

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

**SÜLFOLANMIŞ MALEİK ANHİDRİT-STİREN
ARDIŞIK KOPOLİMER MEMBRANININ PROTON
DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Fatma ŞAHİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Satılmış BASAN**

**TEMMUZ 2011
ÇORUM**

Fatma Şahin tarafından hazırlanan “ Sülfolanmış Maleik Anhidrit-Stiren Ardışık Kopolimer Membranının Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi Performansının İncelenmesi ” adlı tez çalışması 08 /07/ 2011 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Satılmış BASAN

Doç.Dr. Uğur Adnan SEVİL


Yrd.Doç.Dr. Naki ÇOLAK


.....

.....

.....

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 15.03.2011. tarih ve 2011./03... sayılı kararı ile Fatma ŞAHİN ’in Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.


Doç. Dr. ALI KILIÇASLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Fatma ŞAHİN

**SÜLFOLANMIŞ MALEİK ANHİDRİT-STİREN ARDIŞIK KOPOLİMER
MEMBRANININ PROTON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Fatma ŞAHİN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2011

ÖZET

Sanayileşme ve bireylerin daha iyi yaşam isteklerini karşılayabilmek için, ihtiyaç duyulan enerji miktarı her geçen gün artmaktadır. Günümüzde kullanılan enerjinin büyük miktarı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ancak bu yakıtların yakın gelecekte rezervlerinin sona ermesi ve kullanımının çevre kirliliğini artırarak küresel ısınmaya neden olması, alternatif enerji kaynaklarına olan gereksinimi artırmaktadır. Yakıt hücreleri temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olmaları nedeniyle dünya da artan enerji ihtiyacını karşılayacak en önemli yaklaşımlardan birisidir.

Çeşitli türleri bulunan yakıt pilleri arasında, Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili (PDMYP) yakıt hücreleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması, hareketli aksamının bulunmaması ve saf suyun dışında başka bir atık oluşturmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür. PDMYP yakıt hücrelerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membranlardır. Bu membranlar oldukça pahalı olduğu için PDMYP'nin piyasada yaygınlaşmasını engellemektedir. Bu çalışmanın amacı; PDMYP'de kullanılmak üzere yüksek sıcaklıklara dayanıklı, mekanik, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek, proton iletkenliği yüksek, iyon geliştirme kapasitesi yüksek ve ucuz maliyetli bir membran geliştirmektir.

Bu çalışma kapsamında, maleik anhidrit (MA) ve stiren (S) monomerleri kullanılarak poli(MA-alt-S) kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen poli(MA-alt-S) kopolimerine, sülfanilik asit bağlanmıştır. Daha sonra ağırlıkça % 20 oranında

polietilen glikol (PEG) ilave edilerek poli(MA-alt-S)/PEG membranı hazırlanmıştır. Hazırlanan poli(MA-alt-S)/PEG membranın karakterizasyonu; DSC, TGA, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C NMR, atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ve elemental analiz yapılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca membranın su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenlik değerleri incelenmiştir. Son olarak membranın tekli yakıt hücresi denemesi yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Yakıt pilleri, proton değişim zarlı yakıt pili, kopolimer, maleik anhidrit, stiren, polietilen glikol

**EXAMINATION OF SULPHONATED MALEIC ANHYDRIDE-*alt*-STYRENE
COPOLYMER MEMBRANE'S PROPERTIES BY PROTON EXCHANGE
MEMBRANE FUEL CELL**

Fatma ŞAHİN

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2011

ABSTRACT

Industrialization and individuals' requirements are needed for a better life increases the amount of energy everyday. Today, a large amount of energy supplies from fossil fuels. However, the reserves of these fuels will run out and the use of these causes environmental pollution which increasing global warming. Thus, this is increasing the need for alternative energy sources. Fuel cells are clean, renewable and sustainable energy sources, so they are the most important approaches for the increasing energy needs.

Among the various types of fuel cells, Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is a type of most interested. Because of low operating temperature to achieve high efficiency, quiet operation, the moving assembly and lack of waste other than pure water. The most important element of PEMFC is proton-conduction properties of polymeric membranes. These membranes are very expensive in the market, so this is against the spread of PEMFC. The purpose of this study is to develop polymeric membranes that can compatible with PEMFC. This membrane should have many properties. These are mechanical, thermal and chemical stability, high proton conductivity, high ion exchange capacity and low cost.

In this study, maleic anhydride (MA) and styrene (S) monomers were used in order to synthesize poly(MA-co-S) copolymers. Poli(MA-co-S) copolymer is sulfonated by sulphanic acid. Then, by 20 % weight polyethylene glycol (PEG) was added to poly (MA-co-S)/PEG membrane was prepared. Poly(MA-co-S)/PEG membrane was

characterized by means of DSC, FTIR, TGA, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, atomic force microscope (AFM) and elemental analyses. In addition to this, swelling degree, ion exchange capacity and proton conductivity were investigated. Finally, single cell performance was tested.

Key words: Fuel cells, proton exchange membrane fuel cell, copolymer, maleic anhydride, styrene, polyethylene glycol

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve tez çalışmalarımı yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Satılmış BASAN hocama ve tezim süresince ihtiyaç duyduğum her anda benden yardımını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Naki ÇOLAK'a teşekkür ederim. Yakıt pilinin çalıştırma düzeneğinin oluşturulmasında, ihtiyaç duyduğum kimyasalların temin edilmesi konusunda yardımlarını benden esirgemeyen, birikim ve deneyimlerinden yararlandığım Yrd.Doç.Dr. Erdal Karadurmuş'a teşekkür ederim.

Hitit Üniversitesi BAP birimine, MUH.01.10.01 numaralı projeye katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tez süresince tez hakkında destekleyici tartışmalar yaptığım arkadaşlarım Uzm. Semin BAYRAK, Uzm.Bengi Özkahraman, Arş.Gör. Filiz BEKTAŞ, Arş.Gör. Tuğba TETİK'e ve ev arkadaşım Arş.Gör. Emel Tamahkar'a teşekkür ederim. Ayrıca tüm hayatım boyunca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme sevgi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER ve KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Polimerlerle İlgili Genel Kavramlar.....	3
2.1.1. Polimerleşme tepkimeleri.....	6
2.1.1.1. Serbest radikal polimerleşmesi	8
2.1.1.1.1. Serbest radikal kopolimerleşme kinetiği	11
2.1.1.1.2. Reaktivite oranları ve kopolimer bileşimi ilişkisi	15
2.1.1.1.3. Reaktivite oranlarının belirlenmesi	16
2.1.2. İyonik ve koordinasyon kompleks polimerleşmesi.....	16
2.1.3. Maleik anhidrit monomeri ve kopolimerinin özellikleri.....	17
2.1.4. Polimerlerin çözünürlüğü.....	18
2.1.5. Polimerlerin mol kütleleri	20
2.2. Hidrojen	20
2.2.1. Hidrojenin elde edilmesi, depolanması ve taşınması.....	22
2.2.2. Hidrojen enerji sistemi	24
2.3. Yakıt Pilleri	25
2.3.1. Yakıt pillerinin tarihçesi.....	25
2.3.2. Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi ve avantajları.....	27
2.3.3. Yakıt hücresi türleri.....	30
2.3.3.1. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	32
2.3.3.2. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	33
2.3.3.3. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP).....	34
2.3.3.4. Alkali Yakıt Pili (AYP).....	35

2.3.3.5. Direk Metanol Yakıt Pili (DMYP).....	37
2.3.3.6. Proton Değişim Membran Yakıt Pili (PDMYP).....	39
2.3.3.6.1. Ticari Olarak Kullanılan Proton Değişim Membranlar	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM	42
3.1. Materyal	42
3.2. Yöntem.....	43
3.2.1. Kopolimerin hazırlanması.....	43
3.2.2. Poli (MA-alt-S) kopolimerinin sülfonlanması	45
3.2.3. Membran karakterizasyonu	46
3.2.3.1. Su tutma kapasitesi.....	46
3.2.3.2. İyon değişim kapasitesi	47
3.2.3.3. TGA çalışmaları	47
3.2.3.4. DSC çalışmaları	47
3.2.3.5. Proton iletkenlik ölçümleri.....	47
3.2.3.6. FTIR çalışmaları.....	48
3.2.3.7. NMR çalışmaları	48
3.2.3.8. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AKM)	48
3.2.3.9. Elemental Analiz	49
3.2.4. Yakıt Hücresi Çalışmaları	49
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	52
4.1. Poli (MA-alt-S)/PEG Membran Sentezi	52
4.2. Membran Karakterizasyonu	53
4.2.1. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının şişme özellikleri.....	53
4.2.2. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının iyon değişim kapasitesi değeri.....	54
4.2.3. TGA-DTG analizi	54
4.2.4. DSC Analizi	55
4.2.5. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının proton iletkenlik değerleri.....	56
4.2.7. NMR analizi	61
4.2.8. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının AKM ile karakterizasyonu.....	63
4.2.9. Elemental analiz	66
4.3. Yakıt Hücresi Çalışmaları	66
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	69

6. KAYNAKLAR	71
7. EKLER.....	74
EK 1- a) 100 °C’de Kurutulmuş membranın AFM sonuçları	74
b) % 100 Nemli membranın AFM sonuçları.....	75
EK-2 Henatech yakıt hücresi çalışma ekranı	76
EK-3 Henatech yakıt hücresi akım-voltaj ölçüm ekranı	77
8. ÖZGEÇMİŞ	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Radikallik polimerleşmesinin başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler	8
Çizelge 2.2. Hidrojenin özellikleri	21
Çizelge 2.3. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri.....	22
Çizelge 2.4. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri.....	31
Çizelge 2.5. Metanol ve temel hidrojen depolama teknolojileri için enerji yoğunluğu	37
Çizelge 3. 1. Kullanılan kimyasallar	42
Çizelge 3. 2. Kullanılan cihazlar	43
Çizelge 3. 3. MA-S, MA-MMA ve MA-MMA kopolimerlerinin tepkime koşulları.	44
Çizelge 4.1.Poli(MA-alt-S)/PEG membranının iletkenlik hücresinde ölçülen potansiyel (mV) ve akım değerleri (mA)	57
Çizelge 4. 2. Proton iletkenlik değerleri.....	58
Çizelge 4.3. Elemental analiz yöntemiyle belirlenen membran bileşimleri.....	66
Çizelge 4.4. Öngörülen poli(MA-alt-S)/PEG membranının bileşimleri	66
Çizelge 4. 5. Farklı sıcaklıklardaki PEMYP performans değerleri.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimerleşme tepkimesi sonucunda stirenden polystiren oluşması	3
Şekil 2.2. Rastgele kopolimerlerde monomerlerin zincir boyunca dağılımı.....	4
Şekil 2.3. Ardışık kopolimerlerde monomerlerin zincir boyunca dağılımı	4
Şekil 2.4. Blok kopolimerlerde monomerlerin zincir boyunca dağılımı.....	4
Şekil 2.5. Aşırı kopolimerlerde monomerlerin zincir boyunca dağılımı	4
Şekil 2.6. a) Doğrusal polimer b) Dallanmış polimer c) Çapraz bağlı polimer	6
Şekil 2.7. BPO 'nun parçalanma tepkimesinden oluşan radikaller	7
Şekil 2.8. Zincir polimerleşmesinin büyüme basamağında vinil monomerinden oluşabilecek olası ara ürünler	8
Şekil 2.9. Serbest radikal polimerleşmesinin başlama, büyüme ve sonlandırma adımları	10
Şekil 2.10. Maleik anhidrit monomerinin kimyasal yapısı	18
Şekil 2.11. Polimerlerin çözünmesinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.12. Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler.....	23
Şekil 2.13. Hidrojen üretimi, depolanması ve tüketimin basit şeması	24
Şekil 2.14. Hidrojen enerji sistemi	25
Şekil 2.15. Fosforik asit yakıt pili	32
Şekil 2.16. Katı oksit yakıt pili	34
Şekil 2.17. Erimiş karbonat yakıt pili	35
Şekil 2.18. Alkali yakıt pili	36
Şekil 2.19. Direk metanol Yakıt Pili	38
Şekil 2.20. Proton değişim zarlı yakıt pili.....	40
Şekil 3. 1. Poli(MA-alt-S) kopolimeri sentezinde kullanılan deney düzeneği	44
Şekil 3. 2. İletkenlik ölçüm hücresi.....	48
Şekil 4. 1. Poli (MA-alt-S) kopolimerinin ön görülen yapısı	52
Şekil 4. 2. Poli (MA-alt-S) kopolimerinden poli(MA-alt-S)/PEG membran sentezi.	52
Şekil 4. 3. Poli(MA-alt-S)/PEG membranın öngörülen yapısı	53
Şekil 4. 4. TGA-DTG eğrisi.....	55

Şekil 4. 5. DSC eğrisi.....	56
Şekil 4. 6. Farklı sıcaklık değerlerinde ölçülen direnç değerleri.....	58
Şekil 4. 7. Farklı sıcaklık değerleri için ölçüden proton iletkenlik değerleri.....	59
Şekil 4.8. Poli (MA-alt-S)/PEG membranının log σ 'ye karşı 1/T grafiği.....	60
Şekil 4.9. Poli(MA-alt-S) kopolimeri ve (MA-alt-S)/PEG membranının FTIR spektrumu	61
Şekil 4. 10. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının ^1H -NMR spektrumu.....	62
Şekil 4. 11. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının ^{13}C -NMR spektrumu	63
Şekil 4.12. Poli (MA-alt-S)/PEG membranının AKM görüntüleri a) 100°C'de kurutulmuş membranın 2D görüntüleri b) % 100 nemli membranın 2D görüntüleri c) 100°C'de kurutulmuş membranın 3D görüntüleri b) % 100 nemli membranın 3D görüntüleri	65
Şekil 4. 13. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının yakıt pili performansı	66

RESİMLER DİZİNİ

Resim 2.1. Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.....	26
Resim 2.2. Gemini’de kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi.....	27
Resim 2. 3.Yakıt pilinin çalışma prensibi	28
Resim 2.4.Yakıt hücresi bileşimi	29
Resim 3. 1. Poli(MA-alt-S)/PEG membranı	46
Resim 3. 2. PDMYP'de kullanılan a) bipolar tabakalar b) membranının yerleştirilmesi	50
Resim 3. 3. PDMYP test istasyonu	51

SİMGELER ve KISALTMALAR

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

A	Membran Yüzey Alanı
AKM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BPO	Benzoil Peroksit
D	İki Pt Elektrot Arasındaki Uzaklık (cm)
DMF	N,N- Dimetilformamit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
E	Potansiyel (vo)
FTIR	Fourier Transform Infrared
IEC	İyon Değişim Kapasitesi (meq./g)
m	Kütle kaybı (%)
MA	Maleik Anhidrit
n	Elektron Sayısı
Navg	Avagadro Sayısı ($6,02 \times 10^{23}$ molekül/mol)
NaCl	Sodyum Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonanz Spektrometresi
P	Basınç (Pa)
PEG	Polietilen Glikol
PDMYP	Polimer Değişim Zarlı Yakıt Pili
Pt	Platin
q	Yük (coloumbs/mol)
R	İdeal Gaz Sabiti (J/kgmol.K)
r	Membran Direnci (ohm)
S	Stiren
T	Sıcaklık (K veya °C)
TGA	Termogravimetrik Analiz Sistemi
V	Hacim (ml)

V_m	Molar Hacim (m^3/mol)
W_d	Kuru Membran Ağırlığı (g)
W_f	Bir gece boyunca suda bekletilmiş membran ağırlığı (g)
ΔG	Gibbs Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)
ΔH	Entalpi Değişimi (kJ/mol)
σ	Proton iletkenlik ($1/\Omega.cm$)

1. GİRİŞ

Polimerler düşük üretim maliyetleri, kolay şekil almaları ve amaca uygun üretilibilmeleri nedeniyle her alanda yaygınlaşmıştır. Polimerler, elektrik elektronik alet parçaları, yapıştırıcılar, levha ve plakalar, kalıplanmış malzemeler, boyalar, cam lif takviyeli parçalar, lif, lastik, paketleme malzemesi, misina, dikiş ipliği, çeşitli aletler, elastomer, izolasyon, köpük, yer döşemesi, yüzey kaplamaları, su itici malzeme, kapsülleme malzemesi, kap ve kutular, oyuncak, mutfak eşyaları, boru ve tüp, kablo kılıflaması, steril edilebilir tıbbi malzeme, yağmurluk, tekstil ve kağıt endüstrisi gibi hayatımızın birçok alanında yer almaktadır (Saçak, 2006). Son yıllarda ise polimerler bu yaygın kullanımlarına ek olarak proton değişim membran yakıt hücreleri için yeni membranların geliştirilmesinde kullanılmaktadır.

Endüstri devriminden günümüze kadar birincil enerji kaynaklarında sistemli bir değişim olduğu bilinmektedir. Başlangıçta katı (kömür) ağırlıklı enerji kaynağı, daha sonra sıvıya (petrole) dönüşmüş ve içinde bulunduğumuz yıllar içerisinde de sıvıdan gaza (doğal gaz, LPG) kısmi bir geçiş gerçekleşmiştir. Bu gelişmede azalan enerji kaynaklarının oluşturduğu etki kadar çevre kirliliği de rol oynamıştır. Nitekim üretilen aynı enerji miktarı için gerekli kömür, petrol, doğal gazın oluşturduğu çevre kirliliği verilen sıra içerisinde azalmaktadır. Enerji kaynağı olarak hidrojenin önemi bu sıra içerisindeki yerinden kaynaklanmaktadır. Hidrojen, tepkime sonucu diğer yakıtların sebep olduğu CO, CO₂, C_nH_m, SO_x, NO_x vb. oluşumların aksine yalnızca su oluşturmaktadır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan bir enerji kaynağıdır.

Alternatif enerjilerden ve geleceğin yakıtlarından biri hidrojen enerjisidir. Hidrojenden elektrik üretimini sağlayan yakıt hücre teknolojisi de geleceğin yenilenebilir, temiz ve yüksek verimli enerji çözümü olarak kabul görmektedir. Yakıt hücre sistemleri, kullanılan elektrolite göre sınıflandırılır. Günümüzde bilinen altı çeşit yakıt hücresi bulunmaktadır. Bunlar: fosforik asit yakıt pili, katı oksit yakıt pili, erimiş karbonat yakıt pili, alkali yakıt pili, direk metanol yakıt pili ve polimer değişim zarlı yakıt pilleridir. Elektrokimyasal tepkimelerden geçerek elektrik üretmek için hidrojeni kullanan Polimer Değişim Zarlı Yakıt Pilleri (PDMYP),

özellikle taşımacılıkta içten yanmalı motorlar yerine, çevre dostu olarak kullanabilmek için geliştirilmeye çalışılmaktadır.

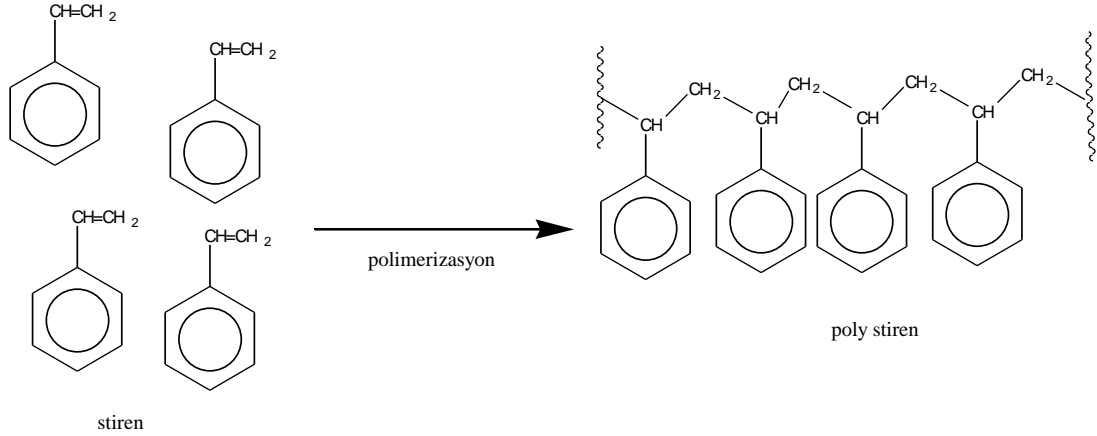
PDMYP’i yüksek verimi, düşük sıcaklıklarda kullanılabilmesi, sessiz çalışmaları ve çevre dostu olmalarından ötürü, geleceğin enerji üretim cihazları arasındadır (Doğan, 2008). Fakat yakıt hücreleri günümüzde tam anlamıyla ticari olarak kullanılamamaktadır. Burada en önemli etken PDMYP’in ana elemanı olan membranın istenilen ömre ulaşamaması, yüksek sıcaklık ve nemde mekanik ve kimyasal hasar göstermesidir.

Yüksek Lisans Tez çalışmasında, PDMYP kullanılmak üzere yeni polimerik membranların hazırlanması amaçlanmıştır. Bu çalışma kapsamında, poli(MA-alt-S)/PEG membran hazırlanarak yakıt hücresi performansları belirlenmiştir. Bu çalışmanın önemi, ülkemizin enerjide dışa bağımlılığını azaltmak ve dünya da fosil yakıtların sebep olduğu küresel ısınma sorununun çözümüne katkıda bulunmaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerlerle İlgili Genel Kavramlar

“Polimer” kelimesi, Yunancada çok anlamına gelen “polus” ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiş “çok parça” anlamına gelen bir kelimedir (Hall, 1897). Polimerler çok sayıda aynı veya farklı monomer ya da grupların kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları yüksek mol kütleli bileşiklerin genel adıdır. Polimerleri oluşturmak üzere bir araya gelen en küçük yapısal molekül birimlerine monomer adı verilmektedir. Monomer molekülleri, polimerleşme tepkimeleri üzerinden polimer moleküllerine dönüşürler (Şekil 2.1). Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce monomer bulunabilir.



Şekil 2.1. Polimerleşme tepkimesi sonucunda stirenden polystiren oluşması

Polimeri oluşturan monomerlerin aynı ya da farklı olmasına göre polimerlerin sınıflandırılması farklılık göstermektedir:

- a) *Homopolimer*, polimer zincirinde tek tip monomer biriminin tekrarlanmasıyla meydana gelen yapıdır.
- b) *Kopolimer*, polimer zincirinde farklı monomer birimleri kullanılarak oluşturulan yapıdır. Kopolimer zincirinde kimyasal yapıları birbirinden farklı üç monomer birimi kullanıldığında ise *terpolimer* tanımlaması yapılmaktadır (Saçak, 2002).

Kopolimerler, A (dolgusuz) ve B (dolgulu) ile sembolize edilen monomer birimlerinin zincir boyunca diziliş biçimine göre de 4'e ayrılmaktadır:

1. Rastgele Kopolimerler: Farklı monomer birimlerinin zincir boyunca diziliş biçimlerinde belirli bir düzen bulunmaz.



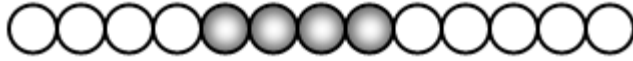
Şekil 2.2. Rastgele kopolimerlerde monomerlerin zincir boyunca dağılımı

2. Ardışık Kopolimerler: Farklı monomer birimlerinin zincir boyunca diziliş biçimlerinde belirli bir düzen vardır. Monomerler art arda bir tane monomerin birinden bir tanede diğerinden gelecek şekilde sıralanırlar.



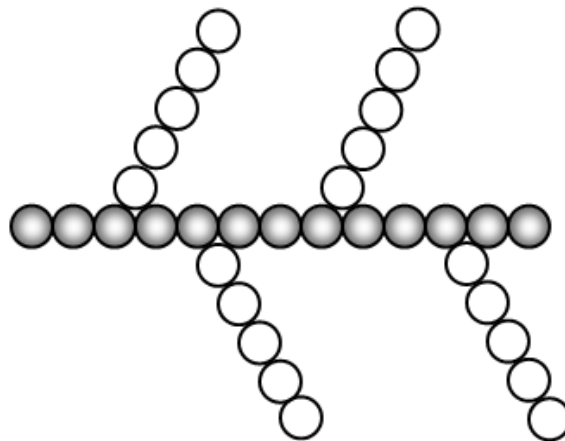
Şekil 2.3. Ardışık kopolimerlerde monomerlerin zincir boyunca dağılımı

3. Blok Kopolimerler: Kimyasal yapıları birbirinden farklı iki ayrı monomerin oluşturduğu homopolimer zincirinin birbirlerine uçlardan bağlanması ile meydana gelen yapıdır.



Şekil 2.4. Blok kopolimerlerde monomerlerin zincir boyunca dağılımı

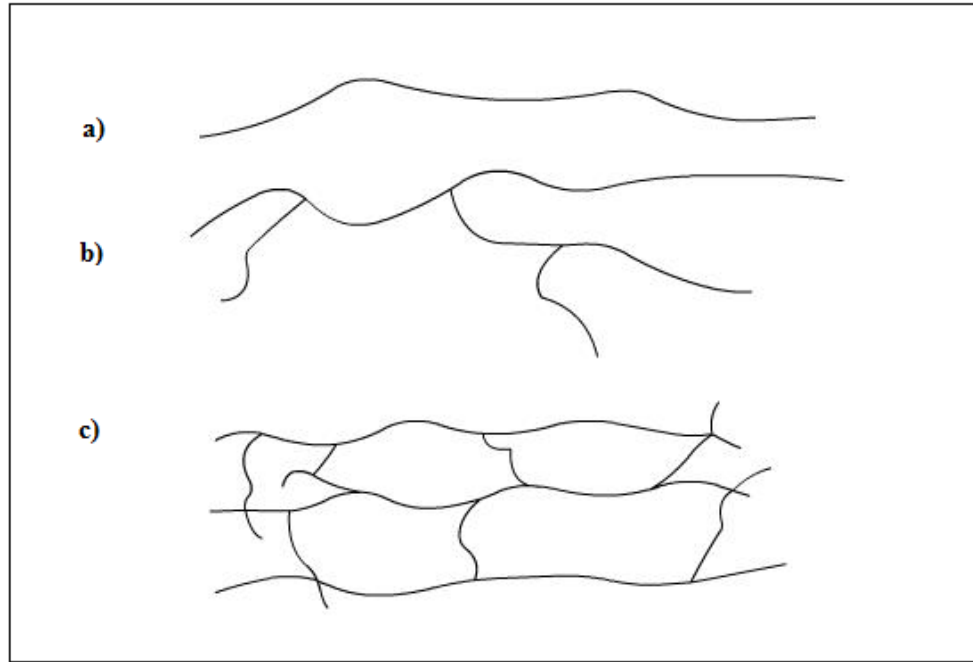
4. Aşı Kopolimer: Kimyasal yapıları birbirinden farklı iki ayrı monomerin oluşturduğu homopolimer zincirlerinin zincir sonları dışında başka bir yerden birbirlerine bağlanması ile meydana gelen yapıdır.



