T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE NANOKOMPOZİT MEMBRAN GELİŞTİRME

EDA GÜMÜŞDERELİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNDE NANOKOMPOZİT MEMBRAN GELİŞTİRME

EDA GÜMÜŞDERELİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİ ANABİLİMDALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ALİ ATA

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE MEMBRANE FOR PEM FUEL CELLS

EDA GÜMÜŞDERELİ

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. ALİ ATA

GEBZE

2016

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22/06/2016 tarih ve 2016/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/06/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan EDA GÜMÜŞDERELİ' nin tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : PROF.DR. ALİ ATA

ÜYE : YARD.DOÇ.DR. AYŞE ASLAN

ÜYE : YARD.DOÇ.DR. FURKAN DÜNDAR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada yeni nesil enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahip ve yenilikçi bir çalışma alanı olan Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC)'nde kullanılmak üzere, nanokompozit membranlar üretilmiş ve karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. PEMFC' de proton (H^+) iyonlarının iletimini sağlayan nano yapılı kompozit membranların üretimi için SiO_2 nano parçacıkları ile azol grubu içeren polimerlerden olan İmidazol (Im) , Benzimidazol (BIm) ve Fenilimidazol (PIm) kullanılmıştır.

İki aşamalı bir yöntem izlenen çalışmada öncelikle Im, BIm ve PIm' ün SiO_2 nano parçacıklarıyla etkileşimi sağlanarak hazırlanan solüsyonlardan nano tozlar elde edilmiştir. Elde edilen nano tozlardan Nafyon solüsyonları hazırlanmış ve ipek baskıda proton iletken nanokompozit membranlar hazırlanarak karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Malzemelerin homojen dağılımı ve parçacık boyutu X-Ray Kırınımı, yüzey morfolojisi SEM, bileşenler arası moleküler etkileşimin varlığı FT-IR spektrumu ile tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık gösterdiği TGA ölçümleri ile neme karşı dayanımı Su Tutma Testleri, metanol geçirgenliği Metanol Tutma Testleri ile ve iyon iletimi kapasitesi Proton İletkenlik Testleri ile gözlenmiştir. Ayrıca membranlara ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değerleri DSC ölçümleri ile belirlenmiştir.

PEMFC' de kullanılmak üzere geliştirilen polimer nanokompozit membranların üretiminde, SiO_2 nano parçacıklarının polimer gruplarla fonksiyonelleştirilmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği, yapılan ölçümler sonucu nanokompozit membranların optimum özelliklere sahip olduğu ve aynı koşullardaki ticari Nafyon' a göre daha gelişmiş özellikler taşıdığı doğrulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: PEMFC, Fonksiyonel Nano Parçacıklar, Nanokompozit Membran, Proton İletimi, Nafyon, SEM, FT-IF, DSC, TGA

SUMMARY

In this study, has an important place among the next generation of innovative energy sources fuel cells and a work area which is proton exchange membrane (PEMFC) to be used in nanocomposite membranes characterization procedures produced and reviewed.PEMFC proton (H^+) ions, which allows the transmission of composite membranes for the production of nanostructured SiO_2 nano particles with polymers containing the azole group of Imidazol (Im), Benzimidazol (BIm) and Phenylimidazole (PIm) was used.

In a study monitored a two stage method, firstly Im, BIm and PIm' s interaction with SiO_2 nano particles from a solution prepared by providing powders were obtained.Proton conductive membranes obtained from the nanocomposites prepared nano particles Nafion silk printing solutions crafted and reviewed procedures. A homogeneous distribution of the materials, X- Ray Diffraction, SEM surface morphology between components mole-smiling presence of interaction FT-IR spectra were determined. TGA measurements at high temperatures showed the thermal stability, moisture resistance tests, Water Uptake, Methanol Uptake and methanol permeability of ion transmission tests with the capacity, Proton Conductivity has been observed with tests. Also belonging to the membrane of the glass transition temperature (TG) were determined by DSC measurements a value.

The membranes of PEMFC developed for use in the production of polymer nanocomposites, SiO_2 nano particles was successfully performed with groups of functionalisation polymer, the nanocomposites have the properties of the membranes and measurements in the same conditions and have more advanced features than the optimum have confirmed that commercial Nafion.

Keywords: PEMFC, Functional Nano Particles, Nanokomposite Membrane, Proton Conductuvity, Nafion, XRD, SEM, FT-IF, DSC, TGA

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda önemli yeri olan, bilgisi ve tecrübeleri ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan değerli danışmanım Prof. Dr. Ali ATA' ya,

Çalışmamın her adımında yanımda olan, bilgilerini ve deneyimlerini benimle paylaşıp, yardımını, motivasyonunu ve güler yüzünü eksik etmeyen, birlikte çalışmaktan onur duyduğum çok değerli hocam Yard. Doç. Dr. Ayşe ASLAN' a,

Bu alanda çalışma yapmamda, konuya olan ilgimin artmasında destek olan, görüşlerini ve bilgisini benimle paylaşan Yard. Doç. Dr. Furkan DÜNDAR' a,

Çalışmalarım sırasında göstermiş oldukları anlayıştan ve manevi desteklerinden dolayı ailemin tüm fertlerine, başta sevgili eşim Veysel Karani GÜMÜŞDERELİ olmak üzere çocuklarım Leyla Cenan ve Cemal'e,

Ayrıca, emeklerini ödeyemeyeceğim, kıymetli annem Emel BEDİR, babam İsmail Hakkı BEDİR 'e ve canım kız kardeşim Azra' ya sonsuz teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLOLAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİNİN YAPISI, ÇALIŞMA PRENSİPLERİ VE MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ	3
2.1. PEMFC Yapısı, Çalışma Prensipleri ve Kullanım Alanları	3
2.2. PEMFC Teknolojileri ve Faaliyetleri	6
2.3. PEMFC Membran Özellikleri, Teknolojileri ve Nanokompozit Membranlar	7
2.3.1. PEMFC Membran Özellikleri	7
2.3.2. PEMFC Membran Teknolojileri ve Nanokompozit Membranlar	9
3. DENEYSEL AŞAMALAR	12
3.1. Sol-Jel Yöntemi ve SiO_2 ile Nano Parçacık Sentezi	12
3.2. Nanokompozit Membran Oluşturma	18
3.2.1. Nafyon Solüsyonu Hazırlama	18
3.2.2. Nanokompozit Membran Üretimi	19
4. FONKSİYONEL NANO PARÇACIKLAR VE MEMBRANLAR İÇİN DENEYSEL SONUÇLAR	22

4.1. Nano Parçacıklar İçin X-Ray Kırınımları 21
4.2. Nano Parçacıklar ve Membranlar İçin Yüzey Morfolojisi (SEM) 23
4.3. Membranlar İçin Termogravimetrik Analizler (TGA) 25
4.4. Membranlar İçin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizleri (DSC) 27
4.5 FT-IR (Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi) Analizleri 29
4.6. Membranlar İçin Su Tutma Testleri 32
4.7. Membranlar İçin Metanol Tutma Testleri 33
4.8. İletkenlik Ölçümleri (İyon Değişim Kapasitesi) 35
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR 38

KAYNAKLAR 40
ÖZGEÇMİŞ 43
EKLER 44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
µm	:	Mikrometre
Tg	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
e^-	:	Elektron
Hz	:	Hertz
H_2	:	Hidrojen
H^+	:	Hidrojen İyonu
CO	:	Karbon monoksit
O_2	:	Oksijen
Pt	:	Platin
C^o	:	Santigrat Derece
H_2O	:	Su
BIm	:	Benzimidazol
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMA		Dimetilasetamit
DMF	:	Dimetilformamit
LT PEMFC	:	Düşük Sıcaklık Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
DOE	:	Enerji Departmanı
PIm	:	Fenilimidazol
FT-IR	:	Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi
Im	:	İmidazol
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
NASA	:	Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
HT PEMFC	:	Yüksek Sıcaklık Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	PEMFC Modeli.	4
2.2:	Yeni nesil taşınabilir enerji istasyonu.	5
2.3:	Havaalanında bir Forklift DOE yakıt hücreleri programı.	5
2.4:	DOE yakıt hücreleri programı.	7
2.5:	PEMFC içerisinde membran ve diğer elemanlar.	8
2.6:	Üç fazlı Nafyon modeli.	10
3.1:	Sol- Jel yönteminin genel olarak kullanımı.	13
3.2:	SiO_2 kimyasal yapısı.	14
3.3:	Modifiye edilen SiO_2 nano parçacığı.	15
3.4:	a) İmidazol b) Benzimidazol, c) Fenilimidazol kimyasal yapıları.	15
3.5:	Im için Grotthuss Mekanizması ile proton iletimi.	17
3.6:	Fonksiyonel nano parçacıkların toz haline getirildiği Agat havan.	18
3.7:	Elde edilen nano tozlar.	18
3.8	İpek baskı membran basma makinesi.	19
3.9:	%10'luk İmidazol fonksiyonel nano parçacıklarıyla hazırlanmış Nafyon kompoziti proton iletken membran.	21
4.1:	SiO_2-Im nano parçacıkları X-Ray kırınımları.	21
4.2:	a) SiO_2-BIm, b) SiO_2 -PIm nano parçacıkları X-Ray kırınımları.	22
4.3:	a) SiO_2-Im nano parçacıkları SEM görüntüsü, b) SiO_2-BIm nano parçacıkları SEM görüntüsü, c) SiO_2-BIm nano parçacıkları SEM görüntüsü.	23
4.4:	a) SiO_2-Im membran, b) SiO_2-BIm membran, c) SiO_2-PIm membran.	24
4.5:	Nafyon membranın morfolojik yapısı (200 µm).	25
4.6:	a) Nafyon-Im membranlar için TGA eğrileri, b) Nafyon-BIm membranlar için TGA eğrileri, c) Nafyon-PIm membranlar için TGA eğrileri.	26

4.7:	a) Nafyon-Im membranlar için DSC eğrileri, b) Nafyon-BIm membranlar için DSC eğrileri, c) Nafyon-PIm membranlar için DSC eğrileri.	28
4.8:	a) Nafyon-Im için FT-IR spektrumları, b) Nafyon-BIm için FT-IR spektrumları.	30
4.9.	Nafyon-PIm için FT-IR spektrumları.	31
4.10:	a) Nafyon-Im membranlar için su tutma grafikleri, b) Nafyon-BIm membranlar için su tutma grafikleri.	32
4.11:	Nafyon-PIm membranlar için su tutma grafikleri.	33
4.12:	a) Nafyon-Im membranlar için metanol tutma grafikleri, b) Nafyon-BIm membranlar için metanol tutma grafikleri, c) Nafyon-PIm membranlar için metanol tutma grafikleri.	34
4.13:	Nafyon-Im %10 için iletkenlik grafiği.	35
4.14:	Nafyon-BIm %10 için iletkenlik grafiği.	36
4.15:	Nafyon-PIm %10 için iletkenlik grafiği.	36

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Yakıt Hücresinde Reaksiyon Denklemleri.	4
2.2:	PEMFC tipleri ve özellikleri.	4
4.1:	Nanokompozit membranların Tg değerleri.	29
5.1.	Elde edilen nanokompozit membranların genel özellikleri.	39

1. GİRİŞ

Son yıllarda artan enerji tüketimine bağlı olarak enerji ihtiyacının artması, yenilenemez enerji kaynaklarının (petrol, kömür, doğalgaz ...) hızla tükenmesi ve çevresel kirlilikler gibi nedenlerle alternatif yenilenebilir enerji kaynakları ön plana çıkmaktadır. Bu yeni nesil alternatif enerji kaynakları arasında hidrojen enerjisi uygulamalarından olan PEM Tipi Yakıt Hücreleri (PEMFC) teknolojisi önemli ölçüde dikkat çeken ve üzerinde çalışılan bir araştırma alanıdır. Düşük sera gazı emisyonlarına sahip PEMFC yüksek enerji verimliliği, yakıt çeşitliliği, düşük bakım maliyetleri gibi önemli özellikleri de beraberinde getirmektedir.

PEM Tipi Yakıt Hücreleri (PEMFC) hem tasarım hem de işletim bakımından en tercih edilen ve avantajlı yakıt hücrelerindendir. İlk PEMFC uygulamasının General Electric tarafından 1960 yılında NASA için geliştirildiği bilinmektedir. Bu ilk çalışmada, bir katı polimer elektrolit membran, iki platin katalizöre sahip gözenekli elektrolit arasına yerleştirilmiştir. PEMFC, polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi olarak da adlandırılır. Diğer yakıt hücrelerine nazaran PEMFC pek çok avantaja sahiptir [1]. Yüksek güç yoğunluğuna sahip olması, çalışma sıcaklığının düşük (80 C^0 civarında) olması, sessiz çalışması, düşük hacim ve düşük ağırlığa sahip oluşundan dolayı sabit ve taşınabilir sistemlerde uygulama kolaylığı bu avantajlardan en önemlileridir.

Tipik bir PEMFC cihazının ana parçalarından olan elektrolit membranın görevi, katot-anot arası bir gaz bariyeri oluşturup proton iyonlarının anottan katoda doğru taşınmasını sağlamaktır [1]. En yaygın kullanıma sahip ticari membran olan Nafyon birtakım avantajlara sahiptir. Ancak iyi bir proton iletkenliği başta olmak üzere, iyi bir termal, kimyasal ve mekanik kararlılık özelliklerinden dolayı nano yapılı inorganik kompozit moleküllerin membran sentezi için daha avantajlı ve elverişli olduğu görülmüştür [2].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

PEM Tipi Yakıt Hücresi (PEMFC) teknolojisi yeni nesil enerji kaynakları arasında dikkat çeken ve yenilikçi bir araştırma alanıdır. PEMFC' de elektrolit olarak mikron düzeyinde kalınlığa sahip, polimer bir membran kullanılır. İyi proton iletkenliği bir membrandan beklenen en önemli özelliktir. Yüksek proton iletkenliğine

ek olarak membrandan istenen bir diğer özellik, anot-katot arası herhangi bir gazın geçişine izin vermemesi, yakıt geçirmez (metanol gibi) olmasıdır. Son olarak, cihaz çalışma koşulu altında iyi bir termal, kimyasal ve mekanik kararlılığı sergilemelidir.

Bilinen en yaygın kullanıma sahip membran Nafyon' dur. Ancak Nafyon, uzun süreli kullanımda birtakım dezavantajlara sahiptir. Yüksek basınç altında Nafyon' da, polimer matris içinde zamanla proton iletkenliğinde düşüş gözlenmekte, termal, kimyasal ve mekanik kararlılık azalmaktadır. Bu çalışmada bunun gibi dezavantajların üstesinden gelebilmek için fonksiyonel nano parçacıklar ile İmidazol, Benzimidazol, Fenilimidazol üçlü polimerleri kullanılarak modifiye edilmiş gruplarla nanokompozit membranlar üretilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca nanokompozit membran oluşturmada kullanılan nano parçacıkların, polimer gruplarıyla fonksiyonelleştirilmesi işlemi bu çalışmayı benzer membran oluşturma çalışmalarından ayırmaktadır [3]. Fonksiyonelleştirilmiş nano parçacıklardan oluşturan nanokompozit membranların PEMFC' de kullanılmasıyla birlikte, proton iletiminde zamanla düşüş, beklenen özellikleri gösterememeye bağlı olarak uzun süreli kullanıma elverişli olmama ve yüksek maliyet gibi karşılaşılan pek çok sorunun da önüne geçilebilecektir.

