



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜKSEK SICAKLIK YAKIT HÜCRELERİ İÇİN POLİMER
ELEKTROLİT KOMPOZİT MEMBRANLARIN
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**

**Kimya Müh. Mesut YILMAZOĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Doç.Dr. Hüseyin DELİGÖZ**

Temmuz, 2010

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜKSEK SICAKLIK YAKIT HÜCRELERİ İÇİN POLİMER
ELEKTROLİT KOMPOZİT MEMBRANLARIN
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**

**Kimya Müh. Mesut YILMAZOĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Doç.Dr. Hüseyin DELİGÖZ**

Temmuz, 2010

İSTANBUL

Bu çalışma 16/07/ 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalı **Kimyasal Teknolojiler** programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç.Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Istanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Istanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. M.Ali GÜRKAYNAK

Istanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç.Dr.Gülten GÜRDAĞ

Istanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Cemal ÖZEROĞLU

Istanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 4643 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç.Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Hasan ÖZDEMİR, Vedat SARIBOĞA, Serpil YILMAZTÜRK, Tolga GÜMÜŞOĞLU, Renin Seda KUĞOĞLU, Ezgi BAYRAKDAR, Hakan DAMYAN; değerli hocam Yard.Doç.Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarımın ve emeğimin bir vesikası olan bu tezi yaşamım boyunca sonsuz destek, emek ve güvenlerini yanımda hissettiğim biricik aileme; canım babam Vahit YILMAZOĞLU, annem Hamide YILMAZOĞLU ve tüm zorluklara rağmen yaşamı yaşanabilir kılan meleklerim Özlem-Gizem YILMAZOĞLU ve Merve ÖZCAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2010

Mesut YILMAZOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY.....	x
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ	11
SUMMARY	14
1. GİRİŞ.....	16
2. GENEL KISIMLAR	18
2.1. YAKIT HÜCRELERİ.....	18
2.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi.....	20
2.2.1. PEM Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi.....	22
2.3. yakıt hücresi çalışma prensibi.....	23
2.3.1. Yakıt Hücresi Elemanları	25
2.3.1.1. Elektrotlar.....	25
2.3.1.2. Elektrolit.....	25
2.3.2. Yakıt Hücrelerinin Avantajları ve Dezavantajları	27
2.4. Yakıt Hücresi Çeşitleri.....	29
2.4.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	30
2.4.1.1. Doğrudan metanol yakıt hücresinin bileşenleri	31
2.4.1.2. Doğrudan metanol yakıt hücresi çalışma prensibi.....	31
2.4.2 Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	32
2.4.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	34
Elektrolit olarak fosforik asit kullanan, 170°C ile 210°C arası sıcaklıkta ve 1-10 bar basınç aralığında çalışan hücre tipidir. Basit dönüşüm sağlamaları ve göreceli düşük sıcaklıklarda çalıştıkları için en fazla gelişim gösteren yakıt hücresi tipidir. Ancak, diğer yakıt hücresi türlerine göre daha az verimlidir (% 37-42) ve düşük sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle atık ısılardan kullanımını sınırlıdır [25].	34
Bir yakıt hücresi, hava elektrodu (katot), yakıt elektrodu (anot) ve iki elektrodun arasına yerleştirilen bir elektrolitten oluşmuştur. PAFC de kullanılan elektrolit adından da anlaşılacağı gibi fosforik asittir. Yakıt elektrodunda hidrojen molekülleri	

elektron vererek hidrojen iyonları formuna dönüşürken açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınıp fosforik asit elektrolitinden geçerek yakıt elektroduna ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek su oluşturur. 34
 $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$ anot tepkimesi (2.6)

34
 $1/2O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O$ katot tepkimesi
 (2.7) 34

1990'lı yıllarda oldukça ekonomik bir sistem olmakla beraber günümüzde güç santrali uygulamalarında kullanımı planlanmaktadır. ONSI Corporation PC25 Şirketi 200 kW'lık üniteleri ticaretleştirmeyi hedeflemektedir. Şirket bu sistem ile eş zamanlı olarak elektrik ve ısı temini ile absorpsiyonlu çiller ile soğutma sağlayabilmektedir. 34

Tokyo Electric Power tarafından geliştirilmiş olan 11 MW'lık bir sistem söz konusu olup, fizibilite ve ucuzlatma çalışmaları devam etmektedir. 200 MW'lık hedefe günümüzde hala ulaşamamıştır. 34

2.4.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH) 34

2.4.5. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH) 35

2.4.6. Mikrobiyolojik Yakıt Hücresi (MYH) 37

2.4.7. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH) 38

2.4.7.1. Membran/Elektrot Yığını (Membrane/Electrode Assembly – MEA) 43

2.5. Polimer elektrolit membran 44

2.5.1. Polimer Elektrolit Membranlarda İstenen Özellikler 47

2.5.1.1. İletkenlik 47

2.5.1.2. Su geçirgenliği 47

2.5.1.3. Kimyasal dayanıklılık 48

2.5.1.4. Mekanik dayanıklılık 48

2.6. YÜKSEK SICAKLIK PEM YAKIT HÜCRELERİ 50

2.6.1. Yüksek Sıcaklık Yakıt Hücresi Membranları 51

2.6.1.1. Polibenzimidazol (PBI) 51

PBI Esaslı Membranlarda Modifikasyon İşlemleri 54

2.6.1.2. Polieter Eter Keton (PEEK) 55

2.6.1.3. Poliimid (PI) 56

Poliimid Hazırlama Yöntemleri 58

2.7. İYONİK SIVILAR (İL) 59

2.7.1. İyonik Sıvıların Yakıt Hücresi Uygulamalarında Kullanımı 60

3. MALZEME VE YÖNTEM 63

3.1. Kimyasal Maddeler 63

3.2. Poli(amik asit) ara ürünlerin Hazırlanması 63

3.2.1. BTDA/DDS Esaslı PAA Çözeltilerinin Hazırlanması 64

3.2.2. BTDA/DABSA Esaslı PAA Çözeltilerinin Hazırlanması 64

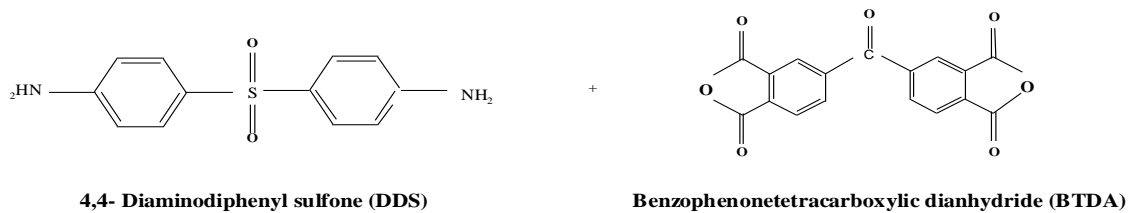
3.3. İyonik Sıvı Sentez Yöntemleri 65

3.3.1. (MeIm-BF₄): N-Metil imidazolyum tetrafloroborat 65

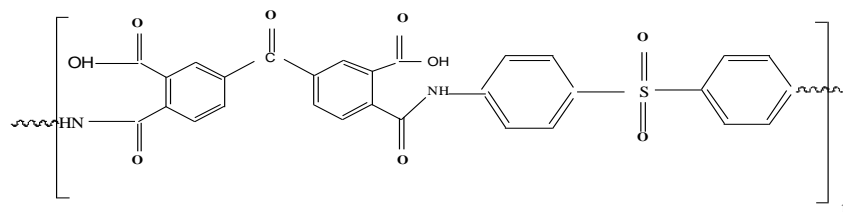
3.3.2. (EmIm-BF₄): 1-etil 3-metil imidazolyum tetrafloroborat 65

3.3.3. (ButIm-BF₄): N-butil imidazolyum tetrafloroborat 65

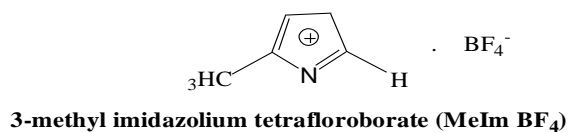
3.4. Poliimid/İyonik Sıvı Esaslı Membranların Hazırlanması 66



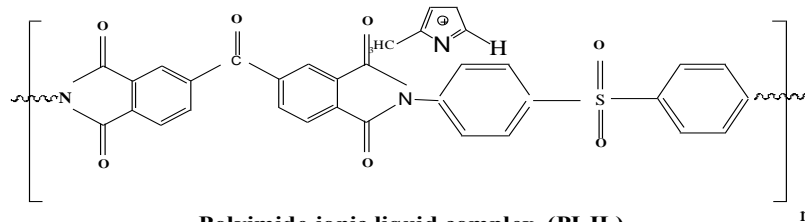
at 30°C, for 4 hrs, under nitrogen



Poly (amic acid) (PAA) intermediate

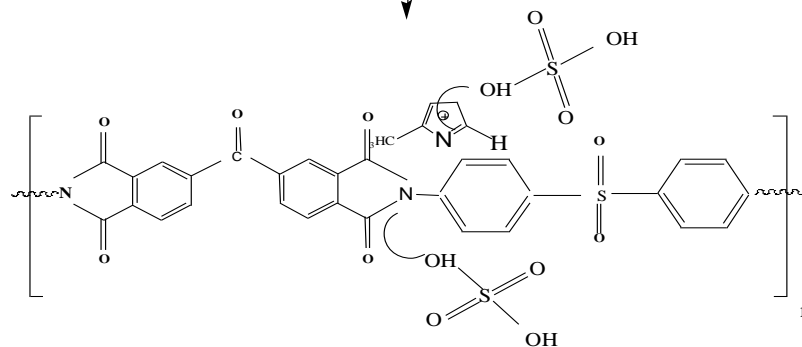


Isil imidizasyon at 80, 100, 120, 140°C for an hour
and at 160°C for 5 hrs.
-H₂O, -HBF₄

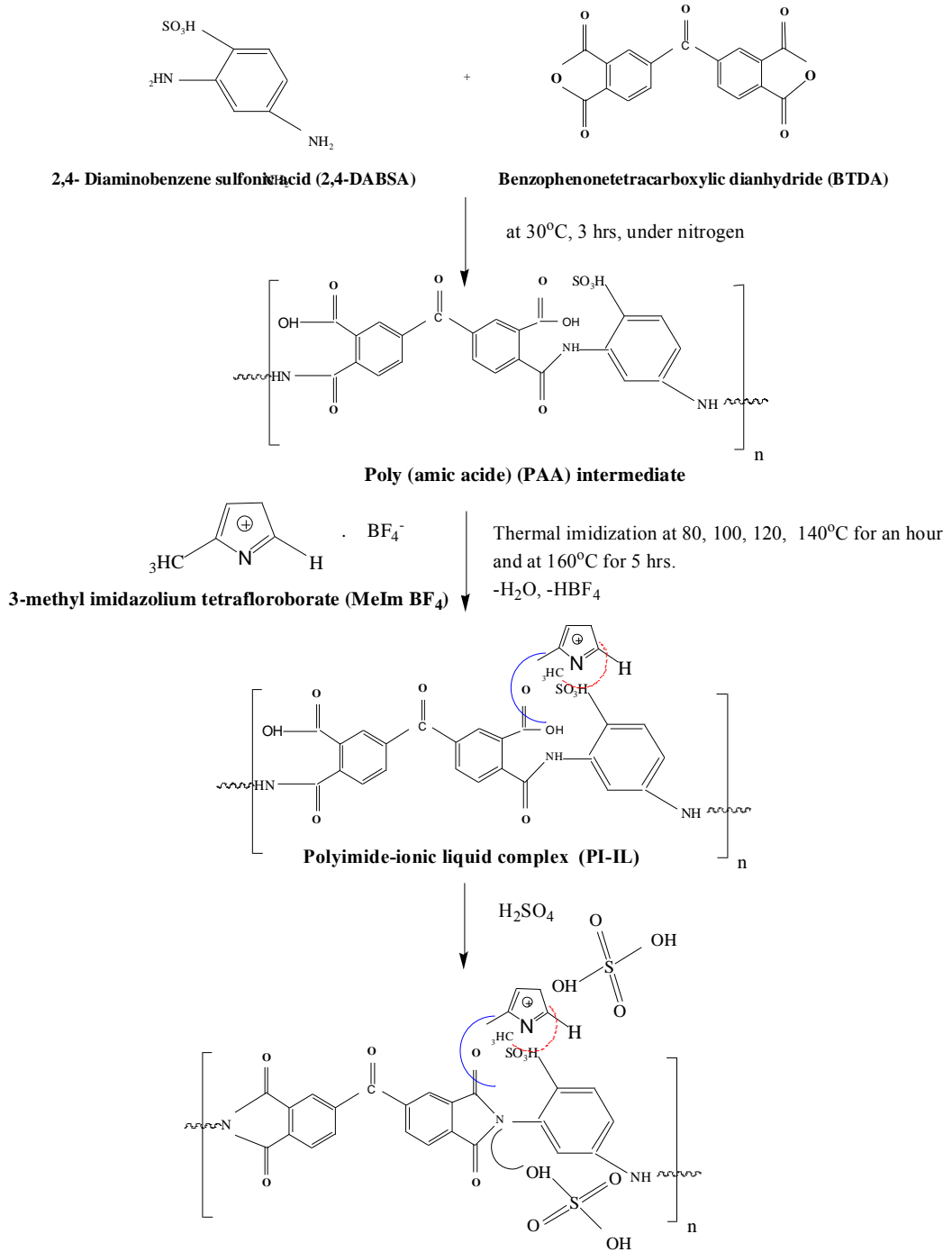


Polyimide-ionic liquid complex (PI-IL)

H₂SO₄

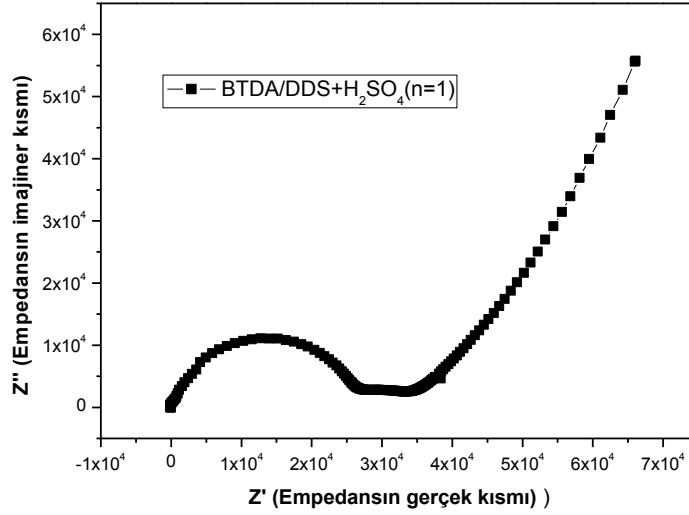


Acid doped polyimide-ionic liquid complex membrane

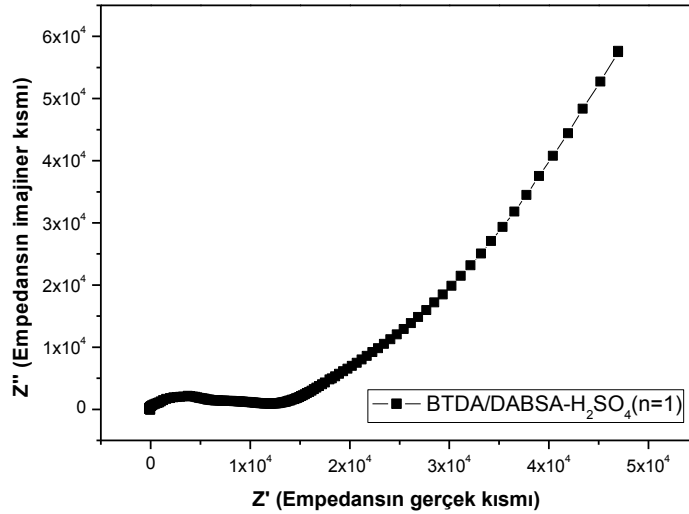


Acid doped polyimide-ionic liquid complex membrane	.. 70
3.6. analizler İÇİN KULLANILAN CİHAZ VE YÖNTEMLER	71
3.6.1. FT-IR Analizi	71
3.6.2. H-NMR Analizi.....	71
3.6.3. Proton İletkenlik Testleri.....	71
3.6.4. Termogravimetrik Analiz (TG/DTA)	71
3.6.5. Çözünürlük Testleri	72
3.6.6. Metanol Geçirgenlik Testleri	72
3.6.7. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	74
4. BULGULAR	75

4.1. FT-IR ANALİZİ	75
4.2. H-NMR ANALİZİ.....	79
4.3. PROTON İLETKENLİĞİ.....	81
4.3.4. BTDA/DDS ve BTDA/DABSA Esaslı İyonik Sıvı İçeren Asit Katkılı Kompozit Membranların Düşük Sıcaklık Proton İletkenlikleri	89



..... 89



..... 90

4.4. Termogravimetrik Analiz (TG/DTA)	91
4.4.1. BTDA/DDS/İyonik Sıvı Esaslı Asit Katkılı Kompozit Membranların Termogravimetrik Analizi.....	91
4.4.1. BTDA/DABSA/Melm-BF ₄ Esaslı Kompozit Membranların Termogravimetrik Analizi	94
4.5. ÇÖZÜNÜRLÜK TESTLERİ.....	95
4.6. METANOL GEÇİRGENLİĞİ ve SU TUTMA KAPASİTESİ	96
4.7. DMA (DİNAMİK MEKANİK ANALİZ)	98
4.8.1. Proton İletkenliği.....	104
4.8.1.1. PVdF-co-HFP/Melm Esaslı Kompozit Membranların Düşük Sıcaklık Proton İletkenlikleri	105

4.8.2.PVdF-co-HFP/MeIm-BF ₄ Esaslı Kompozit Membranların Termogravimetrik Analizi	109
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	110
5.1. FT-IR ANALİZİ	110
5.2. proton nmr analizi.....	111
5.3. Proton iletkenliği.....	112
5.4. TGA ANALİZİ	115
5.5. Çözünürlük testleri	116
5.6. Metanol geçirgenliği ve su tutma kapasitesi.....	117
5.7. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ (DMA)	118
6. KAYNAKLAR	120
10. STAMBOULI, A.B., TRAVERSA, E., 2002, <i>Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy</i> , <i>Renewable and Sustainable Energy Reviews</i> ,	121
11. PETERSSON, L.J., WESTERHOLM, R., 2001, <i>State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs</i> , <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> , 34, 441-449.....	121
12. WEISSBART, J., 1961, <i>Fuel cells Electrochemical converters of chemical to electrical energy</i> , <i>Journal of Chemical Education</i> , 38 (5), p.267.....	121
13. ACRES, G.J.K., 2001, <i>Recent advances in fuel cell technology and its applications</i> , <i>Journal of Power Sources</i> , 100, Issues 1-2, Pages 60-66.....	121
14. PERRY, M.L., FULLER T.F., 2002, <i>A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century</i> , <i>J. Electrochem. Soc.</i> , Volume 149, Issue 7, pp. S59-S67.....	121
23. ARICO A.S., SRINIVASAN S. , ANTONUCCI V., 2001, <i>DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development</i> , <i>Fuel Cells</i> , Volume 1 Issue 2, Pages 133 –161	122

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Yakıt hücresi (BALLARD) [4].	19
Şekil 2.1: İlk yakıt hücresi (Grove Hücresi).	20
Şekil 2.3: Yakıt hücresi çalışma prensibi	24
Şekil 2.4: Yakıt hücresi birimleri	26
Şekil 2.5: Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)	31
Şekil 2.6: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) ve hücre elemanları	39
Şekil 2.7: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) çalışma prensibi	41
Şekil 2.8: Membran-elektrot yığını (MEA) elemanları	43
Şekil 2.9: Membran-Elektrot Yığını	44
Şekil 2.10: PBI (poly2,2-(m-phenylene)-5,5-bibenzimidazole) moleküler yapısı.	52

Şekil 2.11: s-PEEK moleküler yapısı	55
Şekil 2.12: İyonik sıvı yapısı.....	60
Şekil 3.2: P/IL kompozit poliidim membranların hazırlanmasına ait şematik gösterimi.	66
Şekil 3.4: Isıl analizlerin gerçekleştirildiği TG/DTA sistemi.....	72
Şekil 3.5: Metanol geçirgenlik test sistemi (difüzyon hücresi).....	73
Şekil 4.1: BTDA/DDS esaslı poliidim/Emlm-BF ₄ kompozit membrana ait FT-IR grafiği (n=1).....	75
Şekil 4.2: BTDA/DDS esaslı poliidim/Emlm-BF ₄ asit katkılanmış kompozit membrana (1M H ₂ SO ₄) ait FTIR grafiği (n=1)	76
Şekil 4.3: Asit katkılı ve katkısız PAA/iyonik sıvı kompozit membranlara ait FTIR grafiği.	77
Şekil 4.4: BTDA/DABSA esaslı poliidim/Melm-BF ₄ kompozit membrana ait FT-IR grafiği (n=1).....	78
Şekil 4.5: BTDA/DABSA esaslı poliidim/Melm-BF ₄ asit katkılanmış kompozit membrana (1M H ₂ SO ₄) ait FTIR grafiği (n=1)	78
Şekil 4.6: N-metil imidazolyum tetrafloroborata (Melm-BF ₄) ait H-NMR spektrumu.....	79
Şekil 4.7: 1-Etil-3-metil imidazolyum tetrafloroborata (Emlm-BF ₄) ait H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.8: N-butil imidazolyum tetrafloroborata (Butlm-BF ₄) ait H-NMR spektrumu.	81
Şekil 4.9: BTDA/DDS esaslı Emlm-BF ₄ içeren asit katkılı ve katkısız kompozit membranlara ait iletkenlik değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	82
Şekil 4.10: BTDA/DDS Butlm-BF ₄ içeren asit katkılı ve katkısız kompozit membranlara ait iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	83
Şekil 4.11: BTDA/DDS esaslı poliidim membran, Melm-BF ₄ içeren asit katkılı ve katkısız kompozit membranlara ait iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	84
Şekil 4.12: BTDA/DDS/MelmBF ₄ esaslı asit katkılı örneğin periyodik iletkenlik ölçümlerine ait grafik	86
Şekil 4.13: BTDA/DABSA esaslı Melm-BF ₄ içeren asit katkılı polimer kompozit membranların frekans ve sıcaklığa bağlı olarak iyonik iletkenlik değişimi.	87
Şekil 4.14: BTDA/DDS/Melm-BF ₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait Nyquist eğrisi.....	89
Şekil 4.15: BTDA/DABSA-MelmBF ₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait iyonik iletkenlik grafiği.	90
Şekil 4.16: BTDA/DDS esaslı Emlm-BF ₄ içeren asit katkılı poliidim membranlara ait TGA eğrileri.	91
Şekil 4.17: BTDA/DDS esaslı Butlm-BF ₄ içeren asit katkılı poliidim membranlara ait TGA eğrileri.	92
Şekil 4.18: BTDA/DDS esaslı Melm-BF ₄ içeren asit katkılı poliidim membranlara ait TGA eğrileri.	93
Şekil 4.19: BTDA/DABSA esaslı poliidim ürün ve Melm-BF ₄ içeren asit katkılı (n=1) kompleks poliidim membrana ait TGA eğrileri.	94
Şekil 4.20: BTDA/DDS esaslı poliidim membranların mekanik dayanımının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	99
Şekil 4.21: BTDA/DDS esaslı poliidim membranların sıcaklığa bağlı tanjant kayıp eğrileri.	99
Şekil 4.22: BTDA/DDS/Melm-BF ₄ esaslı asit katkılı kompozit membranların mekanik dayanım eğrileri	100
Şekil 4.23: BTDA/DDS/Emlm-BF ₄ esaslı asit katkılı kompozit membranların mekanik dayanım eğrileri	100
Şekil 4.24: BTDA/DDS/Butlm-BF ₄ esaslı asit katkılı kompozit membranların mekanik dayanım eğrileri	101

Şekil 4.25: BTDA/DDS esaslı poliimid membranların sıcaklığa bağlı tanjant kayıp eğrileri.....	102
Şekil 4.26: BTDA/DABSA esaslı iyonik sıvı katkılı kompozit membranların mekanik dayanım eğrileri.....	103
Şekil 4.27: PVdF-co-HFP esaslı saf ve iyonik sıvı katkılı membranlara ait resimler ...	104
Şekil 4.28: PVdF-co-HFP/ButIm-BF ₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait iyonik iletkenlik grafiği.	106
Şekil 4.29: PVdF-co-HFP/Melm-BF ₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait iyonik iletkenlik grafiği.	107
Şekil 4.30: PVdF-co-HFP esaslı Melm-BF ₄ içeren polimer elektrolit membranlara ait TGA eğrileri.	109

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	:Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri	15
Tablo 2.2	:PBI esaslı polimerik membranlara ait proton iletkenlik değerleri	38
Tablo 4.1	:BTDA/DDS esaslı iyonik sıvı içeren membranların iyonik iletkenlik (σ) değerlerinin sıcaklığa, PAA/iyonik sıvı mol oranına ve iyonik sıvı tipine bağlı olarak değişimi.	68
Tablo 4.2	:BTDA/DDS esaslı iyonik sıvı içeren asit katkılanmış (1M H ₂ SO ₄) membranların iyonik iletkenlik (σ) değerlerinin sıcaklığa ve iyonik sıvı tipine bağlı olarak değişimi.	69
Tablo 4.3	:BTDA/DABSA esaslı iyonik sıvı içeren asit katkılanmış (1M H ₂ SO ₄) membranların iyonik iletkenlik (σ) değerlerinin sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak değişimi.	72
Tablo 4.4	:Farklı tipte iyonik sıvı içeren kompozit membranlara ait çözünürlük testleri.	79
Tablo 4.5	:Poliimid-iyonik sıvı esaslı asit katkılı polimer kompozit membranlara ait metanol geçirgenliği ve su tutma kapasitesi değerleri.	81
Tablo 4.6	:PVdF-co-HFP esaslı iyonik sıvı katkılı örnekler	88
Tablo 4.7	:PVdF-co-HFP/MeIm-BF ₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait iyonik iletkenlik değerleri.	89
Tablo 4.8	:PVdF-co-HFP esaslı iyonik sıvı katkılı membranlara ait proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği değerleri	92

ÖZET

YÜKSEK SICAKLIK YAKIT HÜCRELERİ İÇİN POLİMER ELEKTROLİT KOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin (PEMYH) çeşitli ulaşım sistemleri ve durağan/portatif uygulamalarda geleceğin çevreye duyarlı alternatif enerji kaynaklarından biri olacağı düşünülmektedir.

PEM yakıt hücrelerinde enerji üretim performansını etkileyen en önemli unsur iyon (proton) iletimini sağlayan polimer elektrolit membranlardır. Günümüzde PEM yakıt hücrelerinde, sahip olduğu yüksek mekanik/kimyasal dayanım ve yüksek iyonik iletkenlik özelliği sebebiyle perflorine Nafion membranlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Nafion ticari membranın proton iletken elektrolit olarak kullanıldığı PEM yakıt hücreleri, membranın tamamen suya doymun olduğu koşullarda 80°C işletim sıcaklığında çalışmaktadırlar. Bu işletim koşullarında açığa çıkan karbonmonoksitin yol açtığı katalizör (platin) zehirlenmesi ve yakıt olarak saf hidrojen kullanılması durumunda karşılaşılabilecek yüksek maliyet yakıt hücresi performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sınırlayıcı etkilerin, PEM yakıt hücrelerinin daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmasıyla giderilebileceği düşünülmektedir. Nafionun yüksek iyonik iletkenlik özelliğinin nemliliğe bağlı olması, yüksek sıcaklıklarda ve susuz şartlarda iletkenlik değerlerini önemli ölçüde yitirmesi, yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için alternatif membran yapılarının geliştirilmesini gerekli kılmaktadır.

İyonik sıvılar, son yıllarda organik sentezler, ayırma prosesleri, polimerizasyon ve elektrokimya uygulamalarında kullanılan; yüksek kaynama sıcaklıkları (100°C üzeri) sebebiyle özellikle elektrokimya uygulamalarında dikkat çeken iyonik tuzlardır. Üstün iyonik iletkenlikleri ve iyi ısıl kararlılık özelliği elektrokimyasal uygulamalarda iyonik sıvılara olan ilgiyi artırmaktadır. İyonik sıvılar genellikle asimetric organik katyonlar ve inorganik anyonlardan meydana gelen yapılardır. Bu sayede uygulama sahasına göre fizikokimyasal ve elektrokimyasal nitelikleri farklı tür anyon-katyon çiftleri kullanılarak, farklı özelliklerde iyonik sıvılar hazırlanabilmektedir.

Bu çalışmada yaygın olarak kullanılan perflorosulfonik asit (Nafion) membranlara alternatif olarak yüksek sıcaklığa dayanıklı poliimid (PI) esaslı polimer matrislerine imidazolyum esaslı farklı uzunlukta alkil gruplarına sahip iyonik sıvıların ilavesi ve gerek görüldüğü takdirde asit katkılama (doping) ile yüksek sıcaklık proton iletken membranların hazırlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan kompozit membranların geniş bir sıcaklık aralığında proton iletkenlikleri, ısıl ve mekanik özellikleri test edilmiştir.

SUMMARY

SYNTTESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER ELECTROLYTE COMPOSITE MEMBRANES FOR HIGH TEMPERATURE FUEL CELLS

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)s are considered as one of the most promising and environment friendly alternative sources of energy for use in various transport, stationary and portable applications. The main parameter effecting power performance in PEM fuel cells is polymer electrolyte membranes providing proton conductivity. The Nafion perfluorinated ionomeric membrane presently used in the PEMFCs possess high ionic conductivity, good themal and chemical stability and excellent mechanical strength. PEM fuel cells are generally operated at 80oC under fully hydrated conditions in order to obtain superior fuel cell performance. On the other hand, the problem of poisoning the platinum catalyst by carbom monoxide in low temperature fuel cell applications and high cost while using pure hydrogen as fuel should be solved. It is expected that these benign affects can be eliminated by operation at higher temperatures. Applications of high temperature fuel cell and preparation of alternative membranes are needed due to the strong humidity dependence of proton conductivity of Nafion and sacrificing its proton conductivity under non-aqueous conditions causing lower fuel cell performance.

Ionic liquids which are used in organic synthesis, separation processes, polymerization and electrochemical applications are attracting great attentions due to their low melting points and high boiling points above 100oC. These superior properties of ionic liquids cause great increase in electrochemical applications. The ionic liquids generally comprise of asymmetric organic cations and large inorganic anions. The physicochemical and electrochemical properties of ionic liquids can be controlled by choosing appropriate anion and cation couples concerning to application areas.

In this study it is aimed to prepare highly proton conductive, thermally and mechanically stable composite polymer electrolyte membranes which are based on different types of polymers such as polyimide and imidazolium based ionic liquids for

high temperature PEM fuel cells. When it was needed acid doping will be carried out to achieve high proton conductivity values. Finally, wide range temperature proton conductivities, Methanol barrier properties, thermal stability and mechanical properties of the prepared polymer electrolyte membranes have been tested.

1. GİRİŞ

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin (PEMYH) çeşitli ulaşım sistemleri ve durağan/portatif uygulamalarda geleceğin çevreye duyarlı alternatif enerji kaynaklarından biri olacağı düşünülmektedir.

PEM yakıt hücrelerinde enerji üretim performansını etkileyen en önemli unsur iyon (proton) iletimini sağlayan polimer elektrolit membranlardır. Günümüzde PEM yakıt hücrelerinde, sahip olduğu yüksek mekanik/kimyasal dayanım ve yüksek iyonik iletkenlik özelliği sebebiyle perflorine Nafion membranlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Nafion ticari membranın proton iletken elektrolit olarak kullanıldığı PEM yakıt hücreleri, membranın tamamen suya doymun olduğu koşullarda 80°C işletim sıcaklığında çalışmaktadırlar. Bu işletim koşullarında açığa çıkan karbonmonoksitin yol açtığı katalizör (platin) zehirlenmesi ve yakıt olarak saf hidrojen kullanılması durumunda karşılaşılabilecek yüksek maliyet yakıt hücresi performansını olumsuz yönde etkilemektedir [1]. Bu sınırlayıcı etkilerin, PEM yakıt hücrelerinin daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmasıyla giderilebileceği düşünülmektedir. Nafionun yüksek iyonik iletkenlik özelliğinin nemliliğe bağlı olması, yüksek sıcaklıklarda ve susuz şartlarda iletkenlik değerlerini önemli ölçüde yitirmesi, yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için alternatif membran yapılarının geliştirilmesini gerekli kılmaktadır.

İyonik sıvılar, son yıllarda organik sentezler, ayırma prosesleri, polimerizasyon ve elektrokimya uygulamalarında kullanılan; yüksek kaynama sıcaklıkları (100°C üzeri) sebebiyle özellikle elektrokimya uygulamalarında dikkat çeken iyonik tuzlardır. Üstün iyonik iletkenlikleri ve iyi ısıl kararlılık özelliği elektrokimyasal uygulamalarda iyonik sıvılara olan ilgiyi artırmaktadır. İyonik sıvılar genellikle asimetric organik katyonlar ve inorganik anyonlardan meydana gelen yapılardır. Bu sayede uygulama sahasına göre fizikokimyasal ve elektrokimyasal nitelikleri farklı tür anyon-katyon çiftleri kullanılarak, farklı özelliklerde iyonik sıvılar hazırlanabilmektedir [2].

Sunulan tez çalışmasında yaygın olarak kullanılan perflorosülfonik asit (Nafion) membranlara alternatif olarak farklı polimer matrislerine farklı yapılarda iyonik sıvıların ilavesiyle oluşturulacak, yüksek sıcaklıkta iletkenliği, ısıl ve mekanik kararlılığı yüksek

kompozit membranların sentezi ve geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca, kaynaklarda sınırlı sayıda gerçekleştirilen yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran yakıt hücresi (HTPEMFC) çalışmalarına önemli bilimsel katkıların yapılması beklenmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Sanayileşme ve nüfus artışıyla birlikte enerji ihtiyacının artması fosil yakıtlara olan talebi günden güne artırmaktadır. Bunun sonucu olarak da hava kirliliği, iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi ciddi sorunlar ortaya çıkmıştır. Bunun yanında, bilinen fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve hızla tükenmesi, bilim çevrelerinin alternatif enerji kaynaklarını araştırmasına neden olmuştur . Günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak doğal üretim kaynakları (güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik vb.) ve nükleer enerji ele alınmaktadır [3]. Ancak fosil yakıtların yerini alabilecek ve dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılayabilecek en iyi alternatifin hidrojen enerjisi olduğu düşünülmektedir.

Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren ve hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücreleri, enerji dönüşüm teknolojilerinden biridir. Yakıt hücreleri, yakıt olarak kullanılan hidrojen ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda doğrudan enerji üretirler. Hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücrelerinin veriminin yüksek, çevre dostu ve güvenli olması yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Diğer alternatif enerji kaynakları incelenecek olursa güneş pilleri, gündüz gece zaman dilimine ve mevsimlere göre değişen ışık şiddetine bağlı olarak elektrik enerjisi üretirler. Benzer biçimde bir rüzgâr türbininin üreteceği elektrik enerjisi de, rüzgâr hızına dolayısıyla iklim şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Ancak yakıt hücreleri, iklim şartlarından bağımsız olarak, ihtiyacın olduğu yerde kesintisiz biçimde enerji üretimine olanak sağlayabilmektedirler. Dolayısıyla yenilenebilir enerji kaynakları içinde özel bir yere sahiptirler. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, yakıt hücreleri ile ilgili olarak, hızla artan bir biçimde, araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır.



Şekil 2.1: Yakıt hücresi (BALLARD) [4].