Şekil 2.5. Aşı kopolimerlerde monomerlerin zincir boyunca dağılımı

Yapıları ister homopolimer isterse kopolimer olsun polimerler, zincir biçimlerine göre; doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilirler. Ana zincirleri üzerindeki

atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere *doğrusal polimer* denir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlanabilir (Şekil 2.6.a). Doğrusal polimerler yalnız uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler. Bazı polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır, bunlara *dallanmış polimer* denir. Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde ayrıca başka dallarda bulunabilir (Şekil 2.6.b). Yan gruplar, yan dal değildir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerden farklıdır. Kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerden ayrılırlar. Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması da olasıdır (Şekil 2.6.c). *Çapraz bağlı polimerler* denilen bu tip polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması ağı polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, uygun çözücülerde şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerlerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada (ağ-yapı) polimer çözücülerden etkilenmez (Basan, 2001).



Şekil 2.6. a) Doğrusal polimer b) Dallanmış polimer c) Çapraz bağlı polimer

2.1.1. Polimerleşme tepkimeleri

Polimerler, sentezlenme yöntemine göre mekanizmaları göz önünde bulundurularak kondenezyon (basamak) ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki farklı grup altında incelenmektedir.

Basamaklı polimerleşmede iki farklı bifonksiyonel monomer bulunur. Bunların X ve Y grupları içerdikleri kabul edilirse, polimerleşme aşağıdaki genel denklemle gösterilebilir (Beşergil, 2002):

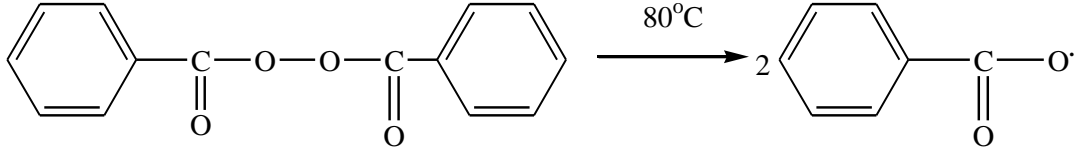


X ve Y grupları arasında fonksiyonel birimi oluşur. Basamaklı polimerleşme mekanizmaları altı grupta toplanabilir:

1. Karbonil katılma-ayrılma tepkimeleri
2. Karbonil katılma-süstitüsyon tepkimeleri
3. Nükleofilik süstitüsyon tepkimeleri
4. Çifte - bağ katılma tepkimeleri
5. Serbest- radikal bağlanması
6. Aromatik elektrofilik-süstitüsyon tepkimeleri

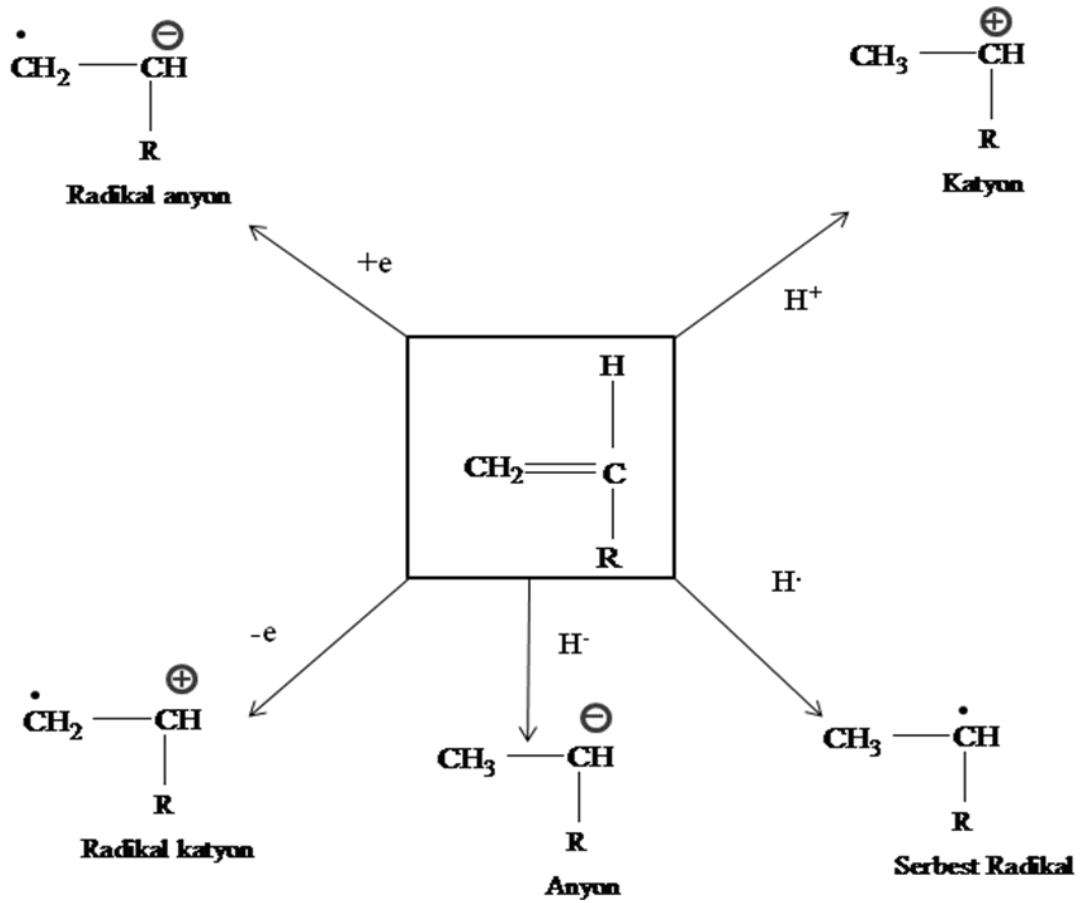
Zincir polimerleşmesi, monomer birimlerinin büyümekte olan polimer zincirine birer birer ve hızla katılmasıyla oluşan polimerleşme yöntemidir. Serbest radikal polimerleşmesi, radikaller üzerinden yürütülen zincir polimerleşmesidir. Radikal,

çiftleşmemiş elektronu bulunan kimyasal türlerin genel adıdır. Zincir büyümesi hızlı bir şekilde meydana gelir. Bu nedenle polimerleşmenin her aşamasında ortamda, yalnızca yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunmaktadır. Katılma polimerleşmesini başlatma, benzoil peroksit (BPO) , azobisisobutironitril (AIBN) gibi bazı organik bileşiklerin ısı etkisiyle bozunarak serbest radikaller verilmesiyle ve bu radikaller başlatıcı olarak kullanılmasıyla gerçekleşmektedir. Farklı bozunma sıcaklığına sahip BPO başlatıcısının parçalanma tepkimesi sonucunda meydana gelen serbest radikallerin kimyasal yapıları tepkime sıcaklığını da içerecek şekilde aşağıda verilmiştir (Karakuş, 2011):



Şekil 2.7. BPO 'nun parçalanma tepkimesinden oluşan radikaller

Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (anyon ve katyon) ya da koordinasyon kompleksleri üzerinden de yürütülebilmektedir (Şekil 2.8) :



Şekil 2.8. Zincir polimerleşmesinin büyüme basamağında vinil monomerinden oluşabilecek olası ara ürünler (Solomon, 1979)

2.1.1.1. Serbest radikal polimerleşmesi

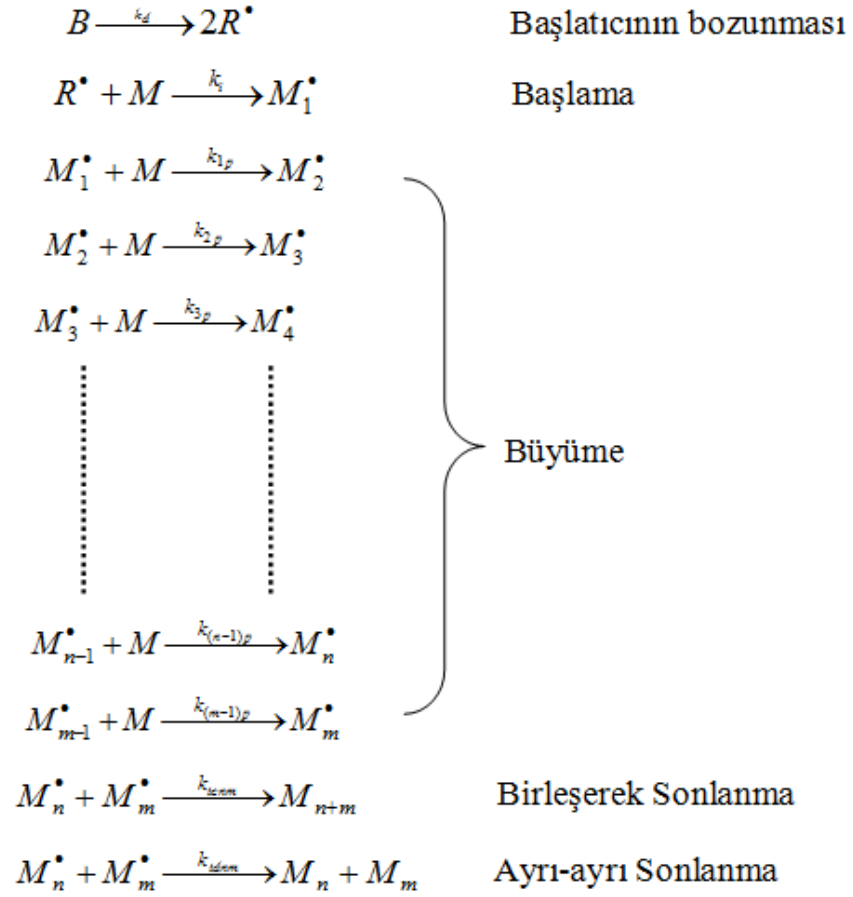
Polimerleşmeyi başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilmektedir (Çizelge 2.1). Radikallik polimerleşmenin başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

Çizelge 2.1. Radikallik polimerleşmesinin başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler (Karakuş, 2011)

Kimyasal Maddeler	Fiziksel Etkenler
Organik peroksit veya hidroperoksitler	Isı
Azo bileşikleri	Işık ve UV-ışınları
Redoks başlatıcılar	Yüksek enerjili ışınlar
Organometalik bileşikler	Elektrokimyasal yöntem
	Ultra ses yöntemi

Serbest radikal polimerleşmesi; başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere 3 aşamada gerçekleşmektedir. Şekil 2.9'da gösterilen mekanizmada; M : monomer, R^\bullet : başlatıcının bozunmasıyla oluşan serbest radikaller, M_1^\bullet , M_2^\bullet , M_3^\bullet , M_n^\bullet , M_m^\bullet , büyümekte olan aktif polimer zinciri, M_n , M_m ve M_{n+1} sonlanmış yani aktifliğini yitirmiş polimer zincirlerini göstermektedir. Radikallik katılma polimerleşmesi için başlatıcının bozunmasını, başlama, büyüme ve sonlanma adımları kullanılan bu mekanizmada k_d , k_i , k_{1p} $k_{(m-1)p}$, k_{tc} ve k_{td} tepkime hız sabitlerini göstermektedir. Mekanizma, zincir transfer tepkimelerinin olmadığı varsayılarak yazılmıştır (Saçak, 2004).

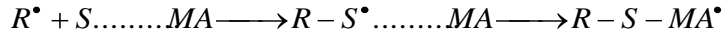
*Başlama adımı*nda, bir monomerin polimerleşmesi bu monomer varlığında polimerleşme ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerleşmeyi başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da bazı fiziksel etkenler yardımıyla üretilir (Şekil 2.9). *Büyüme adımı*nda, aktif radikal merkezler hızla monomer moleküllerini kendilerine katarak zinciri büyütürler. *Sonlanma adımı*nda, aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirerek ölü polimer zincirlerine dönüşürler. Zincir sonlandırmalarına neden olan etkin tepkimeler, aktif polimer zincirlerinin birbirleri arasında ilerlemektedir. Sonlanma tepkimeleri, iki ayrı aktif zincirin bir araya gelerek oluşturdukları *birleşerek sonlama* ya da iki aktif zincirin tepkimeye girerek radikal olmayan iki kararlı moleküle dönüşmesiyle *ayrı-ayrı sonlanma* şeklinde olabilmektedir (Karakuş, 2011).



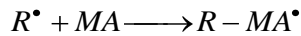
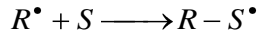
Şekil 2.9. Serbest radikal polimerleşmesinin başlama, büyüme ve sonlandırma adımları

Maleik anhidrit-stiren kopolimeri için önerilen büyüme tepkimesi, hem kompleksin hem de serbest haldeki monomerlerin başlama ve zincir büyüme basamaklarındaki katılımlarını içermektedir.

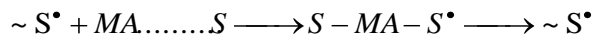
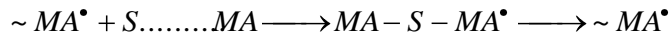
a) Kompleks-bağ monomerleri yoluyla başlama:



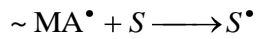
b) Serbest monomerler yoluyla başlama:



c) Kompleks-bağ monomerleri yoluyla zincir büyümesi :



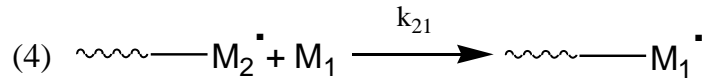
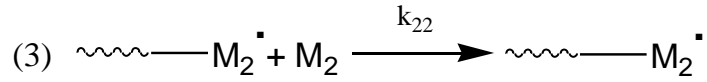
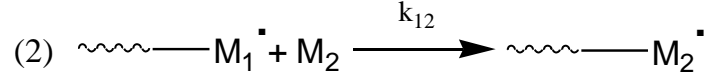
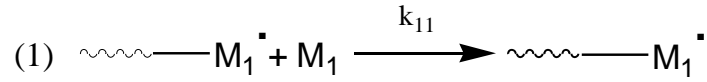
d) Serbest haldeki monomerler yoluyla zincir büyümesi:



Burada MA: maleik anhidrit, S: stiren ve R^{\bullet} radikali göstermektedir (Sanmathi ve ark., 2004).

2.1.1.1.1. Serbest radikal kopolimerleşme kinetiği

Kimyasal başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilen polimerleşme ortamında ayrıca M_1 ve M_2 gibi radikal yolla polimerleşmeye yatkın iki monomer bulunursa, başlatıcılardan oluşan serbest radikallerin (R^{\bullet}) etkisiyle her iki monomerin ilk aktif birimleri oluşur ($R - M_1^{\bullet}$ ve $R - M_2^{\bullet}$). Monomerik aktif birimler her iki monomeri de katabilecekleri için polimerleşme ortamında beklenen dört olası büyüme tepkimesinden biri aşağıdaki gibidir (Saçak, 2002) :



Tepkime (1) & Tepkime (3) : Sırasıyla k_{11} ve k_{22} hız sabiti ile verilen, ucu M_1 ve M_2 monomerinden türemiş bir radikal olan zincirin M_1 ve M_2 monomerlerini katmasını gösteren homopolimerleşme tepkimesidir. Bu tepkimler de radikal türlerinin sayısı ve bağıl oranları değişmez.

Tepkime (2) & Tepkime (4) : Sırasıyla k_{12} ve k_{21} hız sabitleri ile verilen, aynı zincirin diğer monomerleri olan M_2 'ye M_1 'i katmasını göstermektedir. Bu iki tepkimde toplam radikal sayısı değişmez, ancak her bir aktif tür diğer monomeri kattığı için radikal türlerinin oranı değişir.

Kopolimerleşme tepkimelerinde kinetik eşitlikler, genel radikallik homopolimerleşmesinde yapılan varsayımlara benzer varsayımlar yapılarak çıkarılabilir. Birinci varsayım, etkin polimer zinciri ucundaki radikallerin aktivitesinin zincir boyundan bağımsız olduğudur. Bu varsayımda her boy zincirin vereceği büyüme tepkimesi k_{11} , k_{12} , k_{21} ve k_{22} sabitleri gibi tek bir hız sabiti ile gösterilebilir. Ayrıca, monomerlerin yalnızca büyümekte olan uzun aktif polimer zincirleri tarafından harcandığı varsayılarak, başlama adımında harcanan monomer miktarı göz önüne alınmaz. Bu varsayımlar doğrultusunda M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları, yukarıda verilen büyüme tepkimelerinden yola çıkılarak şu şekilde yazılır (Karakuş, 2011) :

$$-\frac{d[\text{M}_1]}{dt} = k_{11} [\text{M}_1^\bullet] [\text{M}_1] + k_{21} [\text{M}_2^\bullet] [\text{M}_1] \quad (2.2)$$

$$-\frac{d[\text{M}_2]}{dt} = k_{22} [\text{M}_2^\bullet] [\text{M}_2] + k_{12} [\text{M}_1^\bullet] [\text{M}_2] \quad (2.3)$$

Burada; $[M_1^\bullet]$ aktif merkezi M_1 monomerinden türemiş; $[M_2^\bullet]$, aktif merkezi M_2 monomerinden türemiş her boy zincirlerin derişimini gösterir. Bu eşitliklerdeki hız bağıntılarının oranlanmasıyla,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left(k_{11} [M_1^\bullet] + k_{21} [M_2^\bullet] \right)}{[M_2] \left(k_{12} [M_1^\bullet] + k_{22} [M_2^\bullet] \right)} \quad (2.4)$$

şeklinde monomer birimlerinin harcanma hız oranı ($d[M_1]/d[M_2]$) bulunur. Harcanmış olan monomerler kopolimerin yapısına katıldığı için, bu oran aynı zamanda elde edilecek olan kopolimerin bileşimini gösterir. Eşitlik 2.4'de belirlenemeyecek olan $[M_1^\bullet]$ ve $[M_2^\bullet]$ derişimlerini yok etmek için kararlı-hal ilkesinden yararlanılır. Kararlı hal koşullarında M_1^\bullet ve M_2^\bullet radikal türlerinin derişimi ve bağıl türleri sabittir.

Mekanizmada (1) no'lu tepkime M_1^\bullet radikalinin sayısı etkilenmez. M_1^\bullet radikali (4) nolu tepkime ile oluşurken (2) no'lu tepkime ile harcanır.

$$\frac{d[M_1^\bullet]}{dt} = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] - k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = 0 \quad (2.5)$$

Mekanizmada (2) no'lu tepkime M_2^\bullet radikal türünün sayısını etkilemez. M_2^\bullet radikali (2) no'lu tepkime ile oluşurken (4) no'lu tepkime ile harcanır. Bu nedenle kararlı halde M_2^\bullet radikalinin birim zamanda derişimindeki değişim M_1^\bullet radikali ile aynıdır.

$$\frac{d[M_2^\bullet]}{dt} = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] - k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = 0 \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.5 ya da Eşitlik 2.6' dan şunu yazabiliriz:

$$k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7'den M_1^\bullet 'i (veya M_2^\bullet 'i) çekersek:

$$M_1^\bullet = \frac{k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{12}[M_2]} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8'i, Eşitlik 2.4'de yerine koyarsak:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{k_{11} \frac{[M_1]}{k_{12}} + k_{21}[M_2]}{k_{21}[M_1] + k_{22}[M_2]} \right) \quad (2.9)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki pay ve payda k_{21} ile bölüldüğünde:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1] + [M_2]}{[M_1] + \frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2]} \right) \quad (2.10)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte yer alan k_{11}/k_{12} ve k_{22}/k_{21} oranları, aşağıdaki gibi reaktivite oranı olarak bilinen r_1 ve r_2 simgeleri ile gösterilir:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2.11)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.10'daki reaktivite oranları kullanılarak yeniden yazılmasıyla kopolimer eşitliği (veya kopolimer bileşim eşitliği) olarak bilinen şu eşitlik elde edilir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (2.13)$$

Kopolimer eşitliği; elde edilecek olan kopolimerin içerisindeki her bir monomerin miktarının, reaktivite oranlarına ve başlangıçta alınan (ya da ortamda bulunan) monomer derişimlerine bağlı olarak hesaplanmasını sağlar. Kopolimer eşitliğinden yararlanılarak aşağıdaki genellemeler yapılabilir:

- ❖ Derişim oranları birimsiz olduğundan kopolimerleşme ortamının seyreltilmesi ya da değiştirilmesi eşitliği etkilemez yani kopolimer bileşimi değişmez.
- ❖ Eşitlikte başlama ve sonlanma tepkimelerine ilişkin bir terim bulunmadığı için kopolimerleşmenin başlatılma ve sonlanma türü, kopolimer bileşimini etkilemez.
- ❖ Eşitlikte ortam özelliklerine yönelik bir terim bulunmaz. Bu nedenle sisteme dışarıdan katılan maddelerin r_1 ve r_2 'nin sayısal değeri üzerine etkisi önemsiz olmaktadır (Saçak, 2006).

2.1.1.1.2. Reaktivite oranları ve kopolimer bileşimi ilişkisi

Kopolimer bileşimini gösteren $d[M_1]/d[M_2]$ oranının, Eşitlik 2.13 kullanılarak bulunabilmesi için, eşitliğin sağ tarafında yer alan monomer derişimlerinin ($[M_1]$ ve $[M_2]$) bilinmesi gerekir. Kopolimerleşme anında r_1 ve r_2 'nin sayısal değerlerine bağlı olarak ortamdaki monomer moleküllerinin sayısı, birbirinden farklı hızlarla azalabilir. Bazı özel r_1 ve r_2 değerleri için elde edilebilecek kopolimerin bileşimi genel olarak şu şekilde verilmiştir (Saçak, 2006) :

i) $r_1 \cong r_2 \cong 1$, *rastgele kopolimer, ideal polimerleşme*: Her iki monomerin reaktivite oranının yaklaşık 1 olması, $k_{11} \cong k_{12}$ ve $k_{22} \cong k_{21}$ anlamına gelir (

Bu koşulda aktif merkezler monomer katma açısından seçici değildir. Bir aktif merkez kendi türünü ya da diğer tür monomeri aynı olasılıkla katar. İdeal kopolimerleşme olarak bilinen bu özel durumda, polimer zincirine $[M_1]$ ve $[M_2]$ monomerleri gelişigüzel girerler ve bir rastgele kopolimer elde edilir.

ii) $r_1 \cong 0$ ve $r_2 \cong 0$, *ardışık kopolimer*: Bu koşulda $k_{11}/k_{12} \cong k_{22}/k_{21} \cong 0$ (veya $k_{12} \gg k_{11}$ ve $k_{21} \gg k_{22}$) ilişkisi geçerlidir ve aktif merkezler her zaman diğer tür monomeri katma eğilimindedirler. $[M_1]$ ve $[M_2]$ monomerleri zincir boyunca değişmeli dizilir ve ardışık kopolimer elde edilir.

iii) $r_1 \gg 1$ ve $r_2 \gg 1$, *blok kopolimer*: Her iki reaktivite oranının 1'den çok büyük değerler alması $k_{12}/k_{11} \cong k_{21}/k_{22} \cong 0$ (veya $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$) anlamına gelir. M_1^{\bullet} aktif uçlu zincirlerin M_1 monomerlerini, M_2^{\bullet} aktif uçlu zincirlerin M_2 monomerlerini katma eğilimi yüksektir. Polimerleşme sonunda bir blok kopolimer oluşumu veya reaktivite oranlarının yeterince büyük olması halinde iki türün homopolimerlerinin oluşması beklenir.

Yukarıda yapılan değerlendirmelerden de görülebileceği gibi kopolimerlerin bileşimi, monomerlerin derişim oranlarına ve reaktivite oranlarının sayısal değerlerine yakından bağlıdır. Kopolimer bileşiminin sabit tutulabilmesi için monomer derişim oranlarının da polimerleşme süresince sabit tutulması gerekir. Sisteme hızlı harcanan monomer sürekli beslenerek kopolimer bileşiminin belli bir değerde kalması sağlanabilir (Karakuş, 2011).

2.1.1.1.3. Reaktiflik oranlarının belirlenmesi

Monomerlerin reaktiflik oranlarının sayısal değerleri farklı yaklaşımlarla bulunabilir. Burada hangi yaklaşım kullanılırsa kullanılsın, farklı monomer besleme oranlarında deneyler yapılarak kopolimer örneklerinin hazırlanması ve daha sonra kopolimer örneklerindeki monomerlerden birinin miktarının uygun bir yöntem ile belirlenmesi gerekir. Bu şekilde monomer besleme oranı-kopolimer bileşimi ilişkisi oluşturulabilir. Monomer reaktiflik oranlarının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden birisi, deneysel veriler kullanılarak çizilecek monomer besleme oranı-kopolimer bileşimi grafiğinin kuramsal eğrilerle karşılaştırılmasıdır. Deneysel eğrinin çakıştığı kuramsal eğrilerdeki r_1 ve r_2 değerleri çalışılan sistemin reaktiflik oranları olarak alınır. Monomer besleme oranı-kopolimer bileşim eğrileri, r_1 ve r_2 değerlerindeki küçük değişmelere duyarlı olmadığı için bu yöntemle sağlıklı sonuçlar elde edilemez (Saçak, 2006).

2.1.2. İyonik ve koordinasyon kompleks polimerleşmesi

Homopolimerleşmede olduğu gibi kopolimerleşmede de zincir tepkimesini başlatan aktif merkez bir katyon veya bir anyon olabilir. Katyonik kopolimerleşmede monomerlerin reaktiflik sırası serbest radikal zincir polimerleşmesinden oldukça farklıdır ve vinil eter ve izobutilenin yüksek reaktiflikleri ile ayırt edilir. Bununla beraber reaktiflik elektrofilik maddelere karşı çift bağların reaktifliği üzerine yan grupların beklenen etkisine karşılık gelir. Reaktiflik farkları elektronların çift bağda bulunabilirliklerindeki değişmeden ve meydana gelen karbonyum iyonunun rezonans kararlılığından kaynaklanır. Anyonik kopolimerleşme hakkındaki veriler monomerlerin reaktiflik sırasında hem serbest radikal hem de karbonyum iyonu ile kopolimerleşmeden çok daha farklı olduğunu ifade eder. Anyonik prosesteki reaktiflik sırası yan grupların çift bağdan elektron çekme gücü ve oluşan karbonyum iyonunun kararlı kılma özelliği ile belirlenir. Büyümekte olan zincirin ucundaki yan grup bağlı olmayan karbon atomunun, tepkime sırasında çok az etkilenmesi nedeniyle, benzer elektronegatifliklere sahip olan monomer gerektiren anyonik ve anyon koordinasyon polimerleşmeleri genellikle idealdir. Bununla beraber, monomerlerin elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı olduğu zaman büyüme basamağında farklı monomerleri katma hızı da oldukça farklı olabilir. Uç hallerde sadece bir monomer de katılabilir (Basan, 2001).