Bu tez çalışması kapsamında ikinci bölümde PEMFC ve membranlar ile ilgili bilgi verilmiş, üçüncü bölümde deneysel kısım anlatılmış, fonksiyonel SiO_2 nano parçacıklarının sentezlenmesi, nano tozlardan membran oluşturmak için solüsyon hazırlanması ve nanokompozit membranların üretimi üzerinde durulmuştur. Dördüncü bölümde, üretilen nanokompozit membranlar için yapılan karakterizasyon işlemleri aşama aşama anlatılmıştır ve kullanılan yöntemler ile ilgili bilgiler verilmiştir. Beşinci bölümde elde edilen sonuçlar ile ilgili yorumlar, karşılaştırmalar ve gelecek öneriler anlatılmıştır. Son bölümde ise tezin oluşmasında kullanılan kaynaklar, özgeçmiş ve ekler bölümünde ise tez kapsamında yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

2. PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİNİN (PEMFC) YAPISI, ÇALIŞMA PRENSİPLERİ ve MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

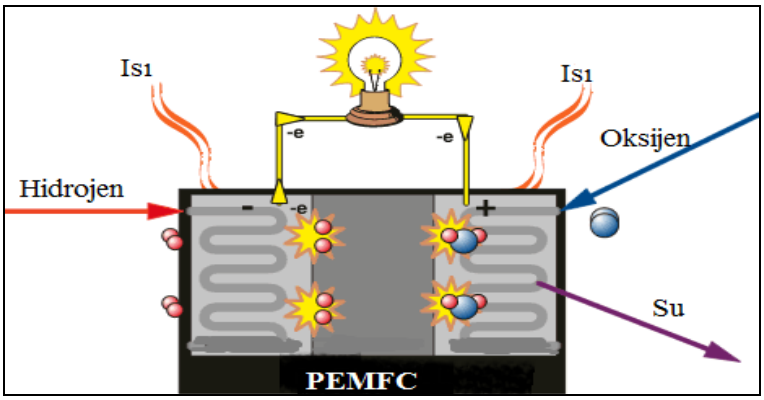
2.1. PEMFC Yapısı, Çalışma Prensipleri ve Kullanım Alanları

Bugün dünyada çevresel, ekonomik, güvenlik gibi nedenlerle hidrojen ve yakıt hücreleri teknolojilerinin gelişimi için çalışılmaktadır. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC) teknolojisi, yeni nesil güç kaynakları arasında son birkaç on yılda önemli ölçüde dikkat çeken yenilikçi bir araştırma alanıdır. Son derece düşük sera gazı emisyonları, yüksek enerji dönüşüm verimliliği, yakıt çeşitliliği ve düşük bakım maliyetleri sayesinde, PEMFC taşınabilir, sabit ve ulaşım sektörleri de dahil olmak üzere çeşitli enerji odaklı uygulamalarda yer almaktadır. Son derece düşük sera gazı emisyonlarını, yüksek enerji dönüşüm verimliliği, yakıt çeşitliliği ve düşük bakım maliyetleri sayesinde, PEMFC, taşınabilir, sabit ve ulaşım sektörleri de dahil olmak üzere çeşitli enerji odaklı uygulamalarda kullanılmaktadır [2].

Genel olarak PEMFC, üç temel yapıdan oluşmaktadır ve bu yapılar sistemin çalıştırılmasında önemli görev yapmaktadırlar. Bu üç temel yapı; anot ve katot elektrotları, asidik polimer elektrolit bir membran ve platin bipolar plaka şeklindedir. Bir PEMFC' nin elemanları ve çalışma sisteminin detaylı görünümü Şekil 2.1' de verilmektedir. PEMFC hücreleri (100 °C' nin altında) düşük sıcaklıklarda ve dinamik güç gereksinimlerini karşılamak için elektrik üretiminde kullanılmaktadır [1].

Nispeten düşük sıcaklıklarda çalışması ve elektrot tabanlarda değerli metal kullanımı nedeniyle bu hücrelerin saf hidrojen ile çalışması gerekmektedir. PEMFC hücreleri çoğunlukla hafif yük taşıyan araçlarda malzeme taşımak için, sabit ve taşınabilir uygulamaları ile ön plana çıkmaktadır. PEMFC yakıt hücresine aynı zamanda polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi adı da verilmektedir.

PEMFC' nin çalışma prensibinde; öncelikle hidrojen, proton ve elektronlara ayrılır, platin tabanlı bir katalizör yüzeyinden proton, anotta işlenir. Elektronlar ise dış devre içinde seyahat ederek, hücrenin elektriksel çıkışını oluştururken proton, anot tarafından hücrenin katot tarafına geçer. Katot tarafında ise, oksijen ile atık ürün olarak suyu üretmek için proton ve elektronlar bir araya getirilir. Burada oksijen saflaştırılmış bir formda verilir, ya da doğrudan havadan da elde edilebilir [1].



Şekil 2.1: PEMFC modeli.

Şekil 2.1' de PEMFC' nin çalışma modeli görülmektedir [4]. Buna bağlı olarak yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyon denklemleri ise şu şekildedir [5]:

Tablo 2.1: Yakıt Hücresinde Reaksiyon Denklemleri.

Anot Reaksiyonu	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
Katot Reaksiyonu	$4H^+ + 4e^- + ½\ O_2 \rightarrow 2H_2O$
Toplam Reaksiyon	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ + Elektrik + Isı

PEMFC, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta faaliyet gösterebilen iki tipe sahiptir. Yüksek sıcaklıkta faaliyet gösteren HT PEMFC, düşük sıcaklıkta faaliyet gösteren LT PEMFC olarak bilinir. Bu iki tipin birbirine üstünlüğü olmamakla birlikte her iki teknolojinin avantajları ihtiyaca göre kullanılabilmektedir. Tablo 2.2 her iki PEMFC tipinin taşıdığı özellikleri ve arasındaki farkları özetlemektedir [5].

Tablo 2.2: PEMFC Tipleri ve Özellikleri.

PEMFC	LT PEMFC	HT PEMFC
Çalışma Sıcaklığı (C°)	80-100	200 ve üzeri
Elektrolit	Su bazlı	Mineral asit bazlı
Pt Yükleme mg/cm^2	0.2-0.8	0.2-0.8
CO Toleransı	<50 milyonda parçacık	1-5 %hacimde
Diğer İmpüriti Toleransı	Düşük	Yüksek
Güç Yoğunluğu	Yüksek	Düşük
Soğuk Başlama	Evet	Hayır
Su Kontrolü	Kompleks	Yok

Şekil 2.2: Yeni nesil taşınabilir enerji istasyonu.

Şekil 2.2' de görülen yeni nesil enerji istasyonu yakıt hücresi ile çalışmakta, kompakt olması yönüyle her yerde kullanılabilmekte, hem ısı hem de elektrik ihtiyacına yönelik ve yüksek verim (%80 civarı) özellikleriyle ön plana çıkmaktadır [6].

Şekil 2.3: Havaalanında bir Forklift.

2.3' de görülen Forklift aracı yakıt hücresi ile desteklenmekte olup havaalanlarında yaygın bir kullanıma sahiptir [7].

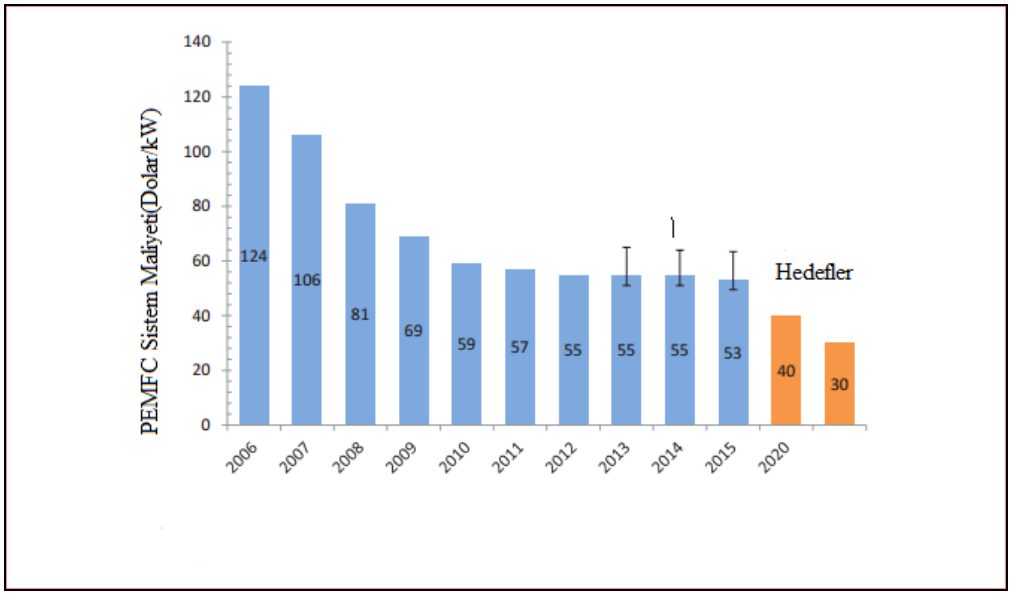
PEMFC uygulamaları üç kategoride ele alınmaktadır. Bunlar; taşınabilir güç üretimi, sabit güç üretimi ve güç içinde yakıt hücreleri kullanımı olarak sınıflandırılabilir. Ayrıca yakıt (H_2) üretimi, uygulamaları, depolanması, taşınması, dağıtımı ve kullanımı da iyi bir planlama ve uzmanlık gerektiren konulardır.

Birçok özel sektör kuruluşları, marketler, bankalar, donanım şirketleri, lojistik sağlayıcılar ve diğerleri yakıt hücrelerini kullanmanın önemini fark etmeye başlamıştır. Sadece bunlar da değil ülkeler genelinde federal ajanslar verimliliği

arttırmak ve operasyon maliyetlerini azaltmak için kendi tesisleri içinde yakıt hücreleri gibi ileri enerji teknolojilerini kullanmaktadırlar.

2.2. PEMFC Teknolojileri ve Faaliyetleri

PEMFC, düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür [8]. PEMFC ve yakıt hücreleri teknolojilerinde araştırma ve geliştirme faaliyetleri, ulaşım uygulamaları, sabit ve erken pazar uygulamalarında öncelikli olarak maliyeti azaltmayı ve dayanıklılığı hedeflemektedir. İkinci olarak hedeflenen uzun süreli uygulamalardır. Buna bağlı olarak ulaşım uygulamalarında yakıt hücrelerinin gelişimi, petrol tüketimini azaltmak amacıyla mevcut yüksek verimli yakıt hücrelerinin elektrikli araçlara uygulanması ön planda olan çalışmalardandır. Yakıt hücreleri için sabit uygulamalardan termal güç sağlayıcı olarak da yararlanılacaktır. Bu alanda erken ve kısa vadeli piyasa uygulamalarında, malzeme taşıma ekipmanı olarak yedek güç, yedek güç ünitesi ve özel uygulamalar da bulunmaktadır. Yakıt hücresi teknolojilerinde, özellikle de PEMFC gibi uzun vadeli teknolojiler için yıllık bir araştırma ve geliştirme planlaması yapılmaktadır. Şekil 2.4' de görülen grafik Amerika Birleşik Devletleri Enerji Departmanı (DOE)' nın PEMFC planlama programında yapılan çalışmalar hakkında fikir vermektedir [9].



Şekil 2.4: DOE yakıt hücreleri programı.

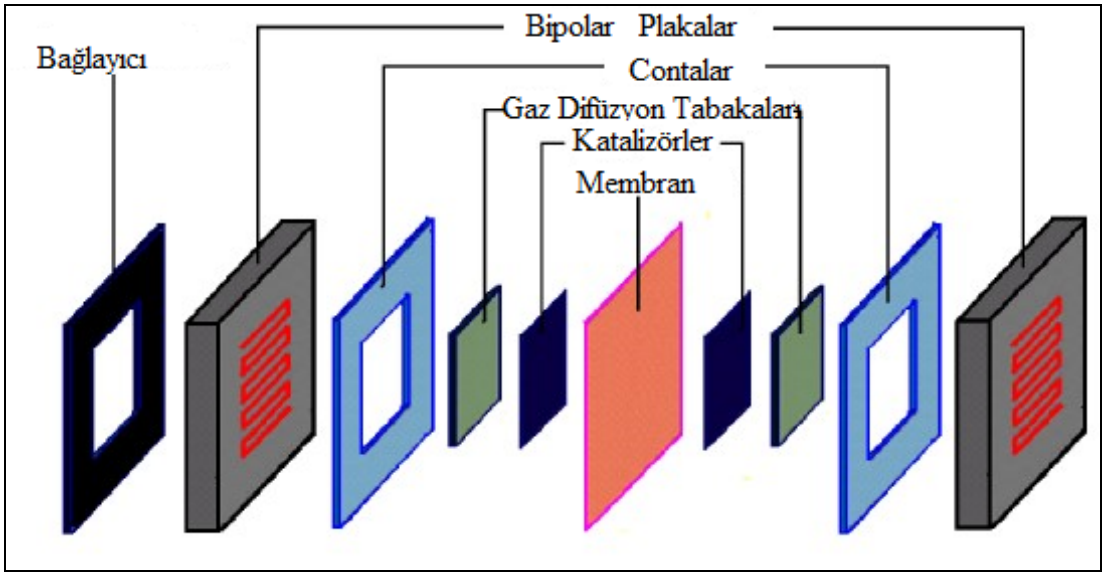
Amerika Birleşik Devletleri Enerji Departmanı (DOE)' nın yakıt hücreleri programından alınan Şekil 2.4' te görülen grafikteki verilere göre, PEMFC için yıllık 500.000 adet üretim ve üretilen ürünlerin ticarileşmesini etkinleştirmek için 2020 yılına kadar maliyetin 40 $/kW' a kadar, nihai olarak ise 30 $/kW' a düşürülmesi hedeflenmektedir. Bu grafik 2015 yılından itibaren, yakıt hücresi maliyet, performans ve dayanıklılığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilecek bir yol haritası için fikir vermektedir. PEMFC girişimlerinde özellikle katalizör ve membran geliştirme büyük önem taşımaktadır. Ayrıca PEMFC, özellikle yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde uygulanmak amacıyla da geliştirilmiştir [8].

2.3. PEMFC Membran Özellikleri, Teknolojisi ve Nanokompozit Membranlar

2.3.1. PEMFC Membranın Özellikleri

Günümüzde PEMFC ile elektrik veya termal enerji elde etmek amacıyla araçlar veya sabit uygulamalarda ayrıca yardımcı güç üniteleri için polimer elektrolit membran geliştirme üzerinde oldukça durulmaktadır. Ar-Ge faaliyetlerinin odağında maliyeti düşürmek ve dayanıklılığı arttırmak amacıyla, özellikle ortam ve yüksek sıcaklık uygulamaları için proton değişim membranları ve bipolar plaka malzemeleri yer alır. Düşük maliyet ve yüksek enerji dönüşüm verimliliği elde edebilmek için engelleri aşmak ve yeni malzemeler geliştirmek bu nedenle büyük önem arz etmektedir [1].

Tipik bir PEMFC membranın ana parçalarından olan membran proton (H^+) geçirgen bir yapıya sahip olduğundan, H^+ iyonlarının anottan katoda doğru taşınmasını sağlamaktadır. Membrandan beklenen en önemli özellikler; başta anot-katot arası iyi bir proton (H^+) iletkenliği, diğer molekülleri (metanol gibi) geçirmemesi ve son olarak da, cihaz çalışma koşulu altında iyi bir termal, kimyasal, mekanik kararlılık sergilemesidir. Bahsedilen optimum özelliklerin sağlanması adına nano yapılı kompozit membranlar yakıt hücreleri teknolojisinde kritik öneme sahiptir. Şekil 2.5' de proton değişim membranının sistem içerisindeki yeri görülmektedir [10].



Şekil 2.5: PEMFC içerisinde membran ve diğer elemanlar.

Şekil-2.5' de görüldüğü gibi, en içte katalizörle kaplanmış membran, dışa doğru sırasıyla gaz difüzyon tabakaları, contalarla sabitlenmiş bipolar plakalar ve bağlayıcı bulunmaktadır [10]. İşlevi ve konumu itibariyle proton değişim membranları, PEMFC' nin kalbi gibidir. Bir PEMFC, içerisinde elektrolit membran ve membranın her iki yanında çiftleşmiş bir katalizör tabakasına sahip bir çift gaz difüzyon elektrotunu ihtiva eder. Gaz difüzyon elektrotlarından biri (anot) hidrojen veya metanol formundaki yakıtla beslenir. Diğer gaz difüzyon elektrotu (katot) oksijen ya da hava formundaki bir oksidantla beslenir [8]. Polimer elektrolit membran olarak da adlandırılan proton değişim membranlı yakıt hücresinde, membranın görevi anot ile katot arasında bir gaz bariyeri oluşturmak ve anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlamaktır [8].