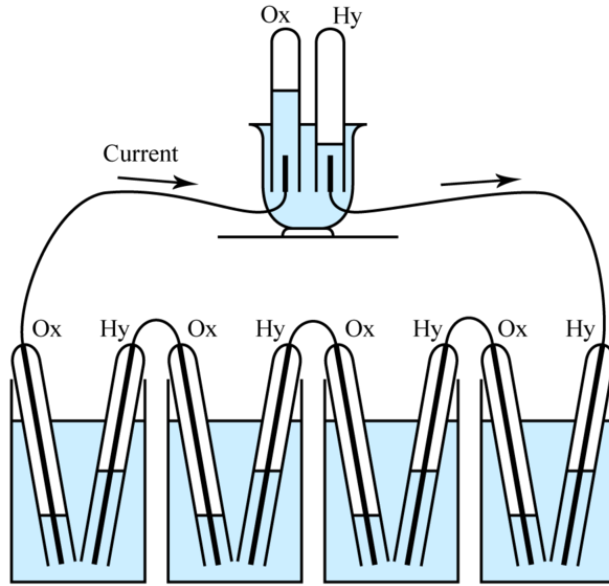
Yakıt hücreleri elektrokimyasal dönüştürücülerdir. Yakıt hücrelerinde kimyasal enerji, ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümü olmadan, doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür. Bu kimyasal süreçte içten yanmalı motorlarda olduğu gibi yanma evresi olmadığından temiz enerji kaynağıdır ve çevreye zararlı atık maddeler üretmezler. Ayrıca, elektrik enerjisinin yüksek verimlilikle elde edilmesine olanak sağlarlar [5].

Yakıt hücrelerinde ana enerji kaynağından (Güneş, rüzgâr vb.) alınan enerji ile hidrojen elde etme yöntemlerinden biri kullanılarak hidrojen üretilebilir. Hidrojen havadaki oksijenle yakıt hücresi aracılığı ile yanarak su oluşturur. Tepkime ekzotermik olup ısı açığa çıkar. Ancak oluşan ısı çok yüksek değerde olmadığından su ile rahatlıkla hücre dışına atılır. Yüksek ısı üreten yakıt hücrelerinde ise ayrıca soğutma ihtiyacı duyulabilir [6].

2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHÇESİ

İleri teknoloji sistemleri olarak değerlendirilmelerine rağmen yakıt hücreleri bilim çevreleri tarafından 150 yılı aşkın süredir bilinmektedir. 1800'lerde yakıt hücresi prensipleri üzerine başlayan çalışmalar, özellikle 2. Dünya Savaşı'ndan bugüne, büyük bütçeli yoğun araştırma ve geliştirme faaliyetleri olarak devam etmektedir [7].

William Robert Grove (1811-1896), 1838'de iyileştirilmiş ıslak hücre bataryasını geliştirmiştir. 'Grove Hücresi' olarak adlandırılan hücre, çinko sülfat içerisinde çinko elektrot ve nitrik asit içerisinde platin elektrot daldırılarak oluşturulmuş ve yaklaşık 1,8 volt civarında 12 amperlik akım üretmiştir. Grove, elektrotlardan biri sülfirik asit kabına, diğeri oksijen ve hidrojen kabına daldırılan iki platin elektrodu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit bir akım üretilbileceğini keşfetmiştir [8].



Şekil 2.1: İlk yakıt hücresi (Grove Hücresi)

1800'de İngiliz bilim adamları Willam Nicholson ve Anthony Carlisle, elektrik yardımıyla suyun oksijen ve hidrojene ayrıştırılabildiğini keşfetmişler, bununla birlikte elektrik ve su üretmek amacıyla gazların birleştirilmesi fikri Grove'un ifadesiyle 'şimdiye kadar kaydedilmemiş ileri bir adım' olmuştur. Grove, birkaç elektrodu seri devre ile bağlayarak bileşimini ayarlamak suretiyle suyun ayrışmasını etkileyebileceğini keşfetmiştir. Bunu 'gaz bataryası' adını verdiği ve ilk yakıt hücresi olarak tanımlayabileceğimiz sistemle başarmıştır [9].

1889'da Ludwig Mond ve asistanı Charles Langer 0,73 volt gerilim altında elektrodun metrekaresinde 6 amperlik akıma ulaşan hidrojen-oksijen yakıt hücresini geliştirmişlerdir [10].

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) yakıt hücrelerinin çalışma prensibinin anlaşılmasında pek çok teorik çalışma gerçekleştirmiştir. 1893 yılında, yaptığı çalışmada yakıt hücresinin çeşitli bileşenlerinin (elektrot, elektrolit, okside edici ve indirgeyici maddeler, anyonlar ve katyonlar) bağlantılı işlevlerini deneysel olarak belirlemiştir. Grove, gaz bataryasındaki hareketin elektrot, gaz ve elektrolit arasındaki temas noktasında meydana geldiğini kuramsal olarak düşünmüş fakat bu düşüncesini ileri götürememişti. Ostwald bu konuda Grove'un açıklayamadığı prensipleri fiziksel özellikler ve kimyasal reaksiyonlarla ilişkilendirerek yakıt hücrelerinin işleyişi hakkında daha sonraki araştırmacılara temel oluşturmuştur [11].

İsviçreli Emil Baur (1873-1944), yirminci yüzyılın ilk yarısı boyunca farklı tip yakıt hücreleri üzerinde çalışmalar yapmış, yüksek sıcaklık aygıtları (elektrolit olarak eriyik gümüş kullanılan) ve kil-metal oksit bileşiminden yapılmış katı elektrolit içeren sistemler tasarlamıştır [12].

Francis Thomas Bacon (1904-1992), 1930'lu yılların sonlarında alkali yakıt hücrelerini araştırmaya başlamıştır. 1939'da nikel delikli kumaş elektrotlar kullanan ve 3000 psi basınç altında çalışan bir hücre yapmıştır. Bacon, ikinci dünya savaşı süresince kraliyet donanmasının denizaltılarında kullanılabilecek bir yakıt hücresinin geliştirilmesi üzerine çalışmış ve 1958 yılında İngiliz 'National Research and Development Corporation' şirketi için 10 inç çapında elektrotları olan bir küme kullanarak alkali bir hücreyi

çalıştırmayı başardı. Pahalı olmasına karşın Bacon'ın yakıt hücresi Pratt&Whitney firmasının dikkatini çekecek kadar güvenilir olduğunu ispatlamıştır. Şirket Bacon'ın yakıt hücresine Apollo uzay aracında kullanılmak üzere lisans vermiştir [13].

1950'lerin sonunda, NASA uzay görevinde kullanılmak amacıyla kompakt elektrik üretici kurmaya başlamış ve yakıt hücresi teknolojileriyle ilgili birçok araştırmayı destekleme sürecine almıştır. Son yüzyılda, içlerinde büyük araba şirketlerinin de bulunduğu birçok üretici yakıt hücresi teknolojisini geliştirmeye yönelik araştırma, geliştirme faaliyetlerini desteklemektedir.

2.2.1. PEM Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

PEM teknolojisi 1960'lı yılların başlarında General Electric'te (GE) Thomas Grubb ve Leonard Niedrach'ın çalışmaları sonucunda keşfedilmiştir. GE, 1960 ortalarında 'US Navy's Bureau of Ships (electronics division)' ve 'The US Army Signal Corp.' şirketleri ile birlikte yürüttükleri bir program için küçük bir yakıt hücresi geliştirdiğinde PEM teknolojisinde ilk başarısını duyurmuştur. Ünite, su ve lityum hidrat karışımının ürettiği hidrojen ile çalışıyordu. Bu karışım kullanıldıktan sonra atılabilen ve hizmetteki personele kolaylıkla ulaştırılabilen metal bir kap içinde muhafaza ediliyordu. Hücresinin küçük ve taşınabilir olmasına rağmen ünite kullanılabildiği kadar pahalıydı [14].

PEM teknolojisi, US pilotlu uzay programının ilk günlerinde NASA'nın Gemini projesinin bir kısmı olarak hizmet etmiştir. Başlangıçta bataryalar Mercury projesinde uzay gemisinin gücünü sağlamış fakat daha uzun süre güç kaynağı gerektiren Apollo projesi için güneş uçuşları tasarlanmıştır. Gemini projesinin amacı Apollo için gerekli ekipman, prosedür ve yakıt hücresinin işletim testlerini içeren, 14 gün içinde sona erecek görevleri test etmektir.

GE yapımı PEM hücreler seçilmiş fakat düşünülen PB2 hücre modeli zardan oksijen sızıntısı ve iç hücre kirlenmesi gibi teknik zorluklarla karşılaşmıştır. Gemini1'den Gemini4'e kadar olan seferlerde PEM tipi yakıt hücresi yerine bataryalar kullanılmıştır. GE, PEM'i yeniden tasarlamış ve yeni model P3, Gemini5'teki arızalar ve zayıf performansına rağmen, geriye kalan uçuşlarda yeterli derecede hizmet vermiştir. Apollo

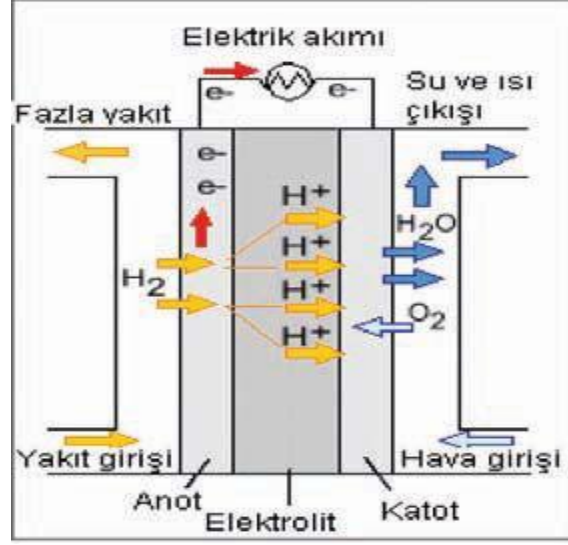
projesi ekibi uzay mekiği tasarımcılarının bir yüzyıl sonra yaptıkları gibi hem komuta hem de güneş modülleri için alkali yakıt hücrelerini kullanmayı tercih etmişlerdir.

Ayrıca GE, PEM hücreleri üzerine çalışmaya devam etmiş ve 1970'li yılların ortalarında denizaltı yaşam desteği için PEM su elektroliz teknolojisini geliştirerek Birleşik Devletler Donanma ve Oksijen Üretim Santralini kurmuştur. İngiliz Kraliyet Donanması kendi denizaltı filosu için 1980'li yılların başında bu teknolojiyi uyarlamıştır. 1980'lerin sonu ve 1990'ların başında Los Alamos National Lab. ve TexasA&M University, PEM yakıt hücresi uygulamaları için gerekli olan platin miktarını azaltmanın yollarını araştırmaya başlamışlardır [15].

Son yıllarda Elektrik Güç Araştırma Enstitüsü (Electric Power Research Institute), Amerikan Gaz Kurumu (American Gas Association), Gaz Araştırma Enstitüsü (Gas Research Institute) gibi çok sayıda üretici, elektrik ve gaz hizmet dağıtım grupları ve çeşitli federal grupların çok sayıda girişimleri ile uygulama, araştırma ve geliştirme çalışmalarına destek verilmiştir. Buna paralel olarak Avrupa ve Japonya'daki Ar-Ge çalışmaları da aynı şekilde artan destek görmüş olup, şu anda bu konuda birçok önemli proje yürütölmektedir.

2.3. YAKIT HÜCRESİ ÇALIŞMA PRENSİBİ

Temel olarak bir yakıt pili anot, katot ve bunların arasında bulunan elektrolitten oluşmuştur. Yakıt anota ve oksitleyici de katota sürekli olarak beslenir. Anotta ve katotta sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır. Anotta oluşan protonlar elektrolit ortamı geçerek katotta oksijenle birleşip yakıtın cinsine göre yalnız su veya su ve karbondioksit(CO₂) üretirler.



Şekil 2.3: Yakıt hücresi çalışma prensibi

Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir süreçte elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt hücreleri düşük gürültü seviyesinde, az kirlenici ürün açığa çıkararak yüksek verimle çalışabilmektedirler, tek yan ürün saf sudur. H_2 ; katottaki oksijenin indirgenmesiyle birlikte anotta yükseltgenir. Bunun yanı sıra yakıt hücresinde metanol, su ve CO_2 veya CO ; CO_2 'ye dönüşebilmektedir.

Yakıt hücrelerinin en önemli uygulaması uzay araçlarında başlıca enerji kaynağı olarak kullanılmalarıdır. H_2 - O_2 yakıt hücrelerinin insanlı uzay araçlarında kullanımı; içme ve soğutma amaçlı olarak saf suyun üretimini sağlamaktır. Nüfusu yoğun olan bölgelerde bile yakıt hücrelerini baz alan güç istasyonları kurulabilmektedir. Yakıt hücrelerinin; düşük emisyon ve gürültü seviyeleri ile H_2 'nin temel enerji kaynağı olması durumundaki yüksek verimlilikleri nedeniyle yakın gelecekte önemli rol oynayacağı tahmin edilmektedir.

Diğer yakıt pilleri ile kıyaslandığında proton değişim zarfı (PEM) yakıt pilleri özellikle taşınabilir sistemler için daha uygun görünmektedir. PEM yakıt hücresi, Carnot çevriminin sınırlamalarından bağımsızdır ve %60'ın üzerindeki termik verimlere ulaşabilmektedir [16].

Yakıt hücresi sistemi tipik bir pildeki bileşenlere ve karakteristiğe benzer olmasınarağmen, birçok yönden ayrı özellikler taşımaktadır. Bilinen piller enerji depolama aletleri oldukları için verebilecekleri maksimum enerji pilin içine depolanmış kimyasal maddelerin dönüşümü (tepkimesi) bittiğinde pilin ömrü bitmektedir. Yakıt hücresi sistemini, pilden ayıran en büyük özellik ise, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece güç üretiminin devam etmesidir. Performansta zamanla azalma, korozyon, bileşenlerin ömrü gibi nedenlerle yakıt pillerinin de işletim ömürleri sınırlı olsa da tipik pillere kıyasla daha uzundur.

2.3.1. Yakıt Hücresi Elemanları

2.3.1.1. Elektrotlar

Tüm kimyasal reaksiyonlar iki ayrı tepkimeden oluşur; yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği anot ve indirgenme reaksiyonun olduğu katot. Anot ve katot birbirinden elektrolit plaka ile ayrılmaktadır. Yükseltgeme reaksiyonunda, gaz halindeki hidrojen (+) yüklü hidrojen iyonları (proton) oluşur. Bu iyonlar membrandan geçerek katoda ulaşır. Yükseltgenme reaksiyonlarında açığa çıkan elektronlar ise harici bir devre ile katoda ulaşmaktadır. İndirgenme reaksiyonunda, katoda atmosferden sağlanan oksijen, hidrojen iyonları ve elektronlar su formuna dönüşür ve bu sırada bir miktar atık ısı meydana çıkar. Bu iki yarım reaksiyon, polimer elektrolit plakalı yakıt pilinde düşük çalışma sıcaklığında oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bunun için katalizör kullanılır, ancak her iki elektrotta da iyi bir şekilde çalışabilecek platin (Pt) pahalı bir malzemedir.

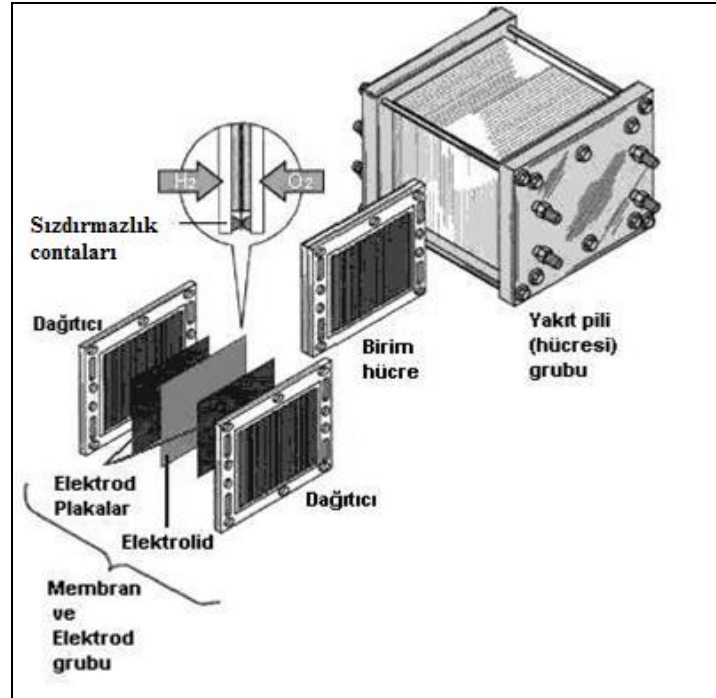
Yakıt hücrelerinde gözenekli, gözeneksiz ve hidrofob elektrotlar kullanılabilir. Ancak genellikle gözenekli gaz elektrotları tercih edilmektedir. Çünkü tepkime alanı tepkime hızını sınırladığı için, gözenekli elektrotlar sahip oldukları yüksek yüzey alanı ile daha yüksek akım yoğunlukları sağlarlar [17].

2.3.1.2. Elektrolit

Elektrolitin görevi; iyonik yükleri elektrotlar arasında taşımak ve çözünmüş tepkime gazlarını elektrotta iletmektir. Bu sayede hücre elektrik devresini tamamlayabilmektedir.

Ayrıca elektrolit, yakıt ve oksitleyicinin elektrotlar arasında doğrudan taşınmasını önleyen fiziksel bir engel görevini taşımaktadır. Yakıt hücrelerinde sıvı, nemli katı polimerler ve eriyikler elektrolit olarak kullanılmaktadır. Hücrenin çalışma sıcaklığı, basıncı, reaktanların cinsi ve safsızlıkların niteliğine göre hücrede kullanılacak elektrolit tipi belirlenmektedir. Çalışma sıcaklığı 80-200°C (düşük ve orta sıcaklık) olan yakıt hücrelerinde sulu ve polimer elektrolitler, 600-1000°C olanlar da ise eriyik veya katı oksit elektrolitler tercih edilmektedir [18].

Bir yakıt hücresinden elde edilen gerilim (PEM tipi yakıt pili için yaklaşık 0.7 V) ve güç değerleri çok düşük olduğu için, gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt hücresi seri bağlanarak istenen gerilim ve güç değerleri elde edilmektedir. Bu hücrelerin arasına iki kutuplu levhalar yerleştirilerek, elektrotlara gaz sağlanması ve hücrelerin elektriksel olarak bağlanması gerçekleştirilmektedir. Sandviç şeklindeki bu hücre ve levha grubuna “Yakıt hücresi grubu” (Yakıt pili modülü) adı verilmektedir [19]. Yakıt pili modülünü oluşturan tüm parçalar Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4: Yakıt hücresi birimleri

2.3.2. Yakıt Hücrelerinin Avantajları ve Dezavantajları

Geliştirilmekte olan yakıt hücrelerinin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Avantajları:

Normal piller ile yakıt pilleri arasındaki çalışma prensipleri benzerlik gösterse de teknik olarak yakıt pilleri daha üstün enerji kaynaklarıdır. Normal piller kimyasal reaksiyonlarını tamamladıktan sonra tekrar şarj gerektirirler. Yakıt hücreleri ise gerekli yakıt sağlandığı sürece, sürekli enerji üretebilirler. Ömürleri ise normal pillere oranla daha uzundur. Ayrıca hareketli parça içermemeleri verimliliğin yüksek olmasına imkan vermektedir. Modüler olmaları, sessiz çalışmaları, katı atık oluşturmamaları diğer avantajlarından bazılarıdır.

Çevre konusundaki en büyük avantajı ise yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığında enerji üretilirken hiçbir zararlı atığın ortaya çıkmamasıdır. Ayrıca içten yanmalı motorlarda toplam kontrol edilemeyen emisyonlar 2000 ppm dolaylarında iken, yakıt hücreli sistemlerde sadece 5 ppm civarındadır.

Yakıt pili kullanımı petrol tüketiminde azalma meydana getirecek ve sera etkisi oluşturan gaz salınımları nispeten azalacaktır. ABD enerji bakanlığının yaptığı bir çalışmaya göre ABD'deki otomobillerin sadece %10'u yakıt hücresi ile çalıştırıldığında günde 800 bin varil petrol daha az tüketilmesi ve bunun sonucunda yılda bir milyon ton zehirli maddenin ve 60 milyon ton karbon dioksitin açığa çıkmasının engellenmesi öngörülmektedir.

Yakıt hücrelerinin diğer enerji sistemlerine göre üstünlükleri sırasıyla şunlardır:

- Yakıt hücresi ısı enerjisi sistemlerine göre daha yüksek verimle çalışır. Isıl sistemlerden elektrik üretiminde sistemin verimi "Carnot Çevrimi Kriterleri"nden etkilenirken, yakıt pili sistemlerinde bu etkileşim yoktur. Isıl sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35-40 civarındayken, yakıt pili sistemleri %70'e yakın verimle çalışılmaktadır.

- Yakıt hücrelerinde meydana gelen emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır. Yan ürün olarak bir tek su oluşmaktadır. Yakıt pillerinde CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar, ve kirletici diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot oksitler, hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO₂ meydana gelmektedir. Günümüzde çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yasal kısıtlamaların uygulandığı bu zamanda, diğer teknolojilerde maliyeti çok fazla arttırmaktayken, bu sistemin çevre dostu olması çok değerli bir alternatif yakıt olmasına neden olmaktadır.

- Hareketli aksamın bulunmadığı yakıt pillerinde sistem, gürültü kirliliğine neden olmamaktadır.

- Yakıt pillerinde kullanılacak yakıt sayısı çok fazla olduğundan, fosil ve alternatif yakıtların kullanımının kolaylığı nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilir.

- Yakıt pilleri istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilir. Basit bir yapıya sahiptirler. Büyüklüklerine göre 10 W'tan 4.5 kW'a kadar geniş bir güç yelpazesine sahiptirler. Boyutları bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilmektedir.

- Modülerdirler. Gerekli görülen her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilirler.

- Yakıt pili sistemlerinde yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir.

- Yakıt pilleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir.

Dezavantajları:

- Yakıt pili kullanımı, çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektiren bir sistemdir.

- Diğer sistemlerden daha pahalı bir sistemdir.

- Uygulamalarının tam verimle gerçekleşmesi için uzun zamana ve yeterli maddi desteğe ihtiyaç vardır.

- İlk kurulum aşamasında diğer sistemlere göre maliyetleri yüksektir.
- Yakıt olarak kullanılan hidrojen pahalıdır ve hidrojen dağıtım ağı kurulmamıştır [20].

2.4. YAKIT HÜCRESİ ÇEŞİTLERİ

Yakıt hücreleri kullandıkları elektrolite ve hidrojen kaynağına göre çeşitlilik gösterir. Pozitif (katot) ve negatif (anot) elektrotlardan oluşan yakıt pillerinde anot ucundan sisteme verilen hidrojen katalizörler yardımıyla proton ve elektronlara ayrılır. Meydana gelen pozitif yüklü protonlar katot ucuna doğru hareketlenir.

Yakıt hücreleri kullanılan yakıt ve oksidan (yükseltgeyici) tipine, yakıtın yakıt hücresinin içinde veya dışında tabii olduğu reaksiyona, kullanılan elektrolit tipine ve çalışma sıcaklığına göre çeşitlere ayrılmaktadır. Yakıt hücrelerinin en genel sınıflandırılması yakıt hücresinde kullanılan elektrolite göre yapılmaktadır. Kullanılan elektrolite göre yakıt pilleri şu şekilde sınıflandırılmaktadır;

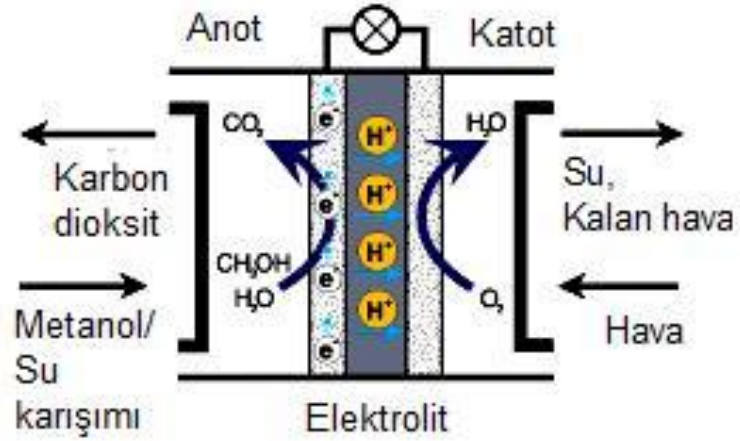
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)
- Alkali yakıt hücresi (AYH)
- Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
- Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)
- Orta seviye sıcaklık katı oksit yakıt hücresi (OSKOYH)
- Tüp katı oksit yakıt hücresi (TKOYH)
- Mikrobiyolojik yakıt hücresi (MYH)
- Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH)

Tablo 2.1: Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri [21].

	Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Katı Oksit Yakıt Hücresi	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi	Alkali Yakıt Hücresi
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yitria (YSZ)	Karbonat	Polimer Elektrolit Membran	Potasyum Hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ^{-z}	CO ₃ ^{-z}	H ⁺	OH
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni Paslanmaz Çelik vb.	Karbon	Karbon
Ortalama Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H ₂ Hidrokarbonlar Fosil Yakıtlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂
Çalışma Sıcaklığı	200°C	1000°C	600-700°C	80°C	80°C
Güç Üretim Verimi	% 37-42	% 60-70	% 45-60	% 60	% 42-73
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs.)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

2.4.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

Doğrudan Metanol Yakıt Hücresinde anot tarafında doğrudan beslenen metanol-su karışımı ile katot tarafından beslenen oksijen, anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak, seçiciliğe sahip polimer elektrolit zardan geçerek katoda geçmekte ve katot üzerinde beslenen oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen elektronlar, iletken bir tel ile oluşturulan dış devre geriliminin oluşmasını ve elektrik üretimini sağlamaktadır [22].



Şekil 2.5: Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)

Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi için çalışma sıcaklığı 50–120 °C'dir. Bu düşük sıcaklık aralığında işletiminin sağlanabilmesi ve metanolün depolanabilirliğinin kolaylığı DMYH uygulamalarını hem avantajlı kılmakta hem de iyi bir alternatif yapmaktadır. DMYH çalışma esnasında reformlayıcı gibi ekstra sistemlere ihtiyaç duymadığından oldukça küçük boyutlarda ve basit yapılıdır. Ayrıca yakıt olarak kullanılan metanolün hacimsel olarak hidrojen yoğunluğu ve depolanabilir olması en büyük avantajdır. Bu avantajlarından dolayı DMYH'lerin taşıt uygulamaları ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı diğer yakıt pillerine göre daha uygundur.

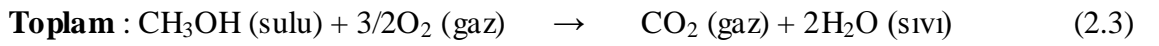
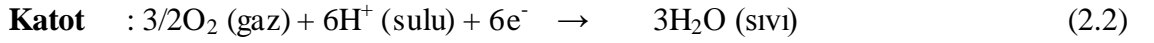
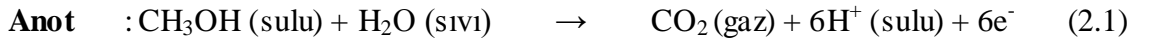
2.4.1.1. Doğrudan metanol yakıt hücresinin bileşenleri

DMYH sırası ile anot hücre duvarı, anot akım dağıtıcı, membran elektrot grubu, katot akım dağıtıcı ve katot hücre duvarından oluşmaktadır. Membran elektrot grubu DMYH'nin en önemli parçasını oluşturmaktadır. Membran elektrot grubu da sırasıyla sızdırmaz conta, anot katalizör tabakası, proton iletken membran, katot katalizör tabakası ve sızdırmaz contadan oluşmaktadır [23].

2.4.1.2. Doğrudan metanol yakıt hücresi çalışma prensibi

Bir reformlayıcıya ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına imkân tanıyan DMYH'ler çalışma prensibi olarak Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi'ne (PEMYH) benzemektedir. Yakıt hücresinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana

getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak seçici geçirgen polimer elektrolit zardan geçerek katoda göç etmekte ve katot üzerinde, beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletken tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır. DMYH’de gerçekleşen reaksiyonlar şu şekilde verilmektedir;



2.4.2 Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanıldığı, alkali yakıt hücresinin yakıt elektrodunda, hidrojen molekülleri elektron vererek hidrojen iyonları formuna dönüşmektedir. Diğer taraftan açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınırken, potasyum hidroksit elektrolitinden geçerek yakıt elektroduna ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek suyu oluşturmaktadır. AYH’lerin işletim sıcaklığı 80°C civarında olup, güç üretim verimlilikleri %42-73 arasında değişmektedir [24].



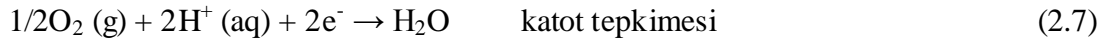
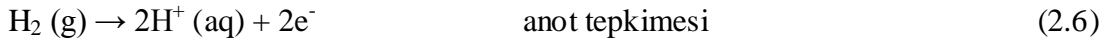
Bu tip yakıt hücreleri ilk olarak uzay gemilerinde kullanılmış ve günümüzde ZETEC isimli bir firma tarafından ticarileştirilmeye çalışılmaktadır. Üretim ve kullanımlarında birtakım güçlükler bulunmaktadır. Bu güçlükler; (i) KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO₂

absorpsiyonu nedeniyle hareketli uygulamalarda pratik olmaması ve (ii) Anot olarak Ni ve katot olarak Ag kullanılmakta olup, bu katalizörler ile güç üretiminin düşük olmasıdır.

2.4.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)

Elektrolit olarak fosforik asit kullanan, 170°C ile 210°C arası sıcaklıkta ve 1-10 bar basınç aralığında çalışan hücre tipidir. Basit dönüşüm sağlamaları ve göreceli düşük sıcaklıklarda çalışmaları için en fazla gelişim gösteren yakıt hücresi tipidir. Ancak, diğer yakıt hücresi türlerine göre daha az verimlidir (% 37-42) ve düşük sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle atık ısıların kullanımı sınırlıdır [25].

Bir yakıt hücresi, hava elektrodu (katot), yakıt elektrodu (anot) ve iki elektrodun arasına yerleştirilen bir elektrolitten oluşmuştur. PAFC de kullanılan elektrolit adından da anlaşılacağı gibi fosforik asittir. Yakıt elektrodunda hidrojen molekülleri elektron vererek hidrojen iyonları formuna dönüşürken açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşıyıp fosforik asit elektrolitinden geçerek yakıt elektroduna ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek su oluşturur.



1990'lı yıllarda oldukça ekonomik bir sistem olmakla beraber günümüzde güç santrali uygulamalarında kullanımı planlanmaktadır. ONSI Corporation PC25 Şirketi 200 kW'lık üniteleri ticaretleştirmeyi hedeflemektedir. Şirket bu sistem ile eş zamanlı olarak elektrik ve ısı temini ile absorpsiyonlu çiller ile soğutma sağlayabilmektedir.

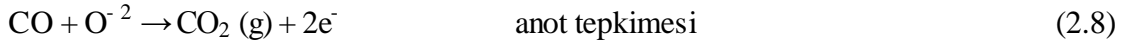
Tokyo Electric Power tarafından geliştirilmiş olan 11 MW'lık bir sistem söz konusu olup, fizibilite ve ucuzlatma çalışmaları devam etmektedir. 200 MW'lık hedefe günümüzde hala ulaşamamıştır.

2.4.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)

Erimiş karbonat yakıt hücreleri yüksek verimlilikleri, kW başına daha düşük ilk yatırım ve daha küçük tesis alanı gerektirmeleri, hızla inşa edilebilmeleri ve atık gazlardan ısının geri kazanılmasına uygun çalışma sıcaklığına (680°C) sahip olmaları nedeniyle

elektrik hizmetleri ihtiyacını karşılamak için özellikle uygundur. Güç üretim verimlilikleri % 50 civarındadır. LiKCO_3 ve LiNaCO_3 gibi karbonatlar, eridikleri zaman iyonik iletim gösterdiklerinden, bu tür yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılır [34]. MCFC de yakıt olarak doğal gaz kullanıldığı gibi, kömür gazı gibi saf olmayan gazlar da kullanılabilir.

Yüksek sıcaklıkta çalışıldığı için, doğal gaz ve diğer hidrokarbon yakıtların MCFC içinde dönüşümü mümkündür. Ayrıca yakıt dönüşüm ünitesi gerektirmezler [26].



katot tepkimesi



Bu sistemler, Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi (PEMYH) ve Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)'lerin sınırlı olan çalışma sıcaklıklarına alternatif olarak geliştirilmiş sistemlerdendir. Fuel Cell Inc tarafından doğal gaz ile çalışan 1.93 MW'lık bir sistem üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Sistem 4100 saat % 44'e yakın bir verim ile çalıştırılabilmiştir. Harrison Mining Corporation ise kömür ile çalışan 250 kW'lık bir sistem üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir [27].

EKYH sistemlerinde meydana gelen sorunlar, termal yalıtınlığa sahip olan malzemelerin yüksek sıcaklıkta bozunarak karbonlaşmaları ve yakıt pili yığınları arasında kısa devre oluşturmalarından kaynaklanmaktadır.

2.4.5. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

Yüksek sıcaklıkta (1000°C) çalışırlar. Bugüne kadar ticari alanda en az gelişme gösteren yakıt hücresi olmasına rağmen geleceğin en verimli yakıt hücresi olacağı düşünülmektedir. SOFC'ler yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için doğal gazın ve diğer yakıtların hidrojene dönüşmesi için, ayrı bir birim ve dışarıdan ısı veya buhar

verilmesine gerek bulunmamaktadır. Yüksek sıcaklıktaki hücre içerisindeki yakıt, hidrojen ve karbon monoksit dönüştürerek elektrik oluşumu sağlar. Verimliliği % 70 den daha fazladır. Ayrıca atık ısı verimli bir şekilde değerlendirilebilmektedir. Hücreler genellikle, seramikten ve 1000°C'de oksijen iyonlarının hareketli olduğu bir elektrolitten (genellikle yttria/çinko karışımı) oluşturulurlar. Hücre üretiminin zor ve maliyetinin yüksek olması en büyük dezavantajını oluşturmaktadır [28].

KOYH sisteminde hava elektrodunda, oksijen bir dış devre aracılığıyla sağlanan elektronlar ile reaksiyona girerek oksijen iyonları (O^{2-}) formuna dönüşür. Negatif yüke sahip olan bu iyonlar, elektrolitten geçerek pozitif elektroda doğru hareket etmeye başlarlar. Bu sırada, anoda hidrojen ve karbon monoksit beslenmektedir. Anoda ulaşan oksijen iyonları, hidrojen ve karbon monoksit ile reaksiyon vererek su ve karbondioksit oluşturur ve serbest elektronlar açığa çıkar.



KOYH sistemlerine ait elektrolit çalışmalarında itrium-zirkonyum veya seryum-gadolinyum oksit karışımları ile yapılan çalışmalar olumlu sonuçlar vermektedir. Bu tip yakıt pillerinde karşılaşılan en büyük sorun, saf hidrojen dışında kullanılan yakıtlar ile birlikte oluşan kükürt kirliliğidir [29].

Küçük ve büyük ölçekte enerji üretimi için geliştirilen Katı Oksit Yakıt Hücresi ile ilgili BMW hidrojen/benzin yakıtı ile beslenen Katı Oksit Yakıt Hücreli aracı prototip olarak üretmiş olup, Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir [30].

Siemens Westinghouse tarafından 100 kW kapasiteli bir ünite 5 yıldan beri kullanılmaktadır. Bu sistemlerde ulaşılan verim %46 mertebesindedir [31]. Günümüzde

yeni tipte yakıt hücreleri üzerinde çalışılmaktadır. Bunlara örnek olarak; proton iletkenliğine sahip seramik elektrolitli yakıt pilleri ve çinko/hava karışımının yakıt olarak kullanıldığı yakıt hücreleri sayılabilirler [32].

KOYH teknolojisinde yakıt hücresinin güç yoğunluğunu, gazlardaki safsızlıklara karşı direncini ve ömrünü uzatmak, operasyonel şartları optimize etmek amacıyla elektrot malzemesinin iyileştirilmesi; yığınlar oluşturarak 250 kW'a kadar elektrik üretiminin tek bir modülden sağlanması; katalizör olarak kullanılan değerli metallerin miktarının ayarlanarak gerek veriminde artış gerekse maliyette düşüşün sağlanması; sistemin performansını, sağlamlığını, servis ömrünü arttırıcı ve maliyeti azaltıcı tasarımların geliştirilmesi; hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesi; hidrojen dışında başka yakıtların kullanımına olanak tanıyacak dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

2.4.6. Mikrobiyolojik Yakıt Hücresi (MYH)

Yakıt hücreleri geleneksel olarak, platin gibi yüksek sıcaklık katalizörleri yardımıyla yakıttan elektron alıp elektrik akımı üretme esasına dayanmaktadır. Mikrobiyolojik yakıt hücrelerinde ise düşük sıcaklık katalizörleri, canlı hücrelerdeki enzimlerin bu amaçla kullanılması düşünülmüştür. Bunun için en kolay yol olarak da, hücrelerin besinleri parçalamaya başladıkları anda üretilen elektronların çalınması şeklinde değerlendirilmiş, bu görev biyolojik örnekleri boyamak için kullanılan "Methyl blue" isimli kimyasalın küçük bir miktarının, besin parçalanma sürecinde hücreye girmesi ve daha sonra çıkması ile gerçekleştirilmektedir.

