/YL/0003) teşekkür ederim.

**Mayıs – 2022**

**Esra ÇOBAN**





## İÇİNDEKİLER

|                                                                                 |      |
|---------------------------------------------------------------------------------|------|
| ETİK BEYAN .....                                                                | i    |
| ÖNSÖZ .....                                                                     | iii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                               | v    |
| SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....                                            | ix   |
| TABLolar LİSTESİ.....                                                           | xi   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                          | xiii |
| ÖZET.....                                                                       | xv   |
| ABSTRACT.....                                                                   | xvii |
| 1. GİRİŞ .....                                                                  | 1    |
| 2. GENEL KISIMLAR VE KAPSAM .....                                               | 3    |
| 2.1. Yakıt Hücreleri .....                                                      | 3    |
| 2.1.1. Yakıt hücrelerinin tarihçesi ve kullanım alanları.....                   | 4    |
| 2.1.2. Yakıt hücrelerinin türleri .....                                         | 6    |
| 2.1.2.1. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) .....                               | 7    |
| 2.1.2.2. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH).....                                   | 8    |
| 2.1.2.3. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) .....                             | 8    |
| 2.1.2.4. Alkali yakıt hücresi (AYH) .....                                       | 9    |
| 2.1.2.5. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) .....                            | 10   |
| 2.1.2.6. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH) .....                   | 10   |
| 2.1.2.6.1. PDMYH çalışma prensibi ve bileşenleri .....                          | 11   |
| 2.2. Tez Kapsamı.....                                                           | 15   |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM.....                                                       | 23   |
| 3.1. Kimyasal Malzemeler.....                                                   | 23   |
| 3.2. Grafen Oksit (GO) Sentezi .....                                            | 23   |
| 3.3. Sülfone Polietere Eter Keton (SPEEK) Polimer Matrisinin Hazırlanması ..... | 24   |
| 3.4. SPEEK ve SPEEK-GO Kompozit Elektrolitlerin Hazırlanması.....               | 24   |
| 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....                                                   | 27   |
| 4.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) .....                    | 27   |
| 4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....                                        | 30   |
| 4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri .....                        | 31   |
| 4.4. Proton İletkenlik Testleri.....                                            | 32   |
| KAYNAKLAR .....                                                                 | 38   |



|                |    |
|----------------|----|
| ÖZGEÇMİŞ ..... | 43 |
|----------------|----|





## SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

### SİMGELER

|              |                             |
|--------------|-----------------------------|
| $\omega$     | : Açısal frekans            |
| $C_p$        | : Kapasitans                |
| $d$          | : Kalınlık                  |
| $\tan\delta$ | : Dielektrik kayıp faktörü  |
| $\sigma$     | : Proton iletkenliği (S/cm) |
| $A$          | : Etkin yüzey alanı         |

### KISALTMALAR

|       |                                             |
|-------|---------------------------------------------|
| AYH   | : Alkali Yakıt Hücresi                      |
| DMYH  | : Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi            |
| EKYH  | : Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi             |
| FAYH  | : Fosforik Asit Yakıt Hücresi               |
| FT-IR | : Fourier Transform Infrared Spektroskopisi |
| GE    | : General Electric Company                  |
| GO    | : Grafen Oksit                              |
| KOYH  | : Katı Oksit Yakıt Hücresi                  |
| MEA   | : Membran Elektrot Yığını                   |
| NASA  | : Amerikan Uzay Ajansı                      |
| PBI   | : Polibenzimidazol                          |
| PDM   | : Proton Değişim Membran                    |
| PDMYH | : Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi    |
| PEEK  | : Polieter Eter Keton                       |
| PFSA  | : Perflorosülforik Asit                     |
| PSF   | : Polisülfon                                |
| RH    | : Bağlı Nem                                 |
| SD    | : Sülfonasyon Derecesi                      |
| SEM   | : Taramalı Elektron Mikroskobu              |
| SPEEK | : Sülfone Polieter Eter Keton               |
| TGA   | : Termogravimetrik Analiz                   |



## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1. Yakıt hücresi türlerinin genel özellikleri .....                               | 6  |
| Tablo 4.1. SPEEK ve SPEEK-GO kompozit elektrolitlere ait proton iletkenlik değerleri..... | 36 |







## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Yakıt hücresinde doğrudan enerji dönüşümü ve klasik çevrim teknolojisi .....           | 3  |
| Şekil 2.2. İlk yakıt hücresi .....                                                                | 4  |
| Şekil 2.3. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) ve çalışma prensibi .....                           | 8  |
| Şekil 2.4. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH) ve çalışma prensibi .....                              | 8  |
| Şekil 2.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) ve çalışma prensibi .....                         | 9  |
| Şekil 2.6. Alkali yakıt hücresi (AYH) ve çalışma prensibi .....                                   | 9  |
| Şekil 2.7. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ve çalışma prensibi .....                        | 10 |
| Şekil 2.8. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH) ve çalışma prensibi .....               | 11 |
| Şekil 2.9. PDMYH tek hücre yapısı.....                                                            | 12 |
| Şekil 2.10. PDMYH sistemlerinde kullanılan membranlar .....                                       | 13 |
| Şekil 2.11. Nafion membranının atomik yapısı .....                                                | 14 |
| Şekil 2.12. PEEK'in SPEEK'e sülfonasyonu .....                                                    | 15 |
| Şekil 3.1. Grafit tozundan grafen oksit sentezi. ....                                             | 24 |
| Şekil 3.2. SPEEK ve SPEEK-GO polimer membran çözeltileri (solution cast).....                     | 25 |
| Şekil 3.3. SPEEK ve SPEEK-GO polimer membran filmleri.....                                        | 25 |
| Şekil 4.1. Grafen oksit ve grafit tozunun FT-IR spektrumları. ....                                | 27 |
| Şekil 4.2. Saf PEEK ile SPEEK ve SPEEK-GO-(7.5) elektrolitlere ait FT-IR spektrumları.....        | 29 |
| Şekil 4.3. PEEK, SPEEK ve SPEEK-GO kompozit elektrolitlerine ait TGA eğrileri. ....               | 30 |
| Şekil 4.4. a) GO, b) SPEEK ve c) SPEEK-GO kompozit elektrolitlerine ait SEM görüntüleri. ....     | 32 |
| Şekil 4.5. SPEEK ve SPEEK-GO kompozit elektrolitlere ait proton iletkenlik değerleri (1 MHz)..... | 33 |



# PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİ İÇİN GRAFEN OKSİT KATKILI KOMPOZİT ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal sistemlerdir. Yakıt hücresi türleri içerisinde proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PDMYH) de, birçok uygulama alanında kullanıma elverişli, çevre dostu ve yüksek enerji verimli alternatif enerji kaynakları olarak dikkat çekmektedir. Yaygın olarak kullanılan ticari Nafion membran, tamamen nemlendirilmiş, suya doymun operasyon şartlarında, üstün proton iletkenliği sergilerken, proton iletkenliğinin 80 °C üzerine çıktığında düşmesi, büyük ölçekli uygulamalar için Nafion kullanımını engellemektedir. Bu operasyon şartlarında, polieter eter keton (PEEK), polibenzimidazol (PBI) ve polisülfon (PSF) gibi aromatik polimer matrisleri yüksek sıcaklıklarda üstün termomekanik kararlılıklarıyla proton değişim membran alternatifi olarak ilgi görmektedir. Saf polimer matrislerinin düşük iyonik iletkenlikleri, yakıt hücresi uygulamalarında kullanımı için uygun değildir. Bu nedenle, sülfonasyon ve klorometilasyon gibi çeşitli yöntemlerle iyon iletken forma dönüştürülmeleri gerekir. Özellikle sülfone polieter eter keton (SPEEK) uygun maliyeti, üstün termal/mekanik dayanımı ve yüksek kimyasal stabilitesiyle iyi bir alternatif olarak dikkat çekmiş ve bu alanda literatürde birçok çalışmaya konu olmuştur. Son yıllarda, hidrofilik grafen oksit (GO) molekülü, benzersiz yapısı ile birçok uygulama alanında kullanımı ve verimliliği ile dikkat çekmiştir. GO yapısındaki fonksiyonel grupların varlığı daha fazla su tutmaya ve proton iletkenliğini geliştirmeye yardımcı olur. Bunun yanı sıra yapının sülfonasyon işlemi gibi işlemlerle işlevselleştirilmesi, inorganik bir dolgu maddesi olarak polimer matrisler için uygun hale gelmesini sağlar. Bu çalışmada belirli bir sülfonasyon derecesine (SD) sahip SPEEK polimer matrisine farklı oranlarda GO katkısıyla üretilmiş polimer elektrolit membranların yakıt hücresi uygulamaları için performansı değerlendirilmiştir. Polimer elektrolit membranlara ait yapısal, termal ve morfolojik karakterizasyonlar sırasıyla FT-IR, TGA ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiş, membranların proton iletkenlikleri değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Polimer Elektrolit, Grafen Oksit, Sülfone Polieter Eter Keton, Yakıt Hücresi, Proton İletkenliği.



# DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE DOPED COMPOSITE ELECTROLYTES FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

## ABSTRACT

Fuel cells are electrochemical systems that convert chemical energy directly into electrical energy. Among the fuel cell types, proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) draw attention as alternative energy sources that are suitable for use in many environmentally friendly and highly energy efficient applications. While the widely used commercial Nafion membrane exhibits superior proton conductivity under fully humidified, water-saturated operating conditions, the decrease in proton conductivity above 80°C prevents the use of Nafion for large-scale applications. In these operating conditions, aromatic polymer matrices such as polyether ether ketone (PEEK), polybenzimidazole (PBI) and polysulfone (PSF) are of interest as proton exchange membrane alternatives with their superior thermomechanical stability at high temperatures. The low ionic conductivity of pure polymer matrices makes them unsuitable for use in fuel cell applications. Therefore, they must be converted to the ion-conducting form by various methods such as sulfonation and chloromethylation. Especially sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) has attracted attention as a good alternative with its affordable cost, superior thermal/mechanical strength and high chemical stability and has been the subject of many studies in the literature. In recent years, the hydrophilic graphene oxide (GO) molecule, with its unique structure, has attracted attention with its use and efficiency in many application areas. The presence of functional groups in the GO structure helps to retain more water and improve proton conductivity. In addition, functionalization of the structure by processes such as sulfonation makes it suitable for polymer matrices as an inorganic filler. In this study, the performance of polymer electrolyte membranes produced by adding GO with different ratios to the SPEEK polymer matrix with a certain degree of sulfonation (DS) for fuel cell applications was evaluated. Structural, thermal and morphological characterizations of polymer electrolyte membranes are performed by FT-IR, TGA and SEM analysis, respectively, and proton conductivity of the membranes is evaluated.

**Keywords:** Polymer Electrolyte, Graphene Oxide, Sulfone Polyether Ether Ketone, Fuel Cell, Proton Conductivity.



## 1. GİRİŞ

21. yüzyılda hızlı sanayileşme ve kentleşmeyle birlikte mevcut enerji kaynaklarının (fosil yakıt kaynakları) tüketimi her geçen gün artış göstermiş ve bu durum küresel ısınmaya yol açmıştır. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi sınırlı ve yenilenemez kaynakların tüketimi küresel ısınmanın dolaylı bir nedeni olarak ciddi çevre kirliliğine de neden olmaktadır [1].

Küresel enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan ana kaynaklar olarak fosil yakıtlar, mevcut dünya enerji talebinin %70'inden fazlasına katkıda bulunmaktadır [1]. Enerji talebindeki yoğun artış ve mevcut enerji kaynaklarının kısıtlılığı fosil yakıtların maliyetinde sürekli artışa yol açmaktadır. Diğer taraftan fosil kaynak rezervlerinin farklı coğrafyalarda yoğunlaşması nedeniyle siyasi ve ekonomik çatışmalar da yaşanmaktadır [2].

Hem çevresel hem de ekonomik öncelikleri karşılayan ve artan dünya nüfusu için gerekli çözümlerden biri düşük kirlletici emisyonu ve verimli yakıt potansiyeline sahip enerji kaynaklarının araştırılması ve geliştirilmesidir. Bu amaçla geliştirilen en temel ve güncel enerji türleri; solar enerji, biokütle enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, nükleer enerji ve yakıt hücresi teknolojilerini de içeren hidrojen enerjisidir [2].

Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine ve ısıya dönüştüren elektrokimyasal sistemlerdir. Elektrokimyasal reaksiyonlar, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmenin en etkili yoludur. Elektrik enerjisine dönüştürülecek kimyasal enerjinin en temel kaynakları da biokütle, kömür, petrol ve güneştir. Yakıt hücreleri, kimyasal enerji kaynaklarından verimli bir şekilde elektrik enerjisi üreten enerji dönüşüm sistemleridir. Prensipde yakıt hücresi bir pil gibi çalışır, ancak yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece pil gibi tükenmez veya yeniden şarj edilmesini gerektirmez [3].

Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH), geniş sıcaklık aralığında çalışması, yüksek verimli olması, düşük maliyetli olması ve uzun ömürlü olması gibi avantajlara sahip olmasından dolayı en yaygın kullanılan yakıt hücresi türüdür. PDMYH sisteminin en önemli bileşeni proton değişim membranıdır. Bu sistemlerde proton değişim membranı olarak genellikle perflorosülfonik asit (PFSA) esaslı Nafion

ticari membranı kullanılmaktadır. Ancak bu membranların yüksek maliyet, hücre verimini etkileyen nemlilik ve sınırlı çalışma şartları gibi dezavantajları vardır. PDMYH sistemleri için ekonomik, yüksek sıcaklıklarda yüksek iletkenliğe sahip, yüksek verimli ve termal-mekanik olarak kararlı bir proton değişim membranı geliştirilmesi gerekmektedir [4].

Bu tez çalışmasında PDMYH sistemlerinde kullanılan membranlara alternatif, belirli bir sülfonasyon derecesine (SD) sahip sülfone polietar eter keton (SPEEK) polimer matrisine farklı oranlarda grafen oksit (GO) katkısıyla üretilmiş kompozit membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Polimer elektrolit membranlara ait yapısal, termal ve morfolojik karakterizasyonlar sırasıyla Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile gerçekleştirilmiş, membranların proton iletkenlikleri değerlendirilmiştir.

