

**YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN STİREN-(ETİLEN-
BÜTİLEN)-STİREN (SEBS) ESASLI KOMPOZİT
POLİELEKTROLİT MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF STYRENE-(ETHYLENE-BUTHYLENE)-
STYRENE (SEBS) BASED COMPOSITE
POLYELECTROLYTE MEMBRANE FOR FUEL CELL
APPLICATIONS**

KİNYAS POLAT

Prof.Dr. MURAT ŞEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

KİNYAS POLAT'ın hazırladığı " **Yakıt Hücresi Uygulamaları İçin Stiren-(Etilen-Bütülen)-Stiren (SEBS) Esaslı Kompozit Polielektrolit Membran Geliştirilmesi**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof.Dr., Olgun Güven

Danışman

Prof.Dr., Murat Şen

Üye

Prof.Dr., Günay Kibarer

Üye

Prof.Dr., Tuncer Çaykara

Üye

Doç.Dr., Pınar Akkaş Kavaklı

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır

Prof.Dr. Fatma Sevin Düz
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Sevgili Aileme,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uyarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içinde elde ettiğim bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

03/04/2013

imza

KİNYAS POLAT

ÖZET

YAKIT HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN STİREN-(ETİLEN-BÜTİLEN)- STİREN (SEBS) ESASLI KOMPOZİT POLİELEKTROLİT MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

KİNYAS POLAT

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof.Dr. MURAT ŞEN

Nisan 2013, 114 sayfa

SEBS (stiren-(etilen-bütülen)-stiren) termoplastik ve elastomerik özelliğe sahip bir triblok kopolimerdir. SEBS triblok kopolimeri uygun bir metot ile sülfonik asit (SO_3H) grubu ile fonksiyonelleştirildiğinde yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmak üzere proton iletkenliğine sahip polielektrolit membran (PEM) hazırlanabilmektedir. Bu çalışmanın ilk aşamasında SEBS triblok kopolimeri ve farklı peroksitler ve hızlandırıcılar kullanılarak çapraz bağlı SEBS filmleri hazırlanmıştır. Çapraz bağlı SEBS filmlerinin hazırlanması için önce çözeltiden döküm tekniği kullanılarak çapraz bağlanmamış SEBS filmleri hazırlanmıştır. Bu filmler daha sonra sıcak basma yöntemi ile çapraz bağlı yapıya dönüştürülmüştür. Hazırlanan bu filmlere klorosülfonik asitin (KSA) 1-2-dikloretan daki çözeltisi kullanılarak ve değişik sürelerde gerçekleştirilen sülfolama reaksiyonu ile proton iletkenliği kazandırılarak, yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ancak çapraz bağlı SEBS filmlerinden hazırlanmış sülfolanmış membranların, sülfolanmış saf SEBS filmlerinin yüksek % şişme dezavantajını ortadan kaldırmasına ve yüksek iyon değiştirme kapasitelerine sahip olmalarına karşın, düzgün yüzeyli elde edilememeleri ve kalınlıkları sebebiyle pratik olarak yakıt hücrelerinde kullanılmama şanslarının olmadığı görülmüştür.

Bu sebeple çalışmanın ikinci aşamasında poliolefin sınıfına ait polipropilen (PP) polimeri kullanılarak SEBS esaslı kompozit filmler hazırlanmıştır. SEBS ve PP polimerlerinin karışımından hazırlanan kompozit membranlar ekstrüzyon ve sıcak basma yöntemi ile hazırlanmıştır. SEBS ve PP polimerlerinden hazırlanan kompozit filmler için mum proses kolaylaştırıcı olarak kullanılmıştır. Karışımlardaki SEBS, PP ve MUM oranı değiştirilerek 3 karışım hazırlanmıştır. Tek vidalı ekstrüder kullanılarak hazırlanan bu karışımlar %35 SEBS, %24 PP, % 40 mum ve %1 kararlı kılıcıdan oluşan 1 no'lu karışım, %35 SEBS, %10 PP, % 54 mum ve %1 kararlı kılıcı içeren 35S kodlu 2 no'lu karışım ve bu karışıma ağırlıkça bire bir oranında SEBS katılarak elde edilen ve %67,5 SEBS, % 5 PP, % 27 mum ve % 0,5 kararlı kılıcı içeren 68S kodlu 3 no'lu karışımdır. 1 no'lu karışım film hazırlama aşamasında büzülme özelliği gösterdiği için sülfolama çalışmalarında kullanılmamıştır. Karışımlar önce çift vidalı ekstrüder kullanılarak 300 µm kalınlıkta film şeklinde elde edilmiş daha sonra sıcak basma uygulanarak 35S kodlular 60 µm ve 68S kodlular 125 µm kalınlığında olmak üzere filmler haline getirilmişlerdir. Bu filmler de yine aynı yöntem ile sülfolanarak proton iletkenliği kazandırılmıştır. Filmler spektroskopik mekanik ve termal yöntemlerle karakterize edilmiş ve özellikleri günümüzün en başarılı polielektrolit membranlarından birisi olan Nafion 112 ve 117 nin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. SEBS/PP/MUM karışımından hazırlanan kompozit filmlerin değişik sürelerde sülfolanması ile elde edilen membranlardan 35S kodlu olanların 25 °C de ki proton iletkenlikleri 68S kodlu membranlara göre oldukça düşük bulunmuştur ve bu iletkenlik değerleri yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı yani 75-80 °C ye arttırıldığında gözlenememiştir. İletkenlikteki bu düşüş membranların bu sıcaklıklarda kurummasından kaynaklanmıştır. 68S kodlu membranlar için ise 75-80 °C de yapılan ölçümlerde yalnızca 45 dakika ve 60 dakika sülfolanmış örneklerin proton iletkenliği ölçümleri Nafion 117 ile kıyaslanabilecek kadar iyi sonuç vermiştir. 5 dakika sülfolanmış membranın ayrıca metanol geçirgenliği değeri de ölçülmüş ve metanol yakıt hücrelerinde kullanılma şansının olabileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler : Yakıt hücresi, polielektrolit membran, triblok kopolimer, termoplastik, elastomer, termoplastik elastomer, poliolefin, çapraz bağlanma, kompozit, proton iletkenliği, kararlı kılıcı, proses kolaylaştırıcı, iyon değiştirme

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF STYRENE-(ETHYLENE-BUTHYLENE)-STYRENE (SEBS) BASED COMPOSITE POLYELECTROLYTE MEMBRANE FOR FUEL CELL APPLICATIONS

KİNYAS POLAT

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. MURAT ŞEN

April 2013, 114 pages

SEBS (styrene-(ethylene-buthylene)-styrene) is a triblock copolymer exhibiting both thermoplastic and elastomeric properties. In case of functionalization via sulfonic acid groups (SO_3H) with a suitable method, proton conductive polyelectrolyte membrane (PEM) for use in fuel cell applications could be prepared by SEBS triblock copolymer. In the first stage of this study, cross-linked SEBS films were prepared by using different peroxides and accelerators. In order to prepare cross-linked SEBS, firstly uncross-linked SEBS films were prepared by solvent casting, then converted to cross-linked structure by hot-press method. Possibility of use in fuel cell applications of these membranes was investigated after sulfonation by immersing in a solution of chlorosulfonic acid in 1,2-dichloroethane with different time intervals. However, it was shown that although sulfonated cross-linked SEBS films eliminated high swelling disadvantage of sulfonated pristine SEBS films and had high ion exchange values, rough surface and excessive thickness reduced the chance of practical uses in fuel cell applications.

For this reason, at the second stage of this study, composite films were prepared by blending SEBS and polypropylene (PP) which is a polymer belongs to polyolefine group. These composite films were prepared by extrusion and hot-press method. Wax was used as a process aid. Three different blends were prepared by changing the ratios of SEBS, PP and WAX. These blends prepared by using single screw extruder had mixing ratios respectively 35% SEBS, 24% PP, 40% WAX and 1% stabiliser as a first blend, 35% SEBS, 10% PP, 54% WAX and 1% stabiliser as 35S coded second blend and 67,5% SEBS, 5% PP, 27% WAX and 0,5% stabiliser as 68S coded third blend which was prepared by mixing equal amounts of SEBS and 35S coded second blend. First blend was not utilized in sulfonation because of its highly shrinking tendency in the film making phase. Other blends were extruded first to 300 μm thickness via twin screw extruder and then hot pressed to 60 μm and 125 μm thick films for 35S and 68S coded blends respectively. Again these composite films were sulfonated and proton conductivity was determined with the same method mentioned before. They were characterized by means of spectroscopic, mechanical and thermal analysis methods and then usability as a polyelectrolyte membrane was assessed by comparing their properties with Nafion 112 and Nafion 117 which are one of the most successful membranes of the present-time.

Proton conductivity values at 25°C of 35S coded membranes prepared from SEBS/PP/WAX blend were found to be much lower than that of 68S coded ones, additionally these low conductivity values disappeared when fuel cell operating temperatures were increased to 75-80°C. Such a reduction in proton conductivity was a result of membrane drying at these temperatures. As to 68S coded membranes, only two of them which were sulfonated at 45 and 60 minutes durations gave comparable proton conductivity values with Nafion 117 at 75-80°C. Furthermore methanol permeability of the membrane which were sulfonated for 5 minutes was also measured and found to have a chance for using in methanol fuel cells.

Key Words : fuel cell, polyelectrolyte membrane, triblock copolymer, thermoplastic, elastomer, polyolefine, cross-link, composite, proton conductivity, stabiliser, process aid, ion exchange.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bana bu tez alıőması boyunca tüm imkanları seferber eden, emeğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden sonuna kadar istifade etmemi sağlayan çok değerli hocam Prof.Dr. Murat Şen'e çok teşekkür ederim.

Kıymetli yönlendirmeleri ve önerileri için Prof.Dr. Olgun Güven'e, hepsini çok sevdiğim polimer ve fizikokimya grubu hocalarıma, her zaman yanımda olan yakın arkadaőım Dr.Murat Torun'a, ELASTRON Termoplastik elastomer firmasına ve yardımları için bu firmanın Ar-ge müdürü Őerif Erdoğan'a, Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezine (UNIDO-ICHET) ve bu kurumun bana yardımını esirgemeyen mühendislerinden Gülőah Yeğer Özalp'e, yardımları ve arkadaőlıkları için Feyza Genç'e, Semiha Duygu Iőık'a, Meshude Akbulut'a, Beray Temelli'ye ve polimer grubu bünyesindeki diğer arkadaşlara teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Yakıt Hücrelerinin Temel Prensipleri.....	3
2.2. Polielektrolit Yakıt Hücresi Membranlarına Genel Bakış.....	10
2.3. Polielektrolit Membranların Sınıflandırılması.....	10
2.4. Polielektrolit Membranların Özellikleri.....	14
2.5. Yakıt Hücresi Çalışma Koşulları ve Performans.....	19
2.6. Polielektrolit Membran Geliştirme Stratejileri.....	24
2.7. SEBS Temel Özellikleri ve Sülfolanmış SEBS hazırlanması.....	27
2.8. SEBS ve Harmanlarının PEM Olarak Kullanılması	29
2.9. SEBS/PP/MUM Harmanlarının Temel Özellikleri	31
3. DENEYSEL TEKNİKLER.....	33
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	33
3.2 Çapraz Bağlanmış SEBS Membranlarının Hazırlanması.....	33
3.3. SEBS/PP/MUM Harmanlarının Hazırlanması.....	36
3.3.1. Membranların Sülfolanması.....	38
3.3.2. ATR-FTIR Spektroskopisi.....	39

3.3.3. Mekanik Testler.....	39
3.3.4. %Şişme ve İyon Değişirme Kapasitesi Değerlerinin Belirlenmesi.....	39
3.3.5. Termogravimetrik Analizler.....	40
3.3.6. Konfokal Raman Spektroskopisi.....	40
3.3.7. SEM-EDX Analizleri.....	41
3.3.8. Metanol Geçirgenliği.....	41
3.3.9. Proton İletkenliği.....	41
3.3.10. Fenton Testi.....	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1 Çapraz Bağlı SEBS Filmlerinin Hazırlanması ve Kür Kinetiğinin İncelenmesi .	42
4.2. SEBS/PP/MUM Harmanlarından Hazırlanan Membranların Karakterizasyonu	57
4.2.1. SEBS/PP/MUM Membranlarının Sülfolama Koşullarının Belirlenmesi.....	57
4.2.2. SEBS/PP/MUM Membranlarının ATR-FTIR karakterizasyonu.....	58
4.2.3. SEBS/PP/MUM Membranlarının Mekanik Özellikleri.....	62
4.2.4. SEBS/PP/MUM Membranlarının Konfokal Raman spektroskopisi.....	67
4.2.5. SEBS/PP/MUM Membranlarının PAL Spektroskopisi.....	73
4.2.6. SEBS/PP/MUM Membranlarının TGA Analizleri	76
4.2.7. % Şişme ve İyon değışirme Kapasite Değerlerinin Belirlenmesi.....	79
4.2.8. SEBS/PP/MUM Membranlarının SEM-EDX Analizleri.....	83
4.2.9. SEBS/PP/MUM Membranlarının Metanol Geçirgenliği.....	87
4.2.10. SEBS/PP/MUM Membranlarının Proton İletkenliği.....	89
4.2.11. SEBS/PP/MUM Membranlarının Fenton Testi.....	97
5. SONUÇLAR.....	104

KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ.....	114

1. GİRİŞ

Son yıllarda, endüstriyel gelişmeler ve nüfus artışı sebebiyle küresel enerji ihtiyacında büyük artışlar olmuştur. Endüstriyel toplumlar için verimli ve temiz enerji üretimi arzu edilen bir amaç teşkil etmektedir. Bu doğrultuda rezervleri hızla azalan ve sera gazı emisyonundan sorumlu olan fosil kökenli birincil yakıtların kullanılmasının azaltılması ve bu yakıtların yerine geçebilecek yenilenebilir enerji alternatiflerinin çeşitlendirilmesi hedeflenmektedir. Yenilenebilir ve temiz enerji arayışları içerisinde yakıt hücreleri önemli yer tutmaktadır. Yakıt hücrelerinin, çalışması sırasında çevreye zarar verecek atık üretmemeleri, sessiz ve verimli çalışmaları gibi önemli avantajları nedeniyle bilimsel araştırmalar için çok çekici bir enerji alternatifi konumuna gelmiştir. Henüz geliştirilme aşamasında olan yakıt hücreleri, fosil kökenli yakıtlarla tam olarak rekabet edecek olgunluğa erişmemiştir, ancak her geçen gün ortaya çıkan başarılı çalışmalar bu konuda ümit verici olmaktadır.

Yakıt hücresi endüstrisi, bir yakıt hücresinin pratik olarak kullanımı ve ticarileştirilebilmesi için yakıt hücresinin, sabit güç sistemleri için en az 40.000 saat dayanıklılık ve 8.000 saat kesintisiz güç üretimi, otobüs ve otomobil gibi uygulamalarda en az 20.000 saat dayanıklılık ve 6.000 saat kesintisiz kullanım imkanı sunması gerektiğini belirtmektedir [1].

Yakıt hücrelerinin içerisinde polielektrolit membranlı yakıt hücreleri PEMFC, düşük sıcaklıkta çalışması, yüksek verimlilik, taşınabilirlik ve düşük maliyet gibi avantajları sebebiyle bilimsel olarak en çok araştırılan enerji kaynaklarıdır. PEMFC de proton iletimini sağlayan polimer esaslı membran elektrolit görevini üstlenmektedir ve yüksek proton iletkenliği, mekanik ve kimyasal kararlılık, yakıt geçirgenliğinin düşük olması ve düşük maliyet gibi önemli özellikleri taşımaya gerekmektedir. Ticari olarak sunulan en başarılı membranlar bile bu gerekliliklerin hepsini birden tam olarak karşılayamamaktadır. Bu nedenle PEMFC araştırmalarının çok büyük bir kısmı ideal özelliklerde membran geliştirilmesine odaklanmış durumdadır.

Genel olarak araştırmacılar, daha iyi bir membrana ulaşmak için, çeşitli teknikleri uygulamaktadırlar, bunlar mevcut başarılı membranların modifikasyonu, yüksek performans polimerlerinin veya bunların kimyasal ve mekanik dayanıklılıkları yüksek olan polimerler ile oluşturdukları kompozitlerinin kullanımı, çapraz bağlama ve

aşılama gibi teknikler olmaktadır. Bu teknikler arasında iki polimerin özelliklerini bir araya getiren harmanlama yolu ile kompozit membran hazırlama tekniği literatürde önemli yer tutmaktadır. Stiren esaslı kopolimerler veya yapılarına sülfonik asit takılmaya uygun aromatik esaslı polimerler ve florlanmış polimerlerin oluşturduğu kompozit membranlar bunların en bilinenlerindedir. Bu tip kompozit membranların proton iletkenliklerinin ticari membranlar ile kıyaslanabilecek ölçüde olduğu ve mekanik dayanımlarının iyi seviyelerde olduğu rapor edilmektedir [2,3].

Proton değişim membranlarında yakıt olarak yüksek enerji yoğunluğu, depolama ve arz kolaylığı nedeniyle metanolün kullanılması araştırmacılar için çok önemli bir hedef teşkil etmektedir. Ancak metanolün yakıt hücrelerinde etkin kullanımı için metanol geçirgenliği çok düşük veya hiç olmayan membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Ticari olarak sunulan membranların bir çoğunun mekanik, kimyasal ve ısıl dayanımları iyi olsa da, metanol geçirgenlikleri çok yüksek olduğundan metanol yakıt hücrelerinde kullanılması çok sorunlu olmaktadır. Bu amaçla literatürde mevcut membranların yapısına hidrofobik özellik taşıyan polimerlerin katılması bir çözüm yolu olarak görülmektedir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalara stiren temelli polimerlere polietilen katılması veya metanol geçirgenliği düşük poli(viniliden florür) gibi bir polimere stiren grubu aşılansak sülfonik asit grubu takılması çalışmaları gösterilebilir. Bu çalışmalarda yapıda bulunan veya sonradan katılan hidrofobik kısımların metanol geçirgenliğini önemli ölçüde azalttığı rapor edilmektedir [4,5].

Elde edilen membranlar, iyon değiştirme kapasitesinin tayini, % şişme değerlerinin tespiti, membran direnci (impedans) analiziyle bulunabilen proton iletkenliği, mekanik testler, çeşitli spektrometrik yöntemler ve membranın mikro yapısını ortaya koyan ileri görüntüleme teknikleri kullanılarak karakterize edilmektedir.

Bu çalışmada aromatik hidrokarbon sınıfına giren, termoplastik ve elastomerik özellik gösteren ve yapısındaki stiren grubuna sülfonik asit takılması vasıtası ile proton iletkenliğine sahip olabilen stiren-(etilen-bütillen)-stiren SEBS triblok kopolimeri ile yüksek E-modülüs değerine sahip olan polipropilen PP kullanılarak hazırlanan karışımların yakıt hücresi membranı olarak kullanılabilirlikleri araştırılacaktır.

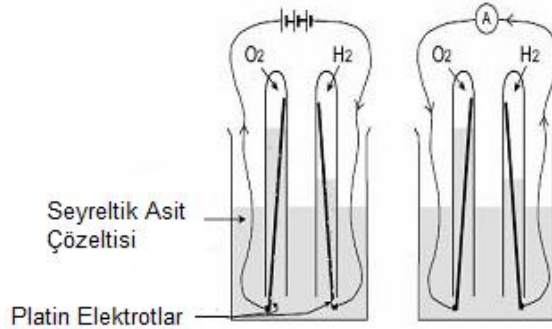
2. GENEL BİLGİLER

Doğal gaz, kömür, petrol gibi fosil yakıtlar günümüz dünyasının enerji ihtiyacını birinci derecede karşılayan enerji kaynaklarıdır, bu enerji kaynaklarının rezervleri her geçen gün azalmakta ve artan kullanımları sera gazı yayımını arttırarak küresel ısınmaya sebep olmaktadır [6]. Bu durum hava kirliliği, sel, dengesiz yağışlar nedeniyle oluşan kuraklık, buzulların erimesi gibi olumsuz çevresel değişimlere sebep olmaktadır. Kaynaklarının tükenmekte olması ve sayılan bu olumsuzluklar nedeniyle alternatif, temiz ve yenilenebilir enerji arayışları bilim adamlarını oldukça yoğun ve meşakkatli araştırmalara sevk etmektedir [7].

Bu araştırmalar içinde, en yoğun olanı yakıt hücresi araştırmalarıdır. Yakıt hücresinin çevreci olması ve verimli çalışması nedeniyle gelecekte faydalanılan alternatif enerji kaynaklarının en önemlilerinden biri olacaktır [4].

2.1. Yakıt Hücrelerinin Temel Prensipleri

İlk yakıt hücresini 1842 yılında Sir William Grove tasarlamıştır. Platin elektrotların sülfürik asit'e daldırılmasıyla ve elektrik akımı varlığında hidrojen ve oksijen üretmiştir(suyun elektrolizi). Dış devreden geçen akımın kesilmesiyle ters yönde bir akım oluştuğunu gözlemleyen Grove bunun bir gaz pili olduğunu göstermiştir. Şekil 2.1. Grove'un deneysel düzeneğini göstermektedir.



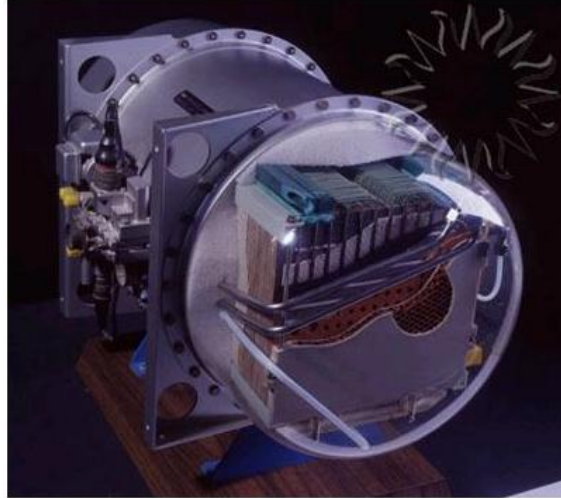
Şekil 2.1. Sir William Grove'un 1842 yılında geliştirdiği yakıt hücresi

Grove'un çalışmaları Ludwing Mond tarafından daha sonra geliştirilerek kömür gazından elde edilen hidrojen gazı ve hava kullanılarak elektrik üreten yakıt hücresi yapılmıştır. Daha sonra, 1894 te Wilham Oswald, 1932 de Francis T.Bacon başarılı

yakıt hücreleri geliştirmişlerdir.1953 yılında Harry Karl Ihring'in yakıt hücreli traktör tasarımı ise bu alanda geliştirilen sistemlerin başlangıcı olmuştur.

Yakıt hücrenin ilk ciddi kullanımı 1962 yılında Nasa Gemini uzay aracında olmuştur. Kullanılan yakıt hücresi General Elektrik tarafından üretilmiştir ve kendinden önceki yakıt hücrelerinden çok farklı olarak, ilk defa elektrolit görevini üstlenen polimer membran kullanılmıştır. Polimer membran kullanımı yakıt hücrenin ağır ve taşınmaya uygun olmayan sıvı elektrolit kullanımını ortadan kaldırdığı için, yakıt hücrenin boyutlarını önemli ölçüde küçülmüştür. şekil 2.2. Gemini uzay aracında kullanılan yakıt hücreni göstermektedir.

Günümüzde polielektrolit membranlı yakıt hücreleri halen geliştirilmekte olup, önemli ilerlemeler kaydetmektedir. Bu amaçla dünyada yakıt hücrelerinin büyük miktarda enerji gerektiren sabit uygulamalarından, otomobil, bisiklet, bilgisayar ve mobil telefon gibi taşınabilir sistemler için kullanımına kadar bir çok alanda araştırmalar başlatılmıştır.



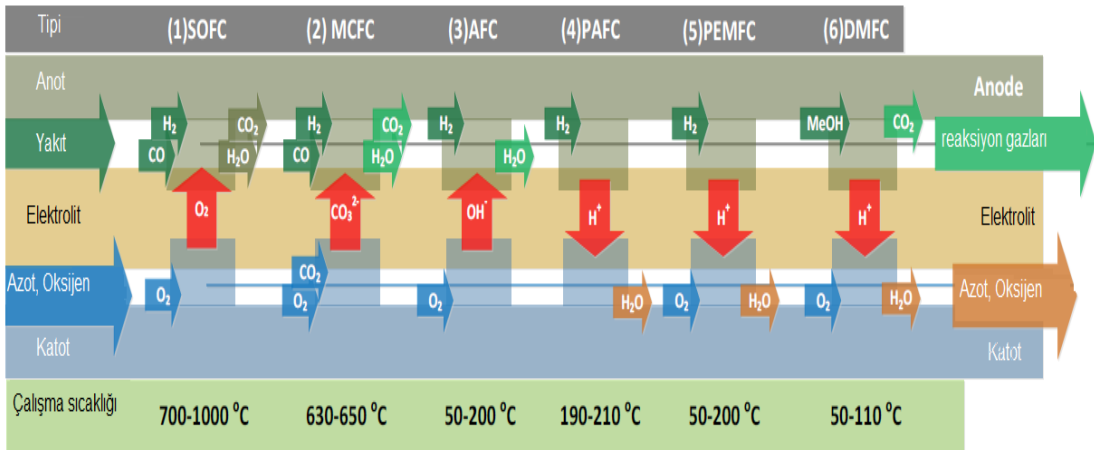
şekil 2.2. Gemini Uzay aracında kullanılan yakıt hücresi

2.1.1 Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt Hücresi, bir yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal bir yolla doğru akıma (DC) çeviren bir sistemdir. Konvansiyonel elektrik üretim sistemlerinde elektrik üretimi, yakıtın ısı enerjisine dönüştürülmesi, ısı enerjisinin buhar üretmesi, buhar enerjisinin türbin motoru vasıtası ile hareket enerjisine dönüştürülmesi ve sonunda bir jeneratör yardımıyla bu hareket enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi basamaklarından oluşan bir süreçtir. Bu bakımdan yakıt hücrelerinin avantajı, kimyasal enerjiyi tek aşamada elektrik enerjisine dönüştürmeleridir [8].

Yakıt hücreleri temel olarak, anot, katot ve elektrolitten meydana gelmektedir. Yakıt hücreleri kullandıkları elektrolit tiplerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler [9]. Yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları ve prensipleri şematik olarak Şekil 2.3. te gösterilmektedir.

- 1) Alkali Yakıt Hücreleri (AFC)
- 2) Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (PAFC)
- 3) Eriyik Karbonat Yakıt Hücreleri (MCFC)
- 4) Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC)
- 5) Polielektrolit Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC)
- 6) Direkt Metanol Yakıt hücreleri(DMFC)

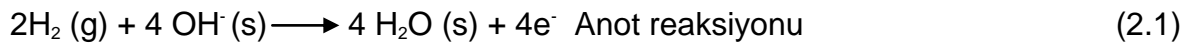


Şekil 2.3. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması, çalışma prensibi ve çalışma sıcaklıkları[10].

2.1.1.1 Alkali Yakıt Hücreleri (AFC)

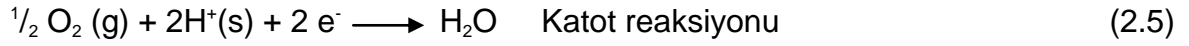
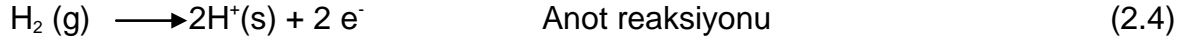
120°C ve altındaki sıcaklıklar için elektrolit olarak ağırlıkça % 35-50 KOH çözeltisi, 200°C ve üzerindeki sıcaklıklar için ağırlıkça %85 KOH çözeltisi kullanılmaktadır. Sabit elektrolitli alkalın yakıt hücrelerinde KOH asbestten yapılmış bir destek materyaline emdirilir, hareketli sistemlerde ise KOH sistemde sürekli çevrime tabi olup sistemin soğutulması için de fayda sağlar. Alkalın yakıt hücrelerinde havadaki veya anot tarafından beslenen gaz içerisindeki karbon dioksit(CO₂), KOH ile tepkimeye girerek potasyum karbonat tortuları(K₂CO₃) oluşturduğundan, kanalların ve elektrot gözeneklerinin tıkanmaması için uygun filtreleme yöntemleri veya sulu kireç yöntemiyle tutularak sisteme girmesine izin verilmemelidir. Alkalın yakıt hücrelerinde hızlı oksijen indirgenme reaksiyonu olduğundan katalizör olarak soy metallerin kullanılması gerekliliği yoktur, bu durum alkalın yakıt hücrelerine maliyet avantajı sağlamaktadır. Gümüş, nikel, platin veya metal oksitler katalizör olarak kullanılabilir [11].

Alkali yakıt hücrelerinin temel reaksiyonları Eşitlik 2.1, 2.2 ve 2.3 de verilmektedir;



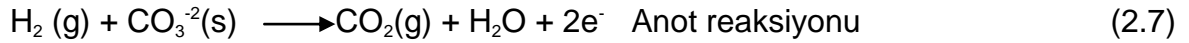
2.1.1.2 Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (PAFC)

Elektrolit olarak sabit bir destek malzemesine tutturulmuş konsantre fosforik asitin kullanıldığı yakıt hücreleridir. Bu yakıt hücrelerinde düşük sıcaklıklarda fosforik asitin iyi iletken olmaması nedeniyle 170-200 °C arasında çalışılması gerekmektedir. Fosforik asit bu sıcaklıklarda çok uçucu olmadığından elektrolit kararludur. Bu hücrelerde oksijen indirgenme reaksiyonu yavaş gerçekleştiğinden ve de soy metal olmayan katalizörlerin fosforik asitte çözünme problemi nedeniyle soy metal grubundan katalizör kullanımını gerektirmesi bir dezavantajdır [12]. Fosforik Asit yakıt hücrelerinin temel reaksiyonları Eşitlik 2.4, 2.5 ve 2.6 da verilmektedir.



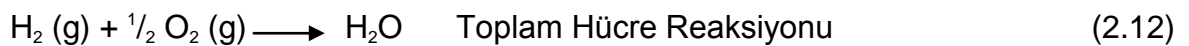
2.1.1.3 Eriyik Karbonat Yakıt Hücreleri (MCFC)

Elektrolit olarak, LiKCO₃, LiNaCO₃ karbonat eriyik karışımlarının LiAlO₂ gibi bir destek malzemesi içinde kullanıldığı yakıt hücreleridir. İletkenliği CO₃⁻² iyonları sağlar. 600-650 °C sıcaklık aralığında çalışır. Bu yakıt hücrelerinin verimi %50 civarındadır. Pt, Pd ve Ni katalizör olarak kullanılabilir. CO₂ içeren yakıtlar rahatlıkla kullanılabilir. Yüksek sıcaklıkta çalışması yakıt hücresi malzemelerinin ömrünü kısaltan bir dezavantajdır [13]. Eriyik Karbonat yakıt hücrelerinin temel reaksiyonları Eşitlik 2.7, 2.8 ve 2.9 da verilmiştir.



2.1.1.4 Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC)

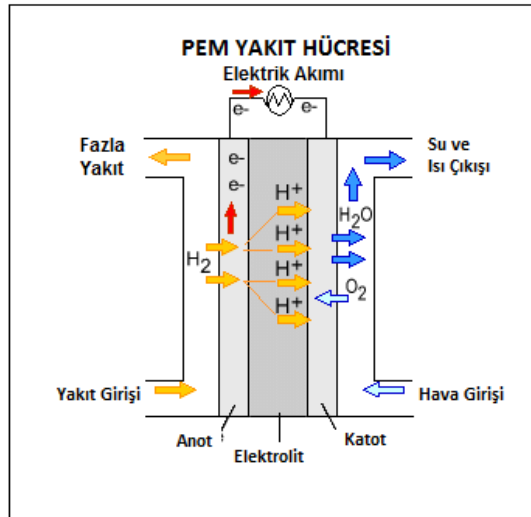
Elektrolit olarak gözenekli olmayan metal oksitle kararlı kılınmış zirkonyum dioksitin (ZrO₂) kullanıldığı yakıt hücreleridir. Çalışma sıcaklığı 800-1000 °C olup iletkenlik oksijen iyonları ile sağlanır. Yüksek sıcaklıkta çalışması sebebiyle doğal gaz hiç bir dönüştürücüye gerek kalmadan yakıt olarak kullanılabilir. Verimlilikleri % 70 civarına ulaşabilir. Çok yüksek sıcaklıklarda çalışıldığından pahalı katalizör kullanımına gerek yoktur, açığa çıkan ısı enerjisi çok yüksek olduğundan kömür gazlaştırma proseslerine entegre edilebilir, safsızlık toleransı oldukça yüksektir, elektrik üretim verimi % 80 leri bulmaktadır [14]. Katı oksit yakıt hücrelerinin temel reaksiyonları Eşitlik 2.10, 2.11 ve 2.12 de verilmiştir.



2.1.1.5 Polielektrolit Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC)

Elektrolit olarak, proton iletimi amacıyla genellikle sülfonik asit grupları taşıyan polimer membranın kullanıldığı yakıt hücreleridir. Yakıt olarak hidrojen gazı veya metanol çözeltisi kullanılır. Katalizör olarak karbon destek üzerine genelde 0,3 mg/cm² miktarında işlenmiş Platin (Pt) veya Platin-Rutenyum (Pt-Ru) alaşımı kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı 60-80 °C dir. İletkenlik proton iyonları sayesinde gerçekleşir. Yakıt hücreleri içerisinde proton değişim membranlı yakıt hücreleri veya diğer bir deyimle polielektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC), yüksek enerji yoğunluğu, yüksek verimlilik, sessiz çalışma, çevrecilik ve uygulama tipine göre taşınabilirlik gibi bir çok avantajları nedeniyle son zamanlarda yoğun bilimsel araştırmalara ve patent patlamasına neden olmuştur [3].

PEM yakıt hücresinin en önemli bileşeni, polimer esaslı proton iletkenliği olan membrandır. Bu membran yakıt olarak kullanılan gazın veya sıvının geçişine izin vermeyen bir bariyer iken elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan protonları iletmekle yükümlü olan bir elektrolittir. Membran elektrik iletkenliğine sahip gözenekli iki elektrot arasında bulunmaktadır ve bu elektrotlar karbon kumaş veya karbon fiber kağıttan imal edilmişlerdir. Membran ile elektrotlar arasında genelde platinden yapılmış ve karbon destekli katalizör parçacıkları bulunmaktadır. Şekil 2.4. de Hidrojen yakıtlı PEM yakıt hücresinin temel bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir.