Yakıt hücresi bir silikon türü olan polydimethylsiloxane (PDMS) içine hapsedilmiş *Saccharomyces cerevisiae* (içki yapımı ve pişirmede kullanılan bir maya türü) kolonisinden oluşmaktadır. Maya hücreleri şekeri parçalarken oluşan elektronlar maya hücresine giren kimyasal tarafından çalınarak yakıt hücresinin anoduna aktarılmakta ve bu sırada küçük bir elektrik akımı oluşmakta katot tarafında ise, maya hücresinden yayılan hidrojen iyonları oksijen ile birleşerek suya dönüşmektedir [33].

2.4.7. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH)

1950'li yıllarda General Electric (GE) tarafından geliştirilen PEM teknolojisi, o yıllarda ilk defa NASA tarafından Gemini uzay aracında güç ünitesi olarak kullanılmıştır [34]. Günümüzde PEM yakıt hücreleri otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmekte ve kullanılmaktadır. Proton değişim membran yakıt hücreleri, özellikle yüksek performanslı polimerlerin geliştirilmesinden sonra; uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde uygulanmaya başlanmıştır.

Proton değişim membran yakıt hücreleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türünü oluşturmaktadır.

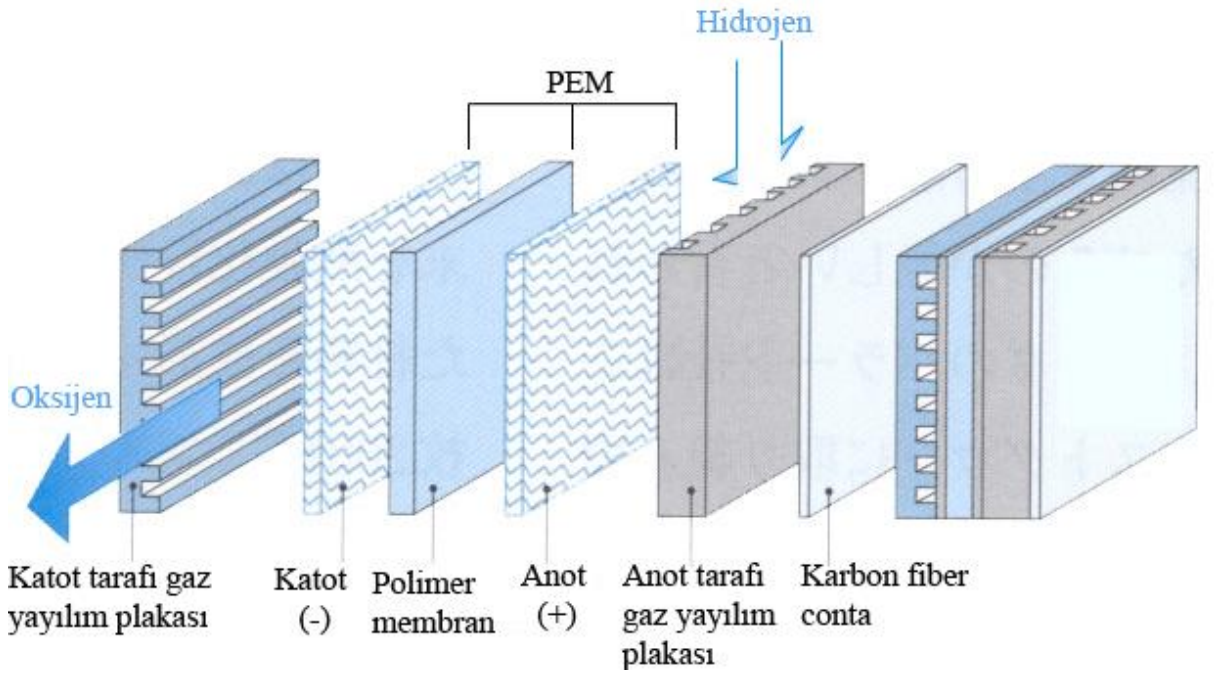
PEM yakıt hücrelerinin temel bileşeni anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içermektedir. Bunlar birbirlerinden polimer membran elektrot ile ayrılmışlardır. Her iki elektrot bir kenarından ince platinyum katalizör tabakası ile örtülmüştür. Elektrotlar, katalizör ve membran ile birlikte membran elektrotu oluşturmaktadırlar. Yakıt olarak kullanılan hidrojen yakıt hücresinin anot tarafından beslenirken anotta Pt katalizör varlığında serbest elektronlar ve protonlara ayrışmaktadır. Serbest elektronlar dış çevrimde kullanılırlar ve elektrik akımı formunda davranırlar. Protonlar polimer membran elektroliti geçerek katota doğru hareket ederler, katotta havadan gelen oksijen dış çevrimden gelen elektronlar ve protonlar saf su ve ısı oluşturmak üzere birleşirler. Bireysel yakıt hücreleri yaklaşık 0,6 volt güç üretirler, hedeflenen elektriksel güç miktarına ulaşmak için yakıt hücreleri birleştirilmektedirler.

PEM yakıt hücreleri hareketli parça içermemektedir ve bu sebeple aşınmazlar, oldukça sessiz çalışmakta ve herhangi atık ortaya çıkarmamaktadır. Verimlilikleri diğer yakıt hücresi türlerine göre oldukça yüksek (yaklaşık 50%) olup hassas çalışma koşullarında (90°C'ye ve 600 kPa'a kadar) çalışmaktadırlar. PEM yakıt hücreleri düşük güç seviyelerinde maksimum verimliliğe ulaşabilmektedirler ve verimlilik gücün artırılmasıyla lineer olarak azalmaktadır [35].

Proton değişim membran yakıt hücreleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya

çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür. Proton değişim membran yakıt hücrelerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membrandır. Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların başında polimerik membranların geliştirilmesi ile ilgili olan çalışmalar yer almaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan membranların çeşitliliğinin az ve fiyatlarının yüksek olmasından dolayı alternatif membranların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça hızlanmıştır.

Düşük sıcaklık proton değişim yakıt hücrelerinde kullanılan membranların yüksek verimle çalışabilmeleri için su ile tamamen doyurulmuş olmaları gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda membranın suya tam doygun olduğu zaman yüksek iyonik iletkenliğe ulaşıldığı görülmektedir [36].



Şekil 2.6: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) ve hücre elemanları

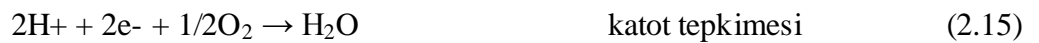
PEM yakıt pili, platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına preslenmiş perflorlu sülfonik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten oluşur. Buradaki elektrolit anot ile katot arasında bir gaz sütunu oluşturarak anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar.

Polimer elektrolite gaz elektrotlarda bulunan gaz difüzyon kanalcıklarından oluşur. Aynı zamanda bu kanallar elektrik akımını toplama görevini de üstlenir. PEM'lerin çalışma sıcaklığı 80-90°C gibi çok düşük sıcaklıklarda ve çalışma basınçları da 1-8 atm basınç arasında değişmektedir. Bu tip yakıt hücreleri belli bir nem oranında hidrojen ve oksijen ile çalışabilmektedir.

PEM'ler 350 mW/cm² gibi yüksek bir güç yoğunluğuna sahip olup günümüzde ticari olarak 100-500 W aralığında güç elde edilebilmektedir. Yatırım maliyetleri de 5000-13000 \$ arasında değişmektedir. Membran ve katalizör maliyetlerindeki düşüş ve seri üretime geçilmesi durumunda bu maliyetler 10-20 kat aşağıya inebilecektir [37].

PEM yakıt pillerinde, elektrotlar karbon yapılı olup, kullanılan elektrolit ise ince bir polimer membrandır. En çok kullanılan membran, poli[perflorosülfonik] asit veya Nafion'dur. Bu ince polimer tabakadan protonlar anot tarafından katot tarafına geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir. Hidrojen anot üzerine akarken, elektrot yüzeyinde hidrojen iyonlarına (proton) ve elektronlarına ayrılmaktadır. Oluşan hidrojen iyonları ince membrandan katoda doğru ilerlerken, geçişi engellenen elektronlarsa dış devreden geçerek gücü oluşturmaktadır.

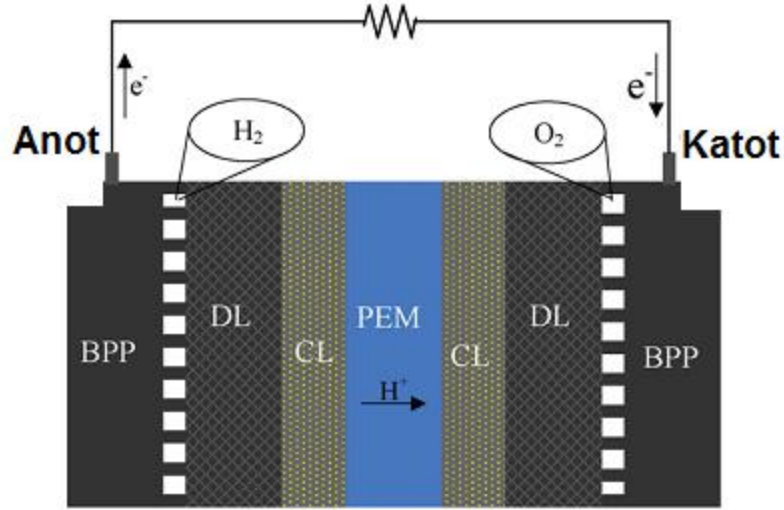
Havadan sağlanan oksijen katot üzerinde hidrojen iyonları ve dış devreden gelen elektronlar ile birleşerek suyun oluşmasını sağlamaktadır. PEM yakıt pili elektrotları üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir;



PEM yakıt pilleri 80°C sıcaklıkta çalıştılarından ve bu sıcaklık gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar için düşük olduğundan elektrotlar ince platin tabakaları ile desteklenmektedirler.

PEM yakıt pillerinin otomotiv sektöründe kullanımını sağlayan önemli avantajları vardır. Bu avantajlar; küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleridir. Bunların yanında, yüksek verimde çalışmaları, % 40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt pillerini tercih edilir konuma getirmektedir.

Günümüzde 50 kW'lık güç üreten PEM yakıt pilleri piyasada satılmakta olup, 250 kW'a kadar güç üretimi yapan yakıt pilleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu teknolojinin geniş bir kullanım alanına sahip olabilmesi için, birkaç sınırlayıcı özelliğin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar sürmektedir. Sınırlayıcı özelliklerin başında katalizör ve membran malzemelerinin yüksek maliyetleri ve düşük sıcaklıklarda çalışmalarından dolayı zehirleyici özelliği olan CO oluşumu nedeniyle saf hidrojen kullanımının zorunluluğu gelmektedir. Bu önemli iki problem üzerinde çalışmalar yoğun bir biçimde devam etmektedir [38].



Şekil 2.7: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) çalışma prensibi

PEM yakıt hücreleri hareketli parça içermediğinden aşınmazlar, oldukça sessiz çalışırlar ve herhangi bir atık ortaya çıkarmamaktadırlar. Verimlilikleri oldukça yüksek (yaklaşık

50%) olup hassas operasyon koşullarında (90°C'ye ve 600 kPa'a kadar) çalışmaktadırlar.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde membranın işlevi protonu anot bölgesinden katot bölgesine iletmektir. Hidrojen, elektronunu platin ile asidik membran üzerindeki aktif sitelerin ki genelde $-SO_3H$ guruplarıdır, temas ettiği yerlerde verir. Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlar.

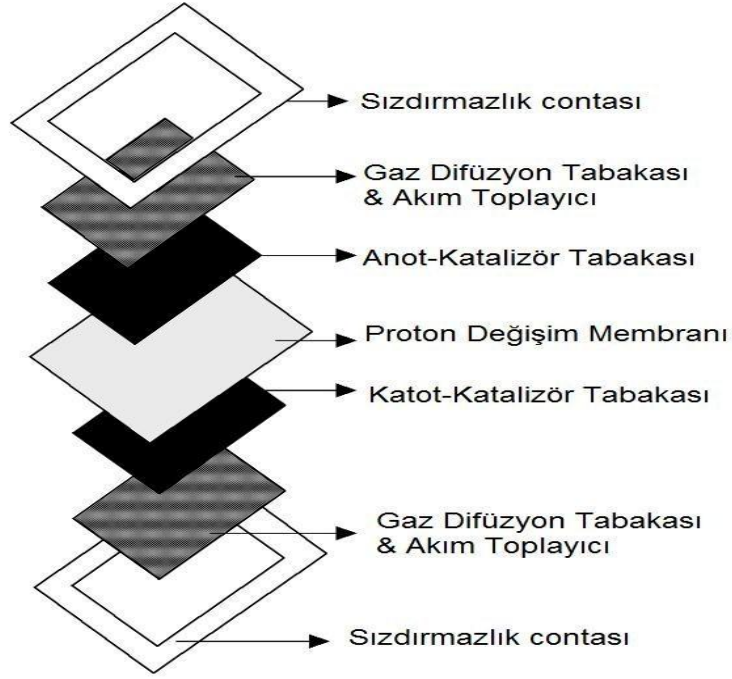
Başka bir ifadeyle, membran üzerindeki aktif siteler sadece, hidrojenden elektronun kopartılması, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun anottan katoda iletilmesiyle sorumludur.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde termodinamik olarak elde edilebilecek maksimum potansiyel, Gibbs denkleminde standart şartlarda (1 atm, 25°C) 1.23 voltur. Sıcaklık arttıkça bu değer belli bir değere kadar artıp sonra düşmekte ve basınç arttıkça artmaktadır. Bu değer teorik olup pratikte ulaşılan voltaj 0.4 -0.9 V arasındadır ve ortalama olarak 0.7 V gerilim elde edilmektedir. Yakıt hücresi sisteminde gözlenen bu voltaj düşmeleri hücre içinde meydana gelen polarizasyonlar (aktivasyon, direnç ve konsantrasyon) sebebiyle meydana gelmektedir [39]. Elde edilen voltajı artırıp istenilen miktarlara ulaşmak için elektrot-membran-elektrot sandviç (MEA) yapıları seri halde yan yana bağlanır.

Düşük çalışma sıcaklığı PEM'de hem avantaj hem de dezavantaj sağlamaktadır. Düşük çalışma sıcaklığı avantajlıdır çünkü hücre atmosferik koşullarda ve özellikle saf hidrojen yakıt olarak sağlandığında hızlı bir şekilde çalışmaya başlanabilmektedir. Diğer taraftan platin elektrotların elektrokimyasal reaksiyonu ilerletebilmesi için daha yüksek sıcaklık gerektiğinden dezavantaja sahiptir. Karbon monoksit (CO) 150°C'den daha düşük sıcaklıklarda platin üzerini kaplayarak hidrojenin bu aktif sitelere kimyasal adsorpsiyonu ve elektro-oksidasyonunu engellemektedir. Karbon monoksitin bu zehirleyici etkisi sebebiyle 80°C'de özellikle anotta 1-2 ppm düzeyinde olması gerekir [40].

2.4.7.1. Membran/Elektrot Yığıını (Membrane/Electrode Assembly – MEA)

Bir membran-elektrot yığıını (MEA); Şekil 2.8’de gösterildiği gibi, proton değişim membranı, anot, katot, gaz difüzyon tabakaları ve sızdırmazlık contaları kısımlarını içeren yedi tabakadan oluşmaktadır [41]. MEA’yı oluşturan her bir tabakanın yakıt hücresinin performansı üzerinde önemli bir rolü bulunmaktadır.



Şekil 2.8: Membran-elektrot yığıını (MEA) elemanları

PEM yakıt hücrelerinde MEA'nın gelişimi çeşitli evrelerden geçmiştir. Orijinal MEA 1960'lı yıllarda Gemini uzay programı için yapılmış ve membran alanı için cm^2 başına 4 mg platin (4 mg/cm^2) kullanılmıştır. Günümüz teknolojisinde bu değer, üretici firmalara göre çeşitlilik göstermesine rağmen, kullanılan katalizör miktarı $0,5 \text{ mg/cm}^2$ 'ye kadar indirilmiştir [42].

Membran-elektrot yığıınındaki membranın kalınlığı, membranın tipine göre değişiklik göstermektedir. Katalizör tabakasının kalınlığı ise, her bir elektrotta kullanılan platin miktarına bağlı olarak değişmektedir. Yaklaşık $0,15 \text{ mg Pt/cm}^2$ içeren katalizör tabakasının kalınlığı $10 \text{ }\mu\text{m}$ civarında olup, bu değer bir yaprak kağıdın kalınlığının yarısından daha azdır. Yaklaşık $200 \text{ }\mu\text{m}$ ya da $0,2 \text{ mm}$ toplam kalınlığa sahip bu membran-elektrot yığıını, anot-katot arasındaki $0,7$ voltluk gerilimde MEA'nın her

santimetre karesi için yaklaşık 0,5 amperden daha fazla akım elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Ancak bu durum, MEA'yı meydana getiren tüm bileşenlerin çok iyi bir şekilde tasarlanması halinde söz konusudur [43].



Şekil 2.9: Membran-Elektrot Yığını

Şekil 2.9'da Polibenzimidazol (PBI) polimer elektrolit membrandan hazırlanan membran-elektrot yığın (MEA) sunulmuştur.

2.5. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, diğer adıyla proton değiştirici membran yakıt hücreleri (PEMYH); çalışma koşulları, uygulanabilirliği, yüksek verimi gibi özellikleri nedeniyle en çok üzerinde durulan yakıt hücresi çeşididir.

Proton değişim membran yakıt hücrelerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membrandır. Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların başında polimerik membranların geliştirilmesi ile ilgili olan çalışmalar yer almaktadır. Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi günümüzde ticari olarak kullanılan membranların çeşitliliğinin az ve fiyatlarının yüksek olmasından dolayı alternatif membranların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça yoğun olarak gerçekleştirilmektedir. Proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılan membranların;

- Proton geçirgen özellikte olması,
- Su, yakıt (hidrojen veya metanol), oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi
- Mekanik dayanımının yüksek olması,
- Uzun süreli kullanımda ısı ve kimyasal direncinin yüksek olması,
- Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir.

Proton değişim yakıt hücrelerinde kullanılan membranların yüksek verimle çalışabilmeleri için su ile tamamen doyurulmuş olmaları gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda membranın tam doygun olduğu zaman yüksek iyonik iletkenliğe ulaşıldığı görülmektedir. Membran çok ince bir yapıya sahip olmasına rağmen çok etkili bir gaz ayırıştırıcıdır. Hidrojen yakıtı, oksidantı havadan ayırıp ayrı tutabilme kabiliyetine sahip olup bu özellik yakıt pilinin çalışma verimine esas oluşturmaktadır. Polimer esaslı membran iyonik iletken olmasına rağmen elektronları geçirmez. Diğer bir ifadeyle elektronik olarak yalıtıcıdır. Membrandan geçmeyen elektronlar, harici bir devre yardımıyla hücrenin diğer tarafına (katot) alınmakta ve devrelerini tamamlamaktadırlar.

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinde membranın işlevi protonu anot bölgesinden katot bölgesine iletmektir. Hidrojen, elektronunu platin ile asidik membran üzerindeki aktif sitelerin ki genelde sülfonik asit ($-SO_3H^+$) gruplarıdır, temas ettiği yerlerde verir. Membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölgesinden katot bölgesine ilerlemesini sağlamaktadır. Başka bir ifadeyle, membran üzerindeki aktif siteler sadece hidrojenden elektronun koparılması, membran bünyesindeki su ise, hidrojen iyonunun anottan katoda ilerlemesinden sorumludur.

Membranlar yakıt hücrelerinde elektrolit olarak bulunmalarının yanı sıra; ayırma işlemleri ve sıvı saflaştırma gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılabilirler. Polimer elektrolit olarak kullanılan membranlar ile ayırma proseslerinde kullanılan membranlar

arasında büyük farklılık vardır. Ayırma proseslerinde ortamdaki gazlar geçirilirken yakıt hücrelerinde kullanılan membranlarda gazların geçişi istenmez. Yakıt hücresinde kullanılan membranların gazları iyonlarına ayırıp o şekilde iletmesi istenir. Böylece elektrik enerjisi elde edilir.

İyon değiştiren membranları diğer membranlardan ayıran karakteristik özellik polimer yapılarının içinde proton iletkenliğini sağlayan iyonik grupların bulunmasıdır. Bilindiği üzere bünyesinde negatif yüklü sabit aktif siteler bulunduran membranlar katyon değiştiren membranlar, pozitif yüklü sabit aktif siteler bulunduran membranlar ise anyon değiştiren membranlar olarak adlandırılmaktadır. Bu koşullarda iyon değiştiren membranlarda istenen en önemli özellik, membran bünyesindeki sabit zıt yüklü iyonları geçirmesi, benzer yüklü iyonları geçirmemesidir. Bu, ancak membranın sahip olması istenen yüksek iyon değişim kapasitesi ve düşük direnç özellikleri ile sağlanmaktadır.

şu anda DuPont tarafından üretilen Nafion adlı perflorosülfonik asit kopolimeri polimer elektrolit membranlar arasında en bilineni ve yakıt hücresi uygulamalarında kullanılanıdır. Nafion'un yakıt hücreleri uygulamalarında iyi kimyasal ve fiziksel özellikleri olmasına rağmen üç teknik sınırlayıcı özellik bulunmaktadır.

Bu sınırlayıcı özellikler;

- Yüksek maliyete sahip olması,
- Düşük nem ya da yüksek sıcaklıkta iletkenliğinin düşük olması,
- Hücre verimini azaltan yüksek metanol geçirgenliği (özellikle DMFH uygulamalarında)

Bu sebeplerden dolayı Nafion yerine farklı polimerlerden oluşan farklı yapıda membranların sentezi önem kazanmıştır.

Yakıt hücrelerinde kullanılan membranlar; organik, inorganik ve kompozit membranlar olmak üzere 3 ana kısma ayrılmaktadır. Organik membranların ucuz olması, kolay işlenebilir ve şekil verilebilir olması bu tip membranların avantajları arasında sayılır.

Bunun yanı sıra, ısı ve mekanik dayanımının az olması nedeniyle bu membranlara alternatif olabilecek membranlar geliştirilmiştir.

İnorganik membranlar ise uzun ömürlü olması, yüksek basınç altında mekanik kararlılığının iyi olması, organik çözücülere karşı kimyasal kararlılığının üstün olması, gözenek boyutlarının ve dağılımının iyi kontrolü gibi avantajlarının yanında; maliyetinin yüksek ve yapısının gevrek olması gibi dezavantajlara sahiptirler.

Kompozit membranlar, hem organik hem de inorganik yapıları bünyesinde beraber bulundurduğu için her ikisinin özelliklerini taşımakla beraber, sülfonasyon gibi bir takım işlemlerle istenilen özellikler kazandırılarak daha etkin bir duruma getirilebilir.

2.5.1. Polimer Elektrolit Membranlarda İstenen Özellikler

Membranın yüksek proton iletkenliğine, başka bir ifadeyle düşük elektrik direncine sahip olması ve bünyesindeki su miktarının mümkün olduğunca düşük olması istenmektedir. Ayrıca bu membranlar sisteme verilen diğer kimyasallara karşı dayanıklı olmalı ve onlarla kimyasal tepkimeye girmemelidir. Membran uzun süreli ve sürekli çalışmaya, sistemdeki yüksek sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşullarına, mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Membran sentezinin maliyet boyutu göz önünde bulundurulursa; membran için seçilen ve yapıyı oluşturan kimyasal maddeler ucuz ve kolay sağlanabilir olmalıdır.

2.5.1.1. İletkenlik

İletkenlik, iyon değiştiren membranların kullanımını etkileyen en önemli özelliklerden biridir. İyon değiştiren membranların iletkenliğini etkileyen birkaç faktör bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; iyon boyutu, iyon tipi ve membranın taşıyıcı kısmıdır [44]. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip membran elektrolitler, hareketli iyonu hidrojen olan ve taşıyıcısı su olanlardır.

2.5.1.2. Su geçirgenliği

Yakıt hücreleri uygulamalarında su geçirgenliği verimi etkileyen önemli parametrelerden biridir. Su, hücrede temas halindeki iyonların sebep olduğu elektro-osmotik geçişle ve hücrenin anot ve katot bölgelerinde oluşan konsantrasyon farkından dolayı difüzyon ile iletilir. PEM yakıt hücrelerinde su transferinin önemi, göç eden iyonların, suyu membranın bir ucundan diğerine taşımasından kaynaklanmaktadır. Bu

durum suyun az olduğu bölgelerde polimer esaslı membranın daha yüksek direnç göstermesine sebep olmaktadır. İyon değiştiren membranların yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmasında, membranın dehidratasyon özelliğinin membranın fiziksel boyutları ve elektrolit direnci üzerindeki etkisi son derece önemlidir.

2.5.1.3. Kimyasal dayanıklılık

İyon değiştiren membranların değişik kimyasal ortamlardaki dayanıklılıkları hakkında bilgi kaynaklarda çok az bulunmaktadır. Bununla birlikte yakıt hücrelerinde oksitleyicilere (oksidan) karşı dayanıklılıkları çok önemlidir. Membran, yakıt olarak saf hidrojen kullanmayan sistemlerde yan ürün olarak açığa çıkan CO ve CO₂ gibi maddelerle aktifliğini kaybetmektedir ve yakıt hücresinde kullanılamaz hale gelmektedir.

2.5.1.4. Mekanik dayanıklılık

Proton iletkenliğini sağlayan aktif grupların membran bünyesindeki yüksek konsantrasyonu, membranda mekanik zayıflık yaratmaktadır [45]. Bu sebeple yakıt hücreleri uygulamalarında bir avantaj sağlayan yüksek yoğunluktaki aktif grup bulunduran membranların mekanik olarak güçlendirilmeye ihtiyacı vardır.

Yeni bir membran geliştirmek için birçok neden ortaya çıkmaktadır.

Bunlar;

Düşük sıcaklıklarda platin üzerindeki CO zehirlenmesini azaltmak

Daha yüksek termal kararlılık ve su yönetimi göstermek

Yüksek kimyasal ve mekanik dayanım

Daha az üretim maliyeti vb.

Yüksek sıcaklık membranları için takip edilen yol;

- Polimer elektrolitin su tutma kapasitesini düzenlemek
- Proton iletimini membranın nemliliğinden bağımsız kılmaya çalışmak olarak özetlenebilir [46].

2.6. YÜKSEK SICAKLIK PEM YAKIT HÜCRELERİ

Günümüzde PEM yakıt hücrelerinde, sahip olduğu yüksek mekanik ve kimyasal dayanım, ısıl kararlılık ve yüksek iyonik iletkenlik özelliği sebebiyle perflorine Nafion membranlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Nafion ticari membranın proton iletken olarak kullanıldığı PEM yakıt hücreleri, membranın tamamen suya doymun olduğu koşullarda 80°C işletim sıcaklığında çalışmaktadırlar. Bununla birlikte açığa çıkan karbonmonoksitin yol açtığı katalizör (platin) zehirlenmesi ve yakıt olarak saf hidrojen kullanılması durumunda karşılaşılabilecek yüksek maliyet yakıt hücresi performansını olumsuz etkilemektedir. Bu sınırlayıcı etkilerin, PEM yakıt hücrelerinin daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmasıyla giderilebileceği düşünülmektedir [47]. Nafion'un yüksek iyonik iletkenlik özelliğinin nemliliğe bağlı olması, yüksek sıcaklıklarda ve susuz şartlarda iletkenlik değerlerini önemli ölçüde yitirmesi, yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında alternatif membran yapılarının oluşturulmasını gerekli kılmaktadır. Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri, geliştirilmiş katot kinetiği ve katalizör zehri toleransı, susuz ortamda geliştirildiği için su yönetiminin ortadan kalkması ve geliştirilmiş gaz iletim özelliklerine sahip olması nedeniyle son yıllarda büyük ilgi çekmektedir [48].

Yüksek sıcaklık uygulamalarının sağladığı başlıca avantajlar;

- 1) Geliştirilmiş katot kinetiği,
- 2) Geliştirilmiş katalizör zehir toleransı,
- 3) Geliştirilmiş su yönetimi,
- 4) Geliştirilmiş gaz iletim özellikleri [49].

Tez çalışmaları kapsamında yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, ticari membranlara alternatif oluşturabilecek, asit katkılı iyonik sıvı içeren poliimid (PI) esaslı kompozit ürünler geliştirilerek, hazırlanan membranların karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca farklı polimer matrisleri kullanılarak (PVdF-co-HFP) hazırlanan iyonik sıvı katkılı polimer elektrolit membranların karakterizasyonları gerçekleştirilerek yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabilirliği yorumlanmıştır.

2.6.1. Yüksek Sıcaklık Yakıt Hücresi Membranları

Yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için başlıca aşağıda sunulan polimer esaslı membranlar kullanılmaktadır. Bu membranlar;

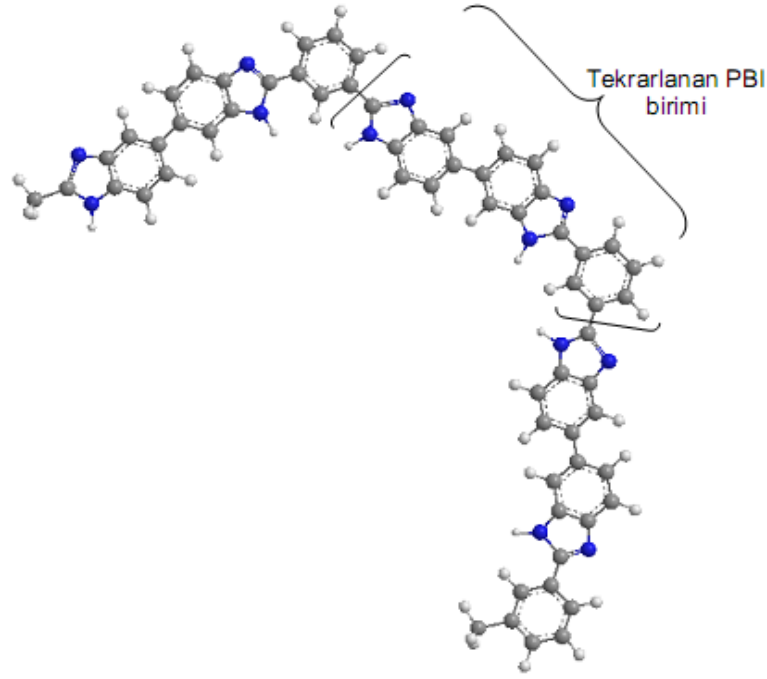
Polibenzimidazol (PBI) esaslı membranlar,
Polieter eter keton (PEEK),
Poliimid (PI) esaslı membranlar

şeklinde sınıflandırılabilir [50].

2.6.1.1. Polibenzimidazol (PBI)

PBI, benzimidazol gruplarının tekrarlayan zincirlerinden oluşan doğrusal aromatik yapılı bir polimerdir. Aromatik ve heterosiklik yapısından dolayı yüksek mekanik dayanıma ve mukavemete sahip, kimyasal direnci ve ısı dayanımı son derece üstündür.

Son yapılan araştırmalara bakıldığında polibenzimidazol (PBI) esaslı, kendi kendini nemlendiren (self humidifying) membran sentez çalışmalarının yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için önem kazandığı görülmektedir. PBI esaslı membranlar özellikle düşük bağıl neme sahip ortamlarda bile proton iletkenlik özelliklerini yitirmedikleri ve yakıt/oksitleyici gaz akımlarının nemlendirilmesine gerek olmaksızın yakıt hücresine beslenebildikleri için tercih edilmektedirler. Şekil 2.10'da PBI moleküler yapısına ait genel bir gösterim sunulmuştur.



Şekil 2.10: PBI (poly2,2-(m-phenylene)-5,5-benzimidazole) moleküler yapısı.

Zhang ve ark., hazırladıkları fosforik asit (H_3PO_4) katkılı PBI esaslı membranların 120-200°C'de yakıt hücresi performansını incelemiştir. Yüksek sıcaklıkta, platin katalizör varlığında katodik oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ve anodik hidrojen yükseltgenme reaksiyonları (HOR) için değişen akım yoğunluğunu saptamak amacıyla AC impedans spektroskopisi, siklik voltametri (CV) ve yakıt hücresi performans testleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak 120-200°C işletim sıcaklığı ve %0 relatif nem (RH) koşullarında, artan sıcaklığa bağlı olarak proton transfer direncinin azaldığı, bununla beraber gaz (H_2, O_2) transfer direncinin artan sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada hesaplanan akım yoğunlukları, sıcaklığa bağlı gaz difüzyon-çözünürlük değerleri, proton iletkenlik değerleri ve yakıt hücresi performans değerleri kullanılarak bir model oluşturulmuştur. 160°C'de yakıt hücresi performansının beslenen oksijenin artan O_2/H_2 stokiometrik oranlarına bağlı olarak geliştiği saptanmıştır. Örneğin hücre gerilimi 0.3V iken, stokiometrik oranın 2'den 10'a artırılmasıyla akım yoğunluğunun $1.57 A.cm^{-2}$ 'den $2.07 A.cm^{-2}$ 'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Maksimum hücre güç yoğunluğu değeri ise $0.472 W.cm^{-2}$ 'den $0.624 W.cm^{-2}$ 'ye yükselmiştir [51].

Qing ve ark., 4,4'-sülfonil dibenzoikasit kullanarak kükürt içerikli PBI membranlar hazırlamışlardır. Artan kükürt içeriğine bağlı olarak ısıl oksidatif kararlılığın azaldığı, buna rağmen mekanik özelliklerin iyileştiği, esnek film yapılarının oluştuğu ve hazırlanan membranların yüksek iyon değişim kapasitesi (IEC), dolayısıyla artan iyonik iletkenlik değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir [52].

Gieselmann ve ark., ilk defa PBI esaslı, fonksiyonel grup aşılansmış polimer elektrolit membranların hazırlanmasını bildirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda öncelikle PBI yapısındaki benzimidazol zincirinde yer alan azot, metal hidritlerle deprotonize edilmiş, ardından alkilsülfonatlar ve arilsülfonatlarla reaksiyon sonucu N-S(PBI) yapılarını oluşturmuşlardır. Benzilsülfonat aşılansmış PBI esaslı membranlarda 160°C'de, 10^{-2} S.cm⁻¹ civarında iyonik iletkenlik değerleri saptanmıştır [53].

Bozkurt ve ark., poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) ve poli(vinilfosfonik asit) başlangıç maddelerini farklı stokiometrik oranlarda harmanlayarak polimer elektrolit membranlar hazırlamışlardır. Hazırlanan membranların PVPA miktarına bağlı olarak su tutma kapasiteleri (water uptake) ve şişme (swelling) özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan membranların TGA analizleri sonucunda hazırlanan membranlarda ısıl bozunmanın 200°C'de başladığı saptanmıştır. Membran bileşimlerinde artan PVPA miktarına bağlı olarak su tutma kapasitesinin ve proton iletkenlik değerlerinin arttığı belirtilmiştir. Susuz koşullarda ABPBI:PVPA (1:2 mol oranı) polimer elektrolit membranların 150°C'de $1,82 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ proton iletkenlik değeri gösterdiği bildirilmiştir. Artan yüzde relatif nemliliğe bağlı olarak proton iletkenlik değerinin arttığı, % 50 relatif nemlilikte ABPBI:PVPA (1:4 mol oranı) ve 20°C'de 4×10^{-3} S.cm⁻¹ iyonik iletkenlik değeri gösterdiği ifade edilmiştir [54].