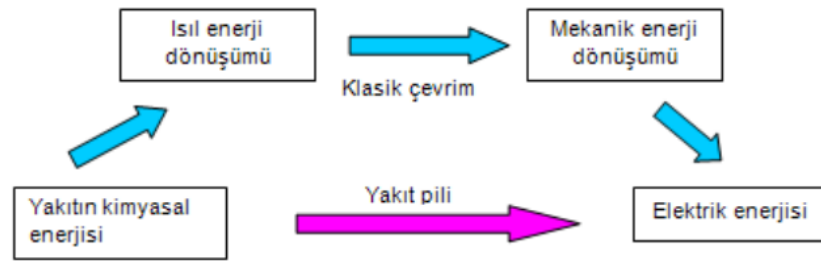


## 2. GENEL KISIMLAR VE KAPSAM

### 2.1. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri, yakıtların kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren çevre dostu elektrokimyasal sistemlerdir. Diğer taraftan, yakıt hücreleri yakıt (genellikle hidrojen) ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten ve çevreye zararlı yan ürün oluşturmayan cihazlardır. Yakıt hücrelerinin, enerji dönüşüm sistemi olarak kullanılmalarının en önemli nedenleri; yüksek verime sahip olmaları ve çevre dostu olmalarıdır [5].

Klasik çevrim teknolojisinde yakıtın kimyasal enerjisi ilk önce yanma reaksiyonuyla ısıya ve daha sonrasında ısı, Rankin çevrimi ile mekanik enerjiye dönüştürülmektedir. Fakat burada Carnot çevrim sınırı aşılammakta ve mekanik enerji elektrik enerjisine dönüştürülürken kayıplar meydana gelmektedir. Bu durumda verim düşmesi, çok sayıda makina sistemi gerektirmekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Yakıt hücrelerinde kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüldüğü için, verim düşmesi ve çevre kirliliği söz konusu değildir [5]. Yakıt hücrelerinde ve klasik çevrim teknolojisinde enerji dönüşümü Şekil 2.1’de sunulmaktadır.



Şekil 2.1. Yakıt hücresinde doğrudan enerji dönüşümü ve klasik çevrim teknolojisi [5].

Yakıt hücresi sistemlerinin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Avantajları;

- ✓ Doğrudan enerji dönüşümü olması
- ✓ Hareketli parça içermemesi
- ✓ Sessiz çalışması

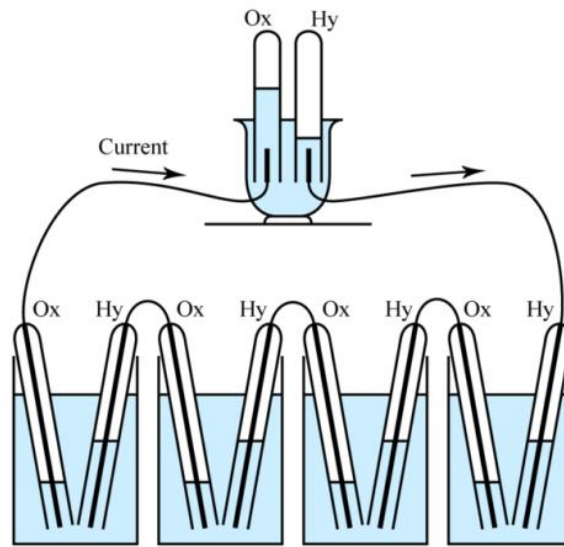
- ✓ Yakıt çeşitliliği (hidrojen, metanol, hidrokarbon vb.)
- ✓ Uzaktan işletim esnekliği
- ✓ Ölçü / boyut esnekliği
- ✓ Çevre dostu olması

Dezavantajları;

- ✓ Yüksek maliyet
- ✓ Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinin kısıtlı güvenilirliği
- ✓ Endüstriyel güç üretimi için kısıtlılık
- ✓ Bazı yakıt kaynakları (hidrojen, metanol vb.) için dağıtım ve depolama altyapısı zorluğu [5].

### 2.1.1. Yakıt hücrelerinin tarihçesi ve kullanım alanları

1839 yılında İsviçreli bilim adamı C.F. Schönbein hidrojen ve oksijen gazlarını birleştirerek su ve elektrik akımı elde ettiğini keşfetti. Bunun ardından 1845'te W.R. Grove bu keşfi basit bir uygulamayla geliştirerek bir tür gaz pili dizayn etti. Seri bağlanmış elektrot çiftlerinin birleştirilmesiyle daha yüksek bir elektrik akımı üretebildiği bu gaz pilleri ilk yakıt hücresi prototipi olarak anılmaktadır [6]. Şekil 2.2 de ilk yakıt hücresi prototipi sunulmaktadır.



Şekil 2.2. İlk yakıt hücresi [7].

Grove tarafından geliştirilen yakıt pilinin bir üst seviyeye taşınabilmesi için teorik çalışmalar çeşitli araştırmacılar tarafından irdelenmiştir. Grove, yakıt pilinin performansının elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanına bağlı olduğunu belirtmiştir. Bunun üzerine Ludwig Mond ve Charles Langer elektrotların yapımında gözenekli malzemelerden istifade etmişlerdir [8].

1933'ün başlarında, Thomas Francis Bacon, hidrojen ve oksijenden oluşan ilk yakıt hücresini pratik kullanımla geliştirmiştir. Bu sistemde yakıt hücresi, havayı ve hidrojeni elektrokimyasal işlemlerle doğrudan elektriğe dönüştürmüştür [8].

1950 yılında teflon (politetrafloroetilen veya PTFE) adı verilen bir malzeme kullanıma sunulmuştur. Teflonun sülfonasyonu ile elde edilen Nafion membran PDMYH'lerde kullanılmaya başlanmıştır. Bu önemli malzeme halen PDMYH sistemlerinde etkin ve verimli şekilde kullanılmaktadır [8].

1955 yılında, General Electric Company (GE) şirketinde çalışan kimyager Thomas Grubb, yakıt hücresinin orijinal tasarımını değiştirmiştir. Bu amaçla iyon değişimli polistirenden (PSt) yapılmış bir membranı elektrolit olarak kullanmıştır. Üç yıl aradan sonra başka bir GE kimyageri, Leonard Niedrach, membran üzerine platin yüklemiş ve böylece platin, hidrojen ve oksijen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları için bir katalizör görevi görmüştür [8].

1960'lı yıllarda Amerikan Uzay Ajansı (NASA) yakıt hücrelerini uzay çalışmalarında kullanmaya başlamıştır. NASA ve GE ortaklığıyla yürütülen Gemini Projesi için üretilen yakıt hücreleri bu sistemlerin ilk ticari kullanımı olarak bilinmektedir [8].

1970'ten itibaren geliştirilen yakıt hücresi tiplerinde elektrotlardaki difüzyon kısıtlarının giderilmesi, kullanılan katalizör maliyetlerinin düşürülmesi ve daha yüksek hücre performansı elde edilmesi gibi amaçlarla çalışmalar ve araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Son yirmi yılda özellikle popüler enerji kaynaklarından olan saf hidrojeni kullanan yakıt hücreleri konusunda çalışmalar yoğunlaşmıştır [8].

21. yüzyılda yakıt hücresi uygulamaları üzerine çalışan çok farklı nitelikte birçok üretici bulunmaktadır. Özellikle otomotiv sektöründe yakıt hücrelerinin birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Yakıt hücrelerinin en yaygın kullanım alanları uçaklar, gemiler, motosikletler, trenler, otobüsler, arabalar, kamyonlar ve forkliftlerdir. Ayrıca otomatlar, elektrikli süpürgeler ve bir yakıt hücresi tarafından çalışan trafik sinyalleri

de bulunmaktadır. Bunlar dışında taşınabilir uygulamalarda kullanımları her geçen gün artmaktadır. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve diğer taşınabilir elektrikli cihazlar bu kullanıma örnek olarak verilebilir. Daha büyük sabit uygulamalarda, kendi tesislerinde elektrik enerjisi üreten yakıt hücre sistemine sahip hastaneler, karakollar ve bankalar bulunmaktadır. Su arıtma tesisleri ve atık tesislerinde de, metan gazının dönüştürülmesiyle elektrik üretimini sağlamak üzere yakıt hücresi sistemleri kullanılmıştır [9].

### 2.1.2. Yakıt hücrelerinin türleri

Yakıt hücreleri birkaç farklı şekilde sınıflandırılabilir. Yakıt hücreleri, kullanılan elektrolitin tipine, taşınan iyon türüne, yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, işletim sıcaklığına ve yakıtın beslenmesine göre sınıflandırılabilirler. Son yıllarda yapılan çalışmalarda yakıt hücrelerini elektrolit cinsine göre sınıflandırmanın daha uygun olduğu görülmüştür. Elektrolit tiplerine göre yakıt hücreleri 6 çeşittir [10]. Bunlar;

1. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
2. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)
3. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)
4. Alkali yakıt hücresi (AYH)
5. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ve
6. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH)

Tablo 2.1. de yakıt hücresi türlerinin genel özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Yakıt hücresi türlerinin genel özellikleri [11].

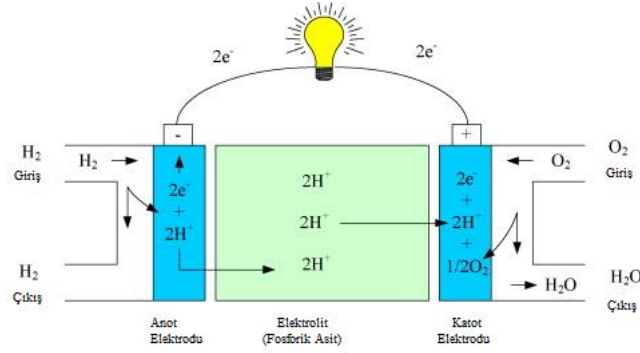
|                                 | Fosforik Asit Yakıt Hücresi | Katı Oksit Yakıt Hücresi                | Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi | Alkali Yakıt Hücresi | Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi             | Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi |
|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|
| <b>Elektrolit</b>               | Fosforik Asit               | Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ) | Karbonat                      | Potasyum Hidroksit   | Sülfürik Asit veya Proton değişim membranı | Proton değişim membranı                |
| <b>Elektrolitte ki Taşıyıcı</b> | H <sup>+</sup>              | O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>            | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | OH <sup>-</sup>      | H <sup>+</sup>                             | H <sup>+</sup>                         |

|                               |                                          |                                                |                          |                  |                                  |                                   |
|-------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------|------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Hücre Materyali</b>        | Karbon                                   | Seramik vb.                                    | Ni, Paslanmaz çelik vb.  | Karbon           | Karbon                           | Karbon                            |
| <b>İşletme Sıcaklığı (°C)</b> | 200 °C                                   | 1000 °C                                        | 600-700 °C               | 80 °C            | 50-120 °C                        | 80 °C                             |
| <b>Güç Üretim Verimi (%)</b>  | % 37 - 42                                | % 60 - 70                                      | % 45 - 60                | % 42- 73         | % 30 -40                         | % 60                              |
| <b>Güç Yoğunluğu (W/kg)</b>   | 120 - 180                                | 15 - 20                                        | 30 - 40                  | 35 - 105         | 40                               | 350 – 1500                        |
| <b>Yakıt Türü</b>             | Hidrojen, Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar | Hidrojen, Hidrokarbonlar                       | Hidrojen, Hidrokarbonlar | Hidrojen         | Metanol                          | Hidrojen, Hidrokarbonlar          |
| <b>Uygulama Alanları</b>      | Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs)     | Ticari Uyg., Sanayi Uyg., Elektrik Santralleri | Elektrik Santralleri     | Uzay Çalışmaları | Taşıma, Bilgisayar, Cep telefonu | Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler |

#### 2.1.2.1. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)

FAYH sistemleri, asidin düşük iletkenliği nedeniyle diğer yakıt hücrelerine göre daha yavaş bir ilerleme kaydetmiştir. 1961 yılında G.V. Elmore ve H.A. Tanner, teflon levhaya yapışmış %35 asit ve %65 silikon tozundan oluşan bir elektrolit kullanarak bu tip bir yakıt hücresi ile bir deney yapmışlardır. Bu yakıt hücresi oksijenle değil havayla çalışmaktadır. Altmışlı yılların ortalarında, FAYH ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Birçok ülkede hastanelerde, otellerde, ofis binalarında, okullarda, su arıtma tesislerinde vb.). Bu tür yakıt hücrelerinin verimliliği elektrik üretiminde %40'a ulaşmaktadır. Yaklaşık 150-200 °C ve 1 atm basınçta çalışırlar. Her hücrede yaklaşık 1,1 V enerji üretilmektedir.

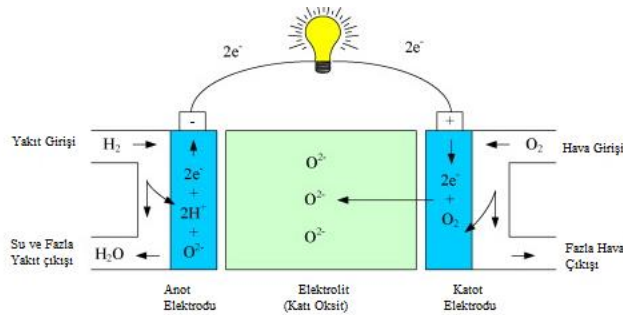
Bu tür yakıt hücreleri, anottan katoda hidrojen iyonlarını ( $H^+$ ) ileten bir elektrolit kullanır. Elektrolit, silikon karbür matrisi içindeki sıvı fosforik asitten oluşturulur [8]. Şekil 2.3'te FAYH ve çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) ve çalışma prensibi [7].

#### 2.1.2.2. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)

1930'lu yılların sonlarında, bilim adamları E. Baur ve H. Preis, zirkonyum, lantan ve itriyum gibi malzemeler kullanarak katı oksit elektrolitleri geliştirmişlerdir. KOYH sistemlerinde oksijen iyonlarını ( $O^{2-}$ ) katottan anoda (diğer yakıt hücrelerinin aksine) ileten bir elektrolit kullanılır. Elektrolit, KOYH'lerde genellikle zirkonyum esaslıdır. Elektrotlar için ise nikel ve kobalt gibi metaller kullanılır. KOYH'ler çok yüksek sıcaklıklarda ( $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  civarında) ve 1 atm basınçta çalışmaktadır. Her hücre yaklaşık  $0,8 - 1,0\text{ V}$  enerji üretebilir. Bu tip yakıt hücreleri sabit uygulamalarda veya yardımcı güç sistemlerinde kullanılmaktadır [8]. Şekil 2.4'te KYOH ve çalışma prensibi gösterilmiştir.