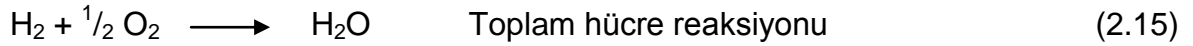
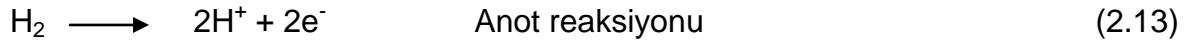


Şekil 2.4 PEM yakıt hücresinin şematik gösterimi

Ancak kullanılan katalizörler nedeniyle maliyetleri yüksektir, ayrıca katalizörlerin etkinliğinin sisteme yakıt ile birlikte giren karbonmonoksit ile azalması sebebiyle (katalizör zehirlenmesi [özellikle hidrojenin alkollerden veya hidrokarbon yakıtlardan elde edildiği durumlarda]) karbondioksit uzaklaştırma sistemlerinin kurulması gerekmektedir, bu da ekstra bir maliyettir.

PEM yakıt hücrelerinin bahsedilen kullanım avantajları nedeniyle uygulama alanları sürekli gelişmektedir; bunlara örnek olarak hidrojen yakıtlı otomobiller, metal-hidrit şeklinde depolanmış hidrojen veya metanol çözeltisi kullanan bisikletler, uçaklar, botlar, parçalı ve mobil güç sistemleri, toplu taşıma araçları, forkliftler, denizaltılar verilebilir.

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı PEM yakıt hücrelerinde anot ve katotta aşağıda Eşitlik verilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir :



Metanol çözeltisinin yakıt olarak kullanıldığı PEM yakıt hücrelerinde, metanol su varlığında anot da yükseltgenerek, karbondioksit, hidrojen iyonları ve elektron oluşturmaktadır, oluşan protonlar membrandan geçerek katot tarafındaki oksijenle birleşerek su oluşturmaktadır, bu arada dış devrede elektrik akımı oluşmaktadır. Katalizör olarak Platin-Rutenyum alaşımı kullanılmaktadır. Metanol yakıt hücrelerinin düşük sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle katalizör verimlilikleri düşük kalmaktadır, bu yüzden düşük sıcaklık uygulamaları için katalizör geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Çok aktif pahalı katalizör kullanımının gerekliliği ve metanolün toksik olması bu yakıt hücrelerinin geliştirilmesini engelleyen en önemli dez avantajlarıdır [4]. Metanol yakıt hücrelerinde gerçekleşen temel reaksiyonlar Eşitlik 2.16, 2.17 ve 2.18 de verilmektedir:



2.2 Polielektrolit Yakıt Hücresi Membranlarına Genel Bakış

Yakıt hücrelerinin en önemli bileşeni elektrolit olarak görev yapan membrandır ve yakıt hücresinin etkin çalışması için membranın sahip olması gereken bazı özellikler şunlardır [2]:

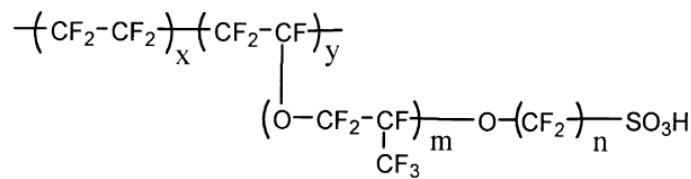
- 1) Yüksek proton iletkenliği
- 2) Düşük metanol geçirgenliği
- 3) Yakıt hücresi koşullarında dayanıklılık (Durabilite)
- 4) Düşük Maliyet

Sayılan bu özelliklerin hepsini birden karşılayan tek bir membran olmasa da, bu konudaki en başarılı örnek Dupont firmasının ürettiği Nafion[®] olmakla birlikte benzer özelliklere sahip başka ticari markalar da vardır. Bunlara, Dow Chemicals firmasının ürettiği Dow Membrane[®] , W.L Gore&Associates firmasının ürettiği GoreSelect[®] markalı membranlar örnek olarak gösterilebilir.

2.3 Polielektrolit Membranların Sınıflandırılması

2.3.1 Perfulorosülfonik Asit Membranlar (PFSA)

Floranmış ana zincir ve yan zincir içeren bu polimerler yan zincirlere bağlı SO₃H grupları içermektedirler yapıları Şekil. 2.5 de gösterilmektedir. Yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler [3].



Nafion [®] 117	$m \geq 1, n=2, x=5-13.5, y=1000$
Flemion [®]	$m=0, 1; n=1-5$
Aciplex [®]	$m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14$
Dow membrane	$m=0, n=2, x=3.6-10$

Şekil 2.5. Bazı PFSA iyonmerlerinin yapıları [15].

Ticari olarak kullanılan membranların en başarılı olanı Dupont firmasının ürettiği Nafion marka perflorosülfonik asit membranıdır. Nafion diğer membranlar ile karşılaştırıldığında çok yüksek mekanik dayanıma sahiptir. Bir diğer başarılı örnek ise Dow firmasının ürettiği Dow Membrandır. Bu membranın Nafion dan farkı yan zincirlerin daha kısa olmasıdır. Daha düşük molekül ağırlığına sahip olup anyonlar arası mesafe daha kısa olacak şekilde düşünülmüştür, Yüksek sıcaklıkta iletkenlik değeri Nafiona göre daha yüksektir, ayrıca düşük şişme değeri Dow membranların su ve metanol geçirgenliğini düşük tutmaktadır [16].

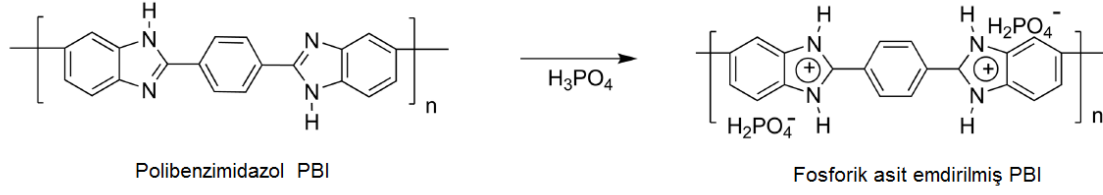
W.L Gore&Associates firmasının ürettiği Gore Select membranı, Gore Tex olarak isimlendirilen politetrafloroetilen'den (PTFE) imal edilen, dayanıklı bir dokuma malzemesinin üzerine Nafion çözeltisinin emdirilmesiyle üretilmiştir, bu durum membranın ömrünü uzatmaktadır [17]. Ancak hidrofilik Nafion çözeltisinin hidrofobik PTFE üzerine emdirilmesi çok zor ve çok uzun zaman gerektiren bir iş olduğundan pratik olarak membranın üretilmesini imkansız yapmaktadır [18].

Bu gruptaki membranlar yüksek maliyetleri, yüksek metanol geçirgenlikleri gibi dezavantajları nedeniyle ucuz alternatiflerinin üretilmesini zorunlu kılmaktadır [4].

2.3.2 Asit-Baz Kompleksleri

Asit bileşeni olarak H_3PO_4 veya H_2SO_4 gibi kuvvetli asitlerin bazik bir polimere örnek olarak polibenzimidazol (PBI)'a katıldığı membranlardır. Bunlar membranın 8-11M derişiminde asit çözeltisine daldırılmasıyla hazırlanabilir. Perflorosülfonik asit membranlarının 100 °C üzerinde suyu tutamaması nedeniyle iletkenlikleri aşırı derecede azalırken, bu membranlar 160 °C lere kadar iyi performans göstermektedirler [19].

Örnek bir yapı Şekil 2.6 de verilmiştir. Ancak proton iletkenliği için başlangıç sıcaklığının 100 °C gibi yüksek bir sıcaklık gerektirmesi, iletkenliğin asitin miktarına bağlı oluşu ve kullanılan fosforik yada sülfürik asitin kataliz maddesine zarar vermesi ve kısa ömürleri ve metanol hücresinde kullanıldığı durumlarda, metanolü buhar olarak besleme zorunluluğu (metanolün sıvı olduğu durumlarda membranla teması halinde fosforik asit membrandan difüzlenererek proton iletkenliğinin aşırı derecede düşmesine sebep olmaktadır) bu membranların dezavantajlarıdır [3].



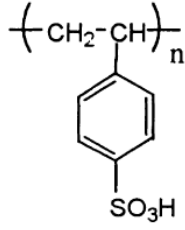
Şekil 2.6. Fosforik asit emdirilmiş PBI [20].

2.3.3 Hidrokarbon ve Aromatik bazlı membranlar

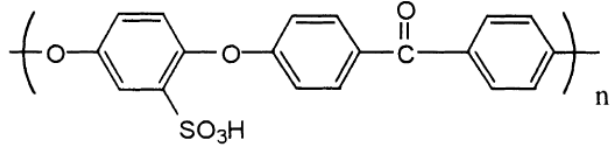
Bu membranlar da yine PFSA membranları gibi yapılarında sülfonik asit grupları içermektedirler ve PFSA membranlarına göre bazı avantajları vardır; ucuzdurlar ticari olarak kolay bulunabilen membranlardır, metanol geçirgenlikleri düşüktür, polar grupları suyu daha sıkı tutmaktadır, proton iletkenlikleri yüksektir [15]. Kimyasal yapılarına örnekler Şekil 2.7 de verilmiştir. Hidrokarbon esaslı polimerlerin dezavantajları ise düşük kimyasal dayanıklılıklarıdır [15]. Çizelge 2.1 de membranların genel özellikleri karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 2.1. Yakıt hücresi olarak kullanılan polimerlerin genel özelliklerinin karşılaştırılması

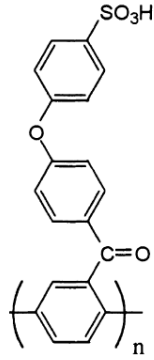
Kategori	Yapı	Fiziksel Özellikler	Performans
Florlu Polimerler	Florlanmış ana zincir Florokarbon yan zincir Sülfonik asit içeren gruplar	Yükseltgeyici ve indirgeyici ortamlarda dayanıklılık	60.000 saate kadar dayanıklılık Çok iyi nemlendirilmiş membranlarda 200 mS/cm ye kadar proton iletkenliği
Flor içermeyen Hidrokarbon membranlar	Polar yan gruplarla modifiye edilmiş hidrokarbon esaslı anazincir	Mekanik dayanıklılıkları güçlü fakat kimyasal ve ısı dayanıklılıkları düşük	Proton iletkenlikleri düşük
Flor içermeyen Aromatik membranlar	Aromatik esaslı ana zincir, sülfonik asit ve polar yan gruplar	Mekanik dayanıklılıkları güçlü yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve ısı dayanıklılık	Yüksek proton iletkenliği Yüksek nemlendirilebilirlik
Asit Baz Kompleksleri	Asit bileşenin bazik polimere katıldığı yapılar	Yükseltgeyici ve indirgeyici ortamlara dayanıklılık, Yüksek ısı kararlılık	İyi derecede boyut stabilitesi Nafio'a yakın proton iletkenliği Maksimum ömürleri araştırma safhasında



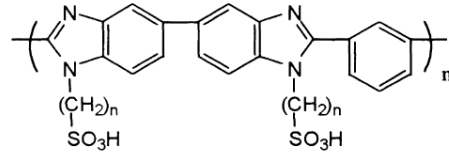
poli(stiren sülfonik asit)



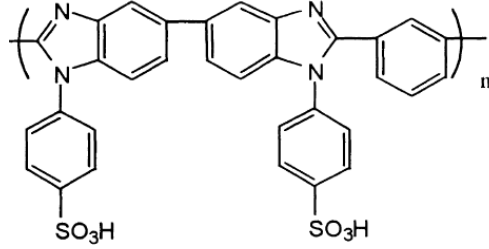
Sülfolanmış PEEK



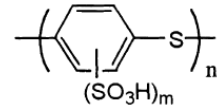
Sülfolanmış PPBP



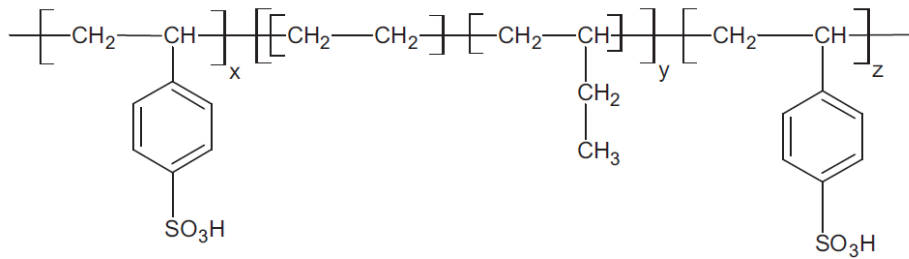
PBI-AS



Sülfo arillenmiş PBI



Sülfolanmış poliaril sülfid



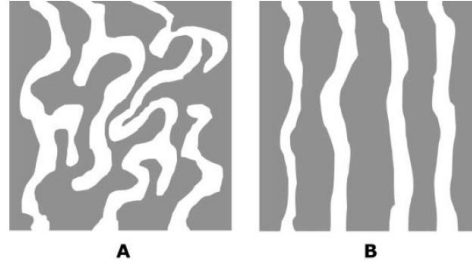
Sülfolanmış SEBS

Şekil 2.7. Bazı örnek hidrokarbon temelli polielektrolit membran polimerleri [15].

2.4. Polielektrolit Membranların Özellikleri

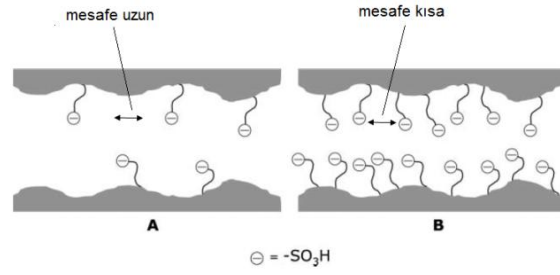
2.4.1 Proton İletimi

Membranda proton iletimi, membranın asit ve su miktarına, asit kuvvetine, polimerin kimyasal yapısına, morfolojisine ve de sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Normal olarak protonların su içerisinde iletimi sanıldığı gibi aksine protonların hızlı difüzyonu ile değil, protonların oksijen atomları üzerinden oksijen-hidrojen bağının kopması vasıtasıyla gerçekleşen değiş tokuş mekanizması ile olmaktadır, bu mekanizma Grotthuss mekanizması olarak bilinmektedir [21]. Ancak, proton değişim membranlarında (PEM), proton iletimini yani Grotthuss mekanizmasını etkileyebilecek birkaç parametre bulunmaktadır [22]. Bu parametrelerden biri Sülfonik asit gruplarının (SO_3^-) hareketsizliğidir, diğer bir ifade ile bu gruplar polimer zincirlerine bağlı olduklarından su molekülleri tarafından taşınmamaktadır, dolayısıyla bir sülfürik asit molekülü gibi serbestçe hareket edememektedirler, bu durum protonların iletimini engelleyen bir durumdur, diğer bir parametre ise proton iletim kanalcıklarının kapalı ve büküklük miktarının (tortuosity) fazla olmasıdır (Şekil 2.8). Kanalcıkların düzenli olduğu durumda iletkenlik daha yüksek olmaktadır.



Şekil 2.8. a) Kanalcıkların büküklüğünün ve kapalılığının fazla olduğu membran yapısı b) Kanalcıkların düzgün olduğu membran yapısı [22].

Diğer parametre ise Şekil 2.9. de gösterildiği gibi polimer zincirlerine bağlı sülfonik asit gruplarının birbirine yakınlığıdır, membrandaki sülfonik asit gruplarının miktarı arttıkça yakınlık artmakta ve proton iletimine pozitif katkı söz konusu olmaktadır.



Şekil 2.9. Polimer zincirlerine bağlı sülfonik asit gruplarının hidratlaşmış durumda aralarındaki mesafeler a) sülfonik asit miktarı daha az, b) sülfonik asit miktarı daha fazla [22].

Proton iletkenliğini etkileyen önemli bir unsur da sülfonik asit anyonu (SO_3^-) ile proton iyonunun (H^+) ayrışma derecesidir yani asit kuvvetidir. Örnek olarak proton iyonunun sülfonik asit anyonundan ayrışabilme derecesi, sülfonik asit anyonunun triflik asitte (trifloro-metan sülfonik asit) veya para-toluen sülfonik asitte bulunmasına göre değişebilmektedir. Üç adet flor atomu elektronegatiflik değerlerinin yüksek olması nedeniyle, para toluen'e göre sülfonik asit anyonunu elektronca daha fakir bırakmaktadır, dolayısıyla triflik asitte proton iletimi daha kolay olmaktadır [23].

Membrandaki su miktarı da sülfonik asit anyonu ve proton iyonunun ayrışma derecesini etkileyen diğer önemli bir unsurdur. Yapılan çalışmalar bu ayrışmanın λ değerinin (sülfonik asit grubu başına düşen su molekülü sayısı) 3 olduğunda başladığını, 6 ve daha büyük değerlerde ise tam olduğunu göstermiştir. Ancak λ değerinin 20 den büyük olduğu (Nafion için) değerlerde su miktarının fazla olması sebebiyle proton seyrelmesi olmakta ve iletkenlik değeri düşmektedir[22,23,24].

Proton iletimi üzerinde etkili olan başka bir husus da, membranın mikro yapısıdır [25]. Nafion ve diğer proton iletkenliği olan membranında florlanmış veya hidrokarbon ana zincir yapısı hidrofobik olup hidrofilik sülfonik asit grupları uyumsuzluk göstermektedir ve faz ayrışması(segregasyonu) meydana gelmektedir, membran hidratlaştıkça hidrofilik kısımlar şişerek proton iletimi için kanalcıklar meydana getirmektedir, hidrofobik kısımlar ise mekanik bütünlüğü sağlamaktadır. SAXS (small angle x-ray scattering) ve SANS (small angle neutron scattering) methodlarıyla yapılan çalışmalarda Nafion için kuru halde iyonik kısımların çaplarının 15-27 Å arasında olduğunu, su miktarının artmasıyla iyonik kısımların çapının 50 Å kadar ulaşabildiğini göstermiştir [26].

2.4.2 Metanol Geçirgenliği

Metanol geçirgenliği, metanolü yakıt olarak kullanan DMFC (direct methanol fuel cell) yakıt hücrelerinde membranın, metanolün anot tarafından katot tarafına geçmesine engel olamaması durumudur. Böyle bir geçiş istenmeyen bir durumdur, çünkü metanolün katot tarafına geçişi yakıt kaybı olmakla beraber hücrenin verimini de düşürmektedir [27].

Metanol, membrandan iki çeşit mekanizma vasıtasıyla geçmektedir, bunlar difüzyon ve elektro-osmoz mekanizmalarıdır [4,16,28,29,30,31]. Difüzyon yakıt hücresi çalışmıyorken gerçekleşmekte iken, elektro-osmoz yakıt hücresi faal durumdayken gerçekleşmektedir. Difüzyon metanolün kanalcıklardan anot-katot tarafları arasındaki konsantrasyon farkı nedeniyle sürüklenmesi iken, elektro osmoz, elektrik potansiyeli varken metanolün hareket eden protonlar tarafından sürüklenmesi ile oluşan geçiştir.

Membranın metanol geçirgenlik miktarı, membran morfolojisi, membran kalınlığı, sıcaklık, sülfolama derecesi ve kullanılan metanol konsantrasyonuna bağlıdır. Membran kalınlığı ile metanol geçirgenliği ters orantılıdır, kalınlık arttıkça metanol geçirgenliği düşmektedir [28]. Diğer taraftan membranın sülfolama derecesi arttıkça metanol geçirgenliği yükselmektedir. Kullanılan metanol konsantrasyonu arttıkça ise anot tarafından katot tarafına metanol geçişi hızla artmaktadır [4,32].

Membran morfolojisi de metanol geçirgenliğini etkileyen önemli bir faktördür, hidratlaştıklarında oluşturdukları kanalcık boyutları büyük ve kanalcıkları kapalı olmayan membran yapılarında metanol geçirgenlikleri oldukça yüksek çıkmaktadır [29].

2.4.3 Membranların Dayanımı

Hızlandırılmış mekanik dayanıklılık testlerinde membran dayanımını (durability) etkileyen en önemli faktörlerden biri mikro skalada membranın maruz kaldığı boyut değişimleridir, periyodik olarak gerçekleşen bu boyut değişimleri sebebiyle membran mekanik olarak sürekli bir aşınma içerisinde [3,34].

Fakat membranlar çeşitli bozunma mekanizmalarına oldukça hassastırlar bunlar hidroliz, oksidasyon, depolimerizasyon ve radikalik yapı değişiklikleridir. Bu

mekanizmaların çoğu zincir kesilmesi reaksiyonlarına ve kimyasal bütünlüğün bozulmasına neden olmaktadır [30].

Polimer zincirlerinin kimyasal kararlılıklarını radikalik saldırılara maruz bırakarak azaltan zincir uçları, polimerin geçirdiği ısıtma, ekstrüzyon aşamaları ve sentez sırasında gerçekleşen radikalik transferler gibi etkenler nedeniyle oluşabilmektedirler. Bu etkenlerin floropolimerlerde oluşturabileceği bazı zincir uç grupları şunlardır [35];

- 1) Karboksilik asit (-CF₂-COOH)
- 2) Amid (-CF₂-CONH₂-)
- 3) Perflorovinil (-CF₂-CF=CF₂-)
- 4) Açıl florid (-CF₂-COF-)
- 5) Diflorometil(-CF₂-CF₂-H)

Pozio ve arkadaşları [36] çalışmalarında oksijenin kataliz yüzeyinde tam indirgenmemesi sebebiyle ara ürün olarak H₂O₂ nin oluşabileceğini ve bununda hidroksit (HO[·]) ve peroksit (HOO[·]) radikallerini oluşturabileceğini önermektedir.

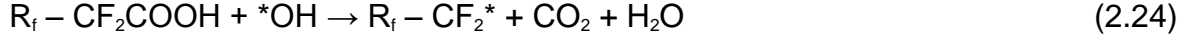
Endoh ve arkadaşları [37], hidroksi ve peroksi radikallerinin oluşumunun ve membran bozunmasının, hücrenin maksimum voltajda ve düşük nemlilikte çalıştığı durumlarda daha fazla arttığını göstermişlerdir.

Yabancı katyonların da membran ve kataliz yüzeyinde emilerek bozunmaya neden olduğu ve olası kaynaklarının, paslanan yakıt hücresi bileşenlerinin, yakıt safsızlıklarının ve nemlendirici haznelerin olabileceği düşünülmektedir [38].

Eser miktardaki Fe⁺² ve Cu⁺² iyonlarının da radikal oluşum reaksiyonlarını katalizleyerek Eşitlik 2.19-23 de verilen mekanizmalar üzerinden membran bozunmasını hızlandırabileceği düşünülmektedir [38]

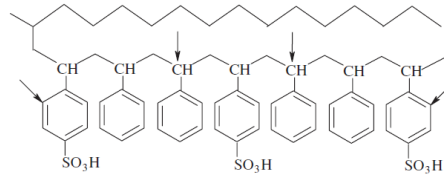


Bu radikaller daha sonra zincir uç grupları ile reaksiyona girerek bozunma reaksiyonunu başlatırlar. Perflorosülfonik asit membranları için örnek mekanizma Eşitlik 2.24, 2.25, 2.26 da verilmiştir.



Perfloro sülfonik asit membranları için karboksilik asit oluşumunu izlemek veya florid kaybını takip etmek, bozunma takibi için etkili bir yöntem olarak görülmektedir [17].

Polistiren sülfonik asit gibi aromatik halka içeren membranlarda ise bozunma mekanizması peroksi radikalinin ($HO\cdot$) aromatik halkaya veya ana zincirin dallanma noktalarına saldırması ile başlamaktadır. Peroksi radikali para konumunun kapalı olduğu durumlarda ve meta yönlendirici sülfonik asit grubunun da etkisiyle alkil gruba göre orto pozisyonuna saldırılmaktadır bu durum Şekil 2.10 da gösterilmektedir [39].



FEP-g-PSA

Şekil 2.10. Aromatik halkalı polimerlerin olası radikalik saldırı noktaları [39].

Yu ve arkadaşları [40] polistiren sülfonik asit PSSA membranlarının bozunmasını ATR-FTIR spektroskopisi ile incelemiş ve aromatik halkanın ve sülfonik asit gruplarının aynı anda birlikte kaybedildiğini göstermişlerdir.

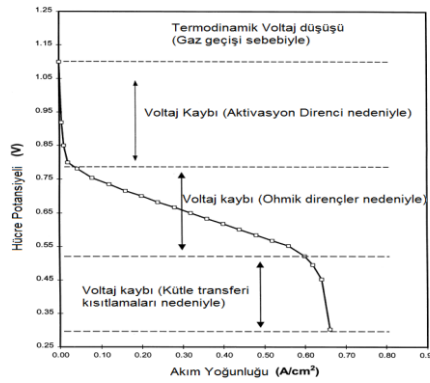
Yüksek sıcaklıklar yakıt hücreleri için bir çok avantaj sunmasına karşın, membranlar için bozunma reaksiyonlarının oluşmasına neden olmaktadır. Nafion'un kimyasal yapısında 150 °C ye kadar önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu ısıl kararlılık yapıdaki C-F bağlarının güçlü olmasından kaynaklanmaktadır. 200 °C nin üzerinde ise sülfonat gruplarının kaybedilmesi başlamaktadır. Sams ve arkadaşları [41] Nafion'un ısıl bozunması için C-S bağının kopması ve SO₂ nin oluşumu, HO \cdot radikali ve karbon grupları içeren radikal oluşumları ile ileri degradasyonun oluştuğu mekanizma önermişlerdir. Wilkie ve arkadaşları [42] çalışmalarında 35 ve 280 °C arasında Nafion'dan su, ve eser miktarlarda SO₂ ve CO₂ çıkışı olduğunu, SO₂ ve CO₂

çıkışının ise 355 °C ye kadar hızlandığını, bu sıcaklıktan sonra ise SO₂ ve CO₂ çıkışının oldukça azaldığını göstermişlerdir.

2.5 Yakıt Hücresi Çalışma Koşulları ve Performans

2.5.1. Polarizasyon Eğrisi

Bir yakıt hücresinin performansı değişik yöntemlerle izlenebilmektedir, polarizasyon eğrisi yöntemi ise bunlardan birisidir. Polarizasyon eğrisi, hücre potansiyelinin akım yoğunluğu ile değişimidir. Polarizasyon eğrilerinde üç farklı bölge bulunmaktadır (Şekil 2.11).

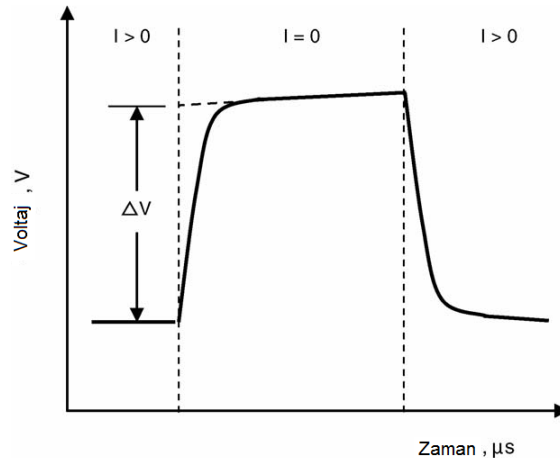


Şekil 2.11. Örnek Polarizasyon Eğrisi (Hücre potansiyelinin (V), Akım yoğunluğuna (A/cm²) karşı sıcaklık ile değişimi) [43].

Düşük akım yoğunluğu bölgelerinde, hücre potansiyeli hızla aktivasyon direnci nedeniyle hızlı bir şekilde düşmektedir (Aktivasyon polarizasyonu), Orta dereceli akım yoğunlu bölgelerinde ise ohmik direnç nedeniyle hücre potansiyeli yavaş bir şekilde düşmektedir (Ohmik polarizasyonu). Yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde, kütle transferinin artması (konsantrasyon polarizasyonu) nedeniyle hücre potansiyeli yine hızlı bir şekilde düşmektedir. Polarizasyon eğrisi yöntemi uzun zaman gerektirdiğinden çalışan hücrenin performansının ölçülmesinde kullanılamaz [43].

Hücre performansının ölçülmesinde kullanılan diğer bir yöntem ise akım kesintisi (current interrupt) yöntemidir. Çok kısa bir yöntemdir ve çalışan bir yakıt hücresinin performansının ölçümünde kullanılabilir. Bu yöntemde hücre faal durumdayken mikro saniyeler mertebesinde kısa bir süre için akım kesilir ve elde edilen potansiyel farkı akıma bölünür, sonuç hücre direncidir. Çalışma sırasında membranın kuruyup kurumadığı bilgisi bu yöntemle elde edilebilir, eğer membran kuruyorsa direnç yükselecektir, direncin artması ise bu yöntemde hesaplanan direncin yüksek

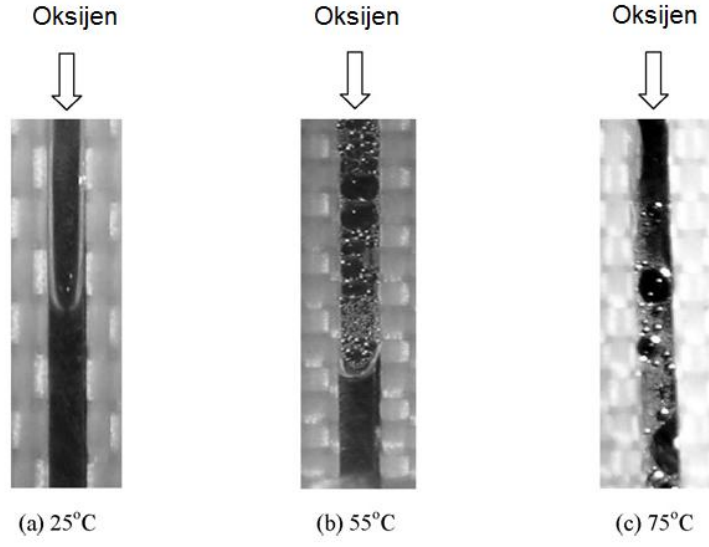
çıkmasıyla anlaşılabilir [44]. Şekil 2.12 da bu yöntemle elde edilen potansiyel değişim davranışı gösterilmektedir.



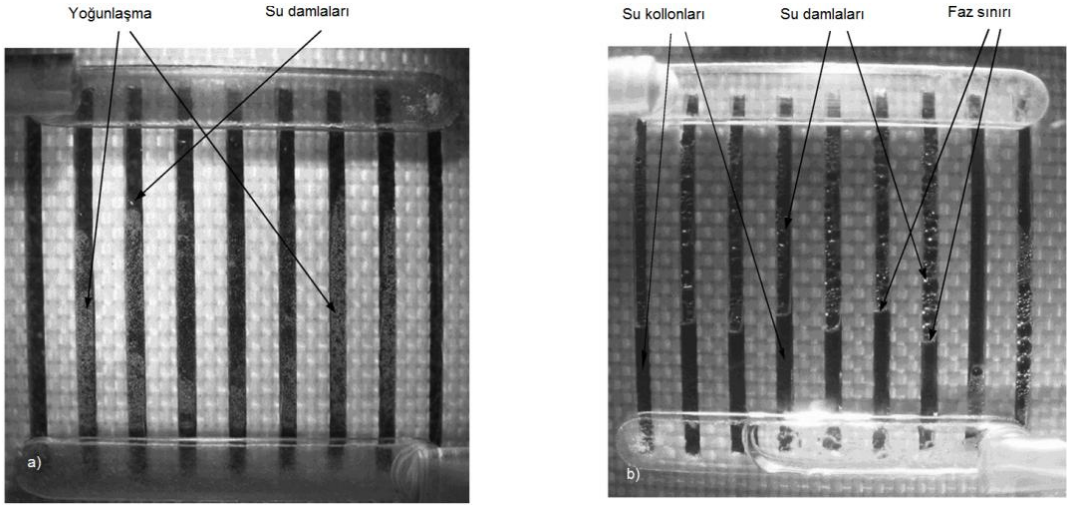
Şekil 2.12. Akım kesintisi sebebiyle oluşan potansiyel farkı [44].

Diğer bir yöntem ise alternatif akım direnç spektroskopisidir (AC impedance spectroscopy). Bu metotta, büyüklüğü ve frekansı bilinen bir alternatif akım sinyali hücreye gönderilir, ve geri dönen akım sinyalinin faz değişikliği ve büyüklüğü ölçülür, Nyquist eğrisi çizilerek hücre direnci hesaplanır.

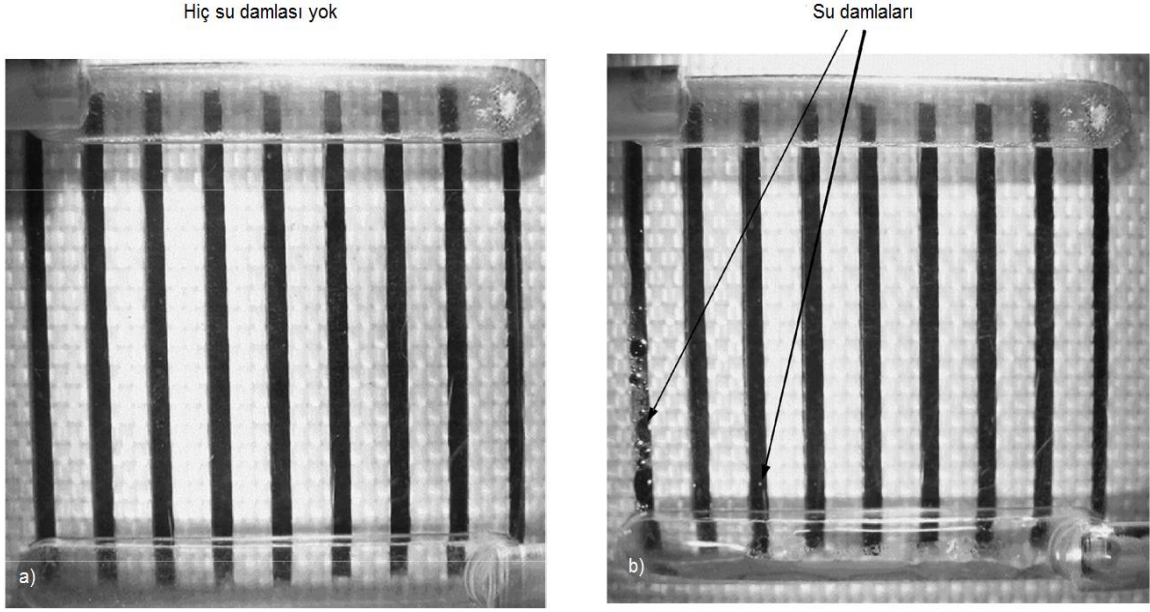
Yakıt hücresi performansının ölçümü için kullanılan etkili bir yöntem ise basınç düşmesi metodudur. Bu metotta hücreye beslenen nemlendirilmiş yakıtın sıcaklığı yakıt hücresi bileşenlerinin (fuel cell stack) sıcaklığından fazla olduğu durumda su hücre bileşenlerinin üzerinde ve özellikle yakıt gazının geçtiği kanallarda yoğunlaşarak damla veya film oluşturduğundan yakıt gazının basıncı yükselir, eğer nemlendirilmiş gazın sıcaklığı hücre bileşenlerinin sıcaklığından düşük ise, su bu hücre bileşenleri üzerinde yoğunlaşamayacağından basınçta bir değişiklik olmayacaktır. Dolayısıyla böyle bir metot ile hücre içindeki membranın kuruması takip edilebilmektedir [45]. Bu durum Şekil 2.13., Şekil 2.14, Şekil 2.15 de görsel olarak, Şekil 2.16 de ise grafiksel olarak gösterilmektedir, sıcaklık arttıkça kanalları tıkayan su azalmaktadır, böylece katot tarafında basınç düşüşü net bir şekilde gözlenmektedir.