2.3.2. PEMFC Membran Teknolojisi ve Nanokompozit Membranlar

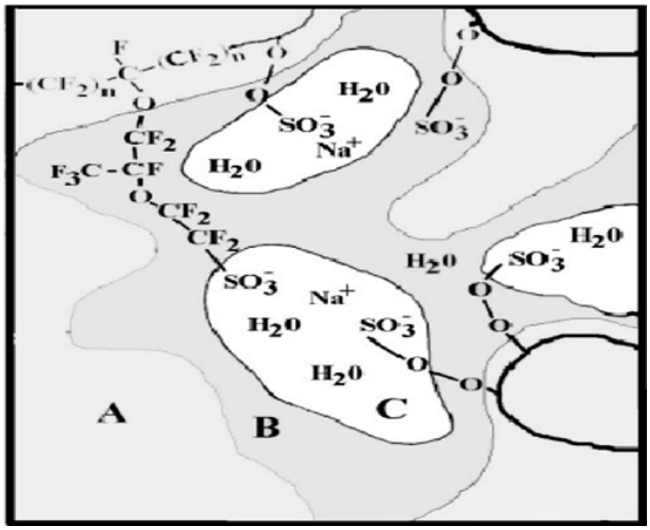
Son yıllarda, proton değişim membranlarının, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazlarında kullanımı üzerinde önemle durulmuştur. İşletimleri kolay olan bu malzemeler yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve verimleri içten yanmalı motorlara göre çok yüksek olup zararlı emisyonlar içermezler. Membran, PEMFC' nin kalbidir ve genellikle Dupont'un Nafyon'u membran olarak kullanılmaktadır. Nafyon' un yüksek maliyeti (yaklaşık 400 avro/m2), yüksek sıcaklıklarda iletkenlik kaybı ve yüksek metanol geçirgenliği gibi bazı dezavantajları PEMFC' de kullanımlarını

sınırlamaktadır. Özellikle yüksek maliyet PEMFC' nin ticaretini zorlaştırmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, daha ekonomik PEM' ler üretilmek istenmekte ve bu amaçla birçok çalışma devam etmektedir. Günümüzde kullanılan Nafyon 117 ve Dow XUS 13204.10 membranları sınırlı kalınlıklarda ve belirli iyon dirençlerinde üretilmekte olup, üretim maliyetleri de çok yüksektir. Bu membranlar iyi sayılabilecek performans ve kararlılık göstermelerine rağmen, bahsedilen dezavantajlarından dolayı alternatif malzemelerden kompozit membran üretimi için araştırmalar yürütülmektedir [11]. Yapılan çalışmalarla PEMFC uygulamaları için geliştirilen kompozit membranlar önemli bir yer tutmaktadır. Örneğin; perflorlanmış polimer elektrolitlerin düşük sıcaklıklarda (80 ºC) PEMFC uygulamalarının eksik yönleri tartışılmış, alternatif proton iletken membranların yüksek sıcaklıklarda PEMFC uygulamaları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Son dönemlerde araştırmaların daha yüksek sıcaklıklarda kararlılığını koruyan, ucuz, proton iletken kompozit membranlar üzerinde yoğunlaştığı rapor edilmiştir [12]. Yapılan çalışmalarda Nafyon membranlara alternatif olarak Non-Nafyon membran üretimi üzerinde durulmuştur. Gözenekli ve sülfonlamaya uygun yapılarından dolayı Nafyon kompoziti polimerler membranlar sentezlenmiştir [13].

Nafyon, 1960' ların sonunda Dr. Walter Grot at Dupont de Nemours tarafından bulunmuş, sülfona tetraflor etilen kopolimeridir. İyonomerler olarak adlandırılan iyonik özellikli sentetik polimer sınıfının ilkidir. Molekül formülü C7HF13O5S.C2F4' dür. Nafyon' un eşsiz iyonik özellikleri, sülfonat gruplarıyla sonlanmış perflorovinil eter gruplarının bir tetrafloroetilen (CF2=CF2) omurgası üzerine aşılanmasının bir sonucudur. Nafyon mükemmel termal ve mekanik kararlılığa sahip olması nedeniyle, PEMFC' de proton iletken olarak önemli ölçüde kullanılmaktadır [8]. Bu membranlar ticari olarak değişik ebatlarda olmak üzere 0.05 mm ile 0.18 mm arasında değişen kalınlıklarda bulunabilmektedir. Nafyon membranların yüksek kimyasal direnc, mekanik sağlamlığa ve iyi proton iletkenliğe sahip olmaları açısından yaygın bir kullanımı vardır.

En basit haliyle PEMFC, platin kaplanmış gözenekli elektrotlar arasına sandviçtenmiş, perflorosülfonik asit gibi bir proton değişim membranından meydana gelmektedir. Elektrotların gözenekli oluşu gaz geçirgenliğini sağlamakta olup karbon dokumalar kullanılabilmektedir. Bu elektrotların platinle kaplı (yüklü) olması, proton PEMFC' nin çalışması esnasında meydana gelen elektrokimyasal tepkimenin ekzotermik olması nedeniyle aktivasyon enerjisinin düşürülmesini amaçlamaktadır. Sonuç olarak; elektrotlarla proton değişim zarının bir araya getirilerek birleştirilmiş

yapısına elektrot-membran yapısı adı verilmektedir. Bu yapı PEMFC' nin kalbini teşkil etmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan Nafyon membran yüksek maliyeti, üretim işlemlerinin karmaşıklığı, yüksek metanol geçirgenliği ve su kaybından dolayı 80°C'den yüksek sıcaklıklardaki zayıf performansı gibi dezavantajları nedeniyle kendisine alternatif olabilecek nano yapılı kompozit membranları gerekli kılmıştır [8], [14], [15], [16].



Şekil 2. 6: Üç fazlı Nafyon modeli.

Üç fazlı bir modele sahip Nafyon' un yapısı (Şekil 2.6) incelendiğinde, polimer içinde kanallara sahip kümelenmiş bir sistem görülür [17]. Bu üç bölge, mikro kristal floro karbon bir omurga (A), biraz su, ve sülfat bazlı yan zincirler içeren nispeten büyük kesirli boşluk hacmine sahip arayüzey bir bölge (B) ve iyon değişim sitelerinin olduğu iyon kümelenmiş bölgeler, su, karbon ve karşıt iyon grupları (C) şeklindedir [4]. Asit bazlı malzemeler yaygın olarak PEM yakıt hücresi sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu malzemelerin iyon taşıma özellikleri büyük ölçüde su içeriğine bağlıdır. Böylece, pratik olması için, bu tür sistemler suyun yoğunlaşma noktası altındaki sıcaklıklarda kullanılmalıdır [18]. Bunun gibi nedenler ve sınırlamalardan dolayı Nafyon uygulamaları, proton iletkenliği açısında istenen koşullarda daha yüksek verim ve performansa sahip olamadığından dolayı alternatif Nafyon kompozit membran geliştirme yönünde araştırmaları motive etmiştir.

Bu kapsamda su moleküllerinin proton aktarım mekanizması incelendiğinde "Grotthuss Mekanizması" na (Şekil 3.6) dayalı bir iletim olduğu (zincir mekanizması veya yapı difüzyon atlamalı mekanizma da denebilir) ve bu transfer olaylarında

Hidrojen bağlarının yüksek korelasyon sağladığı varsayılmakla birlikte bir sonraki atlamalı olay için izin veren bir yapılandırma üretmek için su, çift kutuplu yapısı ile hızlı moleküller arası proton transferi oluşturmaktadır denir [16]-[20].

Nano yapılı polimerler ile makro moleküllerin etkileşimlerini gösteren sentezlere bakıldığında, hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler, organometaller, elektrostatik etkileşimler, sıvı kristal polimerler ve Van der Waals etkileşimleri olduğu bilinmektedir. Nanokompozit membranlar çeşitli gruplar tarafından incelenmiştir. Nafyon ve SiO_2 nanokompozitler Sol-Jel yöntemi kullanılarak yapılmaktadır. Nano yapıların ana matrisle etkileşime girmesiyle yüzey alanında artış sağlamalarıyla birlikte proton transfer işlemi hızlanacak ve böylece iletkenlikte artış gerçekleşecektir. Nano yapılı inorganik kompozit moleküller yüksek proton iletkenlik göstermeleri ve aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda termal ve mekanik kararlılığa sahip olduğu için proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere membran sentezine elverişlidir [17].

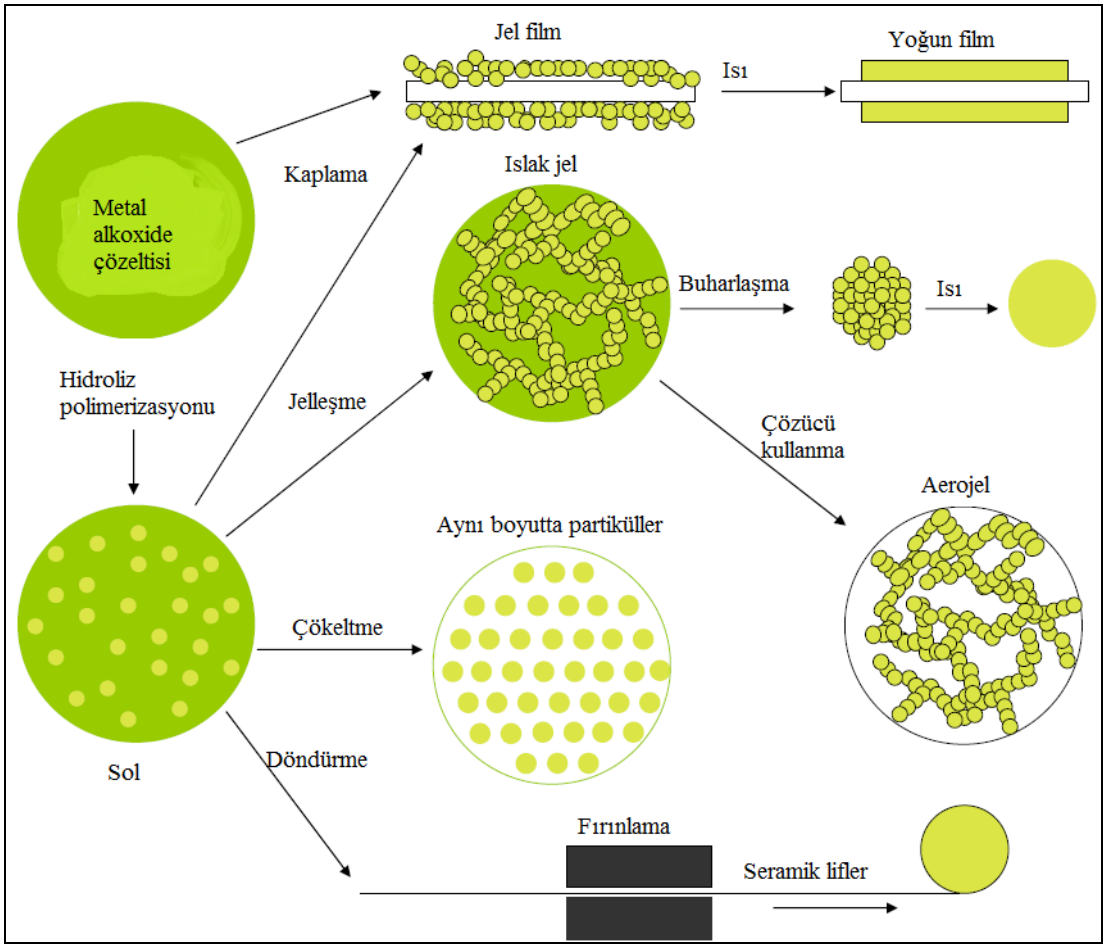
3. DENEYSEL AŞAMALAR

Bu çalışmada PEMFC' de kullanılmak üzere 50 µm' den daha ince nanokompozit membranlar elde edilmiş ve deney iki aşamada gerçekleşmiştir. Öncelikle SiO_2 nano parçacıkları kullanılarak sentez yapılmış daha sonra Nafyon solüsyonları hazırlanarak nanokompozit membranlar oluşturulmuştur.

3.1. Sol-Jel Yöntemi ve SiO_2 ile Nano Parçacık Sentezi

SiO_2 ile nano parçacık sentezi için, bu alanda yaygın olarak kullanılan Sol-Jel yöntemi kullanılmıştır. Moleküler ön başlatıcıların hidroliz ve kondenzasyonuna dayanan Sol-Jel yöntemi, inorganik malzemeler hazırlamak için geniş bir yelpazede sunmaktadır. Sol- Jel tekniği hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin elde edilmesinde çok kullanışlı bir yöntemdir. Bu tekniğin temel avantajı, tüm prosesin oldukça ılımlı koşullarda yürütülmesidir. Katı hal yöntemlerinin aksine Sol-Jel, son ürüne ön başlatıcı türlerinin dönüşümü sırasında reaksiyon yolunda moleküler seviyede kontrol imkânı sunmaktadır. Böylece Sol-Jel yöntemi, çok yüksek saflık ve homojenlikte, aynı boyutta kristal morfolojisinde ve iyi tanımlanmış nano parçacıkların sentezine olanak sağlar. Sol-Jel kimyası, bir yandan suyun ligand oluşturma ve çözücü olarak çift rolü ve metal oksit ön başlatıcılarının suya karşı reaktivitesinden dolayı ve diğer yandan sentez protokolünün iyi tekrarlanabilirliğini sağlamak için sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gereken reaksiyon parametrelerinin çok sayıda olması nedeniyle (metal alkol ön başlatıcılarının hidroliz ve kondenzasyon hızı, pH, sıcaklık, karıştırma yöntemi, oksidasyon hızı, vb.) uygulanacak prosedüre dikkat etmek gerekmektedir [16].

Genel olarak Sol-Jel, bir sıvı ortam içerisinde hidroliz ve yoğuşma polimerizasyonu geçirerek bir "jel" oluşturan ince taneciklerin koloidal süspansiyonu olarak tanımlanabilir. Bu durum, aktivasyon aşamasında meydana gelir. (Şekil 3.1) Jel, ince ve gevşekten, sert ve sıkıya kadar çeşitli özelliklere sahip, katı, jölemsi materyallerdir. Jeller, kararlı durumdayken akışkanlık göstermeyen, büyük ölçüde seyreltilmiş çapraz bağlı bir sistem olarak tanımlanabilir [19].



Şekil 3.1:Sol-Jel Yönteminin genel olarak kullanımı.

Sol-Jel yöntemiyle yoğun ince filmler, aerojeller, aynı boyutta partiküller, seramik lifler oluşturulmaktadır [17].

TE0S hidrolize dayalı bu yöntemle, kullanılacak polimer grubu olan Im, BIm ve PIm, bir dizi halka açılma reaksiyonlarıyla SiO_2 nano parçacıklarıyla etkileştirilip yüzeye tutunması ve kimyasal modifikasyonun sağlanması amaçlanmıştır.

Hazırlanan malzemelerle, bahsedilen yöntemlerin prosedürüne uygun olarak hareket edilmiştir [4]. Kullanılacak SiO_2 nano parçacıklarının oranının, Im, BIm ve PIm' e oranla ağırlıkça %5 olmasına dikkat edilmiştir. Yani 2 g Im, BIm veya PIm için 0.1 g kadar SiO_2 kullanılmıştır.