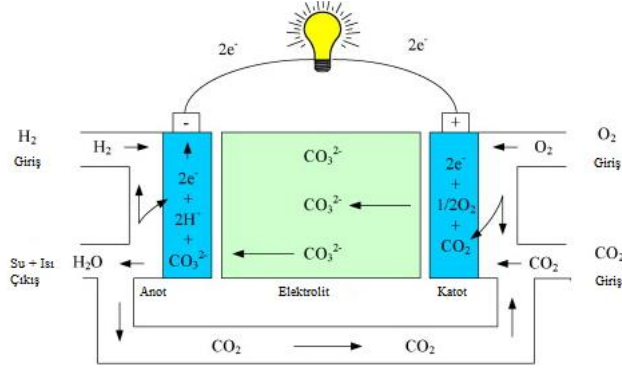


Şekil 2.4. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH) ve çalışma prensibi [8].

#### 2.1.2.3. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)

1930'lu yıllarda, E. Baur ve H. Preis, yüksek sıcaklıkta katı oksit elektrolitler sentezleyerek KOYH sistemlerini geliştirdiler. Bu sistemlerde elektriksel iletkenlik ve istenmeyen kimyasal reaksiyonlarla ilgili kısıtlar meydana geldi. Bir süre sonra H.J. Broers ve J.A.A. Ketelaar, KOYH sistemindeki bu kısıtları görerek çalışmalarını

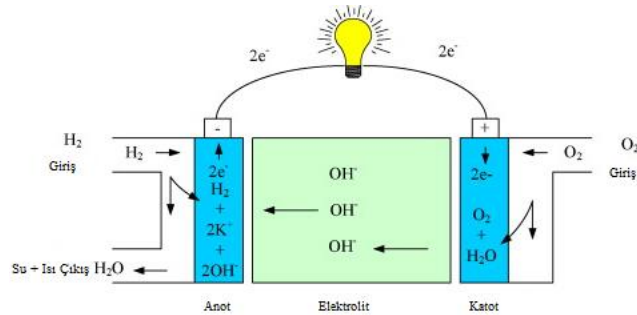
erimiş karbonat tuzları üzerine yoğunlaştırdılar. 1960 yılında, magnezyum oksitten oluşan gözenekli bir aglomera diskinde emdirilmiş lityum, sodyum ve potasyum karbonatın elektrolit karışımı olarak kullanılan bir yakıt hücresini geliştirmişlerdir [8]. Şekil 2.5'te EKYH ve çalışma prensibi verilmiştir.



Şekil 2.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) ve çalışma prensibi [8].

#### 2.1.2.4. Alkali yakıt hücresi (AYH)

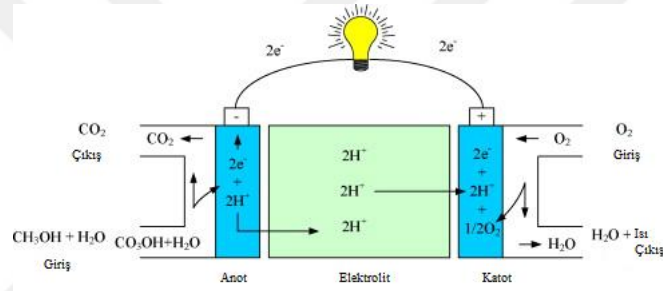
Grove'un ilk deneylerinden bilinen asitler yerine potasyum hidroksit elektrolit kullanılarak AYH sistemleri geliştirilmiştir. 1960 yılında NASA ve Pratt & Whitney Company, Apollo programı kapsamında AYH ile çalışan bir uzay aracı geliştirdiler. Şu an hala NASA, Mekik Programında UTC tarafından üretilen AYH sistemlerini kullanmaktadır. Bu tip yakıt hücrelerinde, PDMYH sistemlerinin aksine, elektrolit katottan anoda hidroksit iyonlarını ( $OH^-$ ) iletir. Elektrolit, hareketli olabilen veya hareket etmeyen erimiş alkali potasyum hidroksit (KOH) karışımından oluşur. Sıvı elektrolitli bu yakıt hücrelerinde elektrolit, elektrotlar arasında sürekli olarak dolaşır. Çalışma sıcaklığı  $65-220\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında ve çalışma basıncı 1 atm dir. Her hücre yaklaşık 1,1-1,2 V enerji üretebilir [8]. Şekil 2.6'da AYH ve çalışma prensibi sunulmuştur.



Şekil 2.6. Alkali yakıt hücresi (AYH) ve çalışma prensibi [8].

### 2.1.2.5. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)

1990 yılında NASA, Güney Kaliforniya Üniversitesi ile birlikte bir DMYH sistemi geliştirmiştir. DMYH sistemleri bazı uygulamalarda geleneksel pillerin yerini almaktadır. Lityum iyon bataryaya kıyasla daha yüksek bir ömür süresine sahip oldukları ve sadece yakıt kartuşu değiştirilerek şarj edilebildiği için piyasada yer kazanması beklenebilir. Bu tür yakıt hücreleri Samsung (Kore), Toshiba, Hitachi, NEC ve Sanyo (Japonya) tarafından geliştirilmektedir. PDMYH gibi, bu yakıt hücreleri de polimer elektrolit membran kullanır. DMYH'ler %40 civarında verimlilik gösterirler ve 130 °C civarındaki sıcaklıklarda çalışırlar. Uygulamalar, cep telefonlarına ve dizüstü bilgisayarlara güç sağlamak için küçük ve orta boyutta kullanılır [8]. Şekil 2.7'de DMYH ve çalışma prensibi verilmiştir.

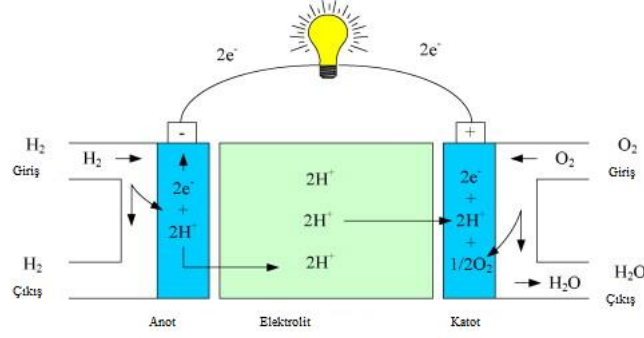


Şekil 2.7. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ve çalışma prensibi [8].

### 2.1.2.6. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH)

PDMYH sistemleri, elektrolit olarak proton iletimini sağlayan polimer esaslı membranları kullanır. Yakıt kaynağı olarak saf hidrojen beslemesi gerçekleştirilir. Bu yakıt hücreleri 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışabilir ve yüksek sıcaklıktaki yakıt hücrelerinden daha hızlıdır. Yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Uygulamaları arasında otomotiv sistemleri, binalar ve elektronik taşınabilir sistemler bulunmaktadır [8]. Şekil 2.8'de PDMYH ve çalışma prensibi sunulmuştur.





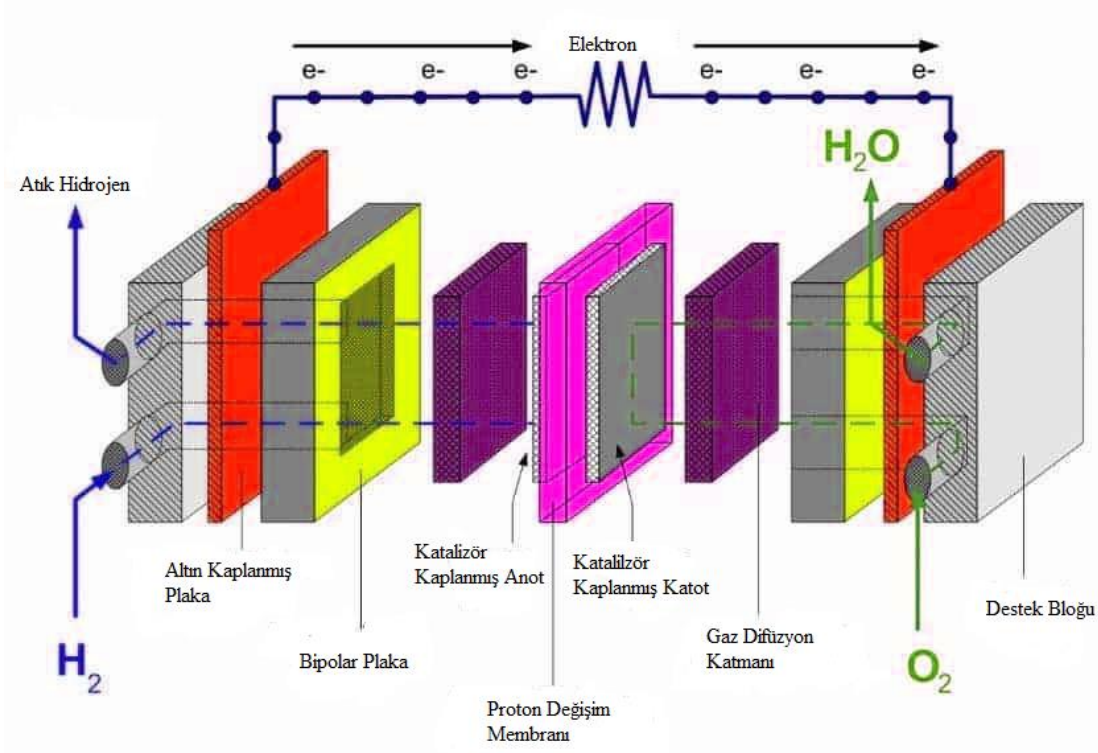
Şekil 2.8. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH) ve çalışma prensibi [8].

#### 2.1.2.6.1. PDMYH çalışma prensibi ve bileşenleri

Yakıt hücresi bir yakıt elektrotu (anot), bir oksitleyici elektrot (katot) ve bu elektrotların arasına sıkıştırılmış bir elektrolitten meydana gelmektedir. Elektrotlar, bir katalizör tabakası ile kaplanmış gözenekli bir malzemeden oluşurlar ve PDMYH için genellikle platin kullanılmaktadır. Yakıt olarak kullanılan hidrojen ( $H_2$ ) yakıt hücresinin anot kısmında, katalizörün varlığıyla birlikte proton ve elektronlarına ayrılmaktadır. Katot tarafında oksitleyici olarak kullanılan oksijen bulunmaktadır. Hidrojen molekülünden ayrılan protonlar, polimer elektrolit arasından katoda doğru hareket ederken elektronlar kurulan bir elektrik devresi sayesinde elektrik enerjisi üretirler. Dış devreden gelen elektronlar tekrar katot kısmında hidrojen iyonlarına bağlanır ve oksijenle birleşerek yan ürün olarak su ve ısı açığa çıkarılır [9, 12].



PDMYH sistemleri, elektro-katalizörler (anot ve katot), gaz difüzyon tabakaları, bipolar plakalar ve polimer elektrolit membrandan oluşur. PDMYH tek hücre yapısı ve bileşenleri Şekil 2.9 da sunulmuştur.



Şekil 2.9. PDMYH tek hücre yapısı.

**Elektro-katalizör katmanı:** Yakıt hücrelerinde elektro-katalizörler (anot ve katot) için platin katalizörü kullanılır. Platin hidrojen oksidasyon reaksiyonu için mükemmel bir katalizör olma özelliğine sahiptir. Elektro-katalizör katmanı anot ve katotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltmak için kullanılmaktadır [13].

**Gaz difüzyon tabakaları:** Gaz difüzyon tabakaları bipolar plakalara bitişik durumdadır. Gaz difüzyon tabakaları karbon kağıdından veya karbon kumaştan yapılır. Gaz difüzyon tabakaları gözenekli yapıya sahip olmalarından dolayı gaz geçirgendir ve gazların katalizör tabakasına difüzyonunu sağlarlar. Diğer taraftan elektrik akımını iletir ve suyun membran elektrot yığınınından (MEA) akış kanalına hareket etmesini sağlarlar. Ayrıca uygun miktarda suyun hidrasyon için membrana ulaşmasına ve burada tutulmasına izin vererek su yönetimine de yardımcı olurlar [13].

**Bipolar plakalar:** Çift kutuplu plaka olarak da adlandırılan bipolar plakaların görevi, yakıt hücrelerinde reaktan ve oksitleyici gazların sisteme homojen dağılmasını ve elektrokimyasal reaksiyon tarafından üretilen elektrik akımının toplanmasını sağlamaktır. Reaksiyonlar sonucunda oluşan gazların sistemden uzaklaştırılmasını

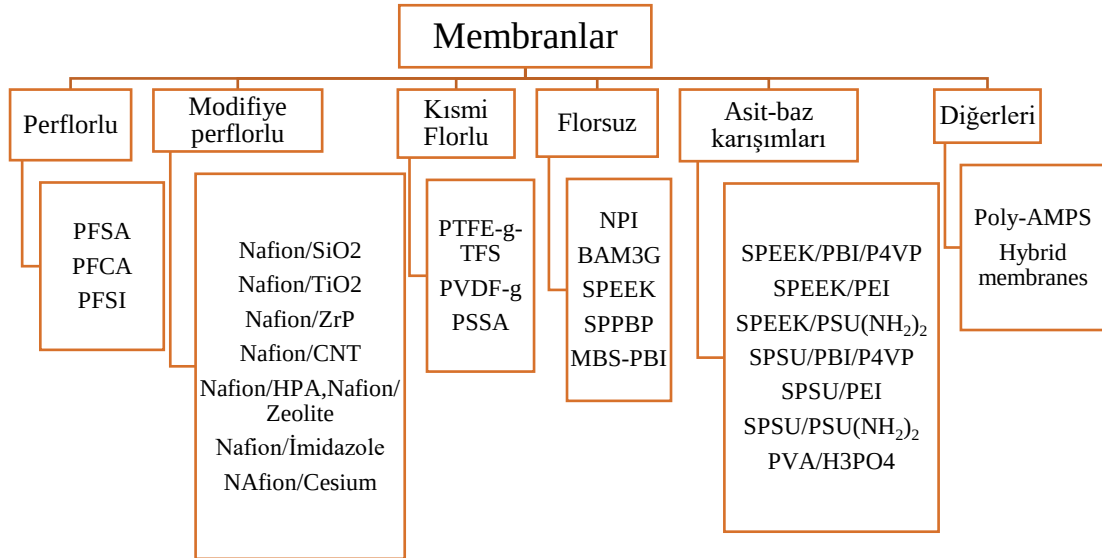
sağlarlar. Bipolar plakalar genellikle grafit, metal ya da grafit kompozit malzemelerden üretilirler [14].