Benicewicz ve ark., perflorosiklobutil içeren PBI kompozit membranlar sentezlemişler ve hazırladıkları polimer elektrolit membranların yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için iletkenlik ve hücre performans değerlerini incelemişlerdir. PBI membranlar, (1,2,3,3,4,4-hekzaflorosiklobutan-1,2-di)bis(oksi)dibenzoikasit (PFCB) ve 3,3',4,4'-tetraaminobifenil (TAB) fosfor pentoksit/metansülfonik asit (PPMA) bileşenlerinden hazırlanmıştır. Kompozit membranlar daha sonra fosforik asitle katkılanarak elde edilen fosforik asit katkılanmış PFCB-PBI kompozit membranların,

yüksek kimyasal ve mekanik dayanım gösterdiği belirtilmiştir. Proton iletkenlik değerlerinin oda sıcaklığında 0.01 S.cm^{-1} olduğu, 140°C 'de bu iletkenlik değerinin 0.12 S.cm^{-1} 'ye yükseldiği ifade edilmiştir. Fosforik asit katkılanmış PFCB-PBI membranların yakıt hücresi performansları incelendiğinde, 140°C 'de hidrojen/oksijen yakıt beslemesi durumunda maksimum güç yoğunluğunun 0.21 W.cm^{-2} , hidrojen/hava beslemesi durumunda ise 0.15 W.cm^{-2} olduğu tespit edilmiştir [55]. Literatürde şimdiye kadar yapılmış denemelerde sentezlenen PBI esaslı farklı yapılarda kompozit membranlara ait proton iletkenlik değerleri Tablo 2.2'de sunulmuştur.

Tablo 2.2: PBI esaslı polimerik membranlara ait proton iletkenlik değerleri [56].

Membran	Proton İletkenliği(S cm^{-1})
PBI-S	4.2×10^{-4}
PBI-S/ NH_4OH	1.5×10^{-2}
PBI-S/imidazole	7.9×10^{-3}
PBI-S/LiOH	1.2×10^{-2}
PBI-S/NaOH	1.2×10^{-2}
PBI-S/KOH	1.7×10^{-2}
PBI-S/CsOH	1.7×10^{-2}

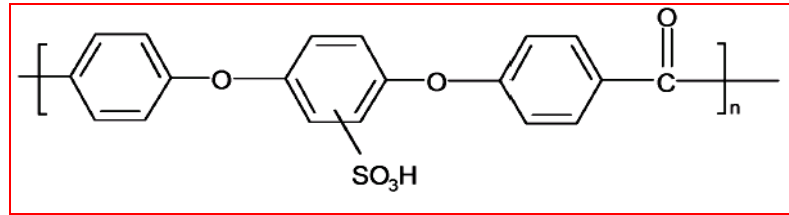
PBI Esaslı Membranlarda Modifikasyon İşlemleri

PBI esaslı polimer elektrolit membranlarda asit katkılama işlemiyle proton iletkenlik değerlerinin geliştirildiği tespit edilmiştir [57]. Artan iletkenlik değerlerine rağmen asit katkılama işlemi sonucu membranların mekanik dayanımlarının azalması görülen önemli problemlerden birini oluşturmaktadır. Bu sebeple asit katkılama seviyesi ve asit konsantrasyonu optimize edilerek, geliştirilen iyonik iletkenliğin yanı sıra mekanik özelliklerin de korunması sağlanmalıdır.

İyonik çapraz bağlanma yöntemi ile polimerik asit-baz çiftlerinden iyonik iletkenliğe sahip esnek iyonomer yapılar elde edilebilir. Kerres ve ark., PBI esaslı asit-baz karışımı fosforik asitle (H_3PO_4) katkılanmış membranlar hazırlayarak, asit katkılanmış saf PBI esaslı membranlarla karşılaştırdıklarında asit-baz harman yapıları ürünlerin daha yüksek mekanik dayanım, dolayısıyla daha yüksek asit katkılama seviyesi toleransı gösterdiğini belirtmişlerdir. PBI harman membranlar yüksek fosforik asit katkılama seviyelerinde oldukça yüksek proton iletkenlik değerlerine ($>0,1 S.cm^{-1}$) ulaşmıştır [58].

2.6.1.2. Polieter Eter Keton (PEEK)

Polieter eter keton (PEEK) üstün kimyasal, mekanik ve ısı dayanıma sahip, yarı kristalin, termoplastik bir polimerdir. Bu tür poliaromatik hidrokarbon polimerler (PEEK, PES vs.), yukarıda belirtilen üstün özellikleri yanında ucuz maliyetleri ve sülfolama sonucu geliştirilebilen iyonik iletkenlikleri sebebiyle yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Şekil 2.11'de sülfone polieter eter keton yapısının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.11: s-PEEK moleküler yapısı.

Kaliaguine ve ark., heteropoliasit katkılı sülfone polieter eter keton (s-PEEK) membranlar hazırlamış ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Sülfonasyon derecesine bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve hidrofilliği artan membranların proton iletkenlik değerlerinin arttığını bildirmişlerdir. Heteropoliasit katkılı s-PEEK polimer elektrolitlerin oda sıcaklığında proton iletkenlik değeri $10^{-2} S.cm^{-1}$ iken $100^\circ C$ ve üzerinde $10^{-1} S.cm^{-1}$ mertebesinde olduğunu tespit etmişlerdir [59].

Hui Na ve ark., doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMYH) kullanılacak, metanol geçirgenlik değerleri düşük, proton iletkenlik değerleri ve mekanik dayanımları yüksek s-PEEK/Chitosan çift tabaka kompozit membranlar sentezlemişlerdir. s-PEEK

substratları çarpraz bağlı chitosan (CS) bariyer tabakalarla kaplanmıştır. CS bariyer tabakaların kalınlıklarının artışıyla metanol geçirgenlik değerlerinin $3,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 'den $2,81 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 'e düştüğü görülmüştür. Bu değerlerin saf s-PEEK ve ticari Nafion®117 membrana ait metanol geçirgenlik değerlerinden daha düşük olduğu ifade edilmiştir. Geliştirilen metanol geçirgenlik niteliğinin yanı sıra çift tabaka s-PEEK/CS kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin 10^{-2} Scm^{-1} seviyelerinde olduğu, yüksek sıcaklıklarda iletkenlik değerinin arttığı belirtilmiştir [60].

2.6.1.3. Poliimid (PI)

Pu ve ark., 3,3,4,4-tetrakarboksilik difenileter dianhidrit, 3,3,4,4-benzofenon, tetrakarboksilik dianhidrit, 4,4-diamino difenilsülfon ve 4,4-metilen dianilin başlangıç maddelerinden poliimid (PI) sentezlemiştir. Çalışmada hazırlanan membranların proton iletkenlik değerlerinin PBI/H₃PO₄ polimer harmanlara oranla daha düşük olduğunu saptamışlardır. PI/H₃PO₄ yapısına imidazolyum ilavesiyle membranların saf poliimid membranlara oranla daha yüksek kimyasal oksidasyon dayanıklılığı gösterdiklerini ve bununla birlikte proton iletkenliğinin artan imidazolyum oranına bağlı olarak yükseldiğini tespit etmişlerdir. BTDA-MDA(PI)/H₃PO₄/n.Im (n: 0.3;0.5;1) şeklinde hazırlanan üç farklı imidazolyum oranında membranların proton iletkenlik değerleri test edilmiş, imidazolyum oranının n:1.0 olduğu örnekte $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ iyonik iletkenlik değerine ulaşıldığı bildirilmiştir [61].

Wang ve ark., 4,4-hekzafloroizopropiliden diftalikanhidrit (6FDA) ve 4,4-diaminodifenileter (ODA) esaslı poliimid membranlar hazırlayarak, sülfolamışlar takiben elde ettikleri sülfone ürünlerin yüksek sıcaklık PEM yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabilirliklerini test etmişlerdir. Hazırlanan membranların sülfonasyon derecesi H-NMR spektrumları, FT-IR ve TGA analizlerini yorumlanarak hesaplanmıştır. Asit formunda elde edilen membranların 300°C'de ilk ağırlık kaybına uğradıkları, ikinci ısıl bozunmanın 480°C'de olduğu gözlenmiştir. TGA sonuçlarına göre sülfone poliimid membranların yüksek sıcaklık (120-150°C) uygulamalarında kullanılabilecekleri ifade edilmiştir [62].

Ho ve ark., tek basamaklı yüksek sıcaklık polimerizasyonu ile 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilikdianhidrit (NTDA),4,4-diaminostilben disülfonik asit (DSDSA), 4,4-oksidianilin (ODA), 4,4-metilendianilin(MDA) ve 4,4-floreniliden dianilin (FDA)

başlangıç maddelerinden çeşitli tipte poliimid yapıları sentezlemişlerdir. Hazırladıkları sülfone poliimid (SPI) membranların sülfonasyon derecesini farklı tip diamin/DSDSA molar oranlarına göre ayarlamışlardır. Sülfone poliimid membranların proton iletkenlik ölçümleri 70, 120, 140, 160°C’de relatif neme bağlı olarak test edilerek 70°C’de yüksek IEC (iyon değişim kapasitesi) değeri gösteren SPI membranların, Nafion®115 ticari membranla mukayese edilebilir ölçüde yüksek proton iletkenlik değerleri (0.006 S.cm⁻¹) gösterdiği tespit edilmiştir. 140°C ve üzerinde poliimid esaslı membranların sahip oldukları yüksek aktivasyon enerjileri sebebiyle Nafion®115 ticari membrandan daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu, bu sonuçların yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında umut verici olduğu belirtilmiştir. Ancak hazırlanan membranların mekanik dayanımları ile ilgili herhangi bir sonuç çalışmada sunulmamıştır [63].

Diğer bir çalışmada Fang ve ark., 4,4'-bis(4-aminofenoksi)benzofenon-3,3'-disülfonik asit (BAPBPDS) 4,4'-bis(4-aminofeniltio)benzofenon-3,3'-disülfonik asit (BAPTBPDS) ve farklı tip diamin bileşiklerini kullanarak farklı tipte poliimid esaslı polimer elektrolit membranlar sentezlemişlerdir. BAPBPDS and BAPTBPDS bileşiklerinin sülfone diamin bileşikleriyle reaksiyonundan hazırlanan SPI membranların yüksek ısıl ve mekanik dayanıma sahip oldukları bildirilmiştir. Aynı membranların Nafion®112 ticari membran ile kıyaslanabilir derecede yüksek iyonik iletkenlik değerlerine (0.14-0.16 S.cm⁻¹) sahip olduğu da çalışmada belirtilmiştir. Bununla birlikte NTDA-BAPBPDS/BAPF esaslı poliimid membranların Nafion®112’den çok daha düşük metanol geçirgenlik değerleri (2.4×10^{-7} cm²/s) gösterdiği, bu özelliği ile doğrudan metanol yakıt hücresi uygulamalarında ticari membranlara alternatif oluşturabileceği de ifade edilmiştir [64].

Zhang ve ark., 4,4'-binaftil-1,1',8,8'-tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA), aromatik diamin 2,2'-bis(3-sulfobenzoil) benzidin(2,2'-BSBB) esaslı polimerlerden hazırlanan sülfone poliimid membranların yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabileceğini öngörmüşlerdir. Hazırladıkları SPI membranların proton iletkenliklerinin oda sıcaklığı ve 80°C’de ölçülmesiyle oda sıcaklığında sırasıyla 0.014 S.cm⁻¹ ve 0.112 S.cm⁻¹ iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Yüksek IEC değerlerine (1.90 mequiv g⁻¹) sahip SPI membranların 80°C’de Nafion®117 ticari membrandan

(0.09 S.cm⁻¹) daha yüksek iyonik iletkenlik değerine (0.184S.cm⁻¹) sahip olduğu ifade edilmiştir [65].

Bozkurt ve ark., diğer bir çalışmalarında, poly(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) (PAMPSA) ve imidazol (Im) esaslı susuz koşullarda, yüksek sıcaklık yakıt hücresi operasyon şartlarına uygun polimer elektrolit membranlar hazırlayarak, proton iletkenlik değerinin artan imidazol oranına bağlı olarak arttığı ve imidazol miktarının iki katı kadar alınarak hazırlanan üründe (x=2 olduğunda) en yüksek iyonik iletkenlik değerinin 100°C'de 1,45x10⁻³S.cm⁻¹ olduğu bildirmişlerdir [66].

Deligöz ve ark., sülfolanmış poliimid yapısının (sPI) kopolimerde belli bir değer in ötesinde hidrolitik kararlılığı olumsuz yönde etkilediğini bildirmişlerdir. Bu durumu değiştirmek için diamin bileşiği bir çeşit alifatik heksametilen diamin bileşiği ile değiştirilmiş ve 10⁻³ S.cm⁻¹ iletkenlik değerlerine sahip sPI kopolimerler hazırlamışlardır [67].

Poliimid Hazırlama Yöntemleri

Isıya dayanıklı polimer sınıfının en bilinen üyesi olan poliimidler değişik uygulama alanlarına göre farklı yöntemlerle sentezlenebilirler. Bu yöntemler şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Alifatik diamin ve aromatik tetra karboksilik asit bileşiklerinden poliimid eldesi,
- Aromatik dianhidrit bileşiklerinden poliamik asit ara ürünü oluşumu üzerinden poliimid eldesi,
- Isıl çözelti imidizasyonu ile iki kademeli poliimid eldesi,
- Tek kademeli yüksek sıcaklık çözelti polimerizasyonu ile poliimid eldesi,
- Tetrakarbonsilik asit diester ve diamin bileşiklerinden poliimid eldesi,
- Dianhidrit ve aromatik/alifatik diizosiyanat bileşikleri ile tek kademede poliimid eldesi.

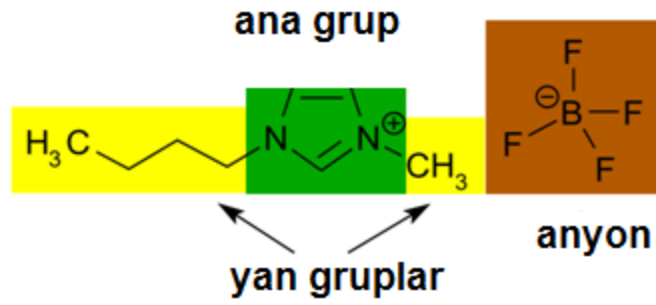
Edward ve Robinson poliimid sentezi hakkında ilk çalışmalarında tetrakarbonsilik asit ve bunların ester türevlerini kullanmışlardır. Bu yöntemle göre karbonsilik asit ve

diamin bileşikleri reaksiyona sokularak oluşan tuzlar 200°C üzerinde poliimidleri oluşturmak üzere ısı olarak imidleştirilirler [68].

Poliimid (PI) üretimi için kullanılan en yaygın yöntem aromatik diamin bileşiği ile aromatik dianhidrit bileşiklerinden poliamik asit (PAA) ara ürününü oluşturarak, ikinci kademedeki ısı veya su çekici reaktifle imidleştirmesini kapsamaktadır. Bu yöntemin avantajı meydana gelen ara ürün PAA'nın çözülebilir ve kolaylıkla işlenebilir olmasıdır. Elde edilen PAA uygulandığı yerde ısı ile kolaylıkla imidleştirilebilir. Diamin ve dianhidrit bileşikleri arasında gerçekleşen reaksiyonun ilk kademesinde aromatik diamin bileşiğinin tetrakarboksilik dianhidrit bileşikleriyle N-metil pirolidon (NMP), dimetil sülfoksit, dimetil formamid (DMF) gibi çözücüler içerisinde oda sıcaklığında polikondenzasyon reaksiyonu sonucu hızlı bir şekilde PAA elde edilir. Reaksiyon mekanizmasına bakıldığında amin grubunun anhidrit grubundaki karbonil karbonu üzerine nükleofilik etkisi görülmektedir. Bu nükleofilik etkiyi takiben halka açılması ve amik asit gruplarının oluşumu meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklar su çıkışıyla beraber imidizasyona ve dolayısıyla düşük molekül ağırlıklı poliimidin çökmesine yani zincir büyümesinin durmasına neden olur.

2.7. İYONİK SIVILAR (IL)

İyonik sıvılar, son yıllarda organik sentezler, ayırma prosesleri, polimerizasyon ve elektrokimya uygulamalarında kullanılan, yüksek kaynama sıcaklıkları (100°C üzeri) sebebiyle özellikle elektrokimya uygulamalarında dikkat çeken iyonik tuzlardır. İyonik sıvıların yüksek iyonik iletkenlik, düşük buhar basıncı ve üstün ısı kararlılık gibi özellikleri, elektrokimyasal uygulamalarda iyonik sıvılara olan ilgiyi artırmaktadır. İyonik sıvılar genellikle asimetrik organik katyonlar ve inorganik anyonlardan meydana gelen yapılardır. Bu sayede uygulama sahasına göre fizikokimyasal ve elektrokimyasal nitelikleri farklı anyon-katyon çiftleri kullanılarak, farklı özellikte iyonik sıvılar hazırlanabilmektedir [69]. İyonik sıvılar, katyonik ve anyonik yük yoğunluğuna sahip iki kısımdan oluşmaktadır. Katyon olarak imidazol ve pridin grupları yaygın olarak bilinirken, anyon grupları olarak tetrafloroborat (BF_4^-), hekzaflorofosfat (PF_6^-), trifloro metansülfonat [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$] içeren iyonik sıvılar hazırlanabilmektedir.



Şekil 2.12: İyonik sıvı yapısı

Düşük buhar basıncına, iyi çözünürlük özelliğine ve ısıl kararlılığa sahip olan bu iyonik sıvılar, katalitik organik sentezlerde çevre dostu tepkime ortamı olarak, klasik organik sentezlere alternatif olmaya başlamıştır. Friedel Crafts reaksiyonları, aren hidrojenasyonu, alkenlerin dimerizasyonu ve Diels-Alder reaksiyonları gibi birçok katalitik organik sentezlerde klasik organik çözücüler yerine iyonik sıvılar kullanılmaktadır. Bu uygulamalara ek olarak kaynaklarda iyonik sıvıların polimer elektrolit membranlarda proton iletkenlik değerleri ve ısıl kararlılığı iyileştirdiği görülmektedir [70].

2.7.1. İyonik Sıvıların Yakıt Hücresi Uygulamalarında Kullanımı

İyonik sıvı içeren kompleks membranların hazırlanmasına ve yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında kullanımına ait son yıllarda birkaç çalışma gerçekleştirilmiştir.

Sekhon ve ark., PVdF-co-HFP esaslı iyonik sıvı (2,3-dimetil-1-oktilimidazolyum triflorometan sülfonilimid) katkılı yüksek sıcaklık polimer elektrolit membranları geliştirmişlerdir. 130°C'de membranların $2,74 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenlik değerine ulaştığı, mekanik dayanımlarını yüksek sıcaklık operasyonlarında dahi koruyabildikleri ifade edilmiştir [71].

Choudhury ve ark., multifonksiyonel polihedral silseskiyoksan (POSS) ile desteklenmiş iyonik sıvı içeren polimer elektrolit membran hazırlamışlardır. POSS, direkt sülfolasyon yöntemiyle sülfolanarak fonksiyonel hale getirilmiş, sülfone POSS (s-POSS) infiltrasyon yoluyla Nafion®117 membrana ilave edilmiştir. Susuz ortamda, yüksek

sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde iletkenlik gösterebilmesi düşüncesiyle yapıya iyonik sıvı [1-butil 3-metil imidazolyum bis(triflorometilsulfonyl)imid] ilave edilmiştir. Hazırlanan membranların Nafion®117 ve Nafion®117/iyonik sıvı kompozit membranlara oranla yüksek sıcaklık dayanımlarının olduğu,dolayısıyla susuz ortam ve yüksek sıcaklık PEM yakıt hücresi uygulamaları için uygun olduğu görülmüştür. 150°C ve %20 iyonik sıvı kullanıldığında hazırlanan kompozit membranın proton iletkenlik değeri $5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir [72].

Yukarıda verilen kaynak araştırmalarında iyonik sıvıların polimer matrisi içinde başarılı bir şekilde ilave edilmesiyle hazırlanan kompozit membranların yüksek ısıl dayanımları ve üstün iyonik iletkenlikleri nedeniyle susuz ortamda dahi çalışabilecekleri görülmektedir. Tez amacında da bahsedildiği gibi yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulaması için imidazolyum esaslı iyonik sıvı içeren kompozit membranları hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla öncelikle polimer matrisi olarak yüksek sıcaklık dayanımına sahip polimerlerin en bilinen üyelerinden olan poliimid (PI) yapısının denenmesine karar verilmiştir. Pek çok bilim adamı tarafından kabul edilen ve çözülmesi gereken en önemli problem, polimer matris içerisine ilave edilecek iyonik sıvının zamana ve yakıt hücresi şartlarına bağlı olarak kompozit polimer membrandan sızmasını önlemektir. Bu amaçla yine proje çalışmalarımızda fiziksel olarak karışım şeklinde bir kompozit membran hazırlama yöntemi yerine, iyonik sıvının kimyasal olarak yapıya bağlanmasıyla hazırlanan kompozit membranların eldesi amaçlanmıştır. Bu nokta göz önüne alınarak pozitif yüklü iyonik sıvının poliimid matrisine elektrostatik etkileşimle bağlanabilmesi için iyonik sıvının matris içine ilavesi poliimidin ara ürünü olan poliamik asit (PAA) aşamasındayken yapılmıştır. Bu şekilde ilave edilen iyonik sıvının katyon türünü değiştirerek, katyondaki alkil zincir boyunun hazırlanan kompozit membranın proton iletim özelliğine etkisi incelenmiştir. Buna ek olarak PAA ara ürün kademesindeyken ilave edilecek iyonik sıvının miktarı molar oranlar dikkate alınarak değiştirilmiş ve PAA/iyonik sıvı oranı 0.5, 1.0 ve 2.0 olarak tercih edilmiştir. Proje kapsamında sentezlenen ve polimer matrislerine etkileri incelenecek iyonik sıvıların şu şekildedir:

- 1-etil 3-metil imidazolyum tetra floroborat (EmIm-BF₄)
- 1-butyl imidazolyum tetra floroborat (ButIm-BF₄)
- Metil-imidazolyum tetra floroborat (MeIm-BF₄)

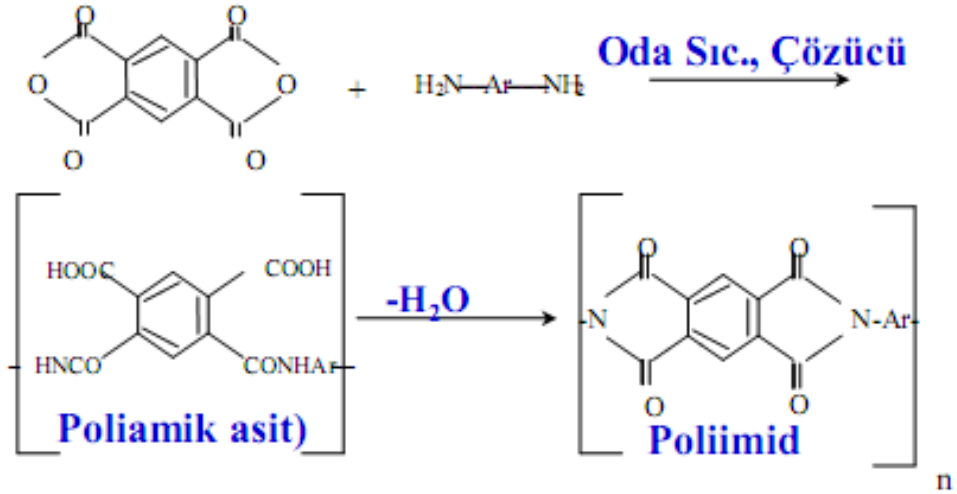
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Benzo fenon-tetrakarboksilik-dianhidrit(BTDA)	(Merck)
4,4'-diaminodifenilsülfid(DDS)	(Fluka)
2,4-diaminobenzen sülfonik asit (DABSA)	(Fluka)
2,5-diaminobenzen sülfonik asit(DABSA)	(Fluka)
4,4'-diaminodifenileter (DDE)	(Fluka)
Sülfürik asit (H_2SO_4)	(Fluka)
1-etil-3-metil-imidazolümbromid	(Aldrich)
N-butylimidazol	(Aldrich)
N-metylimidazol	(Aldrich)
Gümüş Oksit (Ag_2O)	(Aldrich)
Tetrafloroborikasit (BF_4)	(Fluka)
PVdF-co-HFP	(Aldrich)
N-metil 2-pirolidon (NMP)	(Merck)
Dimetilsülfoksit (DMSO)	(Merck)

3.2. POLİ(AMİK ASİT) ARA ÜRÜNLERİN HAZIRLANMASI

Tez çalışmalarında öncelikle PAA yapısında ara ürünlerin hazırlanmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PAA ürün eldesi reaksiyonlarında dianhidrit bileşiği olarak benzo fenon tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA), diamin bileşiği olarak da diaminodifenil eter (DDE) diaminodifenil sülfon (DDS) kullanılmıştır. Sülfone yapıda PAA ara ürünlerin hazırlanmasında diamin bileşiği olarak 2,4 ve 2,5 diaminobenzen sülfonikasit (DABSA) yapısında monomerler kullanılmıştır. Çözücü olarak N-metil 2-pirolidon (NMP) ve dimekil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Poliimid eldesi (Poliamik asitten tek kademeli termal imidizasyon).

Şekil 3.1’de poliimid yapısında ürünlerin ısıl imidizasyon yöntemiyle PAA ara ürün üzerinden hazırlanmasına ait kimyasal gösterim sunulmuştur.

3.2.1. BTDA/DDS Esaslı PAA Çözeltilerinin Hazırlanması

Reaksiyonlar gaz girişi, termometre, manyetik karıştırıcı içeren üç boyunlu 100 ml hacimli cam reaktörlerde azot akımı altında gerçekleştirilmiştir. Ara kademe olan PAA çözeltileri benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA) ve diamino difenil sülfon (DDS) reaksiyonlarından elde edilmiştir. Çözeltiler ağırlıkça %20 poliimid içerecek şekilde hazırlanmıştır. 100 ml’lik cam reaktöre 50 ml N-metil 2-pirolidon ve 5,58 g (25 mmol) DDS eklenerek oda sıcaklığında azot atmosferi altında 6 saat boyunca karıştırmaya tabi tutulmuştur. Diamin bileşiğinin çözücüde tamamen çözünmesini takiben 7,25 g (25 mmol) BTDA porsiyonlar halinde ilave edilmiştir. Çözünmenin ardından karıştırmaya 6 saat daha devam edilerek, PAA çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.2. BTDA/DABSA Esaslı PAA Çözeltilerinin Hazırlanması

Reaksiyonlar gaz girişi, termometre, ısıtıcı su banyosu, manyetik karıştırıcı ve üç boyunlu 100 ml hacimli cam reaktörlerde azot akımı altında gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak 50 ml NMP ve DMSO (1/1, hacimce) karışımı kullanılmıştır. Diğer diamin bileşiklerinden farklı olarak yapısında bulundurduğu sülfonik asit grubunun polimer yapısında yer almasının hazırlanacak kompleks ürünün proton iletkenliğini

etkileyebileceği göz önünde bulundurularak DABSA tercih edilmiştir. 100 ml hacimli reaktörde 3,76 g (20 mmol) DABSA çözücü karışımı içerisinde 80°C sıcaklıkta, azot atmosferi altında çözünmüş, ardından 6,44 g (20 mmol) BTDA'nın porsiyonlar halinde ilavesiyle 6 saatlik karıştırmanın sonucunda homojen, koyu sarı renkli poliamik asit çözeltisi elde edilmiştir.

3.3. İYONİK SIVI SENTEZ YÖNTEMLERİ

Proje çalışmalarında kullanılan iyonik sıvılar kaynaklarda belirtilen prosedüre uygun olarak hazırlanmıştır.

3.3.1. (MeIm-BF₄): N-Metil imidazolyum tetrafloroborat

Buz banyosuna daldırılmış 50 ml cam reaktör içerisine 7,5g N-metil imidazol eklenerek, sıcaklık yaklaşık 2°C'de sabit tutulmuştur. Takiben, 11,8 mL tetrafloro borik asit (HBF₄) damla damla n-metil imidazol üzerine 1 saatte ilave edilmiştir. 2 saat boyunca karıştırmaya devam edilerek, elde edilen karışım 1 gece boyunca desikatörde bırakılmış ve daha sonra da 80°C'de suyu buharlaştırılmıştır (*Verim: % 98, Teorik Değerler; %C: 32.82, %H: 4.42, %N: 15.31, Elementel Analiz Sonuçları; %C: 32.11, %H: 4.34, %N: 16.18*)

3.3.2. (EmIm-BF₄) : 1-etil 3-metil imidazolyum tetrafloroborat

250 ml cam reaktör alüminyum folyo ile kaplandıktan sonra içine oda sıcaklığında 2,5g Ag₂O ve 10 ml destile su ilave edilmiştir. Takiben 2,75 ml tetrafloroborikasit (HBF₄) renksiz bir çözelti elde edilene kadar, bu karışım üzerine damla damla ilave edilmiştir. Daha sonra 4,11g 1-etil-3-metil-imidazolyumbromid'in 37 ml su içindeki çözeltisi renksiz çözelti üzerine damla damla ilave edilmiş, takiben oda sıcaklığında 2,5 saat karıştırmaya devam edilmiştir. Bu süre sonunda 2 defa filtrasyon yapılarak elde edilen süzüntü kısmının 60°C de 14 saat süreyle suyu uzaklaştırılmıştır. (*Verim: %98*)

3.3.3. (ButIm-BF₄): N-butil imidazolyum tetrafloroborat

Buz banyosuna daldırılmış 100 ml cam reaktör içerisine 11,52 gram N-butylimidazol yerleştirilerek, sıcaklık yaklaşık 2°C'de sabit tutulmuştur. Ardından 11,8 ml tetrafloro borik asit (HBF₄) damla damla n-butil imidazol üzerine 1 saatte ilave edilmiştir. Takiben 2 saat boyunca karıştırmaya devam edilerek, elde edilen karışım 1 gece

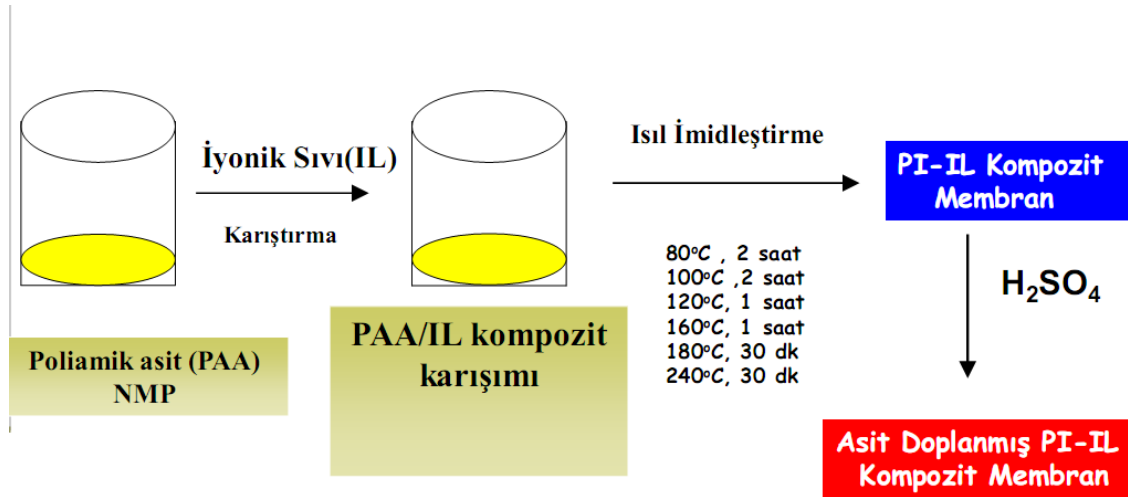
boyunca desikatörde bırakılmış, su içeriği 70°C de rotavaporatörde uzaklaştırılmıştır. (Verim: % 96, Teorik Değerler; %C: 39.84, %H: 5.74, %N: 13.38, Elementel Analiz Sonuçları; %C: 38.46, %H: 5.80, %N: 13.52)

Elde edilen iyonik sıvılarda MeIm-BF₄ katı şeklinde iken, diğer üç örnek ise fiziksel olarak sıvı durumundadır.

3.4. POLİİMİD/İYONİK SIVI ESASLI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

Diamin ve dianhidrit bileşiklerinden hazırlanan PAA çözeltilerine imidleştirme öncesi COOH/IL mol oranı (n) 0,5; 1 ve 2 olacak şekilde iyonik sıvı ilave edilerek, oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen PAA/IL çözeltisi teflon kalıplara dökülerek ısı işlem uygulanmak suretiyle imidleştirme gerçekleştirilmiş ve poliimid yapısında kompozit membranlar hazırlanmıştır.

Şekil 3.2’de PI/IL yapısında kompozit membranların hazırlanmasını gösteren genel bir şema sunulmuştur.

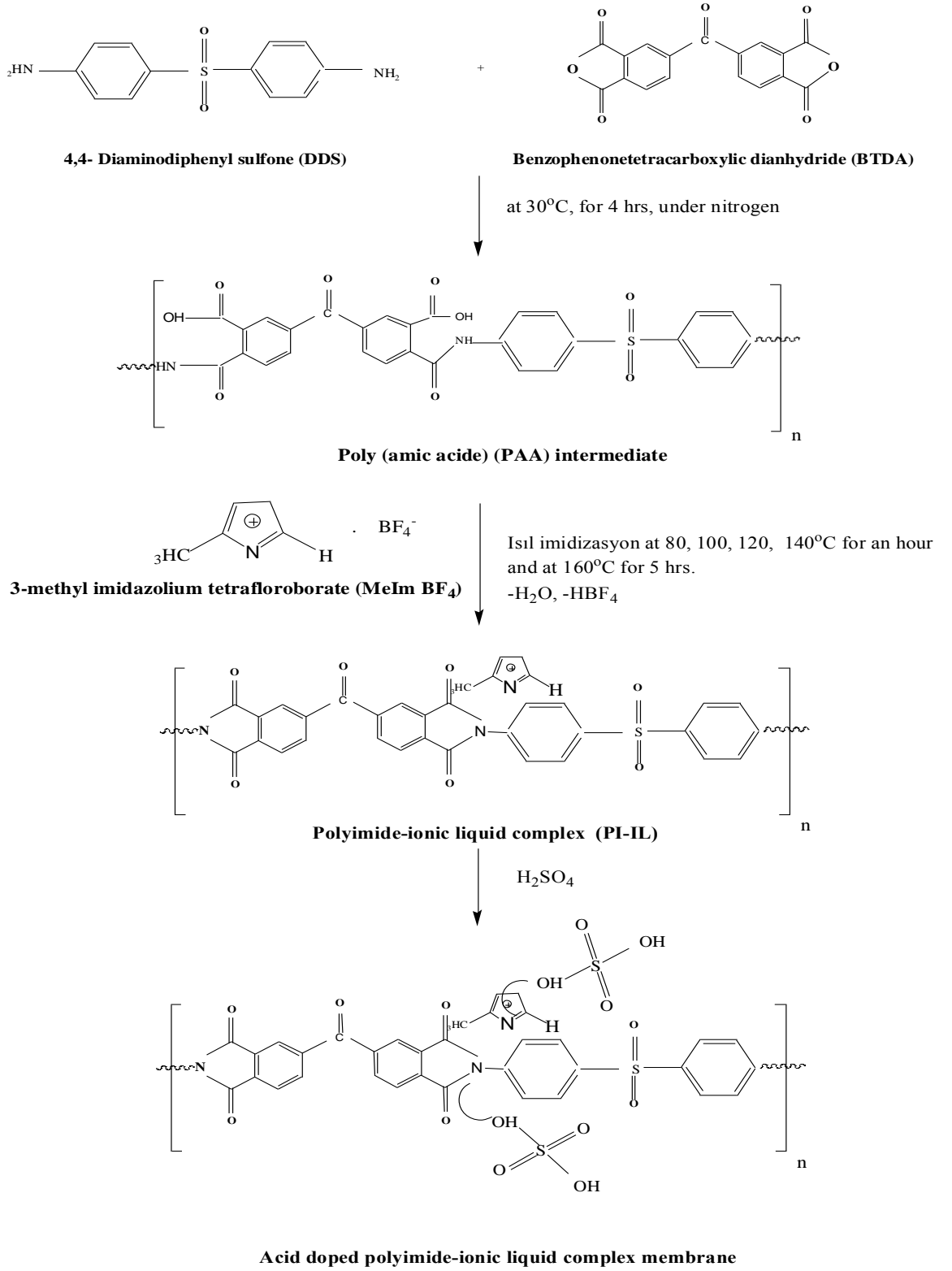


Şekil 3.2: PI/IL kompozit poliimid membranların hazırlanmasına ait şematik gösterimi.