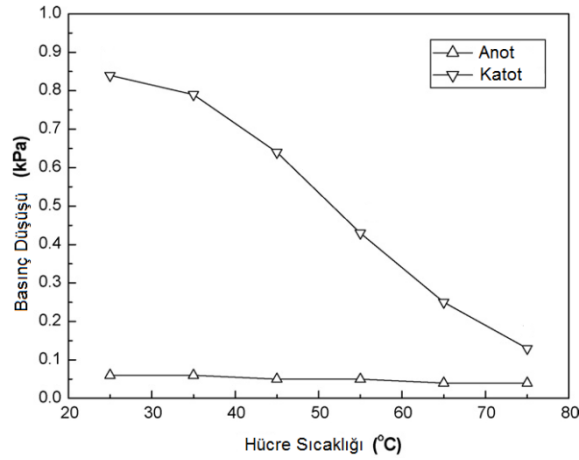
Şekil 2.13. Hücre sıcaklığının Basınç düşmesine etkisi [45]



Şekil 2.14. Anot ve katot kanalcıklarının 35 °C de ki görünümü a) anot kanalcıkları b) katot kanalcıkları [45].



Şekil 2.15. Anot ve katot kanalcıklarının 75 °C de ki görünüşleri a) anot kanalcıkları b) katot kanalcıkları [45]

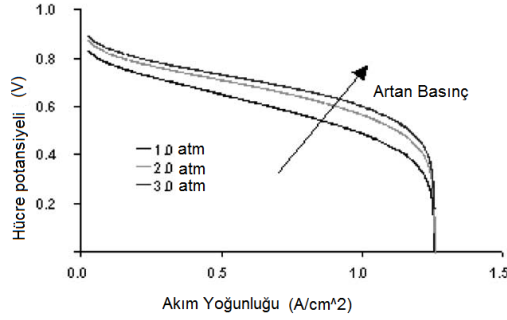


Şekil 2.16. Basınç düşmesinin anot ve katot tarafında sıcaklık ile değişimi [45]

2.5.2 Çalışma Basıncı

Yakıt hücreleri açık hava basıncında veya daha yüksek basınçlarda çalıştırılabilir. Basıncın artması ile belli bir akım yoğunluğu (A/cm) değerinde hücre potansiyelinde bir artış elde edilebilir (Şekil 2.17), basınç aynı zamanda, hücre içi su geçişleri kontrolü (water management) ile ilgili bir mesele de olduğundan [46], basınçlı

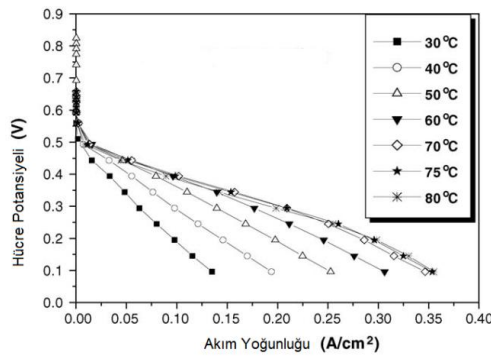
çalıştırma koşullarında yakıt hücresinde basınç kontrol regülatörleri bulunmalıdır, basınç kontrol regülatörleri yakıt hücresi için ayarlanan basınç değerinin çalışma süresince sabit kalmasını temin etmektedir [2,47]. Şekil 2.17 de yakıt hücresine beslenen hava akımının sabit kaldığı fakat çalışma basıncının artırıldığı durumlarda elde edilebilecek hücre potansiyelinin artışı gösterilmektedir.



Şekil 2.17. Hücre potansiyelinin (V), Akım yoğunluğuna (A/cm²) karşı basınç ile değişimi [47]

2.5.3 Çalışma Sıcaklığı

Yakıt hücresinin performansını etkileyen önemli unsurlardan biri olan sıcaklık arttıkça hücre potansiyelinin yaklaşık sabit kalabildiği akım yoğunluğu aralığı genişlemektedir (Şekil 2.18.) ancak her sistemde olduğu gibi sıcaklığında optimize olduğu değer bulunmalıdır [27,48]. Hücre sıcaklık kontrolü yalnızca hücre performansı açısından değil aynı zamanda sıcaklık kontrol ünitelerinin özellikleri de göz önünde bulundurulurken yapılmalıdır. Yakıt hücresinde oluşan sıcaklık hücrenin yüzeyinden alınabileceği gibi, herhangi bir soğutucu kullanılarak da alınabilir, bu soğutucu, hava, su veya daha farklı bir sıvı olabilir. Bu sebeple hücrenin iç dizaynı ısı transferine imkan tanınmalıdır.

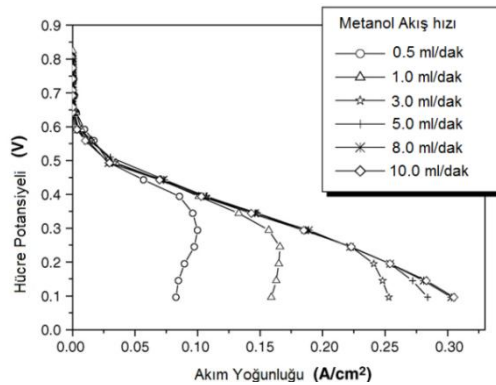


Şekil 2.18. Hücre potansiyelinin (V), Akım yoğunluğuna (A/cm²) karşı sıcaklık ile değişimi [48].

2.5.4. Reaktant Akış Hızları

Reaktant akış hızı reaktantların kataliz yüzeyinde tüketim hızından büyük olmalıdır. Ancak hücreye beslenen yakıt akımı çok yüksek olursa hücre verimliliği, yakıtın büyük bölümünün kullanılmadan atılacağı için düşük olacaktır, eğer çok yavaş olursa tüketim hızına yetişemeyen yakıt beslemesi hücre performansını düşürecektir. Katot tarafından hücreye gönderilen hava akımı ise ne kadar yüksek olursa hücre performansı o kadar yükselmektedir, bunun iki sebebi vardır, yüksek hızda hava akışı oksijen miktarının yüksek tutulmasını ve katot yüzeyinde oluşan suyun hızlı uzaklaştırılmasını sağlar [27,46,47,48].

Hücre potansiyeli üzerine reaktantların akış hızının etkisi Şekil 2.19. da görülmektedir, reaktant (bu durumda metanol) akış hızı arttıkça hücrenin ürettiği potansiyelin sabit olduğu yada istikrarını koruduğu akım yoğunluğu aralığı da genişlemektedir.



Şekil 2.19. Hücre potansiyelinin (V), Akım yoğunluğu (A/cm²) ve metanol akış hızı ile değişimi [48]

2.6. Membran Geliştirme Stratejileri

Ticari membranların hiç biride tek başına ideal yakıt hücresi membranından beklenen özellikleri tam olarak karşılayamamaktadır, bu sebeple araştırmacılar istenilen özellikleri karşılayabilecek membrana ulaşmak için genel olarak harmanlama, çapraz bağlama, aşılama gibi değişik stratejiler izlemektedirler [10].

Yeni bir yakıt hücresi membranı hazırlama yöntemi olarak polimer harmanlarının kullanılması bir çok yönden avantajlı bir stratejidir. Polimer harmanlarında, değişik polimerlerin özellikleri bir araya geldiğinden sonuçta çok iyi mekanik özellikler, yüksek

proton iletkenliği ve düşük metanol geçirgenliği olan bir membrana ulaşılabilir. Polimer karışımları, tamamen karışabilen, kısmen karışabilen ve hiç karışamayan polimerlerden hazırlanabilir [49]. Birbirleri ile karışamayan polimerleri bir araya getirebilmek için iki polimer arasında, moleküler etkileşim yaratmak tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir, bu etkileşimler hidrojen bağı, iyon-dipol, π - π etkileşimleri veya yük transfer etkileşimleri olabilir [50,51,52,53]. Diğer yöntem ise uyumlaştırıcı bir blok kopolimer kullanımıdır. Bu durumda bir blok, harmanın bir bileşeni ile aynı veya en azından karışabilir durumdadır, diğer blok ise karışımın diğer bileşeni ile aynı veya karışabilir [54;55]. Bir çok çalışmada yakıt hücresi membranı olabilecek potansiyelde harman(blended) membran önerilmiştir [56;57,58].

Literatürde sıklıkla karşılaşılan harmanlardan biri, polistiren sülfonik asit (PSSA) veya sülfolanmış SEBS'in poli(viniliden florür) (PVDF) ile oluşturduğu karışımlardır. Burada PVDF'nin seçilme sebebi, mekanik mukavemetinin ve kimyasal kararlılığının yüksek olmasıdır. PSSA veya SSEBS ile PVDF arasındaki uyumsuzluğun giderilmesinde, Chen ve Hong [59] poli(stiren sülfonik asit -metil metakrilat) gelişigüzel kopolimerini (PSSA-r-PMMA) bir üçüncü bileşen olarak kullanmıştır, sonuçta katılan bu kopolimerin uyumsuzluğu azalttığını, sülfonik asit segmentlerinin PVDF matriksinin üzerinde homojen ve nano boyutlarda dağıldığını ve bu homojen yapının proton transferi için birbirine bağlı bir çok sayıda sülfonik asit kanalcıkları oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca bu karışımda optimum PSSA limit miktarının %40 olduğunu ve bu oranın üzerine çıkıldığında membranın kırılgan bir yapıya kavuştuğunu ve proton iletkenliğinde bir artış olmadığını göstermiştir. Elde edilen iletkenliklerin ise Nafion 117'nin(100 mS/cm) iletkenliğine oldukça yakın değerler olduğu gösterilmiştir.

Mokrini ve Huneault [60] yaptığı çalışmada SSEBS ile PVDF karışımı için uyumlaştırıcı olarak poli(metil metakrilat-butilakrilat-metil metakrilat) (PMMA-BA-PMMA) kullanmış ve elde ettiği membranın mekanik özelliklerinin ve proton iletkenliğinin, uyumlaştırıcı kullanmadığı karışıma göre iyileştiğini göstermiştir.

Chen ve Hong [61] yaptıkları bir diğer çalışmada uyumlaştırıcı olarak poli(vinil prolidon) PVP kullanmıştır. PVP deki oksijen içeren birimlerin PVDF deki flor içeren birimler ile Lewis asit-baz çifti oluşturdukları ve sonuçta PVDF ile PSSA karışım uyumluluğunu arttırdığını göstermiştir.

Polielektrolit membranların hazırlanmasında çapraz bağlanmaya başvurulması bir diğer ilgi çekici yöntemdir. Polimerlerin özellikleri, örnek olarak kimyasal direnci, şişebilirliği, geçirgenliği, ısı kararlılığı ve mekanik özellikleri polimerin molekül düzenine ve bu düzenliliklerin yoğunluğuna bağlıdır. Membranların çapraz bağlanması ve çapraz bağ yoğunluğunun kontrolü ile bu özelliklerin kolay ve etkin bir şekilde optimize edilmesi mümkün görülmektedir [62;63;64].

Literatürde çapraz bağlı yapılar arasında en sık karşılaşılan yapı poli(vinil alkol) (PVA) dır. PVA'nın film oluşturma eğilimi çok yüksektir, ancak çapraz bağlanmamış membranların mekanik dayanımı düşüktür, Yapısında çok sayıda hidroksi grubu bulunduran PVA çapraz bağlanabilecek bir polimerdir, bu sayede mekanik dayanımı arttırılabilir. Tek başına çapraz bağlanmış bir PVA'nın proton iletkenliği düşüktür, bu sebeple PVA'nın bir negatif yük barındıran monomer , oligomer veya polimer ile birleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla PVA lar ağırlıkça %5-30 sülfosüksinik asitin (SSA) çapraz bağlayıcı olarak kullanılması ile proton iletkenliği yüksek ağ yapısına dönüştürülebilirler. Elde edilen sonuçlar, çapraz bağlanma derecesinin, membranın su kapasitesini, proton iletkenliğini ve metanol geçirgenliğini etkilediğini göstermiştir. PVA/SSA membranlarının SSA miktarı %17 nin altına indirildiği durumda proton iletkenliği ve metanol geçirgenliğinin azaldığı gösterilmiştir [64].

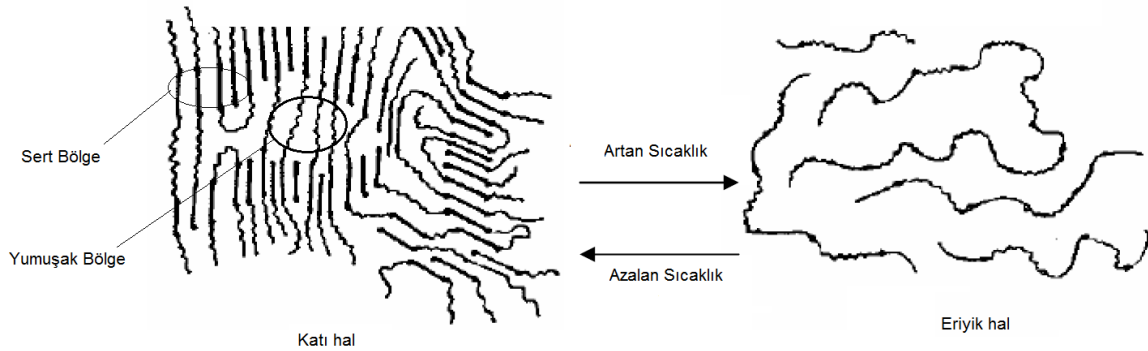
En sık tercih edilen yöntemlerden bir diğeri ise radyasyon başlatıcılı aşu kopolimerizasyonudur. Isıl kararlılığı yüksek ve ticari olarak bulunabilen polimerler (PTFE, ETFE) kullanılabilir. Yöntemin avantajı, bu polimerlerden hazırlanmış çok ince membranların hazır olarak bulunması ve film haline getirme zorluklarının yaşanmamasıdır. Bu yöntemde, sonradan proton iletkenliği kazandırılacak bir monomer (örn. Stiren) filmi oluşturan ana zincir yapısına aşılır ve uygun bir yöntemle aşılana bu monomer birimlerine fonksiyonel grup takılır(örn. SO_3H) [65].

Soresi ve arkadaşları [66] çalışmalarında PVDF-HFP kopolimerine radyasyonla stiren monomeri aşuylarak proton iletken polimer elde etmeye çalışmışlar ve sonuçlarını aynı şekilde aşuylanan PVDF homopolimeri ile karşılaştırmışlardır. Homopolimerin aşuylama derecesi kopolimere göre daha düşük bulunmuştur. Bunun sebebi ise aşuylanmadan önceki polimerlerin stiren monomeri ile şişme oranına diğeri bir ifade ile stiren monomeri ile uyumluluk derecelerine bağlanmış ve uyumluluk arttıkça aşuylama reaksiyonundaki yüzey alanın arttığı sonuçta bağlı stiren grubu sayısının

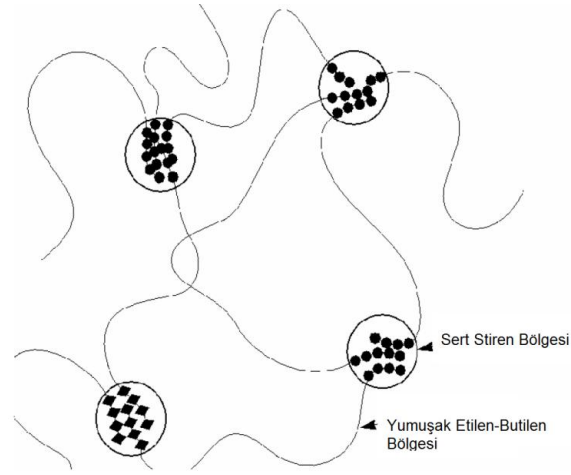
yükseldiği, uyumluluk az iken aşılmanın sadece membranın yüzeyinde olduğunu gösterilmiştir. Aşılana stiren grubunun artması ise proton iletkenliğini arttırmıştır.

2.7. SEBS Temel Özellikleri ve Sülfolanmış SEBS Hazırlanması

SEBS blok kopolimeri termoplastik elastomerler grubunun bir üyesidir. Termoplastik elastomerler, sert ve yumuşak bölgelerden meydana gelen zincir yapısına sahiptirler. Katı halde iken ana zincirlerin sert ve yumuşak bölgeleri kendi aralarında bir araya gelerek, sert (plastik) ve yumuşak (elastomer) bölgeleri oluşturmaktadırlar. Yumuşak bölgelerdeki zincirler sert bölgedekilere göre daha hareketlidir. Termoplastik elastomerler ısıtıldıklarında sert bölgeleri oluşturan zincirler birbirlerinden uzaklaşarak, yumuşak bölgeleri oluşturan zincirler gibi serbest hareket edebilmektedirler, bu sayede polimer işlenebilme özelliğine kavuşmaktadır. Soğutulduğunda ise yine sert fazlar bir araya gelmektedir. Stiren fazı elastomer fazın hareketliliğini engellediğinden (fiziksel çapraz bağ oluşumu) yapı kimyasal çapraz bağlı yapılar gibi üç boyutlu ağ yapısına sahip olmaktadır. Bu durum Şekil 2.20 ve 2.21 de gösterilmektedir.



Şekil 2.20. Termoplastik Elastomerlerin Isıl Davranışları [67].



Şekil 2.21. SEBS yapısı ve Fiziksel Çapraz bağlar [67].

Literatürde SEBS polimerlerinin sülfolanması için değişik teknikler kullanılabilir. Jin ve arkadaşları [68], çalışmalarında poli(aril eter keton) PEEK polimerini ağırlıkça %1-4 olacak şekilde konsantre sülfirik asit içerisinde değişik sürelerde karıştırmak suretiyle sülfolanmışlardır. Elde edilen polimeri daha sonra, su ile 0 °C de çöktürüp, yıkayarak asit kalıntılarını arındırmışlardır.

Kim ve arkadaşları [69], çalışmalarında SEBS terpolimerini, asetil sülfat yardımı ile sülfolanmışlardır. Asetil sülfat'ı, asetik anhidrit ve sülfirik asitin reaksiyonundan elde etmişlerdir. SEBS 1,2-dikloreten da çözülerek 50 °C ye ısıtılmıştır, yarım saat süreyle azot gazı geçirildikten sonra, asetil sülfat eklenmiştir, yaklaşık üç saat karıştırmadan sonra 2-propanol yardımıyla reaksiyon sonlandırılmıştır. Sülfolanmış SEBS, 1,2- dikloretenin uçurulması ve sonra su ile yıkanması ile elde edilmiştir.

Bir diğer yöntem ise polimerlerin klorosülfonik asit'in 1,2-dikloreten içerisindeki değişik derişimlerdeki çözeltisine daldırma tekniğidir. Bu yöntemde de yine çözeltiden çıkartılan polimerler etil alkol, metanol veya su karışımında nötrale edildikten sonra su ile yıkanmaktadır [60].

2.8. SEBS ve Harmanlarının PEM Olarak Kullanılması

Polielektrolit membran olarak kullanılan blok kopolimerlerin en eskisi, sülfolanmış SEBS tir. Dais Analytical firması tarafından hidrojen yakıt hücrelerinde düşük sıcaklık ve akım yoğunluğu değerlerinde kullanılmak üzere geliştirilen düşük maliyetli bir membrandır.

Kim ve arkadaşları [69] yaptıkları çalışmalarda sülfolanmış SEBS membranlarının iletkenliğini ve metanol geçirgenliğini incelemiş sonuçta artan sülfolama oranlarında iletkenliğin arttığını fakat metanol geçirgenliğinin de arttığını gözlemlemiş, 15% sülfolama derecesinin bu geçirgenlik için bir sızma eşiği (percolation treshold) olduğunu ve bu değerden sonra hızla yükseldiğini göstermiştir, Sızma eşiği yaklaşık iki kat aşıldığında (34% sülfolama değeri) proton iletkenliğinin ticari Nafion ürününe yaklaştığı aynı zamanda metanol geçirgenliğinin yaklaşık iki kat daha azaldığını göstermiştir.

Won ve arkadaşları [70] çalışmalarında sülfolanmış SEBS membranının yüzeyini metanol geçirgenliğini azaltmak amacıyla plazma işleme tabi tutarak ince maleik anhidrit bariyer tabakası ile kaplamış, metanol geçirgenliğinin bir miktar azaldığını göstermişlerdir. Fakat bununla birlikte azalan proton iletkenliğini geri kazanmak için yüzeydeki maleik anhidriti hidroliz ederek, proton iletkenliğini tekrar arttırmışlar ancak metanol geçirgenliğinin de tekrar artışa geçtiğini gözlemlemişlerdir. Yine de proton iletkenliğinin artan hidrolizlenme derecesi ile metanol geçirgenliğinden daha hızlı yükseldiği ortaya koyarak, yüzey modifikasyon işleminin, SEBS filmlerinin metanol geçirgenliğini azaltmak için potansiyel vadeden bir işlem olabileceğini iddia etmişlerdir.

Hwang ve arkadaşları [71] çalışmasında çözücüden dökülerek hazırlanan SEBS filmleri kullanmış ve artan sülfolama derecelerinde membranların su geçirgenliklerinin arttığını tespit etmiştir. Su geçirgenliklerinin artmasının sebebinin yapıda suyu bağlayan sülfonik asit gruplarının artmasına ayrıca yapıya ilk su girişinden sonra diğer su moleküllerinin girişinin kolaylaşmasına bağlamıştır. Membranların % şişme değerlerinin ise sülfolama oranı arttıkça arttığını ve % 199'a kadar çıktığını göstermişlerdir. Çalışmalarında ayrıca SEBS membranlarının ısıl kararlılıklarını termogravimetrik analiz metoduyla incelemiş, 200°C altındaki ağırlık kayıplarının

yapıdaki su moleküllerinin çıkışına, 200-300 °C arasındaki ağırlık kayıplarının sülfonik asit gruplarının ayrılmasına ait olduğunu önermiştir.

Edmondson ve arkadaşları [72] çalışmasında SEBS'in şişme kapasitesinin, 10% su absorpsiyon değerinden sonra hızla arttığını göstermiş ve bunun sızma kanalcıklarının oluşmaya başlaması ile açıklanabileceğini ve ayrıca SEBS de proton iletme mekanizmasının su kapasitesine bağlı olduğunu göstermiştir. Yüksek su miktarlarında protonların sülfonik asit gruplarından kolaylıkla ayrılarak ve Grothuss mekanizmasına uygun olarak, düşük su miktarlarında ise sülfonik asit yan gruplarının hareketliliği ile iletilmekte olduğunu, ancak düşük su miktarlarındaki iletkenlik değerinin Nafion için sülfolanmış SEBS ten daha fazla olmasının nedeninin ise yeterince hareketli olmayan SEBS, sülfonik asit yan grupları olduğunu açıklamıştır.

Mokrini ve arkadaşları [60] çalışmalarında, su absorpsiyonundan sonra mekanik olarak dayanıklılığı düşen ve termo-oksidatif kararlılığı yapısındaki hidrokarbon kısımlar sebebiyle çok yüksek olmayan, fakat yapısındaki stiren kısımların sülfolanması halinde yüksek proton iletkenliği sağlayacak olan SEBS terpolimeri ile, boyutsal, kimyasal ve ısıl kararlılığı yüksek olan polivinilidenflorür (PVDF) laboratuvar tipi ekstrüder ve silindri ütüleme (calendering) ile bir uyumlaştırıcı kopolimer olan poli(metil metakrilat-butilakrilat-metil metakrilat (PMMA-BA-PMMA) varlığında ve yokken karıştırarak hazırladığı membranların stiren gruplarına klorosülfonik asitin 1,2-diklormetan içerisindeki çözeltisinde, sülfonik asit grubu takmıştır. Elde ettiği sülfolanmış membranları karakterize ederek sonuçta, uyumlaştırıcı kullanılarak hazırladığı harman membranların proton iletkenliğinin, sülfonik asit grubu takılmış ve herhangi bir polimer ile harman halinde olmayan saf SEBS polimerinden düşük fakat bir proton değişim membranı için yeterli düzeyde olduğunu ayrıca mekanik özelliklerin de, uyumlaştırıcı kopolimer kullanmadığı harmanlara göre arttığını göstermiştir.

Mokrini ve arkadaşları [5] yaptığı bir diğer çalışmada, SEBS ve değişik oranlarda yüksek yoğunluklu polietilen HDPE polimerlerini laboratuvar tipi ekstrüder kullanarak harmanlamış ve silindri ütüleme sistemi kullanarak film haline getirmişlerdir. Filmler klorosülfonik asitin 1,2-dikloretan içerisindeki çözeltisine daldırma yöntemi ile sülfolanmışlardır. Yapıya katılan HDPE nin mekanik özellikleri güçlendirdiği şişme değerini düşürdüğü, su ve metanol geçişini azalttığı gösterilmiştir.

2.9. SEBS/PP/MUM Harmanlarının Temel Özellikleri

SEBS ile PP polimerlerinin karışabilirliğinin ve işlenebilirliğinin incelenmesi konusunda bugüne kadar birçok çalışma yapılmıştır. Polimer karışımlarının morfolojileri genel olarak üç grup altında incelenir. Bunlar, dağılmış (dispersed) veya dağınık damla (droplet/matrix), katmanlı (stratified), birlikte-aralıksız (co-continuous) şeklinde isimlendirilebilir. Birlikte-aralıksız morfoloji, her bir bileşenin tüm yönlerde karışımın özelliklerine aynı anda katkıda bulunduğu bir sistemdir ve karışımın homojenliği açısından çok önemlidir [73].

Venestra ve arkadaşları [73] yaptıkları çalışmada PP ve SEBS polimerlerinin oldukça geniş bir aralıkta hazırlanmış karışımlarının SEM fotoğraflarını incelemiş ve bu iki polimer karışımının 190 °C tavlama (annealing) sıcaklığında ve SEBS oranının % 20 ve üzerinde olduğu durumlarda birlikte-aralıksız morfoloji sergilediğini göstermiştir. SEBS oranının % 20 ve altında olduğunda ise dağınık damla (droplet/matrix) morfolojisine sahip olduğunu göstermiştir.

Balkan ve arkadaşları [74] ise çalışmalarında PP ve SEBS karışımlarının oldukça uyumlu olduğunu, PP'in kırılma ve çatlama gibi olumsuz özelliklerinin ortadan kaldırılabilmesi ve tokluğunun (toughness) artırılabilmesi için yapısal olarak PP ile uyumlu olan SEBS'in yapıya katılabileceğini fakat bir miktar sertlikte düşüş olabileceğini göstermiştir.

Mae ve arkadaşları [5] ise yaptıkları çalışmada PP ve SEBS karışımlarının mekanik özelliklerini incelemiş, örneklerdeki çatlak mekanizmaları ve morfoloji ile malzeme sünekliği arasındaki ilişkiyi TEM yardımıyla ortaya koymaya çalışmıştır. Sonuçta %20 ve daha düşük SEBS içeriklerinde karışımın çatlak noktaları (craze spots) oluşturduğu ve malzemenin koparken daha az uzadığını (süneklik düşük), % 20 üzerindeki SEBS içeriğinde ise yapının paralel çatlaklar oluşturarak daha fazla uzadığını (süneklik fazla) göstermiştir. Bu sonuç Harm ve arkadaşlarının çalışmasıyla uyumlu görünmektedir çünkü belirtilen oranlarda PP/SEBS karışımları farklı morfolojiler sergilemiştir.

SEBS'e PP katılması ile daha yüksek mukavemet ve optik şeffaflık elde edilmektedir. SEBS ve PP karışımlarına mum (wax) da katılmaktadır ve bu oran 200 phr yi bulabilmektedir. Mum katılmasının sebebi işlenebilirliği ve ekstrüder içindeki akmayı

kolaylaştırmaktır. Bu karışımların ayrıca kullanım aralıklarının $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında olduğu rapor edilmektedir [75].

Setz [76] ise yaptığı çalışmada SEBS/PP/MUM karışımlarında kullanılan polipropilenin sindiotaktik veya isotaktik çeşitlerinin kıyaslamasını yapmış ve sindiotaktik polipropilen kullanılan karışımları isotaktik polipropilen kullanılan karışımlara göre daha yumuşak ve düşük mekanik dayanımlı olduğunu göstermiştir. Setz çalışmasında ayrıca eriyik akış indeksi 1,5 ve 20 olan iki ayrı molekül ağırlıklı polipropilen kullanmış ve sonuçta elde ettiği karışımın morfolojisini incelediğinde ikisinin de birlikte sürekli (co-continuous) yapıya sahip olduğunu dolayısıyla morfoloji ile polipropilenin molekül ağırlığının (dolayısıyla eriyik akış indeksinin) birbirine bağlı olmadığını göstermiştir.

Ohlsson ve arkadaşları [77] çalışmasında SEBS/PP/MUM karışımlarında PP'in ağırlıkça % 10 ile 55 arasında bulunmasıyla yapının birlikte sürekli (co-continuous) morfolojiye sahip olacağını göstermiştir. Ohlsson'un çalışmaları ayrıca morfoloji farklılıklarının mekanik özellikleri nasıl etkilediğini göstermesi bakımından önemlidir; dağılmış damla morfolojisine sahip bir karışım uzama testinde akma noktası (yield point) gösterirken birlikte sürekli morfolojiye sahip bir karışım kavuçuksal bir davranış göstermektedir.

SEBS/PP/MUM karışımlarında birlikte sürekli morfolojisinin hakim olmasının sebebi olarak SEBS'in etilen-bütülen bloklarının polipropilen ve alifatik mum molekülleri ile iyi karışması olarak gösterilmiştir [77].

Sengupta [75] çalışmasında SEBS/PP/MUM karışımlarının mümkün olan tüm kombinasyonlarını hazırlayarak karışımların uzama testlerini yapmıştır. Sonuçta genel olarak mumun uzama mukavemetini (tensile strenght) azalttığını, artan polipropilen oranının uzama mukavemetini arttırdığını ve % 35-40 tan sonra e-modülüs değerini değiştirmediğini, kopmadaki uzama ve e-modülüs değerlerinin artan polipropilen yüzdelerine karşın karştırıcı çeşidine göre değişmediğini göstermiştir. Sengupta çalışmasında e-modülüs değerlerinin morfolojiyle bağlantılı olmadiğini, ama yapıdaki PP fazına ve SEBS'in kristalin stiren fazına bağlı olduğunu göstermiş buna karşılık uzama mukavemeti ve kopmadaki uzamanın ise morfolojik yapıya bağlı olduğunu göstermiştir.

Sengupta çalışmasında ayrıca bu üç bileşenin karıştırma hızlarının mekanik özelliklere ve morfoloji üzerine etkilerini detaylı bir şekilde incelemiş ve sonuçta, karıştırıcının makaslama(shear) hızının artması ile SEBS öbeklerinin büyüklerinin azaldığını ve uzama mukavemeti ile kopmadaki uzama değerinin arttığını göstermiştir.

3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1 Kullanılan Kimyasallar

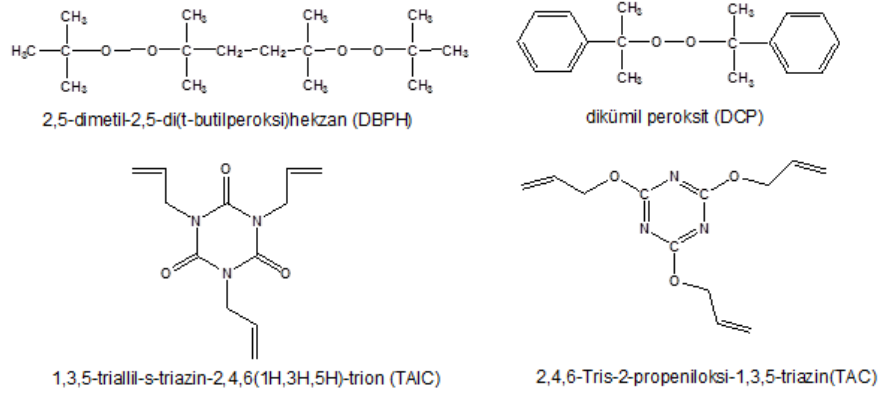
Çalışmada viskoziteleri (%5 lik Toluendeki çözeltisi [25 °C]) farklı üç değişik SEBS terpolimeri kullanılmıştır. Bunlardan viskozite değeri 550 cP olan, yapısındaki stiren oranı ağırlıkça % 29 olan ve SEBS-1 olarak isimlendirilen polimer Aldrich den, viskozite değeri 1900 cP olan, stiren oranı ağırlıkça % 32 olan ve SEBS-2 olarak isimlendirilen polimer Dynasol dan, viskozite değeri 1500 cP olan stiren oranı ağırlıkça % 31,5 olan ve SEBS-3 olarak isimlendirilen SEBS Kraton firmasından temin edilmiştir.

SEBS esaslı kompozit membranların hazırlanması için kullanılan Polipropilen Petkim'in MH 418 kodlu 4-6 g/10 dak değerinde erime akış indeksine sahip ürünüdür. Proses kolaylaştırıcı olarak ise Fine Organics den temin edilen, Finawax-Ei kodlu 80-85 °C erime noktasına sahip mum kullanılmıştır.