**Polimer elektrolit membran:** PDMYH sistemlerinin en önemli bileşeni proton değişim membranı olarak adlandırılan yüksek proton iletim özelliğine sahip polimerik membranlardır. PDMYH sistemlerinde kullanılan bu membranlar, reaktanlar ile elektronlar arasında bir bariyer görevi görür ve PDMYH'nin yüksek güç yoğunluklarına ulaşmasını sağlar.

Yakıt hücresinde proton iletken membran olarak kullanılacak membranların sahip olması gereken özellikler:

1. Çalışma koşullarında kimyasal, mekanik ve elektrokimyasal kararlılık,
2. Yüksek iyonik iletkenlik,
3. Minimum direnç kayıpları,
4. Termal kararlılık,
5. Yüksek dayanıklılık,
6. Düşük maliyet olarak sayılabilir.

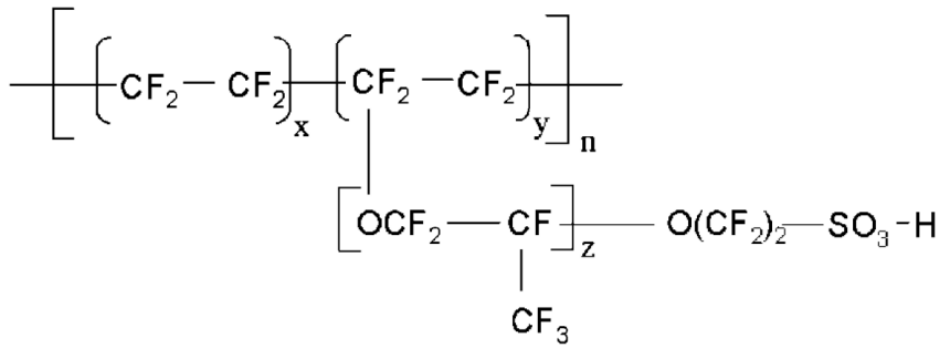
Polimer esaslı membranların yakıt hücresindeki en önemli görevi, protonların anottan katoda hızlı ve verimli bir şekilde taşınmasını sağlamaktır [13]. PDMYH sistemlerinde kullanılan membran elektrolit örnekleri Şekil 2.10'da sunulmuştur.



Şekil 2.10. PDMYH sistemlerinde kullanılan membranlar [13].

### PFSA (Nafion) polimerin yapısı

Nafion membran, yüksek proton iletkenliği, mükemmel mekanik, termal ve kimyasal stabilitesi nedeniyle proton değişim membranlı (PDM) yakıt hücrelerinde en iyi performans gösteren membran olarak kullanılır. Nafion membranlar 100°C üzerinde daha düşük iletkenlik ve düşük bağıl nem (RH) gösterirler. Yüksek sıcaklıklarda Nafion membranında proton iletiminin aracı olan su buharlaşarak iletkenliğin azalmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda, polimer elektrolit yakıt hücrelerinin çalışması daha verimli ve daha düşük maliyetlidir, çünkü daha az saf hidrojen beslemesi kullanılabilir [15]. Şekil 2.1 de Nafion membranın atomik yapısı verilmiştir.



Şekil 2.11. Nafion membranın atomik yapısı [13].

1970’lerde ticari olarak Nafion olarak bilinen perflorosülfonik asit bazlı membran DuPont firması tarafından geliştirilip kullanılmaya başlanmıştır. Perflorosülfonik asit (PFSA) membranlar, yüksek termal ve kimyasal stabilite, mekanik mukavemeti, nemli koşullar altında dayanıklılığı ve yüksek proton iletkenlik özelliklerine sahip oldukları için PDM yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır [16]. Nafion adlı perflorosülfonik asit (PFSA) kopolimeri, DuPont firması tarafından üretilmektedir ve yakıt hücresi uygulamalarında polimer elektrolit membran olarak en çok bilinen ve kullanılan membranlar arasındadır [16].

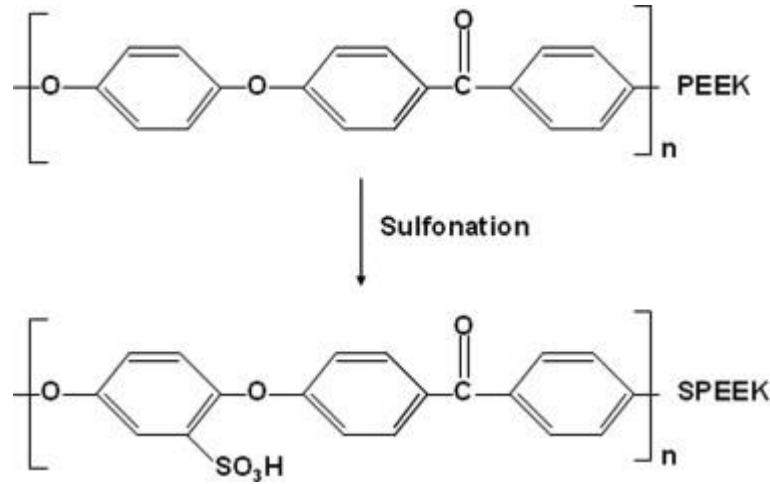
Nafion membranlar yüksek proton iletkenliği göstermesine rağmen düşük sıcaklıklarda çalışması gerekir. Yakıt hücresinin düşük sıcaklıklarda çalışmasının bazı dezavantajları vardır. Bunlar; yakıt hücresinin tasarımı ile ilgili zorluklar ve katotta fazla su tutulması sebebiyle katot performansını olumsuz etkilemesidir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda düşük camsı geçiş sıcaklığı nedeniyle Nafion membranın boyutsal ve mekanik kararlılığı azalır. Tüm bu sorunlar ve yüksek maliyet PDMYH’lerin endüstriyel uygulamasını sınırlandırmıştır. Bu nedenle Nafion

membranlara alternatif olabilecek daha yüksek performans ve verimliliğe sahip membranlar araştırılmaktadır [16].

Nafion membrana alternatif olarak florlu olmayan polimerler olarak; poli(arilen eter) tipi polimerler, poli(eter sülfon), polibenzimidazol ve bunların türevleri, poli(imid), polisülfon ve polieter eter keton gibi membranlar örnek verilebilir. Bunların; düşük fiyat, işlevselleştirme kolaylığı, daha yüksek mekanik ve termal kararlılık gibi avantajları olduğu görülmüştür. Florlu olmayan polimerler aromatik halka yapısına sahip olduğu için bu polimerler yüksek mekanik ve termal kararlılık gösterirler. Bu polimerlerin proton iletkenlikleri sülfonasyon işlemi ile artırılabilir [16].

## 2.2. Tez Kapsamı

Protonların ayarlanabilir iletkenliği, olağanüstü termal stabilitesi, mekanik mukavemeti ve uygun piyasa fiyatı ile SPEEK proton değişim membran yakıt hücreleri için alternatif bir polimer membrandır. Sülfonasyon derecesi artırılarak proton iletkenliği artırılabilir. Ayrıca membran şişmesi ve membran su alma özelliği geliştirilebilir. Ancak çok yüksek sülfonasyon derecesi olan SPEEK aşırı su alımı ve şişme gösterir. Mekanik stabilitesi azalır [17].



Şekil 2.12. PEEK'in SPEEK'e sülfonasyonu [18].

Grafen oksit (GO), oksijen, karbon ve hidrojen atomlarını içeren, geniş yüzey alanına sahip, yüksek mekanik ve termal özelliklere sahip bir malzemedir. GO, proton iletken ve aynı zamanda yalıtkan bir malzemedir. GO fonksiyonel grupları, membranda proton transferi sağlar ve yapıdaki suyu tutar. Epoksit, hidroksit, karboniller ve karboksil gibi farklı oksijen grupları, grafen oksiti yalıtkan ve hidrofilik bir malzemeye

dönüştürürler. Ayrıca mekanik mukavemet ve yüzey alanı gibi özelliklerini korurlar. GO, protonların kolay taşınmasına ve daha iyi su alımına izin verebilen mükemmel bir malzemedir. Elektrik alımı, gaz geçirgenliği ve hidrofilik gibi özellikler grafen oksit i proton değişim membran yakıt hücrelerinde kompozit membranlar için umut verici bir malzeme yapar. Bunun dışında, GO'daki sp<sup>3</sup>-hibritleştirilmiş karbon atomları ve geniş yüzey alanı nedeniyle önemli bant aralığının varlığı, onu kolay yüzey modifikasyonu olasılığına sahip akıllı bir nano malzeme yapar ve böylece GO tabanlı membranların kapsamlı özelliklerini PDMYH'de uyarılma fırsatı sunar. GO bazlı membranlar, başarılı bir yakıt hücresi membranı için önemli önkoşulları karşılayarak, H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarına karşı geçirimsiz yapıları ve uygun H<sup>+</sup> taşınımı sergilemeleri nedeniyle, yakıt hücresi topluluğunun geleneksel dolgu polimerlerine veya polimer karışımlarına çok umut verici bir alternatif olarak kabul edilmiştir [19, 20].

Xue ve arkadaşları, yüksek sıcaklık proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere 3,30 diaminobenzidin ve 5-ter-butil izoftalik asit ile sentezlenen grafit oksit / polibenzimidazol ve izosiyanat modifiye grafit oksit / polibenzimidazol (BuIPBI) hazırladılar. Tüm membranlar, proton iletkenliğini sağlamak için farklı fosforik asit içeriğine daldırıldı. Daha sonra bunları saf BuIPBI membranı ile karşılaştırdılar. GO/BuIPBI ve iGO/BuIPBI membranları, dolgu GO veya iGO'nun polimer matrisinde iyi dağılması sebebiyle BuIPBI membranın kimyasal stabilitesini iyileştirebildiği ve daha yüksek bir asit içeriğini destekleyebildiği görülmüştür [20].

Kim ve arkadaşları, temel dolgu maddesi olarak poli(2,5-benzimidazol) aşılınmış grafen oksit (ABPBI-GO) içeren termal olarak çapraz bağlı sülfonatlı polieter eter keton (SPEEK) membranlar geliştirdiler. Membranlar, dolgu maddesinin takviye etkisinden ve kimyasal bağ ve asit-baz etkileşimleri tarafından oluşturulan çift çapraz bağlı yapılardan önemli ölçüde iyileştirilmiş fizikokimyasal özellikler sergiledi. Özellikle, ABPBI-GO'daki benzimidazol grubu ile SPEEK'teki sülfonik asit grubu arasındaki asit-baz etkileşiminden türetilen fiziksel olarak çapraz bağlı yapının, çapraz bağlı yapı nedeniyle vanadyum iyonu geçirgenliğine karşı yüksek direnç sağladığı bulunmuştur. Asit-baz etkileşimi, ek proton ileten bağların kurulmasından dolayı proton iletkenliğinin artmasına katkıda bulunmuştur. Polimer matris olarak yüksek derecede sülfonasyonlu SPEEK ve temel dolgu maddesi olarak ABPBI-GO kullanan

termal olarak çapraz bağlı membranının, vanadyum redoks akış pili uygulaması için umut verici bir membran olabileceği bulunmuştur [21].

Gao ve arkadaşları, yüksek oranda sülfonatlı polieteter eter keton (PEEK) polimeri, nanohibrit malzeme GO-g-SPEEK sağlamak için GO zerine bağlamışlardır. Malzeme, proton değişim membranının hazırlanması için iyi özellikler göstermiştir. İlk olarak, GO-g-SPEEK membranı, Nafion ile karşılaştırıldığında çok daha fazla su alımına ancak su şişmesinde daha az artışa ve mkemmek bir proton iletkenliğine sahiptir. Malzeme SPEEK ile karşılaştırıldığında GO-g-SPEEK membranının dengeli iyonik iletkenliğe ve daha düşük şişme oranına sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, GO-g-SPEEK'in proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde uygulama için umut verici bir membran malzemesi olabileceğini düşündürmektedir [19].

Devrim ve arkadaşları, yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücresi için alternatif malzemeler olarak polibenzimidazol (PBI)/sülfonatlı grafen oksit (sGO) membranlarını incelemişlerdir. Kompozit membranların proton iletkenliği, sGO dolgu maddesinin varlığı ile önemli ölçüde arttırılmıştır. Bu zelliklerin geliştirilmesi, PBI/sGO kompozit membranındaki SO<sub>3</sub>H gruplarının artan içeriği ile ilişkilidir ve proton taşınması için gerekli olan kanal kullanılabilirliğini arttırır. Yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücresi, stabilitesini araştırmak için, PBI membranı ile karşılaştırmalı olarak uzun vadeli stabilite testleri yapılmıştır. 200 saatlik uzun süreli performans testinden sonra PBI/sGO'nun performans kaybı PBI membranlara göre daha düşüktür. Bu sonuçlara göre, PBI/sGO kompozit membranların yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücresi uygulamaları için uygun adaylar olduğunu göstermektedir [22].

Mishra ve arkadaşları, Nafion-sülfonatlı polieteter eter keton (SPEEK)-grafen oksit (GO) nanokompozit membranlar hazırladılar. GO'nun oksidasyon derecesinin nanokompozitlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri, düşük dereceli (GO) ve yüksek dereceli (HGO) oksidasyonlu iki çeşit GO kullanılarak araştırılmıştır. GO ve HGO'daki oksijen işlevselliğinin konsantrasyonları sırasıyla %28.4 ve %31.8'dir, ancak HGO'nun boyutu GO'nunkinden daha kktr. Kompozitlerin termal stabiliteleri benzerdir. HGO bazlı kompozitin depolama modülü, kompozitler arasında en yüksek olanıdır ve SPEEK'in eklenmesi her durumda mekanik özelliklere zarar verir. Farklı miktarlarda –SO<sub>3</sub>H grubu ve oksijen işlevselliğinin varlığı termal bozunmalarından dolayı ağırlık kaybı miktarlarını arttırır. HGO bazlı kompozitin

depolama modülünün kompozitler arasında en yüksek olduğu ve SPEEK ilavesinin tüm durumlarda mekanik özelliklere zarar verdiği tespit edilmiştir [23].