Koordinasyon kompleks polimerleşmesi, zincir polimerleşmesinin serbest radikaller yerine koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden yürüyebildiği polimerleşme türüdür. Ziegler-Natta katalizörleri gibi uygun katalizörlerin kullanıldığı, stereospesifik polimerleşme olarak da bilinen koordinasyon polimerleşmesi en etkin yöntemdir. Böylece belli taktisitede $CH_2=CHR$ yapısındaki vinil monomerinden elde edilen polimerlerde, -R gruplarının zincir boyunca diziliş biçiminden doğabilecek farklılıklar nedeniyle -R yan gruplarının konumuna bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler sentezlenebilmektedir. Bu tür düzenlemelere *taksite* adı verilir (Karakuş, 2011).

2.1.3. Maleik anhidrit monomeri ve kopolimerinin özellikleri

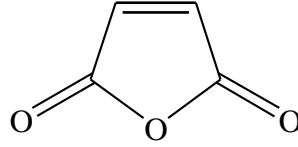
İlk defa maleik anhidrit (MA) 1881 de Anştuts tarafından elma asitinin kuru kuruya damıtılması ile elde edilmiştir. 1919 yılında Vays ve Daun maleik anhidridi benzolün katalitik oksitleşmesi ile elde etmiştir (Langer ve ark., 2003). Sovyetler Birliğinde sanayiciler, maleik anhidriti bütülenin oksitlenme tepkimesi ile oluşturmuşlardır. USA da ve Japonya'da ise C_4-C_5 hidrokarbonların oksitlenmesi ile elde edilmiştir. En önemli monomerlerden birisi olan MA, plastik sanayinin esas girdilerinden biridir. Dünya da üretilen MA'in % 75'i yapay katranın yapımında, % 9'u yağ sanayinde, % 7'si insektisid (böcek öldürücü) ve %4'ü yapışkan maddelerin sentezinde kullanılır (Zengin, 1999).

MA ile çok yönlü özelliği olan maddelerin birleşmesi sonucunda çok sayıda yeni madde sentezlenmiştir. Maleik anhidritin sahip olduğu fonksiyonel grupların verdiği birçok tepkime vardır.

- 1) MA, dikarboksil anhidritlerinin bütün özelliklerine sahiptir.
- 2) Çift bağa sahip olan MA, olefinlerin tüm tepkime yeteneklerine sahiptir.
- 3) Çift bağ ile birlikte karbonil grupları maleik anhidrit dienofil özelliğini verir.

MA monomeri normal koşullarda homopolimerleşmeyen, ancak çoğu kez aşılamaaya uygun ve elektron verici monomerlerle kopolimerleşme tepkimesi veren, bilinen en iyi elektron alıcı monomerdir (Karakuş, 2011). MA'de π bağının elektronları karbonil tarafından çekildiğinden, elektron yoğunluğu belirgin bir şekilde azalır. Diğer taraftan, π bağı çok büyük sterik engeldir ve bu yüzden aktif merkezler π bağını açamazlar. Tek başına MA monomeri homopolimerleşme ile polimerleşmez. Bunun nedeni MA radikalleri bir araya geldiğinde, karbonil (C=O) grupları elektron

çekici özellikleri nedeniyle, iki karbonil (C=O) grubu arasında itme kuvveti ve sterik engel olduğundan polimerleşme gerçekleşmez. Şekil 2.10'de, MA monomerinin kimyasal yapısı görülmektedir. $C_4H_2O_3$ kapalı formülüne sahip MA monomeri, suda çözünmeyen ancak eter, aseton ve kloroform gibi çözücülerde çözünebilen organik bir moleküldür (Lide, 1992).



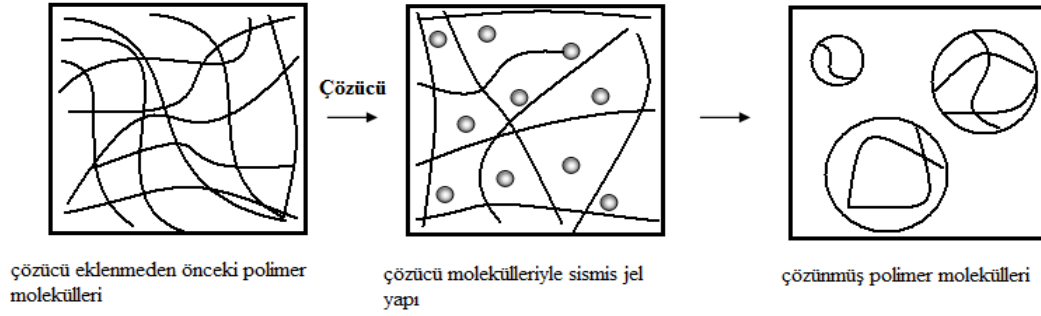
Şekil 2.10. Maleik anhidrit monomerinin kimyasal yapısı

MA monomerinin içerdiği anhidrit halkasının verdiği katılma tepkimesi ile elde edilen MA kopolimerleri, fonksiyonel grup tepkimeleri şeklinde çok sayıda tepkime verebilme yeteneğine sahiptir. Bu tepkimeler iki gruba ayrılır. Yeniden esterleşme, kopolimerleşme ve kondenzasyon gibi anhidrit zincirleri ile büyüyen tepkimeler birinci grupta yer alır. İkinci grupta ise, iki farklı monomere ait fonksiyonel grupların anhidrit halkasıyla verdikleri tepkimeler yer alır. Her iki durumda gerçekleşen tepkimelerde zincir uzunluğu değişmez (Langer ve ark., 2003).

2.1.4. Polimerlerin çözünürlüğü

Çözünürlük belli bir sıcaklık ve basınçta katı, sıvı veya gaz halinde bulunan bir çözünenin bir çözücü içinde en fazla çözünebildiği derişime verilen addır. Çözünürlük; çözücünün türüne, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Genelde polar maddeler polar çözücülerde, apolar maddeler ise apolar çözücülerde çözünürler. Benzer benzeri çözer genel kuralı olarak da bilinen bu genelleme önemlidir. Bu kural aynı zamanda polimerler içinde geçerlidir. Polimer zincirleri; iri yapıları, zincirler arası ikincil etkileşim kuvvetleri ve zincir dolaşimleri nedeniyle birbirine küçük moleküllü maddelerden daha sıkı tutunurlar ve bu nedenle çözücü moleküllerinin bu tip bir örgü içerisine difüzlenerak zincirleri birbirinden ayırması ve çözelti içine çekmesi oldukça zordur. Küçük mol kütleli maddelerde olduğu gibi, büyük mol kütleli polimerlerde de kimyasal ve fiziksel özellikleri kendisine benzer veya yakın olan çözücülerde çözünmektedir (Saçak, 2006). Polimerlerin çözünmesinde en yaygın kullanılan çözücüler: tetrahidrofur, γ -butirolakton, propilen glikol, metil eter asetat, 1-metil-2-pirolidon, *o*-diklorobenzen, N,N-dimetilformamid, 1,4-dioksan, dimetilsulfoxid, ksilen ve benzen şeklinde sıralanabilir (Karakuş, 2011).

Polimerlerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 2.11). Birinci aşamada çözücü molekülleri polimer örgüsü içine difüzlenererek onu şişirir ve sistem bir jel görüntüsü alır. İkinci aşamada, jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisinde dağılır (Saçak, 2006).



Şekil 2.11. Polimerlerin çözünmesinin şematik gösterimi

Termodinamiğin 1. ve 2. yasalarının birleştirilerek türetildiği *Gibbs serbest enerji* (ΔG) değişimi olayların kendiliğinden olma eğilimini ölçüsü olup, sabit basınç ve sabit sıcaklıktaki olaylar için tanımlanmıştır. Evrendeki entropi artışı yerine sistemdeki serbest entalpi değişiminin işaretine bakılarak, sabit basınç ve sabit sıcaklıktaki olayların kendiliğinden olma eğilimi belirlenebilmektedir. Eşitlik 2.14'e göre entalpisi (H) minimuma, entropisi (S) maksimuma giden olaylar kendiliğinden tersinmez olarak yürütülmektedir (Sarıkaya, 2006).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.14)$$

Polimer örnekleri içinde sabit basınç ve sabit sıcaklıkta Eşitlik 2.14 geçerlidir. Termodinamiğin yasalarına göre bir polimerin çözünebilmesi için ΔG 'nin işaretinin negatif olması gerekir. Polimer çözeltilerinde gözlenen entropi artışı, küçük moleküllü maddelerin çözünmesinde gözlenen entropi artışından daha küçüktür. Polimerlerin çözünürlüğünü belirleyici temel etken ΔH 'ın değeridir. Polimer ve çözücü türüne bağlı olarak ΔH değeri pozitif ya da negatif olabilmektedir. Ekzotermik çözünmede polimer-çözücü etkileşimleri, çözücü-çözücü ve polimer-polimer etkileşimlerinden daha güçlüdür (polimer ve çözücü molekülleri arasında kurulacak hidrojen bağları gibi) (Karakuş, 2011).

Polimerlerin çözünürlüğü; zincir dallanmaları, zincirler arası çapraz bağlar, kristallik ve kristalliğin derecesi, ana zincir ya da yan grupların polarlığı, mol kütlesi gibi yapı ve özellikler etkilemektedir (Saçak, 2006). Polimer zincirinde hidrofobik ve

hidrofilik özellik bir arada bulunabilir. Ancak hidrofobik fazla ise polimer zincirleri suda fazla çözünmez. Düşük sıcaklıklarda polimerlerin suda çözünebilmesi için su molekülleri polimer zincirinin hidrofilik birimleri arasında hidrojen bağı oluşması gerekir. Ayrıca sıcaklık arttıkça hidrojen bağı zayıflarken hidrofobik birimler arasındaki hidrofobik etkileşimler de güçlenir (Kaplan ve ark., 2005).

2.1.5. Polimerlerin mol kütleleri

Polimerlerin mol kütlelerinin büyüklüğü, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kriterdir. Polimerlerin mol kütleleri farklı yöntemlerle bulunabilmektedir. Kullanılan yöntemlerden elde edilen sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgi ise mol kütlesi o türde adla anılır (Saçak, 2006). Bu nedenle polimerlerde;

- i) sayıca-ortalama mol kütlesi (M_n)
- ii) kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w)
- iii) viskozite-ortalama mol kütlesi (M_v)
- iv) z-ortalama mol kütlesi (M_z)

mol kütlesi tanımları yapılır.

Bir polimer örneği dörde bölünerek uygun yöntemlerle M_n , M_w , M_v ve M_z türü mol kütleleri ölçülürse, birbirinden farklı sayısal sonuçlar elde edilir. Mol kütlesi dağılımının geniş ya da dar oluşu M_w/M_n oranıyla değerlendirilir. Heterojenlik indisi olarak bilinen bu oran, polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı polimer örneklerinde 1 değerini alır. İdeal hal olarak bilinen bu durumda $M_n = M_w = M_v = M_z$ koşulu sağlanır (Saçak, 2006).

2.2. Hidrojen

Saf hidrojen (H_2) yapay bir maddedir. Doğal olarak atmosferde sadece 1 ppm değerindedir. Hidrojeni ilk defa 1520'de Paracelsus kullanmıştır. Element olarak keşfi ise 1766 yılında Henry Cavendish tarafından gerçekleştirilmiştir. İlk hidrojen gazı 1782 de Jacques Charles tarafından üretilmiştir. Hidrojenin bir kimyasal madde olmasının dışında bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirdiği teknolojilerin geliştirilmesi çağımızın en önemli buluşlarından biridir.

Doğadaki en basit atom yapısına sahip hidrojen, evrenin oluşumu kuramında da belirtildiği gibi, bütün yıldızların ve gezegenlerin temel maddesidir. Evrende % 90'

dan fazla hidrojen bulunmaktadır. Hidrojen, güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı ve evrenin temel enerji kaynağıdır.

Hidrojen molekülü, bir elektronu olan pozitif yüklü iki hidrojen atomundan oluşur; normal şartlar altında renksiz, kokusuz, toksik olmayan, havadan ve helyumdan daha hafif ve gaz halindedir. Hidrojenin özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Hidrojenin özellikleri (Oğuz, 2006)

Mol kütlesi	mol/gr	2,016
Yoğunluk	Kg/m ³	0,0838
Üst Enerji Değeri	MJ/kg	141,90
	MJ/m ³	11,89
Alt Enerji Değeri	MJ/kg	119,90
	MJ/m ³	10,05
Kaynama Sıcaklığı	K	20,3
Sıvı Hal Yoğunluğu	Kg/m ³	70,8
Kritik Değerler		
Sıcaklık	K	32,94
Basınç	Bar	12,84
Yoğunluk	Kg/m ³	31,40
Kendi Kendine Yanma Sıcaklığı	K	858
Havada Yanma Limiti	(vol.%)	4-75
Havadaki Stokiyometrik Karışım	(vol.%)	29,53
Havada Yanma Sıcaklığı	K	2,318
Difüzyon Katsayısı	cm ² /s	0,61
Özgül Isı (cp)	kJ/(kg.K)	14,89

Hidrojenin yoğunluğu havanın 1/14’ü, doğal gazın 1/9’u kadardır. Atmosfer basıncında -253 °C’a soğutulduğunda sıvı hale gelen hidrojenin yoğunluğu ise benzinin 1/10 kadar olmaktadır. Hidrojen gazının ısıl değeri metreküp başına yaklaşık 12 milyon joule olarak verilmiştir. Sıvı hidrojenin ısıl değeri ise metreküp başına 8400 milyon joule veya kilogram başına 120 milyon joule olarak bulunmuştur (Çelik, 2011). Çizelge 2.3’de hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri (Yıldızbilir, 2006)

Özellikler	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk (kg/m ³)	4,40	0,65	0,084
Hava içindeki yayılması (cm ² /s)	0,05	0,16	0,61
Sabit basınçta özgül ısı (J.g/K)	1,2	2,22	14,89
Havada ateşlenme sınırı (% hacim)	1,0-7,6	5,3-15,0	4,0-75,0
Ateşlenme sıcaklığı (°C)	228-471	540	585
Havada alev sıcaklığı (°C)	2197	1875	2045
Patlama enerjisi (g.TNT.k/j)	0,25	0,19	0,17
Alev yayılması (%)	34	25	17

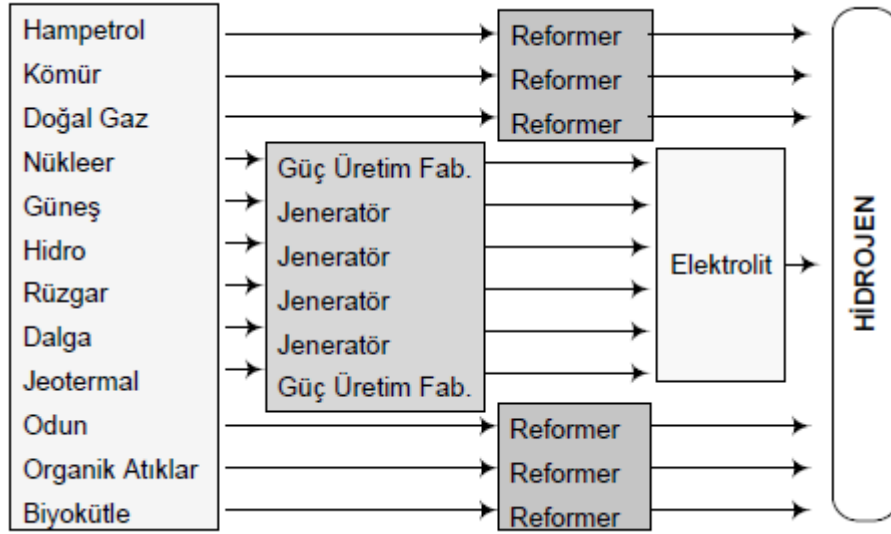
Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının avantajı havadaki oksijenle birleşerek yandığında su meydana gelmesidir. Bunun anlamı hidrojenin tamamen "yenilenebilir" olmasıdır.

2.2.1. Hidrojenin elde edilmesi, depolanması ve taşınması

Doğal halde gaz hidrojen oldukça az bulunur. Atmosferde, yükseklikle değişen oranlarda bulunur. Doğal hidrojen volkanlardan, kömür yataklarından, petrol kuyularında meydana gelir.

Hidrojen evrenin en temel maddesidir, güneş ve yıldızlarda bulunan ana bileşiktir. Yeryüzündeki hidrojenin genellikle tamamı diğer elementlerle bileşik halindedir. Su molekülü iki atom hidrojenin bir atom oksijenle olan bileşiğidir, dolayısıyla okyanuslar çok büyük bir hidrojen deposudur. Ayrıca bitkiler, hayvanlar ve fosil maddelerini de kapsayan tüm organik maddelerin önemli bir parçası hidrojendir. Volkanik gazların bulunduğu yerlerde hidrojen serbest halde, yani H₂ halindedir. Fakat çok hafif olduğundan hemen dağılır, kazanılamaz (Beşergil, 2011).

Hidrojen üretiminde kullanılan çeşitli kaynaklar ve teknolojiler mevcuttur. Doğalgaz, kömür, benzin, metanol veya biyokütleden ısıyla; alg ve bakterilerden fotosentezle, elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak hidrojen üretilebilir. Şekil 2.12'de hidrojen üretim kaynakları ve prosesler gösterilmektedir.



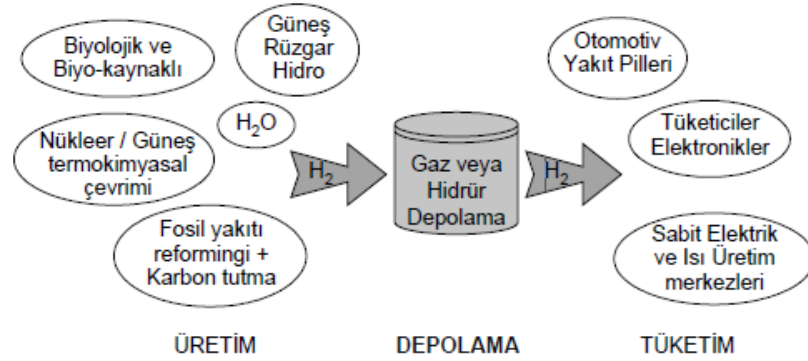
Şekil 2.12. Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler

Günümüzde hidrojen üretiminin büyük bir kısmı fosil hammaddelerden yapılmaktadır. Dünya hidrojen üretiminde % 48'i doğalgazdan (% 90'dan fazlası metandır), % 30 rafineri ürünlerinden, % 18'i kömürden ve kalan % 4'ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir (Beşergil, 2011). Bunların dışında geliştirilmekte olan yeni hidrojen üretim prosesleri de vardır.

Hidrojen üretim metotları hammaddeye, elde edilecek hidrojen miktarına ve saflık derecesine göre değişir. Yeni geliştirilmekte olan hidrojen üretim prosesleri de dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri üç grupta toplanabilir;

- *Fosil Hammaddelerden:* Kömürün gazlaştırılması, buhar reforming, ototermal reforming, termal disosiyasyon
- *Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından:* Suyun elektrolizi, foto elektroliz, suyun termal parçalanması, biokütle gazlaşması
- *Atık Gaz Akımlarından Hidrojen Kazanma:* Rafineriler (buhar veya metanol reforming fabrikaları proses gazı gibi) ve kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi gibi) işletmelerde hidrojen zengin atık gazlardaki hidrojeni arıtma.

Fosil, nükleer, yenilenebilir ve elektrik enerjilerinden üretilen hidrojen çeşitli şekillerde depolanarak tüketiciye ulaştırılır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Hidrojen üretimi, depolanması ve tüketimin basit şeması

Hidrojen kullanımının fazla olduğu yerlerde depolama önemlidir. Örneğin araç yakıtı olarak kullanıldığında araç deposunun en az bir benzin deposu kadar güvenli ve bir depo benzinin kat edebildiği kadar yol alabilecek kapasitede olması önemlidir. Hidrojen depolama genel olarak üç şekilde yapılır:

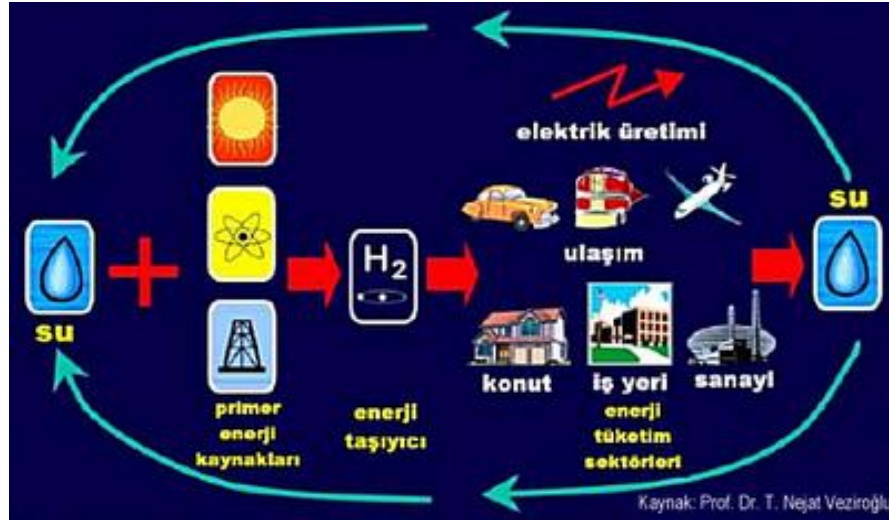
- Basınçlı tankta sıkıştırılmış gaz halinde depolama
- Sıvılaştırılmış halde özel izolasyonlu tanklarda depolama
- Özel katı maddeler içinde absorblatılarak depolama

Depolanmış hidrojeni taşımak için birçok yöntem vardır. Bunlar; boru hatlarıyla taşıma, sıvılaştırılmış halde taşıma, özel tankerlerle kara, deniz ve hava yoluyla taşıma.

2.2.2. Hidrojen enerji sistemi

Hidrojen enerji sistemi; hidrojen gazının yakıt pilleri yardımıyla kimyasal tepkimeye sokularak elektrik enerjisi üretilen sistemlerdir (Şekil 2.14). Bu sistemde buhar kazanı ya da türbin kullanılmadan sadece kimyasal tepkime ile elektrik enerjisi üretilir. Hidrojen enerji sistemi şu kısımlardan oluşur:

- Hidrojen üretimi
- Depolama ve iletim
- Enerji çevirimi



Şekil 2.14. Hidrojen enerji sistemi

Bu sistemde atık olarak su oluşması temiz enerji olarak adlandırılmasını sağlamaktadır.

Hidrojenden enerji elde edilmesi şu yollarla olur:

- **Yakma:** Hidrojen benzin ve doğal gaz gibi yakılabilir. Benzin ve doğal gaza üstünlüğü CO₂ ve NO_x emisyonunun çok az olmasıdır. Askeri ve endüstriyel amaçlar için hidrojen gaz tribünleri ve arabalar için içten yanmalı motorlar geliştirilmektedir.
- **Yakıt pili:** Yakıt pili elektrolizin tersidir. Hidrojen ve havadaki oksijen birleştirilerek elektrik akımı elde edilir. Özellikle otomobiller olmak üzere bütün uygulamalarda tercih edilen bir yöntemdir.

2.3. Yakıt Pilleri

2.3.1. Yakıt pillerinin tarihçesi

Yakıt pilleri ilk defa 20.yy sonunda geliştirilmiştir. William Robert Grove, 1938 yılında yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi olan su elektrolizinin tersine çevrilmesiyle hidrojen ve oksijenden elektrik enerjisi üretmeyi başarmıştır. Grove hücresi olarak adlandırılan bu hücre, çinko ve sülfat içerisine çinko elektrot ve nitrik asit içerisine platin elektrot daldırılarak oluşturulmuştur. Bu şekil de yaklaşık 1,8 volt gerilim ve 12 amperlik akım üretmiştir. Grove, elektrotlardan biri sülfürik asit kabına diğeri oksijen ve hidrojen kabına daldırılan iki platin elektrotu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit akımın oluşacağını keşfetmiştir. Sızdırmazlığı sağlanan kaplar hem suyu hem de gazları tutmuştur. Grove, akım arttığı sürece her iki tüpte de

su seviyesinin arttığını belirlemiştir. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemin 50 tanesini birleştirerek oluşturduğu yeni sistemde daha fazla elektrik akımı üretmiştir (Gottestfeld ve ark.,1998).



Resim 2.1. Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi

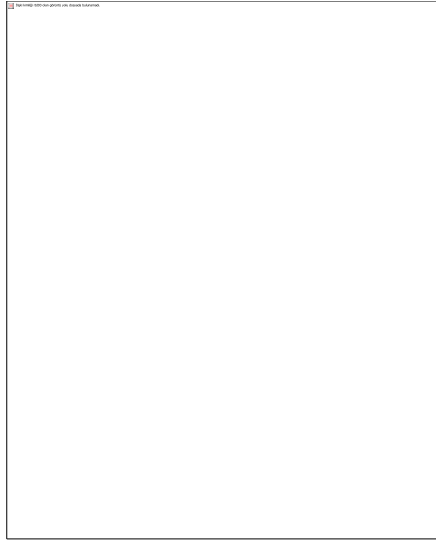
1889 yılda Ludwing Mond ve Charles Langer, Grove'nın çalışmalarını tekrarlayarak yakıt hücresi terimini ortaya koymuşlardır. Mond ve Langer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da kömür gazını kullanmış ve 1,5 watt güç üreten, % 50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir (Akay, 2008).

1894 yılında Wilham Oswalt kömür türevli yakıt ile çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932'de Francis T.Bacon ilk başarılı yakıt hücresini üretmiştir. Bacon düşük korozif özelliğe sahip, alkalın elektrolit ile ucuz olan nikel elektrotlar kullanarak daha önce yapılan çalışmalardan daha yüksek çalışma sıcaklıklarına çıkmıştır. 1952'de Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık güç üretebilen bir yakıt hücresi yapmışlardır. Bu yılın sonlarında ise Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör tasarlamıştır. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinelerin ilki olmuştur (Bıyıklıoğlu, 2003).

İlk pratik yakıt hücreleri Apollo uzay programı için 1960'larda yapılmıştır ve günümüzde de uzay programlarında yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir.