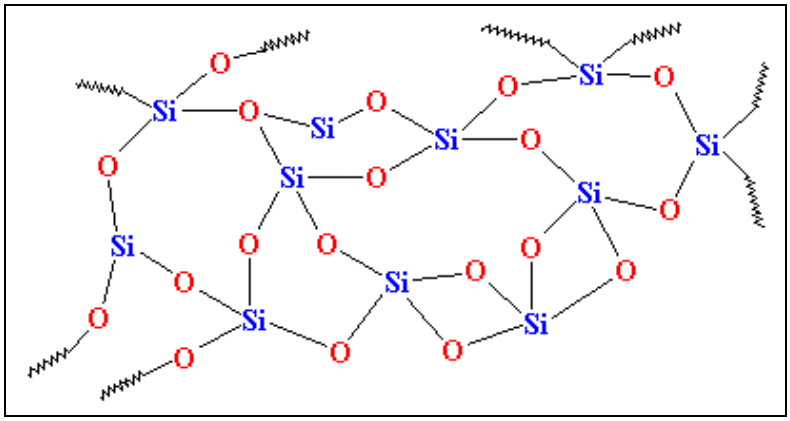
İlk olarak 0.1 g, 10-20 nm çapında, ağırlıkça %99.8 Sigma-Aldrich marka SiO_2 (silikon dioksit) nano parçacıkları, aynı marka, ağırlıkça %99.8. 15 ml DMF' te çözeltisinde 80 ^{0}C sıcaklıkta,10 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 2 g İmidazol ($C_3H_4N_2$) 56750 (Fluka marka). ilave edilip 15 dakika argon gazı geçirilmiş ve 24 saat 100 ^{0}C' de manyetik karıştırıcıda tutulmuştur. Sonra

30 dakika 80 ^{0}C' de kontrollü ısıtılmış ve çözeltide çöken parçacık olup olmadığı gözlenmiştir. 3 tur 15' er dakika santrifüj işlemi uygulanmış, tüpte çökelti olduğu görülmüştür. Çözelti çok hareket ettirilmeden, 5 ml kadarı behere alınmış, tortu ve kalan kısım 80 ^{0}C' de 72 saat süreyle etüvde bekletilmiştir.

Beherdeki çözelti ise çok az madde kalana kadar kontrollü ısıtılmış, çeker ocakta bekletilip çöken parçacık olup olmadığına bakılmıştır. Beherde kalan çözelti için yıkama işlemi Sigma-Aldrich marka teknik etanol (C_2H_6O) ve saf su karışımında yıkanmış (etanol-saf su 1:4 oranında), 15 dakika Nüve NF 1200 santrifüj cihazında santrifüj işlemi yapılıp üstteki sıvı kısım süzülerek atılmıştır. Aynı işlem bir kez daha tekrarlanınca çöken parçacıkların varlığı daha net gözlenmiştir. Kalan parçacıklar diğer ilk grup ile birlikte aynı sürede etüvde kurutulmuş ve parçacıklarda hiç nem kalmamasına dikkat edilmiştir.

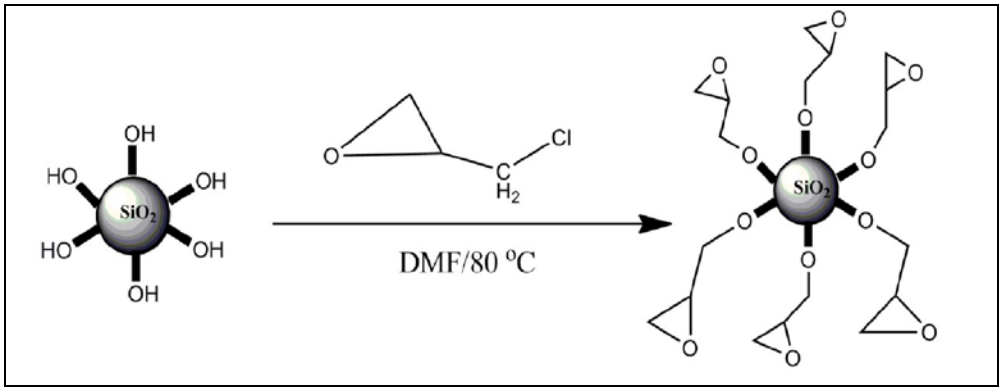
SiO_2-Im için yapılan deneysel aşamalar aynı şekilde SiO_2-BIm ve SiO_2-PIm için de tekrarlanmıştır. Benzimidazol, ($C_7H_6N_2$) 12260, Fluka marka, ağırlıkça %98 ve. Fenilimidazol ($C_9H_8N_2$) 670-96-2 Sigma-Aldrich marka, ağırlıkça %98' dir. Elde edilen fonksiyonel nano parçacıklar Agat havanda (Şekil 3.7) öğütülmüş ve toz haline getirilmiştir. Nano parçacıkların fonksiyonelleştirilerek gelişmiş özellikler kazandırılması ve membran sentezine elverişli hale getirilmesi ile ilgili benzer çalışmalar daha önce yapılmıştır [14], [20]. Ancak SiO_2 nano parçacıklarının Im, BIm ve PIm ile etkileşimi ve modifikasyonunun sağlanması ilk olarak bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen fonksiyonel nano parçacıklardan oluşan nano tozlardan karakterizasyon işlemleri için az bir miktar ayırılmış, kalan tozlarla ikinci aşama olan solüsyon hazırlama ve kompozit membran yapımına geçilmiştir.



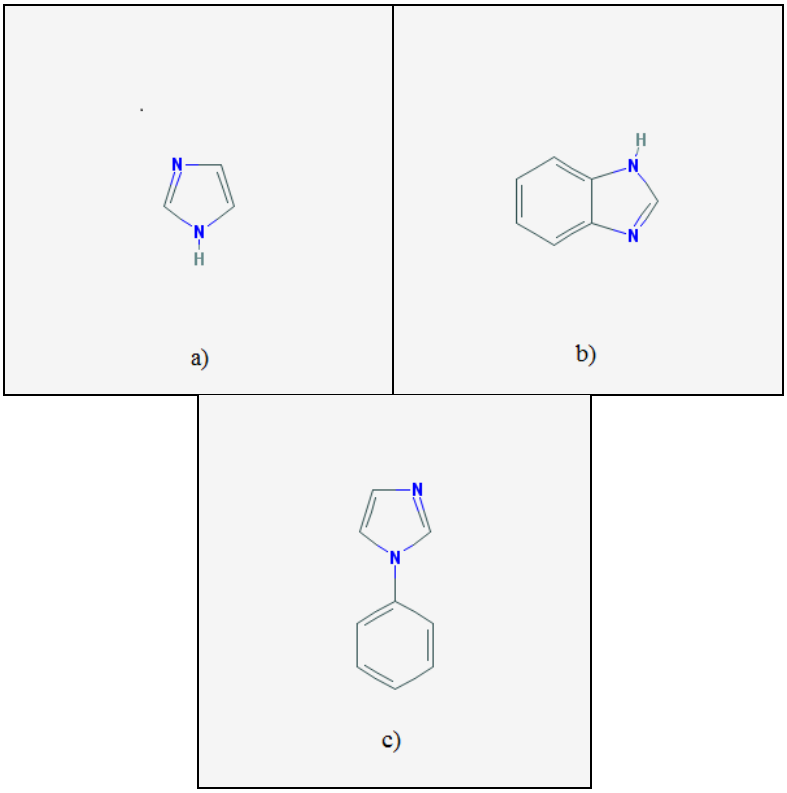
Şekil 3.2: SiO_2 kimyasal yapısı.

SiO_2 bağ yapısı ve oluşturduğu network ile yüzeysel modifikasyona oldukça elverişli, uniform parçacık boyutu dağılımı ile polimer nanokompozitler geliştirmek için oldukça uygun bir kimyasal yapıya sahiptir [21].



Şekil 3.3: Modifiye edilen bir SiO_2 nano parçacığı.

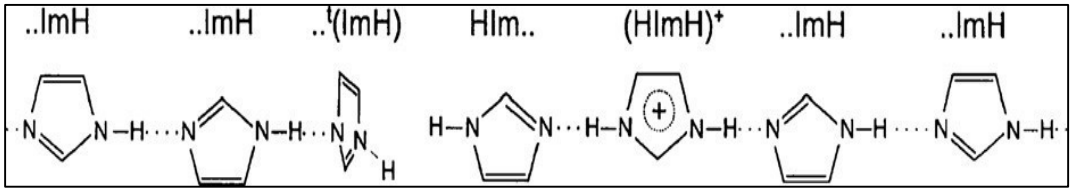
Şekil 3.4' te 80 °C de DMF çözeltisinde modifikasyona uğrayan SiO_2 nano parçacığı modellenmiştir. Bu şekilde SiO_2 yüzeyine tutunan gruplar ve gerçekleşen değişim açıkça görülmektedir [17].



Şekil 3.4: a)İmidazol, b)Benzimidazol, c)Fenilimidazol kimyasal yapıları.

- İmidazol

Kimyasal yapısı Şekil 3.4.a)' da görülen Im' ün genel özelliklerine bakıldığında; standart şartlarda 90 °C erime noktası, 257 °C kaynama noktası olan (Tablo 3.1) ve yaklaşık 3-10 S/cm proton iletkenliğine sahip katı bir malzemedir [22]. Im için proton iletiminde önerilen mekanizma, komşu protonlar ve moleküller arası proton transferini sağlayan Grotthuss Mekanizması' dır. Bu mekanizmada hidrojen bağları ve proton iletimi için köprü görevi gören azot atomları ekindir. Komşu moleküller boyunca Grotthuss Mekanizması şematik gösterimi Şekil.3.5' de gösterilmektedir [18]. Bu şemaya göre, bitişik bağ kuran moleküller arası proton transferi söz konusudur. Ayrıca, Im elektrokimyasal kararlılık özelliğiyle yakıt hücresi uygulamalarında nispeten dezavantajlı olabilmektedir [16]. Bu dezavantajlar asidik gruplarla nanokompozit yapı kullanarak aşılabilmektedir.



Şekil 3.5: Im için Grotthuss Mekanizması ile proton iletimi.

- Benzimidazol

Şekil 3.4.b)' de kimyasal yapısı görülen BIm, erime noktası 170 °C olan BIm, benzer şekilde, donör ve proton transfer reaksiyonları ile 360 °C kaynama noktasına sahip, heterosiklik bir bileşiktir. Benzimidazol de İmidazol gibi asidik polimerler ile bir güç aktarımı için Grotthuss Mekanizması yoluyla proton transferi kolaylaştırmak için kullanılabilir. Ayrıca Im' e kıyasla BIm' ün yakıt hücresi uygulamalarında elektrokimyasal kararlılığı oldukça yüksektir [23].

- Fenilimidazol

Şekil 3.4.c)' de kimyasal yapısı görülen PIm ise 141-148 °C erime noktası, 340 °C kaynama noktası özelliklerine sahip azol yapılı, nanokompozit membran hazırlamada proton çözücü etkisiyle kullanılabilecek bir diğer heterosiklik bileşiktir [24]. Yeni araştırmalar için benzersiz bir bileşik olmakla birlikte PIm için net analitik veri vermek zordur.

Heterosiklik bileşikler kullanma fikri ilk Kreuer ve arkadaşları tarafından ortaya atılmıştır. Proton iletimi özelliğinden dolayı azot içeren bu yapılar önerilmiştir. En heterosiklik gruplar, yüksek kaynama sıcaklığına sahip olan yani yüksek sıcaklıklara dayanıklı yapılar olduğundan proton iletken membranlar geliştirilmesi için bu özellikleri onları daha çekici kılmıştır. Ek olarak, polimer yapı içine ekstra hareketliliği azaltmak için yapıların belli oranda su taşıması önemli olmaktadır. Bu, temel azot siteleri gibi güçlü asit grupları da iletkenlik açısından güçlü proton alıcısı olarak hareket ederler. Ayrıca, sıvı haldeki saf heterosiklik yapılar da yüksek proton hareketliliği için avantajlı olan çözücüler, yüksek derecede ayrışma etkisi göstermesi nedeniyle saf sudan daha yüksek iletkenlik göstermektedirler [25]-[29].

Genel olarak, kimyasal yapıları Şekil 3.5'de görülen Im, BIm ve PIm kopolimerleri, sahip oldukları azol gruplarından dolayı halka açılma reaksiyonları göstererek SiO_2 nano parçacıklarıyla moleküler açıdan üstün düzeyde arayüzey etkileşimleri göstermekte ve gelişmiş yüzey özellikleri taşımaktadırlar [1], [7]. Bu şekilde fonksiyonel nano parçacıklar elde edilmiştir.

Şekil 3.6: Fonksiyonel nano parçacıkların toz haline getirildiği Agat havan.

Şekil 3.7: Elde edilen nano tozlar.

3.2. Nanokompozit Membran Oluşturma

3.2.1. Nafyon Solüsyonu Hazırlama

Nano yapılı kompozit membranlar hazırlamak için, elde ettiğimiz SiO_2-Im, SiO_2-BIm, SiO_2-PIm nano tozları ile ağırlıkça %10 Sigma-Aldrich marka Nafyon solüsyonu D1020 kullanılmıştır. Nano tozlardan %3' lük,%5' lik,%10' luk Nafyon solüsyonları, Im, BIm, PIm için ayrı ayrı hazırlanmıştır. 5 g Nafyon baz alınarak, yapılan hesaplamalarla %3' lük solüsyonlar için 0.0165 g, %5' lik solüsyonlar için 0.02775g, %10' luk solüsyonlar için 0.055 g kadar Im, BIm ve PIm nano tozları kullanılmıştır. Oluşturulan solüsyonlar 10' ar dakika VWR Ultrasonik temizleyici cihazında tutulmuş, sonrasında 80 ^{0}C' de kontrollü olarak, içindeki sıvı büyük ölçüde buharlaşana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Neredeyse katılaşan solüsyonlara, yaklaşık 8-10 ml kadar ağırlıkça %99 Sigma-Aldrich marka, N,N-Dimetilasetamit (DMA) ilave edilerek 100-120 ^{0}C' de yoğun viskoz çözelti elde edene kadar karıştırıcıda tutulmuştur. Anlatılan işlemler sonrasında Nafyon-Im, Nafyon-BIm, Nafyon-PIm solüsyonlarından %3' lük, %5' lik, %10' luk oranlarda nanokompozit membran hazırlama aşamasına geçilmiştir.

3.2.2. Nanokompozit Membran Üretimi

Fonksiyonel nano parçacıklardan elde edilen Nafyon solüsyonları, yoğun ama akıcı kıvamda olmalı, beherin çeperlerine tutunabilmeli ancak çok katı olmamalıdır. Bu kıvam, solüsyonlardan membran oluştururken beklenen özelliklerin elde edilmesi ve membran basma aşamasının kaliteli olması açısından büyük önem taşımaktadır.

Şekil 3.8: İpek baskı membran basma makinesi.

İpek baskıda membran basmak için silikon altlık kullanarak yaklaşık olarak 2.5x2.5 cm boyutunda membranlar elde edebilmek için, bu boyutta ekran hazırlanmıştır. Bir önceki aşamada hazırlanan Nafyon solüsyonlarının kıvamına ve homojen karışmış olmasına dikkat edilerek bu solüsyonların %3' lük,%5'lik,%10' luk örneklerinden Şekil 3.9' da görülen Atma Champ Ent.Corp ipek baskı membran makinesi ile nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Bu çalışmada, her biri 20 kat ve 3' er adet olmak üzere toplamda 27 adet membran olacak şekilde basma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.9: %10'luk İmidazol fonksiyonel nano parçacıklarıyla hazırlanmış Nafyon kompoziti proton iletken membran.