Li ve arkadaşları, sülfonatlı polietar eter keton membranının her iki tarafında biriktirilmesi ile sülfonatlı delikli grafen oksit kağıdından oluşan sandviç membran (SPEEK/SHGO/SPEEK) hazırlamışlardır. Bu membranın 80 °C'de Nafion 112'den daha yüksek proton iletkenliğine ancak daha düşük metanol geçirgenliğine sahip olduğu rapor edilmiştir. Sülfonatlı ve delikli grafit düzlemden oluşan SHGO'nun spesifik yapısı, SPEEK/SHGO/SPEEK membranının yüksek performansında önemli bir rol oynamıştır. İlk olarak, sülfonatlı yapı, membranlardaki sülfonik asit gruplarının toplam yoğunluğunu artırabilir, bu da proton taşınmasına katılan proton değişim gruplarının sayısını artırır. İkincisi, SHGO'nun gözenekli yapısı, proton taşınması için yüksek en-boy oranlı grafit düzlemler tarafından proton taşınmasının tıkanmasını önleyen ek bir yol sağlar. Üçüncüsü, sülfonatlı ve delikli yapı, SHGO kağıdındaki grafit düzlemlerin ara katman aralığını da artırabilir, bu da proton taşınmasını da teşvik eder. En sonunda, katman katman istiflenmiş grafitik düzleme sahip SHGO kağıdının varlığı, metanolün membrandan difüzyonunu etkili bir şekilde geciktirir. Yarı pasif doğrudan metanol yakıt hücresinde (DMYH) değerlendirildiğinde, SPEEK/SHGO/SPEEK membranlı hücre daha yüksek stabilite gösterir ve Nafion'dan daha yüksek bir maksimum güç yoğunluğu sergiler. SPEEK/SHGO/SPEEK membranının DMYH'ler için proton değişim membranı olarak kullanılabileceği kuvvetle önerilmektedir [24].

Roy ve arkadaşları, matris malzemesi olarak sülfonlu polietar eter keton (SPEEK) ve indirgenmiş grafen oksit nanoşeritler (rGONR) sarılı titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) ile mikrokürelerden oluşan proton değişim membranını (PDM), basit çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. PEEK'in yüksek sülfonasyonu ile termal ve mekanik stabilite ve yüksek proton iletkenliği göstermiştir. rGONR@ $\text{TiO}_2$ 'nin dahil edilmesi ile proton iletkenliği ve PDM'in kararlılığı artmıştır. Yalnızca rGONR eklenmesi mekanik ve termal kararlılığı ve genel hücre ömrünü artırmıştır. Nano dolgu maddelerinin uygun şekilde dahil edilmesi ve homojen bir şekilde karıştırılması, monohibritler için daha iyi su alma özelliği, su şişme özelliği ve daha iyi oksidatif stabilite göstermiştir. Mikrokanalların, nanoçatlakların ve hidrofilik/hidrofobik nanodolgu maddelerinin bir kombinasyonunun birleşik sonucu, PDM'in proton göç kapasitesini ve dayanıklılığını önemli ölçüde artırmıştır. Nanodolgu sargısı ayrıca su



moleküllerinin hidrofilik  $\text{TiO}_2$  yüzeyi üzerinde tutulmasına yardımcı olur ve tipik olarak daha yüksek bir sıcaklıkta salınır. Bu nedenle, kendi kendini nemlendirme/su tutma kalitesi, genel hücre performansını daha yüksek bir sıcaklıkta ( $\geq 100^\circ\text{C}$ ) ve düşük nemli koşullarda artırmada baskındır. Aktivasyon enerjisi ve difüzyon katsayısı SPEKK/rGONR@ $\text{TiO}_2$  membranı için daha iyi proton iletkenliği ve daha düşük iyonik direnç sağlamak için mükemmel bir membrandır [17].

Suhaimin ve arkadaşları, oksijen fonksiyonel gruplarıyla zenginleştirilmiş birkaç katmanlı grafen oksit elde etmişler ve sülfonatlı polietar eter keton (SPEEK) matrisine dahil etmişlerdir. SPEEK matrisinde karbonlu dolgu maddelerinin GO dağılımı, iyon değişim kapasitesini aktif olarak iyileştirdiği ve aynı zamanda metanol geçişini engellediği için onları proton değişim membranları (PDM'ler) olarak ilgi çekici adaylar haline getirmiştir [25].

Feng ve arkadaşları, sülfonatlı grafen oksit (SGO), grafen oksit (GO) ve hidroksillenmiş sülfonatlı poli (eter eter keton) (SPEEK-OH) sentezlemişler ve sülfonatlı poliarilen eter nitril (SPEN) dahil etmişlerdir. SGO'nun düzgün bir şekilde dağıldığı, proton değişim kanallarının oluşumunu tetiklediği ve proton iletkenliğini etkin bir şekilde iyileştirdiğini bulmuşlardır. Sonuç olarak, kompozit membranlar, bozulmamış SPEN'den daha yüksek seçiciliğe sahiptir. Araştırma, SGO'nun kompozit PDM'lerin üretilmesindeki büyük potansiyelini göstermektedir ve ayrıca PDM'lerin geliştirilmesi için yeni bir yaklaşım sunmaktadır [26].

Jiang ve arkadaşları, grafen oksit (GO) 3-merkaptopropil trimetoksisilan ile aşılması ve ardından oksidasyon yoluyla sentezlenen sülfonatlı organosilan ile işlevselleştirilmiş grafen oksitleri (SSi-GO), sülfonatlı polietar eter keton (SPEEK) membranlarda dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. SSi-GO'ların dahil edilmesi, membranın iyon değişim kapasitesini, su alımını ve proton iletkenliğini büyük ölçüde artırmıştır. SSi-GO'ların iyi kontrol edilen içerikleri ile kompozit membranlar, Nafion 112 ve Nafion 115'dan daha düşük metanol geçirgenliği ve daha yüksek proton iletkenliği sergilemiştir. Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) için proton değişim membranları (PDM'ler) olarak onları özellikle çekici kılmaktadır. Optimum SSi-GO içeriğine sahip kompozit membran, DMYH, Nafion 112 ve Nafion 115 membranlardan yüksek güç yoğunlukları sergiler ve yüksek performansı korurken DMYH membran maliyetini önemli ölçüde azaltma olanakları sunmaktadır [27].

Qiu ve arkadaşları, SPEEK'te izole edilmiş sülfonik asit grupları arasındaki proton iletim bariyerini azaltmak ve iletim özelliklerini iyileştirmek için sülfonatlı indirgenmiş grafen oksit (SRGO) sentezlemiş ve sülfonatlı polieter eter keton (SPEEK) içerisine dahil etmişlerdir. Fiziksel bir karışımla, SRGO/SPEEK homojen kompozit membranlar elde edilmiş ve önemli ölçüde iyileştirilmiş termal stabilite, mekanik mukavemet ve boyutsal stabilite sergilemiştir. SRGO'da sülfonik asit grupları, kompozit membranlar, düşük bağıl nem (RH) koşullarında daha iyi proton iletkenlikleri sergilemiştir. Test koşulları altında bu kompozit membran ile daha yüksek bir güç çıkışı üretilirken, bozulmamış SPEEK membran için bu oran daha azdır [28].

Üregen ve arkadaşları, yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücresi için fosforik asit katkılı polibenzimidazol/grafen oksit (PBI/GO) nano kompozit membranlar hazırlamışlardır. GO'nun PBI polimerine eklenmesi, asit katkılama ve proton iletkenliğini geliştirmeye yardımcı olmuştur. Yüksek sıcaklık PDMYH'nin performansı, GO katkı maddesinin PBI membranına kıyasla performansını iyileştirdiğini göstermiştir. Bu çalışma yüksek sıcaklık PDMYH'ler için PBI/GO kompozit membranlarının kullanılabileceğini göstermiştir [29].

Kumar ve arkadaşları, sülfonatlı grafen oksidin (SGO) bir SPEEK polimer kompoziti üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sülfonik asit fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit, SPEEK üzerindeki sülfonik asit grupları arasındaki proton taşıma kanallarını birbirine bağlayarak proton iletkenliğini artırır. SPEEK ile karşılaştırıldığında SGO / SPEEK'in yakıt performansındaki önemli gelişme, SGO / SPEEK'in PDMYH'lerin üretimi için alternatif ve ucuz polimer elektrolit membranı olabileceğini göstermektedir [30].

Şengül ve arkadaşları, sülfonatlı polieter eter keton (SPEEK)'in proton iletkenliğini, bir alüminosilikat, zeolit beta ilavesiyle iyileştirmişlerdir. Termohidrolitik stabilite, poli-eter-sülfonun (PES) karıştırılmasıyla geliştirilmiştir. Zeolit beta dolgulu SPEEK içeren kompozit membranın proton iletkenliği daha yüksek bulunmuştur. Farklı çalışma sıcaklıklarında SPES/SPEEK membranının daha kararlı olduğu ve aşırı şişen bozulmamış SPEEK membranından daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Ayrıca Poli-eter-sülfon (PES) içeren polimer karışımları ile çalışma sıcaklığının 90 °C'ye kadar çıkarılabildiği gözlenmiştir [31].

Madih ve arkadaşları, ilk kez, dispersif grafen oksit nano tabakalar (GO) ile verimli ve oldukça kararlı bir selüloz asetat (CA) bazlı membran oluşturmak için basit bir döküm işlemi kullanmışlardır. GO konsantrasyonu arttıkça su alımı artarken, iyon değiştirme kapasitesi boş selüloz asetat membranına kıyasla üç kat artmıştır. Ek olarak, artan GO yüklemesi, geliştirilen membranların proton iletkenliğini ve gerilme mukavemetini de arttırmıştır. Farklı ağırlıkta GO dolgu miktarlarına sahip homojen CA/GO nanokompozit membranların, Nafion 212'e kıyasla mükemmel proton iletkenliğine sahip olduğu bulundu. Bu çalışmanın sonuçları, PDMYH'lerde uygulama için nanokompozit membranlar geliştirmek için basit, çevre dostu ve uygun maliyetli bir yaklaşımın yolunu açmaktadır [32].

Wang ve arkadaşları, Sülfonatlı poli(aril eter keton)lar (SPAEK), grafen oksit (GO) ve grafit karbon nitrürden (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) bir dizi çift dolgulu kompozit proton değişim membranı hazırladılar. Homojen, güçlü ve esnek kompozit SPAEK/GO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> membranlar hazırlanmıştır. Hem GO hem de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-dolgu maddeleri, proton iletimini ve membran stabilitesini destekleyen etkileşimler sunmaktadır. İki nano dolgu maddesi arasındaki etkileşimlere ve bunların SPAEK polimerleri ile etkileşimlerine bağlı olarak, çift dolgulu birleştirme sistemi, karşılık gelen tek dolgulu olanlardan daha iyi fizikokimyasal kararlılık ve daha yüksek proton iletkenliği sergilemiştir. Bu çalışma, yakıt hücreleri için uygulanan çok bileşenli kompozit polimer elektrolit membranların geliştirilmesinde önemli bir yol sağlamıştır [33].



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Kimyasal Malzemeler

Grafit Tozu - Aromel Kimya

Sodyum Nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) - Merck

Sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ağırlıkça %95-97) - Merck

Potasyum Permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) - Merck

Hidrojen Peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , %50) - Tekkim

Poli (eter eter keton) (PEEK) – Röchling Sustaplast SE & Co.Kg

#### 3.2. Grafen Oksit (GO) Sentezi

Grafen oksit, modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenmiştir [34]. Sentez işlemi iki adımlı gerçekleştirildi. Birinci adımda; 1 gram toz grafit, 0,5 gram sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) ve 23 ml %95-97 lik sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) buz banyosu içerisinde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Buz banyosu içerisinde hazırlanan bu karışıma 3 gram potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) yavaş yavaş ilave edilmiştir. Ekleme işlemi sırasında sıcaklığın  $5\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında kalması sağlanmıştır.  $\text{KMnO}_4$  ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım buz banyosundan çıkarılıp yaklaşık  $35\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında 2 saat karıştırılmıştır.

Sentez işleminin ikinci adımında bu karışıma 100 ml deiyonize su ilave edilmiştir ve 1 saat karıştırılmıştır. Sonrasında bu karışıma 1,68 ml %35,7'lik hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ilave edilmiş ve karışım sıcaklığının  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmemesi şartıyla 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu adımda karışımın renginin kahverengiye dönüştüğü gözlenmiştir. Bu karışımın pH'ı 7 oluncaya kadar deiyonize su ile filtreleme işlemi yardımıyla yıkanmıştır. Filtrede kalan karışım  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde 24 saat kurutulmuştur ve grafen oksit elde edilmiştir. Şekil 3.1'de grafen oksit hazırlama aşamasındaki renk dönüşümü gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Grafit tozundan grafen oksit sentezi.

### 3.3. Sülfone PoliEter Eter Keton (SPEEK) Polimer Matrisinin Hazırlanması

Polieter eter keton (PEEK), 65 °C’de 24 saat kurutuldu ve kurutulan PEEK sülfürik asit içerisinde karıştırılarak çözündürüldü. Sonrasında 1 saat boyunca 80 °C su banyosunda sülfonasyon işlemi gerçekleştirildi. Sülfonasyon işleminden sonra oluşan koyu kırmızı ve viskoz olan sıvıdan ısıyı uzaklaştırmak ve reaksiyonu bitirmek için bu sıvı, yavaş yavaş 1 L damıtılmış su / buz karışımına damlatıldığında damla formunu almıştır. Sonrasında sülfone polimer, yapıdaki fazla sülfürik asidi uzaklaştırmak için pH 5-6'ya kadar damıtılmış su ile yıkandı. SPEEK, 65°C’de 48 saat kurutuldu. SPEEK’in sülfonasyon derecesi ve iyon değişim kapasitesi daha önce literatürde verilen hesaplama yöntemiyle belirlenmiş ve sırasıyla %60,03 ve 1,716 olarak bulunmuştur. 1 saatlik sülfonasyon işleminin sonunda elde edilen %60,03'lük sülfonasyon derecesi uygun görülmüş ve bu polimer matrisi kullanılarak kompozit elektrolitler hazırlanmıştır [35].