Kullanılan diğer kimyasallar, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoksi)hekzan (DBPH) ve dikümil peroksit (DCP) Varox firmasından, 2,4,6-Tris-2-propeniloksi-1,3,5-triazin(TAC) ve 1,3,5-triallil-s-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (TAIC) Aldrich den, THF Aldrich den Klorosülfonik asit Flukadan, NaOH Merck den analitik saflıkta temin edilmiş ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan olduğu gibi kullanılmışlardır.

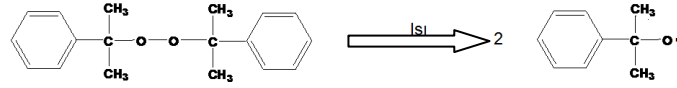
3.2.Çapraz Bağlanmış SEBS Membranlarının Hazırlanması

SEBS polimeri doymuş bir yapıya sahip olduğu için, ancak peroksit ile çapraz bağlanabilecek bir polimerdir [78]. PE ve PP gibi poliolefinlerin çapraz bağlanmasında kullanılan peroksitlerin bozunma sıcaklıkları incelendiğinde SEBS için 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoksi)hekzan (DBPH) ve dikümil peroksit'in (DCP) uygun peroksitler olduğu tespit edilmiştir(Varox firması ürün kataloğu).

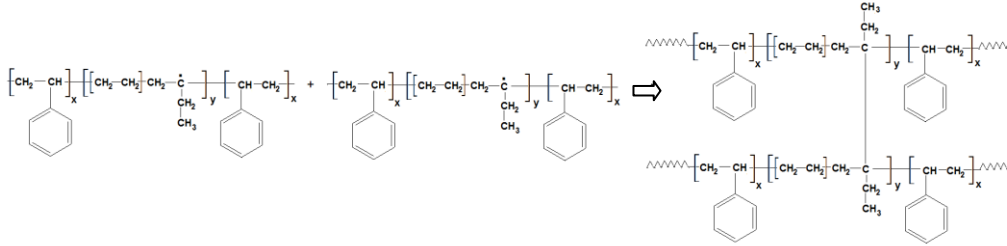
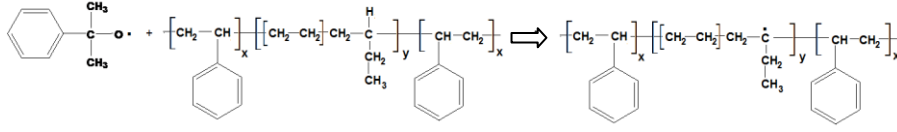


Şekil 3.1 SEBS'in çapraz bağlanmasında kullanılan peroksitler ve hızlandırıcıların kimyasal yapıları

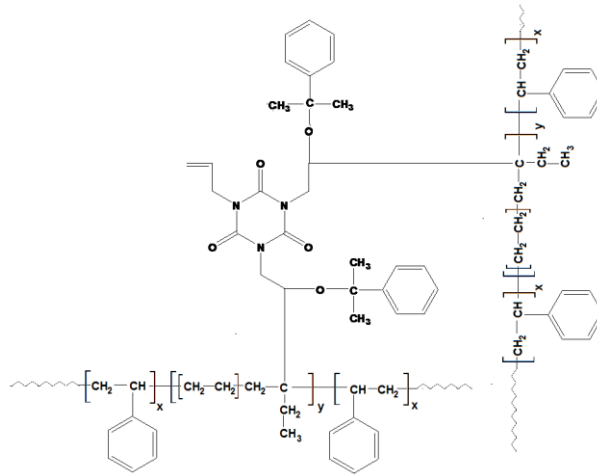
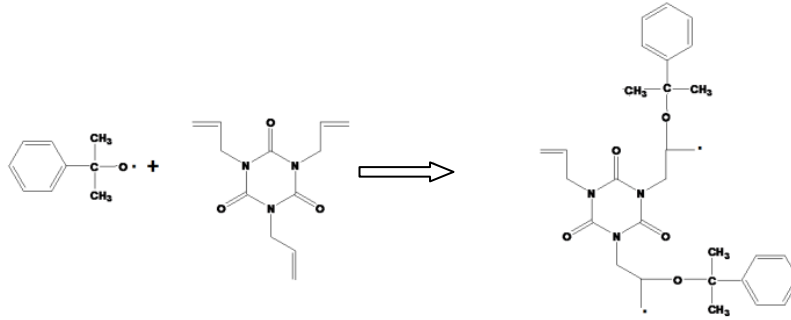
SEBS'in peroksitlerle çapraz bağlanmasında hızlandırıcı olarak 2,4,6-Tris-2-propeniloksi-1,3,5-triazin(TAC) ve 1,3,5-triallil-s-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (TAIC) 'in kullanılmasına karar verilmiştir [79]. Kullanılan peroksitlerin ve hızlandırıcıların kimyasal yapıları Şekil 3.1 de verilmiştir. SEBS'in olası örnek çapraz bağlanma mekanizması Şekil 3.2 de verilmiştir[80]. Çapraz bağlanma mekanizmasında muhtemel iki bağımsız reaksiyon olduğu düşünülmektedir, öncelikle ısı etkisiyle dikümil peroksit parçalanarak radikal oluşturmakta ve oluşan radikaller birinci reaksiyonda ortamda bol miktarda bulunan SEBS polimerinin anazincirinden hidrojen atomu koparmaktadır, ana zincir üzerinde oluşan radikal kendisi gibi bir SEBS anazinciri ile karşılaşarak çapraz bağlı SEBS oluşturmaktadır. Bağımsız gerçekleşen ikinci reaksiyonda ise oluşan radikaller TAIC ile etkileşerek TAIC molekülünün radikalini oluşturmakta ve bu radikaller ortamda bulunan SEBS radikalleri ile etkileşerek çapraz bağlanmaya iştirak etmektedirler.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.2. SEBS'in Dikünil Peroksit (DCP) ve 1,3,5-triallil-s-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (TAIC) varlığında olası çapraz bağlanma reaksiyon mekanizması; a) DCP nin parçalanarak peroksit oluşturması b) Oluşan radikalin SEBS den hidrojen atomu koparması ve SEBS'in kendi arasında çapraz bağlanması c) Radikallerin TAIC ile etkileşimi ve SEBS ile çapraz bağ oluşturması

Çapraz bağlı SEBS'in hazırlanmasında 550 cP viskoziteye sahip (% 20 lik toluen çözeltisinde) SEBS-1 olarak isimlendirilen Aldrich firmasından temin edilen SEBS ve Dynasol firmasından temin edilen SEBS-2 olarak isimlendirilen 1900 cP viskoziteye sahip (% 20 'lik toluen çözeltisinde) Calpren H6120 kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcının ve hızlandırıcının SEBS içinde homojen dağılmasını sağlamak amacıyla 5 gram SEBS 15 mL THF içerisinde çözünmüş daha sonra Çizelge 3.5 de verilen oranlarda DBPH veya DCP ve hızlandırıcı TAC veya TAIC çözeltiliye eklenmiştir. Karışımlar petri kabına dökülmüş ve çözücüsü (THF) uçurulmuştur. Elde edilen filmler kullanılarak SEBS'nin çapraz bağlanması için uygun peroksit tipinin ve derişiminin ve hızlandırıcının tipinin belirlenmesi amacıyla önce Dönen Kalıp Reometresi (MDR) (Şekil 3.3.) kullanılarak jelleşme kinetiği incelenmiştir. Çapraz bağlanmış membranların % jelleşme oranının tayin edilmesi amacıyla çapraz bağlı membranlar SEBS'in çözücüsü olan THF içerisinde 1 gün bekletilmiş ve sol-jel analizleri yapılarak % jelleşme ve % şişme değerleri bulunmuştur [80].

Kinetik analizler sonunda optimum jelleşme sıcaklığının 190 °C olduğu tespit edilmiştir. Filmler bu sıcaklıkta sıcak preste 200 bar basınçta çapraz bağlanarak 200 µm kalınlığında membran haline getirilmişlerdir.



Şekil 3.3. Hareketli döner kalıp reometresi

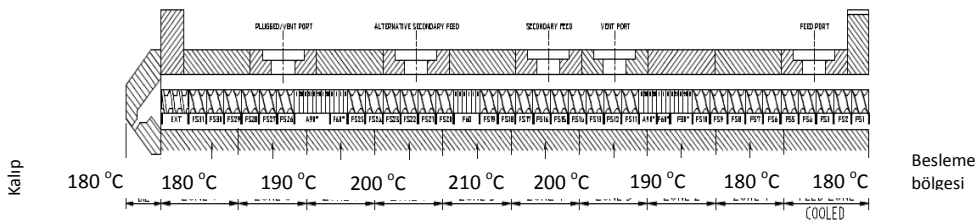
3.3 SEBS/PP/MUM Harmanlarının Hazırlanması

SEBS/PP/MUM harmanlarının hazırlanması için SEBS-3 olarak belirtilen çözelti viskozitesi 1500 cP olan Kraton firmasının ürünü olan SEBS kullanılmıştır. Kullanılan bu SEBS'in viskozite değeri Dynasol firmasının ürünü olan Calprene H6120 (SEBS-2) den 400 cP daha düşüktür. Yüksek viskoziteye sahip SEBS-2 ile sıcak pres

yönteminde film hazırlama güçlüğü nedeni ile düşük viskoziteli SEBS-3 tercih edilmiştir. PP ise PETKIM ürünü, erime akış indeksi 4-6 (g/10dak/230°C) olan MH 418 dir. Proses kolaylaştırıcı olarak Finawax kodlu mum(wax) (Fine Organics) kullanılmıştır.

SEBS/PP/MUM harmanlarının hazırlanması için önce iki karışım oranı belirlenmiştir. Bunlar %35 SEBS %24 PP ve % 40 oranında proses kolaylaştırıcı mum ve % 1 kararlı kılıcından oluşan 1 no'lu karışım ve % 35 SEBS % 10 PP ve % 54 oranında proses kolaylaştırıcı mum ve % 1 kararlı kılıcından oluşan 2 no'lu karışımdır. Karışımlar Elastron firmasında bulunan tek vidalı ekstrüder kullanılarak hazırlanmış ve pelet haline getirilmiştir. Daha sonra karışım içindeki SEBS oranını arttırmak amacıyla 2 no'lu karışıma bire bir oranında SEBS granülleri eklenmiş ve oda sıcaklığında mekanik olarak karıştırılmıştır, bu karışımın hazırlanmasıyla PP oranı % 5'e ve Mum oranı % 27'e azaltılırken SEBS oranı % 67,5 değerine arttırılmıştır (3 nolu karışım).

Elde edilen karışımlar dakikada 80 g besleme hızı ile Reomex OS model (Thermo–Haake) çift vidalı ekstrüderden geçirilerek film haline getirilmiştir. Ekstrüder'in sıcaklık profilinin vida boyunca değişimi Şekil 3.4' de verilmiştir. Karışımın ekstrüder de ortalama bekleme süresi 1 dakikadır [5,73,75,81]. Membranların hazırlanması amacıyla ekstrüder'in (Şekil 3.5) çıkışına bağlanan ve film hazırlanması amacıyla kullanılan kalıbın en küçük örnek çıkış aralığı 500 µm dir Ekstrüder ve kalıp dan 20 cm uzaklığa yerleştirilen sarma-germe ünitesi (Şekil 3.6) kullanılarak örnek gerdirilmeye çalışılmıştır. Gerdirme ile örnek kalınlığı 300 µm ye kadar düşürülebilmştir.



Şekil 3.4 Vida konfigürasyonu ve vida sıcaklık profili.



Şekil 3.5 SEBS/PP/MUM filmlerin hazırlanmasında kullanılan çift vidalı ekstrüder ve sarma ünitesi



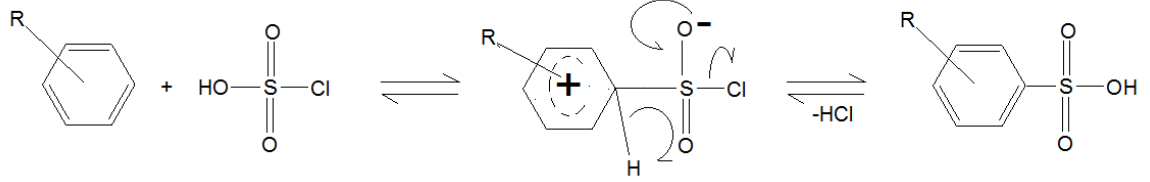
Şekil 3.6 Film hazırlama kalıbı ve sarma ünitesi

Film kalınlığının daha da azaltılması için ekstrüderden elde edilen 300 μm kalınlığındaki filmler sıcak preste 400 bar basınçta 190 $^{\circ}\text{C}$ de ve 1 dak preslenmiştir. % 24 oranında PP içeren 1 nolu harman hariç diğer harmanlarla homojen ve tamamen şeffaf görünümlü 60 ve 125 μm (± 5) kalınlığında sülfolama işlemine hazır filmler elde edilebilmiştir. %35 SEBS,% 10 Polipropilen, % 54 mum içeren karışımından (2 nolu) elde edilen membranların kalınlığı 60 μm (± 5), % 67.5 SEBS % 5 Polipropilen , % 27 mum içeren karışımından (3 nolu) elde edilen membranların kalınlığı ise 125 μm (± 5) dir. Bu membranların daha sonraki aşamalarda isimlendirilmesi için 35S09M5 veya 68S09M5 gibi kısaltma kullanılmıştır. Burada 35S ve 68S karışımın sırasıyla % 35 ve % 68 oranında SEBS içerdiğini göstermektedir. 09M ise sülfolama çözeltisindeki klorosülfonik asit derişimini (0,9M) göstermektedir. Kısaltmanın sonunda yazılan 2, 3, 5 vb. kısaltmalar ise karışımın dakika olarak sülfolama süresidir. Membranlar bu aşamadan sonra genel olarak 35S ve 68S membranları olarak isimlendirilecektir.

3.3.1. Membranların Sülfolanması

Hazırlanan membranların sülfolanması, klorosülfonik asitin 1,2-dikloroetandaki çözeltisine daldırma yöntemi ile karanlıkta ve 4 $^{\circ}\text{C}$ de çeşitli sürelerde gerçekleştirilmiştir. Sülfolama reaksiyonu membranların etil alkol su karışımına

daldırılması ile sonlandırılmıştır. Daha sonra membranlar sıcak deiyonize su ile yıkanarak temizlenmiştir. Membranlar kurutulurken hava ile teması engellenmiş bir biçimde daha sonraki analizler için muhafaza edilmişlerdir. Sülfolama reaksiyon mekanizması Şekil 3.7. de verilmiştir[5,60,104].



Şekil 3.7 Aromatik halkanın Korosülfonikası'nın 1,2-diklorethan çözeltisi içerisinde gerçekleşen sülfolanma reaksiyonu

3.3.2 ATR-FTIR Spektroskopisi

Örneklerin IR spektrumları Nicolet 6700 marka FTIR spektrometresinin ATR modülü kullanılarak 400 cm^{-1} ila 4000 cm^{-1} aralığında 64 tarama ile elde edilmiştir.

3.3.3 Mekanik Testler

Membranların mekanik dayanımları Zwick Z010 mekanik test cihazı yardımıyla oda sıcaklığında Zwick B.005 (ISO 37) kalıbı kullanılarak $2\text{ cm}(\pm 0,5)$ uzunluğunda kemik şeklinde kesilen üçer örnek ile gerçekleştirilmiştir. Mekanik test sonucunda, membranın kopmadaki uzama (%), elastik modülü değeri, kopmadaki kuvvet gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir

3.3.4. % Şişme ve İyon Değişirme Kapasitesi Değerlerinin Belirlenmesi

Sülfolanmış membranların su tutma kapasitelerinin bulunması için, tartılan sülfolanmış kuru membranlar bir gece oda sıcaklığında deiyonize su içerisinde bekletilmiş ve suyun içerisinden çıkartılıp fazla suyu havlu yardımıyla uzaklaştırılıp tartılmışlardır, dengedeki su miktarı yaş ve kuru ağırlıklar arasındaki farkın kuru ağırlığa oranının yüzde olarak değeridir [5,82]. Su tutma kapasitesi Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\varphi = \frac{W_1 - W_k}{W_k} \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1 de φ membranın su tutma kapasitesini, W_1 suda şiştikten sonraki ağırlığı, W_k kurutulduktan sonraki ağırlığı göstermektedir.

Sülfolanmış membranların hidratlaşma sayıları sülfonik ait grubu başına düşen su molekülü sayısıdır ve Eşitlik 3.2. yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\lambda = \frac{\varphi}{IEC} \times \frac{1}{M_{su}} \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2 de λ hidratlaşma sayısını, φ su tutma kapasitesini, IEC, iyon değiştirme kapasitesini, M_{su} ise suyun molekül ağırlığını göstermektedir.

Sülfolanmış membranların iyon değiştirme kapasitelerinin bulunması için, membranlar tartılıp 1M KCl çözeltisinde bir gece bekletildikten sonra 0,0084 M sodyum hidroksit (NaOH) ile titre edilerek bulunan potasyum mol miktarı membran ağırlığına bölünmüştür, neticede elde edilen değer milieşdeğer/gr biriminde verilmiştir [71]. İyon değiştirme kapasitesi Eşitlik 3.3 yardımıyla bulunmaktadır.

$$IEC = \frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{W_{memb}} \times 100 \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3 de IEC iyon değiştirme kapasitesini M_{NaOH} sodyum hidroksitin derişimini, V_{NaOH} titrasyonda tüketilen sodyum hidroksitin hacmini, W_{memb} ise membranın ağırlığını göstermektedir.

3.3.5. Termogravimetrik Analizler

Membranların ısıl kararlılıkları Perkin Elmer (Pyris 1 TGA) marka termogravimetrik analizör kullanılarak azot atmosferinde ve 20 °C/min ısıtma hızında 50-600 °C arasında ölçülmüştür. Elde edilen termogramların birinci türevlerinden yararlanılarak bozunma maksimum sıcaklıkları ve sülfonik asit gruplarının kopma sıcaklıkları tespit edilmiştir.

3.3.6 Konfokal Raman

Örneklerin Raman spektrumları, arka aydınlatmalı CCD kamera, UHTS300 spektrometre, 532 nm Nd-YAG lazer, 785 nm katıhal lazeri, Zeiss 63x objektif donanımlı Alpha 300 R marka Konfokal Raman spektrometresi kullanılarak alınmıştır. Örnekler üzerinde 50x90 μm^2 boyutundaki alanda gerçekleştirilen 4500 adet tarama ile derinlikli yüzey profili oluşturulmuştur.

3.3.7. SEM-EDX Analizleri

SEM görüntüleri, 10kV geriliminde önce 3000 büyütme daha sonra kesit üzerinde 5000 büyütme yapılarak alınmıştır, 68S kodlu membranların kesit SEM görüntüleri de 10 kV gerilimde önce 1000 büyütme daha sonra kesit üzerinde 3000 büyütme yapılarak alınmıştır. EDX analizi ile örneklerin karbon ve kükürt atomu profilleri tespit edilmiştir.

3.3.8 Metanol Geçirgenlikleri

Metanol geçirgenliği ölçümü için literatür de kullanılan en yaygın metot, metanol çözeltisi ve suyun birbirinden membran ile ayrıldığı sistemde, su bulunan hücreye geçen metanol miktarının yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yardımıyla ölçülmesidir [69,83]. Böyle bir sistemde metanol geçirgenliğinin ölçülebilmesi için saf metanol yerine genellikle metanol çözeltisi kullanılmaktadır. Bunun nedeni saf metanol kullanıldığı durumda katot tarafına aşırı miktarda metanol geçişinin olması böylece hücre spesifik enerjisinin (birim yakıt başına elde edilen güç Watt/g) düşmesi, anot tarafında metanol'ün yükseltgenmesi için gerekli olan suyun (saf metanol kullanılması nedeniyle) ancak katot tarafında ürün olarak oluşan sudan sağlanması ve bu suyun geçişinin membran tarafından engellenmesi olarak sayılabilir. Bu durum her ne kadar hücrenin spesifik enerjisini düşürse de, metanol'ün sulu çözeltisinin kullanılmasını gerektirmektedir. Seyreltik metanol çözeltisinin kullanılması ayrıca metanol geçişini de azalttığından şimdilik etkili bir çözüm yolu olarak kabul edilmiştir [29,30,84].

Çalışmamızda seçilen membranların metanol geçirgenlikleri, Waters Breeze marka yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında C18 ayırma kolonu kullanılarak ölçülmüştür.

3.3.9. Proton İletkenlikleri

Proton iletkenliği ölçümleri, Solartron SI 1260 frekans kazanç analizörü (frequency gain analyser), Solartron SI 1287 elektrokimyasal arayüz (electrochemical interface) cihazları yardımıyla, 4 elektrotlu düzlemsel (in-plane) iletkenlik hücresi, su ile dengeye getirilmiş 5 cm² yüzey alanına sahip membran ve hücre nemliliğini % 100 olarak tutan nemlendirilmiş azot gazı varlığında, 0.1 Hz ile 100.000 Hz frekans

aralığında 10 mV AC voltaj değeri kullanılarak 25°C, 75°C ve 80°C de gerçekleştirilmiştir [82].

3.3.10 Fenton Testi

Yakıt hücresi membranlarının hızlandırılmış yaşlandırma testlerinin yapılabilmesi için kullanılan fenton çözeltisi, %30 H₂O₂ içerisinde 16 ppm Fe²⁺ içerecek şekilde FeCl₂.4H₂O çözülmesi ile hazırlanmıştır. Örnekler bu çözeltinin içerisinde 192 saat bekletilmiş ve ağırlık kayıpları, yapısal değişimi (ATR-FTIR ile) ve morfolojisi (SEM-EDX ile) incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çapraz bağlı SEBS Filmlerinin Hazırlanması ve Kür Kinetiğini İncelenmesi

Daha önce belirtildiği gibi hem kolay işlenebilmesi hem de ucuz bir polimer olması nedeniyle SEBS 'in PEM olarak kullanılması konusunda bugüne kadar bir çok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmaların sonunda SEBS nin yüksek su absorpsiyon kapasitesine ve hidrasyon sayısına sahip olduğu görülmüştür(>%200)[71]. Ancak, bu dezavantajlarının SEBS'i çapraz bağlayarak (Kür edilerek) giderilmesi konusunda bugüne kadar herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

SEBS'nin çapraz bağlanması için uygun peroksit tipinin ve derişiminin ve hızlandırıcının belirlenmesi amacıyla Çizelge 4.1 de verilen oranlarda hazırlanan karışımların önce Dönen Kalıp Reometresi (MDR) (Şekil 3.3) kullanılarak çapraz bağlanması incelenmiştir. SEBS-1 olarak isimlendirilen polimer deneysel teknikler bölümünde açıklandığı gibi 550 cP çözelti viskozitesine sahip Aldrich firmasından temin edilen SEBS dir. SEBS-2 olarak isimlendirilen polimer ise Dynasol firmasından temin edilen 1900 cP çözelti viskozitesine sahip Calpren H 6120 dir. SEBS-1 den hazırlanan karışımlar K1 den K10'a kadar, SEBS-2 den hazırlanan karışımlar R1 den R10'a kadar numaralandırılmışlardır.

Çapraz bağlanma kinetiğinin incelenmesi için uygulanan en temel teknikler Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) veya Salınımlı Disk Reometresi (ODR) cihazı ile elde edilen ve Kür-Eğrisi olarak isimlendirilen eğrilerin değerlendirilmesidir. MDR ölçümleriyle tork veya eşdeğeri olan kayma modülüs (shear modülüs) değeri zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Tork değerinin elde edilebilmesi için çapraz bağlanma için

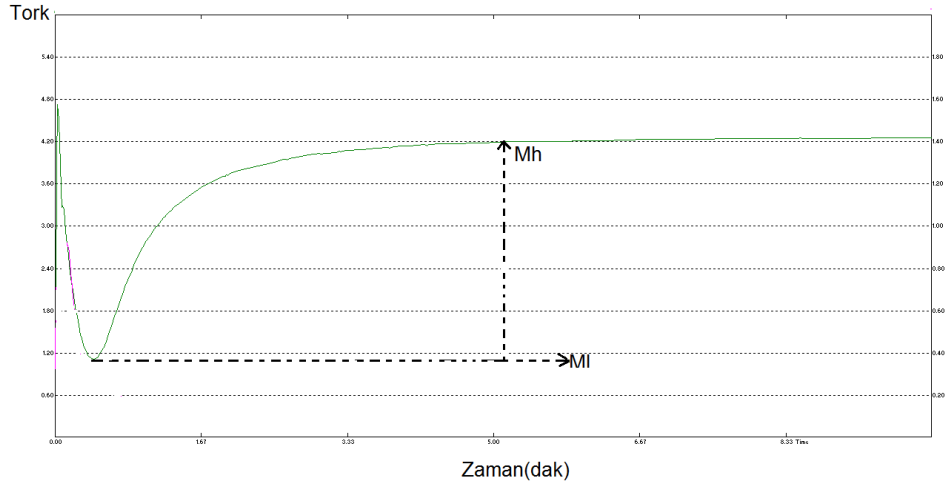
hazırlanmış polimer karışımına sabit sıcaklık koşullarında belli deformasyonda ve frekansta mekanik gerilim uygulanır.

Çizelge 4.1. En uygun kür koşullarının ve kür kinetiğinin incelenmesi amacıyla hazırlanan karışımlar, bileşenler, jelleşme, şişme yüzdeleri

Karışım No	SEBS-1 (phr)	SEBS-2 (phr)	DBPH (phr)	DCP (phr)	TAC (phr)	TAIC (phr)	Jelleşme (%)	Şişme (%)
K1	100	0,5	yok	yok
K2	100	...	0,5	yok	yok
K3	100	1	yok	yok
K4	100	...	1	yok	yok
K5	100	2	81,0	1020
K6	100	...	2	15,8	1930
K7	100	2	...	0,1	92,2	590
K8	100	2	0,1	...	93,5	590
K9	100	...	2	0,1	81,4	790
K10	100	...	2	...	0,1	...	87,4	710
R1	...	100	...	0,5	yok	yok
R2	...	100	0,5	61,4	2435
R3	...	100	...	1	56,5	1180
R4	...	100	1	66,3	2045
R5	...	100	...	2	85,7	750
R6	...	100	2	80,2	865
R7	...	100	...	2	...	0,1	93,5	500
R8	...	100	...	2	0,1	...	93,7	545
R9	...	100	2	0,1	91,2	545
R10	...	100	2	...	0,1	...	91,8	615

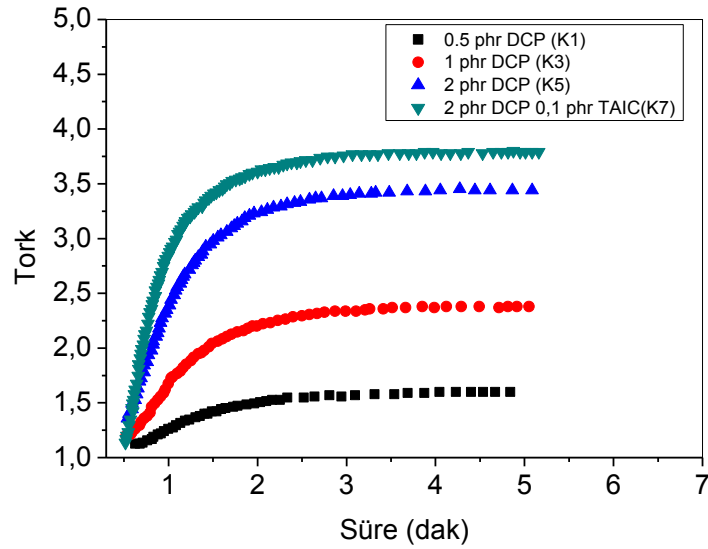
Bir sistemin modülüs değeri ise çapraz bağlanmaların derişimi ile orantılıdır. Elde edilen bu eğrilerin analizi sonunda polimer karışımının maksimum çapraz bağlanmaya ulaşması için gerekli süre belirlenmekte ve kür deneyleri farklı sıcaklıklarda yürütülerek kür kinetiği aydınlatılabilmektedir. Bir hareketli kalıp reometresinden elde edilen örnek reometre eğrisi Şekil 4.1 de verilmiştir.

Kür kinetiğinin incelenmesi amacıyla örnek, reometrenin plakaları arasına konduktan ve plakalara basınç uygulanarak deneye başlandıktan sonra tork zaman eğrisinde gözlenen ilk düşüş polimerin sıcaklığının kür sıcaklığına ulaşırken viskozitesinin azalmasından kaynaklanmaktadır ML olarak belirtilen bu en düşük tork değerinden Mh olarak belirtilen maksimum tork değerine ulaşana kadar geçen süre içinde çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşmektedir.

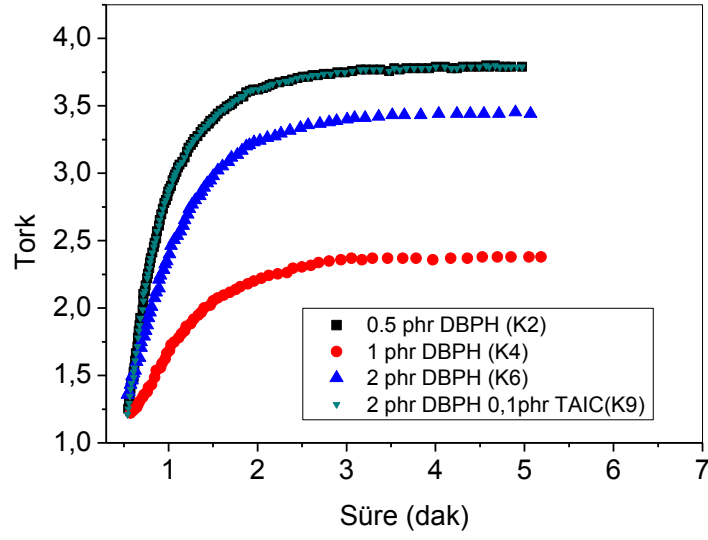


Şekil 4.1 MDR cihazından elde edilen örnek reometre eğrisi.

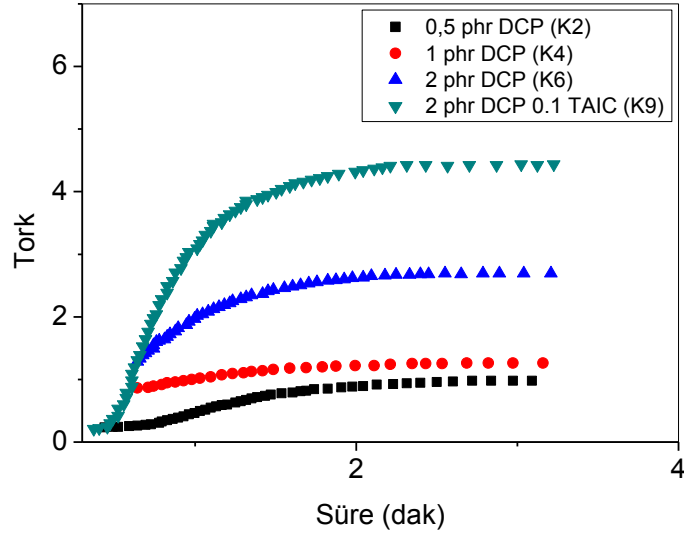
SEBS'in çapraz bağlanmasında, çapraz bağlayıcı peroksidin miktarının ve yapısının etkisini incelemek amacıyla 0,5, 1, 2 phr dikünil peroksit (DCP) veya 2,5-di(t-bütilperoksi)hekzan (DBPH) içeren SEBS-1 ve SEBS-2 önce 190 °C de kür edilmiştir. Reolojik tork zaman eğrileri (M_L ile M_H aralığında) Şekil 4.2-4.5 de verilmiştir.



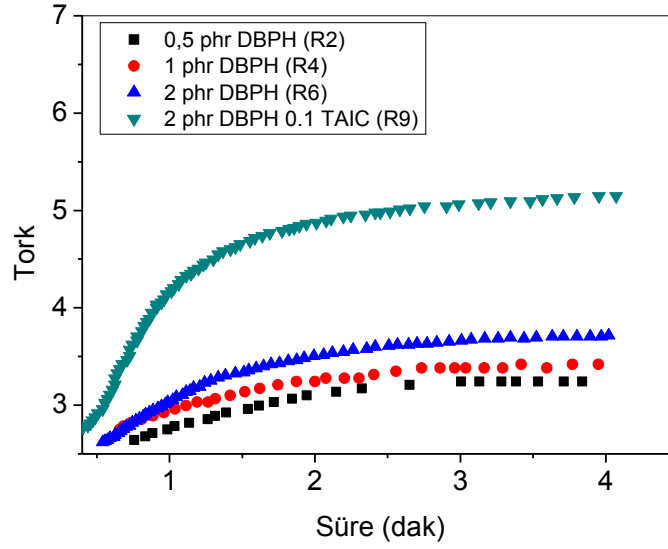
Şekil 4.2. Farklı oranlarda DCP kullanılarak SEBS-1 için 190 °C elde edilen reolojik eğriler.



Şekil 4.3. Farklı oranlarda DBPH kullanılarak SEBS-1 için 190 °C elde edilen reolojik eğriler.



Şekil 4.4. Farklı oranlarda DCP kullanılarak SEBS-2 için 190 °C elde edilen reolojik eğriler.



Şekil 4.5. Farklı oranlarda DBPH kullanılarak SEBS-2 için 190 °C elde edilen reolojik eğriler.

Reolojik çalışmalarla kür kinetiğinin incelenmesi konusunda bugüne kadar geliştirilmiş bir çok ampirik formül bulunmaktadır. Bunların içinde en temel ve basit model n'inci derece reaksiyon kinetiği modelidir. Kinetik analizler için tüm modellerde ilk yapılması gereken reometre eğrilerinden yararlanarak çapraz bağlanma derecesinin hesaplanmasıdır. Çapraz bağlanma derecesi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmıştır.

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (4.1)$$

Burada ;

M_L : t = 0 anındaki tork değeri (minimum Tork değeri)

M_t : Çapraz bağlanma reaksiyonlarının "t" anındaki Tork değeri

M_H : Çapraz bağlanmaların sonunda elde edilen Tork değeridir.