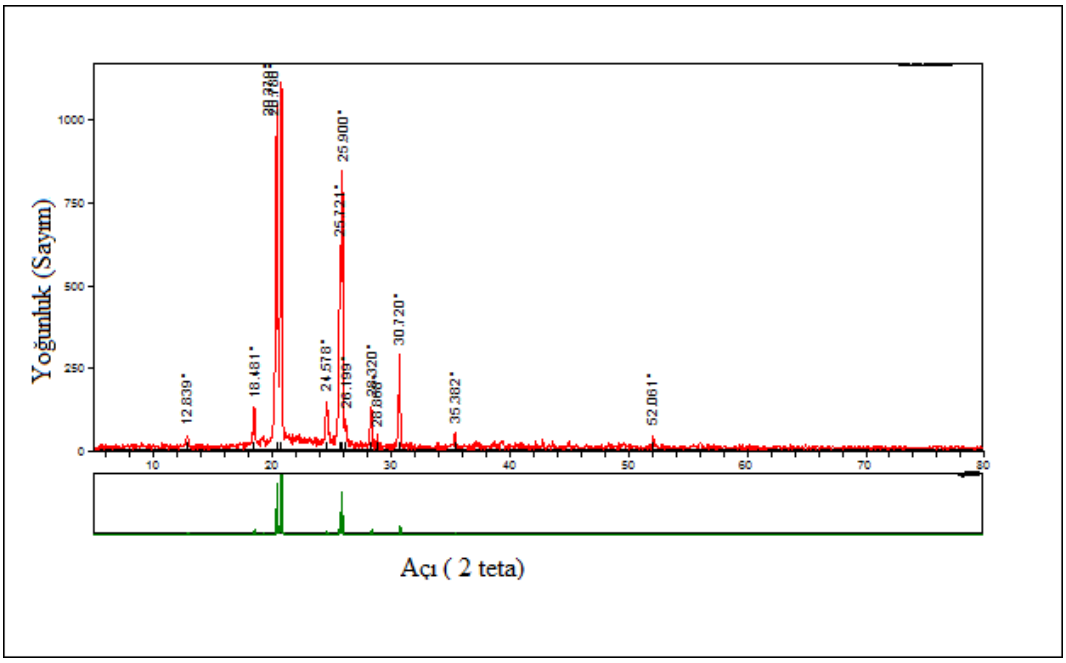
Hazırlanan proton iletken nanokompozit membranlar, 2.5x2.5 cm boyutunda, 50 µm' den daha ince, saydam, homojen görünümde ve esnek bir yapıya sahiptir.

4. FONKSİYONEL NANO PARÇACIKLAR ve MEMBRANLAR İÇİN DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Nano Parçacıklar İçin X-Ray Kırınımları

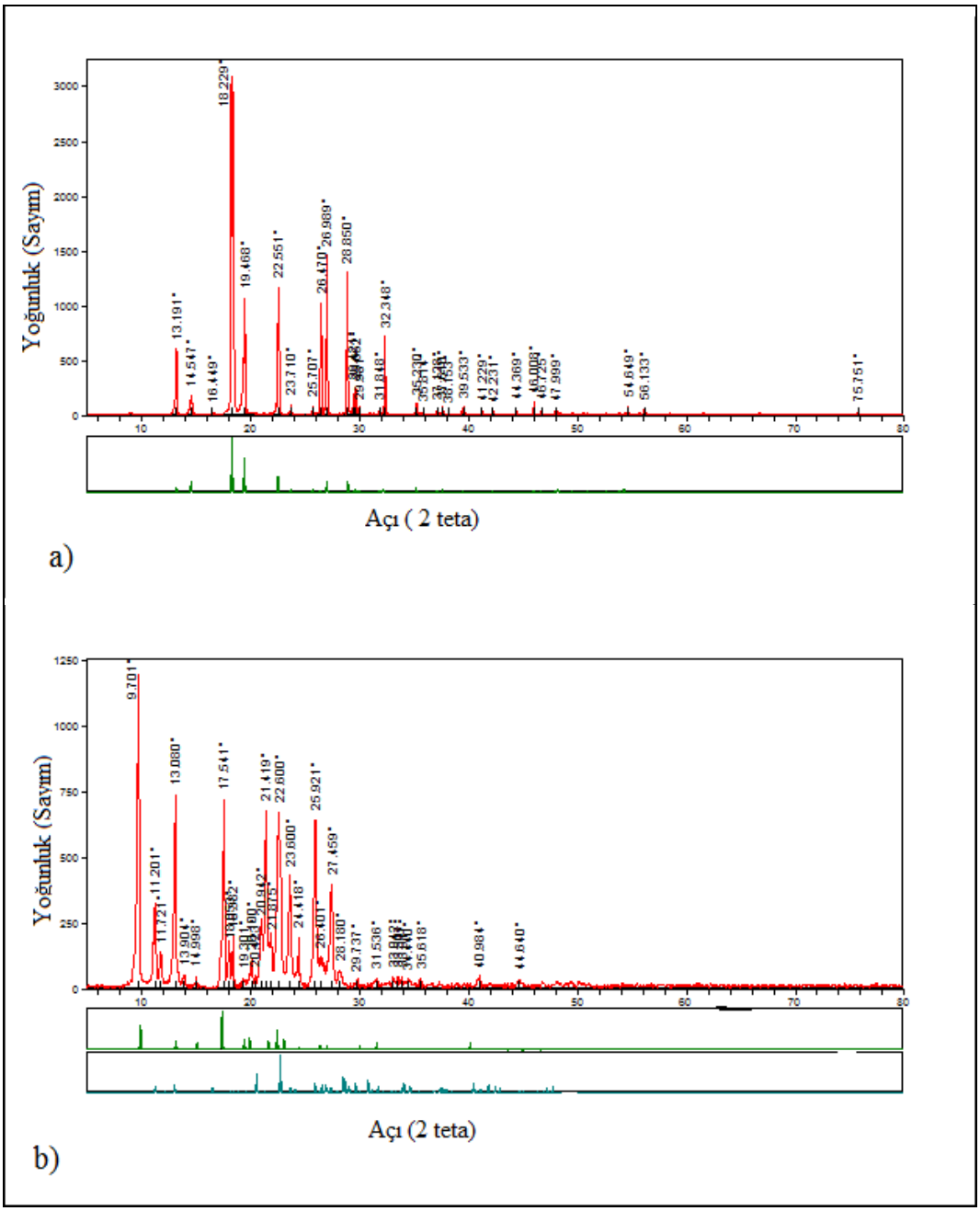
Hazırlanan fonksiyonel nano parçacıkların X-ray kırınımı deseni Bruker AXS D8 Advance kullanılarak elde edilmiştir. 5400 was için kırınım (2θ) açı aralığı tarama hızında CuKa tarafından üretilen 1 nm dalga boyu radyasyon ile sınır değeri min -1 olacak şekilde taranmıştır.

Fonksiyonelleştirilmiş SiO_2 -Im, SiO_2-BIm, SiO_2-PIm nano parçacıklarına ait elde edilen X-Ray grafikleri Şekil 4.1, Şekil 4.2.a) ve Şekil 4.2.b)' de verildiği gibidir.



Şekil 4.1: SiO_2-Im nano parçacıkları X-Ray kırınımları.

Şekil 4.1' deki SiO_2-Im nano parçacıkları için X-Ray kırınım desenleri incelendiğinde SiO_2' ye ait karakteristik piklerin görüldüğü ve olması gerektiği gibi 20 ° civarında olduğu tespit edilmiştir [30]. Ayrıca parçacıklar arası etkileşimden dolayı pikler geniş bir alana kaymıştır.

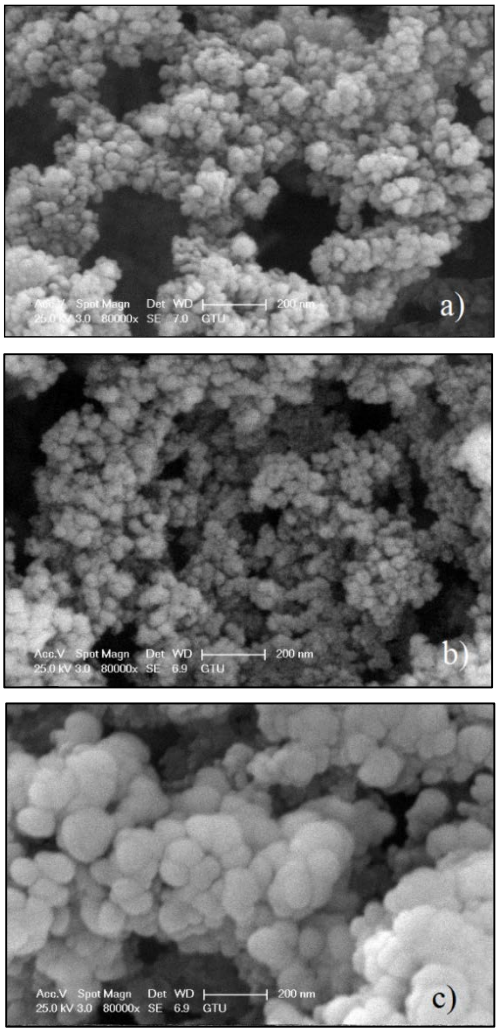


Şekil 4.2: a) SiO_2-BIm, b) SiO_2 -PIm nano parçacıkları X-Ray kırınımları.

Şekil 4.2.a) ve 4.2.b)' deki X-Ray kırınım desenleri incelendiğinde parçacıklar arası etkileşimden dolayı piklerde kayma olduğu ve SiO_2' ye ait karakteristik piklerin 20° civarında görüldüğü göz önüne alınırsa elde edilen görüntülerle uyumlu olduğu söylenebilir [30]. Ayrıca, modifikasyon sonrası parçacıkların çaplarında artış olduğu da tespit edilmiştir. Fonksiyonel nano parçacıkların çapları 50 nm civarındadır.

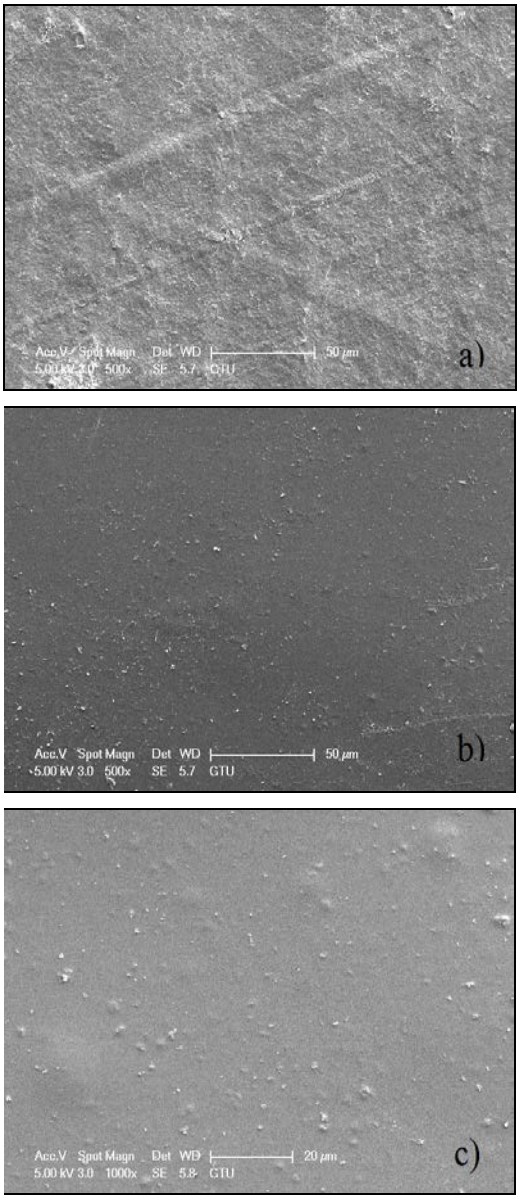
4.2.Nanoparçacıklar ve Membranlar İçin Yüzey Morfolojisi (SEM)

SiO_2 fonksiyonel nano parçacıklarına ait yüzey morfolojisi Şekil 4.2' de görüldüğü gibi Zeiss EVO LS 10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tarafından incelenmiştir. Yüzeylerde bulunan değişikliğin varlığı açıkça görülmekte, Im, BIm, PIm ile modifiye edilmiş SiO_2 nano parçacıkları parçacık boyutundaki artış ile tespit edilmekte ve görüntüler gerçekleşen etkileşim sonucu modifikasyonu doğrulamaktadır.



Şekil 4.3: a) SiO_2-Im nano parçacıkları SEM görüntüsü, b) SiO_2-BIm nano parçacıkları SEM görüntüsü, c) SiO_2-BIm nano parçacıkları SEM görüntüsü.

Proton iletken nanokompozit membranlar için yüzey morfolojisi ise Şekil 4.3' de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.4: a) SiO_2 -Im membran, b) SiO_2 -BIm membran,
c) SiO_2- PIm membran .

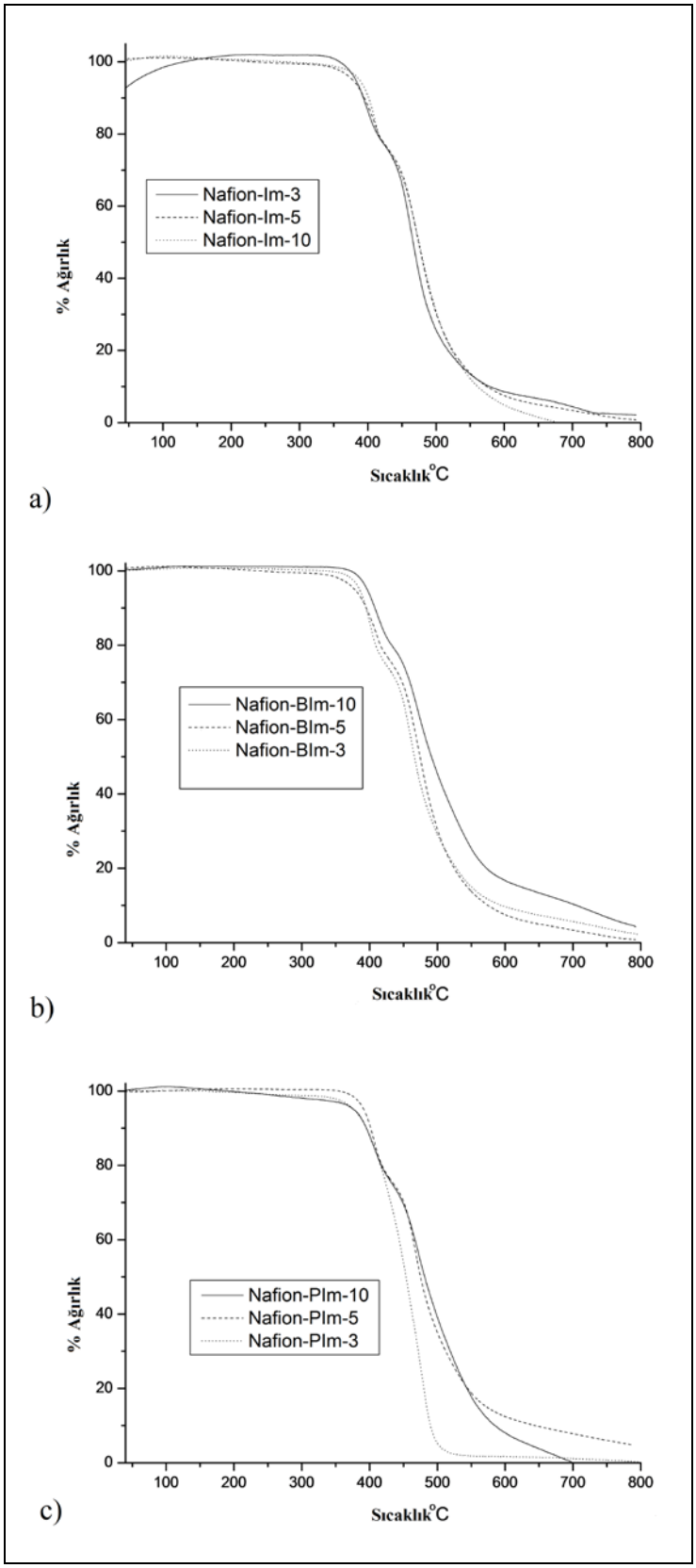
Şekil 4.4.a), b),c)' deki SEM görüntülerine bakıldığında fonksiyonel SiO_2 nano parçacıklarının Nafyon matris içine kısmen homojen bir şekilde dağılmış ve matris içine gömülmüş olduğu görülmektedir. Şekil 4.5' teki Nafyon membranın yapısı ile kıyaslandığında ayrıca, Im, BIm, PIm değişimi dışında bazı düzensiz şekilli parçacıklar olduğu söylenebilir [31]. Bunun nedeni ise, Im, BIm, PIm ile fonksiyonel nano parçacıklar arasındaki etkileşimin zamanla azalmasıyla yapıdan ayrılan taneciklerden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.5:Nafyon membranın morfolojik yapısı (300 µm)

4.3. Nanokompozit Membranlar İçin Termogravimetrik Analizler (TGA)

Termal analizler, malzemeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup yöntemdir. Bu program ısıtma, soğutma ya da sabit bir sıcaklıkta tutma veya bunlardan bazılarının birlikteliği ile olabilmektedir. Termal analiz ölçümleri farklı gazlar altında gerçekleştirilebilmektedir. Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, çeşitli polimer ürünler için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir [32].