### 3.4. SPEEK ve SPEEK-GO Kompozit Elektrolitlerin Hazırlanması

Hazırlanan SPEEK polimerinden 0,5 gram alınarak 15 ml NMP (N-Metil prolidon) çözücüsü içinde çözülmesi ile SPEEK membran çözeltisi hazırlandı. Homojen bir çözelti elde etmek için önce ultrasonik banyoda 10 dakika, daha sonra 24 saat mekanik olarak karıştırıldı. Daha sonra grafen oksitin SPEEK içerisindeki oranları ağırlıkça %2,5 - %5 - % 7,5 ve % 10 olacak şekilde hazırlanan grafen oksitten tartım alındı. Grafen oksit ile SPEEK çözeltileri karıştırıldı. Her bir çözelti 10 dakika boyunca ultrasonik homojenizatör cihazında (Bandelin Sonopuls) ultrasonik dalgalar yoluyla

küçük partikülleri azaltıldı ve eşit olarak dağılmaları sağlandı. SPEEK ve SPEEK-GO çözeltileri cam petri kaplarına yavaş yavaş döküldükten sonra 60 °C’de 48 saat boyunca kurutuldu ve polimer membranlar elde edildi. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’te hazırlanan polimer membranlar gösterilmiştir.



Şekil 3.2. SPEEK ve SPEEK-GO polimer membran çözeltileri (solution cast).



Şekil 3.3. SPEEK ve SPEEK-GO polimer membran filmleri.



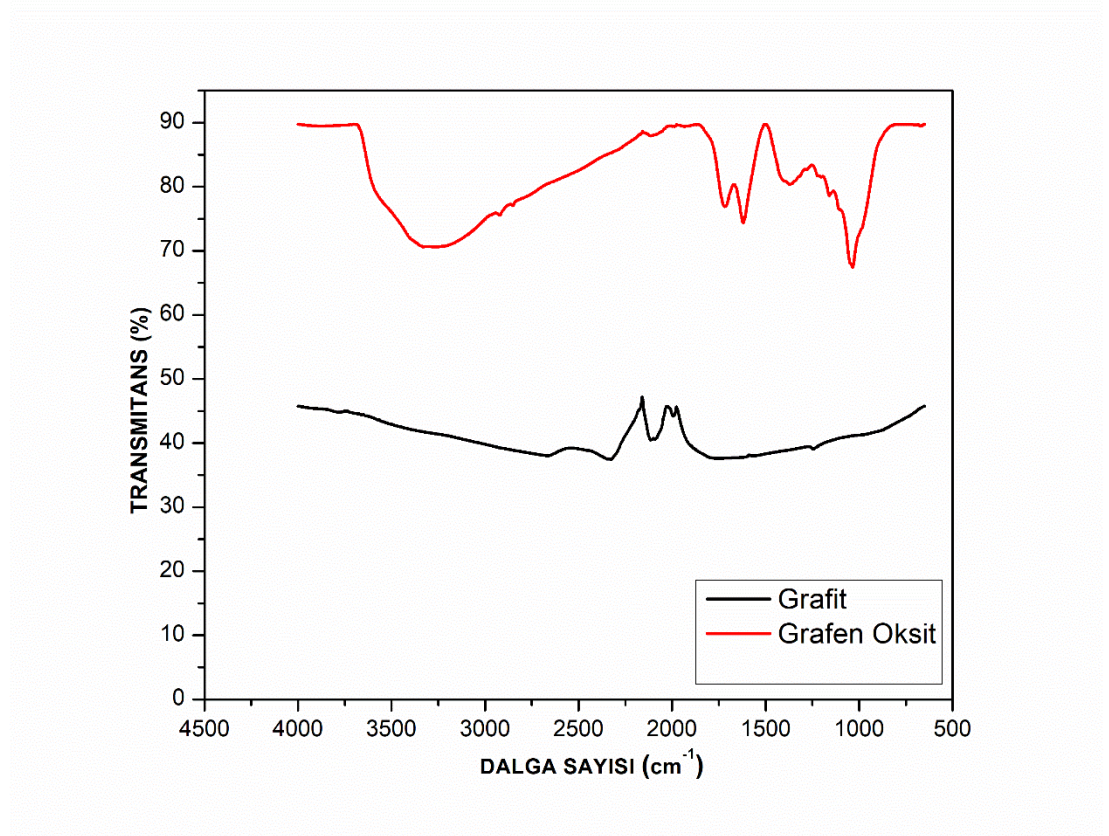


## 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 4.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) testleri tez kapsamında hazırlanan grafen oksit ve SPEEK-GO kompozit elektrolitlerin yapısal karakterizasyonunun tespitinde kullanılmıştır. FT-IR analizlerinde yapılan ölçümler  $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında, oda sıcaklığında Perkin Elmer, Spectrum 100 cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle tez kapsamında polimer elektrolit kompozit bileşeni olarak kullanılan grafen oksitin grafit tozundan modifiye Hummers metoduyla eldesi sonrası grafen oksitin yapısal karakterizasyonu için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen FT-IR grafiği Şekil 4.1 de sunulmuştur.



Şekil 4.1. Grafen oksit ve grafit tozunun FT-IR spektrumları.

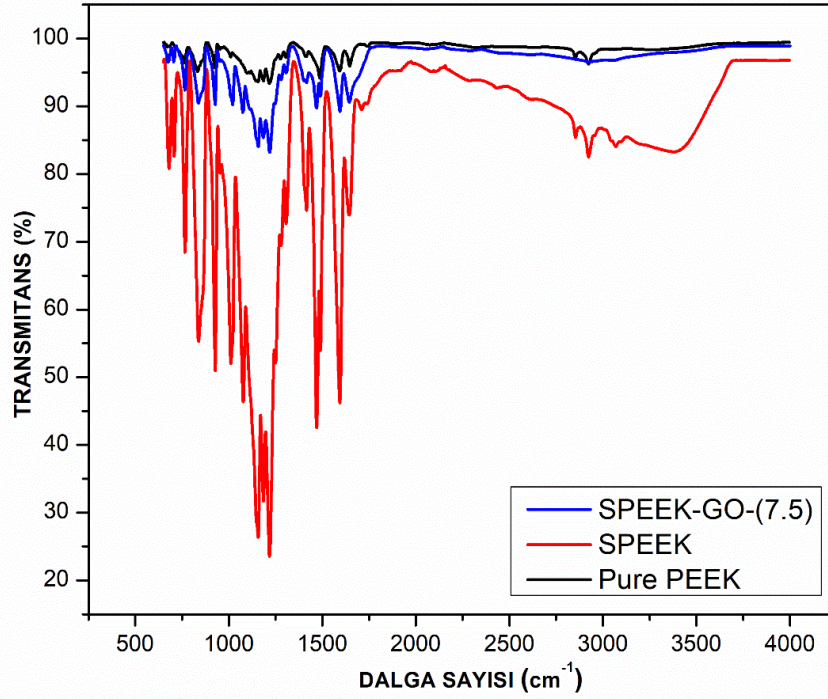
Şekil 4.1 de sunulan FT-IR spektrumları incelendiğinde grafen oksit yapılarının oluşumunu teyit eden çeşitli fonksiyonel grupların varlığı görülmektedir. Grafen oksit spektrumunda  $3160\text{-}3680\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında görülen geniş spektrum grafen

oksit yapısındaki hidroksil gruplarının ( $\text{OH}^-$ ) gerilmelerine atfedilmektedir.  $1720\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen kuvvetli bant grafen oksit yapısındaki karbonil gruplarının ( $\text{C=O}$ ) gerilmelerine karşılık gelmektedir [36,37].

Grafen oksit spektrumunda  $2930\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen zayıf titreşim grafen oksit yapısındaki C-H gerilmelerini göstermektedir [37].

$1038\text{ cm}^{-1}$ 'deki kuvvetli titreşim de grafen oksit yapısındaki C-O gerilmelerine ve epoksi gruplarına atfedilmektedir. GO yapısında  $1612\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant, malzemenin hidrofilik özelliklerini gösteren adsorbe edilmiş su moleküllerine karşılık gelir [37].  $1160$  ile  $1385\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler, C-OH germe titreşimi ile ilgilidir [38]. Grafite ait FT-IR spektrumunda ise grafen oksitte görülen geniş hidroksil bandı görülmemektedir. Grafit molekülü, karbon atomları arasındaki yüklerin durumundaki farktan dolayı grafen okside kıyasla daha az absorpsiyon sinyali sergilemiştir. Grafen oksit spektrumunda bahsedilen oksijenli fonksiyonel gruplara karşılık gelen bantlar, grafitten grafen oksit üretiminin gerçekleştirildiği oksidasyon işleminin başarılı olduğunu göstermektedir [39].

Saf PEEK ve SPEEK numuneleri, sülfonasyon işleminin başarısını ve dolayısıyla SPEEK polimer matrisinin kimyasal yapısını doğrulamak için FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ek olarak, Grafen Oksit katkılanmış SPEEK-GO-(7.5) elektroliti de polimer matrisi ve grafen oksit arasındaki kimyasal etkileşimi belirlemek amacıyla karakterize edilmiştir. PEEK, SPEEK ve SPEEK-GO-(7.5) numunelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Saf PEEK ile SPEEK ve SPEEK-GO-(7.5) elektrolitlere ait FT-IR spektrumları.

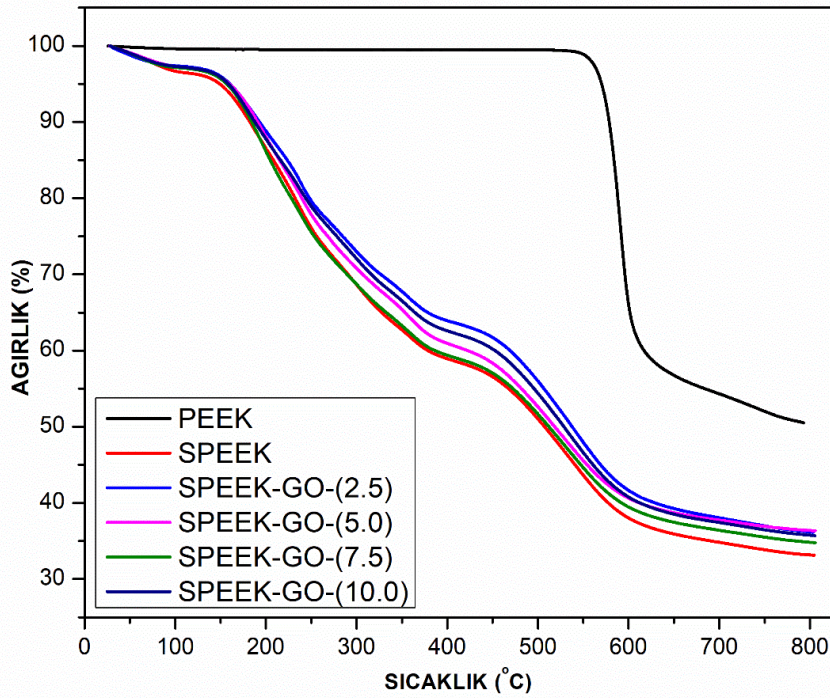
Şekilde SPEEK elektolite ait spektrum incelendiğinde, polimer yapısındaki sülfonik asit gruplarına ve O-H gerilmelerine atfedilen 3375-3400  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş bant, sülfonasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini doğrulamaktadır [40]. SPEEK yapısındaki S-O bağları 1027  $\text{cm}^{-1}$ 'deki titreşimle; simetrik ve asimetrik O=S=O gerilmeleri de sırasıyla 1086 ve 1220  $\text{cm}^{-1}$ 'deki sinyallerle kanıtlanmıştır. 1645 ve 1487  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenen titreşimler, tüm numunelerde bulunan karbonil grubu ve C-C aromatik halkanın varlığına bağlanmıştır. Ayrıca PEEK ve SPEEK numuneleri için  $\text{CH}_3$ 'ün simetrik ve asimetrik gerilmeleri 2923 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$ 'de meydana gelmiştir [41].

SPEEK polimer matrisi, 3375-3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH gerilmeleri (-SO<sub>3</sub>H) nedeniyle bir tepe noktası gösterirken, SPEEK-GO-(7.5) membranı, GO yüzeyindeki -OH ve ayrıca -SO<sub>3</sub>H'den dolayı 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ 'de moleküller arası hidrojen bağları için karakteristik olan geniş bir bant sergilemektedir [42].

SPEEK membran için simetrik ve asimetrik O=S=O gerilmeleri sırasıyla 1086 ve 1220  $\text{cm}^{-1}$ 'deki germe titreşimleriyle ilişkilendirilirken, SPEEK-GO-(7.5) membranı için bu gerilmelere karşılık gelen bantlar sırasıyla 1078 ve 1213  $\text{cm}^{-1}$ ' dalga sayılarına kayma göstermiştir. FT-IR spektrumları, SPEEK yapısında sülfonik asit grupları ile GO üzerindeki polar gruplar ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ) arasında hem iyonik iletkenliğin hem de mekanik kararlılığın iyileştirilmesi için faydalı olabilecek hidrojen bağlarının oluşumunu açıkça göstermektedir [30].

#### 4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Tez kapsamında üretilen SPEEK ve SPEEK-GO esaslı elektrolitlerin ısı davranışları termogravimetrik analizler (TGA) ile incelenmiştir. TGA analizleri, 25-800  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında SEIKO TG/DTA 6300 cihazı ile azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Saaf PEEK, SPEEK ve SPEEK-GO kompozit membranlarına ait TGA eğrileri Şekil 4.3'te sunulmaktadır.



Şekil 4.3. PEEK, SPEEK ve SPEEK-GO kompozit elektrolitlerine ait TGA eğrileri.

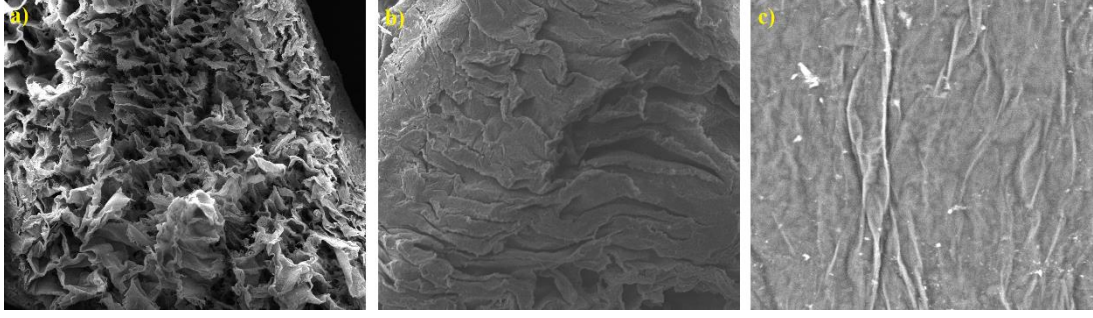


Şekilde görüldüğü gibi, katkısız saf PEEK yalnızca bir bozunma adımı sergilerken 550-600 °C'deki bu bozunma polimer ana zincir bozunmasına atfedilir [43].