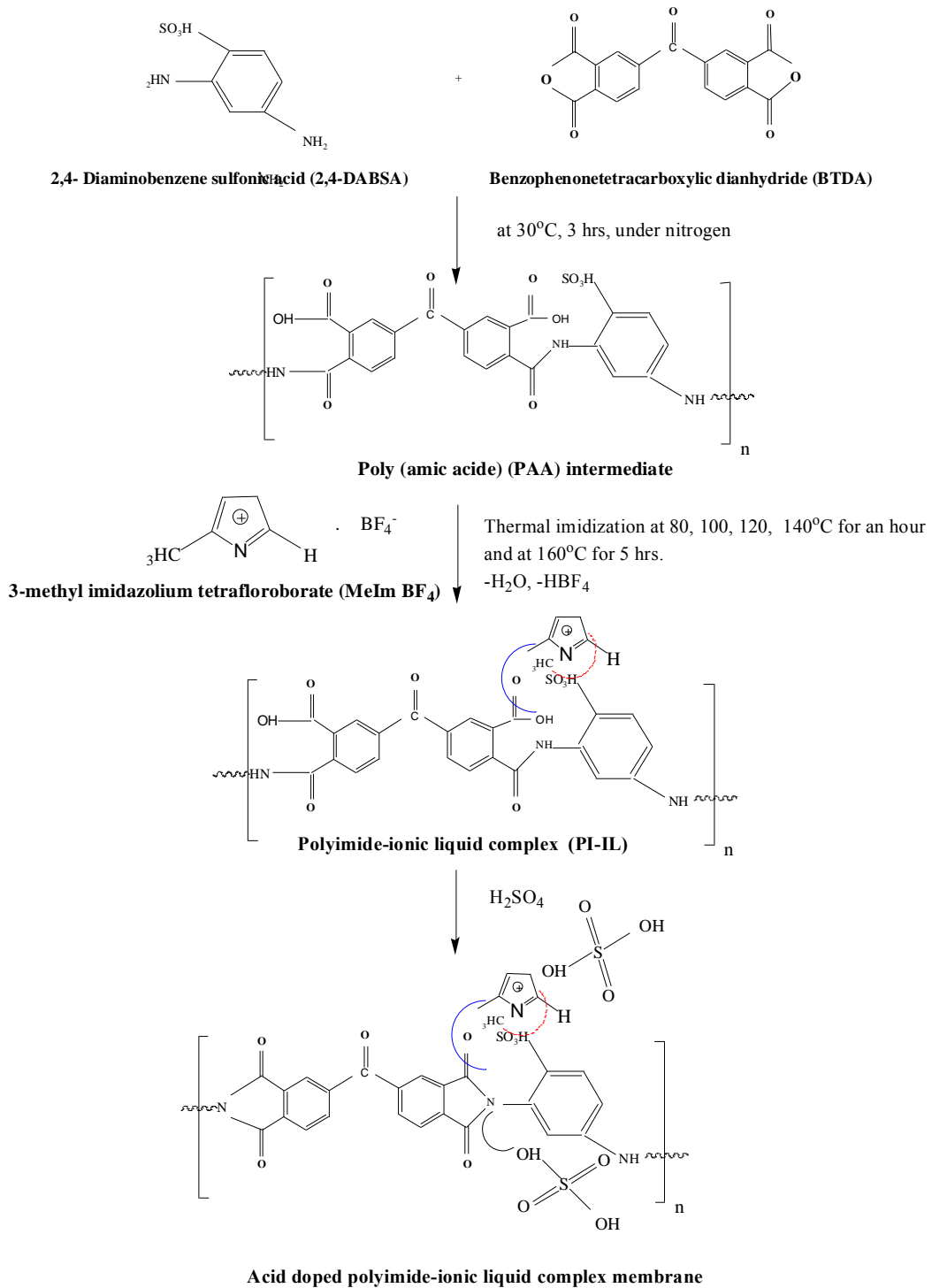
Takiben poliimid esaslı polimer elektrolit kompozit membranlar, proton iletkenlik değerlerinin geliştirilmesi için asitle katkılama işlemine tabi tutulmuşlardır. Literatürde

yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılan PBI, s(PEEK) gibi polimer elektrolitlerde yüksek proton iletkenlik değerlerine sülfürik asit H_2SO_4 [73], fosforik asit H_3PO_4 [74] gibi asitlerde katkılama işlemi sonucu ulaşıldığı görülmektedir. Bu sebeple çalışmalarımızda asitle katkılama işlemlerinde hazırlanan polimer kompozit membranlar, 1 M H_2SO_4 içerisinde üç gün süreyle bekletilmiştir.

Hazırlanan BTDA/DDS ve BTDA/DABSA esaslı asit katkılı poliimid/iyonik sıvı kompleks membranlara ait kimyasal gösterimler Şema1 ve Şema 2’de sunulmuştur.



Şema 1. Asit katkılı BTDA/DDS/İyonik sıvı esaslı poliimid membranların reaksiyon mekanizmasına ait şematik gösterim.



Şema 2. Asit katkılı BTDA/DABSA/İyonik sıvı esaslı poliimid membranların reaksiyon mekanizmasına ait şematik gösterim.

3.6. ANALİZLER İÇİN KULLANILAN CİHAZ VE YÖNTEMLER

3.6.1. FT-IR Analizi

FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) analizleri, hazırlanan polimer elektrolit membranların kimyasal yapılarının karakterizasyonu ve oluşan iyonik sıvı-polimer yapısı arasındaki kompleksleşmenin tespitinde kullanılmıştır. Ölçümler ATR ünitesi içeren Perkin Elmer Spektrum One cihazıyla, 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.6.2. H-NMR Analizi

Hidrojen (Proton) NMR analizleri, hazırlanan iyonik sıvıların ve kompozit polimerlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonunda kullanılmıştır. Hazırlanan ürünler kloroformda çözüldükten sonra VARIAN UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi kullanılarak test edilmiştir.

3.6.3. Proton İletkenlik Testleri

Yüksek sıcaklıklarda iletkenlik ölçümleri İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan iletkenlik test sisteminde geniş bir sıcaklık (20-200°C) ve frekans (10KHz) aralığında gerçekleştirilmiştir. 10x10 mm boyutlarında kesilen örneklerin alt ve üst yüzeylerinden 6 mm çapında gümüş pasta (silver paste) yüzeyi oluşturarak bakır tellerle kontaklar alınmış, ardından bilgisayar destekli Hewlett Packard-4192A cihazı ile empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Geniş frekans aralığında ve belirlenen sıcaklık değerlerinde örneğin kapasite ve kayıp ($\tan\delta$) değerleri ölçülerek kapasite ve kayıp değerlerinden türetilen dielektrik katsayısının gerçek ve sanal kısımları belirlenmiş ve değişken alan (AC) iletkenlik sonuçları hesaplanmıştır.

3.6.4. Termogravimetrik Analiz (TG/DTA)

Hazırlanan kompozit membranların ısıl kararlılıkları Şekil 3.4'te görülen, Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka ısıl analiz cihazı ile tayin edilmiştir.



Şekil 3.4: Isıl analizlerin gerçekleştirildiği TG/DTA sistemi.

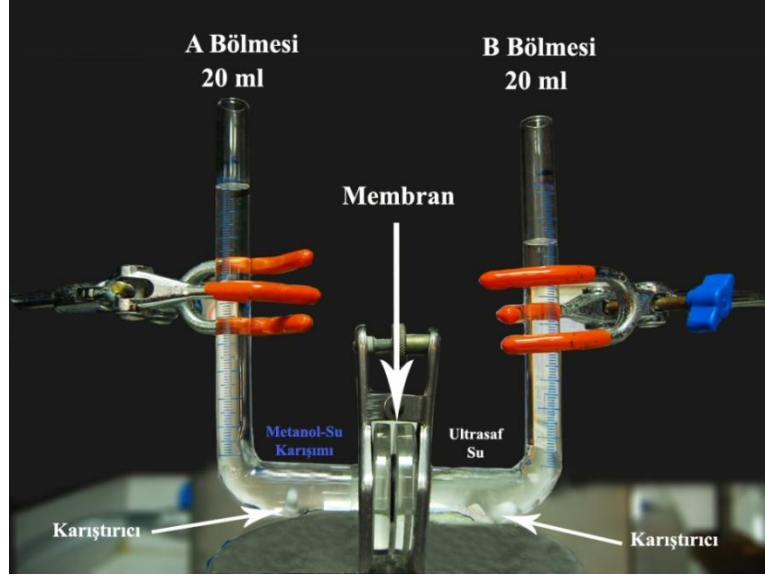
BTDA/DDS ve BTDA/DABSA esaslı iyonik sıvı katkılı poliimid kompleks membranların ve PVdF-co-HFP esaslı iyonik sıvı içeren kompozit membranların, azot/kuru hava akımı altında, 25°C-800°C sıcaklık aralığında, 10°C/dak ısıtma hızı ile TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.6.5. Çözünürlük Testleri

Hazırlanan asit katkılı, iyonik sıvı içeren poliimid esaslı membranların metanol, tetrahidrofur (THF), N-metil piperidin (NMP), dimetil sülfoksit (DMSO), dimetil formamid (DMF) gibi polar/apolar çözücülerinde oda sıcaklığında çözünürlükleri incelenmiştir.

3.6.6. Metanol Geçirgenlik Testleri

Metanol geçirgenlik testleri Şekil 3.5'te gösterilen "U" şeklindeki özel olarak tasarlanmış difüzyon hücresi kullanılarak, kaynaklarda [75, 76] belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5: Metanol geçirgenlik test sistemi (difüzyon hücresi).

Şekil 3.5'te verilen metanol geçirgenlik test sistemi optimizasyon çalışmalarından sonra kullanılan difüzyon hücresidir. İki bölme içeren difüzyon hücresinin B bölümü ultra saf su ile A bölümü ise aynı hacimdeki 10 M metanol çözeltisi ile doldurulmuştur. Analizi yapılacak membran, bu iki bölme arasında yerleştirilerek, sızdırmazlık sağlamak amacıyla cam bölmeler arasında o-ring konularak sistem sıkıca birleştirilmiştir. Difüzyon hücresinin her iki bölümündeki sıvılar deneme boyunca karıştırılarak olası bir konsantrasyon polarizasyonunun önlenmesine çalışılmıştır. Metanol bölümünden ultra saf su bölümüne difüzlenen metanol miktarı (yani su bölümündeki metanol konsantrasyonu) zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$C_{B(t)} = A \times P \times C_{A_0} \frac{(t - t_0)}{V_B \times L}$$

Bu denklemde;

C_{A0} : Metanolün başlangıç konsantrasyonu (M),

$C_{B(t)}$: Zamana bağlı olarak B bölmesindeki metanol konsantrasyonu (M),

V_B : B bölmesindeki sıvının hacmi (mL),

A : Membranın alanı (cm^2),

L : Membranın kalınlığı (cm),

P_m : Geçirgenlik hızı ($\text{cm}^2 \cdot \text{sn}^{-1}$).

Ultra saf su bölmesindeki metanol konsantrasyonu ($C_{B(t)}$) zamana bağlı olarak Zeissler marka kırılma indisi cihazıyla tayin edilmiştir. Bunun için öncelikle konsantrasyonları belli metanol çözeltilerinin kırılma indisi değerleri tayin edilmiş ve bu değerler kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak, belirli zaman aralıklarında B bölmesinden mikro şırınga ile çekilen 1 mL hacmindeki sıvıların kırılma indisi değerlerine karşılık gelen konsantrasyon değerleri tayin edilmiştir. Takiben, $C_{B(t)}$ ve zaman arasında çizilen grafiğin eğiminden metanol geçirgenlik hızları hesaplanmıştır.

3.6.7. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

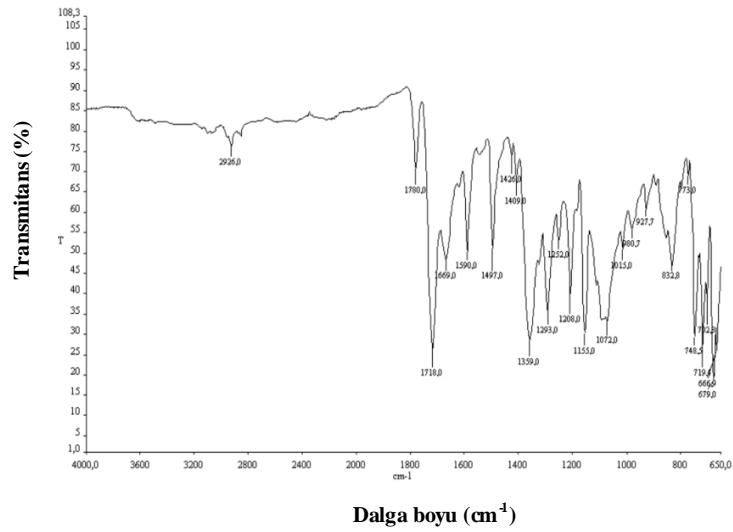
Hazırlanan kompozit polimer elektrolit membranların geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında iyonik sıvı ilavesine bağlı olarak mekanik özelliklerinin takip edilebilmesi amacıyla DMA (Dinamik Mekanik Analiz) testleri SEIKO SII marka cihazla $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ısıtma hızı ve çekme (tension) modunda gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. FT-IR ANALİZİ

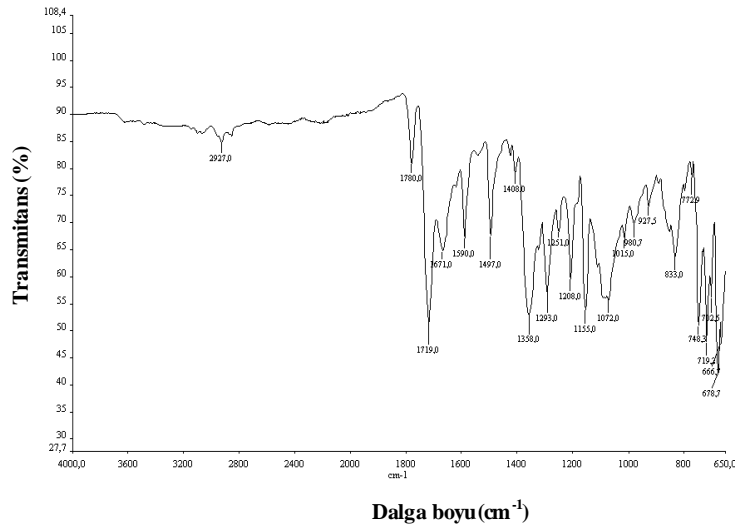
FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) analizleri, hazırlanan polimer elektrolit membranların kimyasal yapılarının karakterizasyonu ve oluşan iyonik sıvı-polimer yapısı arasındaki kompleksleşmenin tespitinde kullanılmıştır. Ölçümler 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında, oda sıcaklığında ve ATR ünitesi içeren Perkin Elmer Spektrum One cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan poliimid/iyonik sıvı esaslı polimer elektrolit iyonik çapraz bağlı kompleks membranların bağ karakterizasyonları FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen IR grafikleri Şekil 4.1-4.3'te gösterilmiştir.



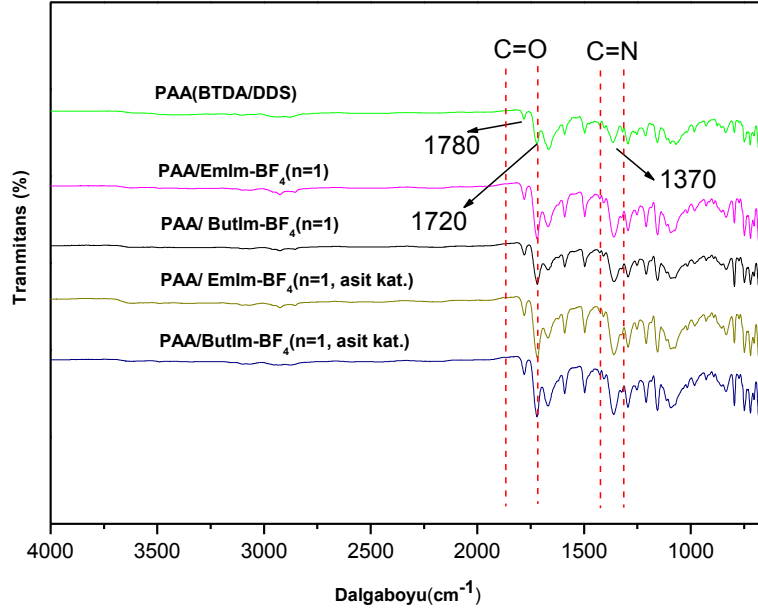
Şekil 4.1: BTDA/DDS esaslı poliimid/Emlm-BF₄ kompozit membrana ait FT-IR grafiği (n=1).

Şekil 4.1’de BTDA/DDS esaslı poliimid/iyonik sıvı kompozit membrana ait FT-IR grafiği verilmiştir. 1718 ve 1780 cm^{-1} absorpsiyon bantlarında görülen keskin pikler oluşan imid gruplarına ait karakteristik C=O bağının asimetric ve simetric titreşimine aittir. 1359 cm^{-1} ‘de görülen pik ise poliimid yapısındaki imid gruplarına ait C-N bağlarının titreşimine atfedilmektedir. 1497 ve 1590 cm^{-1} absorpsiyon değerlerinde gözlenen pikler ise kullanılan aromatik yapıdaki monomerlerdeki aromatik grupları göstermektedir. BTDA’ya ait karakteristik C=O bağlarına ait pik 1669 cm^{-1} ve 2900-3000 cm^{-1} aralığında görülen geniş pik ise hem imidazolyum esaslı iyonik sıvıdaki azot, hem de poliimid yapısında tam olarak imidleşmemiş amid yapısına atfedilebilir, DDS yapısında yer alan $-\text{SO}_2-$ gruplarına ait pik 1155 cm^{-1} absorpsiyon bandında görülmektedir.



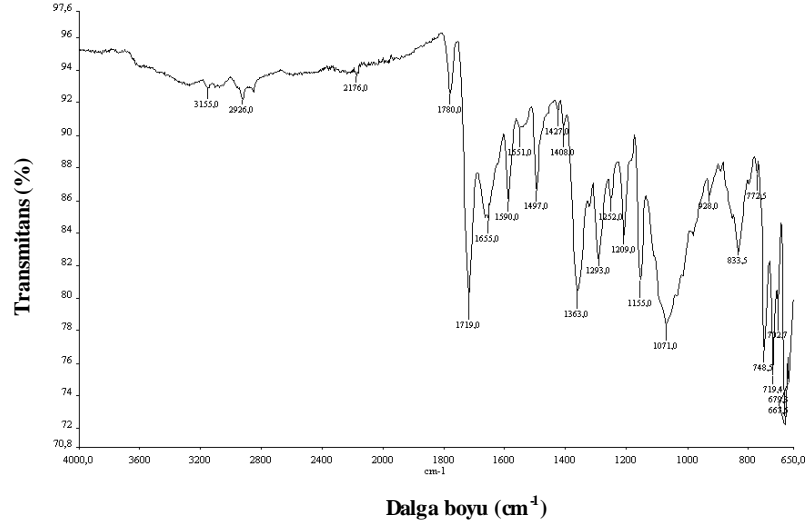
Şekil 4.2: BTDA/DDS esaslı poliimid/EmIm-BF₄ asit katkılanmış kompozit membrana (1M H₂SO₄) ait FTIR grafiği (n=1)

Şekil 4.2’de EmIm-BF₄ içeren kompozit membranın sülfürik asitle katkılanmasının ardından elde edilen ürüne ait FTIR grafiği sunulmuştur. Şekil 4.1 ve 4.2 karşılaştırmalı olarak incelendiğinde katkılama sonrası kimyasal yapıda belirgin bir değişimin meydana gelmediği, poliimid yapısına atfedilen 1780, 1719, 830 ve 773 cm^{-1} ’deki piklerin yerini koruduğu görülmektedir.



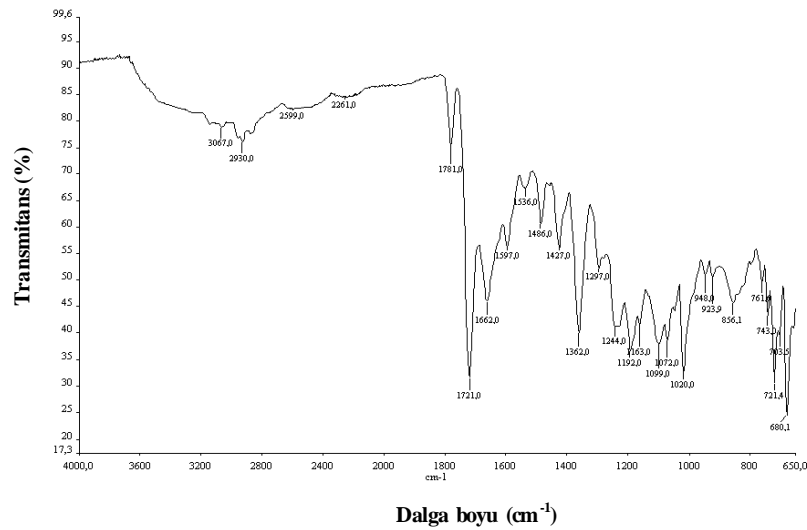
Şekil 4.3: Asit katkılı ve katkısız PAA/iyonik sıvı kompozit membranlara ait FTIR grafiği.

Şekil 4.3'te BTDA/DDS esaslı poliimid ve bu poliimide ilave edilen iyonik sıvı tiplerine ve asitle katkılama durumlarına göre elde edilen ürünlerin FTIR grafikleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Daha önce de bahsedildiği şekilde iyonik sıvının poliimid yapısına elektrostatik olarak bağlanmasıyla oluşan amid gruplarına ait pik 1600 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ek olarak poliimid gruplarına atfedilen C-N ve C=O gerilimleri de beklenildiği şekilde sırasıyla 1370 , 1780 ve 1720 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Sonuç olarak asitle katkılama durumunda poliimid yapısında herhangi belirgin bir değişiklik veya zincir kırılması meydana gelmemekte aynı zamanda yeni bir kimyasal bağ oluşumu da gözlenmemektedir.



Şekil 4.4: BTDA/DABSA esaslı poliimid/MeIm-BF₄ kompozit membrana ait FT-IR grafiği (n=1).

BTDA/DABSA esaslı asit katkılı/katkısız örnekler için FT-IR grafikleri Şekil 4.4 ve 4.5'te sunulmaktadır. Benzer şekilde BTDA/DABSA esaslı MeIm-BF₄ içeren asit katkılı ve asit katkısız örneklerin FT-IR grafiklerinde poliimid yapısındaki C=O simetrik ve asimetrik gerilmesine ait olan pikler 1780 ve 1719 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Yine poliimid yapısındaki C-N (imid) yapısına atfedilen pik ise 1363 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Yapıdaki imidazolyum gruplarının varlığı nedeniyle 3000-3200 aralığındaki geniş absorpsiyon bandı ve 1655 cm⁻¹'de gözlenen belirgin pik amid gruplarına atfedilmektedir. 950-1100 cm⁻¹'de görülen iç içe geçmiş büyük absorpsiyon tepesi ise yapıdaki sülfonik asit gruplarına işaret etmektedir.

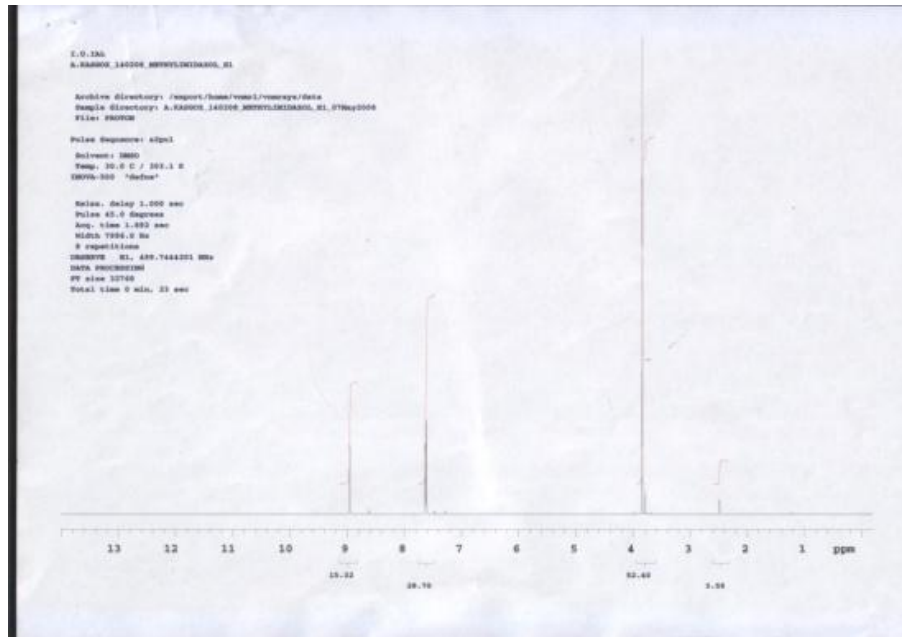


Şekil 4.5: BTDA/DABSA esaslı poliimid/MeIm-BF₄ asit katkılanmış kompozit membrana (1M H₂SO₄) ait FTIR grafiği (n=1)

Şekil 4.5'te, bu örnek 1M sülfürik asitle katkılandığında yukarıda sayılan piklerin hemen hemen tamamı benzer yerlerde gözlenmektedir. Bununla birlikte asit katkısıyla protonize olmuş amid gruplarına atfettiğimiz 3000-3200 ve 1662, 1597 cm^{-1} 'deki piklerin absorpsiyon şiddetinde ise belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu durumun asitle katkılama işlemi sonucunda amid gruplarındaki protonların sayısındaki artışı temsil ettiği düşünülmektedir. BTDA/DABSA esaslı asit katkısız örneklere göre gözlenen bir diğer farklılık da 950-1100 cm^{-1} -e tüm piklerin ayrı ayrı ve net bir biçimde ayrılmış olmasıdır. Bu aralıkta gözlenen pikler de yapıdaki sülfonik asit gruplarına atfedilmektedir.

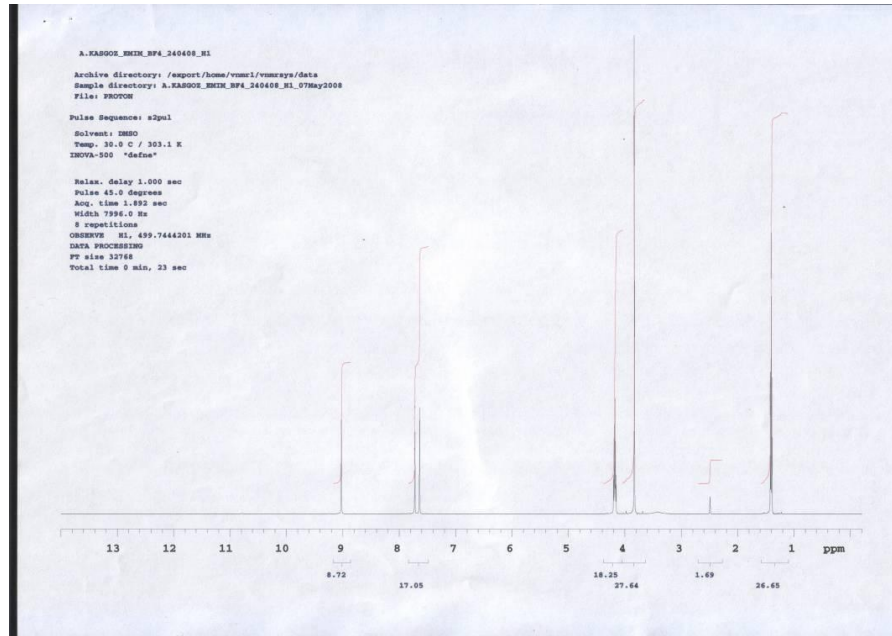
4.2. H-NMR ANALİZİ

Hidrojen (Proton) NMR analizleri, hazırlanan olan iyonik sıvıların ve kompozit polimerlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonunda kullanılmıştır. Hazırlanan iyonik sıvı ürünler kloroformda çözüldükten sonra VARIAN UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi kullanılarak test edilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan iyonik sıvıların kimyasal yapılarının aydınlatılması için H-NMR karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir.



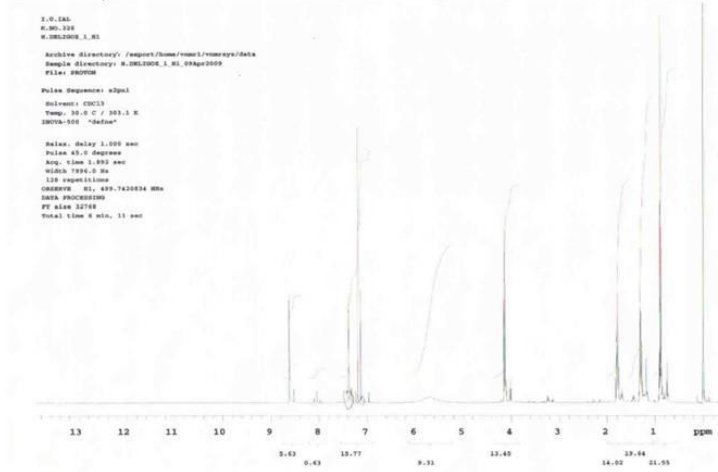
Şekil 4.6: N-metil imidazyolum tetrafloroborata (MeIm- BF_4) ait H-NMR spektrumu.

Şekil 4.6'da verilen N-metilimidazolyum tetrafloroborat'a ait H-NMR spektroskopisi incelendiğinde C(2) ye bağlı H 8.95 ppm de tekli (singlet) bir pik vermiştir. 4 ve 5. karbona bağlı hidrojen protonları sırasıyla 7.68 ppm ve 7.63 ppm'de gözlenmiştir. Azota (N) bağlı CH₃ gruplarından ileri gelen pik 3.84 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.7: 1-Etil-3-metil imidazolyum tetrafloroborata (EmIm-BF₄) ait H-NMR spektrogramu.

Şekil 4.7'te verilen 1-etil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat'a ait H-NMR spektroskopisi incelendiğinde C(2) ye bağlı H, 9.02 ppm'de tekli (singlet) bir pik vermiştir. 4 ve 5. karbona bağlı hidrojen protonları sırasıyla 7.73 ppm ve 7.64 ppm'de gözlenmiştir. Azota (N) bağlı CH₂ ve CH₃ gruplarından ileri gelen pikler 4.15 ppm'de quartet ve 3,83 ppm'de triplet olarak saptanmıştır. Ayrıca, etil esterine ait olan metil gruplarına ait protonlar 1,42 ppm'de triplet olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.8: N-butil imidazolium tetrafluoroborata (ButIm-BF₄) ait H-NMR spektrumu.

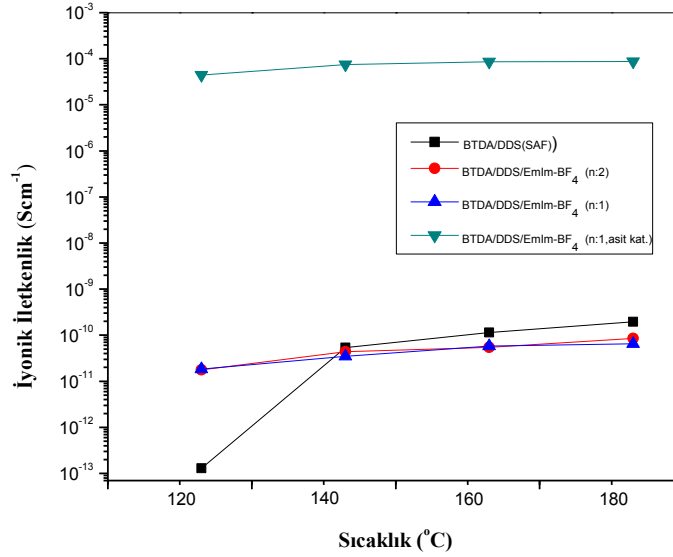
4.3. PROTON İLETKENLİĞİ

Hazırlanan asit katkılı kompozit membranların yüksek sıcaklıklarda iletkenlik ölçümleri İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan iletkenlik test sisteminde geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. 10x10 mm boyutlarında kesilen örneklerin alt ve üst yüzeylerinden 6mm çapında gümüş pasta (silver pasta) yüzeyi oluşturularak bakır tellerle kontaklar alınmış, ardından bilgisayar destekli Hewlett Packard-4192A cihazı ile empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. Geniş frekans aralığında ve belirlenen sıcaklık değerlerinde örneğin kapasite ve kayıp ($\tan\delta$) değerleri ölçülerek kapasite ve kayıp değerlerinden türetilen dielektrik katsayısının gerçek ve sanal kısımları belirlenmiş ve değişken alan iletkenlik (AC) sonuçları hesaplanmıştır. Ürünlerin iyonik AC iletkenlikleri PAA ara ürününün tipine, iyonik sıvının türüne, COOH/iyonik sıvı mol oranına ve asit katkılama etkisine bağlı olarak 120-180°C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

4.3.1. BTDA-DDS Esaslı PAA'ya Farklı Molar Oranlarda EmIm-BF₄ İlavesiyle Hazırlanan Kompozit Poliimid Membranların Proton İletkenlikleri

Şekil 4.9'da BTDA/DDS monomerlerinden hazırlanan ve ısıl imidizasyonla poliimid yapısına çevrilen membranla yine BTDA/DDS monomerlerinden hazırlanan PAA/EmIm-BF₄ katkılı kompozit membranların 120-180°C aralığında proton iletkenlik değişimi gösterilmiştir. PAA/iyonik sıvı oranı (n) 0.5 olarak alındığında düzgün yapılı, katı proton iletken membranlar hazırlanamadığından, n=1 ve n=2 alınarak hazırlanan

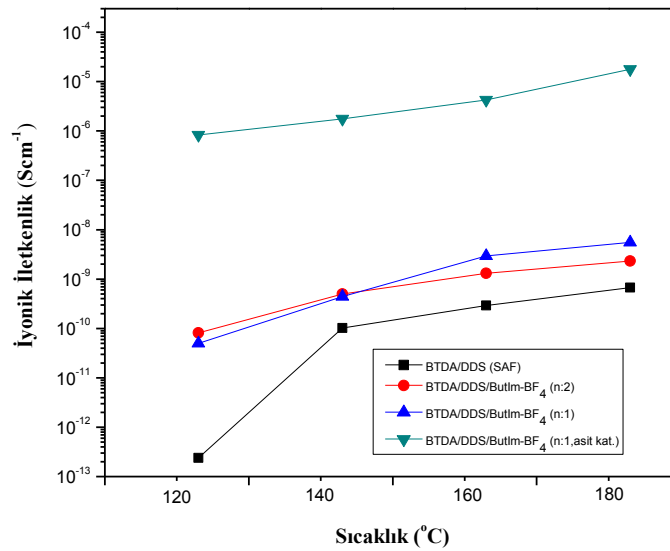
kompozit membranların AC iletkenlik değerleri incelenmiştir. Şekilden görüleceği üzere BTDA/DDS iletkenlikleri arasında büyük bir fark bulunmamaktadır. EmIm-BF₄ içeren kompozit membranların 120°C de BTDA/DDS orjinal poliimide göre yüz kattan daha fazla iletken olduğu görülmektedir. Şekil 4.9 incelendiğinde imidazol yapısının asitle katkılanmasıyla hazırlanan kompozit membranın proton iletkenlik değerinin yaklaşık 10⁵-10⁶ kat artarak yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için kabul edilebilir sayılan 10⁻⁴-10⁻⁵ Scm⁻¹ aralığına yaklaştığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada n=1 durumunda daha üstün proton iletkenlik değeri gözlemlendiği için çalışmalarda COOH/iyonik sıvı oranı 1 olan örnekler hazırlanarak AC proton iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.9: BTDA/DDS esaslı EmIm-BF₄ içeren asit katkılı ve katkısız kompozit membranlara ait iletkenlik değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

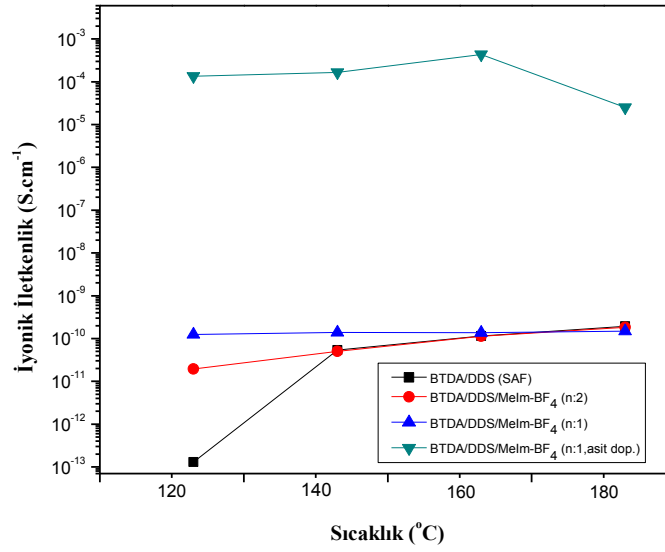
Şekil 4.10 ve 4.11 'de benzer şekilde BTDA/DDS monomerlerinden hazırlanan PAA'nın ButIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ katkılı kompozit ürünlerine ait AC iletkenlik grafikleri sıcaklığa bağlı olarak sunulmuştur. Bu grafiklerde de 120°C'de BTDA/DDS monomerlerinden hazırlanan ve iyonik sıvı içermeyen poliimid membranların iletkenlik değerleri 10⁻¹³ S.cm⁻¹ mertebesindeyken ButIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ içeren kompozit poliimid membranların iletkenlik değerleri aynı sıcaklıkta 10⁻¹⁰-10⁻¹¹ S.cm⁻¹ aralığındadır. Her iki grafikte de n=1 alınarak hazırlanan kompozit membranlara malzeme ve yöntem kısmında belirtildiği üzere asitle katkılama işlemi yapılmış, asit

katkılama işlemi gerçekleştirilen ürünlerde iletkenliğin 10^{-4} - 10^{-6} S.cm⁻¹ aralığında olduğu saptanmıştır. Bu şekiller (Şekil 4.9-4.11) gözönüne alındığında MeIm-BF₄ ve EmIm-BF₄ içeren asit katkılı kompozit membranların iletkenlik değerlerinin birbirine yakın olduğu, bununla birlikte MeIm-BF₄ kullanımı durumunda iletkenlik değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ButIm-BF₄ kullanılarak hazırlanan kompozit membranlarda ise en düşük proton iletkenlik değerleri tespit edilmiştir. Şöyleki 160°C'deki MeIm-BF₄ içeren kompozit membranın AC iletkenlik değeri 4.97×10^{-4} S.cm⁻¹ iken aynı sıcaklıkta EmIm-BF₄ içeren ürünün iletkenlik değeri 9.67×10^{-5} S.cm⁻¹, ButIm-BF₄ içeren kompozit ürünün iletkenlik değeri ise 5.23×10^{-6} S.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen iyonik iletkenlik değerlerine ait detaylı sonuçlar Tablo 4.1 ve 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.10: BTDA/DDS ButIm-BF₄ içeren asit katkılı ve katkısız kompozit membranlara ait iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Sonuç olarak BTDA/DDS monomerinden hazırlanan PAA ara ürünün iyonik sıvı içeren kompozit membranlarında, PAA/iyonik sıvı oranının 1 alınmasının, düşük alkil zincir uzunluğuna sahip MeIm-BF₄ kullanımının ve hazırlanan kompozit ürünün asitle katkılanmasının ürünün proton iletkenlik değerini belirgin şekilde arttırdığı açıkça görülmüştür. Bu sebeple takip eden çalışmalarda PAA/iyonik sıvı oranı 1 olan, asit katkılı ürünlerin proton iletkenlikleri ve yakıt hücresi uygulamaları daha detaylı olarak incelenecektir.