Bu çalışmada nano parçacıkların ve membranların termal analizleri, Termogravimetrik analiz cihazında, azot atmosferinde gerçekleştirilmiş ve numunelerin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilmiştir. Kütle yüzdesinin, sıcaklıktaki artışa bağlı olarak değişimi ile termogram veya termal bozunma eğrileri elde edilmiştir. Polimer elektrolit membranların termal stabiliteleri yaklaşık 3-5 mg kadar örnekleri için 800^0C' ye kadar azot atmosferi altında 10 ^{0}C / dakika ısıtma hızı ile (6000 Perkin Elmer bir STA ile analiz TG) ile tespit edilmiştir.



Şekil 4.6: a) Nafyon -Im membranlar için TGA eğrileri, b) Nafyon -BIm membranlar için TGA eğrileri, c) Nafyon -PIm membranlar için TGA eğrileri.

Nafyon-Im' ün Şekil 4.6.a)' daki TGA eğrileri incelendiğinde, malzemelerin 370 ºC' ye kadar dayanıklı olduğu ve ikinci bozunmanın polimer ana zinciri ve Nafyon' un bozulmasından kaynaklı ve 430 ºC' de gerçekleştiği gözlenmektedir.

Nafyon-BIm' ün Şekil 4.6.b)' deki TGA eğrileri incelendiğinde malzemelerin 350 ºC' ye kadar dayanıklı olduğu ve ikinci bozunmanın 440 ºC' de gerçekleştiği gözlenmektedir.

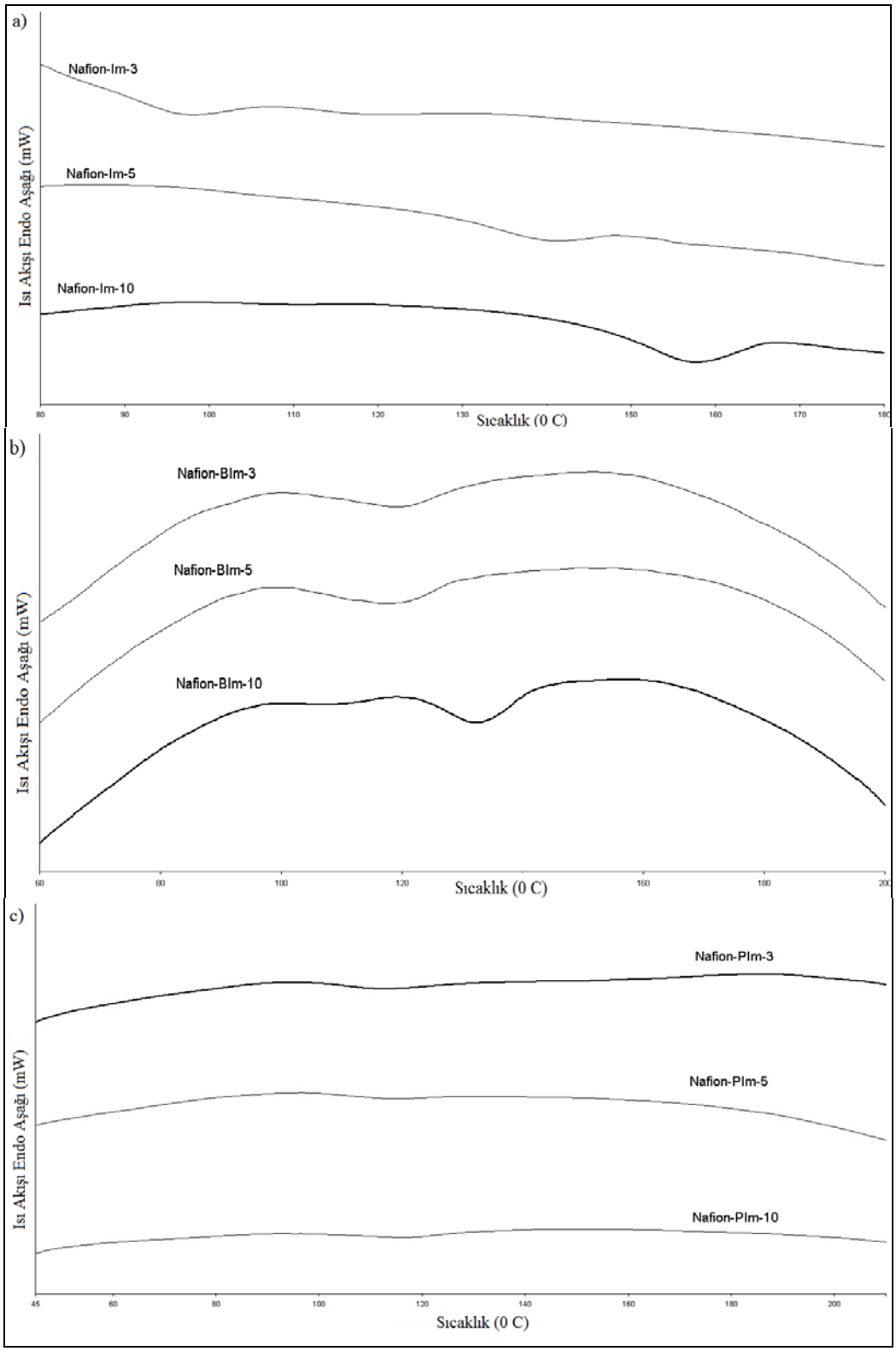
Nafyon-PIm' ün Şekil 4.6.c)' deki TGA eğrileri incelendiğinde malzemelerin 350 ºC' ye kadar dayanıklı olduğu en dayanıklı yapının %5' lik numune olduğu ve %3' lük yapıda PIm oranının az olmasından kaynaklı ikinci bozunmanın gerçekleşmediği gözlenmektedir. %5 ve 10' luk numuneler için ikinci bozunma 440 ºC' de gerçekleşmiştir.

Fonksiyonel gruplar kullanılmadan, SiO_2-Nafyon nanokompozit membran örnekleri ile yapılan çalışmalardaki TGA eğrilerine bakıldığında, membranlara ait bozunma sıcaklıklarının 300 °C civarında olduğu görülmüştür [33]. Bu değerler Şekil 4.6.a), b), c)' deki eğriler ile karşılaştırıldığında, fonksiyonel grupların bozunma sıcaklıklarına olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Im, BIm, PIm ile modifiye edilmiş Nafyon nanokompozit membranlar daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı olup termal kararlılıkları daha yüksektir. Fonksiyonel grupların varlığı bozunma sıcaklıklarının daha yüksek değerlere kaymasını sağlamıştır.

4.4. Membranlar İçin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizleri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC); numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçmektedir. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir.

Güç telafisi prensibiyle çalışan DSC cihazında, numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilmektedir. DSC cihazıyla camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimleşme, kristalleşme sıcaklıkları ve entalpi tayinleri, faz değişimi ve ısı kapasitesi tespit edilebilir [32].



Şekil 4.7: a) Nafyon-Im membranlar için DSC eğrileri, b) Nafyon-BIm membranlar için DSC eğrileri, c) Nafyon-PIm membranlar için DSC eğrileri.

DSC verileri, Perkin Elmer JADE DSC cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Ölçümler 10 ^{0}C/ dakika oranında, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozit membranlar için yapmış olduğumuz DSC ölçümleri Şekil 4.7.a), b), c)' deki gibidir.

Tablo 4.1: Nanokompozit Membranların Tg Değerleri

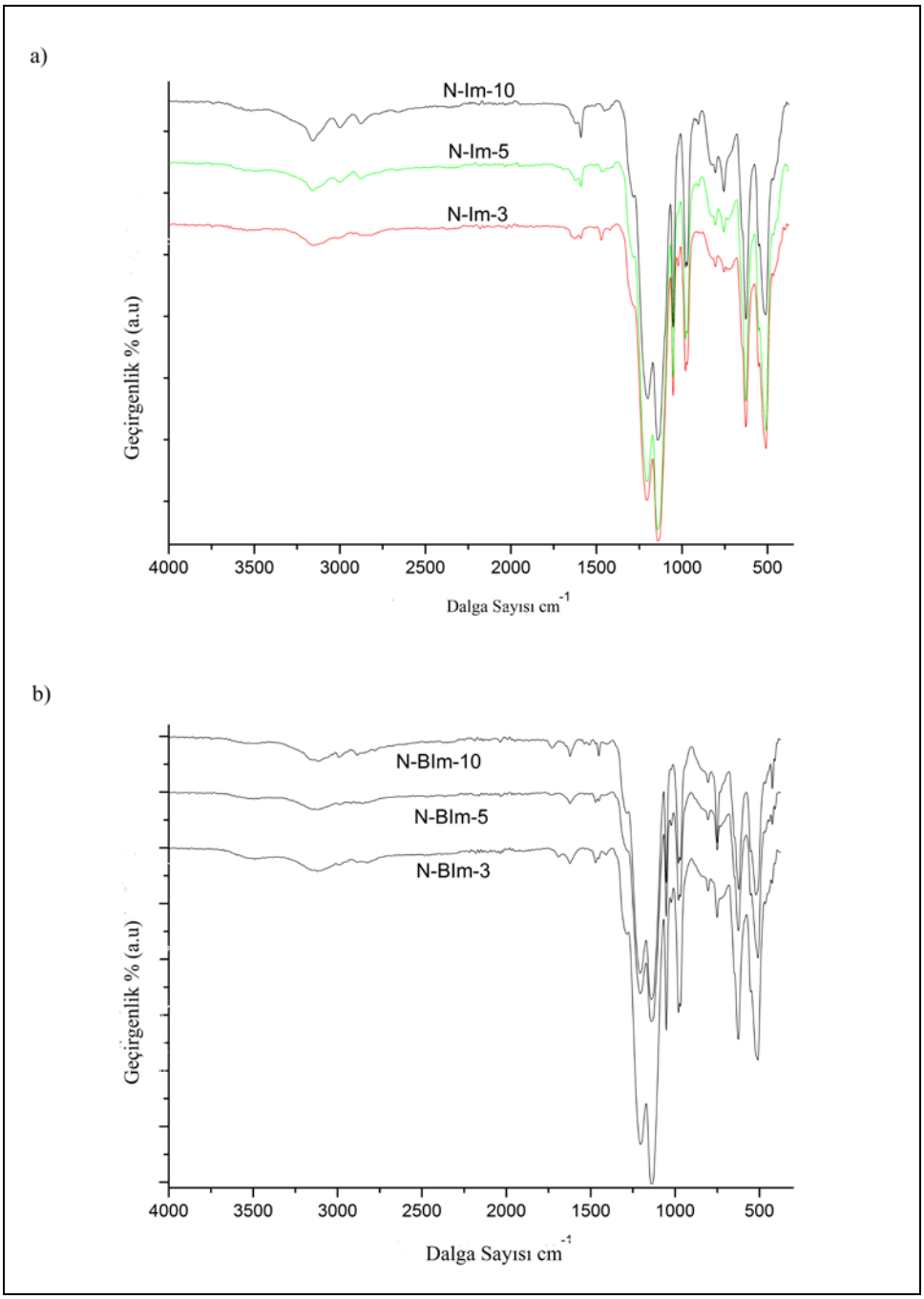
Membranlar	**%3**	**%5**	**%10**
Nafyon-Im Tg (ºC)	113	134	152
Nafyon-BIm Tg (ºC)	110	112	127
Nafyon-PIm Tg (ºC)	104	108	116

Nanokompozit membranların Tablo 4.1' deki Tg değerleri incelendiğinde malzeme içinde nano parçacık oranı arttığında Tg, camsı geçiş sıcaklıklarında da artış olduğu tespit edilmiştir. Faz ayrışması ve erime olayları olmadığı da gözlenmiştir.

Bununla birlikte, Nafyon 117'ye ait DSC eğrileri incelendiğinde Tg değerinin 103 °C' de olduğu görülmüştür [34]. Bu veriler Tablo 4.1' deki ölçüm alınan nanokompozit membranlara kıyaslandığında fonksiyonel nano parçacıkların Tg değerlerine olumlu etkisi net bir şekilde saptanmaktadır. Özellikle Nafyon-Im %10' luk örnek için bu değerin artan nano parçacık oranına bağlı olarak 152 °C' ye kadar çıkması, nanokompozit membranların beklenen termal kararlılığı ortaya koyduğunun göstergesidir.

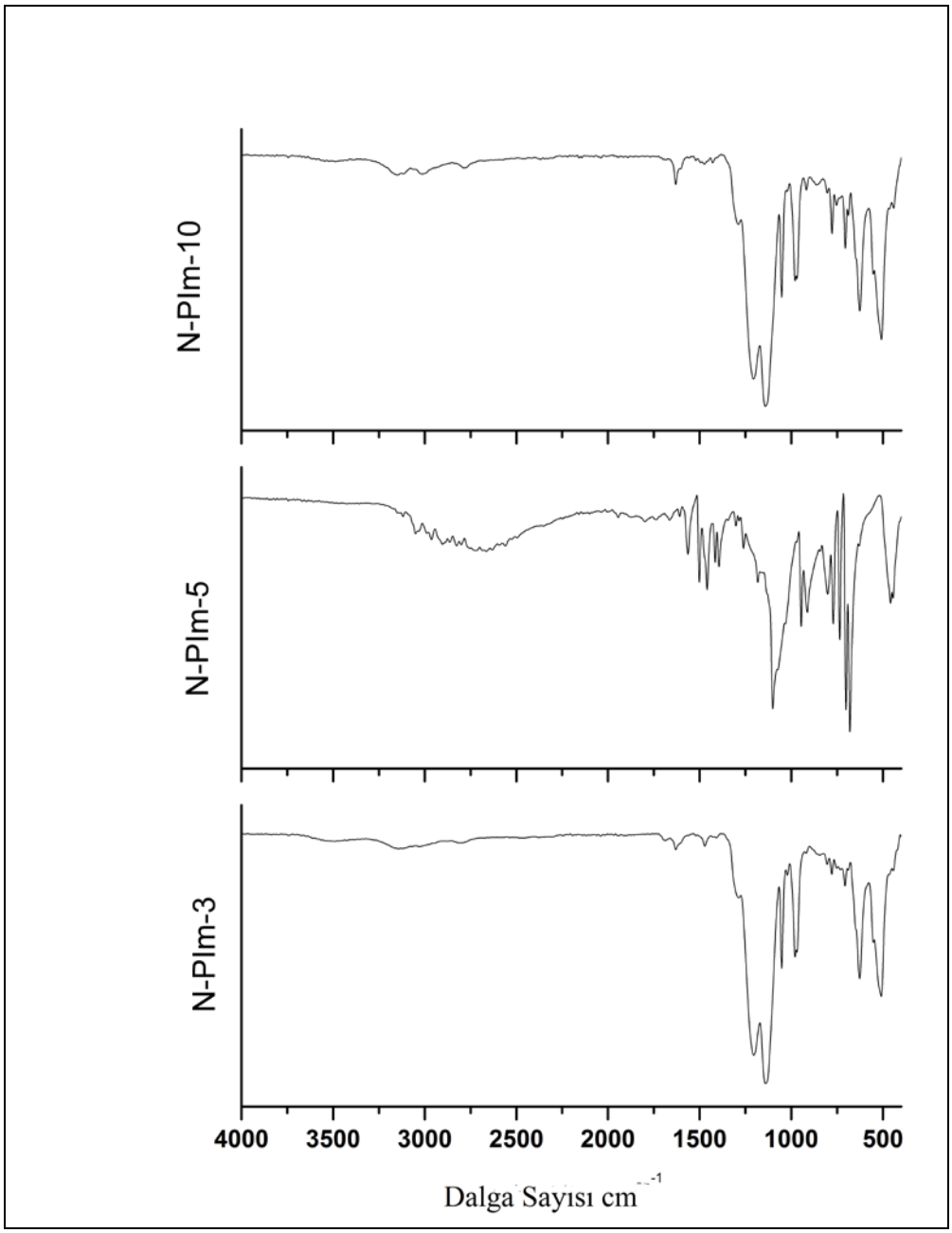
4.5. FT-IR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi) Analizleri

FT-IR Spektrum Cihazı organik ve inorganik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer almaktadır [35].Bu teknikle nanokompozit membranların spektrum çizgileri elde edilmiş ve hangi bölgelerde pik verdikleri tespit edilmiştir. FT-IR spektrumu ölçümleri için numuneler vakum altında kurutulmuştur ve IR spektrumu ATR Sistemi (4000-400 cm-1, çözünürlük 4 cm) Bruker Alpha-P ile kaydedilmiştir.