Çapraz bağlanma derecesinin zamanla değişimi birinci derece reaksiyon kinetiğine göre eşitlik 4.2 de tanımlanmıştır

$$d\alpha/dt = k(T)\alpha \quad (4.2)$$

Burada k(T) sıcaklığa bağlı hız sabitini göstermektedir. Eşitlik 4.3 de Arrhenius Eşitliği verilmektedir.

$$k = Ae^{-E_a/(RT)} \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.2 nin kür reaksiyonlarının başlangıç bölgesi yani α 'nın 0.25-0.45 aralığında olduğu bölgede integrali alındığında Eşitlik 4.4 de verilen hız eşitliği elde edilir

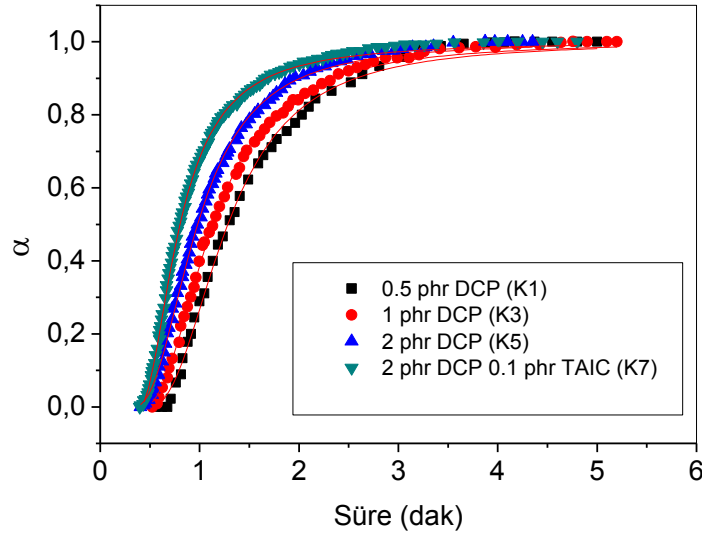
$$\ln(\alpha) = k(T).t \quad (4.4)$$

Burada k sıcaklığa bağlı hız sabitini, t ise zamanı ifade etmektedir. Eşitlik 4.3'ün doğal logaritması Eşitlik 4.5'i vermektedir.

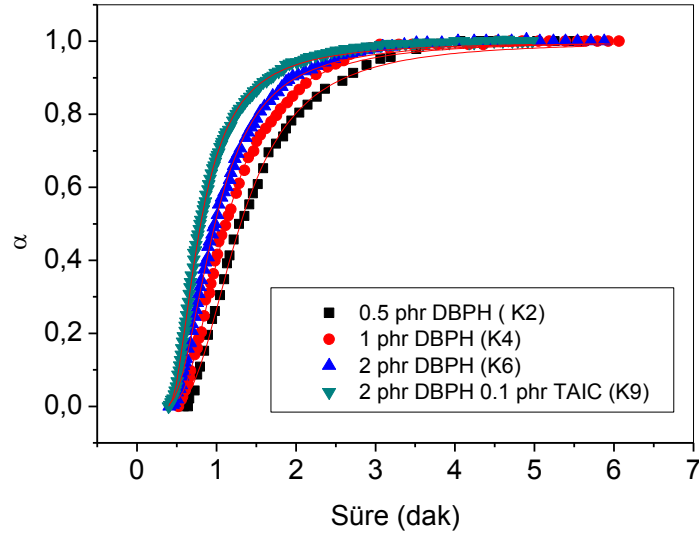
$$\ln k(T) = \ln A - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T(^{\circ}K)} \quad (4.5)$$

4.5 no'lu eşitliğe göre Eşitlik 4.4 kullanılarak bulunan hız sabitlerinin doğal logaritmalarının ($\ln k$), $1/T$ ye karşı değişiminden 1. derece kinetiğe göre aktiveleme enerjisi hesaplanmaktadır.

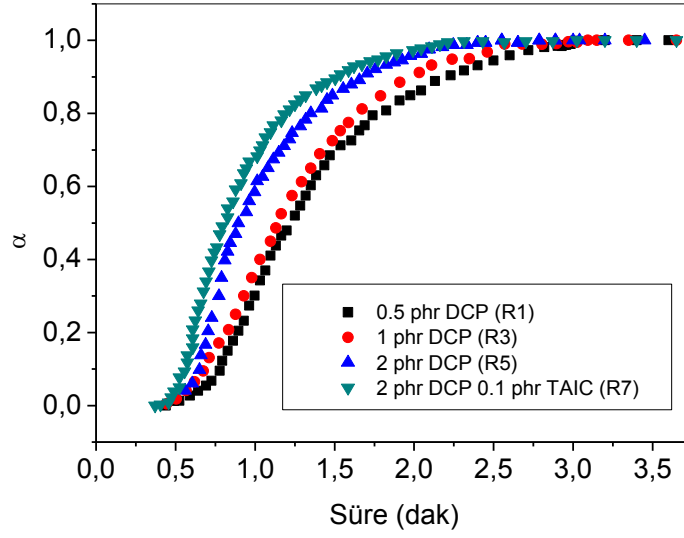
Tork zaman eğrilerinin Eşitlik 4.1 yardımıyla elde edilen dönüşüm değerleri kullanılarak elde edilen zaman - dönüşüm eğrileri de Şekil 4.6-4.9 da verilmiştir.



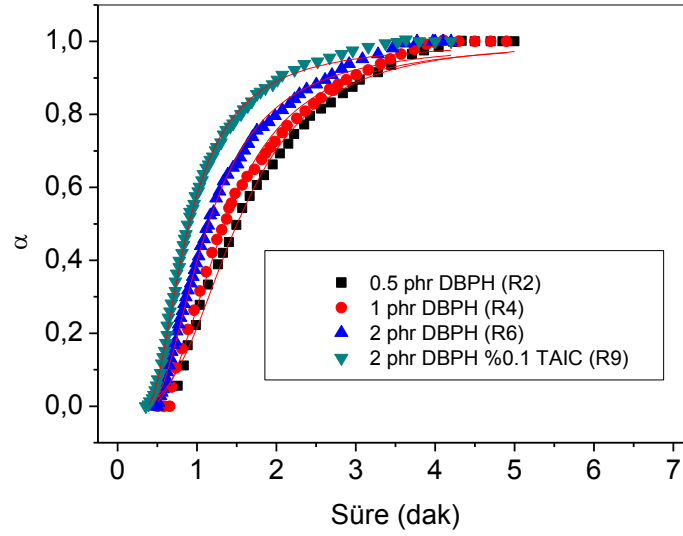
Şekil 4.6. Farklı oranlarda DCP kullanılarak SEBS-1 için 190 °C elde edilen dönüşüm- zaman eğrileri.



Şekil 4.7. Farklı oranlarda DBPH kullanılarak SEBS-1 için 190 °C elde edilen dönüşüm- zaman eğrileri.



Şekil 4.8. Farklı oranlarda DCP kullanılarak SEBS-2 için 190 °C elde edilen dönüşüm- zaman eğrileri.



Şekil 4.9. Farklı oranlarda DBPH kullanılarak SEBS-2 için 190 °C elde edilen dönüşüm- zaman eğrileri.

Şekil 4.2-4.5 de hem SEBS-1 hem de SEBS-2 için peroksit miktarının 0.5 phr dan 2 phr'a artırılmasıyla kür eğrilerinde ilk göze çarpan değişim ulaşılan maksimum tork değerindeki ve kür hız indeksi olarak da ifade edilen M_L-M_H arasındaki farkın artması olmuştur. Bu sonuç çapraz bağlanma reaksiyonlarının veriminin peroksit miktarının artması ile belirgin bir biçimde arttığını göstermektedir. Çapraz bağlanma veriminin peroksidin tipine ve oranına bağlı olarak değişimini incelemek amacıyla reolojik eğrilerde maksimum tork değerine ulaşıldıktan sonra örnek reometreden alınarak oda sıcaklığında 1 gün dinlendirilmiş ve çözücü olarak THF kullanılarak sol-jel analizi yapılmış, % jelleşme ve % şişme (THF içerisinde) değerleri tayin edilmiştir.

0,5 phr ve 1 phr DCP ve DBPH ve SEBS-1 kullanılarak hazırlanan K1,K2,K3,K4 karışımlarında çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşmesine rağmen üçboyutlu ağ yapısına ulaşamadığı için bir jel oranı tespit edilememiştir. SEBS-2 ile hazırlanmış karışımlar için yalnızca 0,5 phr DCP içeren R1 karışımı için jelleşme tespit edilememiştir. Bu sonuçlar daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan SEBS-2'in çapraz bağlanma eğiliminin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Çapraz bağlı SEBS lerin THF de % şişme değerleri incelenecek olursa karışımdaki peroksit oranının artmasıyla, çapraz bağlanma reaksiyonlarının veriminin arttığı ve % şişmenin azaldığı görülmüştür. Örneğin 0.5 phr DBPH kullanılmış R2 karışımı için %

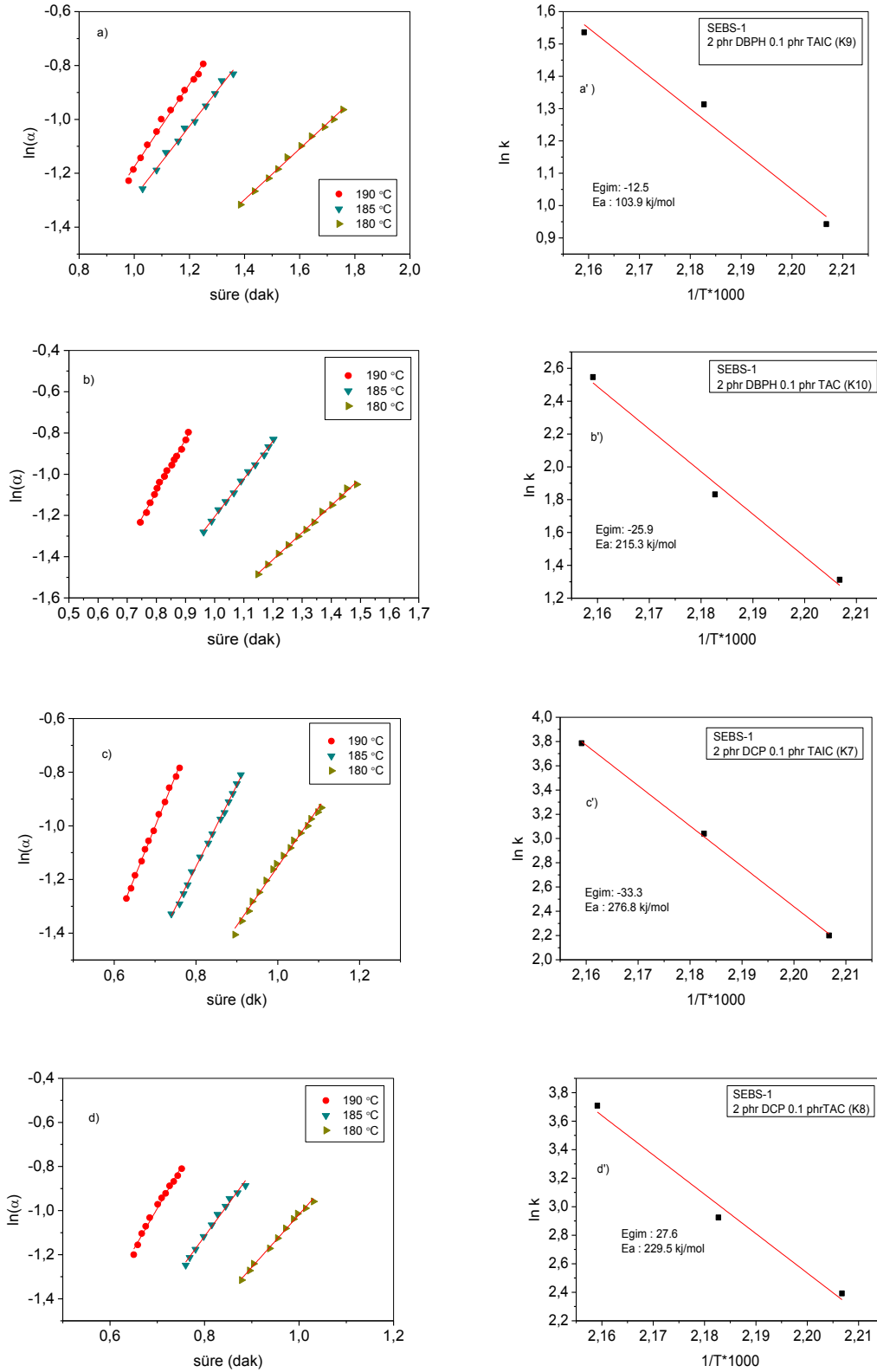
şişme değeri % 2435 iken 1phr DBPH kullanılmış R4 örneğinin şişmesi % 2045 dir. DBPH oranı 2 phr 'a artırıldığında bu değer R6 karışımı için % 865 ' e düşmüştür. Benzer şekilde 1phr DCP kullanılarak hazırlanan R3 jeli için % şişme değeri DCP oranı 2 phr'a arttırıldığında % 1180 den % 750 değerine düşmüştür. Çapraz bağlanma verimini daha da arttırmak ve % şişme değerini azaltmak amacıyla bu aşamadan sonra peroksit miktarını arttırmak yerine çapraz bağlanma reaksiyonlarında hızlandırıcı olarak TAIC ve TAC kullanılmasına karar verilmiştir.

Çapraz bağlanma üzerine TAIC hızlandırıcısının etkisini incelemek amacıyla SEBS-1 ve SEBS-2 kullanılarak 2 phr DCP veya DBPH içeren yeni karışımlar (K7,K9,R7,R9) hazırlanmış bu karışımlara 0,1 phr TAIC katılmış ve 190 °C de reolojik analizleri yapılmıştır. Bu karışımların tork zaman eğrileri hızlandırıcı içermeyen sistemlerle karşılaştırmak amacıyla Şekil 4.2-4.5 verilmiştir. Dönüşüm zaman eğrileri Şekil 4.6-4.9 da verilmiştir. Tork zaman eğrilerinde en yüksek tork değeri TAIC içeren karışımlarda elde edilmiştir.

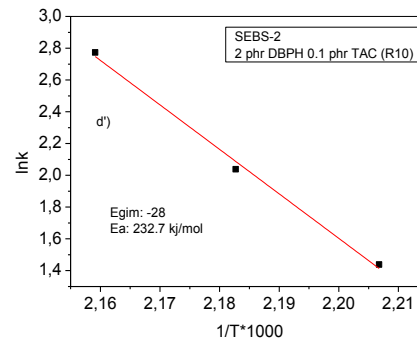
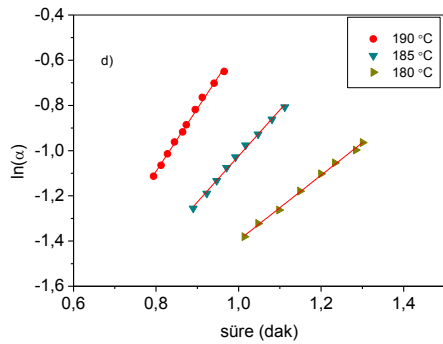
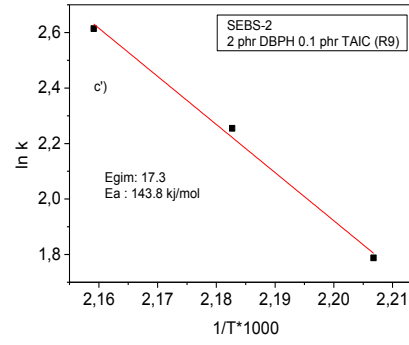
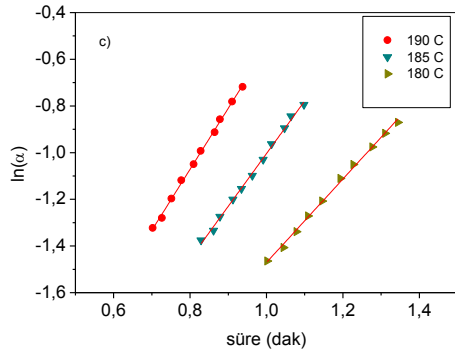
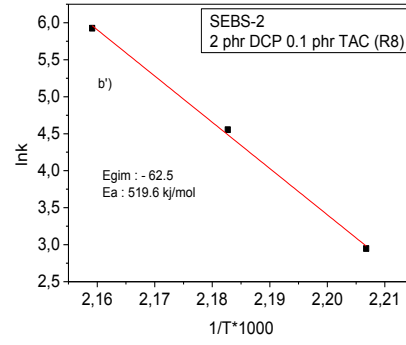
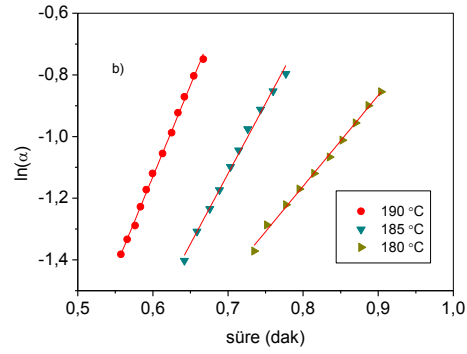
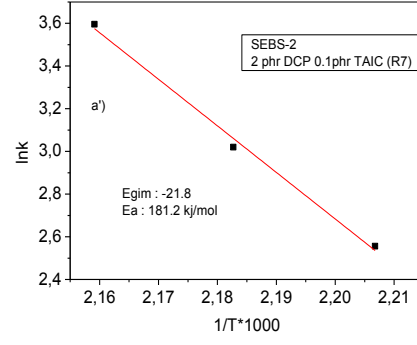
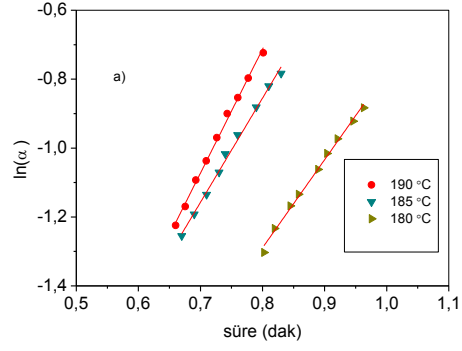
Çizelge 4.1 de TAIC içeren K7,K9,R7,R9 karışımlarının % jelleşme değerleri ile TAIC içermeyen karışımların % jelleşme değerleri karşılaştırıldığında, hızlandırıcının % jelleşme değerini arttırdığı ve % şişme değerini azalttığı görülmüştür. 2 phr DCP veya DBPH peroksitle 0,1 phr TAC hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan çapraz bağlı SEBS'ler için elde edilen % şişme ve % jelleşme değerleri TAC yerine 0,1 phr TAIC kullanılarak elde edilen değerlere oldukça yakındır.

Çapraz bağlanmış SEBS 'in hazırlanmasında kullanılması gereken peroksit derişimi 2 phr ve hızlandırıcı derişimi 0.1 phr olarak sabit tutularak kür kinetiğinin 190 °C yanı sıra 180 °C ve 185 °C de incelenerek kür aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

180, 185 ve 190 °C için elde edilen $\ln \alpha$ ya karşı zaman eğrilerin eğiminden (Şekil 4.10 ve 4.11) hız sabitleri elde edilmiştir. Arrhenius Eşitliği dikkate alınarak $\ln k$ değerlerine karşı $1/T$ grafiklerinden (Şekil 4.10 ve 4.11) kür aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır ve hangi karışımın çapraz bağlanmaya daha yatkın olduğu ve dolayısıyla çapraz bağlı SEBS filminin hangi karışımlardan hazırlanacağı bulunmuştur



Şekil 4.10. K7-10 karışımları için, Eşitlik 4.4 ve 4.5 yardımıyla elde edilen eğriler.



Şekil 4.11. R7-10 karışımları için Eşitlik 4.4 ve 4.5 yardımıyla elde edilen eğriler.

SEBS-1 ve SEBS-2 için 2 phr DBPH ve 2 phr DCP yanında 0.1 phr TAC ve TAIC kullanılarak hazırlanan K7, K8, K9, K10 ve R7, R8, R9, R10 karışımların 180, 185 ve 190 °C deki kür reaksiyonlarının hız sabitleri ve aktifleşme enerjileri Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2. K7, K8, K9, K10 ve R7, R8, R9, R10 karışımların 180, 185 ve 190 °C de hesaplanan hız sabitleri ve aktifleşme enerjileri

Karışım No	Hız Sabiti(s^{-1}) 180 °C	Hız Sabiti(s^{-1}) 185 °C	Hız Sabiti(s^{-1}) 190 °C	Aktifleşme Enerjisi Ea (kJ/mol)
K10	1,31	1,83	2,55	215,3
K9	0,94	1,31	1,54	103,9
K8	2,39	2,92	3,71	229,5
K7	2,2	3,04	3,78	276,8
R10	1,44	2,04	2,77	232,7
R9	1,79	2,25	2,61	143,8
R8	2,95	4,55	5,93	519,6
R7	2,55	3,02	3,59	181,2

Çizelge 4.2 incelendiğinde sıcaklığın artması ile tüm karışımlar için hız sabiti dolayısıyla reaksiyonun hızının arttığı görülmüştür. TAIC hızlandırıcısı ile hazırlanan karışımların(K9, R9, R7) aktifleşme enerjileri TAC ile hazırlanan karışımlardan (K10, R10, R8) düşük bulunmuştur ancak reaksiyon hız sabitleri de düşüktür. DBPH kullanılan karışımların(K10, K9, R10, R9) aktifleşme enerjileri de yine DCP kullanılan karışımlardan(K8, K7, R8, R7) elde edilen aktifleşme enerjilerine göre düşük olsa da reaksiyon hız sabitleri de düşüktür. Bu durum DBPH ile yapılan çapraz bağlama reaksiyonunun DCP ye göre daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

Yapılan tüm bu reolojik ve sol-jel analizleri sonunda sıcak pres kullanılarak çapraz bağlı SEBS membranlarının hazırlanması ve daha sonra bu membranların sülfolanarak PEM çalışmalarının yürütülmesi için hem SEBS-1 hem de SEBS-2 polimerleri için % 2 DCP ve % 0,1 TAIC kullanılmasına karar verilmiştir.

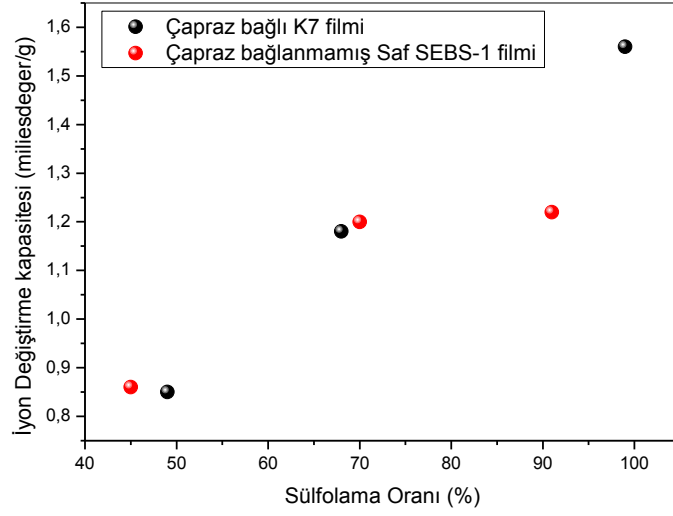
K7 ve R7 karışımlarından film hazırlanması için 5 g SEBS ve 0,05 g DCP ve 0,005 g TAIC 15 ml THF içerisinde çözülmüş bu karışım petri kaplarına dökülmüş ve THF uçurulmuştur. Vakum etüvünde tutularak THF'i iyice uzaklaştırılan karışımlar 190 °C de 200 barda 15 dakika sıcak preste alüminyum plakalar arasında tutularak film haline getirilmişlerdir. Presten çıkartılan filmlerin plakalar arasından ince film şeklinde kolaylıkla ayrıldığı görülmüştür.

Çizelge 4.3 de çapraz bağlı SEBS-1 filmlerinin ve karşılaştırma amaçlı çapraz bağlanmamış SEBS-1 filmlerinin sülfolanma koşulları ve sülfolandıktan sonra elde edilen iyon değiştirme kapasiteleri, hidratlaşma sayıları ve şişme yüzdeleri verilmiştir.

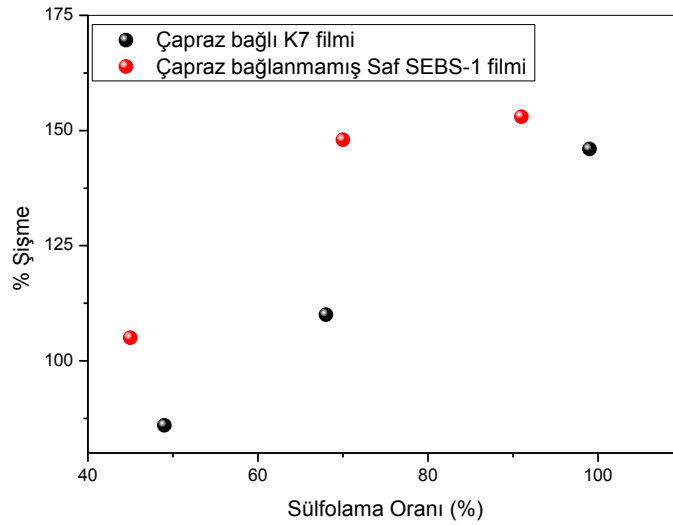
Çizelge 4.3. Çapraz bağlı K7(SEBS-1 + 2 phr DCP + 0,1 phr TAIC) karışımından hazırlanmış ve Çapraz bağlanmamış saf SEBS-1 den hazırlanmış filmler için sülfolanma koşulları ve sülfolandıktan sonra elde edilen iyon değiştirme kapasiteleri, hidratlaşma sayıları ve şişme yüzdeleri

Karşım İsmi	KSA Derişimi (M)	Sülfolanma Süresi (dak)	Sülfolanma (%)	IEC (mili eşdeğer/gr)	%Şişme	λ (hidrasyon Sayısı)
Çapraz bağlanmış K7 filmi	0,05	60	49	0,85	86	56
	0,10	60	68	1,18	110	52
	0,15	60	99	1,56	146	52
Çapraz Bağlanmamış SEBS-1 filmi	0,05	60	45	0,86	105	68
	0,10	60	70	1,20	148	69
	0,15	60	91	1,22	153	70

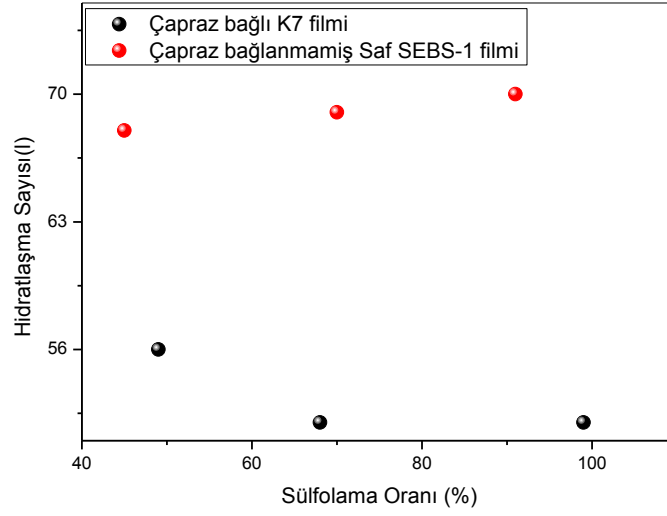
Şekil 4.12-14 de iyon değiştirme kapasiteleri, % şişme değerleri ve hidratlaşma sayılarının(λ) sülfolanma oranı ile değişimi grafiğe alınmıştır. Veriler incelendiğinde, sülfolanmış çapraz bağlı filmlerin sülfolanma oranı arttıkça IEC değerlerinin arttığı, ancak çapraz bağlı olmayan filmlerin IEC değerlerinin de arttığı fakat % 70 sülfolanma oranından sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. % Şişme değerlerinin sülfolanma oranı ile arttığı ve % 100 e yakın sülfolanma oranında filmlerin % şişme değerlerinin yaklaşık % 150 değerine ulaştığı ve çapraz bağlanmış örneklerin % şişme değerlerinin aynı sülfolanma oranlarında çapraz bağlanmayanlara göre daha az olduğu görülmüştür. hidratlaşma sayılarının çapraz bağlı olmayan filmlerde 60-70 arasında, çapraz bağlı filmlerde ise 40-50 arasında kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar göz önüne alındığında çapraz bağlanma tekniğinin, % şişme ve hidratlaşma sayısının düşürülmesi üzerine pozitif katkısı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.12. K7 karışımından hazırlanmış çapraz bağlı sülfolanmış filmlerin ve çapraz bağlanmamış sülfolanmış SEBS-1 filmlerinin IEC değerlerinin sülfolama oranı ile değişimi



Şekil 4.13. K7 karışımından hazırlanmış çapraz bağlı sülfolanmış filmlerin ve çapraz bağlanmamış sülfolanmış SEBS-1 filmlerinin % şişme değerlerinin sülfolama oranı ile değişimi



Şekil 4.14. K7 karışımından hazırlanmış çapraz bağlı sülfolanmış filmlerin ve çapraz bağlanmamış sülfolanmış SEBS-1 filmlerinin hidratlaşma sayılarının sülfolama oranı ile değişimi

Sülfolama deneyleri farklı derişimlerinde klorosülfonik asit kullanılarak farklı sürede yapılmasına rağmen süfolanan örneklerde, filmin düzgün yapıya kavuşmasını engelleyen kuvvetler olduğu düşünölen, çapraz bağlanmanın yarattığı yapı içi gerilmeler ve yapıdaki sülfonik asit taşıyan hidrofilik gruplar ile hidrofobik blokların, hidratlaşma sırasında faz ayırımından (segregasyon) meydana gelen gerilmelerin önüne geçilememiştir. Bu iki kuvvetin dengesiz çekişmesi sonucu süfolandıktan sonra da büzüşmelerin olmadığı düzlemsel filmler elde edilememiştir.

Yapılan bu çalışmaların sonunda organik peroksitler ile çapraz bağlayarak yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere düzlemsel şeklini muhafaza eden ve esnek yapıya sahip membranların hazırlanamayacağı sonucuna varılmıştır.

SEBS-2 polimerinden elde edilen filmlerin de aynı şekilde düzlemsel filmler oluşturamadığı görölmüş ve bu filmlerin süfolanması aşamasına geçilememiştir.

4.2 SEBS/PP/MUM Harmanlarından Hazırlanan Membranların Karakterizasyonu

4.2.1. SEBS/PP/MUM Membranlarının Sülfolama Koşullarının Belirlenmesi

SEBS ile polipropilen (PP) ve polietilen (PE) karışımlarından yeni ve SEBS göre daha üstün özelliklere sahip harmanların hazırlandığı bilinmektedir[75]. Hatta günümüzde SEBS den imal edildiği belirtilen bir çok termoplastik elastomer malzeme aslında SEBS ve PP ve proses kolaylaştırıcı maddelerin karışımından üretilmektedir. Literatürde SEBS/PP/MUM harmanlarının hazırlanması konusunda yapılan çalışmalar genellikle endüstriyel uygulamalar ve beyaz eşya parçaları gibi gündelik alanda kullanımı üzerinedir ve genellikle harmanların mekanik özellikleri incelenmiştir. Ancak bugüne kadar SEBS/PP/MUM karışımlarından PEM hazırlanması konusunda herhangi bir çalışma yapılmamıştır. SEBS'in elastomerliğini koruyarak, yapıya belirli oranlarda katılan PP ve hidrofobiklik artırıcı bileşenin varlığında şişme değeri azaltılarak yakıt hücresi membranından beklenen bir çok özelliğin elde edilebileceği düşünülerek bu aşamadan sonra SEBS/PP/MUM karışımlarından PEM hazırlanması konusuna ağırlık verilmiştir.

SEBS/PP/MUM karışımlarından hazırlanan membranların en uygun sülfolama koşullarının tespiti amacıyla % 35 SEBS içeren karışımlardan hazırlanan membranlar, Çizelge 4.4 de belirtilen 0,15-0,90 M arasındaki KSA derişimlerinde ve çeşitli sürelerde sülfolanmışlardır. Sülfolanmış membranların, % şişme, iyon değiştirme kapasitesi, hidratlaşma sayısı gibi özellikleri yanında E-Modülüs, kopmadaki % uzama ve kopmadaki kuvvet gibi mekanik özellikleri de ölçülmüştür.

Çizelge 4.4. % 35 SEBS içeren SEBS/PP/MUM karışımından hazırlanan filmlerin çeşitli sürelerde ve KSA derişimlerinde sülfolandıktan sonra elde edilen özellikleri

KSA derişimi (M)	Sülfolama Süresi(dk)	Sülfolama (%)	% Şişme	IEC (milieşdeğer/g)	λ	E-Modülüs (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	Kopmadaki Kuvvet (MPa)
0,15	5	8,55	55	0,09	145	81,9 ± 2,1	452 ± 30	29,4 ± 1,4
0,45	5	9,51	62	0,10	120	126 ± 0,6	369 ± 22	34,7 ± 0,5
0,60	5	11,4	58	0,12	112	144 ± 4,7	366 ± 41	36,8 ± 1,9
0,75	5	12,4	59	0,13	98	143 ± 1,4	319 ± 27	33,6 ± 1,5
0,90	2	54,7	24	0,55	24	51,5 ± 1,3	575 ± 24	25,5 ± 2,5
0,90	3	73,4	34	0,73	25	54,4 ± 2,2	595 ± 35	27,1 ± 4,1
0,90	4	61,9	38	0,62	34	67,8 ± 2	537 ± 40	27,6 ± 1,2
0,90	5	59,3	40	0,60	37	78,0 ± 1,7	477 ± 32	30,8 ± 0,9

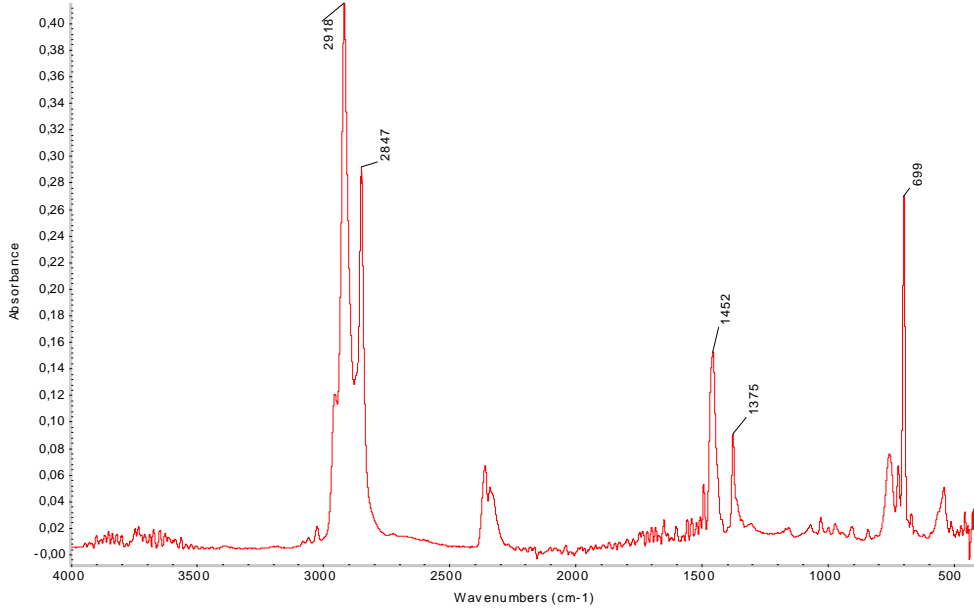
Çizelge 4.4 incelendiğinde 0,90M KSA altındaki derişimlerinde filmlerin sülfolama oranlarının % 12 den düşük olduğu dolayısıyla yapısında çok az sülfonik asit grubu

içeren bu filmlerin hidratlaşma sayıları 50 (Sülfonik asit içeren aromatik hidrokarbon membranlar için belirlenen değer[22,23,24])'in iki ve üç katı değerlere ulaşmıştır. Membranların 0,90M KSA derişimlerinde ulaştıkları iyon değiştirme kapasiteleri ise Nafion 117'nin iyon değiştirme değeri olan 0,90'a yakındır. Mekanik özellikler incelendiğinde membranların Elastik Modülüs değerleri Nafion 117 nin 249 MPa değerine göre düşük bulunmuştur, kopmadaki uzama değerleri ise Nafion'un %225 değerine göre yüksektir. Kopmadaki kuvvet değerleri ise Nafion'un 45 MPa değerine oldukça yakın bulunmuştur. Çizelge 4.4. deki veriler dikkate alınarak SEBS/PP/MUM karışımından hazırlanan membranların 0,90 M KSA derişiminde değişik sürelerde sülfolanmasına karar verilmiştir.