1960'lı yıllarda NASA (Amerikan Ulusal Uzay Dairesi) yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Nükleer reaktörlerin riskli olması, pillerin ve akülerin çok ağır ve kısa ömürlü olması nedeniyle NASA enerji kaynağı olarak yakıt pillerine yönelmiştir. İlk olarak Gemini uzay aracında General elektrik tarafından

üretileen proton değişim zarlı yakıt hücresi kullanılmıştır. Resim 2.2’de NASA’nın Gemini uzay aracında kullandığı yakıt hücresi görölmektedir. Uzay araçlarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü, titreme ve yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır (Yıldızbilir, 2006).



Resim 2.2. Gemini’de kullanılan proton değişim membran yakıt hücresi

1970’li yıllarda General Motor ‘Elektrovan’ adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. Bu yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur (Bıyıklıoğlu, 2003).

Son yıllarda büyük otomobil üreticileri ve federal ajanslar yakıt hücreli otomobiller ve diğer uygulamalarda kullanılmak üzere yakıt hücresi teknolojilerini desteklemeye devam etmektedir. Günümüzde yakıt pilleri, büyük ölçüde güç üretiminin yerini alamasa da, küçük ölçekli üretimlerde ve araçlarda kullanılabilir. Gelecek için yakıt hücrelerinin geleneksel güç kaynaklarının yerinin alması beklenmektedir.

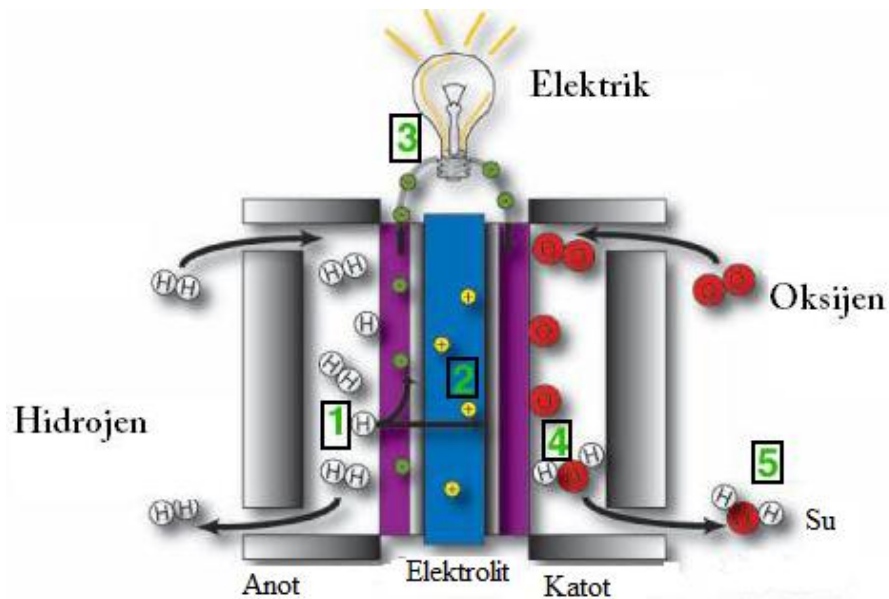
2.3.2. Yakıt hücrelerinin çalışma prensibi ve avantajları

Yakıt hücresinde, yakıtlardaki kimyasal enerji, düşük enerjili minimum hareket içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik ve ısı enerjisine dönüştürölür (Devrim, 2006). Yakıt hücresi, yakıt (direk kullanımda; hidrojen, dolaylı kullanımda; LPG, doğal gaz, metanol vb.) ve oksitleyicinin (hava ve oksijen) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda enerjiye çeviren güç üretim cihazlarıdır.

Yakıt pilleri prensip olarak akümülatör veya pile benzemektedir. Her ikisi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Aralarındaki en büyük fark; akümülatörde, kimyasal enerji kullanılmadan önce depolanmış haldedir, yakıt pillerinde ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece elektrik üretimi devam eder. Yakıt pillerinin çalışma prensibi, elektroliz olayının tersi bir kimyasal tepkimedir. Elektrolizde suya doğru akım uygulandığında, oransal hacimlerde oksijen ve hidrojene ayrışmaktadır. Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığına göre, mantıksal olarak işlemin ters yönde düzenlenmesi halinde, yani oksijen ve hidrojen tepkimesi sonucunda su ve ısı elde edilirken, elektrik enerji üretilmektedir (Yıldızbilir, 2006).

Yakıt pillerinde saf hidrojen gazı kullanılabilceği gibi, çeşitli hidrokarbonlar içeren yakıtlarda kullanılabilir. Fakat hidrojen ve hidrokarbon yakıtların kullanımları arasında farklılıklar bulunmaktadır. Hidrokarbonların kullanılması durumunda, dönüşüm için büyük katalizör yüzeyi gerekmektedir. Bunun yanı sıra, yüksek sıcaklık gerektiren oksidasyon problemleri ortaya çıkmaktadır. Hidrokarbon içeren yakıtlar, yakıt hücresine beslenmeden önce bir dönüştürücü yardımıyla hidrojene dönüştürülür (Stobart, 2004). Bu nedenle de hidrokarbon yakıt kullanılan yakıt hücrelerinin verimi direkt hidrojen kullanılan yakıt hücrelerine göre daha düşüktür.

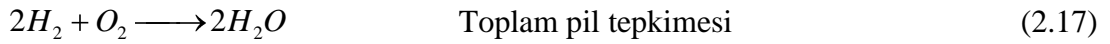
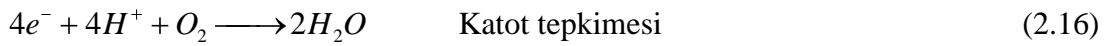
Yakıt hücresi; anot, katot ve elektrolit olmak üzere temelde üç kısımdan oluşmaktadır.



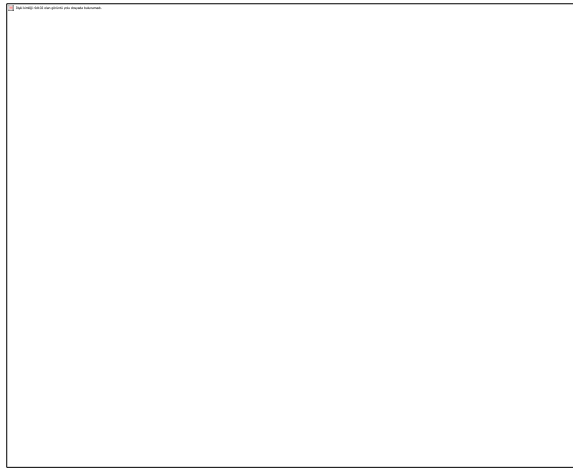
Resim 2.3.Yakıt pilinin çalışma prensibi

(Kaynak: <http://www.gunessistemleri.com/yakithucreci.php>, 2011)

Resim 2.3’de yakıt pilinin çalışma prensibi gösterilmektedir. Bu sistemde; H_2 anotta yükseltgenerek elektron ve protonlarına ayrılır (1). Protonlar elektolit üzerinden katoda doğru hareket ederken (2), elektronlar bir dış devre üzerinden katoda doğru ilerler (3). Böylelikle dış devreden dolaşan elektronların bulunduğu akım kolunda elektrik akımı oluşur. Katotta, anottan gelen elektronlar ve katot tarafından beslenen hava içindeki O_2 tepkimeye girer ve devre tamamlanır (4). Tepkime sonunda ortamda su açığa çıkar (5).



Yakıt hücre sistemlerinde kullanılan anot ve katotlar gazlara karşı geçirgendir ve elektriği iyi iletirler. Elektrotlar ise gazlara karşı yalıtkan olmalıdır. Hücre uygun bir yakıt ve yükseltici ile beslendiği sürece elektrik gücü elde edilir. 1 volt civarındaki bir elektrik voltajı yükseltmeyi başlatır ve doğal olarak elektrik akımı başlatılmış olur. Sandviç şeklindeki bu yakıt hücresi grubuna “*yakıt hücresi bileşimi*” denir (Resim 2.4).



Resim 2.4.Yakıt hücresi bileşimi

Yakıt pillerinin birçok avantajı vardır. Bunlar:

- Yakıt pili termal enerji sistemlerine göre daha yüksek verimle çalışır. Termal sistemlerden elektrik üretiminde sistemin verimi “Carnot Çevirimi Kriteri”nden etkilenirken, yakıt pili sistemlerinde bu etkileşim yoktur. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim % 35-40’ı geçemezken, yakıt pili sistemleri % 70’e yakın verimle çalışmaktadır (Çelik, 2011).

- Yakıt pilinde tepkime sonucu oluşan emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır. Yakıt pillerinde CO, NO_x ve yanmamış hidrokarbonlar oluşmaz. Oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot oksitler, hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO₂ oluşur.
- Yakıt pillerinde hareketli bir aksam yoktur, dolayısıyla gürültü kirliliği oluşmaz ve uzun işletme ömrüne sahiptir.
- Yakıt pilleri istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilir. Basit bir yapıya sahiptirler. Modülerdir, istenilen yere taşınabilirler.
- Yakıt pili sistemlerinde yan ürün olarak oluşan ısı geri kazanılabilir.
- Yakıt pilleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir.

2.3.3. Yakıt hücresi türleri

Yakıt pilleri kullandıkları yakıtta, elektrolit cinsine ve çalışma sıcaklığına göre farklı isimler alır.

✓ *Yakıt pilleri çalışma sıcaklıklarına göre:*

- Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (0-100°C)
- Orta sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (100-500°C)
- Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri (500-1000°C)

✓ *Yakıt pillerinin kullandıkları yakıtta göre:*

- Direk metanol yakıt pili (DMYP)
- Proton değişim membran yakıt pili (PDMYP)
- Alkali yakıt pili (AYP)
- Fosforik asit yakıt pili (FAYP)
- Erimiş karbonatlı yakıt pili (EKYP)
- Katı oksitli yakıt pili (KOYP)

Yakıt pillerinde çalışma sıcaklığı ve pil ömrü, pilin yapısında bulunan malzemelerin fiziko-kimyasal ve termo-mekaniksel özelliklerine bağlıdır. Çalışma sıcaklığı, yakıt pilinde kullanılacak yakıt açısından da önemli rol oynar. Kullanılan yakıtta göre tepkime hızını artıracak katalizör seçilir. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde kimyasal tepkime çok yavaş olur. Tepkimeyi hızlandırmak ve pil verimini artırmak için pahalı bir katalizör olan platin kullanılır. Bu da pil maliyetini artırmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde böyle bir sorun yoktur. Pilin çalışma

sıcaklığını artırmak, tepkimeyi hızlandırmak için yeterlidir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda çalışabilen yakıt pillerinde katalizör olarak daha ucuz malzemeler kullanılabilir. Çizelge 2.4’de yakıt pillerinin çeşitleri ve özellikleri verilmiştir. Doğrudan metanol kullanan yakıt pilleri, proton değişim zarlı yakıt pillerinin özellikleriyle aynı olduğu için tabloda ayrıca yer verilmemiştir.

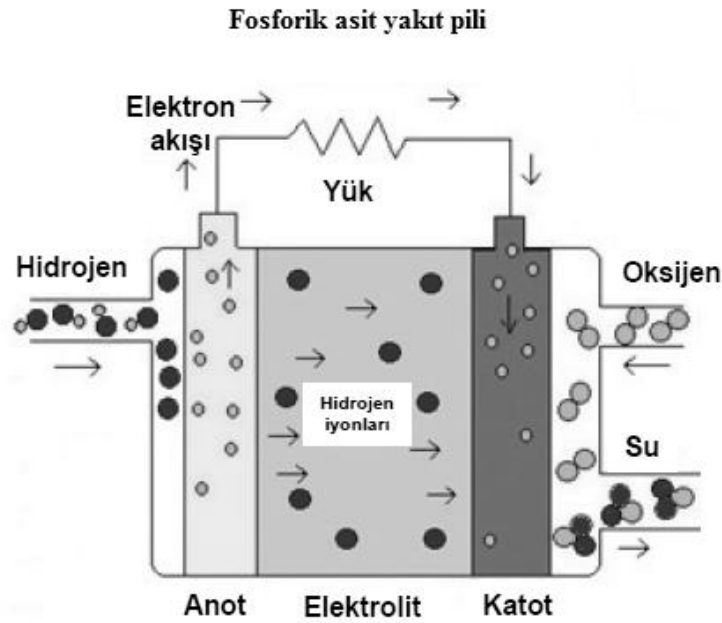
Çizelge 2.4. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri

	FAYP	KOYP	EKYP	AYP	PDMYP
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	Karbonat	Potasyum hidroksit	Polimer iyon değişim filmi
Elektrolitteki Taşıyıcı	H^+	O_2^{-2}	CO_3^{-2}	OH^-	H^+
Hücre Meteryali	Karbon	Seramik vb.	Ni, paslanmaz çelik vb.	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	35-105	350-1500
Yakıt Türü	H ₂ , Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂	H ₂ , Hidrokarbonlar
Sıcaklık	200 °C	1000 °C	600-700 °C	80 °C	80 °C
Güç Üretim Verimi	% 37- 42	% 60 - 70	% 45- 60	%42 -73	% 60
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller,hastaneler vb)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralları	Elektrik Santralları	Uzay Çalışmaları	Ulaşım Araçları, Askeri sıztemeler

(Kaynak: http://eie.gov.tr/turkce/YEK/hidrojen/yakit_pilleri, 21.04.2011)

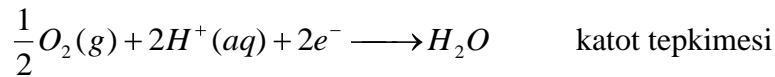
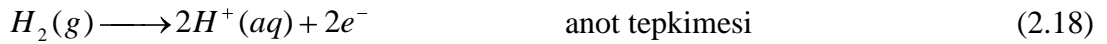
2.3.3.1. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

Fosforik asit yakıt pilleri; yakıt hücre grupları, inverter, yakıt işleme sistemleri ve kontrol sistemlerinden oluşur. Bu hücrelerde kullanılan elektrolit, ince silikon karbür matris içinde % 100'lük fosforik asitten oluşur. Anotta yakıt, proton ve elektronlarına ayrılır. Pozitif yüklü hidrojen iyonları anottan katoda doğru ilerler. Anotta üretilen elektronlar ise başka bir yoldan devreyi tamamlayarak katotta döner ve elektrik enerjisi üretilmiş olur (Şekil 2.15).

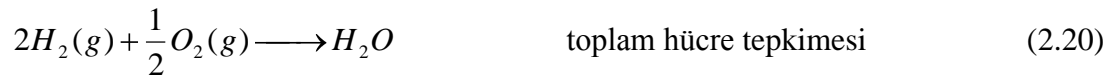


Şekil 2.15. Fosforik asit yakıt pili (Oğuz, 2006)

Asidik ortamda gerçekleşen tepkimeleri şu şekildedir:



(2.19)



Fosforik asit yakıt hücreleri 200°C'de çalışır. Çalışma sıcaklığı kaç olursa olsun hücre modülünün üretim teknolojisi değişmez ve folyo konsepti ile üretilir. Katot, anot ve elektrolit ihtiva eden matris folyolar şeklinde üst üste konular ve çok incedirler. Hücreler birbirinden bipolar tabaklarla ayrılırlar. Kullanılan folyo teknolojisinin iki avantajı vardır. İlk avantajı düşük maliyetle geniş elektrot yüzey

alanının oluşturulması ve büyük ölçekte üretim teknolojisinin mümkün olmasıdır. Diğer avantajı ise kalınlık ve gözeneklerde yapılacak ince ayarlamalar sayesinde madde akışının düzenlenmesi mümkün olmasıdır. Bütün bileşenlerin en incisi olan matriks 1 μ m'den daha incedir.

FAYP'de fosforik asit elektrotlar arasında, gözenekli bir tabakada sabitlenmiştir. % 100'lük asit kullanılması suyun buhar basıncını minimize ederek yakıt hücresinde su yönetimini kolaylaştırmaktadır. Kararlı elektrolitler sayesinde hücreler CO₂ içeren havada bile çalışabilir. Ancak bu durum anottaki Pt katalizöründe, CO zehirlenmesine neden olabilir. Katalizör tabakasını desteklemek için gözenekli grafit kullanılır. Bu tabaka politetrafloro etilen (PTFE) bağlı, yüksek yüzey alanı, küçük Pt parçacıklarıyla aktive edilmiş karbon siyahıdır. Optimum Pt miktar/yüzey alan oranının sağlanması için parçacık çapı 1 nanometreden küçüktür.

Bu hücrelerde oksijen indirgenme tepkime kinetiğinin yavaş olması, pil performansını azaltır. Bu dezavantajının dışında fosforik yakıt pillerinin birçok avantajı da vardır. Bunlar mükemmel ısıl, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık; 150°C'nin üzerinde diğer inorganik asitlerden göreceli olarak daha düşük uçuculuğa sahip olması; karbon, PTFE ve SiC kullanılarak kolayca kurulabilmesidir (Devrim, 2006). Genelde fosforik yakıt hücreleri 100-400 mA/cm² (600-800 mV/hücre)'de çalışır. 800 mV'un üzerine çıktığında hücrenin tolere edebileceğinden fazla karbon parçaları açığa çıkar ve Pt korozyonundan kaynaklanan voltaj ve güç sınırlamaları meydana gelir. Bu durum diğer yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinin gelişmesini de hızlandırmıştır.

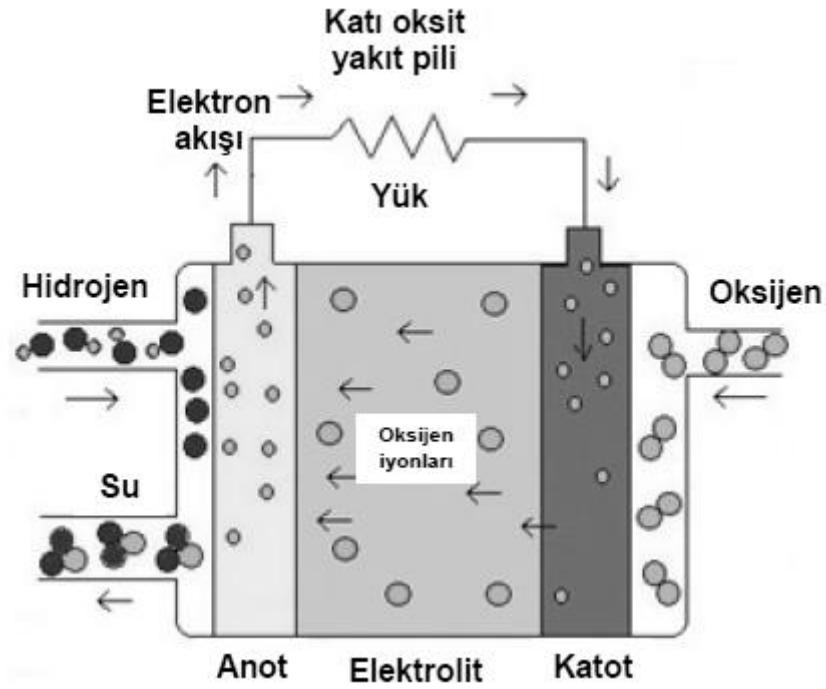
Bu yakıt pili türünün teknoloji pazarında yeterince yer bulamamasının sebepleri vardır. Bunlar; karbonun hücrenin elektrot koşullarında ve gaz atmosferde termodinamik olarak kararlı olmaması, katot ömrünün kısa olmasıdır. Kararlı hücrenin ömrünün uzatılması ve akım yoğunluğunu artırabilecek destek malzemesinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir.

2.3.3.2. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

Katı oksit yakıt pillerinde elektrolit olarak, oksijen iyonlarını (O²⁻) yüksek sıcaklıkta katottan anoda aktaran katı yakıt dengeli zirkonyum materyaller kullanılır. Katı oksit yakıt pillerinde sadece gaz ve katı olmak üzere iki faz vardır. Elektrotlar ve elektrolit

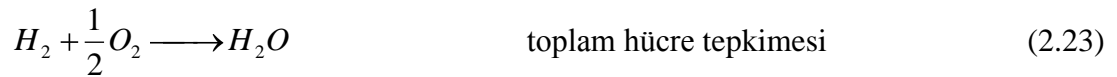
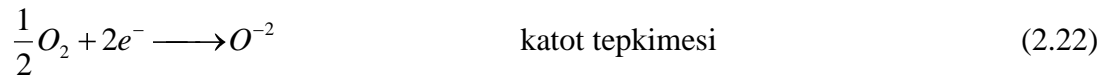
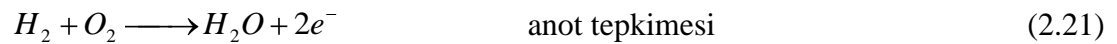
seramik malzemelerden yapılmıştır. Çalışma sıcaklığı 1000 °C olup, verimi % 60 -70 arasında değişmektedir.

Katı oksit yakıt pillerinde yakıt anot tarafından verilir. Katot tarafında bulunan oksijen iyonları elektrolit içinden geçerek anotta hidrojen ile tepkime girer. Tepkime sonucunda elektronlar ayrılır. Bu elektronlar, anot ile katot arasında bağlı bulunan dış devreden geçerek elektrik akımını oluşturur ve katoda geri döner (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Katı oksit yakıt pili (Oğuz, 2006)

Katı oksit yakıt pillerinde anot, katot ve toplam pil tepkimeleri şu şekilde verilmiştir:

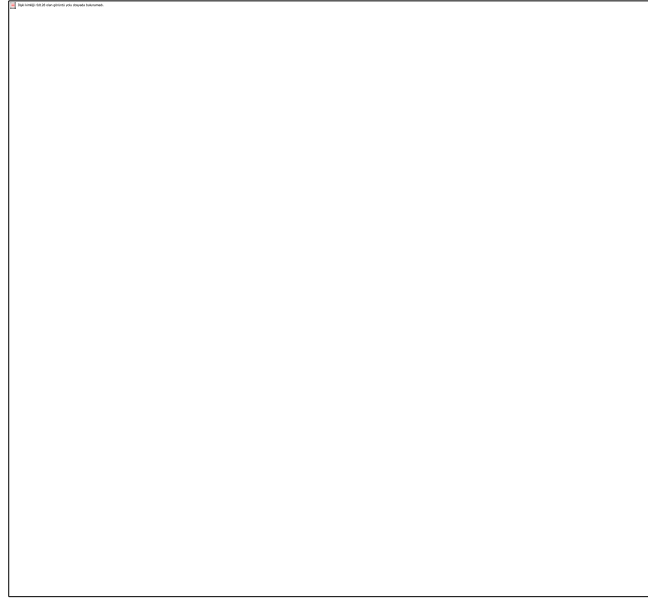


KOYP' leri yüksek sıcaklıklarda kullanılmaları nedeniyle, genellikle büyük sabit santrallerde kullanılmaktadır. Bu yakıt pillerinden çıkan ısının, buhar tribünlerinde kullanması da mümkündür.

2.3.3.3. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

Erimiş karbonat yakıt pilleri diğer yakıt pillerinden oldukça farklıdır. Poroz lityum-alüminyum matris içinde tutulan erimiş alkali potasyum karbonattan oluşan bir

elektrolite sahiptir. Bu elektrolit 600-700 °C çalışma aralığına sahiptir ve karbonat iyonları iletimini sağlamaktadır. Bu yakıt pilinde, katot tarafından CO₂ ve O₂ gazı beslenir. Bu şekilde iyonların iletimini sağlayan karbonat (CO₃⁻) oluşumu sağlanır. CO₃⁻ iyonları elektrolit içinden anoda geçer. Burada hidrojen ile tepkime girerek karbondioksit, su ve elektronları açığa çıkarır. Elektronlar, harici devreyi takip ederek elektrik akımını oluşturur ve katoda geri döner. Katotta, havadan gelen oksijen ile anotta açığa çıkan karbondioksit elektronlarla tepkimeye girerek tekrar karbonat iyonlarını meydana getirir (Yıldızbilir, 2006). Bu iyonlarda daha önce boşalan elektroliti tekrar doldurur (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Erimiş karbonat yakıt pili (Yıldızbilir, 2006)

Erimiş karbonat yakıt pilinde meydana gelen tepkimeleri şu şekildedir:



2.3.3.4. Alkali Yakıt Pili (AYP)

Alkali yakıt pillerinde sulandırılmış sodyum hidroksit (NaOH) ya da potasyum hidroksit (KOH) elektrolit olarak kullanılmaktadır. Oksitleyici olarak oksijen ya da hava kullanılırken, yakıt olarak hidrojen kullanılır. Alkali yakıt pillerinde çalışma sıcaklık aralığı 35°C-105°C ve çalışma basıncı normal atmosfer basıncıdır.

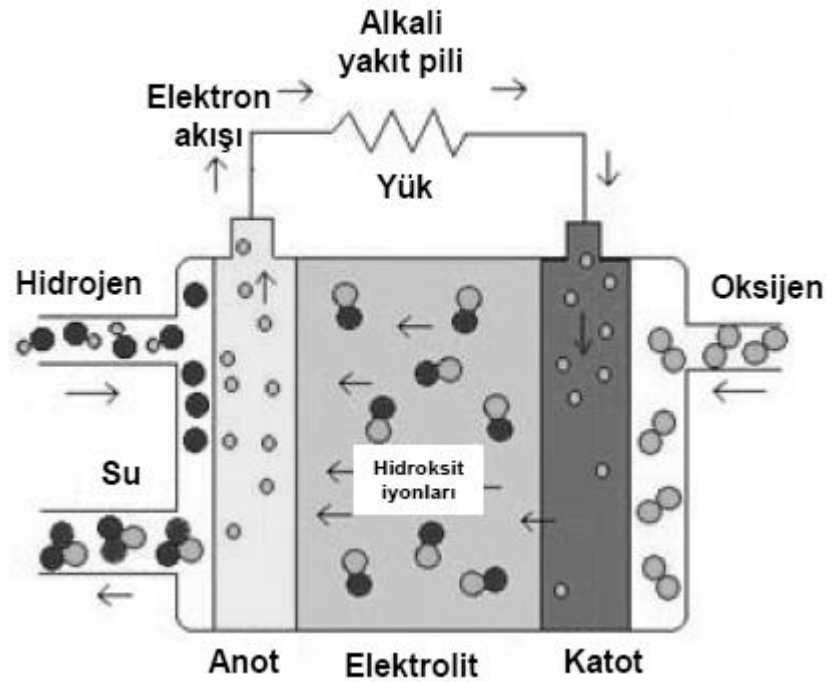
Elektrotların yapımında nikel ve karbon kullanılmıştır. Hidroksil iyonları (OH^-) katottan anoda doğru ilerler. Anotta açığa çıkan elektronlar harici bir devrede elektrik akımını sağladıktan sonra katoda dönerler. Burada elektronlar, oksijen ve suyla tepkimeye girer ve elektrolit içinde çözünen daha fazla hidroksil iyonu üretilir (Yıldızbilir, 2006). Bu hidroksil iyonları elektrolit üzerinden difüzyon vasıtasıyla tekrar anoda aktarılır ve tepkime devam eder (Şekil 2.18). Yakıt pilinde meydana gelen kimyasal tepkimeleri şu şekildedir:



(2.28)



Yukarıdaki eşitliklerde de görüldüğü gibi yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığı zaman katottan gelen hidroksil iyonları hidrojenle tepkimeye girerek yan ürün olarak su (H_2O) oluşturmaktadır.