Diğer taraftan SPEEK polimer matrisi ve SPEEK-GO kompozit elektrolitler üç farklı bozunma davranışı göstermiştir. Oda sıcaklığından 100-150 °C sıcaklık aralığına dek süren ayrışma, kompozit yapılarında tutunan nemin uzaklaşması sebebiyle gerçekleşmiş ve SPEEK ile SPEEK-GO kompozit membranlarında gözlemlenen bu ağırlık kaybının yaklaşık %4-5 civarında olduğu gözlemlenmiştir. 150-400 °C sıcaklık aralığında SPEEK ve SPEEK-GO kompozit elektrolitlerde görülen bozunma polimer matrislerindeki sülfonik asit gruplarının bozunmasına karşılık gelmektedir [44]. Son bozunma adımı da SPEEK ve SPEEK-GO kompozit membranlar için 450-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleşirken bu bozunma adımı da polimer ana zincirinin bozulmasına atfedilmektedir. Sonuç olarak TGA analizleriyle görüldüğü gibi, PEEK polimer matrisinin sülfonasyonu yapıda eklemlenen sülfonik asit grupları, iki ayrı bozunma adımına daha sebep olmaktadır. Termal kararlılığın 150-200 °C üzerinde sülfonik asit gruplarının bozunmasına dek korunduğu görülmektedir. Grafen oksit katkısıyla SPEEK-GO kompozit membranlarının SPEEK elektrolite göre daha kararlı davranış sergilediği, yaklaşık 450 °C sıcaklıkta SPEEK-GO kompozitlerin SPEEK polimer matrisine kıyasla ağırlıkça % 5-10 daha yüksek yüzdelere korunduğu görülmüştür. Bu davranış SPEEK polimer matrisindeki sülfonik asit grupları ile Grafen oksit üzerindeki polar gruplar (–OH, –COOH) arasında oluşan hidrojen bağlarının termal dayanımı bir ölçüde artırdığını ve SPEEK-GO kompozitlerinin orta ve yüksek sıcaklık elektrokimyasal uygulamalarında ve yakıt hücresi proses koşullarında etkin şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

### **4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri**

Tez kapsamında hazırlanan SPEEK polimer matrisi, GO katkısı ve SPEEK-GO elektrolite ait morfolojik testler SEM analizleriyle gerçekleştirildi. Örneklere ait SEM görüntüleri Şekil 4.4'te sunulmaktadır.



Şekil 4.4. a) GO, b) SPEEK ve c) SPEEK-GO kompozit elektrolitlerine ait SEM görüntüleri.

Saf SPEEK polimer elektrolitleri homojen ve kısmen dallanmış bir yüzey morfolojisi sergilemiştir. (Şekil 4.4. (b)). Saf SPEEK polimer matrisinin yüzeyinde dallanmalar ve kısmen gözlenen boşluklar, PEEK polimerinin sülfonasyonu ile sağlanan fonksiyonel hareketlilikten ileri gelmektedir. Grafit tozundan Hummers Metodu ile elde edilen GO molekülüne ait SEM görüntüsünde (Şekil 4.4. (a)) dallanmış, gözenek tipi katmanlı boşluklar görülmektedir. Bununla birlikte SPEEK-GO kompozit elektrolite ait SEM fotoğrafında daha homojen ve yoğun bir film yüzey yapısı görülmekte, bu da polimer matrisine GO dispersiyonunun başarıyla gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

#### 4.4. Proton İletkenlik Testleri

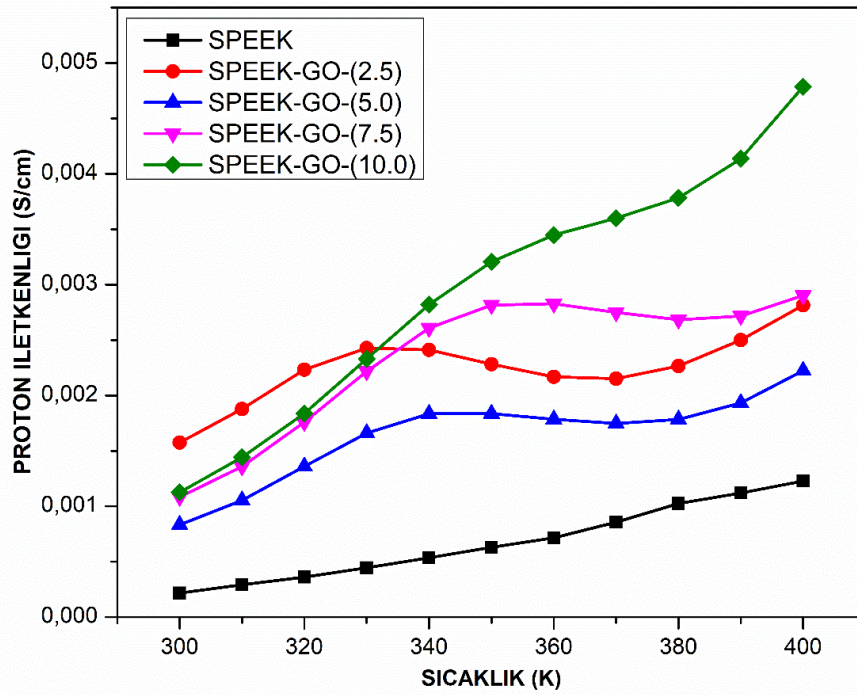
Tez kapsamında hazırlanan SPEEK polimer matrisi ve SPEEK-GO kompozit membranların geniş bir sıcaklık aralığında proton iletkenlik testleri, Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü'nde kullanılan iletkenlik test sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Belirlenen boyutlarda kesilen membran elektrolit örneklerinin alt ve üst yüzeyleri gümüş pastayla kaplanmış, bakır tellerle kontaklar alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. 20Hz-1MHz frekans ve 300-400 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen ölçümlerde tüm örnekler için kapasite ( $C_p$ ) ve kayıp ( $\tan\delta$ ) değerleri sistem tarafından verilmiş, bu değerler kullanılarak her bir frekans ve sıcaklık değerinde örnekler için dielektrik katsayılarının gerçek ve sanal kısımları belirlenmiştir. Ölçülen ve türetilen değerler yardımıyla her bir frekans ve sıcaklık değerinde tüm örnekler için AC iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

Yukarıda bahsedildiği gibi SPEEK ve SPEEK-GO kompozit elektrolitlerin proton iletkenlikleri Agilent 4284A LCR Metre sistemiyle 20Hz-1MHz frekans ve 300-400 K sıcaklık aralığında aşağıda sunulan 4.1. denkleminde göre hesaplanmıştır:

$$\sigma (S/cm) = \omega \cdot C_P \cdot d \cdot \tan\delta / A \quad (4.1)$$

( $\omega$  = açısal frekans, 2 $\pi$ f;  $C_P$  = numunenin kapasitansı;  $d$  = numunenin kalınlığı;  $\tan\delta$  = dielektrik kayıp faktörü;  $A$  = numunenin etkin yüzey alanı)

1 MHz frekansta ve 300-400 K sıcaklık aralığında, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kompozit polimer elektrolitlerin proton iletkenlikleri Şekil 4.5'te sunulmuştur.



Şekil 4.5. SPEEK ve SPEEK-GO kompozit elektrolitlere ait proton iletkenlik değerleri (1 MHz).

Yakıt hücresi sistemlerinde kullanılan polimerik membranların esas niteliği hidrojen iyonlarının, yani protonların elektrotlar arasında membran boyunca iletimidir. Sulu sistemde, düşük ve orta sıcaklık değerlerinde yakıt hücrelerinde iletim iki mekanizmaya dayanır. Bunlardan birincisi, protonların bir bölgeden diğer bölgeye sıçradığı *Grotthus mekanizması*, ikincisi ise hidrat bağlı protonların sulu ortamda iletilmesi *Vehicle mekanizması*dır. Basit aromatik polimer matrislerinin iyonik

iletkenlikleri bu temel mekanizmalarla açıklanabilirken, farklı polimerlerden oluşan blendlerin, kopolimer yapılarının ve inorganik katkılı kompozit polimer elektrolitlerin proton iletkenlik mekanizmaları daha karmaşıktır. Bunun nedeni, farklı bileşimlerden teşekkül eden membran yapılarında fazların farklı kimyasal karakterleri ve yüzey özelliklerinin de proton iletimine etkileridir. Güncel olarak kullanılan perflorosülfonik asit esaslı ticari Nafion membranlarda sıcaklık arttıkça iyonik iletkenlik değerlerinin düşmesi, azalan nemlilik ve hidrasyon ile açıklanmaktadır. Bu nedenle farklı kimyasal karakterlere sahip katkılarla daha fazla su tutabilen ve hidrasyon seviyesi yüksek kompozit yapıların oluşturulması öncelikli araştırma konularından biri olmuştur.

SPEEK membran yapıları, PEEK polimerinin sülfürik asitle sülfonasyonu sonucu elde edilir. SPEEK matrisleri, termal, mekanik ve kimyasal kararlılıklarının yanı sıra iletkenlik davranışlarının yüksek sıcaklıklarda ve susuz ortamda da makul seviyelerde seyretmesiyle ticari ürünlere alternatif olarak dikkat çekmektedir. Yılmazoğlu, SPEEK membran matrislerini farklı sülfonasyon derecelerinde üreterek, Bronsted asidik iyonik sıvı katkısıyla yüksek sıcaklık elektrokimyasal uygulamalarda katı polimer elektrolit olarak kullanılabilirliğini test etti [45].

Yüksek sıcaklıklarda, membran yapısına katılan iyonik sıvıların imidazol katyonunun sülfonik asit gruplarıyla oluşturduğu etkileşimin, membranda hidrasyonun azaldığı yüksek sıcaklıklarda iyonik iletim kanalları (proton conduction pathways) vasıtasıyla proton iletimini iyileştirdiği görülmüştür. Diğer bir yaklaşımla Wu ve arkadaşları, SPEEK/PES polimer blendlerin doğrudan metanol yakıt hücrelerinde proton iletkenlikleri ve metanol geçirgenlikleri üzerine testler gerçekleştirdiler. Blend yapılarında proton iletkenliklerinin nonlineer seyrettiği, proses koşulları ve blendlerin ağırlıkça SPEEK oranlarına göre bir değişim seyrettiği belirtilmiştir. Ağırlıkça %50 SPEEK oranından daha az blend bileşim oranlarında proton iletkenliklerinin büyük oranda azaldığı tespit edilmiştir [46].

Bu tez çalışmasında da temel motivasyon, SPEEK polimer matrisine GO katkısıyla elde edilecek kompozit elektrolitlerle yüksek sıcaklıklarda dahi istenen hidrasyon seviyesini korumak ve proton iletkenliklerini iyileştirmektir. Grafen oksit, moleküler yapısında (kenarlarda ve bazal düzlemlerde) bulunan hidroksil ( $-OH$ ), karboksilik ( $-COOH$ ) ve epoksi ( $-COC$ ) gibi farklı oksijen içeren gruplara ve işlevselliklere sahiptir. Ayrıca SPEEK polimer yapısında bulunan sülfonik asit grupları da kompozit yapısında



bu işlevselliğe katkıda bulunur, su alımını artırır ve artan hidrasyon nihayetinde membranların proton iletim özelliklerini iyileştirir [30].

Şekilde görüldüğü gibi, SPEEK-GO kompozit elektrolitlerinin tamamında proton iletkenlik değerleri, tüm sıcaklıklarda SPEEK polimer matrisine kıyasla daha yüksektir. Bu da grafen oksit katkısıyla yapıda oluşturulan işlevselliğin proton iletimini geliştirmede katkısını ispatlamaktadır. Diğer taraftan, kompozit membranlarda proton iletkenliği hem Vehicle hem de Grotthus mekanizması davranışlarını sergilemektedir. SPEEK-GO kompozitler, düşük sıcaklıklarda membran nemliliğinde, hidrasyon etkisiyle Vehicle mekanizması ile tarif edilen bir iletim modu gösterirken, hidrasyonun azaldığı, membran yapısında yüksek sıcaklıkla suyun buharlaştığı durumlarda grafen oksit ve SPEEK polimer yapısındaki asidik fonksiyonel gruplar vasıtasıyla Grotthus mekanizmasını sergiler. Değişen sıcaklıkla proton iletkenlik davranışları incelendiğinde, SPEEK polimer matrisinin sülfonik asit gruplarına bağlı hidratlarla Vehicle mekanizması sergilediği ve iletkenliğin kısmen lineer bir seyir izlediği görülmektedir. Ağırlıkça %2.5, 5.0 ve 7.5 katkılı kompozit membranlarda iletkenlik ise düşük sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda farklı ve nonlineer davranış sergilemiştir. Düşük sıcaklıklarda tüm kompozit membranlar birbirine yakın proton iletkenlik değerleri gösterirken ( $0,0015-0,003$  S/cm), yüksek sıcaklıklarda grafen oksit katkısı en yüksek olan (ağırlıkça %10) SPEEK-GO-(10.0) oldukça yüksek iyonik iletkenlik değerleriyle diğerlerinden farklılaşmıştır. Yüksek sıcaklıklarda asidik grupların işlevselliği ile hidrasyondan farklılaşan bu iletimde grafen oksit yapısında bulunan oksijen-grupların Grotthus mekanizmasıyla proton taşınımında oldukça yüksek etkinliği de kanıtlanmış, en yüksek proton iletkenlik değeri SPEEK-GO-(10.0) kompozit elektrolitle, 400 K sıcaklıkta  $4,79 \times 10^{-3}$  S/cm olarak görülmüştür. Bu değer saf SPEEK polimer matrisinin aynı şartlarda (400 K, 1MHz) gösterdiği proton iletkenlik değerinin ( $1,23 \times 10^{-3}$  S/cm) yaklaşık 4 katıdır.

Tez çalışmasının motivasyonu olan GO katkısıyla farklı iletim mekanizmaları ve geniş sıcaklık aralığında proton iletkenliğinin iyileştirilmesi başarılmış, SPEEK ve tüm SPEEK-GO kompozitlere ait iletkenlik değerleri Tablo 4.1’de sunulmuştur.