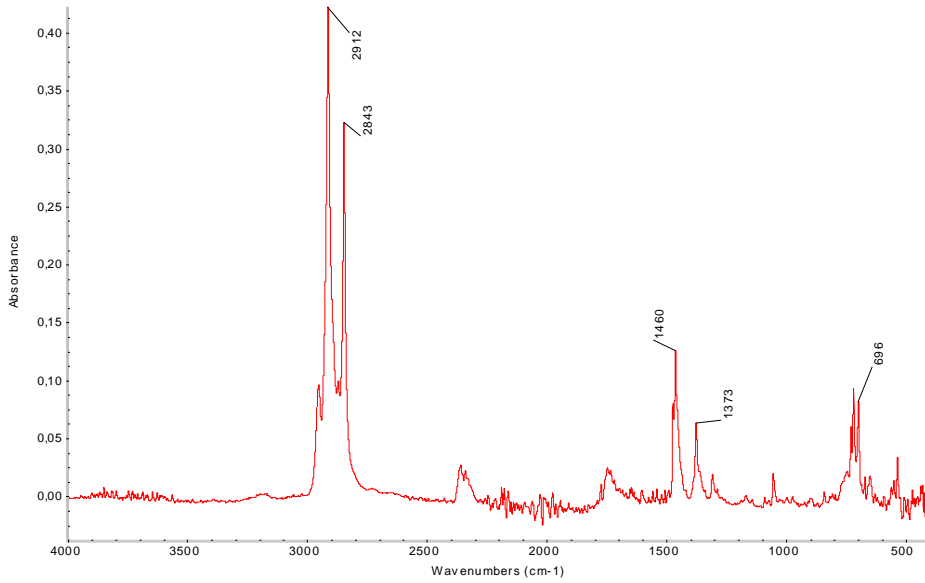
4.2.2. SEBS/PP/MUM Membranlarının ATR-FTIR Karakterizasyonu

Deneysel teknikler bölümünde açıklandığı gibi SEBS/PP/MUM karışımının önce ATR-FTIR karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.15 de % 68 oranında SEBS içeren SEBS/PP/MUM karışımından, Şekil 4.16. de ise %35 SEBS içeren SEBS/PP/MUM karışımından hazırlanan filmlerin ATR-FTIR spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlarda 699 cm^{-1} ve 696 cm^{-1} de gözlemlenen absorban değerleri aromatik halkadaki C-H düzlem dışı bükülmelerine aittir(Kwee, et al., 2005). 1452 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} de gözlenen absorbanlar ise etilen-bütlen ve polipropilen kısımlarda bulunan CH_3 gruplarındaki C-H asimetric gerilmelerine, 1375 cm^{-1} ve 1373 cm^{-1} deki absorbanlar ise CH_2 gruplarının deformasyon titreşimlerine aittir [86,87]. Spektrumda 2847 , 2843 cm^{-1} ve 2918 , 2912 cm^{-1} de gözlemlenen absorbanlar ise CH_2 gruplarının asimetric titreşimlerine aittir [88].

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 karşılaştırıldığında, % 68 oranında SEBS içeren karışımında aromatik halka miktarı fazla olduğundan Şekil 4.15 deki 699 cm^{-1} gözlenen aromatik halkadaki C-H düzlem dışı bükülmelerine ait absorban şiddeti Şekil 4.16 de % 35 SEBS içeren karışımın 696 cm^{-1} gözlenen absorban şiddetine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



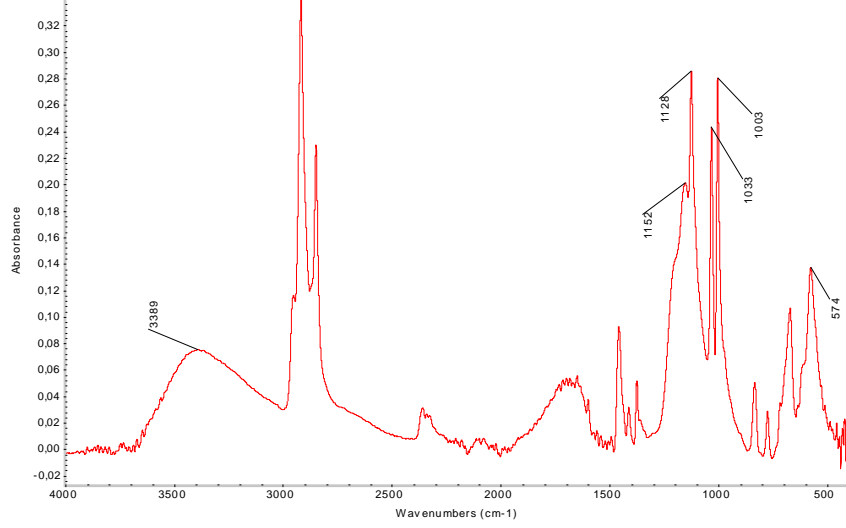
Şekil 4.15. %68 oranında SEBS içeren SEBS/PP/MUM harmanının ATR-FTIR spektrumu



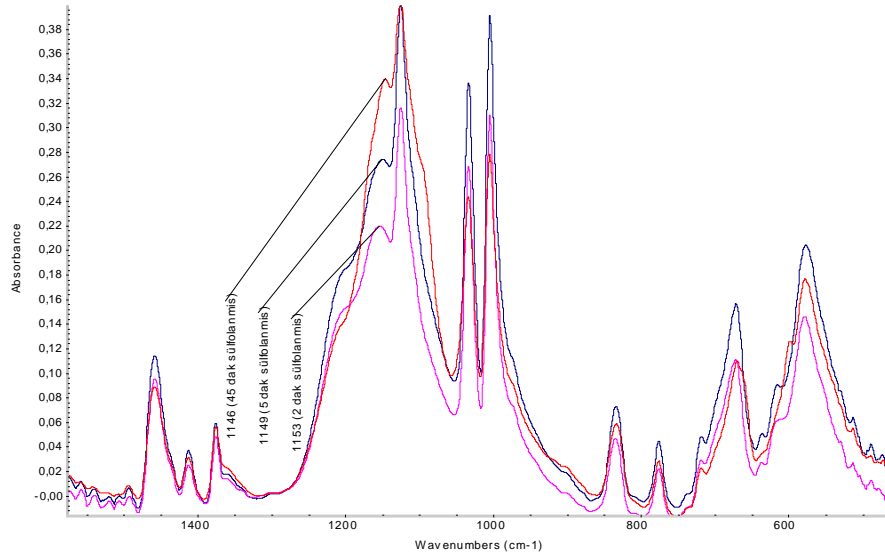
Şekil 4.16. %35 oranında SEBS içeren SEBS/PP/MUM harmanının ATR-FTIR spektrumu

Şekil 4.17 de 0,90 M KSA ile %40,8 oranında sülfolanmış 68S kodlu SEBS/PP/MUM harmanının ATR-FTIR spektrumu verilmektedir. 574 cm⁻¹, 1128 cm⁻¹, 1152 cm⁻¹ de bulunan absorbanlar aromatik halkaya bağlanmış sülfonik asit gruplarının titreşimlerine, 1003 cm⁻¹ ve 1033 cm⁻¹ deki absorbanlar ise bağlı grup içeren

(süstitüe olmuş) aromatik halkanın titreşimleridir [69]. 3389 cm^{-1} de tepe noktasına sahip 3200 cm^{-1} ile 3600 cm^{-1} arasında bulunan geniş absorbands ise yapıda bulunan ve sülfonik asit grubu ile hidrojen bağı yapan su moleküllerindeki OH titreşimlerine aittir [89].



Şekil 4.17. 0,90M klorosülfonik asit ile % 40,8 sülfolanmış % 68 SEBS içeren SEBS/PP/MUM harmanının ATR-FTIR spektrumu

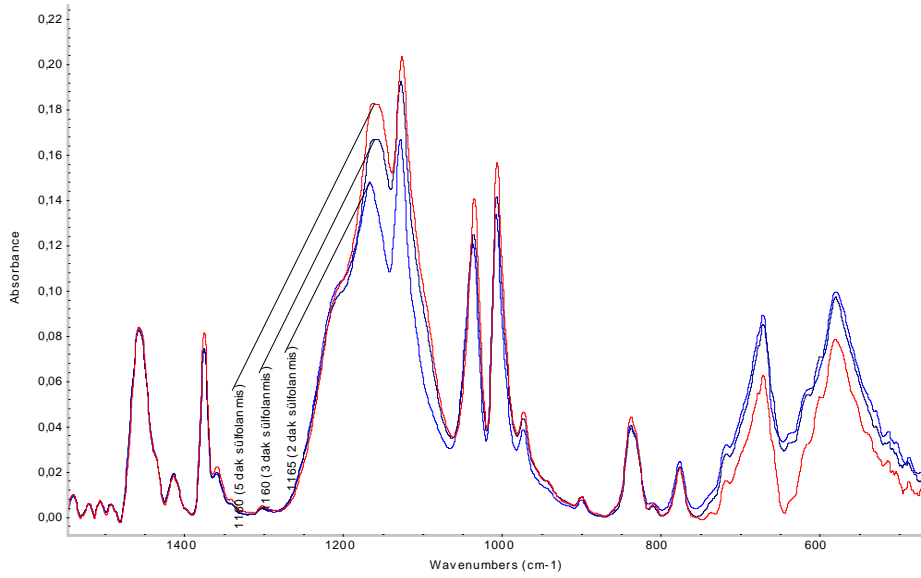


Şekil 4.18. 0,90 M klorosülfonik asit derişiminde %40,8 , %97,5, %87,3 oranında sülfolanmış 68S kodlu SEBS/PP/MUM harmanının ATR-FTIR spektrumu.

Sülfolama süresi arttıkça yapıdaki sülfonik asit grubunun artışı ATR-FTIR spektrumundaki 1154 veya 575 cm^{-1} deki absorbands değerleri takip edilerek gözlemlenebilir. Şekil 4.18 de 0,90 M klorosülfonik asit ile %40,8 , %97,5, %87,3

oranında sülfolanmış 68S kodlu SEBS/PP/MUM harmanının ATR-FTIR spektrumu verilmektedir. 1146, 1149 ve 1153 cm^{-1} deki sülfonik asit gruplarına ait absorptans değerlerinin sülfolama süresi ile değişimi verilmiştir, sülfolama süresi arttikça belirtilen frekanstaki absorptans değerinin artması yapıya daha fazla sülfonik asit grubunun takıldığını göstermektedir.

şekil 4.19 da ise bileşimindeki SEBS oranı % 35 olan SEBS/PP/MUM harmanı için 0,90 M KSA derişiminde %8,55, %9,54 ve %12,4 oranında sülfolanmış membranların ATR-FTIR spektrumları verilmektedir. 1160 ve 1165 cm^{-1} de gözlemlenen sülfonik asit gruplarına ait absorptans şiddeti sülfolama süresi arttikça artmaktadır.



şekil 4.19 0,90 M klorosülfonik asit derişiminde %8,55, %9,54 ve %12,4 oranında sülfolanmış 35S kodlu SEBS/PP/MUM harmanı ATR-FTIR spektrumu.

4.2.3. SEBS/PP/MUM Membranlarının Mekanik Özellikleri

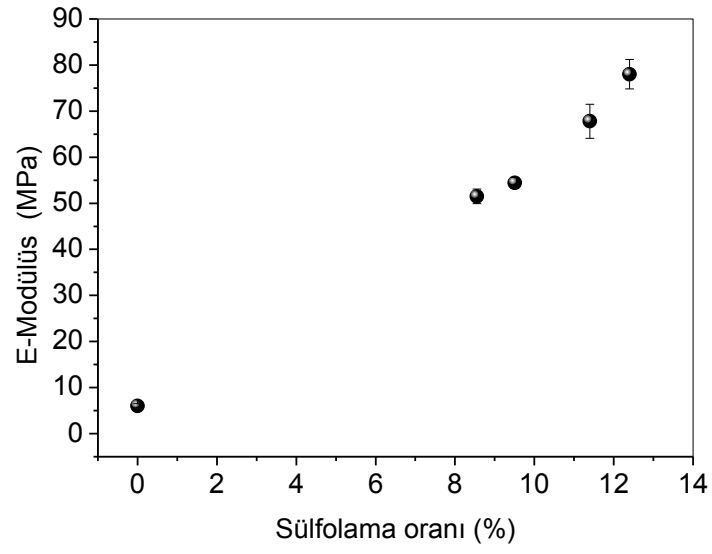
Mekanik analizler sonucunda, sülfolanmış ve sülfolanmamış membranın kopmadaki uzama, elastik modülüs değeri, kopmadaki kuvvet gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir.

Çizelge 4.5 de membranların sülfolama oranı, süresi ve mekanik özelliklerinin değişimi toplu halde verilmiştir. Çizelgede öncelikle 35S kodlu membranlar için sülfolama süresi arttıkça sülfolama oranı artmakta iken 68S kodlu membranlarda 5 dak sülfolama süresine kadar artmakta ve daha uzun sülfolama sürelerinde gerçekleşen yan reaksiyonlar nedeniyle sülfolama oranı azalmaktadır[104].

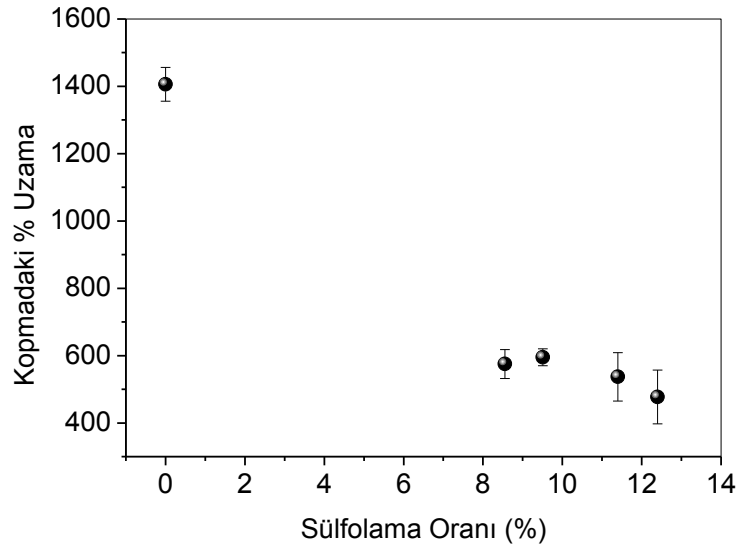
Şekil 4.20, 4.21 ve Şekil 4.22. incelendiğinde 35S kodlu membranlar için E-Modülüs değeri ve kopmadaki kuvvet, sülfolama oranı ile artarken, kopmadaki % uzama değeri düşüş eğilimi göstermiştir. Bu durum sülfolama miktarının artması ile membranların daha sert bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.5. %35 ve %68 SEBS içeren SEBS/PP/MUM karışımlarından hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri

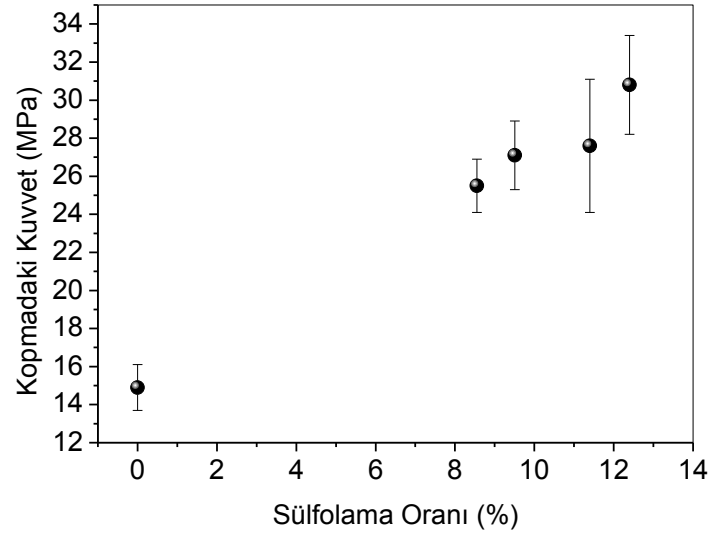
Membran Kodu	Membran Bileşimindeki SEBS Yüzdesi	Sülfolama Oranı (%)	Sülfolanma süresi(dak)	E-Modülüs MPa	Kopmadaki Uzama (%)	Kopmadaki Kuvvet (MPa)
35S09M2	35	8,55	2	51,5 ± 1,6	575 ± 43	25,5 ± 1,4
35S09M3	35	9,51	3	54,4 ± 1,2	595 ± 25	27,1 ± 1,8
35S09M4	35	11,4	4	67,8 ± 3,7	537 ± 72	27,6 ± 3,5
35S09M5	35	12,4	5	78,0 ± 3,2	477 ± 80	30,8 ± 2,6
68S09M2	68	40,8	2	20,2 ± 4,3	789 ± 63	24,3 ± 3,9
68S09M3	68	64,5	3	27,0 ± 1,3	593 ± 27	18,8 ± 0,2
68S09M4	68	65,2	4	29,0 ± 3,1	554 ± 36	19,0 ± 0,6
68S09M5	68	97,5	5	33,0 ± 2,2	504 ± 30	18,1 ± 0,4
68S09M15	68	62,2	15	37,5 ± 3,6	372 ± 91	16,0 ± 1,6
68S09M30	68	57,1	30	32,0 ± 2,7	243 ± 52	13,7 ± 0,8
68S09M45	68	87,3	45	35,0 ± 1,7	406 ± 67	21,8 ± 1,8
68S09M60	68	76,4	60	32,0 ± 1,4	311 ± 81	13,7 ± 4,1
Sülfolanmamış Karışım (%35 SEBS, %10 PP, %54 mum)	35	–	–	6 ± 0,5	1406 ± 50	14,9 ± 1,2
Sülfolanmamış Karışım (%68 SEBS, %5 PP, %27 mum)	68	–	–	3,4 ± 0,6	1461 ± 40	18,2 ± 1,4
SEBS	100	–	–	2,7 ± 0,3	1148 ± 28	42 ± 2
PP [103]	–	–	–	1800 ± 200	150 ± 10	30 ± 0,12



Şekil 4.20. 35S kodlu membranların, E-Modülüs değerinin sülfolama oranı ile değişimi.



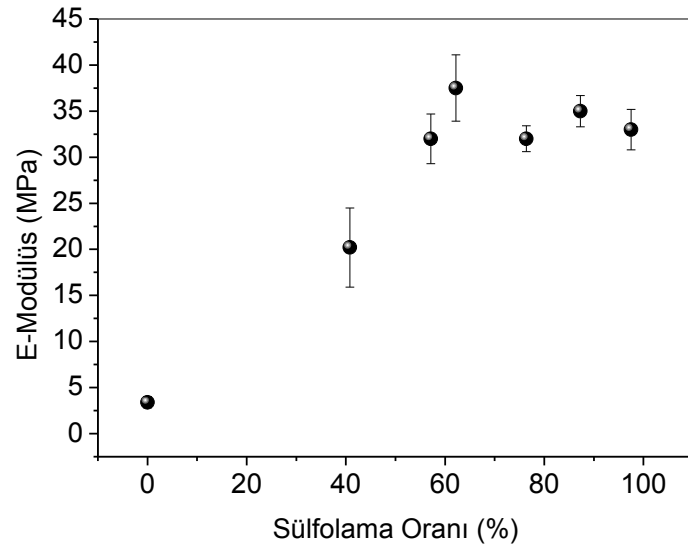
Şekil 4.21. 35S kodlu membranların, kopmadaki % uzamasının sülfolama oranı ile değişimi



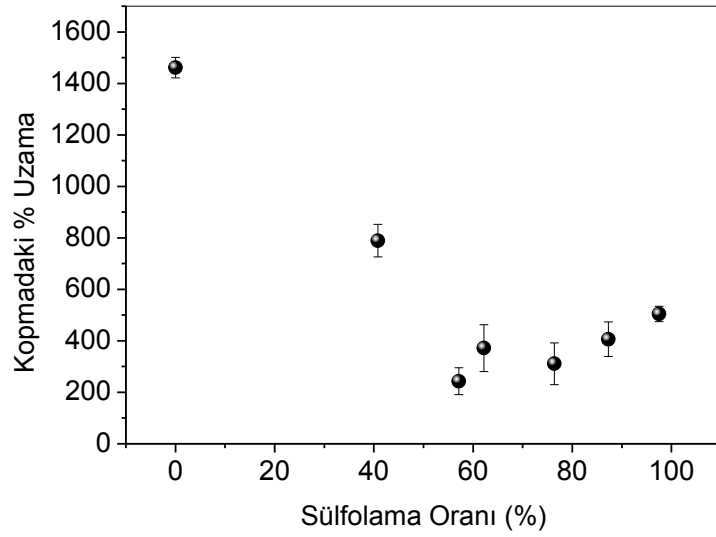
Şekil 4.22. 35Skodlu membranların, kopmadaki kuvvet değerinin sülfolama oranı ile değişimi

Şekil 4.23, 4.24 ve Şekil 4.25 incelendiğinde 68S kodlu membranlar için E-modülüs değerinin % 60 sülfolama oranına kadar yükseldiği, bu orandan sonra ise önemli bir değişim göstermediği, kopmadaki % uzamanın % 60 sülfolama oranına kadar hızlı bir düşüş gösterdiği, bu orandan sonra ise önemli bir değişim göstermediği ve kopmadaki kuvvet değerlerinin ise 20 MPa civarında olduğu ve belirgin bir artma yada azalma eğilimi göstermediği görülmüştür. 35S kodlu membranların E-Modülüs değerleri 68S kodlu membranlardan yüksektir ve kopmadaki % uzamanın azalma miktarı 68S kodlu membranlarda daha fazladır, bu durum 35S kodlu membranlarda E-Modülüs değerini arttıran PP oranının fazla olmasına ve membranlarda hidrofilik-hidrofobik çekişmesine sebep olan ve mekanik dayanımı zayıflatan sülfonik asit gruplarının miktarının 68S kodlu membranlarda daha fazla olmasına bağlanabilir.

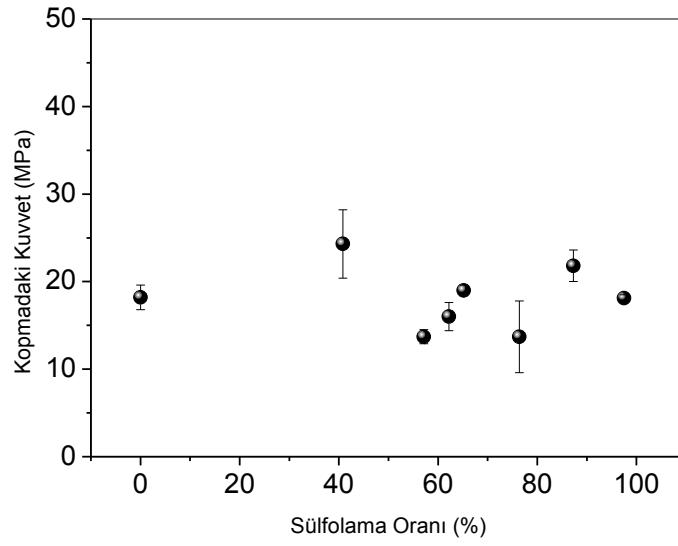
Ancak membranların kuvvet-uzama grafikleri (Şekil.4.26) incelendiğinde membranların sülfolama süresinin artmasıyla daha sert bir yapıya ulaşmalarına karşın elastomerik yapılarını hala muhafaza ettikleri de görülmektedir.



Şekil 4.23. 68S Kodlu Membranların, E-Modülüs değerinin sülfolama oranı ile değişimi

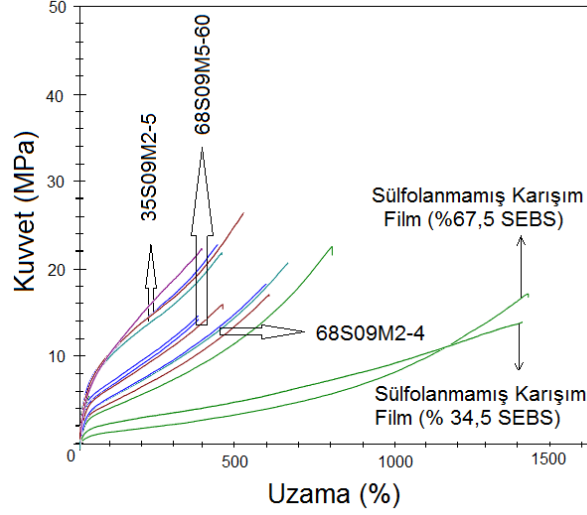


Şekil 4.24 68S kodlu membranların, kopmadaki % Uzamasının sülfolama oranı ile değişimi



Şekil 4.25 68Skodlu membranların, kopmadaki kuvvet değerinin sülfolama oranı ile değişimi

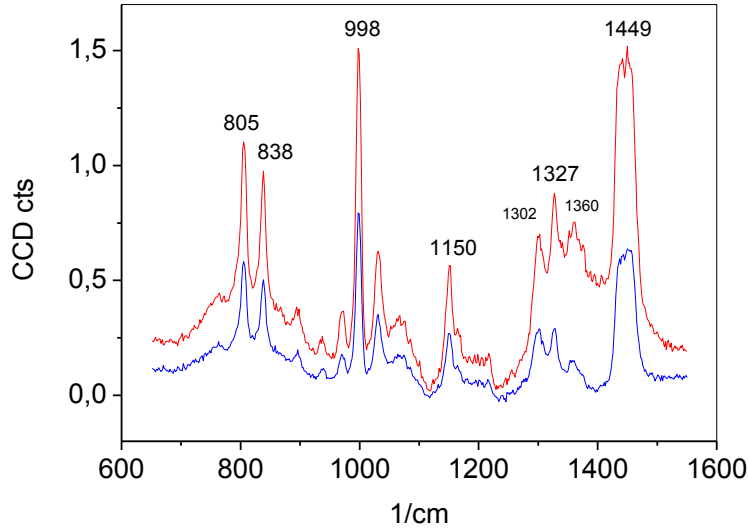
Ancak membranların kuru halde iken ölçülen mekanik özellikleri uygulamada ne kadar iyi performans göstereceğini kanıtlamamaktadır çünkü yakıt hücresinde kullanılan membranlar hücrenin gerçek çalışma koşullarında, sıcaklık ve nem değerlerine göre mikro skalada sürekli boyut değişimine uğramaktadır bu durum membranın sürekli içsel gerilmeler yaşamasına neden olmaktadır, membranların gerçek mekanik davranışlarının ölçülmesi için sıcaklık ve nem kontrolünün çok hassas bir şekilde yapılabildiği mekanik ölçüm sistemlerine ihtiyaç vardır [91].



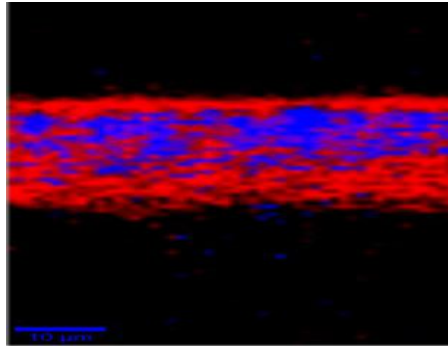
Şekil 4.26. Sülfolanmamış Karışım (%68 SEBS ve % 35 SEBS), 68S09M2-4 (2, 3, 4 dak sülfolanmış), 68S09M5-60 (5 dak ve 60 dak arası sülfolanmış), 35S09M2-5 (2 dak ve 5 dak arası sülfolanmış) membranların Kuvvet-Uzama Eğrileri

4.2.4. SEBS/PP/MUM Membranlarının Konfokal Raman Spektroskopisi

Şekil 4.27. de sülfolanmamış S35 kodlu film için alınan Raman spektrumu ve Şekil 4.28 de ise bu spektrumun renk kodlu Raman görüntüsü verilmiştir. 805 ve 835 cm^{-1} de gözlenen absorpsiyonlar ana zincire tek noktadan bağlı(mono sübtütüe) aromatik halka titreşimlerine aittir. 998 cm^{-1} de gözlenen absorpsiyon aromatik halka C=C titreşimlerine aittir. 1150 cm^{-1} deki absorpsiyon aromatik halka üzerindeki tersiyer karbona aittir. 1302 , 1327 , 1360 cm^{-1} de ki absorpsiyonlar ise CH_2 titreşimlerine aittir. 1449 cm^{-1} deki absorpsiyon ise CH_3 ve CH_2 titreşimlerine aittir [92,93,94,95]. Şekil 4.27 de 4500 noktadan alınan kesit yüzeyi Raman taramasında birbirinden sadece absorpsiyon şiddeti açısından farklı iki spektrum kaydedilmiştir, bu spektrumların yoğunluğu ve dağılımları Şekil 4.28 de verilmiştir. Kırmızı spektrumda aromatik halkaya ait absorpsiyon şiddetlerinin (805 , 838 , 998 ve 1150 cm^{-1}) mavi spektruma göre yüksek olduğu görülmektedir, bu durum örneğin yapısında aromatik kısımlar içeren SEBS kopolimerinin bazı bölgelerde çok bazı bölgelerde az miktarda olduğunu göstermektedir.

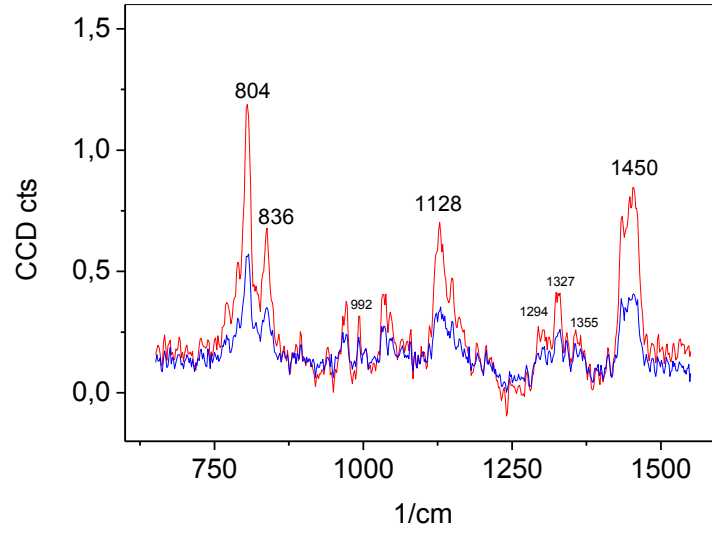


Şekil 4.27. % 35 SEBS içeren SEBS/PP/MUM karışımından hazırlanan sülfolanmamış film için elde edilen Raman spektrumu

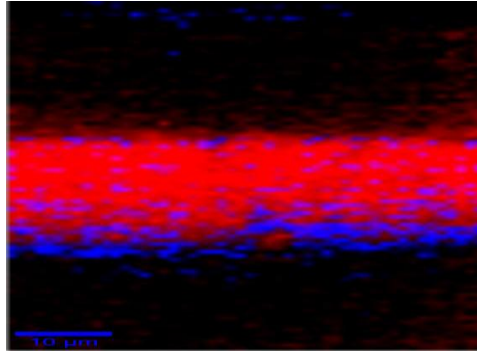


Şekil 4.28. % 35 SEBS içeren SEBS/PP/MUM karışımından hazırlanan sülfolanmamış film için elde edilen renk kodlu Raman görüntüsü

Şekil 4.29 de 2 dakika sülfolanmış S3509M2 membranına ait kesit yüzeyinin taramalı Raman spektrumu verilmiştir. Spektrumda 804 cm^{-1} deki absorbands şiddetinin sülfolama ile Şekil 4.27 ye göre artması, ve 992 cm^{-1} deki (Şekil 4.27 de 998 cm^{-1}) absorbands şiddetinin azalmasının aromatik halkanın yan zincire bağlandığı noktaya göre para konumundan sülfolandığını göstermektedir, 1128 cm^{-1} deki absorbands ise C-S bağına ait titreşimdir [92]. Şekil 4.29 da kırmızı ve mavi olarak verilen iki spektrum elde edilmiştir. Şekil 4.30 de ise bu iki spektrumun kesit yüzeyinde dağılımı verilmiştir. Mavi spektrumda sülfolanmış aromatik halkaya ait absorbands şiddetlerinin kırmızı spektruma göre daha az olduğu görülmektedir, bu durum örneğin kesit yüzeyinde az ve çok sülfolanmış bölgelerin olduğunu göstermektedir.