Şekil 4.8: a) Nafyon-Im için FT-IR spektrumları, b) Nafyon-BIm için FT-IR spektrumları.

Şekil 4.8.a) ve b)' deki FT-IR spektrumları incelendiğinde, ilk kısa pikler yapıdaki alkol varlığını, C=H bağlarını göstermekte, 3600-1200 cm^{-1} civarındaki piklerin fonksiyonel grup bölgesine ait olduğu ve yapıdaki C=C bağlarını gösterdiği, 1200-600 cm^{-1} civarındaki güçlü piklerin yapısal değişiklikleri gösterdiğini ve malzemelerin karakteristik zirveleri ile uyumlu olduğunu görüyoruz. 500 cm^{-1} civarındaki pikler ise C' larla bağlanan H' ler olduğunu göstermektedir [35].



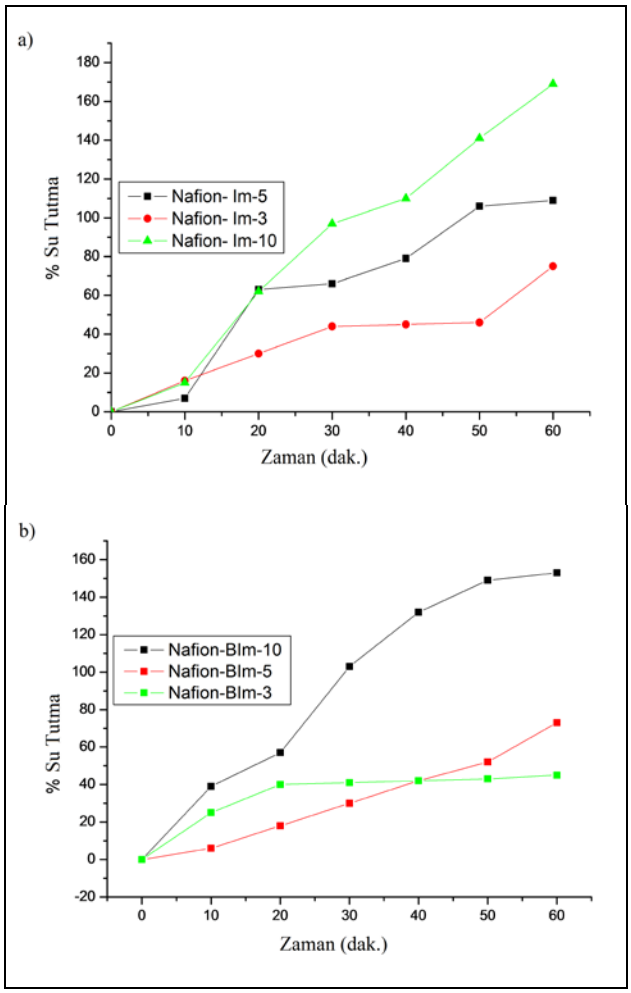
Şekil 4.9 Nafyon-PIm için FT-IR spektrumları.

Şekil 4.9 ve genel olarak membranlar için FT-IR spektrumları incelendiğinde bu sonuçlar, ana matris içerisine nano parçacıkların başarılı bir şekilde yerleştiğini ve modifikasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir.

4.6. Membranlar İçin Su Tutma Testleri

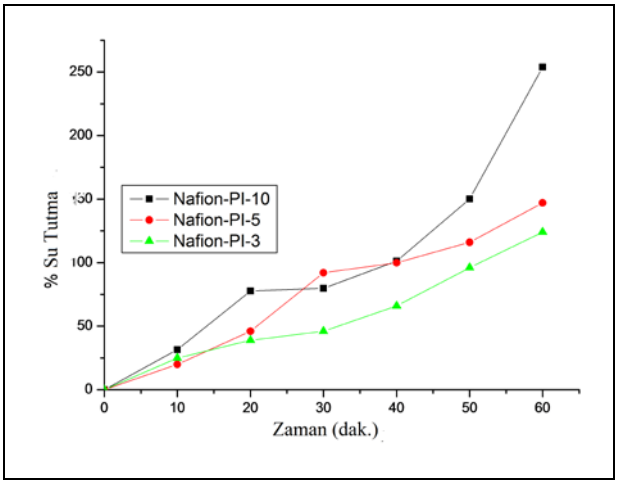
Su tutma kapasitelerinin belirlenmesi için yapılan su tutma testlerinde; membranlarda su tutma (water uptake) kapasitesinin belli bir düzeyde olması beklenir. Çünkü su membran içindeki en önemli proton taşıyıcıdır [36] ve bu nedenle nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir. Bu yönteme göre membranlar belirli bir süre su içerisinde bekletmektedir. Öncelikle membranlardan alınan numuneler kuru iken kütle ölçümü yapılmış, ardından saf su içinde 10' ar dakika aralıklarla bekletilmiş 60 dakika tamamlanacak şekilde her aralıkta kütle değerleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Ölçüm sonrası elde edilen sayısal veriler (4.1) eşitliği ile hesaplanmış ve Şekil 4.10.a) ,b) ve Şekil 4.11' deki grafikler elde edilmiştir.

$$WU = [(W\imath slak - Wkuru) \div Wkuru] \times \%100 \qquad (4.1)$$



Şekil 4.10: a) Nafyon-Im membranlar için su tutma grafikleri, b) Nafyon-BIm membranlar için su tutma grafikleri.

Şekil 4.10.a), b) incelendiğinde, fonksiyonel nano parçacık oranları arttıkça su tutma kapasitesinin de arttığı ve bu durumun membranlardan beklenen özelliği karşıladığı görülmektedir.

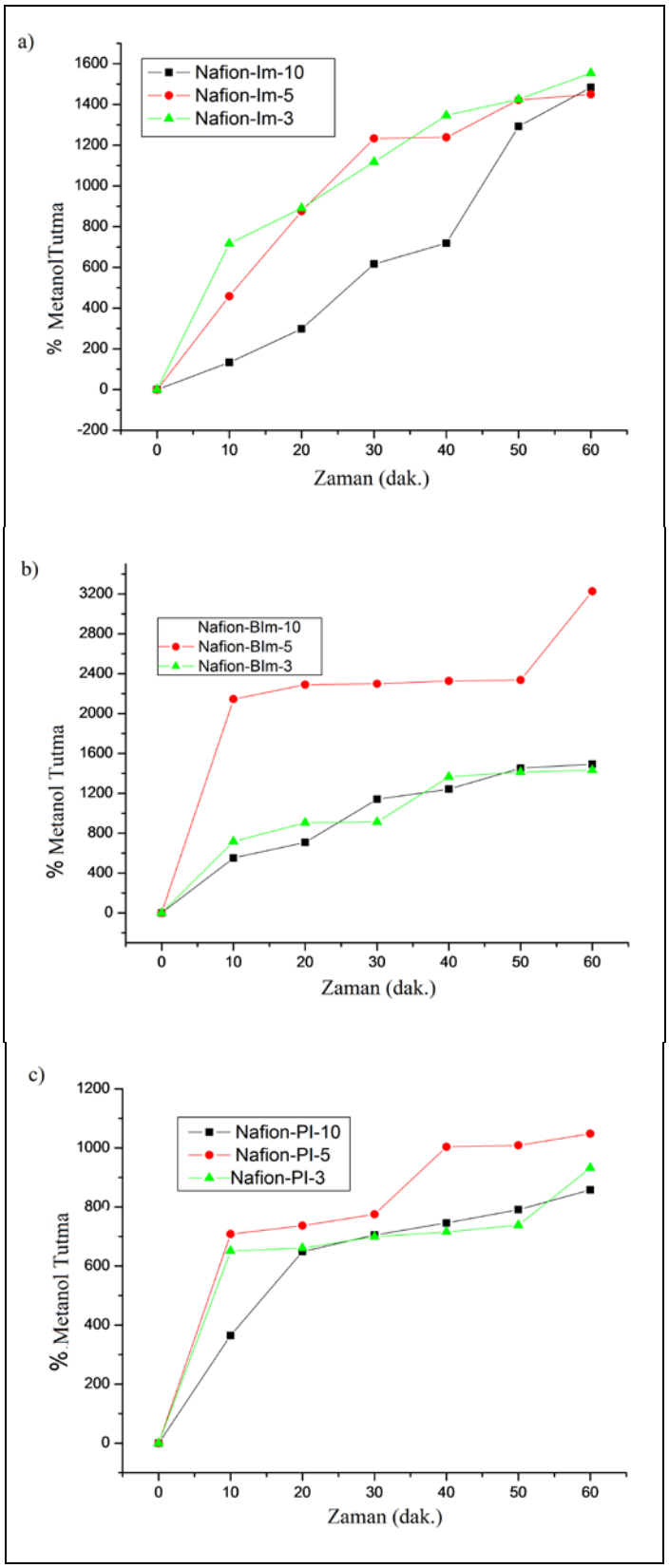


Şekil 4.11: Nafyon-PIm membranlar için su tutma grafikleri.

Şekil 4.11' deki Nafyon-PIm' e ait grafikte, %3' lük membranın en az, %10' luk membranın en fazla su tuttuğu, fonksiyonel nano parçacık oranları arttıkça su tutma kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Bu duruma bağlı olarak, membranlarda iletkenliğin de artması beklenmektedir.

4.7. Membranlar İçin Metanol Tutma Testleri

Proton iletken nanokompozit membranlarda metanol tutma (metanol uptake) ve geçirme istenmeyen bir özelliktir. Çünkü bu durum membranın kararlılığını ve dayanımını azaltmaktadır. Bizim hedefimiz membranların metanol geçirgenliğini minimumda tutup yalnızca H^+ iyonlarının geçmesini sağlayan bir yapıya sahip olmasıdır. Bu durumu tespit etmek için, su tutma testlerindeki yöntemin aynısı metanol kullanarak izlenmiş ve 60 dakika boyunca metanol tutma değerleri takip edilip elde edilen sayısal veriler (4.1) eşitliği ile hesaplanmış ve Şekil 4.12.a), b), c)' deki grafikler elde edilmiştir.

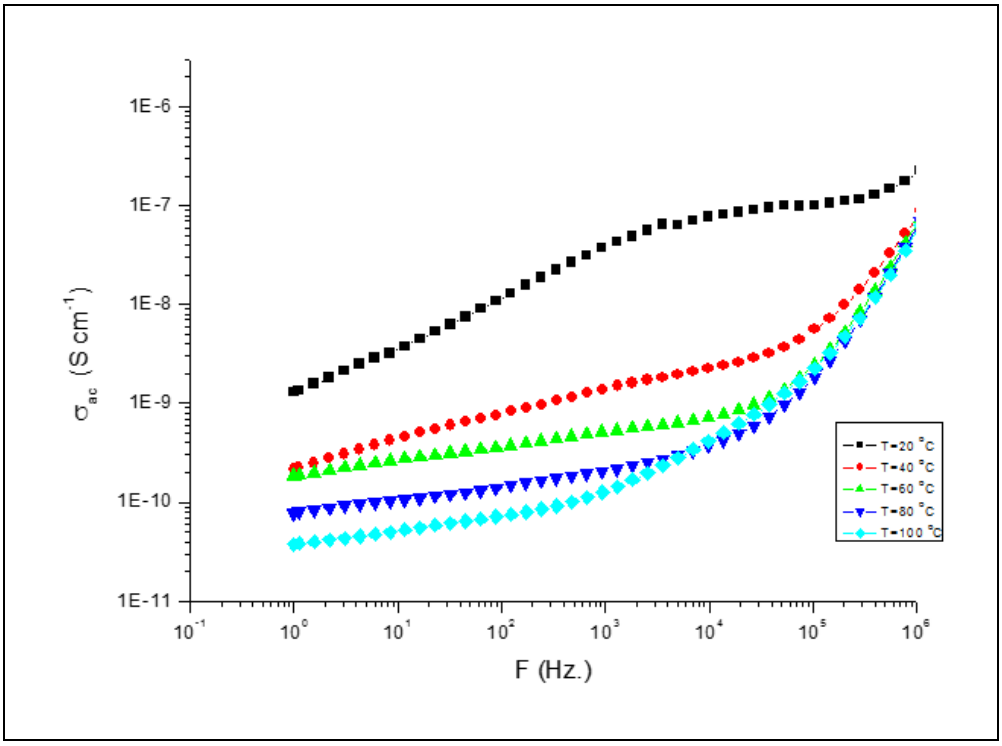


Şekil 4.12: a) Nafyon-Im membranlar için metanol tutma grafikleri, b):Nafyon-BIm membranlar için metanol tutma grafikleri, c) Nafyon-PIm membranlar için metanol tutma grafikleri.

Nanokompozit membranlardaki metanol tutma oranları incelendiğinde, her üç örnekte de fonksiyonel nano parçacık oranı %10' luk olan membranların minimum metanol tuttuğunu söyleyebiliriz.

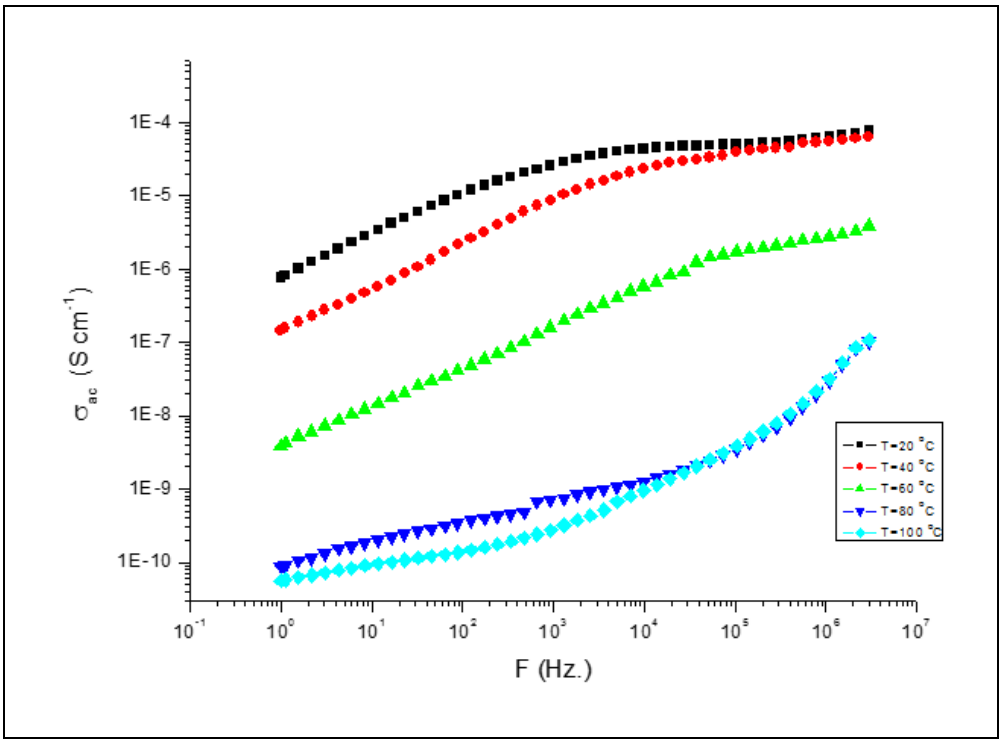
4.8. İletkenlik Ölçümleri (İyon Değişim Kapasitesi)

Numuneler için proton iletkenlik çalışmaları için Novocontrol dielektrik empedansı analizörü kullanılmıştır. Numuneler Pt elektrotlar arasına yerleştirilmiş ve 0.1 Hz-3 MHz iletkenlik frekans aralığında ölçülmüştür. Sıcaklık 10 ^{0}C aralıklarla 20 -100 °C arasında geçerli olan Novocontrol bir cryosystem ile kontrol altına alınmıştır.