Tablo 4.1. SPEEK ve SPEEK-GO kompozit elektrolitlere ait proton iletkenlik değerleri.

| Proton İletkenliği ( $\sigma$ , S/cm) |            |                    |                    |                    |                     |
|---------------------------------------|------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| SICAKLIK<br>(K)                       | SPEEK      | SPEEK-<br>GO-(2.5) | SPEEK-<br>GO-(5.0) | SPEEK-<br>GO-(7.5) | SPEEK-<br>GO-(10.0) |
| 300                                   | 2,16E-4    | 0,00157            | 8,32749E-4         | 0,00108            | 0,00112             |
| 310                                   | 2,90986E-4 | 0,00188            | 0,00105            | 0,00136            | 0,00144             |
| 320                                   | 3,61279E-4 | 0,00223            | 0,00136            | 0,00176            | 0,00184             |
| 330                                   | 4,45098E-4 | 0,00243            | 0,00166            | 0,00222            | 0,00233             |
| 340                                   | 5,35419E-4 | 0,00241            | 0,00183            | 0,00261            | 0,00282             |
| 350                                   | 6,30028E-4 | 0,00228            | 0,00184            | 0,00282            | 0,00321             |
| 360                                   | 7,15756E-4 | 0,00217            | 0,00179            | 0,00283            | 0,00345             |
| 370                                   | 8,56757E-4 | 0,00215            | 0,00175            | 0,00275            | 0,0036              |
| 380                                   | 0,00102    | 0,00227            | 0,00178            | 0,00268            | 0,00378             |
| 390                                   | 0,00112    | 0,0025             | 0,00193            | 0,00272            | 0,00414             |
| 400                                   | 0,00123    | 0,00281            | 0,00222            | 0,0029             | 0,00479             |

Bu yüksek lisans tez çalışmasında sülfone polieteter eter keton (SPEEK) ve grafen oksit (GO) esaslı kompozit polimer elektrolitler sentezlenmiştir. Modifiye Hummers metoduyla sentezlenen GO katkılarının polimer matrislerine ağırlıkça farklı oranlarda ilavesiyle hazırlanan membranların, geniş bir sıcaklık aralığında iyonik iletkenlik değerleri llerek yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Yapısal karakterizasyonlar GO, SPEEK ve SPEEK-GO moleküllerinin başarıyla sentezlendiğini doğrulamıştır. Termal analizlerde hazırlanan tüm elektrolitlerin yüksek sıcaklıklarda gerekli termal kararlılığı sağladığı gözlenmiştir. Yüksek

sıcaklıklarda asidik grupların işlevselliği ile hidrasyondan farklılaşan iyonik iletimde grafen oksit yapısında bulunan oksijen-grupların Grotthus mekanizmasıyla proton taşınımında oldukça yüksek etkinliği de kanıtlanmış, en yüksek proton iletkenlik değeri SPEEK-GO-(10.0) kompozit elektrolitle, 400 K sıcaklıkta  $4,79 \times 10^{-3}$  S/cm olarak görülmüştür. Bu değer saf SPEEK polimer matrisinin aynı şartlarda (400 K, 1MHz) gösterdiği proton iletkenlik değerinin ( $1,23 \times 10^{-3}$  S/cm) yaklaşık 4 katıdır. Bu genel sonuçlar ışığında, tez kapsamında önerilen kompozit elektrolitlerin yakıt hücrelerinde geniş bir sıcaklık aralığında elektrolit alternatifi olarak önerilebileceği değerlendirilmiştir.

**Bu tez çalışması Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.**

**Proje numarası: 2021 / YL / 0003**

## KAYNAKLAR

- [1] L. Xing, W. Shi, H. Su, Q. Xu, P. K. Das, B. Mao, K. Scott, “Membrane electrode assemblies for PEM fuel cells: A review of functional graded design and optimization,” *Energy* 177, pp. 445-464, 2019.
- [2] A. G. Olabi, Hydrogen and Fuel Cell developments: An introduction to the special issue on “The 8th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection (SEEP 2015), 11-14 August 2015, Paisley, Scotland, UK”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41 pp. 16323-16329, 2016.
- [3] Mark C. Williams, “Chapter 2 - Fuel Cells,” *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*, pp. 11-27, 2011.
- [4] Bıyıkoglu A., “Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu,” *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 16 pp. 523-542, 2003.
- [5] M. Gürtekin Seden, Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili Uygulamaları İçin Poli(Arilen Eter) Esaslı Membranların Hazırlanması, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2013
- [6] U. Lucia, “Overview On Fuel Cells,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp.164-169, 2014
- [7] M. Yılmazoğlu, “Yüksek Sıcaklık Yakıt Hücreleri İçin Polimer Elektrolit Kompozit Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, 2010.
- [8] J. M. Andújar, F. Segura “Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13 pp. 2309-2322, 2009.
- [9] L. Alkaya, R. Behçet, C. İlkılıç, “Yakıt Pilleri ve Uygulama Alanları,” *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 2008.
- [10] S. Yılmaztürk Güney, “Pem Yakıt Hücreleri İçin Membran-Elektrot-Yığınlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu,” Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2019.
- [11] F. Memioğlu, “Pem Yakıt Pili Katalizörleri İçin Destek Malzemesi Olarak İletken Polimer/Karbon Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 2012.
- [12] O. Z. Sharaf, M. F. Orhan, “An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.32 pp. 810-853, 2014.

- [13] T. Maiyalagan, S. Pasupathi, "Components for PEM Fuel Cells: An Overview," *Materials Science Forum* vol.657 pp. 143-189, 2010
- [14] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, "A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies," *Journal of Power Sources*, vol. 184 pp. 104-119, 2008
- [15] J. Maiti, N. Kakati, S. P. Woo, Y. S. Yoon, "Nafion based hybrid composite membrane containing GO and dihydrogen phosphate functionalized ionic liquid for high temperature polymer electrolyte fuel cell," *Composite Science and Technology*, vol.155 pp. 189-196, 2018
- [16] H. A. Elwan, M. Mamlouk, K. Scott, "A review of proton Exchange membranes based on protic ionic liquid/polymer blends for polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 484 pp. 229197, 2021.
- [17] T. Roy, S. K. Wanchoo, K. Pal, "novel sulfonated poly (ether ether ketone)/rGONT@TiO<sub>2</sub> nanohybrid membrane for proton Exchange membrane fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 349, pp. 115296, 2020
- [18] L. Zhang, S. Chae, Z. Hendren, J. Park, M. R. Wiesner, "Recent advances in proton Exchange membranes for fuel cell applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 204-206, pp. 87-97, 2012.
- [19] S. Gao, H. Xu, Z. Fang, A. Oudah, H. Chen, X. Chen, L. Sh., B. Ma, C. Jing, C. Zhu, "Highly sulfonated poly(ether ether ketone) grafted on graphene oxide as nanohybrid proton Exchange membrane applied in fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 283, pp. 428-437, 2018.
- [20] C. Xue, J. Zou, Z. Sun, F. Wang, K. Han, H. Zhu, "Graphite oxide/functionalized graphene oxide and polybenzimidazole composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vo. 39, pp. 7931-7939, 2014.
- [21] J. Kim, J. Han, H. Kim, K. Kim, H. Lee, E. Kim, W. Choi, J. Lee, "Thermally cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) membranes containing a basic polymer-grafted graphene oxide for vanadium redox flow battery application," *Journey of Energy Storage*, vol. 45, pp. 103784, 2022.
- [22] Y. Devrim, G. N. B. Durmuş, "Composite membrane by incorporating sulfonated graphene oxide in polybenzimidazole for high temperature proton Exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47 pp. 9004-9017, 2022.
- [23] A. K. Mishra, N. H. Kim, D. Jung, J. H. Lee, "Enhanced mechanical properties and proton conductivity of Nafion-SPEEK-GO composite membranes for fuel cell applications," *Journal of Membrane Science*, vol.458 pp. 128-135, 2014.
- [24] C. Li, N. Huang, Z. Jiang, X. Tian, X. Zhao, Z. Xu, H. Yang, Z. Jiang, "Sulfonated holey graphene oxide paper with SPEEK membranes on its both

sides: a sandwiched membrane with high performance for semi-passive direct methanol fuel cells,” *Elektrochimica Acta*, vol. 250 pp. 68-76, 2017.

- [25] N. S. Suhaimin, J. Jaafar, M. Aziz, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, F. Aziz, N. Yusof, “Nanocomposite membrane by incorporating graphene oxide in sulfonated polyether ether ketone for direct methanol fuel cell,” *Materials Today: Proceedings* vol. 46, pp. 2084-2091, 2021.
- [26] M. Feng, Y. Huang, Y. Cheng, J. Liu, X. Liu, “Rational design of sulfonated poly(ether ether ketone) grafted graphene oxide-based composites for proton Exchange membranes with enhanced performance,” *Polymer*, vol. 144, pp. 7-17, 2018.
- [27] Z. Jiang, X. Zhao, A. Manthiram, “Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with sulfonated graphene oxide fillers for direct methanol fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 5875-5884, 2013
- [28] X. Qiu, T. Dong, M. Ueda, X. Zhang, L. Wang, “Sulfonated reduced graphene oxide as a conductive layer in sulfonated poly(ether ether ketone) nanocomposite membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 524, pp. 663-672, 2017.
- [29] N. Üregen, K. Pehlivanoglu, Y. Özdemir, Y. Devrim, “Development of polybenzimidazole/graphene oxide composite membranes for high temperature PEM fuel cells,” *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 2636-2647, 2017.
- [30] R. Kumar, M. Mamlouk, K. Scott, “Sulfonated polyether ether ketone-sulfonated graphene oxide composite membranes for polymer electrolyte fuel cells,” *The Royal Society of Chemistry*, vol. 4, pp. 617-623, 2014.
- [31] E. Şengül, H. Erdener, R. G. Akay, H. Yücel, N. Baç, İ. Eroğlu, “Effects of sulfonated polyether-ether ketone (SPEEK) and composite membranes on the proton Exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance,” *Energy*, vol. 34 pp. 4645-4652, 2009.
- [32] K. Madih, A. H. El-Shazly, M. F. Elkady, A. N. Aziz, M. E. Youssef, R. E. Khalifa, “A facile synthesis of cellulose acetate reinforced graphene oxide nanosheets as proton Exchange membranes for fuel cell applications,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 26, pp. 101435, 2022.
- [33] Y. Wang, L. Liu, Y. Liu, N. Li, Z. Hu, S. Chen, “Double-filler composite sulfonated poly(aryl ether ketone) membranes with graphite carbon nitride and graphene oxide as polyelectrolyte for fuel cells,” *Polymer*, vol. 238, pp. 124426, 2022.
- [34] M. Yazıcı, İ. Tiyek, M. S. Ersoy, M. H. Alma, U. Dönmez, B. Yıldırım, T. Salan, Ş. Karataş, S. Uruş, İ. Karteri, K. Yıldız, “Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu,” *Gazi University Journal of Science*, 4(2), pp. 41-48, 2016.

- [35] M. Yılmazoğlu, F. Bayıroğlu, H. Erdemi, U. Abaci, H. Y. Guney, "Dielectric properties of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) electrolytes with 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate salt: Ionic liquid-based conduction pathways," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 611, pp. 125825, 2021.
- [36] M. Muniyalakshmi, K. Sethuraman, D. Silambarasan, "Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Nanosheets," *Material Today: Proceedings*, vol.21 pp. 408-410, 2020.
- [37] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, "Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents," *Langmuir*, vol.24 pp.10560-10564, 2008
- [38] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, "Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets," *J. Am. Chem. Soc.* vol.130, pp.5856-5857, 2008.
- [39] S. Ruiz, J. A. Tamayo, J. D. Ospina, D. P. N. Porras, M. E. V. Zapata, J. H. M. Hernandez, C. H. Valencia, F. Zuluaga, C. D. G. Tovar, "Antimicrobial Films Based on Nanocomposites of Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide for Biomedical Applications," *Biomolecules*, 9(3), pp.109, 2019.
- [40] R. S. Malik, P. Verma, V. Choudhary, "A Study of New Anhydrous, Conducting Membranes Based on composites of Aprotic Ionic Liquid and Cross-linked SPEEK for Fuel Cell Application," *Electrochimica Acta*, vol.152 pp.352-359, 2015.
- [41] N. Kanmaz, M. Acar, M. Yılmazoğlu, J. Hızal, "Rhodamine B and murexide retention onto sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK)," *Colloids and Surfaces A*, vol.605, pp. 125341, 2020.
- [42] W. Dai, Y. Shen, Z. Li, L. Yu, J. Xi, X. Qiu, "SPEEK/Graphene oxide nanocomposite membranes with superior cyclability for highly efficient vanadium redox flow battery," *Journey of Materials Chemistry A*, vol.2 pp.12423, 2014.
- [43] M. Feng, Y. Huang, Y. Cheng, J. Liu, X. Liu, "Rational desing of sulfonated poly (ether ether ketone) grafted graphene oxide-based composites for proton exchange membranes with enhanced performance," *Polymer*, vol.144, pp. 7-17, 2018.
- [44] Y. Heo, H. Im, J. Kim, "The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells," *Journal of Membrane Science*, vol.425-426, pp.11-22, 2013.
- [45] M. Yılmazoğlu, "Development of proton conductive polymer electrolytes composed of sulfonated poly(ether ether ketone) and Brønsted acidic ionic liquid (1-methylimidazolium tetrafluoroborate)," *Journal of Materials Science*, vol. 32(11), pp.15393-15411, 2021.

- [46] H. Wu, C. M. Ma, F. Liu, C. Chen, S. Lee, C. Chiang, "Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes," *European Polymer Journal*, vol.42, pp. 1688-1695, 2006.





## **ÖZGEÇMİŞ**

İlk, orta ve lise öğrenimimi Yalova’da tamamladım. 2008 yılında girdiğim Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümünden 2012 yılında mezun oldum. 2020 yılında Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliğinde Yüksek Lisans eğitimine başladım. 2013 yılından beri Yalova’da özel bir şirkette Laboratuvarlar Uzman Yardımcısı olarak çalışmaktayım.

## **TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER**

### **Uluslararası Bildiri:**

[1] E. Çoban, M. Yılmazoğlu, “Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri İçin Grafen Oksit Katkılı Kompozit Elektrolitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu,” 5. Ege Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, İzmir, Türkiye, 21-22 Mayıs 2022.