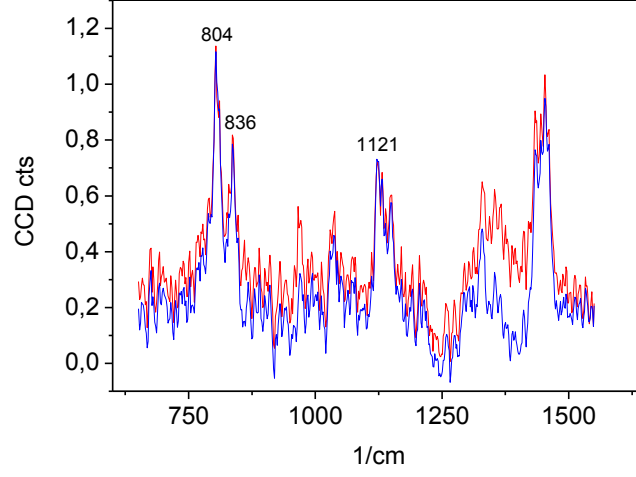


Şekil 4.29. S3509M2 (2 dak sülfolanmış) film için alınan Raman spektrumu

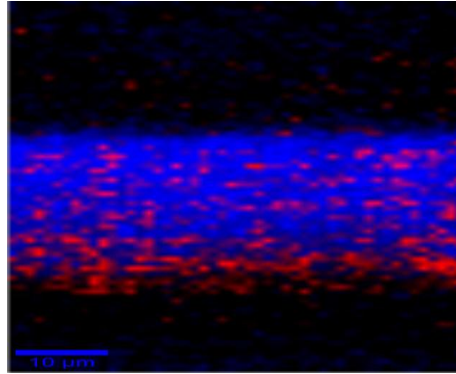


Şekil 4.30. S3509M2 (2 dak sülfolanmış) film için alınan renk kodlu Raman görüntüsü

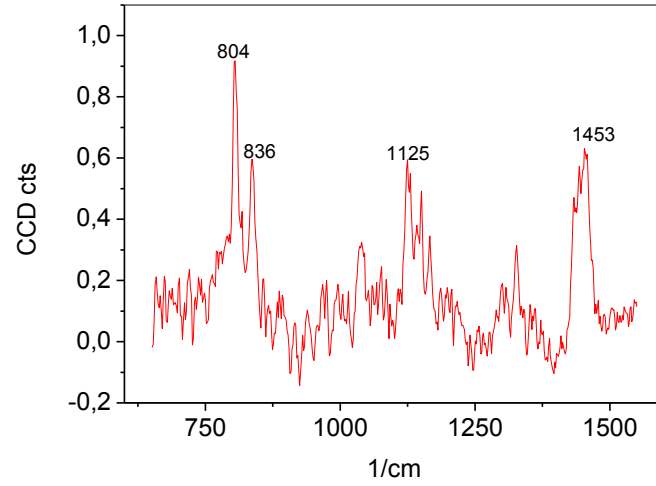
Şekil 4.31-34 incelendiğinde sülfolama süresinin artmasıyla birlikte filmlerin daha homojen bir şekilde sülfolandığı ve sülfolama ile gözlenen ilgili Raman absorbans şiddetlerinin arttığı görülmektedir.



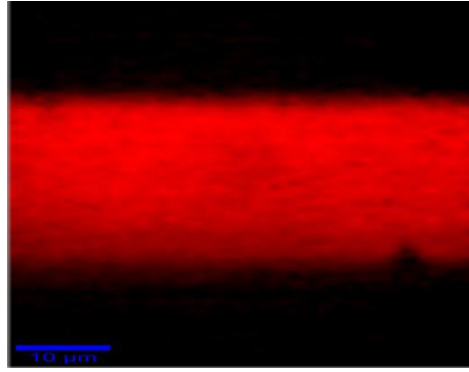
Şekil 4.31. S3509M3 (3 dak sülfolanmış) film için alınan Raman spektrumu



Şekil 4.32. S3509M3 (3 dak sülfolanmış) film için alınan renk kodlu Raman spektrumu

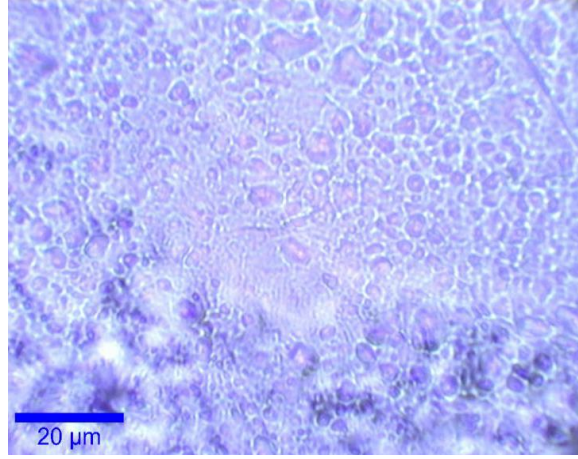


Şekil 4.33. S3509M5 (5 dak sülfolanmış) film için alınan Raman spektrumu

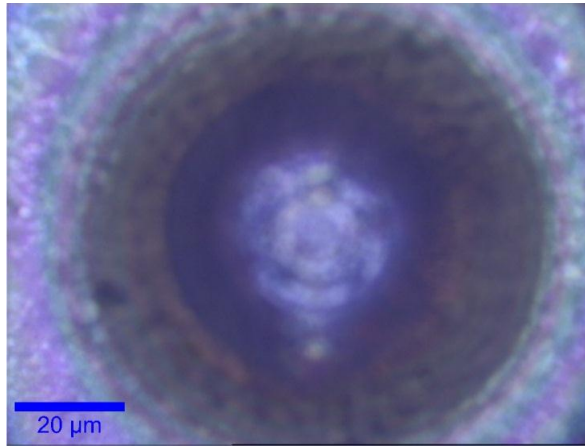


Şekil 4.34. S3509M5 (5 dak sülfolanmış) film için alınan renk kodlu Raman görüntüsü

Sülfolama oranı yüksek stiren bazlı polimerlerin floresan özellikleri nedeniyle Raman spektroskopisinde analizlerinin yapılması çok zordur [92]. 68S kodlu membranlar için ortaya çıkan lazer aydınlatmasından önce ve sonraki floresan ışımalar Şekil 4.35 ve 4.36 da verilmiştir. Bu nedenle %68 SEBS içeren SEBS/PP/MUM karışımından hazırlanan sülfolanmış filmlerin Raman spektrumları alınamamıştır.



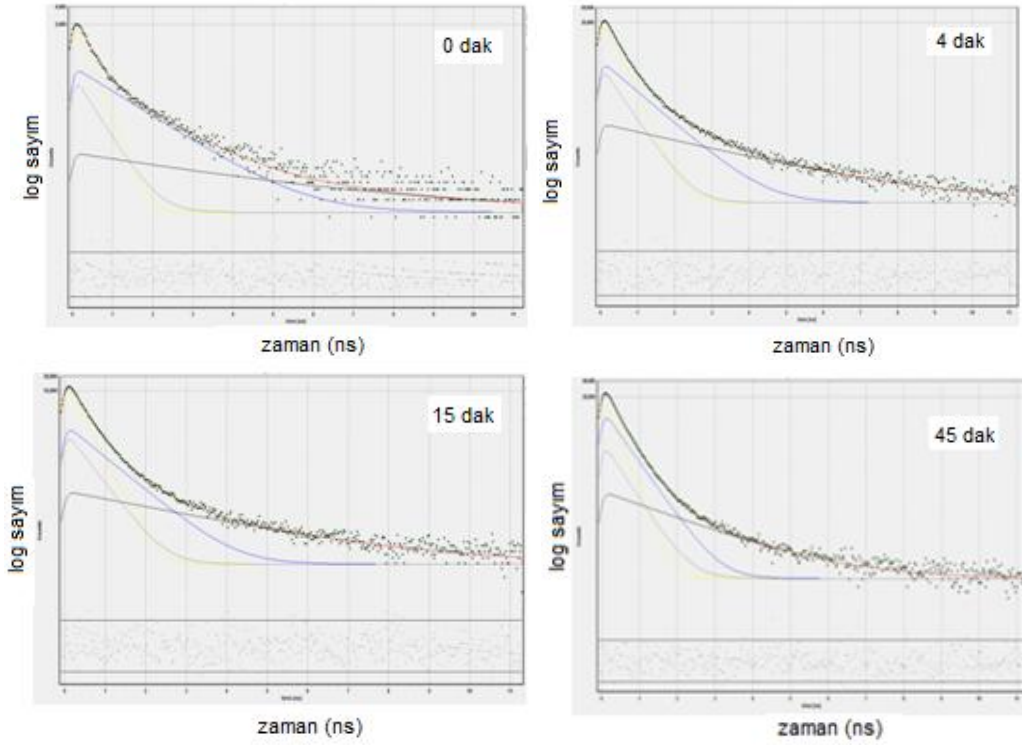
Şekil 4.35. 68S kodlu membranlar için ortaya çıkan floresan ışımaya (Lazer ile aydınlatmadan önce)



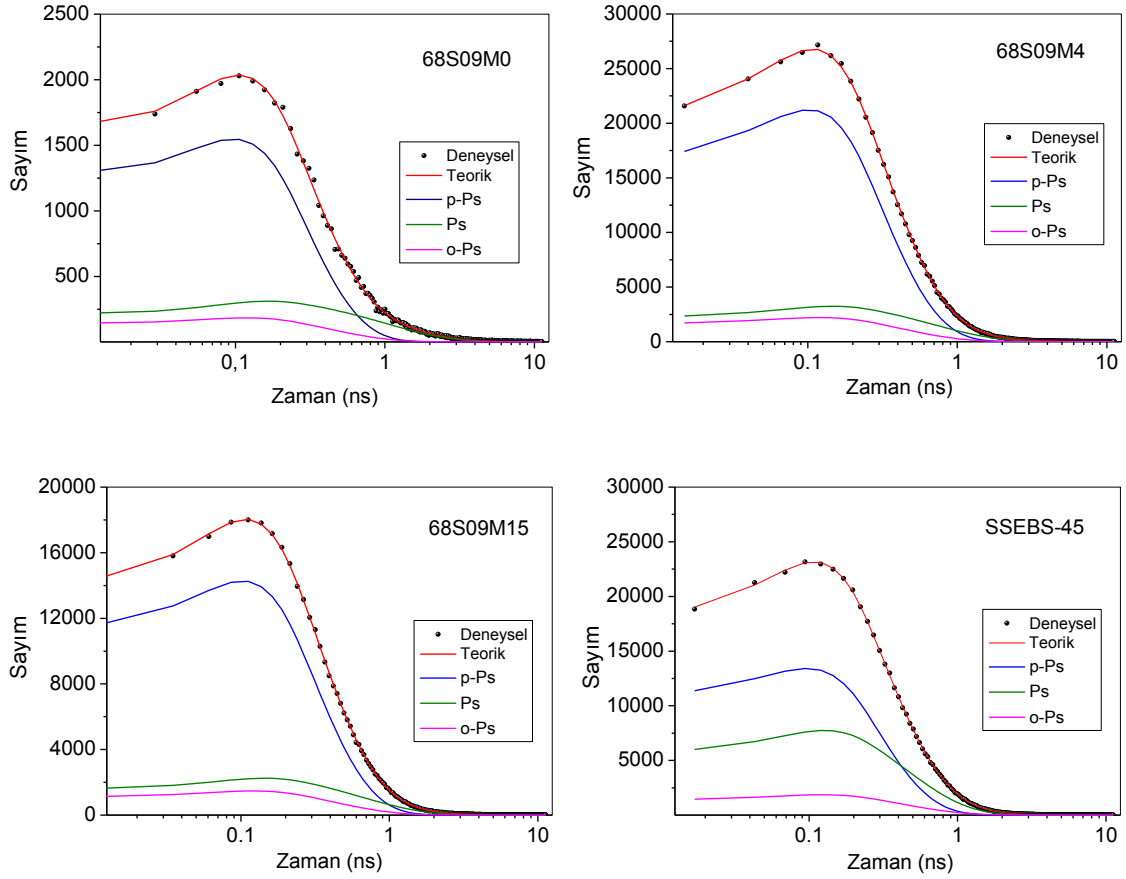
Şekil 4.36. 68S kodlu membranlar için ortaya çıkan floresan ışımaya (Lazer ile aydınlatmadan sonra)

4.2.5. SEBS/PP/MUM Membranlarının PAL Spektroskopisi

Daha önce belirtildiği gibi membranın proton iletkenliği asitliği, su kapasitesi, kimyasal yapı, morfoloji ve sıcaklığın yanı sıra proton iletim kanallarının büyüklüğü ile de ilgilidir. Hazırlanan membranların yapısında bulunan nano boşlukların iletkenlik yolu (kanalcıklar) ile orantılı olduğu düşünülerek hazırlanan SEBS/PP/MUM kompozit membranların pozitron yok olma yaşam süresi spektrometresi (PALS) ile karakterize edilmiştir. Sülfolanmamış % 68 oranında SEBS içeren SEBS/PP/MUM kompozit membranın ve bu membranın 4 dak. 15 dak. 45 dak. sülfolanması sonucunda elde edilen ve 68S09M4, 68S09M15 ve 68S09M45 olarak isimlendirilen membranların her bir döngüde 1×10^6 sayım yapılarak 10 döngü sonunda elde edilen pozitron sönümünün zamanla değişimini gösteren işlenmemiş PAL spektrumları Şekil 4.37. de verilmiştir. Bu spektrumların LT9 yazılımı kullanılarak bileşenlerine ayrılması sonunda elde edilen Spektrumlar Şekil 4.38. verilmiştir.



Şekil 4.37. % 68 oranında SEBS içeren SEBS/PP/MUM membranlarının işlenmemiş PAL spektrumları.



Şekil 4.38. a) % 68 oranında SEBS içeren SEBS/PP/MUM membranının ve sırasıyla b) 4 dak c) 15 dak ve c) 45 dak. sülfolanmış 68S09M4, 68S09M15 ve 68S09M45 membranlarının PAL spektrumlarının bant ayırması sonunda elde edilen sönüm spektrumları.

PAL spektrumlarının analiz edilirken kompozit içinde iki farklı nano oluşumun var olabileceği düşünülerek spektrumlar önce 4 bileşene göre (serbest pozitron, para-pozitronyum (p-Ps), ve kristalin ve/veya amorf bölgede sönen orto-pozitronyum (o-Ps₁), amorf bölgede sönen orto-pozitronyum (o-Ps₂)) eğrisel uyarılma yapılmıştır. Yapılan analizler sonunda 4. bileşen için 0 şiddet elde edilmiştir. Bu sonuç membran içinde belirli bir boyut dağılıma sahip olan tek bir nano çevrenin var olduğunu göstermiştir. 68S kodlu membranların 3 bileşene (serbest pozitron, para-pozitronyum (p-Ps), ve orto-pozitronyum (o-Ps)) göre çözülmesi sonunda o-Ps için elde edilen pikin şiddetinin (I_3) ve yaşam süresinin (τ_3) sülfolama süresi ile değişimi Çizelge 4.6 da verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi sülfolama oranının artmasıyla sönüm süresi azalma göstermiştir. O-Ps sönüm süresinin azalması sülfolama ile boşluk büyüklüğünün de azaldığını göstermektedir.

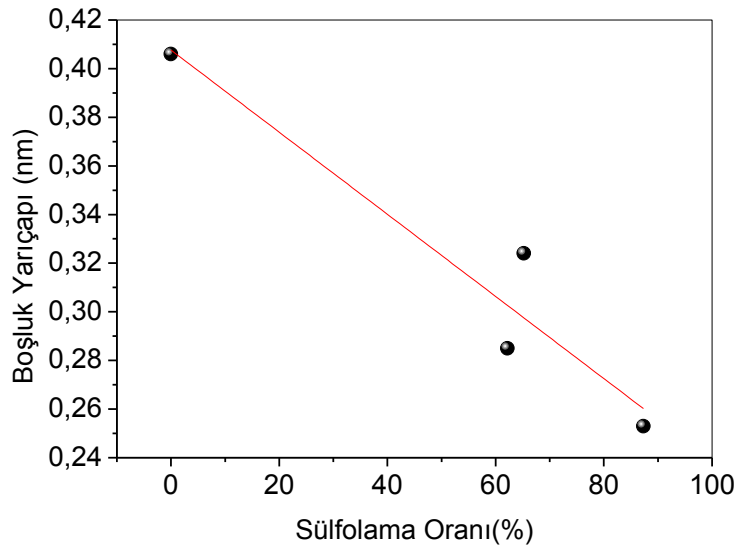
Çizelge 4.6. 68S kodlu membranların PAL spektrumlarının değerlendirilmesi sonunda elde edilen parametreler

Membran Adı	Sülfolama oranı (%)	I_3	(τ_3) (ns)
68SEBS09M0	0	3,80	3.700
68SEBS09M4	65,2	3,99	2.470
68SEBS09M15	62,2	0,20	2.001
68SEBS09M45	87,3	4,56	1.675

Spektrumların değerlendirilmesi sonunda elde edilen sönüm süreleri (τ_3) değerleri ve Aşağıda verilen Tao-Eldrup eşitliği kullanılarak, membranların serbest hacim boşluk yarıçapları hesaplanmıştır [96]. Boşluk yarıçapının sülfolama oranı ile değişimi Şekil 4.39 de verilmiştir.

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (\text{Tao-Eldrup Eşitliği}) \quad (4.6)$$

Şekil 4.39 den de görüldüğü gibi sülfolama oranının artmasıyla yani yapıya hacimli SO_3^- gruplarının katılmasıyla SEBS/PP/MUM kompozit membranların nano boşlukları 0.405 nm den 0.253 nm ye doğrusal azalma göstermiştir. Bu sonuçlar sülfolamanın membran üzerinde önemli morfolojik değişiklikler yarattığını göstermektedir.



Şekil 4.39. SEBS/PP/MUM membranlarının serbest hacim boşluk yarıçapının sülfolama oranı ile değişimi.

4.2.6 SEBS/PP/MUM Membranlarının Termogravimetrik Analizleri

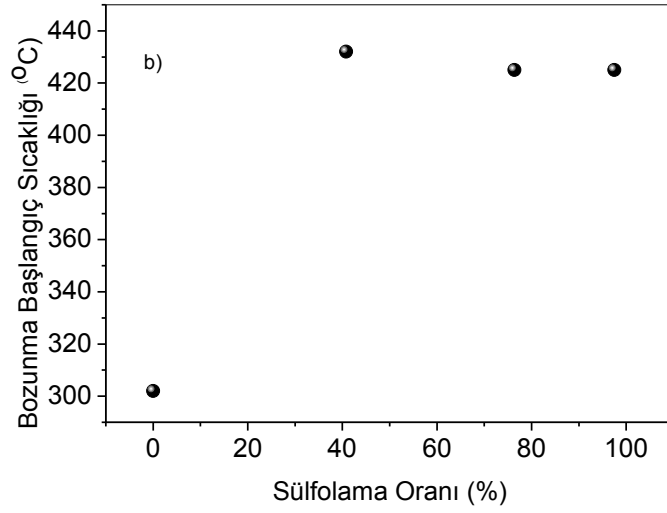
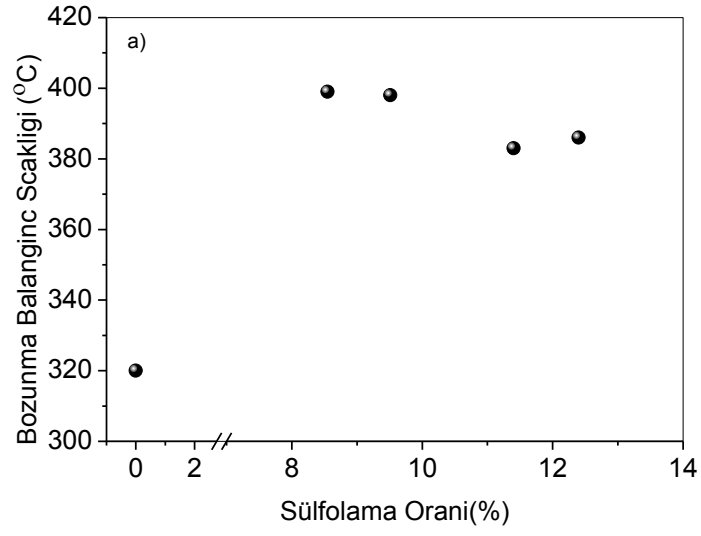
S35 ve S68 kodlu sülfolanmış ve sülfolanmamış membranların ısı kararlılıkları Perkin Elmer (Pyris 1 TGA) marka termogravimetrik analizör kullanılarak azot atmosferinde ve 20 °C/min ısıtma hızında 50-600 °C arasında ölçülmüştür. Elde edilen termogramların bozunma maksimum sıcaklıkları, bozunma başlangıç sıcaklıkları ve benzen sülfonik asit gruplarının kopma sıcaklıkları tespit edilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.7. de toplu bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 4.7. SEBS/PP/MUM karışımlarından hazırlanan filmlerin termogramları

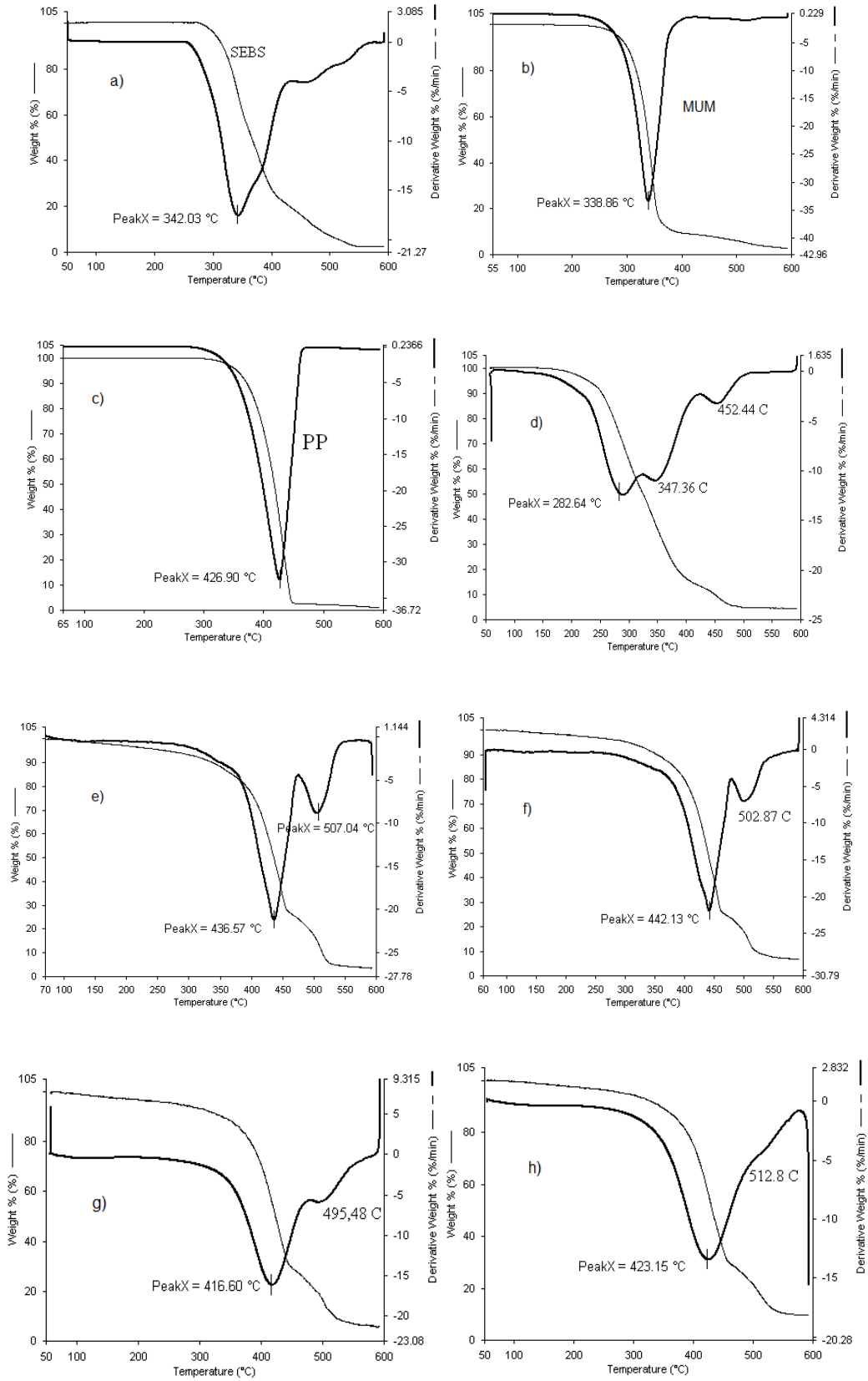
Örnek İsmi	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Maximum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Benzen Sülfonik Asit'in Kopmaya Başladığı sıcaklık (°C)	Benzen Sülfonik Asit'in Kopma Sıcaklığı (°C)
SEBS	309	342	—	—
PP	390	427	—	—
Mum	270	339	—	—
Sülfolanmamış %35 SEBS içeren SEBS/PP karışımı	320	347	—	—
Sülfolanmamış %68 SEBS içeren SEBS/PP karışımı	302	432	—	—
35S09M2	399	436	BD*	BD
35S09M3	398	442	BD	BD
35S09M4	383	416	BD	BD
35S09M5	386	423	BD	BD
68S09M2	432	461	259	300
68S09M5	425	452	256	293
68S09M60	425	460	261	295
* Belirgin Değil				

Şekil 4.40 da 35S ve 68S kodlu sülfolanmış filmlerin ısı kararlılıklarının artan sülfolanma oranı ile değişimi verilmiştir ve ısı kararlılığın sülfolanmamış membrana göre arttığı fakat artan sülfolanma oranlarında değişmediği görülmüştür.

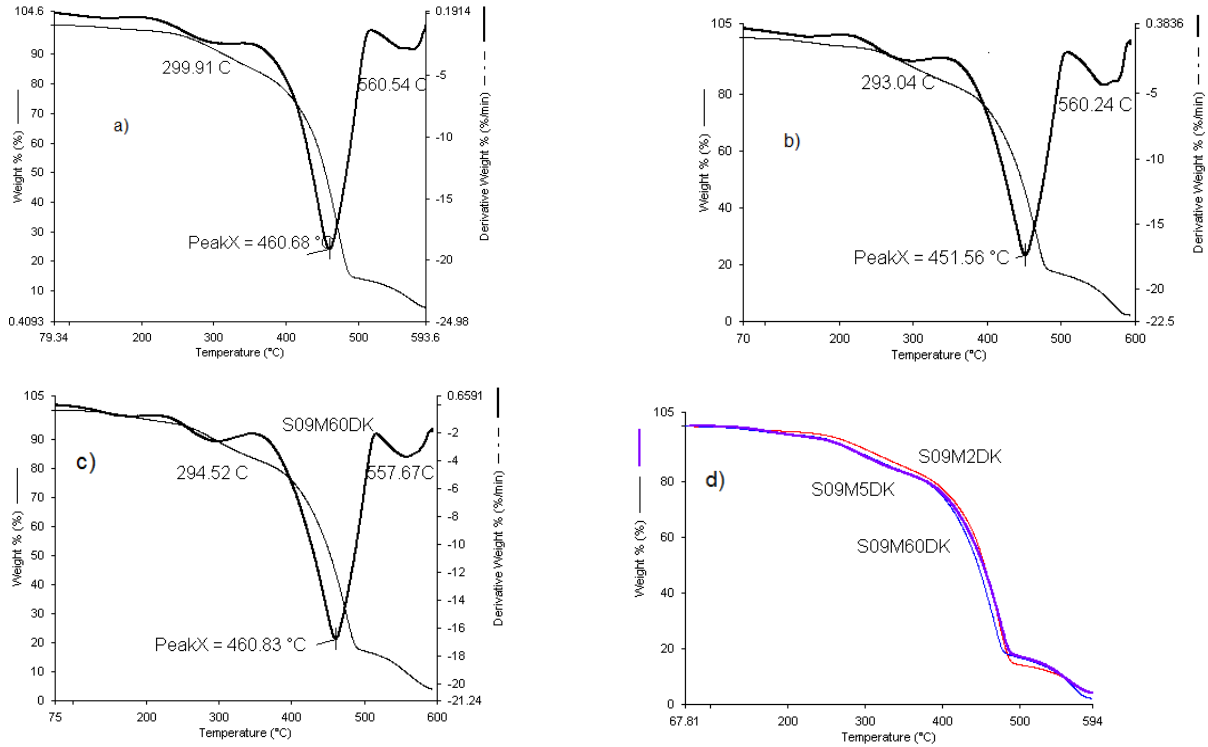
68S kodlu sülfolanmış filmlerin ısı kararlılıkları 35S kodlu sülfolanmış membranlara göre yaklaşık 30 °C daha büyük bulunmuştur. Bu durum yapıdaki sülfonik asit gruplarının 68S kodlu karışımlarda daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 68S kodlu membranlarda daha fazla sülfonik asit olduğundan benzen sülfonik asit gruplarının kopma başlangıç sıcaklıkları [97] belirgin bir şekilde 260 °C civarında gözlenmiştir, ancak 35S kodlu membranlarda bu durum belirgin bir şekilde görünmemektedir.



Şekil 4.40. 35S ve 68S kodlu sülfolanmış membranların sülfolama oranı ile ısı kararlılığının değişimi a) 35S kodlu membranlar b) 68S kodlu membranlar



Şekil 4.41.İsıl bozunma eğrileri: a) SEBS b) Mum c) PP d) Sulfolanmamış % 35 SEBS içeren SEBS/PP/MUM karışımı ve sulfolanmış karışımlar; e)35S09M2 f) 35S09M3 g) 35S09M4 h) 35S09M5



Şekil 4.42. Isıl bozunma eğrileri : a) 68S09M2 b) 68S09M5 c) 68S09M60 d) a,b,c termogramlarının karşılaştırması.

4.2.7. SEBS/PP/MUM Membranlarının % Şişme ve İyon Değiştirme Kapasitesi Değerlerinin Belirlenmesi

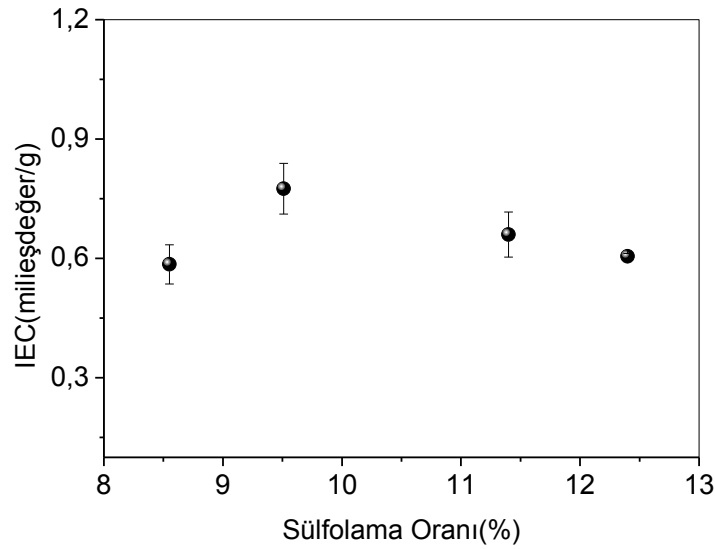
Membranların dengedeki su miktarları diğer bir ifade ile % şişme değerleri, iyon değiştirme kapasiteleri (IEC) ve hidratlaşma (λ) değeri (bir sülfonik asit grubu başına düşen suyun mol cinsinden miktarı) Çizelge 4.13. de sülfolama oranları ile birlikte verilmiştir.

35S kodlu sülfolanmış membranların artan sülfolama oranıyla birlikte iyon değiştirme kapasitelerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4.43). 68S kodlu membranların iyon değiştirme kapasitelerinin artan sülfolama oranı ile birlikte arttığı görülmüştür (Şekil 4.46). Bu sonuç bize karışıma daha fazla SEBS ilavesiyle yapıya katılan benzen halkalarının sülfolanma oranını arttırarak iyon değiştirme kapasitesi üzerine pozitif katkıda bulunduğunu göstermektedir. 35S kodlu membranların iyondeğiştirme kapasitelerinin değişmemesi nedeniyle % şişme değerlerinin artışına (Şekil 4.44) paralel olarak hidratlaşma sayıları da artış göstermiştir (Şekil 4.45).

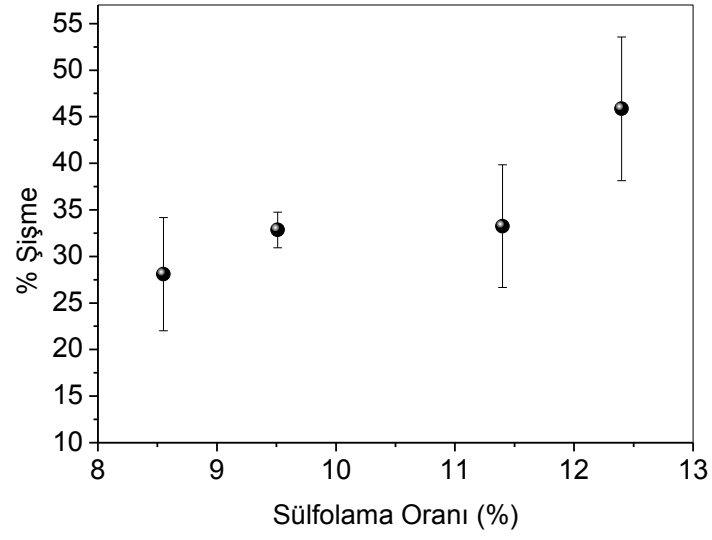
68S kodlu membranlarda iyon değiştirme kapasitesi artan sülfolama oranı ile birlikte sürekli artarak yapıdaki benzen halkalarının tamamına yakınının sülfolandığı % 97,5 sülfolama oranında maksimum 1,62 milieşdeğer/g iyon değiştirme kapasitesine ulaşmaktadır. Artan sülfolama oranına karşılık 68S kodlu membranların % şişme değerlerinin artışının (şekil 4.47) sınırlı kalması hidratlaşma sayısının artan sülfolama oranı ile azalmasını sağlamıştır (şekil 4.48).