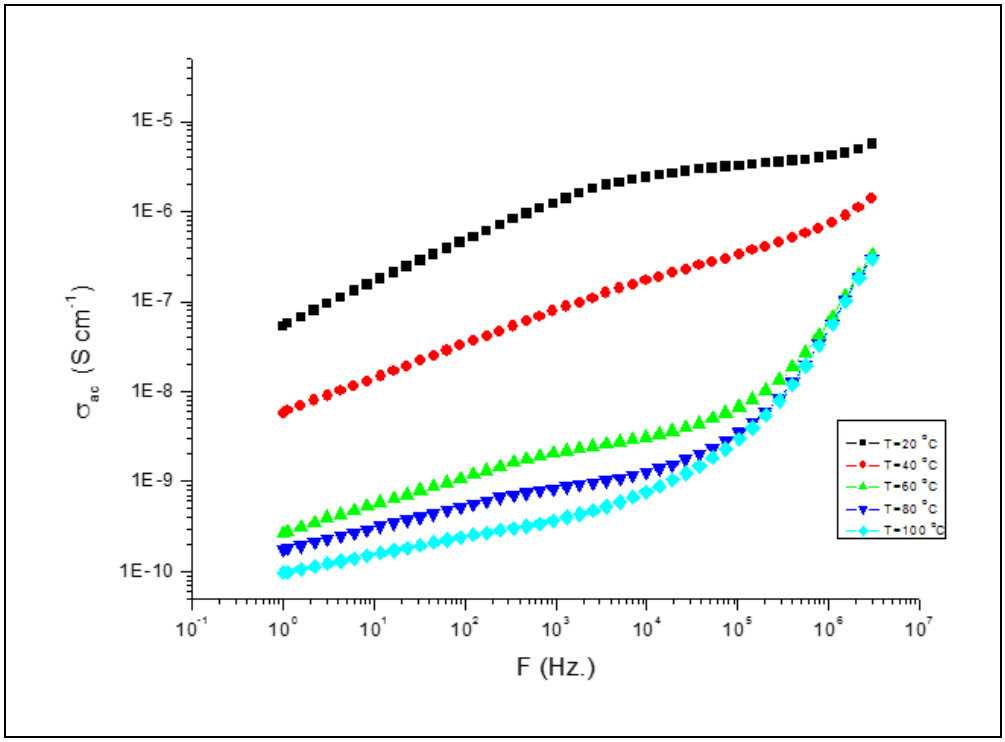
Şekil 4.13: Nafyon-Im %10 için iletkenlik grafiği.

Şekil 4.13' deki Nafyon-Im %10' luk membran için sıcaklığa bağlı maksimum proton iletkenliği 0.01 S /cm olarak ölçülmüştür. Grotthuss Mekanizması' nın toplam proton difüzyonu için olası bir mekanizma olabileceğini söyleyebiliriz. Bu mekanizma ile iyonik bağlarla birlikte fonksiyonel gruplar, proton iletiminde enerji bariyerini azaltmakta ve proton hareketliliğine katkı sağlamaktadır.



Şekil 4.14: Nafyon-BIm %10 için iletkenlik grafiği.

Şekil 4.14' teki grafikte, %10' luk membranın sıcaklığa bağlı maksimum proton iletkenliği 0.01 S /cm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.15: Nafyon-PIm %10 için iletkenlik grafiği.

Şekil 4.15’ teki Nafyon-PIm %10’ luk membran için sıcaklığa bağlı maksimum proton iletkenliği 0.01 S /cm olarak ölçülmüştür ve fonksiyonel grupların varlığı proton hareketliliğine katkı sağlamaktadır. Yapılan ölçümler Grotthuss Mekanizması’ nın (yapısal difüzyon) toplam proton difüzyonu için etkili olduğunu ve proton iletiminde enerji bariyerini azaltıp iletkenliğe katkı sağladığını doğrulamaktadır.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada hazırlanan üçlü nanokompozit membranlar, yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda beklenen sonuçları vermiş ve PEM Tipi yakıt hücrelerinde proton iletiminde membran olarak kullanılabileceği, Nafyon gibi emsallerine nispeten avantajlar taşıdığı, azol gruplarıyla uygulanan fonksiyonelleştirme işleminin başarılı olduğu ve membranlara gelişmiş özellikler kattığı belirlenmiştir.

Tüm malzemelerin homojen bir şekilde membran içine dağıldığı, parçacıklar arası etkileşim ve modifikasyon, XRD ölçümleri ve SEM mikroskop görüntüleri ile doğrulanmıştır. FT-IR spektrumu ile bileşenler arasındaki, moleküller arası etkileşimin varlığı ispatlanmıştır.

TGA ölçümleri sonucu, nanokompozit membranların 350 ºC' ye kadar termal kararlılığa sahip olduğu ve bozunmanın bu sıcaklık değerinden sonra başladığı görülmüştür. TGA ölçümleri incelendiğinde modifikasyondan sonra yüzeydeki azol gruplarının etkisiyle, nano parçacık oranı arttıkça bozunma sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklara çıkmıştır. Artan sıcaklık ile kütle kaybını gösteren TGA sonuçlarındaki, geniş araziler, nano parçacıklardan gelen azol birim miktarını tahmin etmemizi sağlar. Fonksiyonel nano parçacıklarla azol oranı arttıkça modifikasyona bağlı kütle kaybının da arttığı ve %95' e varan bir değere ulaştığı görülmüştür. Bu değerler literatürdeki aynı koşullarda Nafyon nanokompozitleri ile karşılaştırıldığında avantajlı bulunmuştur.

Yapılan DSC ölçümleriyle görülmüştür ki; fonksiyonel nano parçacık miktarı arttıkça yüzeye bağlanan azol gruplarından dolayı Tg değerinde artış olmuştur. Faz ayrışması ve erime olaylarının ise olmadığı kanıtlanmıştır. Bu veriler üretilen nanokompozit membranların termal ve kimyasal açıdan oldukça kararlı olduğunun bir göstergesidir.

Membranların su tutma kapasitesi sonuçları, artan nano parçacık oranına bağlı olarak beklenildiği şekilde artmaktadır. Metanol tutma oranları ise, %10' luk örnekler için minimum düzeyde olduğu tespit edilmiştir.

Nanokompozit membranlar için iletkenlik verileri incelendiğinde (yapısal difüzyon) Grotthuss Mekanizması' nın toplam proton difüzyonu için olası bir mekanizma olduğu sonucuna varılabilir. Bu mekanizma ile iyonik bağlarla birlikte

fonksiyonel grupların proton iletiminde enerji bariyerini azaltıp proton hareketliliğine katkı sağladığı söylenebilir.

Bu tez çalışmasında PEMFC' de kullanılmak üzere geliştirilen polimer nanokompozit membranların, yapılan ölçümlerle optimum özelliklere sahip olduğu ve aynı koşullardaki ticari Nafyon' a göre gelişmiş özellikler taşıdığı tespit edilmiştir. Ayrıca SiO_2 nano parçacıkları ile Im, BIm, PIm etkileşimi ile oluşturulan Nafyon kompozitlerinde fonksiyonelleştirme işlemi başarılı olmuştur.

Tablo 5.1:Elde Edilen Nanokompozit Membranların Genel Özellikleri.

Numune Adı (%Fonksiyonel SiO_2)	**Tg Sıcaklığı (°C)**	**Bozunma Sıcaklığı (°C)**	**Dayanıklılık**	**İletkenlik (S /cm)**
Nafyon-Im%3	113	370	En dayanıklı	
Nafyon-Im%5	134	370		
Nafyon-Im%10	152	370		0.01
Nafyon-BIm%3	110	350		
Nafyon-BIm%5	112	350		
Nafyon-BIm%10	127	350	En dayanıklı	0.01
Nafyon-PIm%3	104	350		
Nafyon-PIm%5	108	350	En dayanıklı	
Nafyon-PIm%10	116	350		0.01

Tablo 5.1 incelendiğinde Tg sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı göz önüne alındığında Nafyon-Im %10' luk membranların daha kararlı ve PEMFC' de kullanmaya daha elverişli olduğu, dayanıklılık açısından Nafyon-Im için %3, Nafyon-BIm için %10' luk, Nafyon-PIm için %5' lik membranların daha avantajlı olduğu, iletkenlik açısından değerleri açısından fark olmadığı tespit edilmiştir. Maksimum iletkenlik %10' luk membranlar için 0.01 S/cm bulunmuştur.

Yapılan çalışmaya ek olarak, PEMFC yakıt hücresi performans testleri de yapılabilir ve araştırmalar sonucu beklentiyi karşılayan membranlar, deneysel olarak bir adım daha ileriye götürülebilir.

KAYNAKLAR

[1] Çakır Ç. ,(2012), "Elektrokimyasal Teknik Tekstil Membranının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.

[2] Zhang H., Li X., Zhao C., Fu T., Shi Hui Na Y., (2008), "Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: Morphology characteristics and performance", Journal of Membrane Science, 308(1), 66–74.

[3] Wang K., Mc Dermid S., Li J. ,Zhang J. ,(2008), "Preparation and performance of nano silica/Nafion composite membrane for proton exchange membrane fuel cells", Journal of Power Sources, 184(1), 99-103.

[4] Albertini V.R, Paci B., Nobili F., Marassi R., Di Michiel M., (2006),"Space-time resolved dynamics of water in a Fuel Cell PEM upon working", Meet Abstract Electrochemical Society, 131, Denver, Colarado, USA, 7 May.

[5] Web 3, (2012),http://www.fuelcelltoday.com/analysis/industryreview/2012/the-industry-review, (Erişim Tarihi: 09/06/2016)

[6] Takuichi A., (2004), "Proton Conducting Material, Proton Conducting Membrane and Fuel Cell", United States Patent, 2004040180251.

[7] Web 2, (2012) , http://www.energy.gov/articles/leaders-fuel-cell-pack, (Erişim Tarihi: 22/07/2016)

[8] Darthanthreyan K. S., Rajalakshmi N., (2007), "Recent Trends in Fuell Cell Science and Technology", 978-0-387-35537-5, Springer New York.

[9] Kellegöz M.,(2005) , "Farklı Özelliklerdeki Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi Tasarımı Ve Ölçümleri", Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi.

[10] Web 4, (2006) , http://www.pro.energy.dtu.dk/Research/Fuel-cells, (Erişim Tarihi: 22/05/2016)

[11] Web 5, (2013) ,http//www.whitfordww.com/pdf/newsletters/PKN nsltr 2 Autumn TKY.PDF. ,(Erişim Tarihi:12/05/2016)

[12] Liu H.T., Barbir F., Kazım A., Kakaç S., (1996), "Fuel Cells-The Clean Energy Converter", Proceedings of the First Trabzon International Energy and Environment Symposium, 3-16, Trabzon,Türkiye, 10 May.

[13] Gözütok B., (2007), "Poli(Vinil Alkol) (Pva) Bazlı Membranların Yakıt Hücrelerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi

[14] Jones DJ. , Rozière J. , (2001), “Advances in the Development of Inorganic–Organic Membranes for Fuel Cell Applications” ,Journal of Membran Science, 185 (4), 1-7.

[15] Aslan, A., Soydan A. M., Bozkurt A., (2015), "Synthesisnd characterization of novel multifunctional polymer grafted hollow silica spheres.", Journal of Materials Research, 30(16), 2408-2411.

[16] Eigen M, (1964), “Proton Transfer. Acid–base catalysis, and enzymatic hydrolysis. Part I: elementary processes”, Angew Chemical International Edition, 3(1), 1-19.

[17] Celik S. U., Bozkurt A., Hosseini S., (2012), “Alternatives toward proton conductive anhydrous membranes for fuel cells: Heterocyclic protogenic solvents comprising polymer electrolytes.” ,Progres in Polymer Science, 37(9), 1265-1291.

[18] Agmon N., (1995), “The grotthuss mechanism”,Chemical Physics Letters;244(5), 456–462.

[19] Agmon N., (1996), “Hydrogen bonds, water rotation and proton mobility.”, Journal of Chemical Physics, 93(1), 1714-1736.

[20] Aslan A., Bozkurt A., (2013), “An Investigation of Proton Conductivity Nanocomposite Membranes Based on Sulfated Nano-Titania and Polimer”, Solid State Ionics, 239(3), 21-27.

[21] Web 6,(2005), http://pslc.ws/macrog/glass.htm, (Erişim Tarihi: 01/07/2016)

[22] Web 7, (2016), https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compoud/imidazole#section=Top., (Erişim Tarihi: 07/07/2016)

[23] Web 8, (2016), https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/benzimidazole, (Erişim Tarihi: 07/07/2016)

[24] Web 9, (2016), https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phenylimidazole, (Erişim Tarihi: 07/07/2016)

[25] Wei L., Qiong T., ZhengKai Z., HaiNing P.M., (2011), “2-Substituted imidazole derivatives doped Nafion membrane for high temperature anhydrous application and their performance.”, Scientia Sinica Chimica, 41(12), 1840-1847.

[26] Kreuer KD, Fuchs A, Ise M, Spaeth M, Maier J.,(1998), “Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids”. Electrochimica Acta, 43(41), 1281–1288.

[27] Dippel T, Kreuer KD, Lassègues JC, Rodriguez D, (1993), "Proton conductivity in fused phosphoric acid; A 1H/31P PFG-NMR and QNS study." , Solid State Ionics ;61(41), 416.

[28] Jannasch P., (2003), "Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes." Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8(42), 96–102.

[29] Steininger H., Schuster M., Kreuer KD, Kaltbeitzel A, Bingöl B, Meyer WH, Schauff S, Brunklaus G, Maier J, Spiess HW., (2007), "Intermediate temperature proton conductors for PEM fuel cells based on phosphonic acid as protogenic group: A progress report." Physical Chemistry Chemical Physics ;9(15), 1764–1773.

[30] Web 10, (2009), http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4830, (Erişim Tarihi: 05/06/2016)

[31] Dobbs W., Douce L., Heinrich B., (2009), "1-(4-Alkyloxybenzyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium organic backbone: A versatile smectogenic moiety.", Beilstein Journal. Organic. Chemistry., 5(5), 62-68

[32] Web 11, (2011) http://merlab.metu.edu.tr/termal-analiz-laboratuvari-tal, (Erişim Tarihi: 05/05/2016)

[33] Chang C.K., Xiano J.L., Qiang S., Shu G.O., Zhi G.S., Bao L.Y., (2011), "Investigation on sulfuric acid sulfonation of in situ sol-gel derived Nafion 117 membrane", International Journal of Hydrogen Energy, 36(5), 3606-3613.

[34] Ho Y.J., Jung W.K., (2012), "Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC)." ,International Journal of Hydrogen Energy 37(17), 12580-12585.

[35] Web12,(2016),www.mta.gov.tr/v2.0/birimler/laboratuvarlar/index.phpid=FTIR , (Erişim Tarihi: 10/06/2016)

[36] Lin C.W., Huang Y.F., Kanan A.M., (2007),"Semiinterpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acidco-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes", Journal of Power Sources, 164 (2), 449-456.

ÖZGEÇMİŞ

Eda GÜMÜŞDERELİ 1978 yılında İstanbul' da doğdu. 1995 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nü 2000 yılında başarıyla tamamladı. Aynı yıl alanıyla ilgili formasyon çalışması olarak Eğitim Sertifikası aldı. 2012 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilimdalı' nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2000- 2016 yılları arasında çeşitli eğitim kurumlarında Fizik ve Fen Bilimleri öğretmenliği yaptı. Evli ve iki çocuk annesidir.

EKLER

Ek A: Tez Kapsamında Yapılan Yayınlar:

Gümüşdereli E., Aslan A., (2016), "Production and Characterization of Imidazole Functional Si02 Nanoparticle/ Nafion Nanocomposite Membranes for PEMFC Applications", NANO-TR 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference, 307, Kocaeli, TURKEY, 03 June.