Şekil 2.18. Alkali yakıt pili (Oğuz, 2006)

Alkali yakıt pillerinin verimi % 42-73 dır. Elektrik enerjisinin yanı sıra tepkime sonucunda su da üretildiği için uzay araçlarında tercih edilir. Pil içerisinde istenmeyen tepkimelerin oluşmaması için kullanılan H_2 saf olmalıdır. Elektrolit olan

potasyum hidroksit (KOH) bazik özelliktedir. Karbondioksit bazik ortamda KOH ile tepkime girerek potasyum karbonat (K_2CO_3) oluşturur ve bu durum elektrolitin yapısını bozduğu için pil çalışmaz duruma gelir. Yakıt pili teknolojisinde bu olaya CO_2 zehirlenmesi denilmektedir. Bunun olmaması için yakıt ve oksitleyici olarak kullanılan hava içinde CO_2 olmasına özen gösterilmelidir.

2.3.3.5. Direk Metanol Yakıt Pili (DMYP)

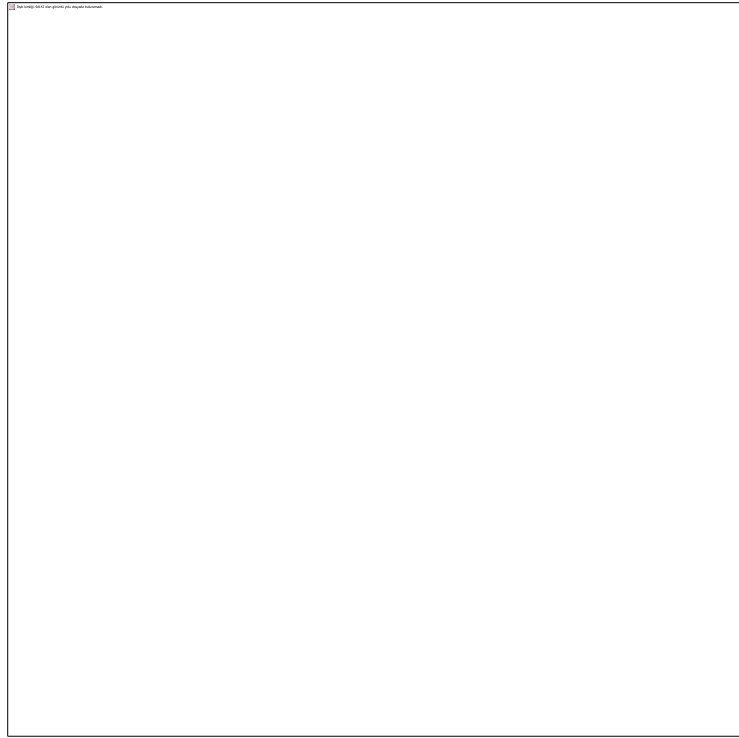
Doğrudan metanol kullanılan yakıt pillerinin çalışma prensibi PDMYP 'e benzemektedir. Tek farkı kullanılan yakıttır. Yakıt pillerinde doğrudan hidrojen kullanımı en yüksek verimi vermektedir. Ancak hidrojenin hacimsel olarak enerji yoğunluğunun düşük olması ve depolama problemlerinden dolayı farklı yakıt kaynakları arayışına gidilmiştir. DMYP'de saf hidrojen yerine hidrojen elde edilebilen metanol ve su karışımı yakıt olarak kullanılmaktadır. Metanol Çizelge 2.5'de gösterildiği gibi en iyi hidrojen taşıyıcısıdır. Metanolün atmosferik koşullarda sıvı olması depolama kolaylığı getirirken, yakıt pillerinin kullanım alanlarını da artırmaktadır (Özalp, 2009). Bu yakıt pillerinin gelecek yıllarda cep telefonları, diz üstü bilgisayarlar ve taşınabilir güç kaynaklarında kullanılması hedeflenmektedir.

Elektrolit olarak PDMYP'de kullanılan polimer zar kullanılmaktadır. Bu yakıt pili türünde hidrojen doğrudan sıvı metanolden elde edildiği için, herhangi bir yakıt yakarak hidrojen elde etme ünitesine gerek yoktur.

Çizelge 2.5. Metanol ve temel hidrojen depolama teknolojileri için enerji yoğunluğu (Kurtcephe,2006)

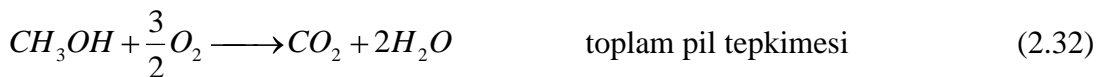
Depolama Tekniği	Yakıt Enerji yoğunluğu (MJ/kg-kWs/kg)	Depolama Verimi (%)	Net Enerji Yoğunluğu (MJ/kg-kWs/kg)
300 bar basınçta kompozit silindirdeki H_2	119,9 – 33,3	0,6	0,72 – 0,20
Metal hidrat silindirdeki H_2	119,9 – 33,3	0,65	0,78 – 0,22
Metanolden elde edilen H_2 (endirek)	119,9 – 33,3	6,9	8,27 – 2,3
Doğrudan metanol	19,9 – 5,54	95	18,9-5,26

Katot üzerinde oluşan su ile sisteme direk olarak beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir tepkime meydana getirir. Bu tepkime de metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbondioksitler oluşur. Protonlar diğer ürünlerden ayrılarak polimer elektrolit zarından geçerek katoda doğru harekete geçer ve katot üzerinde beslenen havadan gelen oksijen ile tepkime girerek suyu oluşturur. Bu tepkimeler sonucunda oluşan termodinamik potansiyeller, oluşturulan dış devre bağlantısı yardımıyla gerilimin oluşmasını ve elektrik akımının üretilmesini sağlar (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Direk Metanol Yakıt Pili

DMYP'nin çalışması esnasında meydana gelen tepkimeleri şu şekildedir:



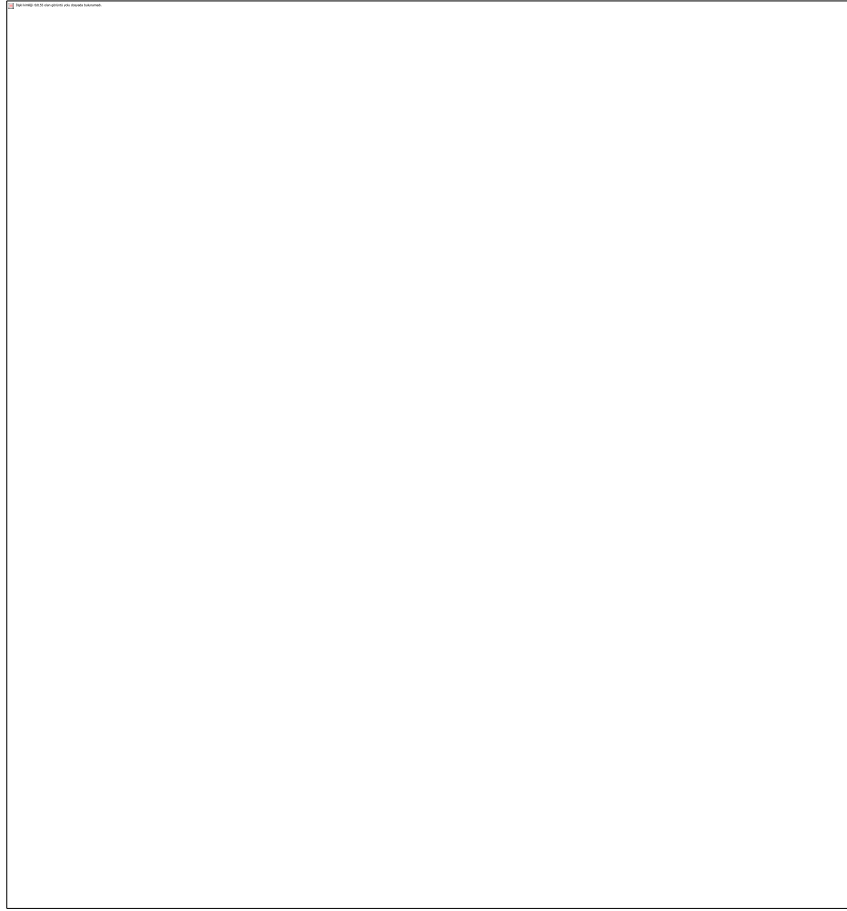
Sıvı yakıt kullanılabilmesi ve reformlama ünitesi olmadan çalışıyor olması, DMYP'nin potansiyel bir güç kaynağı olarak görülmesini sağlamaktadır. DMYP'in verimi % 45 ve çalışma sıcaklığı 50-100 °C arasındadır. Metanol düşük sıcaklıklarda karbondioksit ve hidrojene dönüşür. Bu nedenle PDMYP'den farklı olarak, daha

fazla platin katalizörüne ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum maliyeti artırmakta ve DMYP için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Diğer bir dezavantajı ise metanolün toksik olmasıdır.

2.3.3.6. Proton Değişim Memran Yakıt Pili (PDMYP)

Elektrolit olarak polimer kullanılması nedeniyle bu pillere “polimer elektrolit yakıt pili” de denir. PDYP’de hidrojen atomları pilin anot tarafına verilir ve burada iyonize olur. Pozitif yüklü proton geçirgen zardan geçerek katoda yönelir. Elektronlar, anottan katoda harici bir devreden ilerleyerek elektrik akımını oluşturur. Katotta elektronlar, hidrojen protonları ve havadan alınan oksijen ile birleşerek suyu oluşturur (Şekil 2.20). Bu tip yakıt pilinin çalışması için polimer zar hidrojen protonlarının geçmesine izin verirken elektronların ve daha başka ağır gazların geçişini engellemelidir. Anot ve katot elektronları bir kenarından ince platin tabakası ile örtülmüştür. PDMYP’i yaklaşık 80 °C’de çalıştığı için meydana gelen kimyasal tepkimeler için yeterli bir sıcak ortam yoktur. Platin tabakaların katalizör etkisi sayesinde tepkime gerçekleştirilir. Bu pillerde verim % 40-50 civarındadır. Şu an dünya da 50 kW üniteler çalışmakta ve 250 kW üniteler ise tasarım aşamasındadır (Yıldızbilir, 2006). Anot ve katotta meydana gelen tepkimeler ve toplam hücre tepkimesi:





Şekil 2.20. Proton değişim zarlı yakıt pili (Devrim, 2006)

Proton değişim zarlı yakıt pillerinde en önemli aksam proton iletim özelliğine sahip polimer zardır. Bu zarların yüksek verimde çalışabilmesi için su ile tamamen doyurulmuş olması gerekmektedir. Bu yakıt pilleri yüksek akım ve güç yoğunluğuna sahiptir. En önemli dezavantajı üretim maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bununla birlikte yan ürün olarak çıkan suyun kontrol edilmesi de kritik önem arz eder.

Bu hücreler hareketli aksam içermediği için aşınmazlar ve sessiz çalışırlar. PDMYP yakıt hücreleri arasında en çok gelecek vaat eden türlerden birisidir. Özellikle otomotiv sektöründe büyük talep görmektedir.

2.3.3.6.1. Ticari Olarak Kullanılan Proton Değişim Membranlar

Membran hazırlanmasında temel olarak üç yöntem uygulanır:

1. Monomerlerden yeni polimer sentezi-membran hazırlama
2. *i.* Polimer ana zincirinin sülfolanması-membran hazırlanması
ii. Polimer ana zinciri üzerine kimyasal graflama ile fonksiyonel grupların eklenmesi-membran hazırlama
iii. Polimer ana zinciri üzerine radyasyon ile graflama yapmak

3. Hazır membran modifikasyonu

Günümüzde PDM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere yeni membranların geliştirilmesi çalışmaları hızla devam etmektedir. Yapılan tüm çalışmalarda:

- ✓ Membranın yüksek sıcaklıklarda direncinin artarken nemliliğinin azalması,
- ✓ Proton iletkenliğinin yüksek olması,
- ✓ Mekanik dayanımının yüksek olması,
- ✓ Kimyasal ve ısı kararlılığına sahip olması,
- ✓ PDMYP’de kullanım kolaylığı, kolay nem kontrolü ve düşük maliyet hedeflenmiştir.

Çizelge 2. 6. PDMYP’de kullanılan membran türleri (Devrim, 2006)

Kategori	Yapı	Fiziksel Özellik	Performans
Florlanmış Membranlar	- Florlanmış ana zincir - Sülfonik asit içeren yan zincirler	- Güçlü ve kararlı yapı	- 60000 saate kadar performans - Yüksek proton iletkenliği
Kısmi Florlanmış Membranlar	- Florokarbon zincir - Ana zincire takılmış modifiye aromatik veya hidrokarbon yan zincir	- Oldukça güçlü fakat çabuk bozunan yapı	- Florlanmış yapıda düşük performans - Uygun modifikasyon ile yüksek proton iletkenlik
Florlanmamış Hidrokarbon ve Aromatik Membranlar	- Hidrokarbon bazlı, polar gruplar ile modifiye edilmiş - Aromatik bazlı, polar ve sülfonik asit grupları ile modifiye edilmiş	- İyi mekanik dayanım - Hidrokarbon bazlarda zayıf, aromatik bazlarda yüksek kimyasal ve ısı kararlılık	Hidrokarbon bazlı: - Düşük proton iletimi - Düşük performans Aromatik bazlı: - Yüksek su absorblama - Yüksek proton iletimi
Kompozit Membranlar	- Asidik yapı içeren kompozitler	- Yüksek ısı kararlılık - Asidik ortam kararlılığı	- Yüksek mekanik dayanım ve proton iletkenliği

Bu çalışmada polimer ana zincirinin sülfolanması ile membran hazırlanması yöntemi kullanılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışma Haziran 2010 – Haziran 2011 tarihleri arasında Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Çizelge 3.1'de kullanılan kimyasal maddelerin adı, kısaltmaları, kapalı formülleri, mol kütleleri ve markaları yer almaktadır.

Çizelge 3. 1. Kullanılan kimyasallar

Madde Adı	Kısaltma	Kapalı Formül	Mol Kütle (gmol ⁻¹)	Marka
Maleik anhidrit	MA	C ₄ H ₂ O ₃	98,06	Merck
Stiren	S	C ₈ H ₈	104,15	Merck
Vinil asetat	VA	C ₄ H ₆ O ₂	86,09	Merck
Metil metakrilat	MMA	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	Merck
Etil metal keton	EMK	C ₄ H ₈ O	72,11	Merck
Benzoil Peroksit	BPO	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	242,23	Merck
Sülfanilik asit	-	C ₆ H ₇ NO ₃ S	173.19	Merck
Dimetilformamid	DMF	C ₃ H ₇ NO	73.09	Sigma Aldrich
Benzen	-	C ₆ H ₆	78,11	Carlo Erba
Kalsiyum klorür	-	CaCl ₂	110.99 (susuz)	Emir Kimya
Polietilen Glikol	PEG 4000	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	3500	Merck

Çizelge 3.2'de deney süresince kullanılan cihazlar ve bunların markaları verilmiştir.

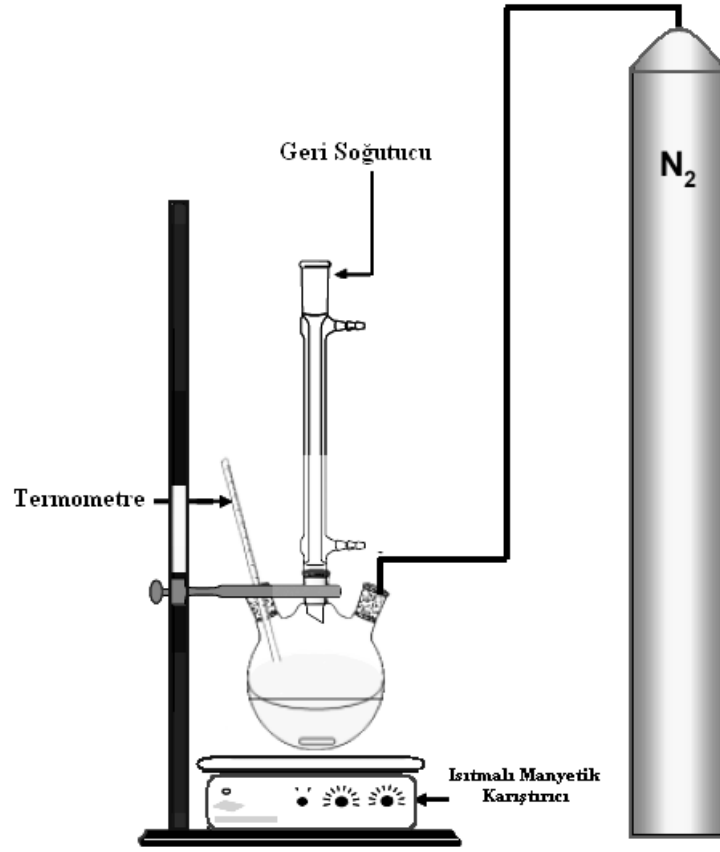
Çizelge 3. 2. Kullanılan Cihazlar

Cihazın Adı	Markası
PDMYP	Henatech TwinCell
Proton İletkenlik	Metek Versastat 3
AKM	Vecoo MultiMode V
NMR	Bruker Biospin
Elemental Analiz	LECO, CHNS-932
TGA+FTIR	Perkin Elmer Pyris 1
DSC	Setaram DSC-131
Press	Akido Elektronik Sistemleri Temwell
Analitik Terazı	Kern KB
Etüv	Nüve FN 500

3.2. Yöntem

3.2.1. Kopolimerin hazırlanması

PDMYP’de test edilmek üzere üç farklı kopolimerden hazırlanan membranların performansı incelenmiştir. Maleik anhidrit stiren kopolimeri (MA-S), maleik anhidrit vinil asetat kopolimeri (MA-VA) ve maleik anhidrit metil metakrilat kopolimeri (MA-MMA)’nin hazırlanması sırasında Çizelge 3.3’de verilen değerler esas alınmıştır. Kopolimerlerin sentezinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1 ‘de verilmiştir.



Şekil 3. 1. Poli(MA-alt-S) kopolimeri sentezinde kullanılan deney düzeneği

Çizelge 3. 3. MA-S, MA-MMA ve MA-MMA kopolimerlerinin tepkime koşulları

Kopolimer	Monomerlerin mol kütleleri		Monomer miktarları		Monomer mol oranı	Başlatıcı Miktarı (g)	Çözücü adı	Süre	Sıcaklık (°C)
	MA	S	MA (g)	S (ml)					
MA-S	MA	S	MA (g)	S (ml)	MA:S	BPO	Benzen	1.5 sa	65-75
	98,06	104,15	4,9	4,63	1:1	0,05	50 ml		
MA-VA	MA	VA	MA (g)	VA(ml)	MA:VA	BPO	EMK	24 sa	70-80
	98,06	86,09	4,9	4,63	1:1	0,05	10 ml		
MA-MMA	MA	MMA	MA (g)	MMA(ml)	MA:MMA	BPO	EMK	24 sa	70-80
	98,06	100,12	4,9	5,33	1:1	0,05	10 ml		

Hazırlanan kopolimerlerin sülfonlandıktan sonra film haline getirilerek PDM yakıt hücresi performanslarının ölçülmesi hedeflenmiştir. Ancak MA-VA ve MA-MMA kopolimerleri film haline dönüştürülemediği için çalışmalar MA-S kopolimeri üzerinden devam ettirilmiştir.

MA-S kopolimerinin sentezinde çözücü olarak kullanılacak olan benzen, içerisinde bulunan safsızlıktan arındırılmak için kalsiyum klorür (CaCl_2)'den geçirilir. Bu şekilde benzen içerisindeki su (H_2O), CaCl_2 yardımıyla ortamdan uzaklaştırılır.

Maleik anhidrit (MA), uzun süre beklediğinde nemlenir ve yapısında bulunan anhidrit halkası aynı ortamda hem MA_n hemde MA şeklinde bulunur. Bunları birbirinden ayırmak için kristallendirme yöntemi kullanılır. Bu yöntemde 15 g MA_n , 50 ml'lik bir balona konular ve üzerine 20 ml temizlenmiş benzen eklenir. Su banyosunda ısıtılarak çözünmesi sağlanan MA_n , süzgeç kâğıdından geçirilir. Süzülen çözelti soğutularak kristallenmesi beklenir. Kristalleşme sona erdiğinde dekantasyon yöntemiyle içinde bulunan benzen uzaklaştırılır. Kristaller açık havada kurutularak bir süre saklanır.

250 ml'lik üç boyunlu balona MA'den 10 g konularak, 50 ml benzende oda sıcaklığında çözünür. Daha sonra üzerine S'den 10 ml eklenir ve başlatıcı olarak 0.05 g benzoil peroksit (BPO) konular. Oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılır. MA:S monomerleri 1:1 mol oranında hazırlanmıştır. Homojen karışım elde edildikten sonra sıcaklık $65\text{ }^\circ\text{C}$ - $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'e getirilerek 1,5 saat manyetik karıştırıcıda ısıtılır.

Beyaz bir yığın halinde çöken maleik anhidrit-stiren kopolimeri, balondan çıkarılarak bir petri kabına konular. Bu şekilde oda sıcaklığında havada kurutulur. Tepkimeye girmeyen kopolimeri ortamdan uzaklaştırmak için poli(MA-alt-S) kopolimeri, benzen içerisinde 24 saat bekletilir. Daha sonra analitik süzgeç kâğıdından geçirilerek süzülen poli(MA-alt-S) kopolimeri, içerisinde bulunan çözücünün uzaklaştırılması için $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat etüvde tutulur.

3.2.2. Poli (MA-alt-S) kopolimerinin sülfonlanması

Hazırlanan poli(MA-alt-S) kopolimerinin sülfonlanması için sülfanilik asit kullanılmıştır. Poli(MA-alt-S) kopolimeri ve sülfanilik asit, 1:1 mol oranında tepkimeye sokulmuştur. Çözücü olarak dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır.

Hazırlanan membranın kırılma olmasını önlemek için karışıma, polietilen glikol (PEG) eklenmiştir. PEG içeriği ağırlıkça % 20 oranında tutulmuştur. Tepkime 150 °C’de, homojen bir karışım elde edilene kadar geri soğutucu altında devam ettirilmiştir. Oluşan homojen karışım 55 °C’ye kadar soğutulmuş, petri kabına ince bir tabaka halinde dökülmüştür (Resim 3.1). Sıcaklığın 55°C’ye düşürülmesini nedeni, membranın petri kabına daha az yapışmasını sağlamaktır.



Resim 3. 1. Poli(MA-alt-S)/PEG membranı

Petri kabındaki numune 1 gün oda koşullarında, 2 gün 80°C’de etüvde tutulmuştur. Bekleme süresince membranda farklı yüzey kalınlıklarının oluşmaması için düzgün bir zeminde, hareket ettirilmeden bekletilmelidir. Daha sonra petri kabına saf su koyularak membran yapıştığı yüzeyden şişirilerek ayrılmıştır.

3.2.3. Membran karakterizasyonu

3.2.3.1. Su tutma kapasitesi

Su tutma kapasitesi analizinin amacı, membranın şişme derecesinin belirlemek istenmesidir. Literatürdeki bilgiler, şişme derecesi ve proton iletkenliği arasında doğru bir orantı olduğunu belirtmiştir. Su tutma kapasitesinin belirlenmesi için membran 100°C etüvde kurutulmuştur. Bu şekilde içerisinde bulunan su uzaklaştırılır. Sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuş membranın ağırlığı ölçülür. Daha sonra membran distile su içerisinde 80°C’de bir gece boyunca bekletilmiş ve tekrar ağırlığı ölçülmüştür. Membranın su tutma kapasitesi Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır (Kim ve ark., 2006):

$$\text{---} \quad (3.1)$$

Burada; W_d : bir gece boyunca suda bekletilmiş membran ağırlığı, W_f : kuru membran ağırlığıdır.

3.2.3.2. İyon değişim kapasitesi

Poli(MA-alt-S)/PEG membranının iyon değişim kapasitesinin bulunması için membran 50 ml 2M NaCl çözeltisinde oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Böylece protonlar Na^+ iyonları ile yer değiştirilmiştir. Membran NaCl çözeltisinden çıkartıldıktan sonra kalan çözelti 0.025 M NaOH ile pH 7'e ulaşınca kadar titrasyon yapılmıştır. Membranla etkileştirilmeyen orijinal 2M NaCl çözeltisi de NaOH ile pH 7'e ulaşınca kadar titrasyon yapılmış ve Eşitlik 3.2 kullanılarak membranın iyon değişim kapasitesi belirlenmiştir (Lin ve ark., 2007).

$$\text{---} \quad (3.2)$$

Burada; V_2 ve V_1 sırasıyla membranla etkileşen ve orijinal NaCl çözeltilerinin titrasyonunda harcanan NaOH hacmi (ml). Hesaplanan iyon değişim kapasitesinin birimi meq/g'dır.

3.2.3.3. TGA çalışmaları

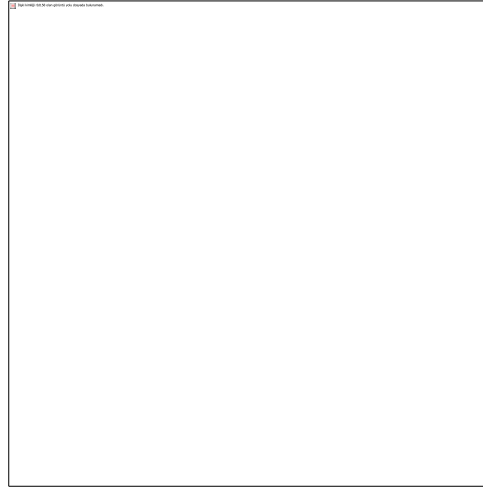
TGA ve FTIR'ın birleştirilmesiyle, termal ayrışma proseslerinin nitel ve nicel özelliklerini elde etmek mümkündür. Analizler yaklaşık 15 mg membran örneğın kullanılarak; 10 °C/dak ısıtma hızında, N_2 atmosferinde ve 20-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.4. DSC çalışmaları

Membranın ısısal analizi için Differansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. Setaram DSC-131 ile yapılan analizler için çalışma aralığı -100 °C-400 °C dir.