Şekil 4.11: BTDA/DDS esaslı poliimid membran, MeIm-BF₄ içeren asit katkılı ve katkısız kompozit membranlara ait iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

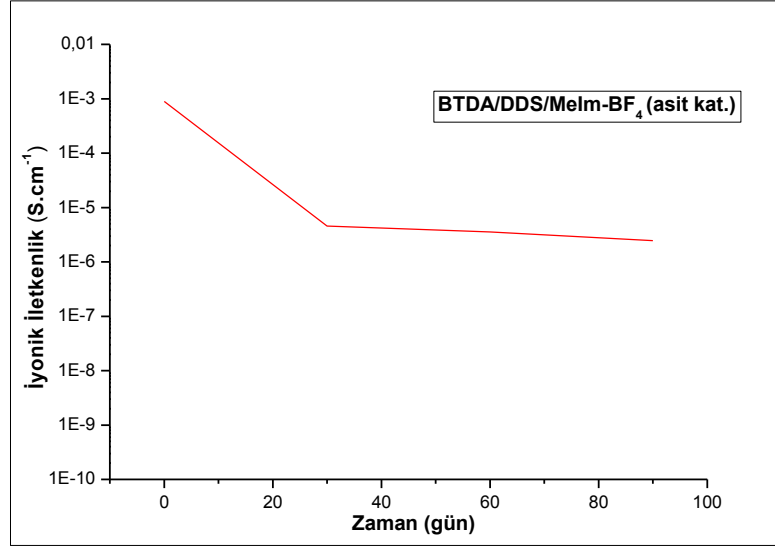
Tablo 4.1: BTDA/DDS esaslı iyonik sıvı içeren membranların iyonik iletkenlik (σ) değerlerinin sıcaklığa, PAA/iyonik sıvı mol oranına ve iyonik sıvı tipine bağlı olarak değişimi.

İyonik Sıvılar	Sıcaklık(°C)	σ (S.cm ⁻¹)	σ (S.cm ⁻¹)
		(n=2)	(n=1)
1-metil imidazolyum tetraflorborat	120	1.87x10 ⁻¹¹	1.21x10 ⁻¹⁰
	140	5.14x10 ⁻¹¹	1.39x10 ⁻¹⁰
	160	1.12x10 ⁻¹⁰	1.53x10 ⁻¹⁰
	180	1.91x10 ⁻¹⁰	1.77x10 ⁻¹⁰
1-etil-3- metil imidazolyum Tetraflorborat	120	1.29x10 ⁻¹¹	1.98x10 ⁻¹¹
	140	2.83x10 ⁻¹¹	5.03x10 ⁻¹¹
	160	5.04x10 ⁻¹¹	8.35x10 ⁻¹¹
	180	5.84x10 ⁻¹¹	1.28x10 ⁻¹⁰
1-butil imidazolyum tetraflorborat	120	7.06x10 ⁻¹¹	5.07x10 ⁻¹¹
	140	3.93x10 ⁻¹⁰	4.82x10 ⁻¹⁰
	160	1.39x10 ⁻⁹	3.54x10 ⁻⁹
	180	2.54x10 ⁻⁹	6.43x10 ⁻⁹

Tablo 4.2: BTDA/DDS esaslı iyonik sıvı içeren asit katkılanmış (1M H₂SO₄) membranların iyonik iletkenlik (σ) değerlerinin sıcaklığa ve iyonik sıvı tipine bağlı olarak değişimi.

İyonik Sıvılar	Sıcaklık (°C)	σ (S.cm ⁻¹) (n=1)
1-metil imidazolyum tetrafloroborat	120	1.55x10 ⁻⁴
	140	1.95x10 ⁻⁴
	160	4.97x10 ⁻⁴
	180	8.93x10 ⁻⁴
1-etil 3-metil imidazolyum tetrafloroborat	120	5.07x10 ⁻⁵
	140	8.42x10 ⁻⁵
	160	9.67x10 ⁻⁵
	180	1.05x10 ⁻⁴
1-butil imidazolyum tetrafloroborat	120	9.27x10 ⁻⁷
	140	2.20x10 ⁻⁶
	160	5.23x10 ⁻⁶
	180	2.25x10 ⁻⁵

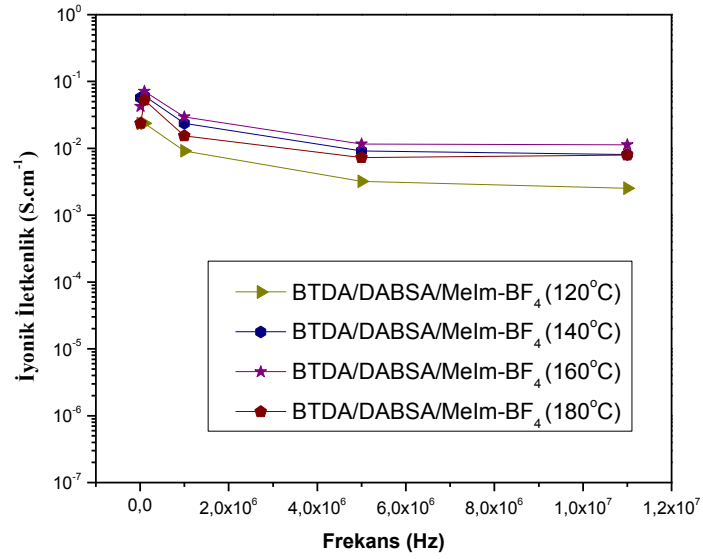
Şekil 4.12’de BTDA/DDS/MeIm-BF₄ esaslı örneğe ait periyodik iletkenlik ölçümlerine ait grafik verilmiştir.



Şekil 4.12: BTDA/DDS/MeImBF₄ esaslı asit katkılı örneğin periyodik iletkenlik ölçümlerine ait grafik

4.3.2. BTDA-DABSA Esaslı İyonik Sıvı Katkılı Poliimid Membranların Proton İletkenlikleri

Diamin bileşiği olarak diaminodifenilsülfonun kullanıldığı PAA ara ürününden hazırlanan kompozit ürünlerin proton iletkenlik değerlerini geliştirebilmek için yapısında sülfonik asit grubu bulunduran diaminobenzen sülfonik asit (DABSA) monomeri kullanılmıştır. Malzeme ve yöntem kısmında belirtildiği üzere BTDA/DABSA'dan hazırlanan poliamik asitin n=1 koşulunda iyonik sıvı ile karıştırılması hem sülfonik asit grubu içeren hem de iyonik sıvı içeren kompozit membranlar hazırlanabilmesi sağlanmıştır. Bu ürünlerin de AC iletkenlikleri 120-180°C, 1MHz-13MHz aralığında tespit edilmiştir. BTDA/DABSA esaslı iyonik sıvı içeren asit katkılanmış kompozit membranların proton iletkenliğinin frekansa bağlı değişimi Şekil 4.13'te ve Tablo 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.13: BTDA/DABSA esaslı MeIm-BF₄ içeren asit katkılı polimer kompozit membranların frekans ve sıcaklığa bağlı olarak iyonik iletkenlik değişimi.

Şekilden görüleceği üzere düşük frekans bölgelerinde (10 ve 100 KHz) alınan proton iletkenlik değeri en yüksek değerler olup frekansın artmasına bağlı olarak proton iletkenliğinde az miktarda düşüş gözlenmiş, takiben proton iletkenlik değeri hemen hemen sabitlenmiştir. Şöyle ki 120°C’de 10KHz frekansta proton iletkenliği değeri $2.41 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ iken 11MHz’de bu değer $2.64 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ değerine düşmüştür. Görüleceği üzere frekansın 10KHz’ten 11 MHz’e artmasıyla proton iletkenlik değeri onda birine düşmektedir.

Sıcaklığın artışına bağlı olarak iyonik iletkenlik değerinin beklenildiği üzere arttığı ve bu artışın düşük frekanslarda çok daha net şekilde görüldüğü tespit edilmiştir. Örneğin 120°C’de MeIm-BF₄ içeren BTDA/DABSA esaslı asit katkılı kompozit membranın iyonik iletkenliği $2.41 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ değerinden 180°C’de $5.07 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ değerine yükselmiştir. Tablo 4.3’te MeIm-BF₄ içeren BTDA/DABSA esaslı asit katkılı kompozit membranların iyonik iletkenliklerinin 120-180°C aralığında değişimi detaylı olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.3: BTDA/DABSA esaslı iyonik sıvı içeren asit katkılanmış (1M H₂SO₄) membranların iyonik iletkenlik (σ) değerlerinin sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak değişimi.

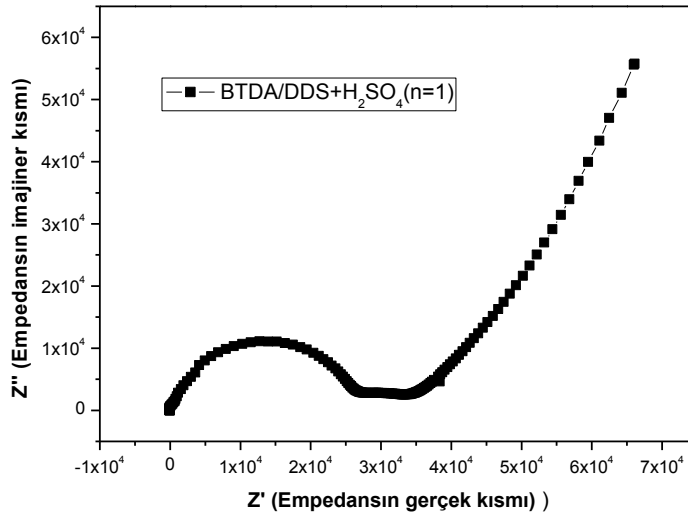
İyonik Sıvı	Proton İletkenliği σ (S \cdot cm ⁻¹)					
	Sıcaklık (°C)	10KHz	100KHz	1MHz	5MHz	11MHz
N-metil imidazolyum tetrafloroborat	120	2.41x10 ⁻²	2.77x10 ⁻²	9.34x10 ⁻³	3.17x10 ⁻³	2.64x10 ⁻³
	140	4.85x10 ⁻²	4.42x10 ⁻²	2.29x10 ⁻²	8.92x10 ⁻³	7.79x10 ⁻³
	160	5.34x10 ⁻²	4.84x10 ⁻²	3.17x10 ⁻²	1.19x10 ⁻²	1.12x10 ⁻²
	180	5.07x10 ⁻²	5.59x10 ⁻²	1.65x10 ⁻²	7.8x10 ⁻³	9.34x10 ⁻³

BTDA/DDS ve BTDA/DABSA esaslı PAA ara ürünlerinden hazırlanan asit katkılı kompozit membranların karşılaştırılması yapıldığında sülfonik asit grubu içeren DABSA kullanımı durumunda iyonik iletkenlik değerinin yaklaşık yüz kat arttığı ve elde edilen iyonik iletkenlik değerlerinin yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için son derece uygun ve ümit verici boyutta olduğu tespit edilmiştir. Proton iletkenliğindeki bu bariz artışa neden olarak yapıda bulunan sülfonik asit grupları gösterilebilir. DABSA yapısında sülfonik asit gruplarının proton iletimine susuz ortamda dahi yardımcı olduğu ve iyon iletimini kolaylaştırdığı düşünülmektedir.

Kaynak araştırmalarında iyonik sıvı katkılı polimer esaslı kompozit membranların yakıt hücrelerinde kullanılabileceğini öngören Sekhon, çalışmalarında 10⁻³ S \cdot cm⁻¹ proton iletkenlik değerinin susuz ortam yakıt hücreleri için yeterli ve ümit verici olduğunu vurgulamıştır [80, 88]. Bu anlamda çalışmamızda bulduğumuz 10⁻² mertebesindeki iletkenlik değerlerinin literatürde verilen değerlerden üstün veya benzer olduğunu söyleyebiliriz. Bundan sonraki çalışmalarımızda farklı monomerlerden yola çıkarak (örneğin iki sülfonik grubu içeren monomer sentezi veya oligomerlerin hazırlanarak poliimid yapısının oluşturulması) daha üstün iletkenlik değerlerine ulaşabileceğimizi düşünmekteyiz. Sonuç olarak elde ettiğimiz kompozit polimer elektrolitlerin yakıt hücresi performanslarını test edebilmek için gerekli malzemelerin temininin ardından yakıt hücresi performans testlerinin de yapılması düşünülmektedir.

4.3.4. BTDA/DDS ve BTDA/DABSA Esaslı İyonik Sıvı İçeren Asit Katkılı Kompozit Membranların Düşük Sıcaklık Proton İletkenlikleri

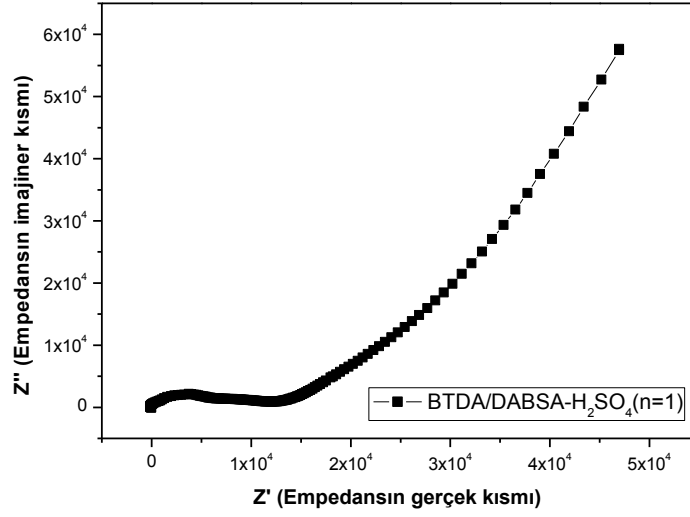
Hazırlanan iyonik sıvı katkı poliidimid esaslı kompleks membranların düşük sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabilirliklerini de test etmek amacıyla laboratuvarımızda mevcut Solatron marka AC impedance analizör sistemiyle Nyquist grafikleri hazırlanarak elde edilen direnç değerinden denklem .. kullanılarak iyonik iletkenlikleri tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık yakıt hücresi membran uygulamaları için hazırlanan polimer elektrolitler içerisinde düşük alkil zincir boyuna sahip, diğer bir ifadeyle MeIm-BF₄ içeren poliidimid esaslı kompleks membranın en yüksek proton iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edildiğinden düşük sıcaklık proton iletkenlik analizleri de sadece MeImBF₄ içeren iyonik çapraz bağlanmış poliidimid esaslı örneklerle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14: BTDA/DDS/MeIm-BF₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait Nyquist eğrisi.

Şekil 4.14 ve 4.15'te sırasıyla BTDA/DDS ve BTDA/DABSA esaslı MeIm-BF₄ içeren asit katkı ürünlere ait Nyquist eğrileri görülmektedir. Eğrilerden görüleceği üzere BTDA/DDS esaslı kompleks ürünün direnç değeri 27kohm, iletkenlik değeri ise 1.35mScm⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Poliidimid yapısı içerisinde sülfonik asit grubu içeren BTDA/DABSA esaslı ürün ise 13kohm direnç değerine ve 2.8mScm⁻¹ iletkenlik

değerine sahiptir. Görüleceği üzere yapısında sülfonik asit grupları içeren polimer matrisine aynı tip ve miktarda iyonik sıvı katılmasıyla hazırlanan iyonik çapraz bağlı kompleks membranın iletkenlik değeri yapısında sülfonik asit grubu içermeyen ürüne göre iki kat daha üstündür. Bu durum düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde su, su buharı kullanımı ile yapıdaki sülfonik asit gruplarının disosiyasyon olarak proton iletimine yardımcı olmasından kaynaklanmaktadır.

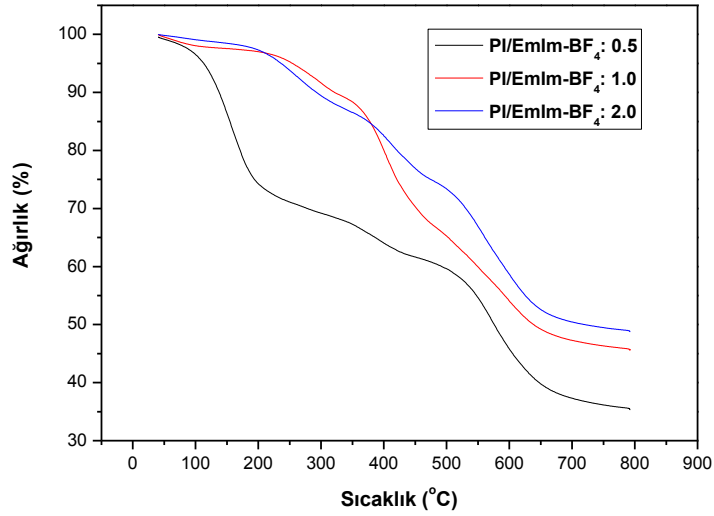


Şekil 4.15: BTDA/DABSA-MeImBF₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait iyonik iletkenlik grafiği.

4.4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TG/DTA)

4.4.1. BTDA/DDS/İyonik Sıvı Esaslı Asit Katkılı Kompozit Membranların Termogravimetrik Analizi

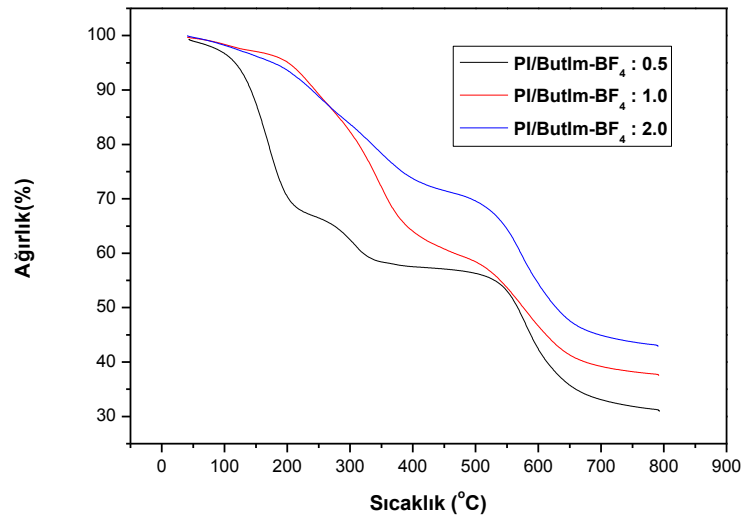
Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan katı polimer elektrolit membranların ısı karakterizasyonu için TGA analizleri incelenmiştir. TGA analizleri SEIKO EXSTAR6000 TG/DTA 6300 marka cihaz ile azot veya kuru hava akımında, 40-800°C aralığında 10°C/dak. Isıtma hızında gerçekleştirilmiştir. PAA/iyonik sıvı esaslı poliimid kompozit membranların ısı karakterizasyonu için TGA analizleri incelenmiştir. Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri için sentezlenecek polimer elektrolit membranların ısı dayanımlarının yüksek olması gerekmektedir.



Şekil 4.16: BTDA/DDS esaslı EmIm-BF₄ içeren asit katkılı poliimid membranlara ait TGA eğrileri.

Şekil 4.16'da BTDA/DDS esaslı PAA ara ürününe farklı oranlarda EmIm-BF₄ ilave edilmesiyle hazırlanan kompozit ürünlerde -COOH/iyonik sıvı molar oranının ürünün ısı dayanımı üzerine etkilerini gözleyebilmek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilerek eğriler şekilde verilmektedir. COOH/IL mol oranı n=0.5 olan membranın içerdiği yüksek iyonik sıvı miktarı nedeniyle ısı dayanımının diğer örneklere oranla çok daha düşük olduğu, 210°C'de ağırlık kaybının yaklaşık %30 civarında olduğu saptanmıştır.

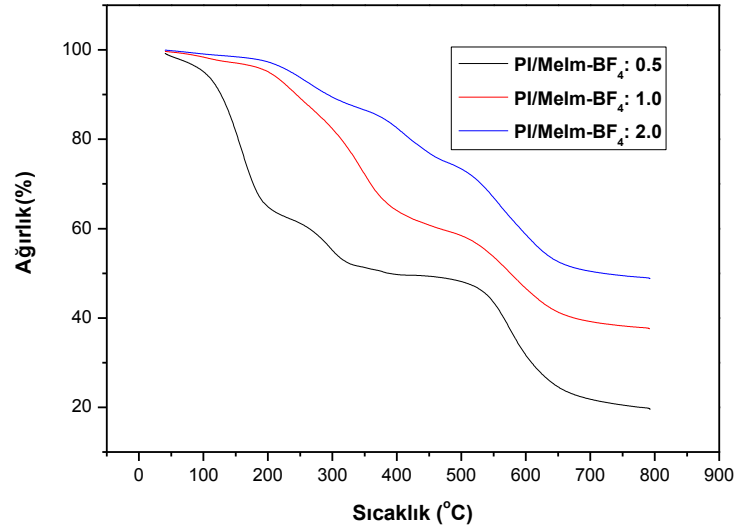
Bunun üzerine iyonik sıvı miktarı düşürülerek, COOH/IL mol oranı $n=1$ ve $n=2$ olarak tercih edilmiştir. Mol oranının $n=1$ ve $n=2$ olması durumunda ısıl bozunmanın benzer şekilde ilerlediği ve dört basamakta meydana geldiği saptanmıştır. Bu ürünlerde 250°C 'de ancak %2-3 civarında bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Polimer miktarının fazla alındığı COOH/IL oranı $n=2$ olan örnekte ise son ısıl bozunmanın daha yüksek sıcaklıkta ve 500°C civarında başladığı gözlenmiştir. Bu örnekte polimer ana zincirinin tamamen bozunduğu sıcaklık ise 688°C olup, bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı %49 civarındadır. Bu durum kompozit yapısındaki polimer miktarının artışına bağlı olarak yapının ısıl dayanımının da artması şeklinde açıklanır. Bu sonucu doğrulamak için hazırladığımız iyonik sıvının TG analizini de gerçekleştirerek bozunmanın iyonik sıvının bozunmasının COOH/IL oranı 0.5 olan kompozit olan ürünle benzerlik seğilediği tespit edilmiştir. Özellikle $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$ operasyon sıcaklıkları öngörülen yüksek sıcaklık yakıt hücreleri için bu ısıl dayanım ve kararlılık özelliği dikkat çekicidir.



Şekil 4.17: BTDA/DDS esaslı ButIm-BF₄ içeren asit katkılı poliimid membranlara ait TGA eğrileri.

Benzer şekilde imidazolyum katyonunda süstitüye butil grubu içeren ButIm-BF₄ katkılı poliimid esaslı kompozit membranların molar oranlarına bağlı olarak ısıl dayanım eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere EmIm-BF₄ katkılı poliimid membranlarda olduğu gibi ButIm-BF₄ katkılı kompozit membranlarda da

PAA/iyonik sıvı molar oranının 0.5 olduğu örnekte en düşük ısıl dayanım tespit edilmiş ve 220°C’de membranın ağırlığının üçte birini kaybettiği tespit edilmiştir. Kompozitteki polimer miktarının artışına bağlı olarak ısıl dayanımın arttığı ve molar oranın 1’in ötesinde seçilmesi durumunda ısıl dayanımın çok fazla etkilenmediği tespit edilmiştir. ButIm-BF₄ içeren kompozit membranlarda da polimer zincirinin bozunma sıcaklığı 520-530°C aralığında olup, 680-700°C aralığında sona ermiştir. Bu durum hazırlanan poliimid yapısının iyonik sıvı tipinden bağımsız olarak ısıl imidizasyonla meydana geldiğini göstermektedir.



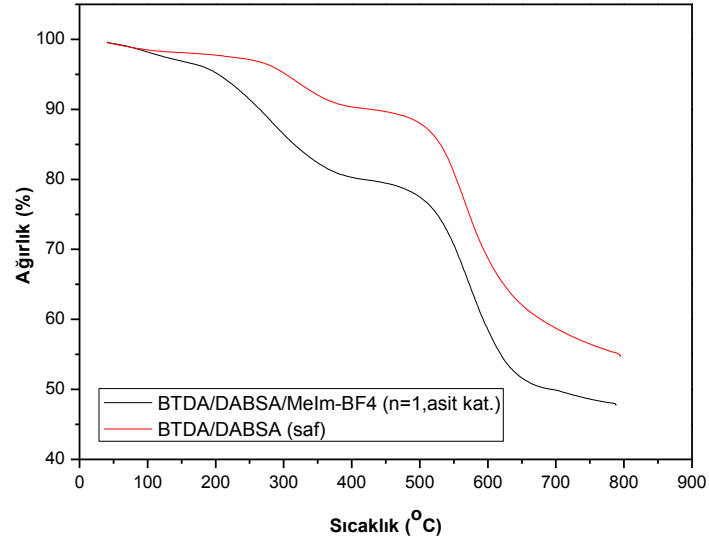
Şekil 4.18: BTDA/DDS esaslı MeIm-BF₄ içeren asit katkıli poliimid membranlara ait TGA eğrileri.

İmidazolyum grubuna tek karbonlu metil grubunun bağlanmasıyla oluşan MeIm-BF₄ iyonik sıvısını içeren kompozit membranların ısıl bozunma eğrileri Şekil 4.18’de verilmiştir. Yukarıda bahsedilen iyonik sıvı içeren kompozit membranların ısıl dayanım özelliklerine benzer şekilde ısıl davranış gösterdiği saptanmıştır. Bu örneklerde de PAA/MeIm-BF₄ oranı 0.5 olan kompozit membranlarda ısıl dayanımın son derece düşük olduğu ve 193°C’de ağırlığının % 35’ini kaybettiği görülmektedir. Polimer/iyonik sıvı oranının artmasıyla birlikte kompozit membranda ısıl dayanımın arttığı saptanmıştır. Molar oranın 2’ye çıkmasıyla yani polimer miktarının kompozit yapıda artmasıyla hazırlanan ürünlerin ısıl dayanımları belirgin bir şekilde artmıştır.

Sonuç olarak polimer/iyonik sıvı oranının 1 ve daha üzeri olduğu durumlarda hazırlanan kompozit membranların yeterli ısıl dayanıma sahip olduğu saptanmıştır. Molar oranın 0.5 olduğu diğer bir ifadeyle iyonik sıvının kompozit yapı içerisinde daha fazla bulunduğu örneklerin ısıl dayanımlarının, hedeflenen yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple çalışmalarda n'nin 1 ve üzeri olduğu kompozit membran hazırlama prosedürü uygulanmıştır.

4.4.1. BTDA/DABSA/MeIm-BF₄ Esaslı Kompozit Membranların Termogravimetrik Analizi

Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan diğer bir seri ürün olan BTDA/DABSA esaslı iyonik sıvı içeren kompleks membranlara ait TGA analizleri gerçekleştirilerek, TGA eğrileri Şekil 4.19'da sunulmuştur. Şekilden görüleceği üzere BTDA/DABSA esaslı iyonik sıvı içermeyen saf ürünün ısıl bozunması iki kademe gerçekleşmektedir. Birinci kademe yapıdaki sülfonik asit gruplarının bozunmasına tekabül eden bozunmanın 274°C'de, poliimid omurgasına ait bozunmanın da 540°C civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19: BTDA/DABSA esaslı poliimid ürün ve MeIm-BF₄ içeren asit katkılı (n=1) kompleks poliimid membrana ait TGA eğrileri.

BTDA/DABSA esaslı MeIm-BF₄ içeren asit katkılı (n=1) örneğe ait TGA eğrisi incelendiğinde ısıl bozunmanın benzer şekilde iki kademe gerçekleştiği görülmektedir. İyonik sıvı katkısı ve asit katkılama işlemi sonucu poliimid omurgasının ısıl dayanımı azalmakta, ilk termal bozunma yaklaşık 190°C’de gerçekleşmektedir. Bu durum kullanılan iyonik sıvının bozunmaya başlaması, aynı zamanda iyonik sıvı katkısı nedeniyle yapının daha esnek hale gelmesiyle açıklanabilir. Bozunmanın ikinci basamağı yaklaşık 350°C civarında meydana gelip bu bozunmanın da asit katkılamayla birlikte oluşan amid gruplarının kimyasal bozunmasından kaynaklanmaktadır. Son olarak polimer ana zincirinin bozunması 530°C civarında başladığı ve 700°C civarında sonlandığı saptanmıştır. Şekil 4.19’dan çıkacak diğer bir sonuç da BTDA/DABSA esaslı saf ürünün 700°C’de bozunmanın ardından yaklaşık % 10 daha fazla bakiyeye sahip olduğu gözlenmektedir. Bu durumda uçucu iyonik sıvının ortamdaki ayrılması şeklinde açıklanmaktadır.

4.5. ÇÖZÜNÜRLÜK TESTLERİ

BTDA/DDS esaslı PAA ara ürününe MeIm-BF₄, EmIm-BF₄ ve ButIm-BF₄, içeren asit katkılı ve katkısız örneklerin çözünürlüğü incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.4’te sunulmuştur. Proton iletkenlik değerleri en yüksek olan n=1 durumunda hazırlanan kompozit membranların çözünürlük testleri özellikle gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.4: Farklı tipte iyonik sıvı içeren kompozit membranlara ait çözünürlük testleri.

Örnek	THF	NMP	DMSO	DMF	MeOH
BTDA/DDS-MeIm-BF ₄	+	+	+	+	-
BTDA/DDS-EmIm-BF ₄	+	+	+	+	-
BTDA/DDS-ButIm-BF ₄	+	+	+	+	-
BTDA/DDS-MeIm-BF ₄ (asit)	+	+	+	+	-
BTDA/DDS-EmIm-BF ₄ (asit)	+	+	+	+	-
BTDA/DDS-ButIm-BF ₄ (asit)	+	+	+	+	-
BTDA/DABSA-MeIm-BF ₄	+	+	+	+	-
BTDA/DABSA-MeIm-BF ₄ (asit)	+	+	+	+	-
BTDA/DABSA- EmIm-BF ₄	+	+	+	+	-
BTDA/DABSA-EmIm-BF ₄ (asit)	+	+	+	+	-

Tablodan gözleneceği üzere hazırlanan bazı kompozit membranlara ilave edilen iyonik sıvı tipinden bağımsız olarak örneklerin tetrahidrofuran (THF), N-metil piperidon (NMP), dimetil sülfoksit (DMSO), dimetil formamid (DMF) çözücülerinde oda sıcaklığında tamamen çözülmüştür. Ancak bu ürünler metanolde hiçbir şekilde çözünmemiştir. Karşılaştırma amacıyla MeIm-BF₄ ve EmIm-BF₄ içeren kompozit membranların da PAA tipini değiştirerek (BTDA/DABSA) çözünürlük testleri gerçekleştirilmiş ve benzer çözünürlük özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışmamızda hazırlanan ürünlerin hiçbiri metanolde çözünmemiştir. Çözünürlük testi gerçekleştirilen bu ürünlerin bahsedilen çözücülerde kolay çözünmesi, oda sıcaklığında dahi çözünür olması membranların hazırlanmasını ve işlenmesini kolaylaştıran önemli bir parametredir. Burada diğer ilginç bir sonuç da iyonik sıvı içermeyen PAA esaslı ürünlerde çözünürlük son derece düşükken iyonik sıvı içeren kompozit membranların daha yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Bu durumun iyonik sıvı ilavesiyle belli miktarda iyonik çapraz bağlanma meydana gelmesine ve kullanılan iyonik sıvının plastifiyen etki göstermesine rağmen yapının polaritesinin artmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

4.6. METANOL GEÇİRGENLİĞİ VE SU TUTMA KAPASİTESİ

Hazırlanan yüksek sıcaklığa dayanıklı polimer elektrolit membranın, metanolün yakıt olarak kullanıldığı doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanılabileceği de göz önüne alınarak metanol geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarımızda özel tasarım U tipi 30 ml hacimli difüzyon hücresinde 25°C’de metanol geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiştir. Metanol geçirgenlik test düzeneğine ait detaylı bilgiler deneysel kısımda belirtilmiştir.

Bu konuda yapılan ilk çalışmalarda ticari olarak günümüzde kullanılmakta olan Nafion®117 ve Nafion®112 membranlarının metanol geçirgenlik değerleri esas alınarak gerekli karşılaştırmalar yapılmıştır. Buna göre Nafion®117’nin (kalınlık:175µ) metanol geçirgenlik değeri $6,04 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ iken Nafion®112 için bu değer $9,25 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklığa dayanıklı poliimid-iyonik sıvı esaslı kompleks membranların metanol geçirgenliği testlerinde iki ayrı ürün için metanol geçirgenlikleri tespit edilmiştir. Hazırlanan bu iki üründe de PAA/iyonik sıvı oranı (n) 1 olarak

alınmıştır. BTDA/DDS esaslı, MeIm-BF₄ içeren asit katkılı kompozit membranın metanol geçirgenliği $6,06 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değer işlem görmemiş Nafion®117'ye göre metanol bariyer özelliğinin yaklaşık yüz kat iyileştirildiği anlamına gelmektedir. Metanol bariyer özelliğinde gözlenen bu düşüş iyonik çapraz bağlanma nedeniyle yapının sertliğinin artması ve buna bağlı olarak metanol geçişinin engellenmesi şeklinde açıklanabilir. Bir başka örnekte BTDA/DABSA'dan hazırlanan PAA ara ürününe ButIm-BF₄ ilave edilerek hazırlanan iyonik çapraz bağlı asit katkılı kompleks membranlarının metanol geçirgenlik değeri ise $1,51 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer orijinal Nafion®117 membranın metanol geçirgenliğine göre daha düşük olmakla birlikte BTDA/DDS esaslı asit katkılı kompleks membranından daha yüksektir. Bu durum diamin bileşiği olarak kullanılan DABSA yapısındaki hidrofilik sülfonik asit gruplarının varlığıyla açıklanabilir.