3.2.3.5. Proton iletkenlik ölçümleri

Membranların proton iletkenlik ölçümlerinde, dört problu iletkenlik cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan membran 5 cm x 1cm kesilerek hücreye yerleştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri 30 °C, 50 °C ve 90 °C 'de yapılmıştır. Analiz süresince membranın nemli kalmasına özen gösterilmiştir. Şekil 3.2'de iletkenlik ölçüm hücresi gösterilmektedir.



Şekil 3. 2. İletkenlik ölçüm hücresi (Devrim, 2006)

Kullanılan frekans aralığında membranın direncinin, ohm yasasına uygun olduğu varsayılarak Eşitlik 3.3den proton iletkenlik değerleri hesaplanmıştır (Lin ve ark., 2007).

$$\sigma = \frac{1}{r} \times \frac{d}{A} \quad (3.3)$$

Burada; σ : proton iletkenlik değeri, d: iki proton elektrot arasındaki uzaklık (1cm), r: membran direnci ve A: membran kesit alanını gösterir.

3.2.3.6. FTIR çalışmaları

Hazırlanan poli (MA-ko-S)/PEG membranının kimyasal yapısı FTIR ile belirlenmiştir. Membran analiz için 100 °C’de kurutulmuştur. Spektrumlar 4000-400 cm⁻¹ aralığında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir.

3.2.3.7. NMR çalışmaları

Poli(MA-alt-S)/PEG membranının yapısı ¹H-NMR ve ¹³CNMR ile incelenmiştir. Membran DMSO-d₆ çözücüsü kullanılmıştır. Spektrumlar 10-1 µm aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

3.2.3.8. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AKM)

Poli(MA-alt-S)/PEG membranının şişme davranışları AKM kullanılarak görüntülenmiştir. Bunun için membranın 100 °C’de iyice kurutulmuş halde ve %100 nemli olduğu durum incelenmiştir.

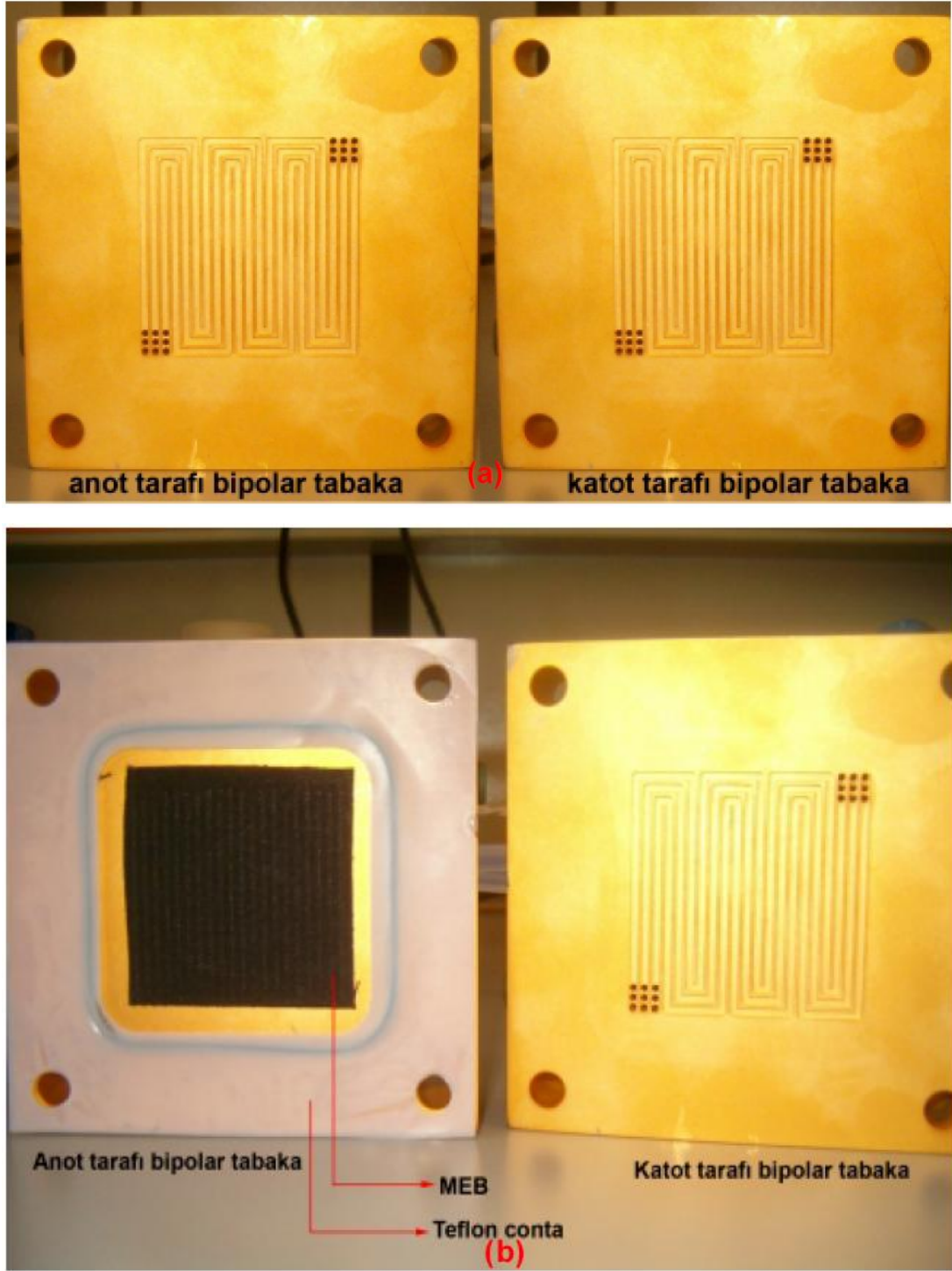
3.2.3.9. Elemental Analiz

Poli(MA-alt-S)/PEG membranın elemental analizi yapılarak içerisinde bulunan karbon(C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) yüzdeleri tayin edilmiştir. Sıcaklık aralığı 20-1000 °C'dir.

3.2.4. Yakıt Hücresi Çalışmaları

Polimerik membranın PDMYP'de performansının ölçülebilmesi için, belirli bir kalınlıkta olması gerekir. Press makinesi kullanılarak membran istenilen kalınlığa getirilebilir. DuPont tarafından üretilen Nafion membran 130 °C de preslenmektedir. Her bir membran için bu değer değişir. Poli(MA-alt-S) kopolimerine sülfanilik asit grubunun bağlanmasıyla üretilen poli(MA-alt-S)/PEG membranın presslenme sıcaklığı 95 °C olarak belirlendi. PDMYP'de kullanılacak membran elektrotlarıyla beraber presslendikten sonra hücre içerisine yerleştirilerek, yakıt pili performansı ölçüldü.

Hazırlanan polimerik membran 5cm²'lik aktif alanı olan, tekli PEM yakıt hücresine yerleştirildi (Resim 3.2). PDMYP ilk çalıştırıldığında azot yardımıyla sistemin içi temizlendi. Bu şekilde sistem içerisinde kalmış olan gazlar ortamdan uzaklaştırılarak, olası bir patlama engellenmiş oldu. Daha sonra azot vanası kapatılarak önce hidrojen daha sonra oksijen vanası açıldı.



Resim 3. 2. PDMYP'de kullanılan a) bipolar tabakalar b) membranının yerleştirilmesi
 Kullanılan yakıt hücresine H_2/O_2 gazları ortama 1:2 oranında gönderildi. Tepkimeye giren gazlar hücreye $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de nemlendirerek gönderildi. Sistemde diğer sıcaklıklar da ayarlandıktan sonra, sistemin kararlı hale gelebilmesi için 4-5 saat beklendi. PDMYP test istasyonu Resim 3.3 gösterilmiştir. Yakıt hücresi çalışma ekranı EK-2'de yer almaktadır.



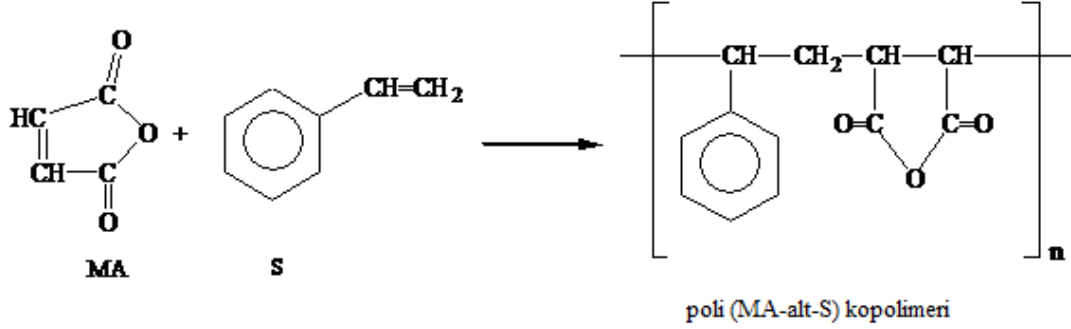
Resim 3. 3. PDMYP test istasyonu

Bekleme süresinin ardından, akım (A) ve potansiyel (V) değerleri sistemden okunmaya başlanabildi. Voltaj-akım değerlerinin gösterildiği ekran EK-3'de yer almaktadır. Değerler yaklaşık 30 dk aralıklarla alındı. Sistemi kapatmak için önce ortamdaki azot geçirildi, sonra hidrojen ve oksijen vanası kapatıldı. Azot vanası bir süre daha açık tutuldu. Tüm vanaların kapatıldığından emin olunduktan sonra, sistem tamamen kapatıldı.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

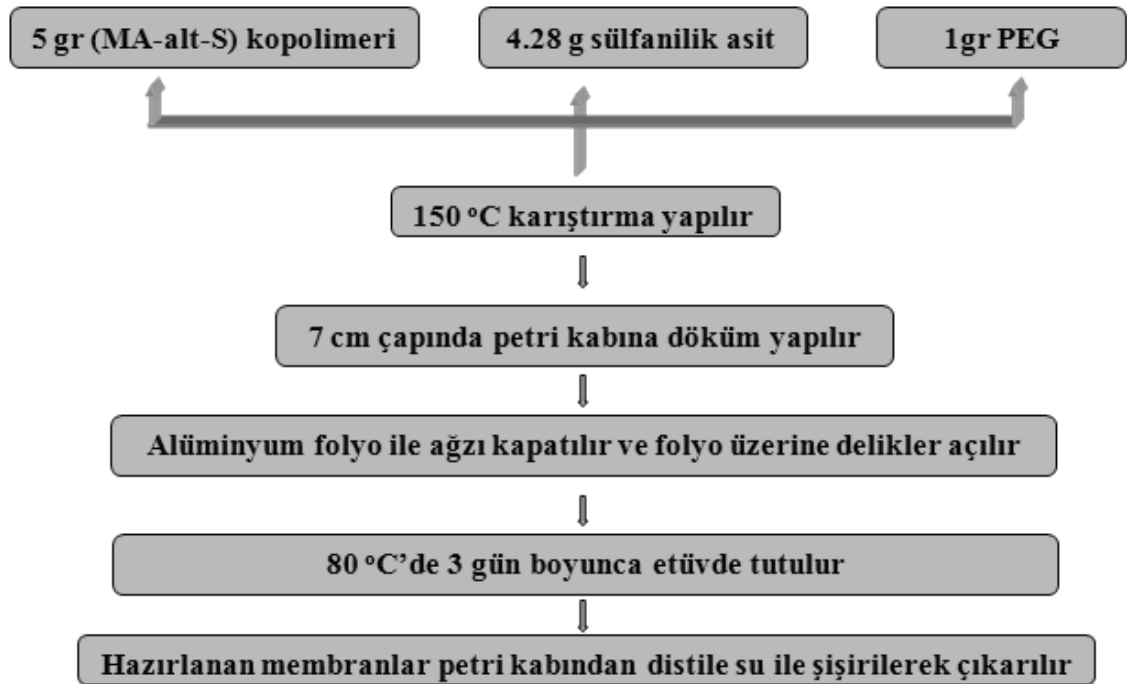
4.1. Poli (MA-alt-S)/PEG Membran Sentezi

Hazırlanan Poli(MA-alt-S) kopolimerinin ön görülen yapısı Şekil 4.1’de verilmiştir.

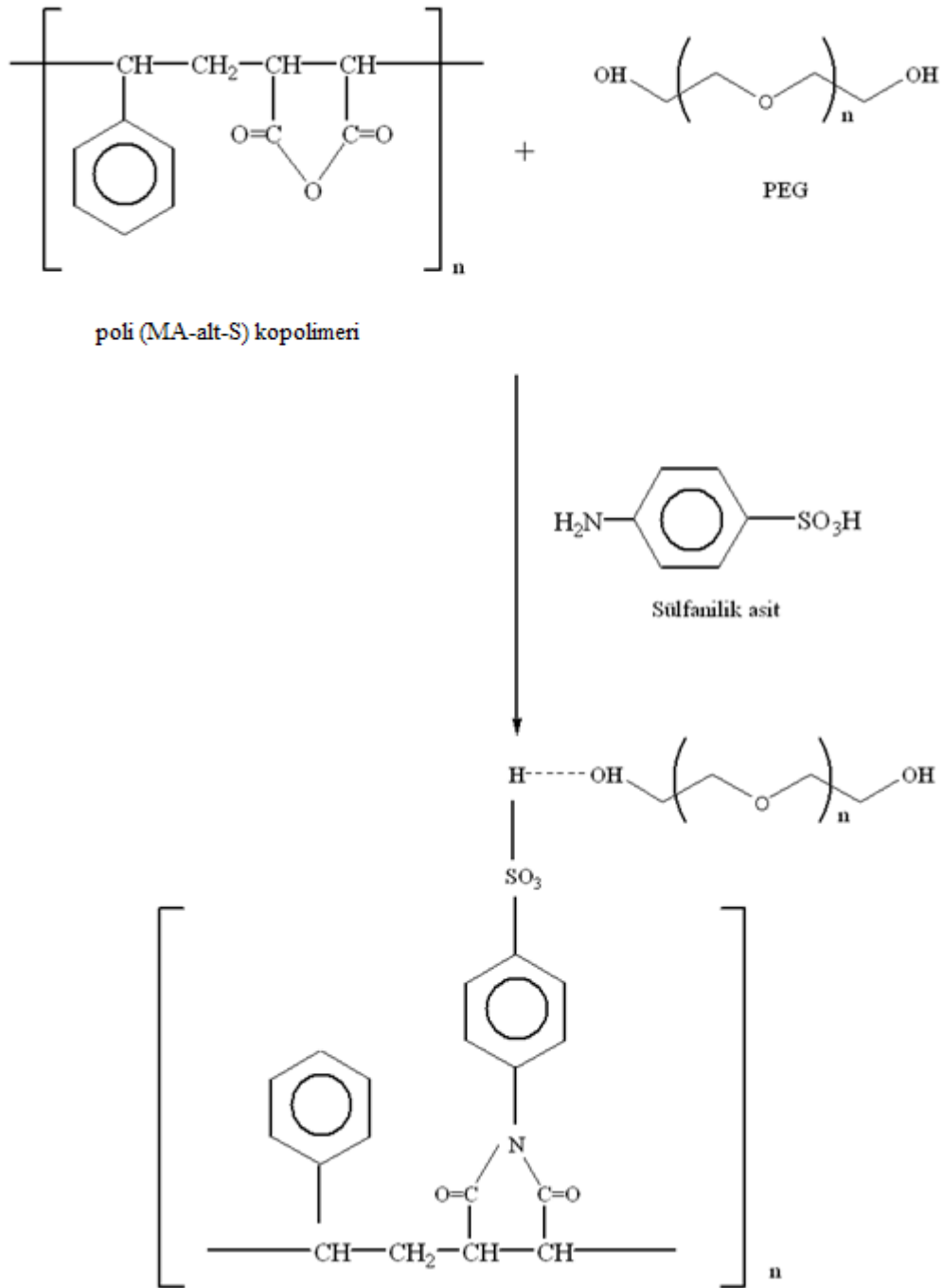


Şekil 4. 1. Poli (MA-ko-S) kopolimerinin ön görülen yapısı

Poli(MA-alt-S) kopolimeri hazırlandıktan sonra Şekli 4.2’de gösterilen yöntem izlenerek membran sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 2. Poli (MA-alt-S) kopolimerinden poli(MA-alt-S)/PEG membran sentezi
Hazırlanan poli(MA-alt-S)/PEG membranının öngörülen yapısı Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4. 3. Poli(MA-alt-S)/PEG membranın öngörülen yapısı

4.2. Membran Karakterizasyonu

4.2.1. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının şişme özellikleri

Literatürdeki PDMYP çalışmalarına bakıldığında, membranın şişme derecesinin yüksek olmasının, proton iletkenliğini de olumlu etkilediği belirlenmiştir. Ancak su

tutma yüzdesinin çok yüksek olduğu durumlarda da elektrotlarda taşmalara sebep olabilmektedir.

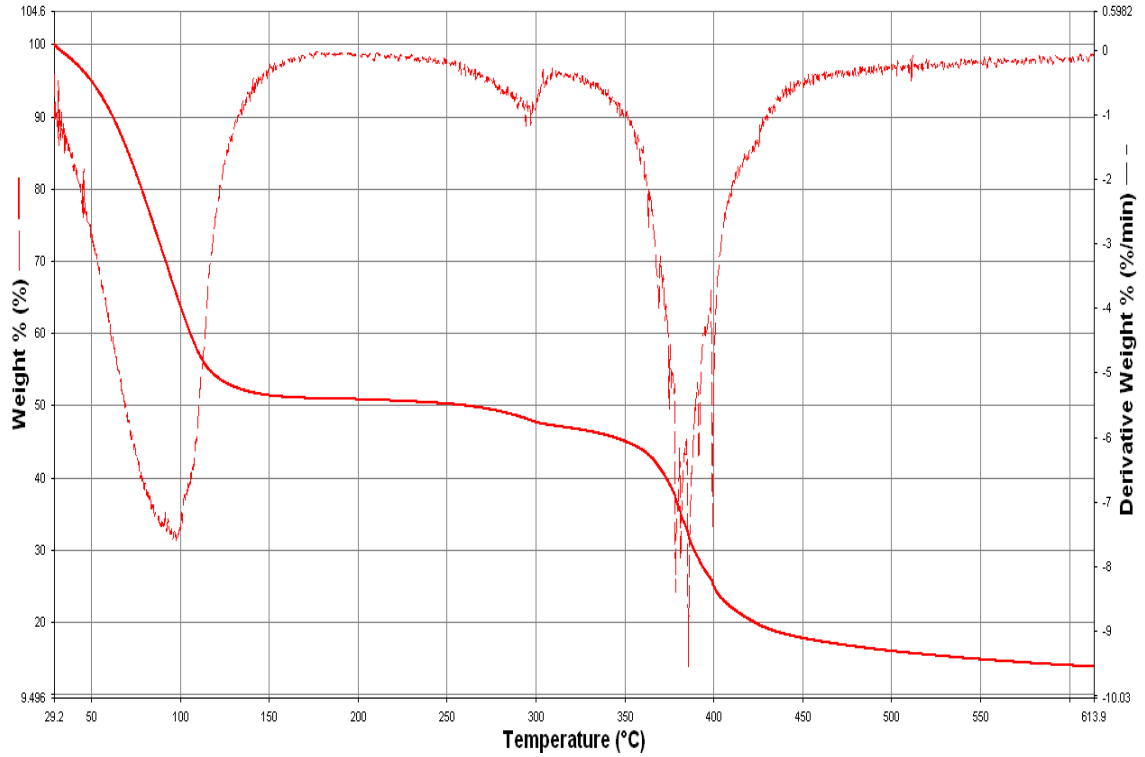
Poli(MA-alt-S)/PEG membranının su tutma kapasitesi % 35,5 olarak hesaplanmıştır. Nafion membran için bu değer % 24-33 iken Nafion 117 için % 24-26 aralığındadır (Kim ve ark., 2006). Poli(MA-alt-S)/PEG membranının Nafion'dan daha yüksek bir su tutma kapasitesine olduğu belirlenmiştir. Literatürde su tutma kapasitesi hidrofilik grupların varlığı ile açıklanmıştır (Lin ve ark., 2007). Bu çalışmada su tutma kapasitesinin, elektrotlarda tolere edilebilir bir düzeyde olduğu belirlenmiştir.

4.2.2. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının iyon değişim kapasitesi değeri

İyon değişim kapasitesinin varlığı membranın yapısında bulunan sülfanilik asit gruplarının varlığı ile açıklanabilmektedir. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının iyon değişim kapasitesi değeri $0,25 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer piyasada bulunan diğer membran çeşitlerinin sahip olduğu iyon değişim kapasitesi aralığındadır. Ancak bu değer, poli(MA-alt-S)/PEG membranında bulunan PEG yüzdesini azaltarak artırılabilceği düşünülmektedir (Devrim,2006).

4.2.3. TGA-DTG analizi

Bu çalışmada poli(MA-alt-S)/PEG membranının ısıl davranışı TGA kullanılarak incelenmiştir. Ölçümler $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında, N_2 atmosferinde ve $20\text{-}600^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Isıl analiz sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir.

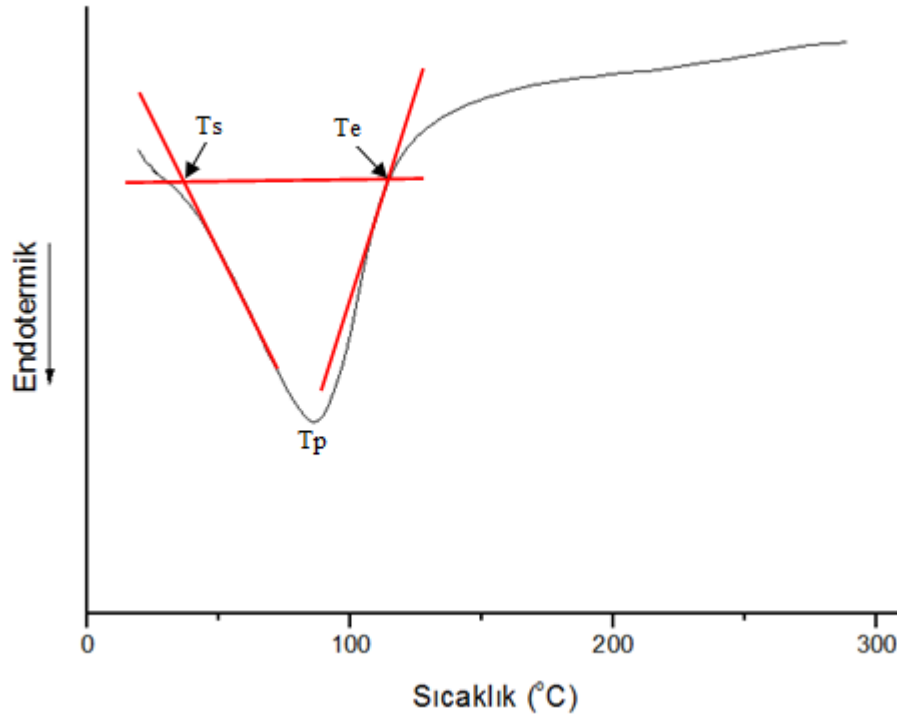


Şekil 4. 4. TGA-DTG eğrisi

TGA eğrisinde üç tane bozunma bölgesi görülmüştür. Termogramlarda 110°C'e kadar görülen kütle kaybının, membranın yapısında bulunan fiziksel ve kimyasal olarak bağlı su molekülleri olduğu düşünülmektedir. 290 - 300 °C sıcaklık aralığında görülen ikinci kütle kaybı, dekarboksilasyon ve/veya yan-zincir tepkimelerini göstermektedir. 390 °C - 400 °C sıcaklıkları arasındaki bozunma ise poli (MA-ko-S)/PEG membranı makro molekülünün ana zincir yapısının bozunması sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. TGA analizi hazırlanan membranın ısıl kararlılığını ve membranın PDM yakıt hücrelerinde kullanımının uygun olduğunu göstermiştir.

4.2.4. DSC Analizi

DSC analizinde örnek ve referans maddede bağımsız olarak depolanan enerji farkları, programlanan sıcaklığa karşı kaydedilir. Meydana gelen ısısal olaylar, referans maddeye göre sağlanan enerji azlığında ya da çokluğuna bağlı olarak endotermik ya da ekzotermik yönde eğri oluşturur. Sentezlenen poli(MA-alt-S)/PEG membranının DSC eğrisine bakıldığında; 80-90 °C sıcaklık aralığında, endotermik bir etki görülmektedir (Şekil 4.5).



Şekil 4. 5. DSC eğrisi

DSC eğrisi camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı gibi faz değişim sıcaklıklarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Şekil 4.5’de poli (MA-ko-S)/PEG membranının camsı geçişinin T_s (başlama sıcaklığı) 40 °C, de başladığı T_p (pik sıcaklığı) 90 °C ve T_e (bitiş sıcaklığı) 115 °C sona erdiği görülmektedir. Buna göre, poli (MA-ko-S)/PEG membranının camsı geçiş sıcaklığı 90 °C olarak bulunmuştur.

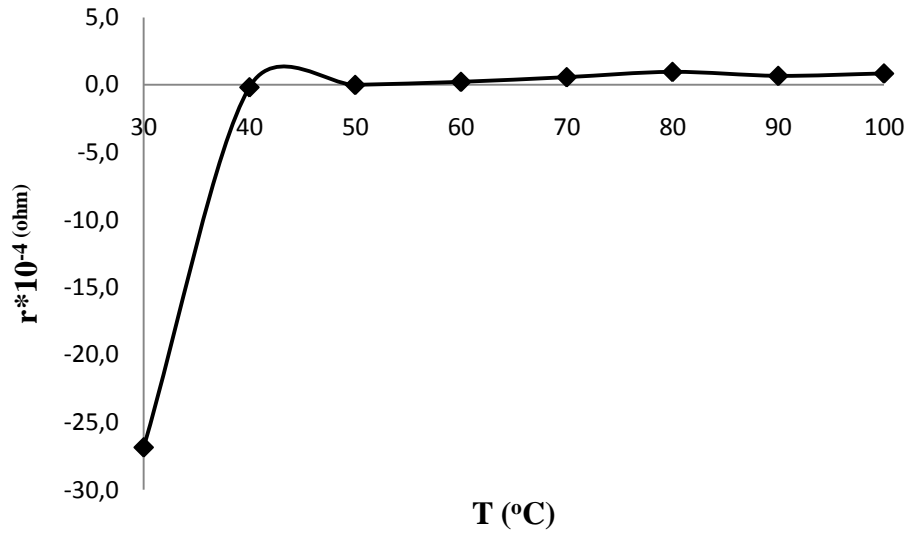
4.2.5. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının proton iletkenlik değerleri

Poli(MA-alt-S)/PEG membranının proton iletkenlik çalışmalarında, dört problu iletkenlik hücresi kullanılmış ve ölçümler membranların % 100 nemli oldukları durumda gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde yapılan ölçümler sonucunda bulunan direnç değerleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.6’de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça direnç artmıştır.

Çizelge 4.1. Poli (MA-alt-S)/PEG membranının iletkenlik hücresinde ölçülen potansiyel (mV) ve akım değerleri(mA)

	30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	Potansiyel	Akım * 10 ⁵	Potansiyel	Akım * 10 ⁵	Potansiyel	Akım * 10 ⁵	Potansiyel	Akım * 10 ⁵
1	-10,779	4,0134	-16,683	613,40	-1,654	613,40	19,201	1840,2
2	-10,779	4,0134	-16,989	613,40	-1,041	613,40	19,814	613,40
3	-10,779	4,0134	-17,296	613,40	-1,041	613,40	20,121	613,40
4	-10,779	4,0134	-16,989	613,40	-1,041	613,40	19,814	1840,2
5	-10,779	4,0134	-16,989	613,40	-0,734493	1226,8	20,428	613,40
6	-10,779	4,0134	-16,989	1226,8	-0,734493	1226,8	19,814	613,40
7	-10,779	4,0134	-16,683	613,40	-0,427787	613,40	20,428	1226,8
8	-10,779	4,0134	-16,683	1226,8	-0,427787	613,40	20,121	613,40
9	-10,779	4,0134	-16,989	1840,2	-0,427787	1226,8	20,121	613,40
10	-10,779	4,0134	-16,683	1226,8	-0,427787	1226,8	19,814	613,40
ort.	-10,779	4,0134	-16,897	920,10	-0,7957134	858,76	19,968	920,10
r (ohm)	-268575,27		-1836,4634		-	92,6584145	2170,1554	

	70 °C		80 °C		90 °C		100 °C	
	Potansiyel	Akım * 10 ⁵	Potansiyel	Akım * 10 ⁵	Potansiyel	Akım * 10 ⁵	Potansiyel	Akım * 10 ⁵
1	48,031	613,40	76,862	1226,8	64,900	1226,8	61,22	613,40
2	48,031	613,40	76,248	613,40	65,207	1226,8	61,526	613,40
3	47,725	613,40	76,248	613,40	64,900	613,40	61,220	1226,8
4	48,338	1226,8	76,248	613,40	64,593	613,40	61,833	613,40
5	48,645	613,40	76,248	613,40	64,593	1226,8	61,526	613,40
6	48,645	1226,8	75,942	1226,8	64,593	1226,8	61,833	1226,8
7	48,338	613,40	75,942	1226,8	64,593	1226,8	61,833	613,40
8	48,338	613,40	75,635	613,40	64,900	613,40	61,526	613,40
9	48,645	1226,8	76,555	613,40	64,593	1226,8	62,140	613,40
10	48,951	1226,8	75,635	613,40	65,207	613,40	61,833	613,40
ort.	48,3687	858,76	76,1563	797,42	64,808	981,44	61,649	736,08
r (ohm)	5632,3886		9550,3373		6603,34814		8375,3125	

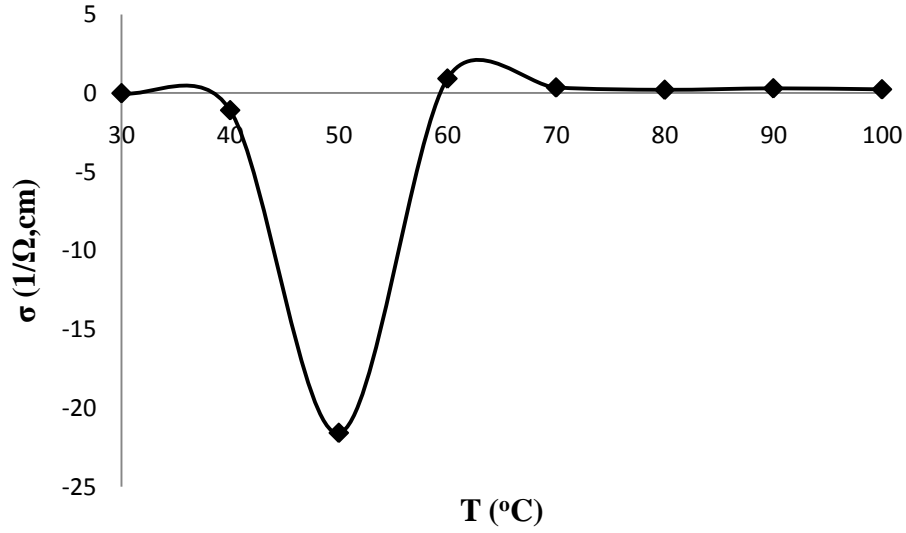


Şekil 4. 6. Farklı sıcaklık değerlerinde ölçülen direnç değerleri

Farklı sıcaklık değerlerinde ölçülen direnç değerleri kullanılarak Eşitlik 3.3 yardımıyla proton iletkenlik değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.2 ve Şekil 4.7).

Çizelge 4. 2. Proton iletkenlik değerleri

T (°C)	r (Ω)	σ (1/Ω.cm)
30	-26858	$-7,450*10^{-7}$
40	-1836,5	$-10,89*10^{-5}$
50	-92,700	$-215,8*10^{-5}$
60	2170,2	$9,216*10^{-5}$
70	5632,4	$3,551*10^{-5}$
80	9550,3	$2,094*10^{-5}$
90	6603,3	$3,028*10^{-5}$
100	8375,3	$2,388*10^{-5}$



Şekil 4. 7. Farklı sıcaklık değerleri için ölçüden proton iletkenlik değerleri

Sıcaklık 30 °C'den 50 °C'ye kadar proton iletkenliği azalmıştır. 60 °C'den itibaren proton iletkenlik değeri artmaya başlamıştır. Poli(MA-alt-S)/PEG membranın yakıt hücresi performansıyla karşılaştırıldığında, birbiri ile tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. Her ikisinde de maksimum performans 60 °C civarında bulunmuştur.

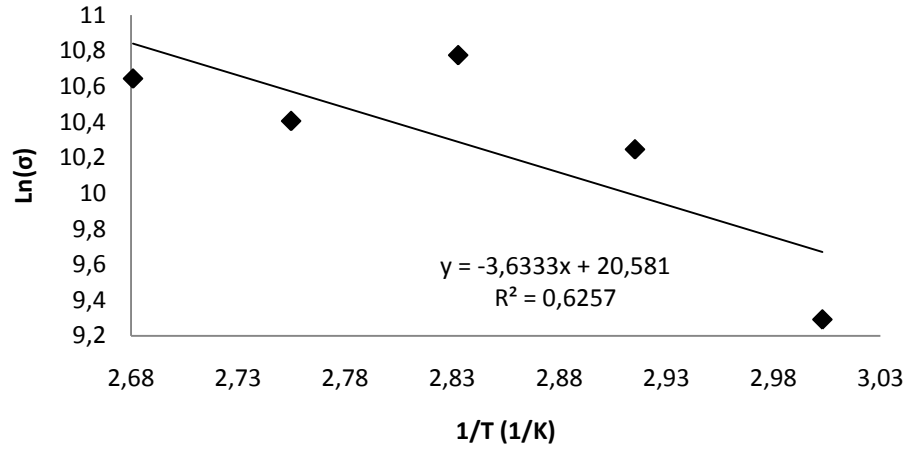
Literatürde, membranın yapısında bulunan PEG içeriğinin azaltılmasıyla ya da PEG molekül ağırlığının artırılmasıyla proton iletkenlik değerinin artacağı belirtilmiştir (Devrim, 2006).

Farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde, sıcaklık ve proton iletkenliği arasındaki ilişki Eşitlik 4.1'de verilen Arrhenius eşitliği ile gösterilebilmektedir (Pu ve ark., 2005) :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.1)$$

Burada; σ proton iletkenlik değerini, σ_0 frekans faktörünü, T sıcaklığı ve E_a aktivasyon enerjisini ve R ideal gaz sabitini göstermektedir. Eşitlik 4.1'in ln değeri alınarak Eşitlik 4.2 elde edilmektedir. Burada $\ln\sigma$ 'ye karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 4.8) grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.2)$$



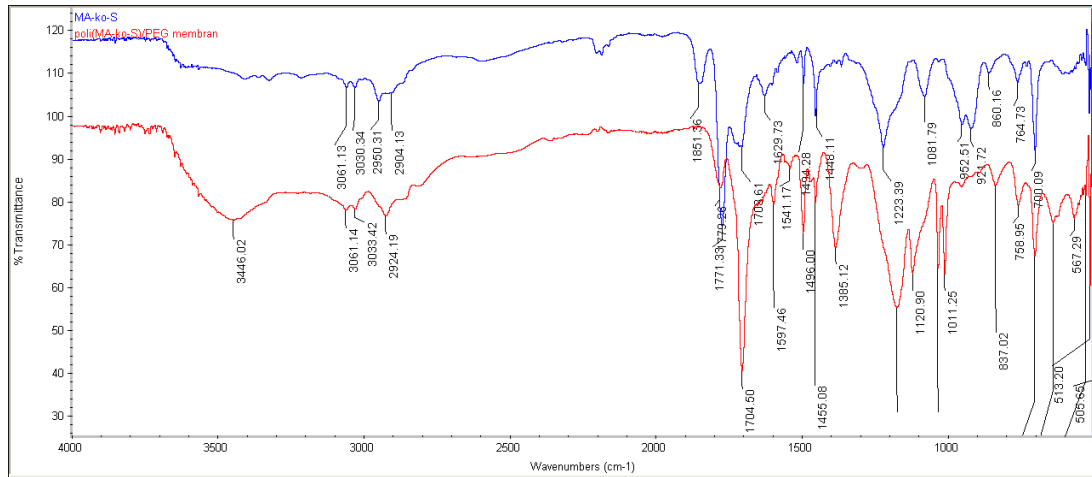
Şekil 4.8. Poli (MA-alt-S)/PEG membranının $\log \sigma$ 'ye karşı $1/T$ grafiği

Aktivasyon enerjisi proton taşınımı için gerekli minimum enerjidir. Hazırlanan membranın aktivasyon enerji hesaplandığında 30,21 kJ/mol olarak bulunmuştur. Nafion 115'in aktivasyon enerjisi 10,61 kJ/mol dur. Hazırlanan membranın aktivasyon enerjisinin Nafion 115'den büyük olduğu görülmüştür. Literatürdeki bilgilere bakıldığında aktivasyon enerjisi büyük olan membranların, proton iletkenliklerinin sıcaklığa daha duyarlı olduğu ve sıcaklık artışıyla daha da artığı belirtilmiştir (Gözütok, 2007).

4.2.6. FTIR analizi

Hazırlanan poli (MA-alt-S)/PEG membranının kimyasal yapısının incelenmesi için FTIR analizi yapılmıştır. Membran analiz için 100 °C'de kurutulmuştur. Spektrumlar 4000-400 cm^{-1} aralığından ATR kullanılarak alınmıştır.

FTIR analizi sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 4. 9'da verilen poli(MA-alt-S)/PEG membranın öngörülen yapısını desteklemektedir.



Şekil 4.9. Poli(MA-alt-S) kopolimeri ve (MA-alt-S)/PEG membranının FTIR spektrumu

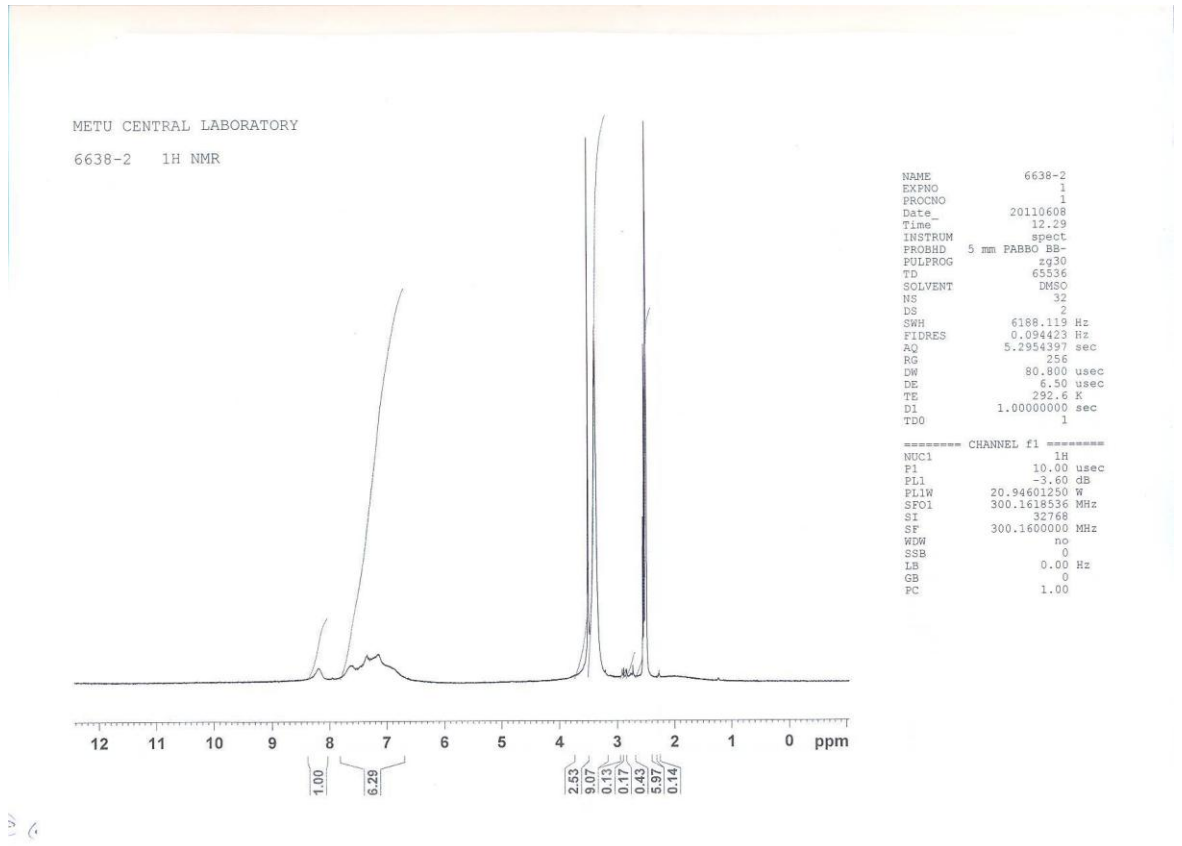
Hazırlanan kopolimerin FTIR spektrumu 700 cm^{-1} 'de aromatik halka yapısını, 1771 cm^{-1} karbonil grubunu (C=O) ve 1851 cm^{-1} amit karbon ait piki göstermektedir.

Hazırlanan membranın FTIR spektrumu Şekil 4.9'da verilmiştir. Spektrumda: 1800 cm^{-1} 'de karbonil (C=O) görülmektedir (Coleman ve ark.,1991). 2900 cm^{-1} de alifatik karbonlara H'nin bağlı olduğu görülmektedir. 3061 cm^{-1} de çıkan pik aromatik C-H gerilmesine aittir. Son olarak 3000 cm^{-1} üstündeki yayvan pik sülfonik gruplara bağlı OH'ın bağlı olduğunu göstermektedir (Devrim, 2006).

4.2.7. NMR analizi

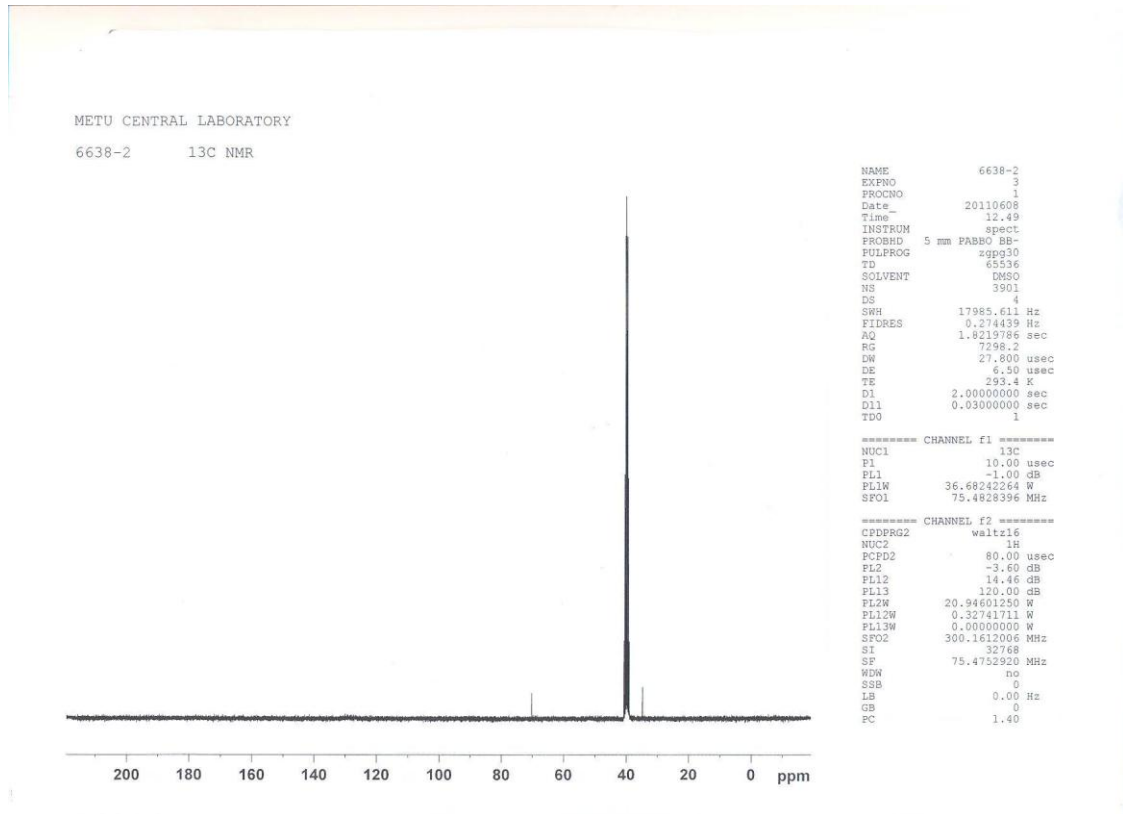
Poli(MA-alt-S)/PEG membranının yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ analizi yapılarak incelenmiştir. Membran DMSO- d_6 çözücüsü kullanılmış ve spektrumlar $10\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

Proton NMR spektrumunda DMSO- d_6 içerisinde madde az çözüldüğü için seyreltik kalmıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.10) , burada sadece aromatik pikler görülmektedir. Alifatik pikler burada yoktur. Fakat alifatik piklerin, aromatik piklerin içerisinde de çıkmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4. 10. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının 1H-NMR spektrumu

Şekil 4.11'de görülen ^{13}C -NMR spektrumunda ise sadece alifatik C pikleri görülmektedir (CH_2 ve CH). Burada da aromatik karbona ait pikler yoktur.

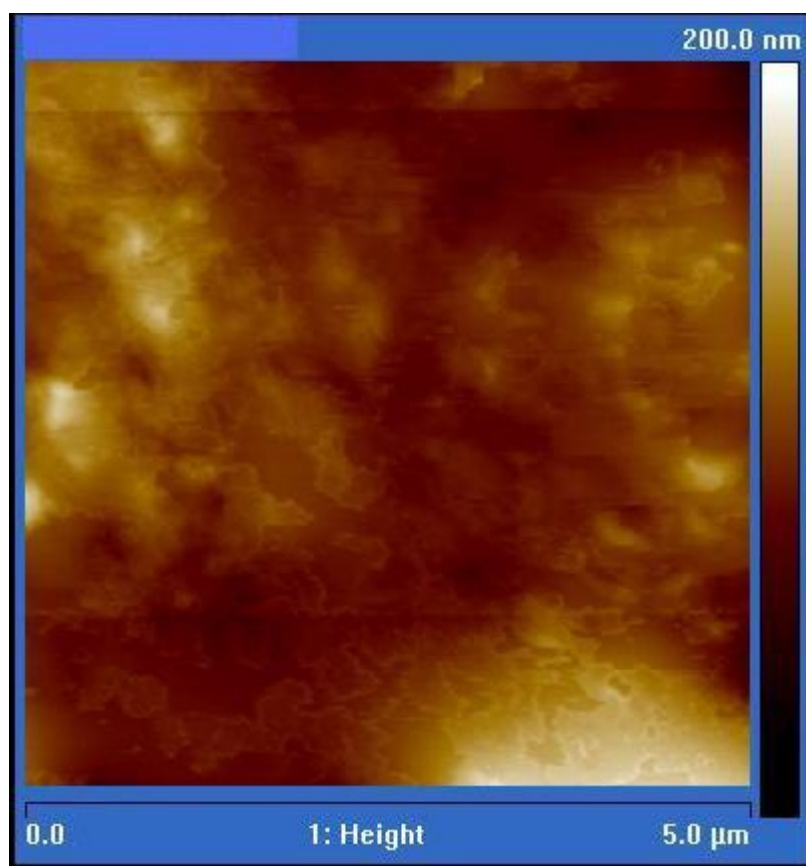
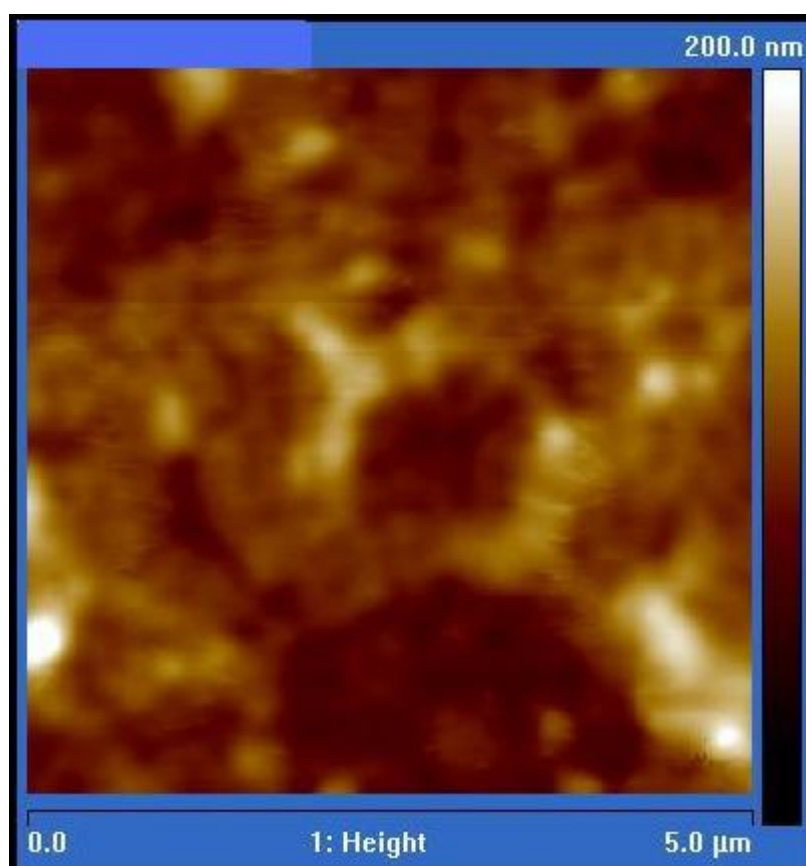


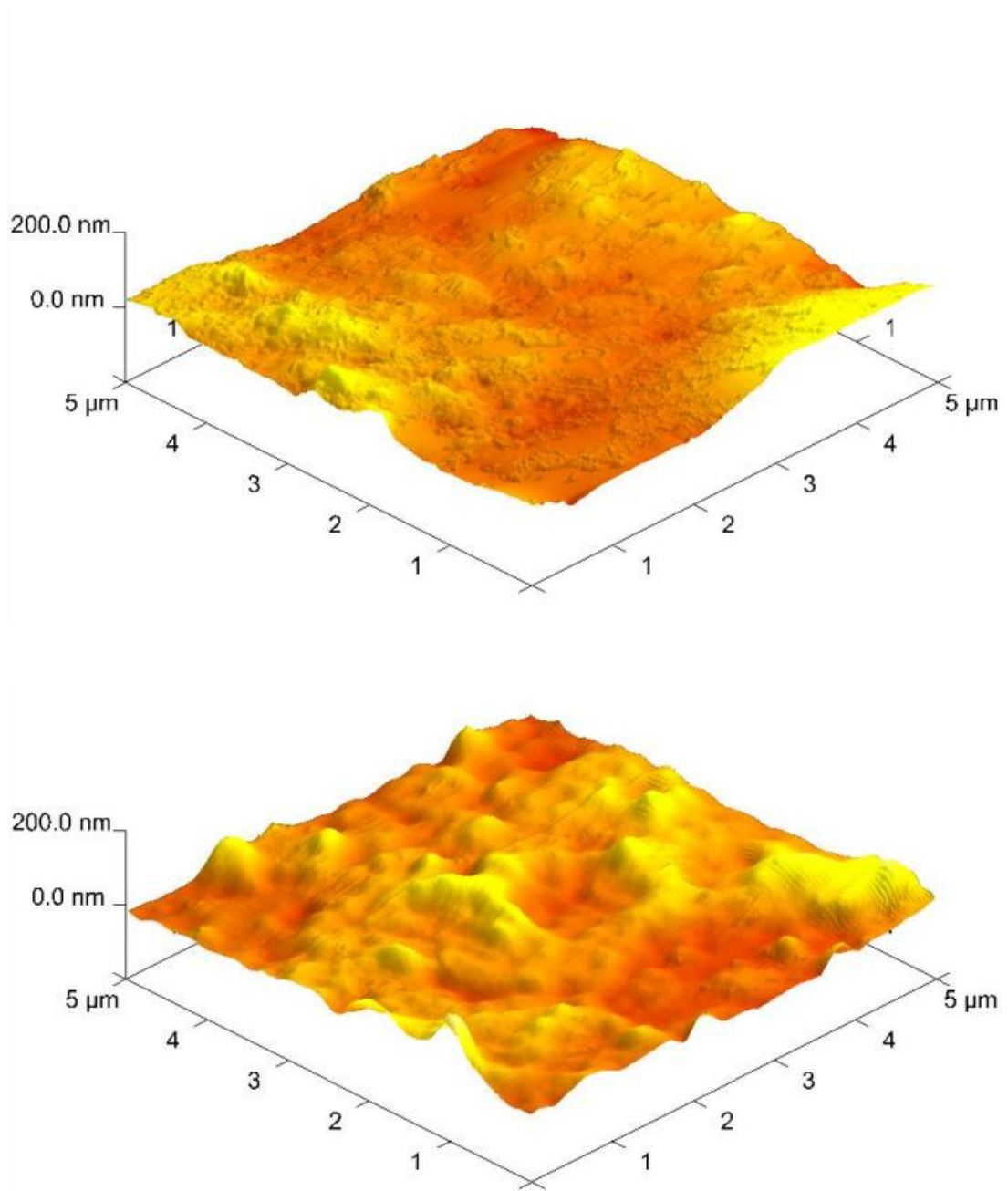
Şekil 4. 11. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının 13C-NMR spektrumu

FTIR analizinde karbonil gurubu, alifatik karbona bağlı C-H gerilmesi ve 3000'ün üstünde çıkan yayvan pikte sülfü grubunun bağlı OH'a bağlı olduğu açıkça görülmüştür.