Kaynaklardan bilindiği üzere poliimid esaslı ürünler susuz ortam, yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılabildiği gibi düşük sıcaklık ve su gerektiren H₂/O₂ yakıt hücrelerinde de kullanılabilir. Bu amaçla hazırlanan membranların metanol geçirgenliklerinin yanı sıra su tutma kapasiteleri de incelenmiştir. Metanol geçirgenlik ve su tutma kapasiteleri incelenerek elde edilen ilk sonuçlar Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: Poliimid-iyonik sıvı esaslı asit katkılı polimer kompozit membranlara ait metanol geçirgenliği ve su tutma kapasitesi değerleri.

Örnek	Metanol Geçirgenliği (cm ² s ⁻¹)	Su Tutma Kap. (%)
BTDA/DDS-MeIm-BF₄	-	1,07
BTDA/DDS-EmImBF₄	$6,06 \times 10^{-9}$	6,87
BTDA/DDS-ButIm-BF₄	-	3,47
BTDA/DABSA-MeIm-BF₄	-	5,98
BTDA/DABSA- ButIm-BF₄	$1,51 \times 10^{-8}$	4,41

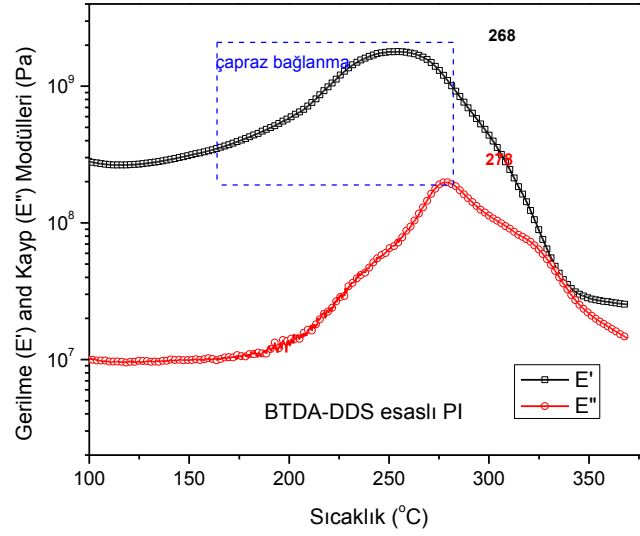
Diğer taraftan gerek H₂/O₂ gerekse doğrudan metanol yakıt hücreleri için önemli parametrelerden biri olan su tutma kapasitesi testleri farklı poliimid esaslı kompozit membranlar için gerçekleştirilmiştir. Bunun için BTDA/DDS ve BTDA/DABSA polimerleri kullanılarak oluşturulan ve farklı tipte iyonik sıvı içeren kompozit membranların su tutma kapasiteleri incelenerek % ağırlık şeklinde verilmiştir. İyonik

sıvı tipine bağı olarak BTDA/DDS esaslı polimer kompozit ürünlerde su tutma kapasitesi değerleri MeIm-BF₄, EmIm-BF₄ ve ButImBF₄ ilavesinde sırasıyla % 1.07, 6.87 ve 3.47 olarak hesaplanmıştır. Tablodan görüleceği üzere BTDA/DABSA'dan hazırlanan PAA esaslı MeIm-BF₄ içeren kompozit membranın su tutma kapasitesi değeri %5.98 iken BTDA/DDS esaslı kompozit membranın su tutma değeri sadece %1.07'dir. Bu fark diamin bileşiği olarak kullanılan DABSA'daki sülfonik asit gruplarının yüksek hidrofiliteye sahip olması nedeniyle su tutma kapasitelerinin daha yüksek olması şeklinde açıklanabilir.

4.7. DMA (DİNAMİK MEKANİK ANALİZ)

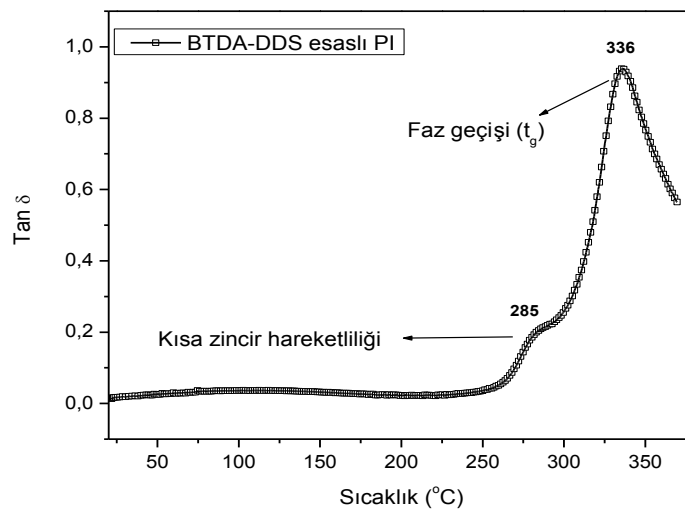
Hazırlanan kompozit polimer elektrolit membranların geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında iyonik sıvı ilavesine bağı olarak mekanik özelliklerinin takip edilebilmesi amacıyla DMA (Dinamik Mekanik Analiz) testleri SEIKO SII marka cihazla 2°C.min⁻¹ ısıtma hızı ve çekme (tension) modunda gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan kompozit membranlarda iyonik sıvı kullanımının membranın mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla hem katkısız BTDA/DDS esaslı poliimidin hem de iyonik sıvı içeren asit katkılı kompozit membranların dinamik mekanik analizleri gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma amacıyla BTDA/DDS esaslı iyonik sıvı içermeyen kompozit membranın geniş bir sıcaklık aralığında (25-350°C) gerilme dayanımı, kayıp modülü ve tanjant kayıp değeri Şekil 4.20 ve 4.21'de sunulmuştur.



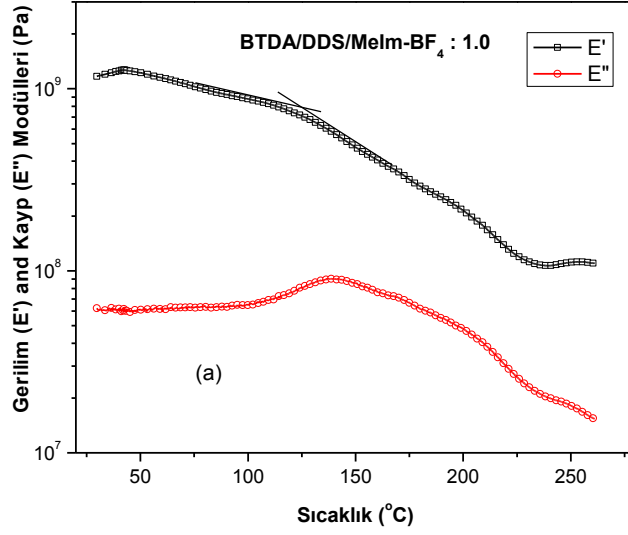
Şekil 4.20: BTDA/DDS esaslı poliimid membranların mekanik dayanımının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

BTDA/DDS esaslı iyonik sıvı içermeyen ürünün mekanik dayanımı $1,24 \times 10^9$ Pa olup yaklaşık 200°C üzerinde gözlenen modüldeki artış poliimid yapısının meydana gelmesinde oluşan çapraz bağlara atfedilebilir. Aynı örneğin tangent kayıp faktörü incelendiğinde 286°C civarında görünen omuz şeklindeki yükselmenin polimerdeki kısa zincir hareketlerinden kaynaklandığı söylenebilir. 336°C 'de gözlemlenen pik ise poliimiddeki faz değişimine tekabül etmektedir.

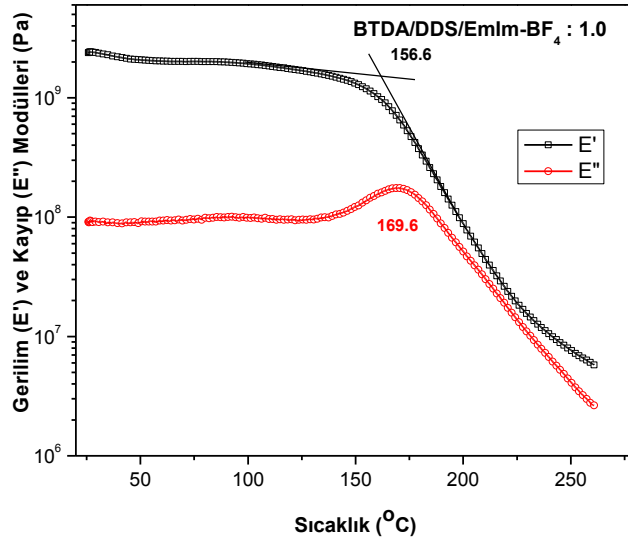


Şekil 4.21: BTDA/DDS esaslı poliimid membranların sıcaklığa bağlı tanjant kayıp eğrileri.

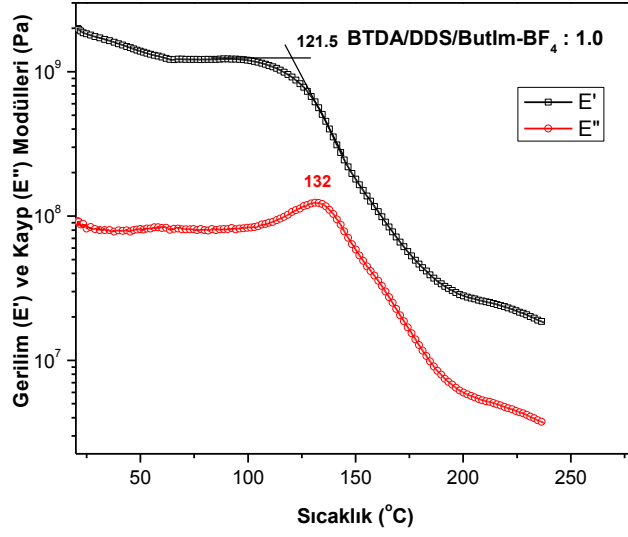
Şekil 4.22-4.24'te farklı iyonik sıvı türlerinin etkisini gözlemek amacıyla BTDA/DDS esaslı PAA ara ürünündeki karboksil gruplarının imidazolyum gruplarına oranı (n=1) olacak şekilde hazırlanan asit katkılı iyonik çapraz bağlı kompleks membranların mekanik dayanım ve tanjant kayıp değerleri sunulmuştur.



Şekil 4.22: BTDA/DDS/MeIm-BF₄ esaslı asit katkılı kompozit membranların mekanik dayanım eğrileri



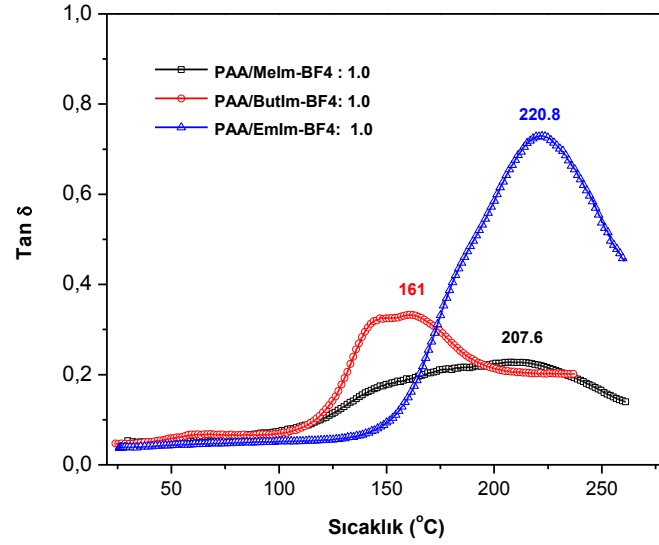
Şekil 4.23: BTDA/DDS/EmIm-BF₄ esaslı asit katkılı kompozit membranların mekanik dayanım eğrileri



Şekil 4.24: BTDA/DDS/ButIm-BF₄ esaslı asit katkılı kompozit membranların mekanik dayanım eğrileri

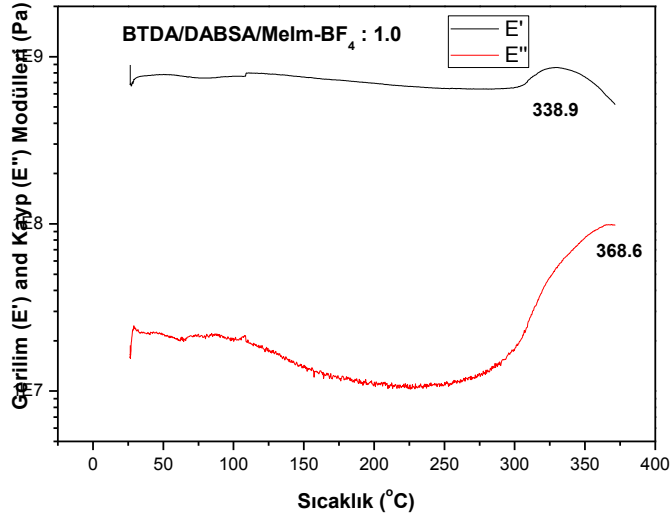
Bu şekiller BTDA/DDS esaslı iyonik sıvı içermeyen poliimid yapısındaki membranlarla karşılaştırıldığında mekanik özellikler bakımından başlıca şu sonuçlar ortaya çıkmıştır:

- 1- Kullanılan iyonik sıvı tipinden bağımsız olarak mekanik dayanımların 120-160°C'ye kadar katkısız poliimid yapısındaki ürünle karşılaştırılabilir boyutta olduğu ancak söz konusu sıcaklıkların üzerinde ürünün hızla mekanik dayanımını kaybetmeye başladığı gözlenmiştir. Bu durumun polimer matris içerisine ilave edilen ve katkılanan imidazol moleküllerinin plastikleştirici etki göstermesinden kaynaklandığı ve bu şekilde mekanik özelliklerde düşüş gözlemlendiği düşünülmektedir.



Şekil 4.25: BTDA/DDS esaslı poliimid membranların sıcaklığa bağlı tanjant kayıp eğrileri.

2- Tan(σ) değerleri incelendiğinde farklı iyonik sıvı ilaveleriyle hazırlanan asit katkılı kompozit membranların tanjant kayıplarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere iyonik sıvı olarak MeIm-BF₄ ve EmIm-BF₄ kullanılan örneklerin ButIm-BF₄ kullanılarak hazırlanan örneğe göre ısı geçiş sıcaklığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu değer sonuç olarak EmIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ içeren asit katkılı kompozit membranların 200°C'ye kadar sıcaklıkla yapılarında önemli bir değişiklik beklenmezken ButIm-BF₄ kullanılarak hazırlanan örneklerin 160°C'nin üzerinde faz değişimi nedeniyle kullanılamayacağı saptanmıştır. Bu sonuç biraz önce yukarıda bahsettiğimiz şekilde iyonik sıvı varlığının ve türünün hazırlanan kompozit membranın mekanik özelliklerini bariz şekilde etkilediğini göstermektedir. Yani yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulaması için proton iletkenlik sonuçlarında da belirttiğimiz gibi uzun alkil zincirlerine sahip imidazolyum zinciri yerine daha kısa zincirli iyonik sıvıların kullanımının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

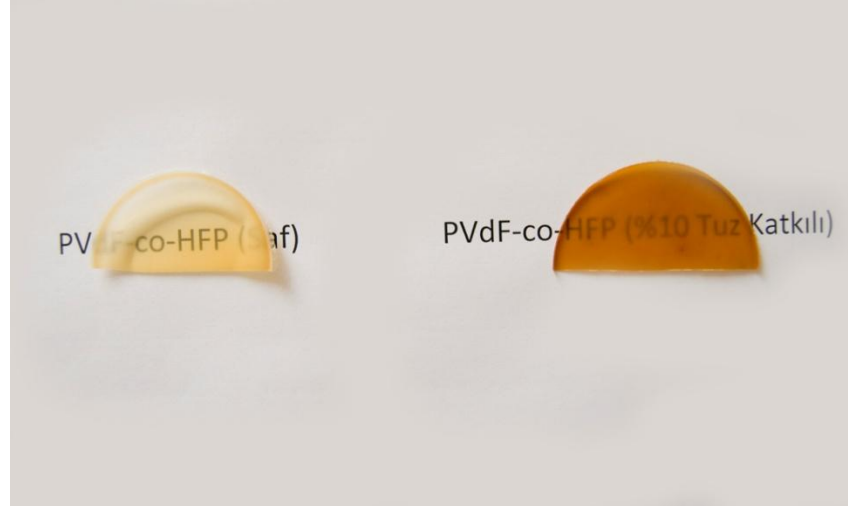


Şekil 4.26: BTDA/DABSA esaslı iyonik sıvı katkılı kompozit membranların mekanik dayanım eğrileri

Şekil 4.26'da sunulan BTDA/DABSA esaslı asit katkılı poliidim/MeIm-BF₄ içeren kompleks membrana ait DMA grafiği sunulmuştur. Grafikten görüleceği üzere 400°C'ye kadar yapılan analiz neticesinde örnekte kopma meydana gelmemiş, aksine 330-340°C aralığında mekanik dayanımda bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum BTDA/DABSA örneklerinin BTDA/DDS esaslı örneklere göre daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğunu göstermektedir. Bu farklı ve son derece ümit verici durumun BTDA/DABSA esaslı örneklerde BTDA/DDS esaslı örneklere göre yapıdaki sülfonik asit gruplarının bulunması ve bu grupların imidazolyum esaslı iyonik sıvı ile ilave iyonik çapraz bağlanmalar meydana getirmesi şeklinde açıklanabilir. Bu tür yapıların mekanik özelliklerinin çalışılmasına devam edilmesi planlanmaktadır.

4.8. FARKLI POLİMER MATRİS OLARAK PVDF-CO-HFP KULLANIMI

Poliimid esaslı iyonik katkılı yüksek sıcaklık dayanımı yüksek elektrolitlere ek olarak tez çalışması kapsamında PVdF-co-HFP polimer matrisi kullanılarak iyonik sıvı katkılı bir seri çalışma gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örneklere ait bilgiler Tablo 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.27: PVdF-co-HFP esaslı saf ve iyonik sıvı katkılı membranlara ait resimler

Şekil 4.27’de, hazırlanan PVdF-co-HFP esaslı iyonik sıvı içeren örneklerle ait resimler sunulmaktadır.

Tablo 4.6: PVdF-co-HFP esaslı iyonik sıvı katkılı örnekler

DENEME NO	POLİMER	SOLVENT	İYONİK SIVI	(%AĞIRLIK)
1	PVdF-co-HFP	NMP	EmIm-BF ₄	1
2	PVdF-co-HFP	NMP	EmIm-BF ₄	3
3	PVdF-co-HFP	NMP	EmIm-BF ₄	10
4	PVdF-co-HFP	NMP	EmIm-BF ₄	30

4.8.1. Proton İletkenliği

Hazırlanan farklı iyonik sıvı oranlarına sahip PVdF-co-HFP esaslı membranların 60, 80 ve 100 °C’de proton iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve artan sıcaklıkla beraber ürünlerde proton iletkenlik değerlerinin geliştiği görülmüştür. İyonik sıvı yüzdeleri incelenecek olursa en iyi proton iletkenlik değerlerinin % 10 iyonik sıvı içeren örneklerde elde edildiği tespit edilmiştir. Özellikle % 10 iyonik sıvı içeren örneğin 100°C’de gösterdiği 10^{-2} mertebelerindeki iyonik iletkenlik değeri literatürde görülen değerlere bakıldığında oldukça yüksek ve ümit vericidir.

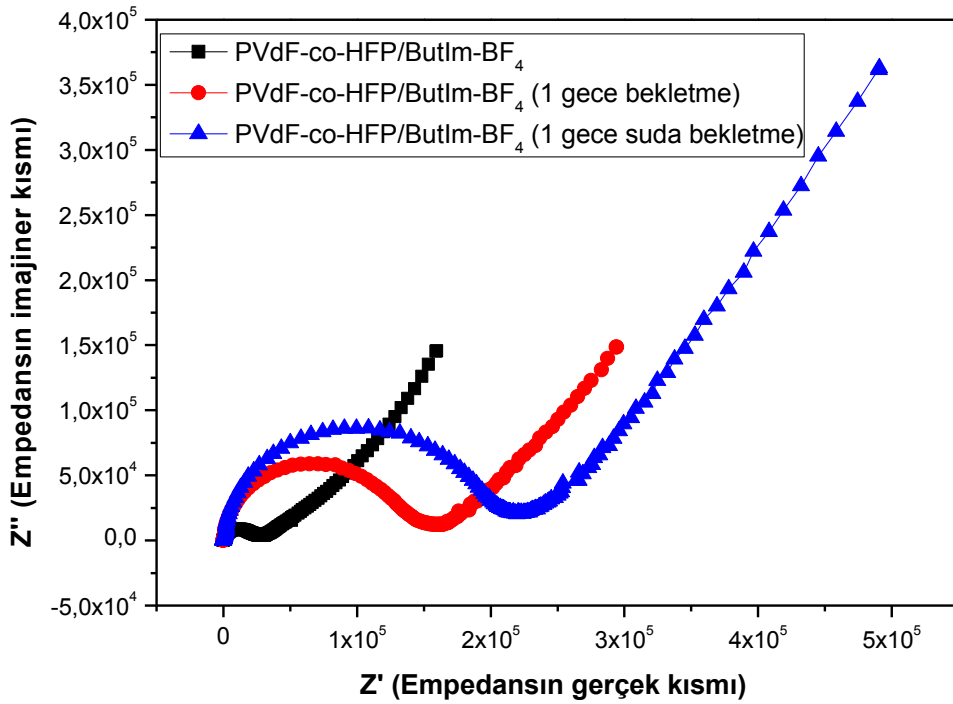
Tablo 4.7: PVdF-co-HFP/MeIm-BF₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait iyonik iletkenlik değerleri.

Sıcaklık (°C)	İyonik sıvı (%1)	İyonik sıvı (%3)	İyonik sıvı (%10)	İyonik sıvı (%30)
60	1.83x10 ⁻⁷	8.5x10 ⁻⁷	2.35x10 ⁻⁵	2.14x10 ⁻⁵
80	3.62x10 ⁻⁶	2.07x10 ⁻⁵	2.8x10 ⁻³	1.1x10 ⁻³
100	1.7x10 ⁻⁴	1.5x10 ⁻³	1.9x10 ⁻²	7.5x10 ⁻³

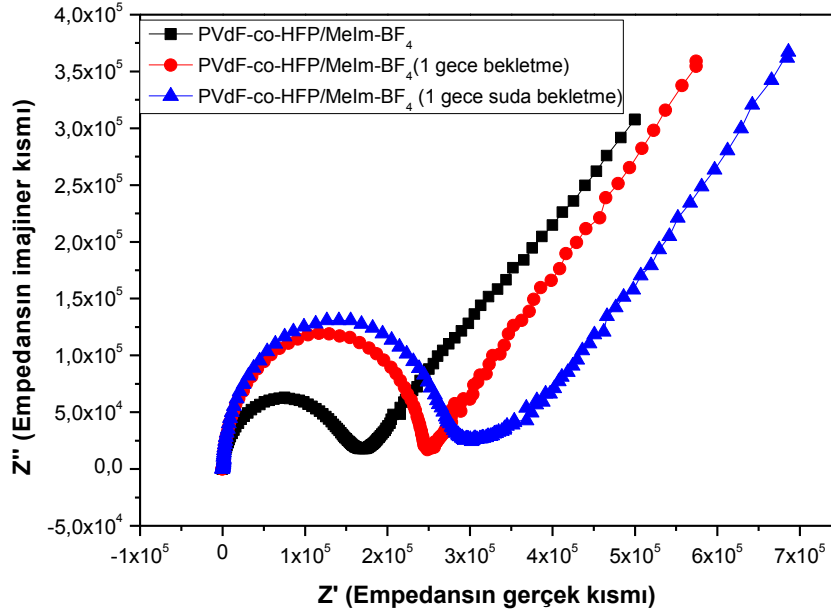
4.8.1.1. PVdF-co-HFP/MeIm Esaslı Kompozit Membranların Düşük Sıcaklık Proton İletkenlikleri

İyonik sıvı katkılı ürünlerin PEM yakıt hücresinde kullanılabileceğine dair son yıllarda bilimsel çalışmalar yayınlanmıştır. Bu çalışmalarda iyonik sıvı katkılı komplekslerin özellikle susuz ortamda yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için ümit verici sonuçlar verdiği bildirilmiştir. İyonik sıvı içeren kompozit ürünlerin hem yüksek sıcaklık proton iletkenlikleri hem de düşük sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için proton iletkenlikleri test edilmiştir. Yakıtın tipine bağlı olmak üzere düşük sıcaklık (20-90°C) PEM tipi yakıt hücreleri, hidrojen yakıt hücreleri ve doğrudan metanol yakıt hücreleri olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde günümüzde ticari olarak kullanılan Nafion membrana karşı hazırlanan iyonik sıvı katkılı ürünlerin iyonik iletkenlikleri test edilmiştir. Yüksek sıcaklık empedans sonuçlarında iyonik sıvı miktarının % 10 olması durumunda en uygun sonuçlar elde edildiğinden yakıt hücresi uygulamaları ve analizleri için % 10 ButIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ içeren örnekler hazırlanarak karakterize edilmiştir. Oda sıcaklığında ultra saf su içerisinde gerçekleştirilen proton iletkenlik testlerinde ButIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ içeren PVdF esaslı kompozit membranların iyonik iletkenlikleri sırasıyla 1,266 ve 0,214 mS.cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değerler düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılan perflorine iyonomer (Nafion) membrana göre son derece düşüktür. Nafion'un proton iletkenliği oda sıcaklığında 37,8 mS.cm⁻¹'dir. Bu durum Nafion'un teflon yapısındaki kimyasal yapısına bağlı sülfonik asit gruplarının su içerisinde kolaylıkla protonize olması ve proton iletimine katkıda bulunması şeklinde açıklanmaktadır. Ancak çalışmalarımız sırasında hazırlamış olduğumuz PVdF esaslı iyonik sıvı içeren kompozitlerde düşük sıcaklıklarda ve su içerisinde bu şekilde protonize olabilen bir grup olmadığından

proton iletkenliği sadece iyonik sıvıya bağlı olarak meydana gelmiştir. Bugüne kadar iyonik sıvı içeren kompozit membranlarda proton iletiminin zamana bağlı olarak değişimi incelenmemiş ve olası migrasyon (iyonik sıvının polimer matrisinin dışına çıkması) etkilerinin yakıt hücresi performans değerleri üzerine nasıl etkiyecekleri belirtilmemiştir. Bu sebeple çalışmamızda iyonik sıvı içeren kompozit membranların proton iletkenlikleri ölçüm sonrasında bir gün atmosfer altında bir gün de su içerisinde beklettikten sonra tekrar ölçülmüştür. Ölçülen proton iletkenlik değerleri ve AC Nyquist eğrileri Tablo 4.8 ve Şekil 4.28-4.29'da sunulmuştur.



Şekil 4.28: PVdF-co-HFP/ButIm-BF₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait iyonik iletkenlik grafiği.



Şekil 4.29: PVdF-co-HFP/MeIm-BF₄ yapısındaki polimer elektrolit membranlara ait iyonik iletkenlik grafiği.

Tablo ve şekillerden görüleceği üzere proton iletkenlik değerleri bir gece atmosferde bekletme durumunda ButIm-BF₄ içeren kompozit membran için % 81 düşerek 0,23 mS.cm⁻¹ seviyesine düşmüştür. Benzer şekilde MeIm-BF₄ içeren PVdF esaslı kompozit membranın proton iletkenlik değeri bir gün dışarıda bekletme sonunda % 32,2 azalarak 0,145 mS.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Proton iletiminde görülen bu düşüş iyonik sıvının polimer matris içerisinden göç etmesiyle açıklanabilir. Düşüncemizi doğrulamak için ölçümden sonra bir gece boyunca ultra saf su içerisinde beklettiğimiz örneklerin proton iletkenlikleri sırasıyla 0,165 ve 0,123 mS.cm⁻¹ değerine düşmüştür. Bu durum tamamıyla iyonik sıvıların zaman içinde polimer matris içerisinde migrasyonunu ve buna bağlı olarak proton iletiminde çok belirgin bir düşüşü göstermektedir. Bu düşüncemizi doğrulamak ve polimer matris içerisinde iyonik sıvı migrasyonunu takip edebilmek amacıyla kurutulmuş kompozit membran örneği, önce 3 gün, ardından 1 ay süreyle su içerisinde bekletilmiş ve üründeki ağırlık kaybından yüzde olarak migrasyon değeri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ButIm-BF₄ içeren örneğin 3 gün su içerisinde bekletilmesi sonucunda meydana gelen ağırlık kaybı % 17 olmuş, örneğin 1 ay süreyle bekletilmesi durumunda ağırlık kaybının biraz artarak % 20'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Bu durum MeIm-BF₄ içeren örnekte de benzer şekilde gözlenmektedir.

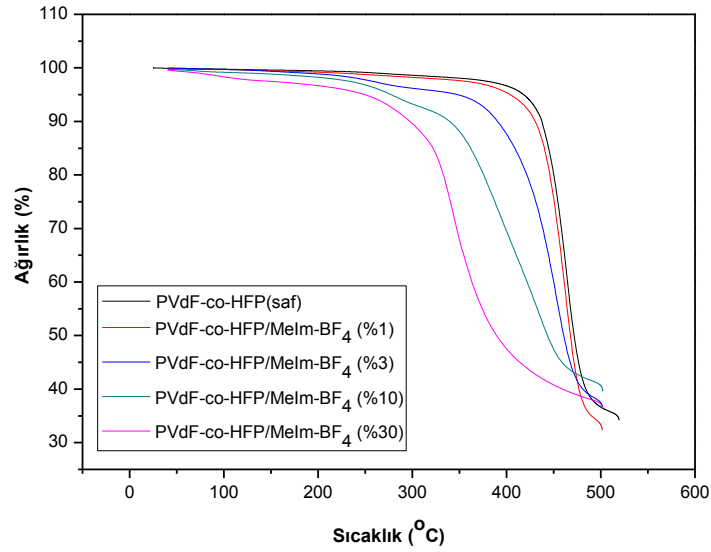
Tablo 4.8: PVdF-co-HFP esaslı iyonik sıvı katkılı membranlara ait proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği değerleri

İyonik Sıvı	Ölçüm sırası	Proton iletkenliği (σ)	Metanol Geçirgenliği (P_m)
		($mS.cm^{-1}$) ($25\pm 1^\circ C$)	$\times 10^7 (cm^2.sn^{-1})$
ButIm-BF ₄ (%10)	İlk ölçüm	1,266	1,363
	1 gece bekletme	0,229	
	1 gece suda bekletme	0,165	
MeIm-BF ₄ (%10)	İlk ölçüm	0,214	3,871
	1 gece bekletme	0,145	
	1 gece suda bekletme	0,123	
Nafion®117		37,7	6,04

Burada bir diğer önemli husus da gelecek dönem çalışmalarımıza ışık tutması açısından düşük sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında kullanılması öngörülüyorsa iyonik sıvının polimer matris içerisine bir katkı şeklinde değil polimer omurgası veya polimer matrisi içerisine kimyasal ve/veya fiziksel yollarla tutunmasını sağlamak gerekecektir. Ancak iyonik sıvı içeren kompozit membranların yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanımı, iyonik sıvı migrasyonunun yüksek sıcaklıklarda daha düşük olması nedeniyle daha çok tercih edilmelidir.

4.8.2.PVdF-co-HFP/MeIm-BF₄ Esaslı Kompozit Membranların Termogravimetrik Analizi

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-co-HFP esaslı katı polimer elektrolitlerin ısı karakterizasyonu için TGA analizleri incelenmiştir. TGA analizleri SEIKO EXSTAR6000 TG/DTA 6300 marka cihaz ile 25-500 °C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızıyla, 6-15mg arasında değişen miktarlarda numuneler alınarak yapılmıştır. Denemeler azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.30: PVdF-co-HFP esaslı MeIm-BF₄ içeren polimer elektrolit membranlara ait TGA eğrileri.

Grafik incelendiğinde saf PVdF-co-HFP esaslı polimer elektrolit membran için termal bozunma ile ağırlık kaybının ~500°C 'de gerçekleştiği, termal stabilitenin ilave edilen iyonik sıvı (MeIm-BF₄) miktarına bağlı olarak azaldığı ve en yoğun iyonik sıvı oranına (%30, ağırlıkça) sahip numunelerde ağırlık kaybının diğer örneklere nazaran daha düşük sıcaklıklarda başladığı görülmektedir. Sonuç olarak, başlangıçta daha düzenli, daha ziyade kristal yapının dikkat çektiği polimerlerde iyonik sıvı ilavesiyle düzensiz, amorf karakter oluştuğu gözlenmektedir. Artan iyonik sıvı miktarıyla amorf karakterin güçlenmiş olması, iyonik sıvı içeren polimerlerde (%1, 3, 10, 30) düzensizliğin giderek artmasına, bununla beraber kütle kaybının çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine yol açmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yakıt hücreleri temiz ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynağı olarak günümüzde bilimsel çevreler tarafından yoğun bir biçimde araştırılmaktadır. Yakıt hücresi sistemlerinde üstün enerji performansı için çözülmesi gereken birçok problem ve geliştirilmesi gereken bazı özellikler bulunmaktadır. Yakıt hücresi sisteminde yer alan ve hücrenin enerji performansını doğrudan etkileyen, membran ve katalizör tabakalarının geliştirilmesi, araştırmacıların özellikle son yıllarda büyük ilgisini çekmektedir. Son yıllarda geliştirilen polimer esaslı membranlar ticari olarak yaygın bir kullanıma sahip olan Nafion membran ile kıyaslanabilir proton iletkenlikleri ve düşük metanol geçirgenlikleri nedeniyle yakıt hücresi uygulamaları için alternatif olarak değerlendirilmektedir. Buna ek olarak ticari Nafion membranların önceki bölümlerde bahsedildiği şekilde düşük sıcaklıklarda (90-100°C) kullanılabilmesi, bu değerlerin ötesinde ise membrandaki kuruma nedeniyle iyi iletkenlik ve mekanik özellikleri göstermemesi nedeniyle yerlerine daha yüksek sıcaklıklarda ve nemsiz ortamda dahi kabul edilebilir seviyede (10^{-2} - 10^{-3} Scm⁻¹) proton iletkenlik özelliğine sahip polimer elektrolitlerin geliştirilmesine hız verilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalar içerisinde iyonik sıvı içeren asit-baz kompleks elektrolitlerin hazırlanması son yıllarda öne çıkan yaklaşımlardan biridir. Tez çalışmalarımda farklı alkil zincir uzunluğuna sahip imidazolyum esaslı iyonik sıvıların poliimid omurgasına iyonik olarak çapraz bağlanmayla ilavesi ve asit katkılama işlemleriyle istenilen yüksek sıcaklığa dayanımlı ve susuz ortamda dahi yüksek proton iletkenliğine sahip ürünler hazırlanmıştır.