4.2.8. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının AKM ile karakterizasyonu

Hazırlanan poli(MA-alt-S)/PEG membranının yüzey özellikleri ve şişme davranışları atomik kuvvet mikroskopu (AKM) kullanılarak belirlenmiştir. Hazırlanmış olan örnekler 100 °C'de kurutulmuş ve % 100 nemli olduklarında yüzey temas yöntemi kullanılarak görüntülenmiştir. Hazırlanan örneklerin 2 ve 3 boyutlu görüntüleri Şekil 4.12'de verilmiştir.





Şekil 4.12. Poli (MA-alt-S)/PEG membranının AKM görüntüleri a) 100°C'de kurutulmuş membranın 2D görüntüleri b) % 100 nemli membranın 2D görüntüleri c) 100°C'de kurutulmuş membranın 3D görüntüleri b) % 100 nemli membranın 3D görüntüleri

Hazırlanan membranın kuru ve nemlendirildikten sonraki görüntüleri karşılaştırıldığında membranın yapısında meydana gelen şişme gözlenmektedir. Yapıda meydana gelen değişikliğin nedeni; membranın yapısında oluşan heterojen su kanalları olduğu düşünülmektedir. Ek 1'de verilen AKM verilerine bakıldığında

yüzeý pürüzlülüğü kuru membran için 5,88 nm iken nemlendirilen membran için bu değer 16,1 nm. Bu durumda su ile temas eden membran yüzeyinin hidrofilik tabakasının suyu absorbe ederek nanokanallar oluşturduğu düşünölmüştür.

4.2.9. Elemental analiz

Sentezlenen poli(MA-alt-S)/PEG membranın elemental analizi yapılarak içerisinde bulunan C, H, N ve S içeriği belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Elemental analiz yöntemiyle belirlenen membran bileşimleri

% C	% H	% N	% S
59,72	5,95	4,29	3.80

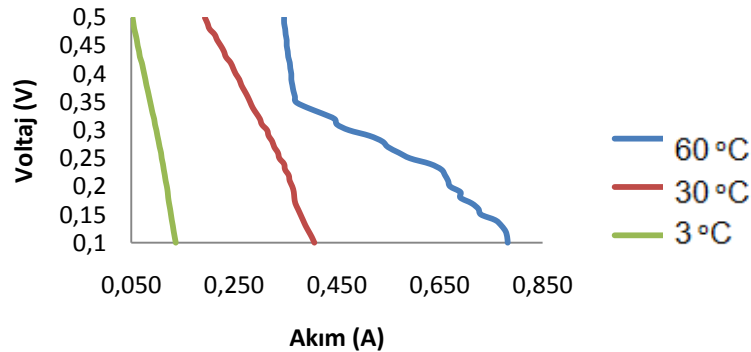
Şekil 4.3’de öngörölen poli(MA-alt-S)/PEG membranının yapısında bulunan C,H,N ve S içeriği (Çizelge 4.4), Çizelge 4.3 ile karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler bulunduğu görölmüştür.

Çizelge 4.4. Öngörölen poli(MA-alt-S)/PEG membranının bileşimleri

% C	% H	% N	% S
60,51	4,19	3,92	8,975

4.3. Yakıt Hücresi Çalışmaları

Hazırlanan poli(MA-alt-S)/PEG membranın performansı, 5 cm²’lik aktif alanı olan, PEMYP test istasyonu kullanılarak belirlenmiştir. Çalışma sıcaklığı 3 °C, 30 °C ve 60 °C olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde ölçölen voltaj ve akım değerleri Çizelge 4.5 ve Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4. 13. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının yakıt pili performansı

Çizelge 4. 5. Farklı sıcaklıklardaki PEMYP performans değerleri

CV MODE	CC MODE	CC MODE	CC MODE
0,50	0,347	0,193	0,053
0,49	0,347	0,198	0,054
0,48	0,349	0,202	0,056
0,47	0,350	0,212	0,059
0,46	0,352	0,217	0,061
0,45	0,352	0,224	0,063
0,44	0,354	0,230	0,065
0,43	0,355	0,234	0,067
0,42	0,358	0,243	0,071
0,41	0,359	0,248	0,073
0,40	0,361	0,253	0,075
0,39	0,361	0,260	0,078
0,38	0,363	0,264	0,080
0,37	0,365	0,270	0,082
0,36	0,368	0,276	0,085
0,35	0,370	0,281	0,087
0,34	0,392	0,286	0,089
0,33	0,420	0,293	0,092
0,32	0,445	0,300	0,095
0,31	0,450	0,304	0,096
0,30	0,473	0,314	0,099
0,29	0,513	0,317	0,101
0,28	0,538	0,324	0,103
0,27	0,549	0,328	0,105
0,26	0,570	0,335	0,108
0,25	0,592	0,338	0,109
0,24	0,631	0,347	0,112
0,23	0,653	0,349	0,113
0,22	0,660	0,356	0,115
0,21	0,666	0,358	0,117
0,20	0,670	0,363	0,119
0,19	0,690	0,366	0,121
0,18	0,690	0,367	0,122
0,17	0,712	0,369	0,124
0,16	0,725	0,374	0,126
0,15	0,730	0,379	0,127
0,14	0,758	0,384	0,129
0,13	0,770	0,389	0,131
0,12	0,778	0,395	0,133
0,11	0,781	0,401	0,135
0,10	0,782	0,406	0,137

PDMYP’de kullanılacak bir polimerik membranda ölçülen voltaj değeri ile akım arasında ters orantı vardır. Literatürde de belirtildiği gibi, PDMYP membranlarda voltajın azalırken akımın artması olumlu bir sonuçtur. Potansiyel ne kadar düşük, akım ne kadar büyük ise polimerik membranın PDMYP deki verimi o kadar yüksek olur. Şekil 4.13 ’de görüldüğü gibi potansiyel azalırken akım artmıştır. Hazırlanmış olduğumuz membran artan sıcaklık değerlerinde daha iyi performans göstererek literatürdeki bilgileri desteklemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yakıt pillerinin kullanımında dünya genelinde inanılmaz bir artış olacağı ve enerji için dünya çapında rağbet göreceği öngörülmektedir. Enerji stoklarımızı korumak, çevremizi korumak ve yaşam kalitesini yükseltmek için dünyanın enerji ihtiyaçları için teknolojidenden yararlanmak gerekmektedir. Çevremize verilen zararları tersine döndürmeye yardım edebilecek yeterince temiz bir teknoloji gereklidir. Bu enerji yakıt pildir. Yakıt pillerinin en önemli elemanı olan proton değişim membranların geliştirilmesi ve ucuza maliyet edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada hazırlanan poli(MA-alt-S)/PEG membranın bu eksiklikleri gidermesi amaçlanmıştır. Hazırlanan membranın karakterizasyonu DSC, TGA, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C NMR, atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ve elemental analiz yapılarak gerçekleştirilmiştir. Poli(MA-alt-S)/PEG membranının su tutma kapasitesi % 35,5 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada su tutma kapasitesinin, elektrotlarda tolere edilebilir bir düzeyde olduğu belirlenmiştir.

Poli(MA-alt-S)/PEG membranının iyon değişim kapasitesi değeri 0,25 mmolg⁻¹ bulunmuştur. Bulunan değer piyasa da bulunan diğer membran çeşitlerinin sahip olduğu iyon değişim kapasitesi değer aralığındadır.

Poli(MA-alt-S)/PEG membranının ısıl davranışları TGA kullanılarak belirlenmiştir. Membranın üç tane karakteristik bozunma bölgesine sahip olduğu gözlenmiştir. Termogramlarda 110 °C'e kadar olan birinci bölgedeki bozunmanın nedeninin, membranın yapısında bulunan fiziksel ve kimyasal bağlı su molekülleri olduğu düşünülmektedir. 290 - 300 °C sıcaklık aralığında görülen ikinci bölgedeki bozunma, dekarboksilasyon ve/veya yan-zincir tepkimelerini göstermektedir. 390 - 400 °C sıcaklık aralığındaki üçüncü bölgedeki kütle kaybı ise ana-zincir bozunmasını göstermektedir.

Poli(MA-alt-S)/PEG membranının DSC eğrisi, 80-90 °C sıcaklık aralığında endotermik bir etki olduğunu göstermektedir. Faz değişim sıcaklıklarının; Ts (başlama sıcaklığı) 40 °C, Tp (pik sıcaklığı) 90 °C ve Te (bitiş sıcaklığı) 115 °C olduğu görülmüştür.

Poli(MA-alt-S)/PEG membranının yüzey özellikleri ve şişme davranışı AFM kullanılarak incelenmiştir. Kuru ve nemlendirildikten sonraki 2D ve 3D görüntüleri karşılaştırıldığında, membranın yapısında meydana gelen şişmenin nedeninin;

membran yapısında suyun oluşturduğu homojen nanokanallardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca AKM verilerine bakıldığında yüzey pürüzlülüğü kuru membran için 5,88 nm iken nemlendirilen membran için bu değer 16,1 nm. Yani hazırlanan membran suyu absorbe ederek, proton iletim yeterliliğine sahip olmaktadır.

Proton iletkenlik değeri ve yakıt pili performansı farklı sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. Her iki analizde de 60 °C civarında en yüksek performansı vermiştir. Her iki analizde de aynı değeri bulmuş olmamız hazırlanmış olduğumuz membranın en iyi performansı 60 °C’de olduğunu göstermiştir. Bu çalışma sıcaklığı PEMYP için uygun bir çalışma sıcaklığıdır. Poli (MA-ko-S)/PEG membranının aktivasyon enerjisi 30,21 kJ/mol olarak bulunmuştur. Nafion 115’in aktivasyon enerjisi 10,61 kJ/mol dur. Hazırlanan membranın aktivasyon enerjisinin Nafion 115’den büyük olduğu görülmüştür. Aktivasyon enerjisi büyük olan membranların, proton iletkenliklerinin sıcaklığa daha duyarlı olduğu ve sıcaklık artışıyla daha da arttığı bilinmektedir.

Üretilen poli(MA-alt-S)/PEG membranının performansı ticari Nafion membran ile karşılaştırıldığında daha düşük bir performans göstermiştir. Fakat bu çalışmadaki amacımız; ucuz hammadde ve yöntemler kullanarak alternatif membranların üretilmesi ve bunların PEMYP uygulamasının belirlenmesidir. Poli(MA-alt-S)/PEG membranı oldukça ucuz malzemeler kullanılarak kolay yöntemler ile hazırlanmış ve PEMYP’de kullanılabilmiştir. Hazırlanan poli(MA-alt-S)/PEG membranının gelecekte yapılacak modifikasyonlar, farklı elektrotların kullanımı ve değişik yakıt hücresi denemeleri ile şu an piyasada kullanılan ticari membranların performansını yakalanmasının mümkün olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Akay, R.G., 2008. Development and characterization of composite proton exchange membranes for fuel cell applications. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Anonim, 2011. Yakıt pillerinin çalışma prensipleri, <http://www.gunessistemleri.com/yakithucreleri.php> (19.04.2011).

Anonim, 2011. Yenilenebilir Enerji Kaynakları, [http://eie.gov.tr/turkce/YEK / hidrojen/ yakit_pilleri. html](http://eie.gov.tr/turkce/YEK/hidrojen/yakit_pilleri.html) (21.04.2011).

Basan, S., 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 367

Beşergil, B., 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 470 s.

Beşergil, B., 2011. e-makaleler/Hidrojen, <http://www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf> (20.03.2011).

Bıyıklıoğlu, A. 2003. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. Sayı: 16. 523-542 s.

Çelik, S., 2011. Hidrojen ve Yakıt Pili Teknolojisi, <http://scelik.tr.gg> (22.03.2011).

Doğan, M.F., 2008. Proton Değişim Membran Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Polimerik Membranın Modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Makine Anabilim Dalı, İstanbul.

Gottesfeld, S., Keller, C.F., Moller-Holst, S., Redondo, A., 1998. The Human Development Report, Fuel Cells- Green Power, The United Nations.

Gözütok, B., 2007. Poli(vinil alkol) Bazlı Membranların Yakıt Hücrelerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Hall, R.J., 1987. Introduction to Polymer. Londra, İngiltere

Kaplan, C.H., Doğan, A. L., Rzaev, Z.M.O., Uner, A.H., Güner, A.,2005. The Dissolution of Copper in Common Solvents Used for Low Dielectric Polymers, Journal of Applied Polymer Science, Vol: 96, 2352-2359

Karakuş, G., 2011. Bazı Maleik Anhidrit Kopolimerlerinin Antineoplastik Ajanlarla Türevlendirilmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı, Sivas.

Kim, D.S., Guiver, M.D., Nam, S.Y., Yun, T., Seo, M.Y., Kim, D.S., Hwang, H.S., Rhim, J.W., 2006. Preparation of ion Exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid). Journal of Membrane Science, 281,156-162.

Kurtcephe,B.,2006. Tek Hücreli Doğrudan Metanol Yakıt Pili Geliştirilmesi ve Deneysel İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/ Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Niğde

Langer, R., Peppas, N.A.,2003. Advances in Biomaterials, Drug Delivery and Bionanotechnology, AIChE Journal, 49, 2990-3006

Lide, D.R., (1992). Handbook of Chemistry and Physics 72nd Edition, CRC Press, USA, 2302 s.

Lin, C.W., Huang, Y.F., Kannan, A.M., 2007. Semi-interpenetrating network based cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes. Journal of Power Sources, 164, 449-456.

Oğuz, A.E., 2006. Hidrojen Yakıt Pilleri ve PEM Yakıt Pilinin Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/ Elektrik Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.

Özalp, G., Boz, İ., 2009. Doğrudan Metanol Yakıt Pili Membran Elektrot Bileşkesinin Tasarımı ve Optimizasyonu. IV Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi ve Sergisi, 15-16 Ekim, Kocaeli, 205-212.

Pu, H., Oian, L., 2005. Proton Conductivity of Acid Doped Styrene-Maleic Imide Copolymer with Benzimidazole Side Group. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 263-267

Saçak, M., 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 483 s.

Saçak, M., 2006. Kimyasal Kinetik. Gazi Kitapevi, Ankara.

Sanmathi, C.S., Prasannakumar, S., Sherigara, B.S., 2004. Terpolymerization of 2-Ethoxy Ethymethacrylate, Styrene and Maleic Anhydride : Determination of the Reactivity Ratios, *Bull. Material Science*, Vol: 27, 243-249 s.

Sarıkaya, Y., 2006. Fizikokimya. Gazi Kitapevi, Ankara, 117 s.

Solomon, D.H., 1967. Clay Minerals as Electron Acceptors and/or Electron Donors in Organic Reactions, Vol: 16, 31-39.

Stobart, R.K., 2002-2004. Fuel Cell Technology for Vehicles, 2nd Edition, 584s.

Yıldızbilir, F., 2006. Yakıt Pili ile Elektrik Enerjisi Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/Elektrik Eğitim Anabilim Dalı, Elazığ.

7. EKLER

EK 1- a) 100 °C'de Kurutulmuş membranın AFM sonuçları

Results	
Image Raw Mean	2130 nm
Image Mean	0.0529 nm
Image Z Range	56.8 nm
Image Surface Area	1.24 μm^2
Image Projected Surface Area	1.00 μm^2
Image Surface Area Difference	23.9 %
Image Rq	7.84 nm
Image Ra	6.06 nm
Image Rmax	56.3 nm
Raw Mean	2128 nm
Mean	0.331 nm
Z Range	56.8 nm
Surface Area	1.15 μm^2
Projected Surface Area	0.931 μm^2
Surface Area Difference	23.6 %
Rq	7.60 nm
Ra	5.88 nm
Rmax	55.4 nm
Skewness	-0.659 nm
Kurtosis	3.80 nm
Rz	65.2 nm
Rz Count	1.00
Peak Count	1.00
Valley Count	1.00
Max Peak Height (Rp)	32.6 nm
Average Max Height (Rpm)	32.6 nm
Maximum Depth (Rv)	-32.6 nm
Average Max Depth (Rvm)	-32.6 nm
Line Density	9.81 / μm
Box X Dimension	0.973 μm
Box Y Dimension	0.957 μm

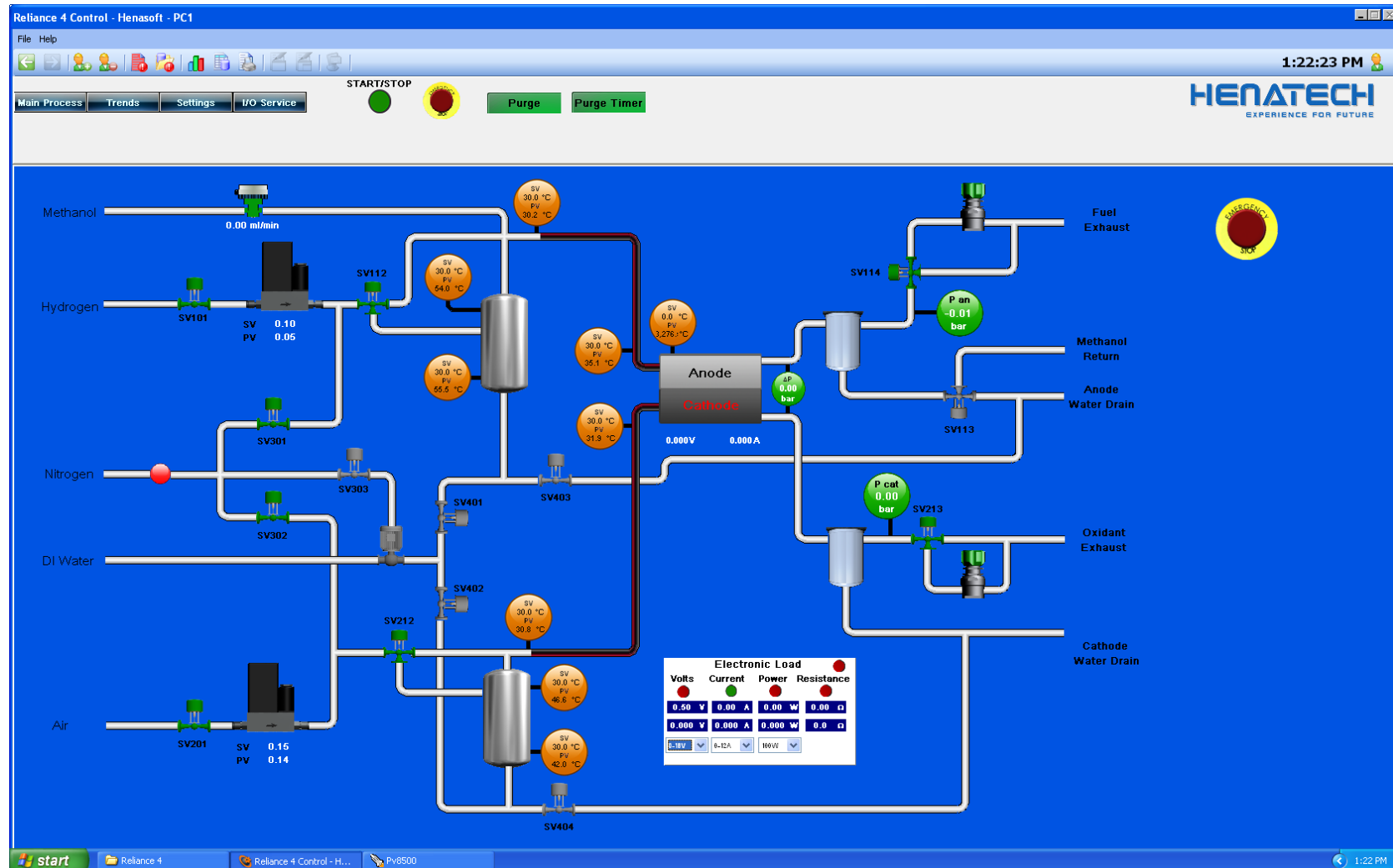
→ Yüzey pürüzlülüğü

b) % 100 Nemli membranın AFM sonuçları

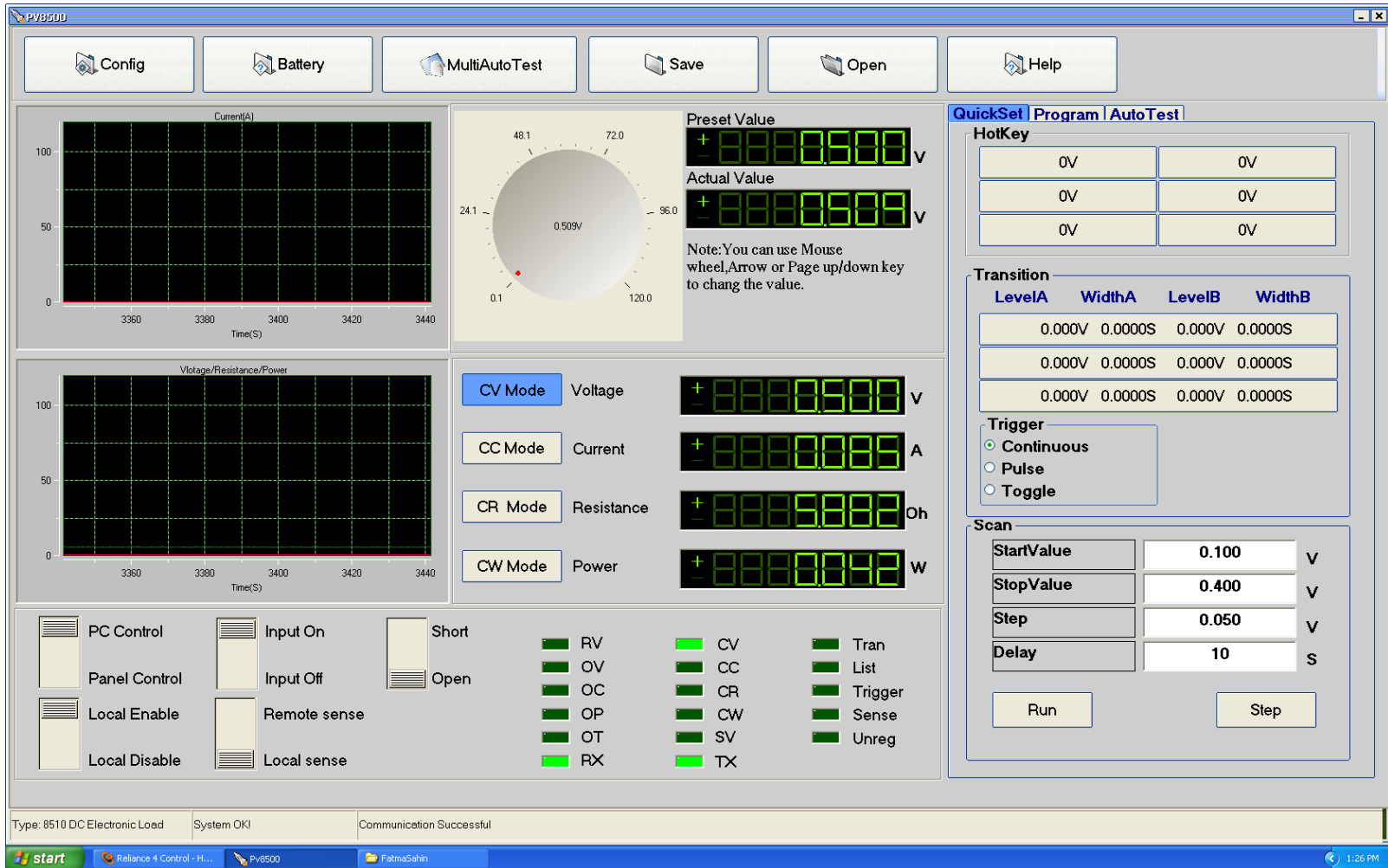
Results	
Image Raw Mean	-181 nm
Image Mean	-0.0451 nm
Image Z Range	170 nm
Image Surface Area	25.3 μm^2
Image Projected Surface Area	25.0 μm^2
Image Surface Area Difference	1.04 %
Image Rq	21.6 nm
Image Ra	16.4 nm
Image Rmax	175 nm
Raw Mean	-181 nm
Mean	-0.105 nm
Z Range	166 nm
Surface Area	23.0 μm^2
Projected Surface Area	22.8 μm^2
Surface Area Difference	1.02 %
Rq	20.9 nm
Ra	16.1 nm
Rmax	174 nm
Skewness	0.729 nm
Kurtosis	4.18 nm
Rz	256 nm
Rz Count	1.00
Peak Count	1.00
Valley Count	1.00
Max Peak Height (Rp)	128 nm
Average Max Height (Rpm)	128 nm
Maximum Depth (Rv)	-128 nm
Average Max Depth (Rvm)	-128 nm
Line Density	1.88 / μm
Box X Dimension	4.78 μm
Box Y Dimension	4.76 μm

→ Yüzey pürüzlülüğü

EK-2 Henatech yakıt hücresi çalışma ekranı



EK-3 Henatech yakıt hücresi akım-voltaj ölçüm ekranı



8. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ŞAHİN, Fatma
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 23.03.1984 - Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0505 6002649
 e-mail : fatossahincan@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü	2008
Lise	Ankara Atatürk Anadolu Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Hitit Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. 4.Ulusal Ulusal Hidrojen Kongresi: 15-16 ekim 2009

TVA-SATVA Yöntemi ile Atık Polimerlerin Hidrojen Kaynağı Olarak Kullanılması

2. 3.Ulusal Polimer Kongresi: 12-14 Mayıs 2010

Polimer-Beton Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerine Bileşimin Etkisi

3. 9.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi: 22-25 Haziran 2010

PVC'nin Üçlü Karışımlarının Termomekanik Özelliklerine Maleikanhidrit İçeren Terpolimerlerin Etkisinin İncelenmesi