5.1. FT-IR ANALİZİ

Hazırlanan poliimid/iyonik sıvı esaslı polimer elektrolit kompozit membranların yapısal karakterizasyonları ATR ünitesi içeren FT-IR cihazı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla BTDA/DDS esaslı PAA ara ürüne EmIm-BF₄ ilave edilerek iyonik olarak çapraz bağlanmış ardından elektrostatik olarak etkileşimi sağlanmış ve ısıl imidizasyonla iyonik sıvı içeren poliimid yapısı elde edilmeye çalışılmıştır. FT-IR grafiklerinden 1718 ve 1780 cm⁻¹ absorpsiyon bantlarında görülen keskin piklerin oluşan imid yapısına ait C=O bağının asimetric ve simetric titreşimine ait olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde yine imid gruplarına atfedilen karakteristik C-N ve C-O

eğilme pikleri sırasıyla 1359 ve 830 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 1497 ve 1590 cm^{-1} absorpsiyon boyunda gözlenen pikler ise kullanılan monomerlerin aromatik yapıda olması nedeniyle yapıdaki aromatik gruplara işaret etmektedir. Ayrıca 1669 cm^{-1} ve 2900-3200 cm^{-1} aralığında görülen geniş pikin hem imidazolyum esaslı iyonik sıvıdaki hem de poliiimid yapısında tam olarak imidleşmemiş amid yapısına atfedilebilir. Sonuç olarak iyonik sıvı içeren poliiimidlerin beklenen tüm karakteristik pikleri gösterdiği tespit edilmiştir. İyonik sıvı içeren ürünlerde 1M H_2SO_4 asit katkılama işlemine tabi tutulan örneklerin de FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Asitle katkılama sonrası kimyasal yapıda herhangi bir değişimin meydana gelmediği, benzer şekilde poliiimid yapısına atfedilen 1780, 1720, 1370, 830 ve 773 cm^{-1} 'deki piklerin IR grafiğinde bulunduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde BTDA/DABSA esaslı MeIm- BF_4 içeren asit katkılı ve asit katkısız örneklerin FT-IR grafiklerinde poliiimid yapısındaki C=O simetrik ve asimetric gerilmesine ait olan pikler 1780 ve 1719 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yine poliiimid yapısındaki C-N (imid) yapısına atfedilen pik ise 1363 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Yapıdaki imidazolyum gruplarının varlığı nedeniyle 3000-3200 aralığındaki geniş absorpsiyon bandı ve 1655 cm^{-1} 'de gözlenen belirgin pik amid gruplarına atfedilmektedir. 950-1100 cm^{-1} 'de görülen iç içe geçmiş büyük absorpsiyon tepesi ise yapıdaki sülfonik asit gruplarına işaret etmektedir. İyonik sıvılı bu örnek 1M sülfürik asitle katkılandığında yukarıda sayılan piklerin hemen hemen tamamı benzer yerlerde gözlenmektedir. Ancak asit katkısının varlığıyla protonize olmuş amid gruplarına atfettiğimiz 3000-3200 ve 1662, 1597 cm^{-1} 'deki piklerin absorpsiyon şiddetinde ise belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu durumun asitle katkılama işlemi sonucunda amid gruplarındaki protonların sayısındaki artışı temsil ettiği düşünülmektedir. BTDA/DABSA esaslı asit katkısız örneklere göre gözlenen bir diğer farklılık da 950-1100 cm^{-1} -e tüm piklerin ayrı ayrı ve net bir biçimde ayrılmış olmasıdır. Bu aralıkta gözlenen pikler de yapıdaki sülfonik asit gruplarına atfedilmektedir.

5.2. PROTON NMR ANALİZİ

Proje kapsamında yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozit membranların hazırlanmasında kullanılmak üzere sentezlenen iyonik sıvıların kimyasal yapılarının aydınlatılması için proton NMR karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analiz sonuçlarında genel olarak imidazolyum katyonuna bağlı alkil grubunun karbon sayısına

bağlı olarak C(2)'ye bağlı proton 9.02 ppm'de tekli bir pik vermiştir. 4. ve 5. C'a bağlı H protonları ise 7.7 ve 7.6 ppm civarında gözlenmiştir. Azota bağlı CH₂ ve CH₃ gruplarından ileri gelen piklerse sırasıyla 4.15 ppm ve 3.83 ppm'de tespit edilmiştir. Hazırlanan tüm iyonik sıvıların katyon kısmındaki alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak birbirine son derece yakın ve beklenen pikleri H-NMR spektrumlarında saptanmıştır.

5.3. PROTON İLETKENLİĞİ

İyonik sıvı içeren kompozit membranların yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında susuz ortamda yüksek proton iletkenlik değerine sahip olması beklenmektedir. Bu amaçla hazırlanan kompozit ürünlerin AC iletkenlikleri PAA ara ürünün tipine, ilave edilen iyonik sıvının türüne, PAA/iyonik sıvı mol oranına (n) ve asit katkılama etkisine bağlı olarak 120-180°C sıcaklık aralığında ve değişen frekans bölgesinde incelenmiştir.

Kullanılan PAA ara ürün tipine bağlı olarak BTDA/DDS esaslı ve BTDA/DABSA esaslı olmak üzere iki farklı kimyasal ara ürün tercih edilmiştir. BTDA/DDS monomerinden hazırlanan PAA/MeIm-BF₄ katkılı kompozit membranın 180°C'de n=1 durumunda proton iletkenliği değeri $1,28 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Bunun üzerine ilave edilen iyonik sıvı tipine bağlı olmaksızın asitle (H₂SO₄) katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir. 'Malzeme ve Yöntem' kısmında bahsedildiği şekilde gerçekleştirilen bu katkılama işlemi sonucunda EmIm-BF₄ içeren aynı örneğin 180°C'de iletkenlik değeri $1,05 \times 10^{-4}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değer kaynaklarda belirtilen ve ümit verici olarak nitelendirilen değerlerin biraz altındadır. Asitle katkılama işleminin yapıldığı ButIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ içeren BTDA/DDS esaslı kompleks membranlarda da iletkenlik değerlerinin belirgin şekilde arttığı ve 10^{-4} – 10^{-5} S.cm⁻¹ civarında olduğu saptanmıştır. Önerdiğimiz şekilde iyonik sıvının anyon tipini değiştirmeksizin katyonundaki alkil zincir boyunun kısaltılmasıyla daha yüksek proton iletkenliği değerlerine ulaşılabilirdiği gözlenmiştir. Şöyle ki asit katkılı MeIm-BF₄, EmIm-BF₄ ve ButIm-BF₄ içeren kompozit membranların iletkenlikleri 180°C'de susuz ortamda sırasıyla $8,93 \times 10^{-4}$, $1,05 \times 10^{-4}$ ve $2,25 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ olarak saptanmıştır. Bu

durum alkil zincirinin küçük olduğu iyonik sıvılarda proton iletiminin göreceli olarak daha hızlı meydana geldiğini göstermektedir.

Diğer bir seri çalışmada BTDA/DDS esaslı PAA ara ürünü kullanılarak hazırlanan kompozit membranlarda COOH/imidazolyum mol oranının (n) da proton iletkenliği üzerine etkileri incelenmiş, COOH/imidazolyum oranı 0.5 olarak alındığında düzgün yapı, boyutsal kararlılığa sahip, katı polimer iletken membranlar hazırlanamadığından n=1 ve 2 olan kompozit membranlar hazırlanmıştır. Bunlar arasında n=1 olan ürünlerde göreceli olarak daha iyi proton iletimi elde edildiği için takip eden çalışmalarda n=1 oranı kullanılmıştır.

PAA yapısında ürünler hazırlanırken diamin bileşiğinin yerine sülfonik asit grubu içeren diaminobenzen sülfonik asit (DABSA) kullanılmasıyla aşağıdaki avantajların sağlanması hedeflenmiştir; 1) polimer omurgası üzerinde sülfonik asit varlığı sebebiyle yapının hidrofiliğinin artırılması, 2) düşük sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için proton iletimine yardımcı sülfonik asit gruplarının komplekste yer alması, 3) imidazolyum gruplarıyla sülfonik asit grupları arasında ilave iyonik çapraz bağlanmalarla mekanik dayanımın belli oranda geliştirilmesi.

Bu sayede hem polimer matrisiyle iletiminin artırılması hem de proton iletimine yardımcı olan sülfonik asit gruplarının yer alması amaçlanmıştır. Yukarıda bahsedildiği şekilde n=1 durumunda hazırlanan kompozit poliiimid/iyonik sıvı membranların proton iletkenlik değerleri incelendiğinde MeIm-BF₄ içeren ürünün 10KHz frekansta 180°C'de $5,59 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde geniş bir frekans aralığında (10kHz-13MHz) elde edilen proton iletkenlik değerlerinin kaynaklarda da verilen değerlerin ötesinde (10^{-2} - $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ seviyesinde) olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için son derece uygun ve ümit verici yeni bir alternatif olarak düşünülebilir. Proton iletkenliğindeki bu belirgin artışın DABSA yapısında bulunan sülfonik asit gruplarının susuz ortamda dahi proton iletimine yardımcı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hazırlanan iyonik sıvı katkıli poliimid esaslı kompleks membranların düşük sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabilirliklerini de test etmek amacıyla oda sıcaklığında su içerisinde AC iyonik iletkenlikleri tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık yakıt hücresi membran uygulamaları için hazırlanan polimer elektrolitler içerisinde düşük alkil zincir boyuna sahip iyonik sıvı, diğer bir ifadeyle MeIm-BF₄ içeren poliimid esaslı kompleks membranın en yüksek proton iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edildiğinden düşük sıcaklık proton iletkenlik analizleri de sadece MeImBF₄ içeren iyonik çapraz bağlanmış poliimid esaslı örneklerle gerçekleştirilmiştir. BTDA/DDS esaslı kompleks ürünün direnç değeri 27 kohm, iletkenlik değeri ise 1.35 mScm⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Poliimid yapısı içerisinde sülfonik asit grubu içeren BTDA/DABSA esaslı ürün ise 13 kohm direnç değerine ve 2.8 mScm⁻¹ iletkenlik değerine sahiptir. Görüleceği üzere yapısında sülfonik asit grupları içeren polimer matrisine aynı tip ve miktarda iyonik sıvı katılmasıyla hazırlanan iyonik çapraz bağlı kompleks membranın iletkenlik değeri yapısında sülfonik asit grubu içermeyen ürüne göre iki kat daha üstündür. Bu durum düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde su, su buharı kullanımı ile yapıdaki sülfonik asit gruplarının disosiyasyon olarak proton iletimine yardımcı olmasından kaynaklanmaktadır.

Polimer matris olarak poliimid dışında ısı dayanımı orta seviyede olan PVdF-co-HFP kullanılmış ve dört farklı konsantrasyonda (%1, 5, 10, 30) iyonik sıvı ilavesi gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklık empedans sonuçlarında iyonik sıvı miktarının % 10 olması durumunda en uygun sonuçlar elde edildiğinden yakıt hücresi uygulamaları ve analizleri için % 10 ButIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ içeren örnekler hazırlanarak karakterize edilmiştir. Oda sıcaklığında ultra saf su içerisinde gerçekleştirilen proton iletkenlik testlerinde ButIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ içeren PVdF esaslı kompozit membranların iyonik iletkenlikleri sırasıyla 1,266 ve 0,214 mS.cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değerler düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılan perflorine iyonomer (Nafion) membrana göre son derece düşüktür. Nafion'un proton iletkenliği oda sıcaklığında 37,8 mS.cm⁻¹'dir. Bu durum Nafion'un teflon yapısındaki kimyasal yapısına bağlı sülfonik asit gruplarının su içerisinde kolaylıkla protonize olması ve proton iletimine katkıda bulunması şeklinde açıklanmaktadır. Ancak çalışmalarımız sırasında hazırladığımız PVdF esaslı iyonik sıvı içeren kompozitlerde düşük sıcaklıklarda ve su içerisinde bu şekilde protonize olabilen bir grup olmadığından proton iletkenliği sadece iyonik sıvıya bağlı

olarak meydana gelmiştir. Bugüne kadar iyonik sıvı içeren kompozit membranlarda proton iletiminin zamana bağlı olarak değişimi incelenmemiş ve olası migrasyon (iyonik sıvının polimer matrisinin dışına çıkması) etkilerinin yakıt hücresi performans değerleri üzerine nasıl etkiyecekleri belirtilmemiştir. Bu sebeple çalışmamızda iyonik sıvı içeren kompozit membranların proton iletkenlikleri ölçüm sonrasında bir gün atmosfer altında bir gün de su içerisinde beklettikten sonra tekrar ölçülmüştür. proton iletkenlik değerleri bir gece atmosferde bekletme durumunda ButIm-BF₄ içeren kompozit membran için % 81 düşerek 0,23 mS.cm⁻¹ seviyesine düşmüştür. Benzer şekilde MeIm-BF₄ içeren PVdF esaslı kompozit membranın proton iletkenlik değeri bir gün dışarıda bekletme sonunda % 32,2 azalarak 0,145 mS.cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Proton iletiminde görülen bu düşüş iyonik sıvının polimer matris içerisinden göç etmesiyle açıklanabilir. Düşüncemizi doğrulamak için ölçümden sonra bir gece boyunca ultra saf su içerisinde beklettiğimiz örneklerin proton iletkenlikleri sırasıyla 0,165 ve 0,123 mS.cm⁻¹ değerine düşmüştür. Bu durum tamamıyla iyonik sıvıların zaman içinde polimer matris içerisinde migrasyonunu ve buna bağlı olarak proton iletiminde çok belirgin bir düşüşü göstermektedir. Bu düşüncemizi doğrulamak ve polimer matris içerisinde iyonik sıvı migrasyonunu takip edebilmek amacıyla kurutulmuş kompozit membran örneği, önce 3 gün, ardından 1 ay süreyle su içerisinde bekletilmiş ve üründeki ağırlık kaybından yüzde olarak migrasyon değeri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ButIm-BF₄ içeren örneğin 3 gün su içerisinde bekletilmesi sonucunda meydana gelen ağırlık kaybı % 17 olmuş, örneğin 1 ay süreyle bekletilmesi durumunda ağırlık kaybının biraz artarak % 20'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Bu durum MeIm-BF₄ içeren örnekte de benzer şekilde gözlenmektedir.

5.4. TGA ANALİZİ

Hazırlanan PAA/iyonik sıvı esaslı polielektrolit kompozit membranların ısı karakterizasyonları için TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Bilindiği üzere yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için sentezlenecek polimer elektrolit membranların ısı dayanımlarının yüksek olması gerekmektedir. TGA grafiklerinden, kullanılan iyonik sıvının türüne bağlı olmaksızın n=0.5 olarak hazırlanan kompozit membranların ısı dayanımlarının son derece düşük olduğu ve yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için yeterli olmadığı görülmüştür. Bu sebeple proton iletkenliği sonuçlarında

bahsedildiği şekilde $n=0.5$ olarak hazırlanan ürünlere devam edilmemiş $n=1$ ve 2 alınarak hazırlanan ürünlerin ısıl davranışları detaylı olarak incelenmiştir. Buna göre $n=1$ ve 2 durumunda ısıl bozunmanın benzer şekilde ilerlediği ve dört basamakta meydana geldiği saptanmıştır. Bu ürünlerde 250°C 'de %2-3 civarında bir ağırlık kaybı gözlenirken, poliimid ana zincirinin bozunmasının 500°C civarında başladığı tespit edilmiştir. $n=2$ olduğu durumda, diğer bir ifadeyle kompozit üründe polimer miktarının fazla alındığı durumda ürünlerin ısıl kararlılığının biraz daha arttığı gözlenmiştir. Ancak yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarının 150°C civarında gerçekleştirileceği göz önüne alındığında, n değerinin 1 veya 2 olması durumunda yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için gerekli ısıl dayanıma sahip asit katkılı ürünlerin hazırlandığı, TGA analizlerinden yorumlanmaktadır. BTDA/DABSA esaslı MeIm-BF₄ içeren asit katkılı ($n=1$) örneğe ait TGA eğrisi incelendiğinde ısıl bozunmanın benzer şekilde iki kademedede gerçekleştiği görülmektedir. İyonik sıvı katkısı ve asit katkılama işlemi sonucu poliimid omurgasının ısıl dayanımı azalmakta, ilk termal bozunma yaklaşık 190°C 'de gerçekleşmektedir. Bu durum kullanılan iyonik sıvının bozunmaya başlaması, aynı zamanda iyonik sıvı katkısı nedeniyle yapının daha esnek hale gelmesiyle açıklanabilir. Bozunmanın ikinci basamağı yaklaşık 350°C civarında meydana gelip bu bozunmanın da asit katkılama ile birlikte oluşan amid gruplarının kimyasal bozunmasından kaynaklanmaktadır. Son olarak polimer ana zincirinin bozunması 530°C civarında başladığı ve 700°C civarında sonlandığı saptanmıştır. diğer taraftan BTDA/DABSA esaslı saf ürünün 700°C 'de bozunmanın ardından yaklaşık % 10 daha fazla bakiyeye sahip olduğu gözlenmektedir. Bu durumda uçucu iyonik sıvının ortamdan ayrılması şeklinde açıklanmaktadır.

5.5. ÇÖZÜNÜRLÜK TESTLERİ

BTDA/DDS esaslı PAA ara ürüne EmIm-BF₄, ButIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ ilavesiyle hazırlanan örneklerin ve karşılaştırma amacıyla BTDA/DABSA ürününe EmIm-BF₄ ilavesiyle hazırlanan kompozit membranın çözünürlük testleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan tüm membranların THF, NMP, DMSO, DMF gibi polar çözücülerde oda sıcaklığında dahi çözünebildiği buna karşılık metanolde hiçbirinin oda sıcaklığında çözünmediği görülmüştür. Çözünürlük testi gerçekleştirilen bu ürünlerin bahsedilen

çözücülerde oda sıcaklığında dahi çözünür olması membranların hazırlanmasını ve işlenmesini kolaylaştıran önemli bir parametredir.

Burada ilginç olan sonuç iyonik sıvı içermeyen BTDA/DDS esaslı saf poliimid ürünlerde çözünürlük son derece düşükken veya ancak yüksek sıcaklıkta çözünürlük gözlenirken iyonik sıvı içeren kompozit membranların çok daha yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Çözünürlükteki bu artışın iyonik sıvı ilavesiyle belli miktarda iyonik çapraz bağlanma meydana gelmesine rağmen yapının polaritesinin artmasına ve kullanılan iyonik sıvının plastikleştirici etki sağlamasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

5.6. METANOL GEÇİRGENLİĞİ VE SU TUTMA KAPASİTESİ

Hazırlanan iyonik sıvı içeren polimer kompozit membranların yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarının dışında doğrudan metanol yakıt hücrelerinde de kullanılabilirliğini test etmek amacıyla metanol geçirgenliği ve su tutma kapasiteleri de incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan kompozit membranların ticari Nafion®117 ve Nafion®112 membranların metanol geçirgenlik değerleriyle de karşılaştırması yapılmıştır. Bu amaçla iki farklı örneğin (BTDA/DDS-EmIm-BF₄; BTDA/DABSA-ButIm-BF₄) metanol geçirgenlikleri test edilerek sırasıyla $6,06 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ve $1,51 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Elde edilen bu değerler, gerek Nafion®117'nin ($6,04 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) gerekse Nafion®112'nin ($9,25 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) metanol geçirgenlik değerlerinden yaklaşık yüz kat daha düşüktür. Bu durum kompozit membranların çözeltilen dökme yöntemiyle hazırlanması sonucunda Nafion'a göre daha az gözenekli yapı oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan diamin bileşiği olarak DABSA'nın kullanıldığı iyonik sıvı katkılı kompozit membranın metanol geçirgenlik değerinin BTDA/DDS esaslı üründen daha yüksek olması DABSA yapısındaki hidrofilik sülfonik asit gruplarının varlığıyla açıklanabilir. Benzer şekilde bu durumu doğrulamak için BTDA/DABSA-EmIm-BF₄ ve BTDA/DDS ürünlerinin su tutma yüzdeleri test edilerek sırasıyla %5.98 ve %1.07 olarak saptanmıştır. Bu durum biraz önce açıkladığımız sülfonik asit gruplarının yapının hidrofilitesini nasıl artırdığını açıkça ortaya koymaktadır.

5.7. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ (DMA)

İyonik sıvı katkılı kompozit membranlarda iyonik sıvı ilavesinin membranın mekanik özelliklerine etkilerini incelemek amacıyla hem katkısız BTDA/DDS ve BTDA/DABSA esaslı poliimidin hem de iyonik sıvı içeren asit katkılı kompozit membranların DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. BTDA/DDS esaslı iyonik sıvı içermeyen poliimid ürünün mekanik dayanımı $1,24 \times 10^9$ Pa olup 200°C 'nin üzerinde gözlenen modüldeki artış ısının etkisiyle poliimid yapısında çapraz bağlanmanın devam etmesi ve yapının çapraz bağlanmalarla daha dayanıklı hale gelmesi ile açıklanmaktadır. Aynı örneğin tanjant kayıp faktörü incelendiğinde yaklaşık 286°C civarında polimerdeki kısa zincir hareketlerinden ileri gelen bir omuzun meydana geldiği, 336°C 'de gözlenen pikin ise poliimid yapısındaki birincil faz değişimine (T_g) atfedilmektedir.

Kullanılan iyonik sıvı tipinden bağımsız olarak mekanik dayanımların $120-160^\circ\text{C}$ 'ye kadar katkısız poliimid yapısındaki ürünle karşılaştırılabilir boyutta olduğu ancak söz konusu sıcaklıkların üzerinde ürünün hızla mekanik dayanımını kaybetmeye başladığı gözlenmiştir. Bu durumun polimer matris içerisine ilave edilen ve katkılanan imidazol moleküllerinin plastikleştirici etki göstermesinden kaynaklandığı ve bu şekilde mekanik özelliklerde düşüşe neden olduğu düşünülmektedir.

Tan(σ) değerleri incelendiğinde farklı iyonik sıvı ilaveleriyle hazırlanan asit katkılı kompozit membranların tanjant kayıplarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi incelendiğinde görüleceği üzere iyonik sıvı olarak MeIm-BF₄ ve EmIm-BF₄ kullanılan örneklerin ButIm-BF₄ kullanılarak hazırlanan örneğe göre ısı geçiş sıcaklığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu değer sonuç olarak EmIm-BF₄ ve MeIm-BF₄ içeren asit katkılı kompozit membranların 200°C 'ye kadar sıcaklıkla yapılarında önemli bir değişiklik beklenmezken ButIm-BF₄ kullanılarak hazırlanan örneklerin 160°C 'nin üzerinde faz değişimi nedeniyle kullanılamayacağını göstermektedir. Proton iletkenliği değerlerinin yüksekliği de göz önüne alınarak MeIm-BF₄ ve EmIm-BF₄ içeren asit katkılı PI esaslı kompozit membranların kullanımının son derece umut verici olduğu düşünülmektedir.

BTDA/DABSA esaslı asit katkılı MeIm-BF₄ içeren örneğe 400°C'ye kadar yapılan DMA testi neticesinde örnekte kopma meydana gelmemiş, aksine 330-340°C aralığında mekanik dayanımda bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum BTDA/DABSA örneklerinin BTDA/DDS esaslı örneklerle göre daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğunu göstermektedir. Bu farklı ve son derece ümit verici durumun BTDA/DABSA esaslı örneklerde BTDA/DDS esaslı örneklerle göre yapıdaki sülfonik asit gruplarının bulunması ve bu grupların imidazolyum esaslı iyonik sıvı ile ilave iyonik çapraz bağlanmalar meydana getirmesi şeklinde açıklanabilir. Bu tür yapıların mekanik özelliklerinin çalışılmasına devam edilmesi planlanmaktadır.

ÖRNEK	İletkenlik (S.cm ⁻¹)	TGA (°C) (% 5 kayıp)	DMA (Pa)	Çözünürlük	Referans
Sekhon	2.74x10 ⁻³	-	-	-	Electrochimica Acta 52 (2006) 1639–1644, [82]
BTDA/DDS/MeIm-BF ₄ (asit)	8.93x10 ⁻⁴	230	200	+	Tez Çalışması
BTDA/DABSA/MeIm-BF ₄ (asit)	5.59x10 ⁻²	305	339	+	Tez Çalışması

6. KAYNAKLAR

1. LEE, S. J., MUKARJEE S., TICIANELLI, E. A., 1999, Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta* Volume 44, Issue 19, Pages 3283-3293
2. WASSERSCHIED, P., WELTON, T., *Ionic liquids in synthesis*, Cilt 1
3. TRINNAMAN, J., CLARKE, A., 2004, *Survey of Energy Resources (Twentieth Edition)* Elsevier Ltd. All rights reserved ISBN: 978-0-080444109
4. KOPPE**Tom Koppel** (Author) › [Visit Amazon's Tom Koppel Page](#)L, T., 2004, *Powering the Future: The Ballard Fuel Cell and the Race to Change the World*, , ISBN: 987-4-689412563
5. BARBIR, F., "What Is a Fuel Cell", 2001, PEM Fuel Cells: Theory and Practice 1st ed., Richard C. Dorf, California, 1-4
6. APPLEBY, J. and FOULKES, F., 1989, "Fuel Cell Handbook," Texas A&M University, Van Nostrand Reinhold, New York (out of print),republished by Krieger Publishing Co., Melbourne, FL.
7. BIYIKOĞLU, A., 2003, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3):523-542, , ISBN: 1303-9709
8. MCNICOL, B. D., RAND, D. A. J., WILLIAMS, K. R., 1999, Direct methanol-air fuel cells for road transportation, *Journal of Power Sources*, Volume 83, Issues 1-2, Pages 15-31
9. SRINIVASAN, S., 1999, "Fuel Cells: Reaching the Era of Clean and Efficient Power Generation in the Twenty-First Century." *Annu. Rev. Energy Environ.*, 24:281-328.

10. STAMBOULI, A.B., TRAVERSA, E., 2002, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,
 11. PETTERSSON, L.J., WESTERHOLM, R., 2001, State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 441-449
 12. WEISSBART, J., 1961, Fuel cells Electrochemical converters of chemical to electrical energy, *Journal of Chemical Education*, 38 (5), p.267
 13. ACRES, G.J.K., 2001, Recent advances in fuel cell technology and its applications, *Journal of Power Sources*, 100, Issues 1-2, Pages 60-66
 14. PERRY, M.L., FULLER T.F., 2002, A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 149, Issue 7, pp. S59-S67
 15. REN, X., ZELENAY P., THOMAS S., DAVEY J., GOTTERSFELD S., 2000, Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory, *Journal of Power Sources*, Volume 86, Issues 1-2, Pages 111-116
 16. ZALC J. M., 2002, Fuel processing for PEM fuel cells: transport.
 - 16.
- References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must [purchase](#) this article.
17. HIRANO, S., KIM J. and SRINIVASAN S., 1997, High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes, *Electrochimica Acta*, Volume 42, Issue 10, Pages 1587-1593
 18. HAILE, M.S., 2003, Fuel cell material and composites, *Acta Materialia*, Volume 51, Issue 19, Pages 5981-6000
 19. GUO, Q., QI Z., 2006, Effect of freeze-thaw cycles on the properties and performance of membrane-electrode assemblies, *Journal of Power Sources*, Volume 160, Issue 2, Pages 1269-1274
 20. SIERENS, R., VERHELST S., 2000, Experimental Study of a Hydrogen-Fueled Engine,” *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 123, 1/03
 21. ATILGAN İ., 1999, Hidrojen Enerjisi ve Uygulama Alanları, *Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 14(1), 17-30

22. HOGARTH M. P., HARDS G. A., 1996, Direct Methanol Fuel Cells, *Platinum Metals Review*, Volume 40 Issue 4 October Pages 150-159
23. ARICO A.S., SRINIVASAN S. , ANTONUCCI V., 2001, DMFCS: FROM FUNDAMENTAL ASPECTS TO TECHNOLOGY DEVELOPMENT, *FUEL CELLS*, VOLUME 1 ISSUE 2, PAGES 133 –161
24. MCLEAN G.F., NIET T., PRINCE S. and DJILALI N., 2002, An assessment of alkaline fuel cell technology, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 27, Issue 5, Pages 507-52
25. Dr. MICHAEL, BINDER J., 2006, Phosphoric Acid Fuel Cells, Mike Binder and Associates, Inc. Fuel Cell Consulting Services Champaign, IL *California Energy Commission Fuel Cell Workshop*, Sacramento, CA.
26. ANDREW, L.D., 2004, Molten carbonate fuel cells, Current Opinion, *Solid State and Materials Science*, Volume 8, Issue 5, Pages 379-383
27. HANKIN D., 2003, Fuel Cell Today, *FuelCell Energy*, MTU and the Direct Fuel Cell, 2, 24-29.
28. SINGHAL, S.C., 2000, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics*, Volume 135, Issues 1-4, Pages 305-313
29. MATSUZAKI Y., YASUDA I., 2000, The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration, *Solid State Ionics*, Volume 132, Issues 3-4, Pages 261-269
30. PETRUZZI, L., COCCHI S., FINESCHI F., 2003, A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering, *Journal of Power Sources*, Volume 118, Issues 1-2, Pages 96-107 Scientific Advances in Fuel Cell Systems
31. RAYMOND, A., 2000, Status of tubular SOFC field unit demonstrations, *Journal of Power Sources*, Volume 86, Issues 1-2, Pages 134-139
32. JIRICNY, V., SIU S., ROY A., EVANS J.W., 2000, Regeneration of zinc particles for zinc–air fuel cells in a spouted-bed electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 30, Number 6

33. ALLEN, R. M., BENNETTO, H.P., 1993, Microbial fuel-cells, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Volume 39-40, Number 1, 27-40.
34. LITSTER, S., MCLEAN, G., 2004, PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*, Volume 130, Issues 1-2, 3, Pages 61-76
35. GASTEIGER, H. A., PANELS, J. E. and YAN, S. G., 2004, Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, *Journal of Power Sources*, Volume 127, Issues 1-2, 10, Pages 162-171
36. NGUYEN, T.V. and KNOBBE, M.W., 2003, A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks, *Journal of Power Sources*, Volume 114, Issue 1, 25, Pages 70-79
37. TSUCHIYA, H., and KOBAYASHI, O., 2004, Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 29, Issue 10, Pages 985-990
38. MEHTA, V., COOPER, J.S., 2003, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *Journal of Power Sources*, Volume 114, Issue 1, 25, Pages 32-53
39. PARK, J., LI, X., 2006, Effect of flow and temperature distribution on the performance of a PEM fuel cell stack, *Journal of Power Sources* Volume 162, Issue 1, 8, Pages 444-459
40. MUKUNDAN, R., BROSHA E.L., GARZON F. H., 2004, A low temperature sensor for the detection of carbon monoxide in hydrogen, *Solid State Ionics*, Volume 175, Issues 1-4, Pages 497-501
41. RAMASAMY R.P., 2009, PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS, Membrane-Electrode Assemblies, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 787-805
42. AMBROSIO, E.P., FRANZIA, C., MANZOLI, M., PENAZZI, N., SPINELLI P., 2008, Platinum catalyst supported on mesoporous carbon for PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 12, Pages 3142-3145
43. WANG, L., HUSAR, A., ZHOU, T., LIU, H., A, 2003, Parametric study of PEM fuel cell performances, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 28, Issue 11, Pages 1263-1272

44. PEIGHAMBARDOUST, S.J., ROWSHANZAMIR, S., AMJADI M., Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, Article in Press
45. TANG, H., PEIKANG S., JIANG, S.P., WANG, F. and PAN, M., 2007, A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Volume 170, Issue 1, 30, Pages 85-92
46. DENVER, F.C. and MUNROE, N., 2006, Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Volume 160, Issue 1, 29, Pages 215-223
47. SHAO, Y., YIN, G., WANG, Z., GAO, Y., 2007, Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges, *Journal of Power Sources*, 167, 235–242
48. LI, Q., JENSENA, J.O., SAVINELLI, R.F., BJERRUM, N.J., 2009, High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, *Progress in Polymer Science*, 34, 449–477
49. ITOH, T., HAMAGUCHI, Y., UNO, T., KUBO, M., AIHARA, Y., SONAI, A., 2006, Synthesis, ionic conductivity, and thermal properties of proton conducting polymer electrolyte for high temperature fuel cell, *Solid State Ionics*, 177, 185 – 189
50. HIGASHIHARA, T., MATSUMOTO, K., UEDA, M., 2009, Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton Exchange membranes for fuel cells, *Polymer*, 50, 5341–5357
51. ZHANG, J., TANG, Y., SONG, C., ZHANG, J., 2007, Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 °C, *Journal of Power Sources*, 172, 163–171
52. QING, S., HUANG, W., YAN, D., 2005, Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated Polybenzimidazoles, *European Polymer Journal*, 41 1589–1595
53. GIESELMAN, A., MELINDA, B., REYNOLDS, J.R., 1992, Water-soluble polybenzimidazole-based polyelectrolytes, *Macromolecules*, 25 (18), 4832–4834
54. ACAR, O., SENA, U., BOZKURT, A., ATA, A., 2009, Proton conducting membranes based on Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)–Poly(vinylphosphonic acid) blends for fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 () 2724-2730
55. QIAN, G., DENNIS, W.S.Jr., BENICEWICZ, B.C., 2009, Synthesis and characterization of high molecular weight perfluorocyclobutyl containing

polybenzimidazoles (PFCB–PBI) for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Polymer* , 50 3911–3916

56. YANG., F., ZHAO,A., 2005, A new anhydrous proton conducting material based on phosphoric acid doped polyimide, *European Polymer Journal* 41 () 2505–2510

57.

References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must [purchase](#) this article.

57. ZHANG, J., TANG, Y., SONG, C., 2007, Polybenzimidazole membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 °C, *Journal of Power Sources* 172, 163–171

58. KERRES, J.A., 2001, Development of ionomer membranes for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, Volume 185, Issue 1, 15, Pages 3-27

59. ZAIDI, S.M.J., MIKHAILENKO, S. D., ROBERTSON,G. P., GUIVER, M. D., KALIAGUINE, S., 2000, Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science*, Volume 173, Issue 1, 10 Pages 17-34

60. ZHONG, S., CUI, X., FU, T. and NA, H., 2008, Modification of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane for reducing methanol crossover, *Journal of Power Sources*, Volume 180, Issue 1, 15, Pages 23-28

61. PU, H., WANG, D., 2006, Synthesis and characterization of sulphonated polymer derived from 6FDA-ODA polyimide, *Electrochimica Acta*, Volume 51, Issue 26, 5612-5617

62. WANG, J.L. , LEE, M.H., YANG, J. , 2005, Synthesis and characterization of sulphonated polymer derived from 6FDA-ODA polyimide, *Polymer Bulletin*, Volume 55, Number 5, 357-365

63. YE, X., BAI, H., HO, W.S., 2006, Synthesis and characterization of new sulfonated polyimides as proton-exchange membranes for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, Volume 279, Issues 1-2, 1, Pages 570-577

64. ZHAI, F., GUO, X., FANG, J., XU, H., 2007, Synthesis and properties of novel sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell application, *Journal of Membrane Science*, Volume 296, Issues 1-2, Pages 102-109

65. ZHANG, F., LI, N., CUI, Z., ZHANG, S., LI, S., 2008, Novel acid-base polyimides synthesized from binaphthalene dianhydride and triphenylamine-containing diamine as proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, vol. 314,1-2, pp. 24-32
66. ERDEMI, H., BOZKURT, A., MEYER, W.H., 2004, PAMPSA-IM based proton conducting polymer electrolytes, *Synthetic Metals*, Volume 143, Issue 1, , Pages 133-138
67. DELİGÖZ H., VATANSEVER, S., ÖKSÜZÖMER, F., KOÇ, S.N., ÖZGÜMÜŞ, S., GÜRKAYNAK, M. A., 2008, Preparation and characterization of sulfonated polyimide ionomers via post-sulfonation method for fuel cell applications, *Polymers for Advanced Technologies*, Volume 19, 1126-1132
68. MALAY, K., MITTAL, GHOSH, K. L., *Polyimides: fundamentals and applications*, ISBN: 0-8247-9466-4
69. EARLE, M.J., SEDDON, K.R., 2000, Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, No. 7, pp. 1391–1398,.
70. LEE S.Y., YASUDA, T., WATANABE, M., 2009, Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells, *J. Power Sources*, 24, 1478-1484
71. SEKHON, S.S. , KRISHNAN, P., SINGH, B., YAMADA, K., KIM, C.S., 2006, Proton conducting membrane containing room temperature ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 52, 1639–1644
72. CHOUDHURY, N.R. , SUBIANTO, S., MAYUR, K. M., DUTTA, N. K., KNOTT, R., Composite Polymer Electrolyte Containing Ionic Liquid and Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes for Anhydrous PEM Applications.

See [search results](#) for this author
Are you an author? [Learn about Author Central](#)

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Kastamonu'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Melekhatun İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimimi İstanbul Vatan Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2003 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. Mezuniyetimin ardından 2008 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler A.B.D.'nda yüksek lisans eğitime başladım. Kimyasal Teknolojiler A.B.D.'nda tez çalışmalarına devam etmekteyim.

Mesut YILMAZOĞLU