Çizelge 4.13. 35S ve 68S Kodlu membranların IEC, % şişme ve Hidratlaşma sayıları

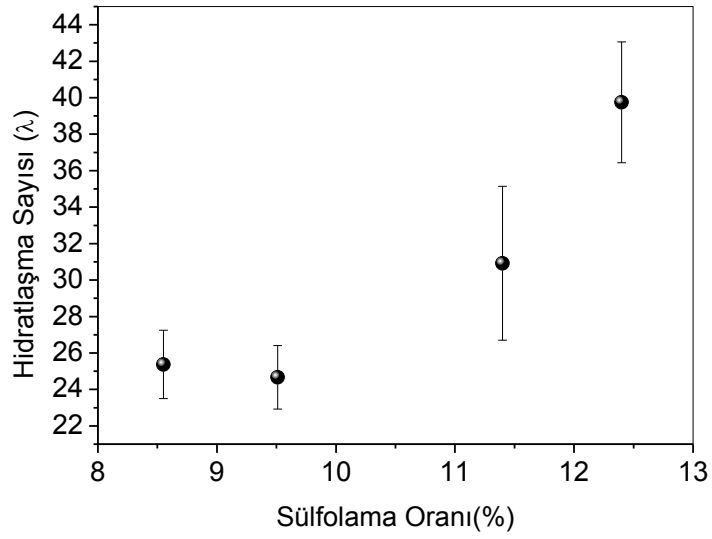
Membran Kodu	Sülfolanma süresi(dk)	Sülfolama (%)	IEC değeri (milieşdeğer/g)	% şişme değeri	Hidratlaşma sayısı (Λ)
35S09M2	2	8,55	0,59 \pm 0,05	28,1 \pm 6,1	25,37 \pm 1,87
35S09M3	3	9,51	0,78 \pm 0,06	32,9 \pm 1,9	24,66 \pm 1,74
35S09M4	4	11,4	0,66 \pm 0,06	33,3 \pm 6,6	30,92 \pm 4,22
35S09M5	5	12,4	0,61 \pm 0,01	45,9 \pm 7,7	39,75 \pm 3,32
68S09M2	2	40,8	0,82 \pm 0,04	76,3 \pm 3,5	47,74 \pm 2,15
68S09M3	3	64,5	1,16 \pm 0,08	102 \pm 5,8	34,23 \pm 2,10
68S09M4	4	65,2	1,29 \pm 0,09	118 \pm 3,5	42,08 \pm 0,90
68S09M5	5	97,5	1,62 \pm 0,17	112 \pm 6,4	24,78 \pm 0,56
68S09M15	15	62,2	1,12 \pm 0,07	77,8 \pm 3,2	28,54 \pm 1,47
68S09M30	30	57,1	1,06 \pm 0,04	108 \pm 11,3	38,01 \pm 2,70
68S09M45	45	87,3	1,55 \pm 0,06	114 \pm 9,9	25,75 \pm 0,68
68S09M60	60	76,4	1,35 \pm 0,09	121 \pm 9,4	31,54 \pm 2,38
Nafion 112*	*(Mokrini ve Huelnaut, 2006)	–	0,74	–	16,95
Nafion 117*	*(Mokrini ve Huelnaut, 2006)	–	0,90	–	22,00



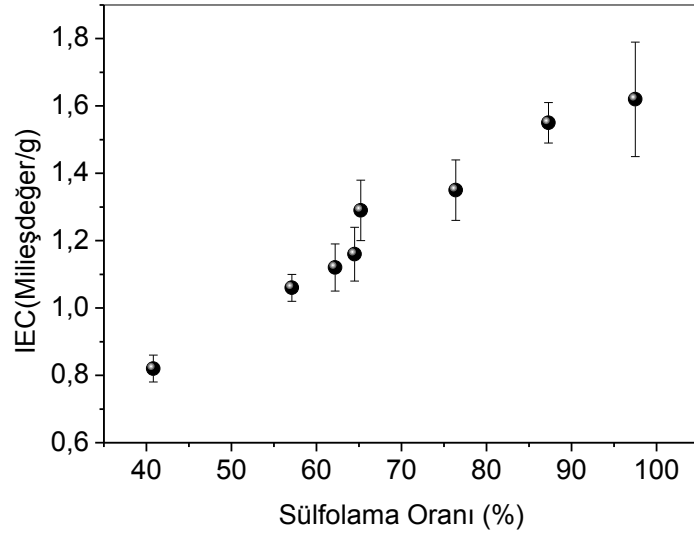
şekil 4.43. 35S kodlu sülfolanmış membranların iyon değişim kapasitesinin sülfolama oranı ile değişimi



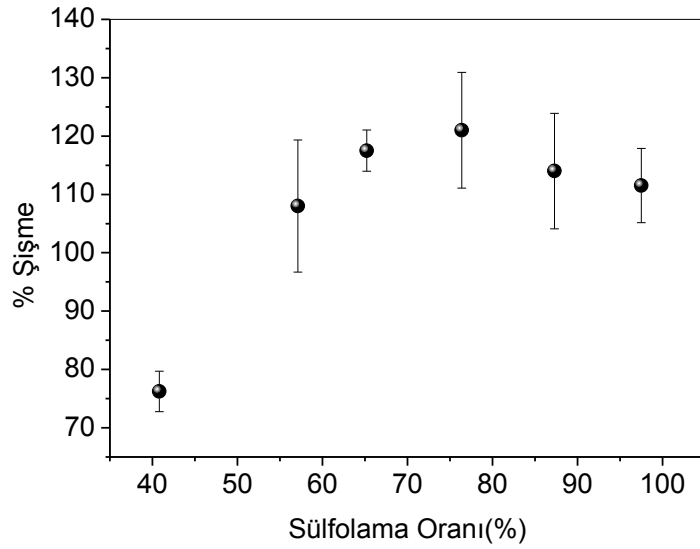
Şekil 4.44. 35S kodlu sülfolanmış membranların % şişme değerlerinin sülfolama oranı ile değişimi.



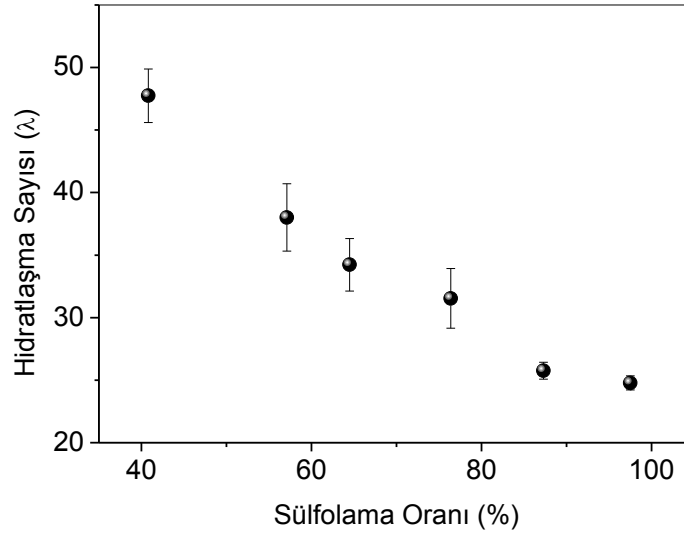
Şekil 4.45. 35S kodlu sülfolanmış membranların hidratlaşma sayısının (λ) sülfolama oranı ile değişimi.



Şekil 4.46. 68S kodlu sülfolanmış membranların iyon değişim kapasitesinin sülfolama oranı ile değişimi



Şekil 4.47. 68S kodlu sülfolanmış membranların % şişme değerlerinin sülfolama oranı ile değişimi.

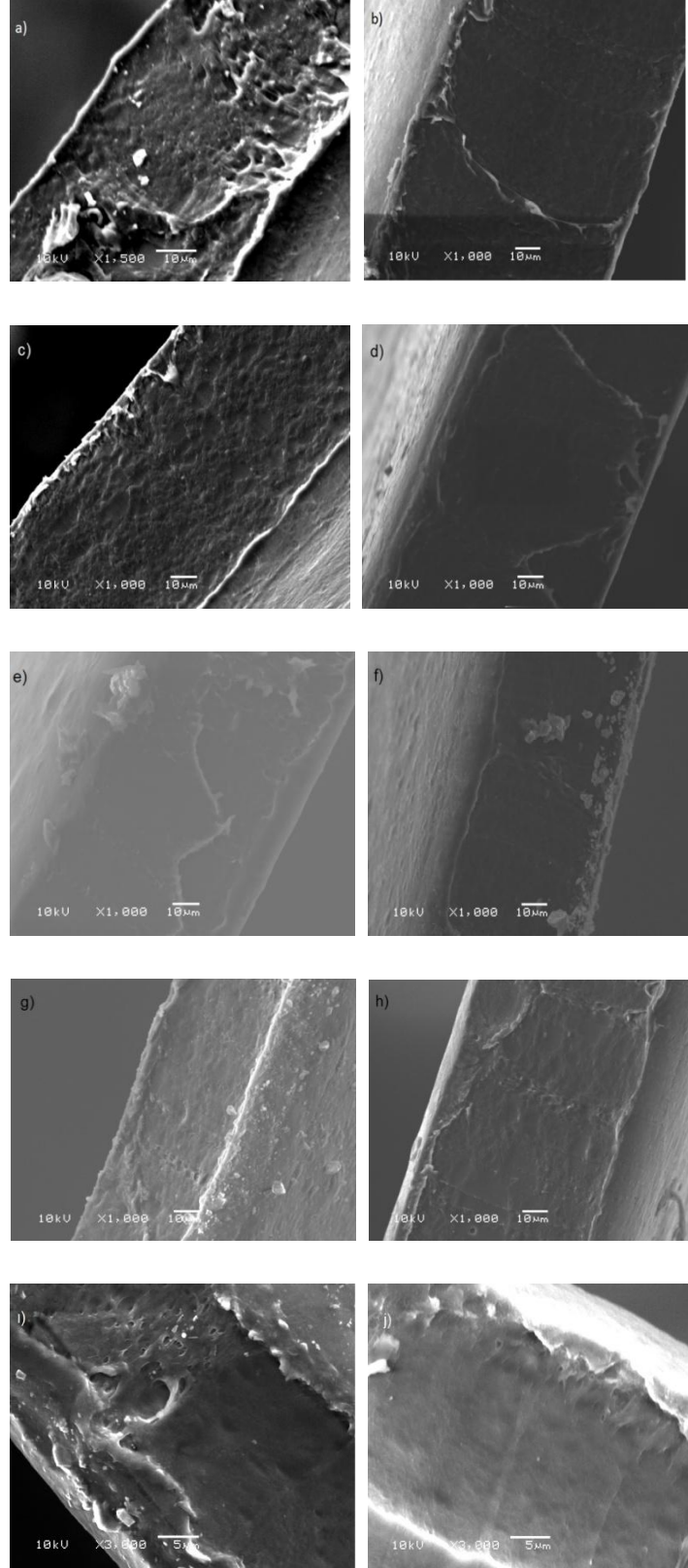


Şekil 4.48. 68S kodlu sülfolanmış membranların hidratlaşma sayısının (λ) sülfolama oranı ile değişimi.

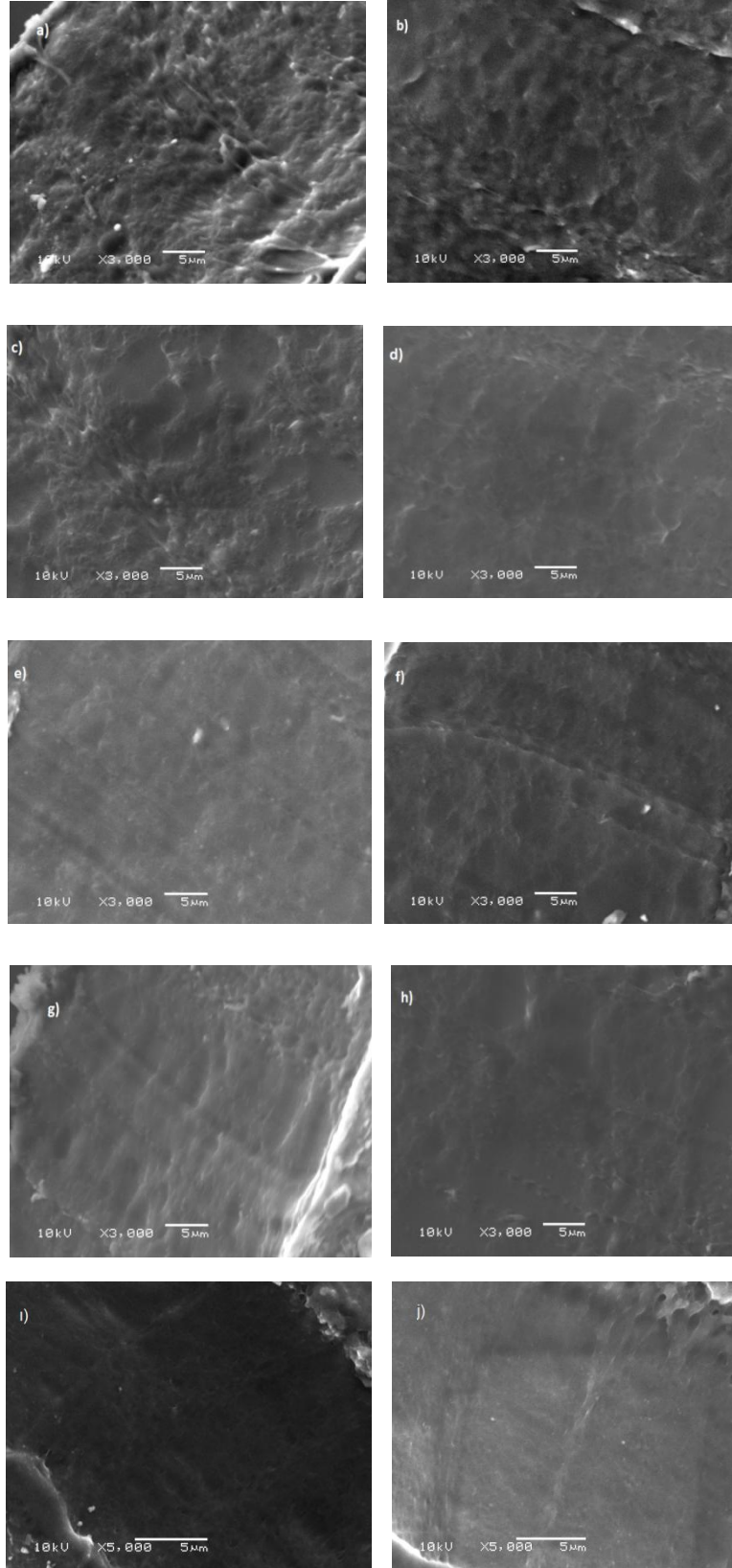
4.2.8. SEBS/PP/MUM Membranlarının SEM-EDX Analizleri

Sülfolama reaksiyonu ile membran içerisindeki hidrofobik bloklar ile uyumsuz hidrofilik sülfonik asit grupları oluşmaktadır, bunlar arasındaki çekişmenin meydana getirdiği kuvvetlerin membranın yapısal bütünlüğüne etkisinin daha yakından gözlemlenebilmesi ve sülfolama reaksiyonunun membranların her bölgesinde homojen bir şekilde gerçekleştiğinin gösterilebilmesi için, SEM-EDX analizi yapılmıştır. Buna göre Şekil 4.49 da membran kesitinin 1000 büyütme oranı ile, Şekil 4.50 de ise bu kesit üzerinde 3000 büyütme oranı ile verilen sülfolanmış 68S ve 35S kodlu membranlara ait SEM görüntülerinde sülfolama reaksiyonu ile oluşan hidrofilik-hidrofobik kısımların çekişmesinin oluşturduğu kuvvetlerin membranlara zarar verecek veya yapısal bütünlüğünü bozacak herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

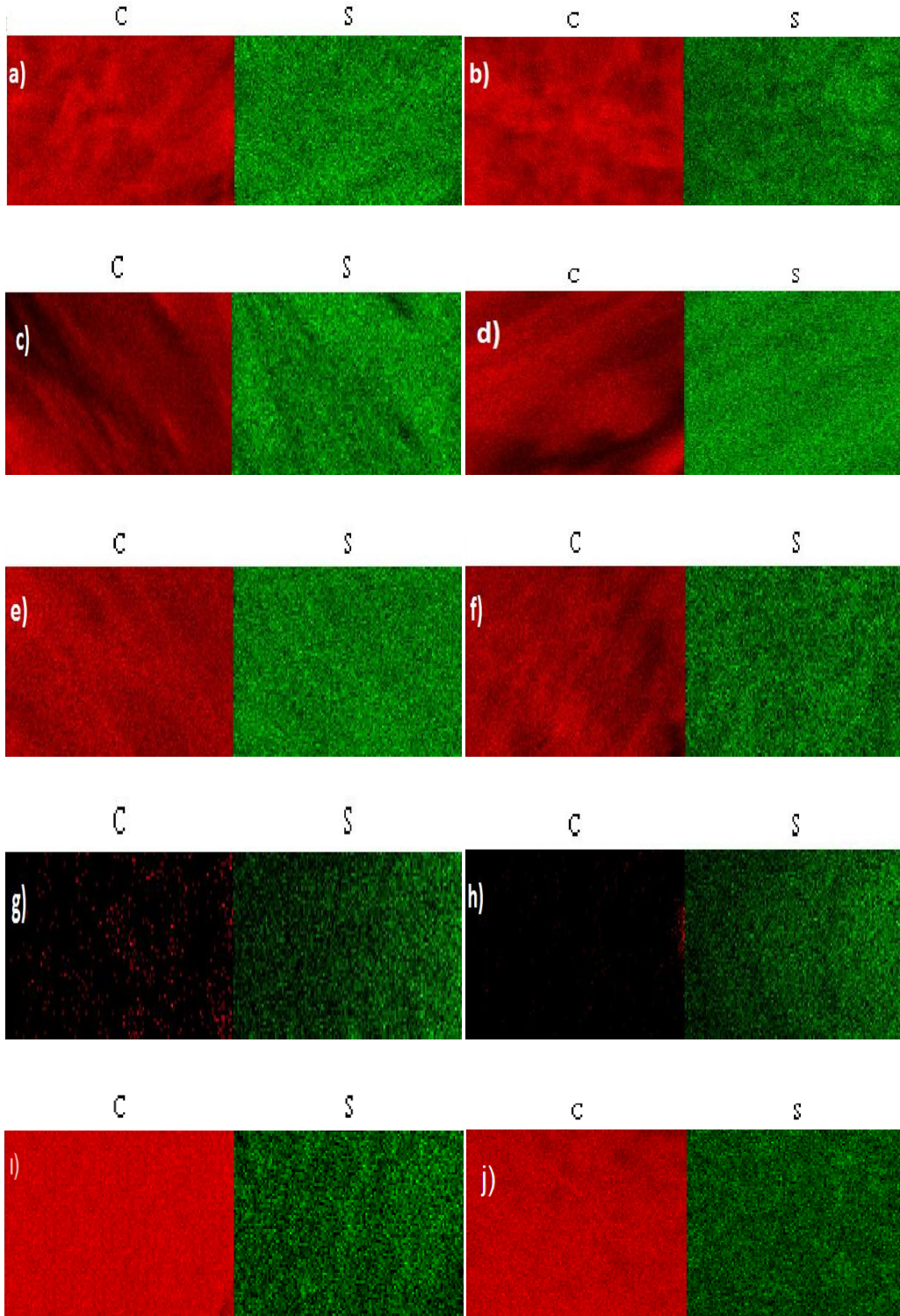
Sülfolanmış 68S ve 35S kodlu membranların kesitinde karbon ve kükürt atomlarının dağılımını incelenmek amacıyla Şekil 4.51 de verilen EDX analizi ile elde edilen renk kodlu karbon/kükürt dağılım profili alınmıştır. Burada siyah zemin üzerinde yeşil noktalar kükürt atomu dağılımını ve siyah zemin üzerinde kırmızı noktalar ise karbon atomu dağılımını göstermektedir. Yeşil noktaların homojen dağılımı membranların tüm bölgelerinin eşit bir şekilde sülfolandığını göstermektedir.



Şekil 4.49. 68S ve 35S kodlu membranların SEM görüntüleri (büyütme oranı :1000x;) a)S6809M2 (1500x) b) S6809M3 c) S6809M4 d) S6809M5 e)S6809M15 f) S6809M30 g) S6809M45 h) S6809M60 ı) S3509M2 j) S3509M4



Şekil 4.50. 68S ve 35S kodlu membranların SEM görüntüleri a)S6809M2 b) S6809M3 c) S6809M4 d) S6809M5e)S6809M15 f)S6809M30g) S6809M45 h) S6809M60 i) S3509M2 j) S3509M4



Şekil 4.51. 68S ve S35 kodlu membranların kesitinden alınan EDX spektrumlarında karbon ve kükürt atomu profili a) S6809M2 b) S6809M3 c) S6809M4 d) S6809M5 e) S6809M15 f) S6809M30 g) S6809M45 h) S6809M60 ı) S3509M2 j) S3509M4

4.2.9. SEBS/PP/MUM Membranlarının Metanol Geçirgenliği

Metanol enerji yoğunluğunun yüksek olması ve kararlı bir sıvı olması nedeniyle yakıt hücrelerinde kullanımı büyük avantajlar sağlayacak potansiyel bir yakıttır. Henüz yakıt hücrelerinde kullanımı araştırma aşamasındadır. Hali hazırda metanol geçirgenliği ideal seviyelere indirgenmiş bir membran yoktur. Bu çalışmada membranların hedef kullanımları hidrojen yakıtlı hücreler olsa da fikir vermesi açısından sülfolanmış membranların 68S kodlu olanlarından en yüksek sülfolama oranına sahip (%97,5) 68S09M5 kodlu membranın metanol geçirgenliği de incelenmiştir. Metanol geçirgenlik değeri Şekil 4.52. de verilen geçirgenlik düzeneği yardımıyla ölçülmüştür. Bu düzende A hücresinde 5 molar metanol çözeltisi, B hücresinde deiyonize saf su bulunmaktadır. Derişimi bilinen metanol çözeltileri ile sıvı kromatografisi ve C18 kolon sistemi kullanılarak Şekil 4.53.a da verilen kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. 68S09M5 membranı için oda sıcaklığında ve belirli zaman aralıklarında B hücresinden alınan örnekler sıvı kromatografisine verilerek elde edilen piklerin alanları hesaplanmıştır, kalibrasyon eğrisi kullanılarak bu alanların derişim karşılıkları zamana karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.53.b), böylece elde edilen doğrunun başlangıç eğimi Eş 4.7 de [29,83] yerine konularak, membranların metanol geçirgenlikleri cm^2/sn biriminde bulunmuştur.

$$P = \frac{V.d.Eğim}{C.S} \quad (4.7)$$

burada ;

P: Geçirgenlik değeri (cm^2/s)

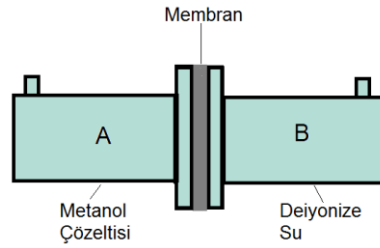
V: Hücre hacmi (cm^3)

d: Membran kalınlığı (cm)

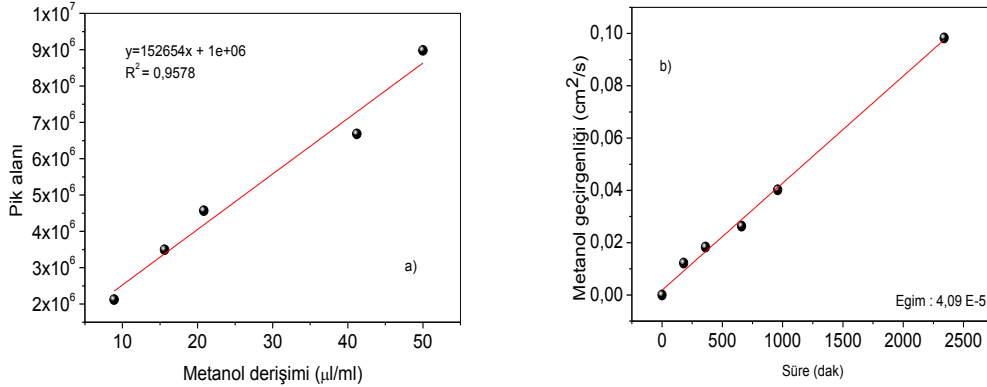
Eğim: Derişim zaman doğrusunun başlangıç eğimi (molar/s)

C: Metanol hücresinin ilk derişimi (molar)

S: Membran yüzey alanı (cm^2) dır.



Şekil 4.52 Metanol Geçirgenlik Ölçüm Sistemi



Şekil 4.53 a)HPLC C18 kolonu için metanol derişimi kalibrasyon doğrusu b) B hücresinde metanol derişiminin süre ile değişimi

Çizelge 4.14. de 68S09M5 membranın Eşitlik 4.7 kullanılarak bulunan metanol geçirgenlik değeri verilmiştir. Bu değer Nafion 117 ile kıyaslandığında % 97,5 oranında sülfolanmış 68S09M5 membranın Nafion dan daha az metanol geçirgenliğine sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.14. 68S kodlu sülfolanmış membranların 25 °C de Metanol Geçirgenlikleri

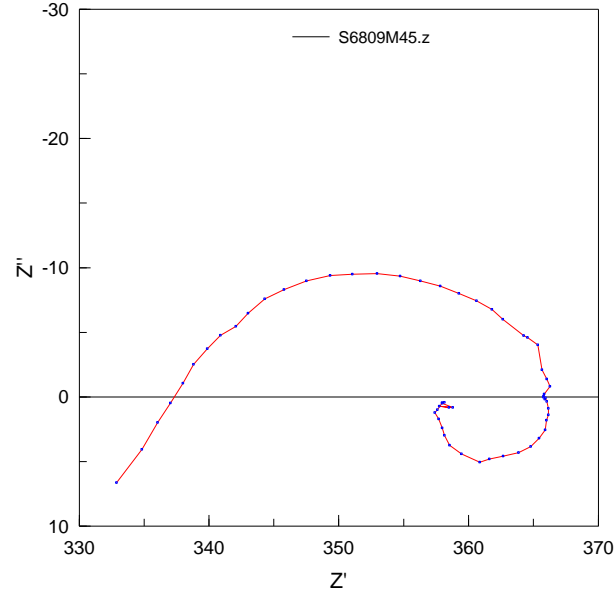
Membran Kodu	Sülfolanma oranı (%)	Metanol geçirgenliği (cm ² /s)Oda sıcaklığı
68S09M5	97,5	4,77x 10 ⁻⁷
Nafion [®] [98,99]		2,01x 10 ⁻⁶

4.2.10. SEBS/PP/MUM Membranlarının Proton İletkenliği

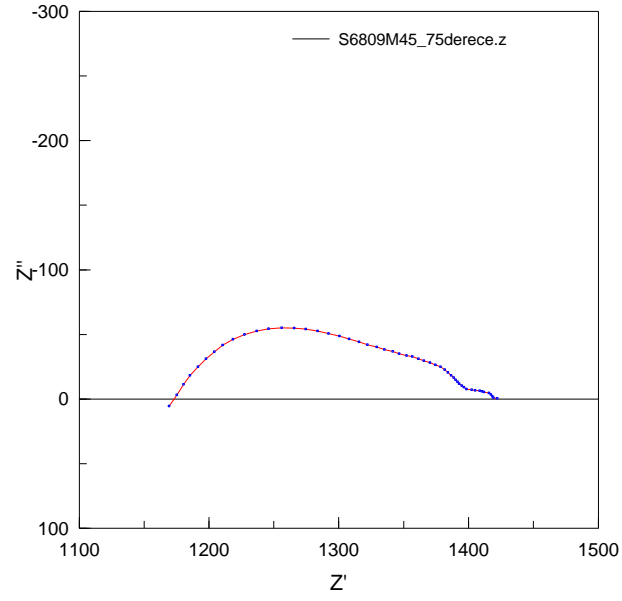
Bir polielektrolit membranın performans açısından en önemli özelliklerinden biri proton iletkenliğidir ve proton iletkenliğinin yakıt hücresinin çalışma koşullarında (75-80 °C) yeterli büyüklükte olması gereklidir. Deneysel teknikler kapsamında bahsedilen cihazlardan elde edilen direnç (impedans) değerleri Nyquist eğrisinde grafiğe alınarak en yüksek frekans değerinin ekstrapolasyonu ile ohm cinsinden membran direnci bulunmuş ve bu direnç değeri, yüzey alanı ve membran kalınlığı ile Eş 4.8 de yerine konularak membranın proton iletkenliği değeri tespit edilmiştir.

$$p = \frac{d}{RS} \quad (4.8)$$

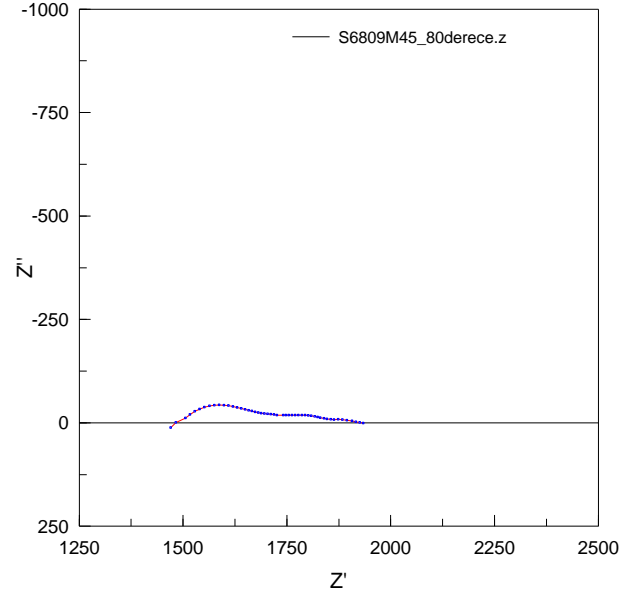
Formülde p değeri iletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), d elektrotlar arasındaki mesafe (cm), S membranın yüzey alanı (cm^2), R ise Nyquist eğrisinden elde edilen membran direncidir. S68 kodlu membranlardan 45 dak ve 60 dakika sülfolanmış membranlar için elde edilen örnek Nyquist eğrileri Şekil 4.54-59 da verilmiştir. Nyquist eğrileri Z' (gerçek[reel]) ve Z'' (zahiri [imaginary]) eksenlerden oluşan frekans kazanç değerlerinin cihaz tarama frekansı ile değişimini gösteren eğrilerdir ve reel eksen üzerinde oluşan yarım dairenin tam daireye ekstrapolasyonu ile membranın direnci hesaplanmaktadır. Oluşan dairenin alan değerinin büyüklüğü membran direnci hakkında fikir vermektedir. Dairenin alanı ne kadar büyük ise membran direnci o kadar büyük olacaktır. Şekil 4.54-59 incelendiğinde artan sıcaklık değerleri ile birlikte reel eksen üzerinde oluşan yarım dairenin çapı büyümekte ve dolayısıyla oluşan tam dairenin alanı büyümektedir, böylece membran direnci artmaktadır.



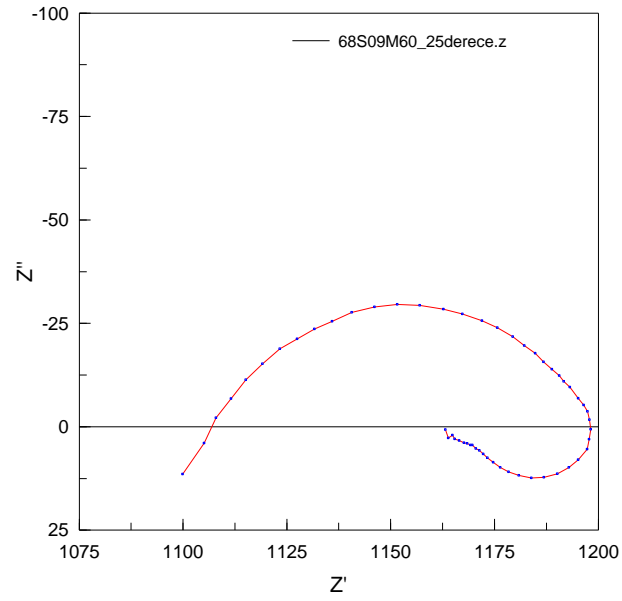
Şekil 4.54. 68S09M45 membranının 25 °C de elde edilen Nyquist eğrisi



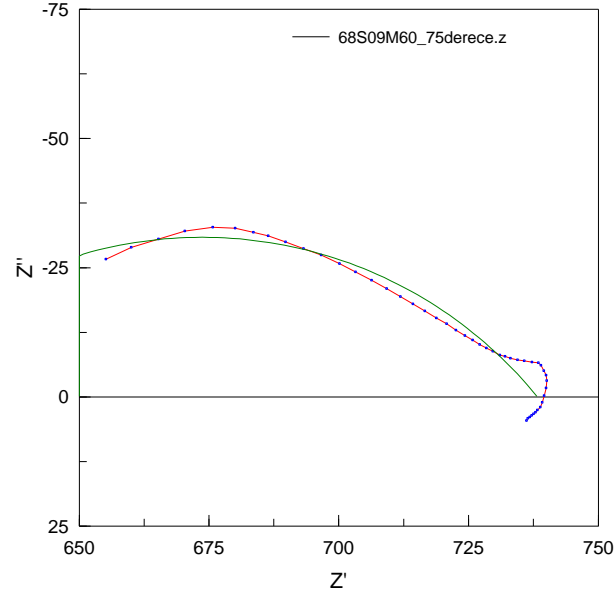
Şekil 4.55. 68S09M45 membranının 75 °C de elde edilen Nyquist eğrisi



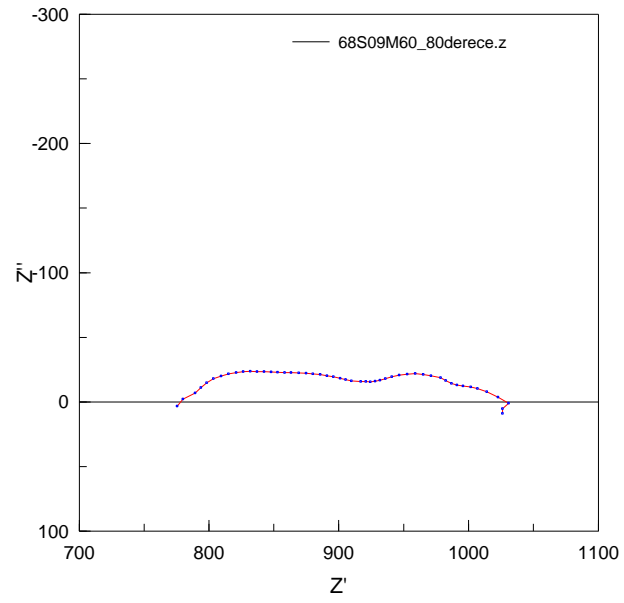
Şekil 4.56. 68S09M45 membranının 80 °C de elde edilen Nyquist eğrisi



Şekil 4.57. 68S09M60 membranının 25 °C de elde edilen Nyquist eğrisi



Şekil 4.58. 68S09M60 membranının 75 °C de elde edilen Nyquist eğrisi



Şekil 4.59. 68S09M60 membranının 80 °C de elde edilen Nyquist eğrisi

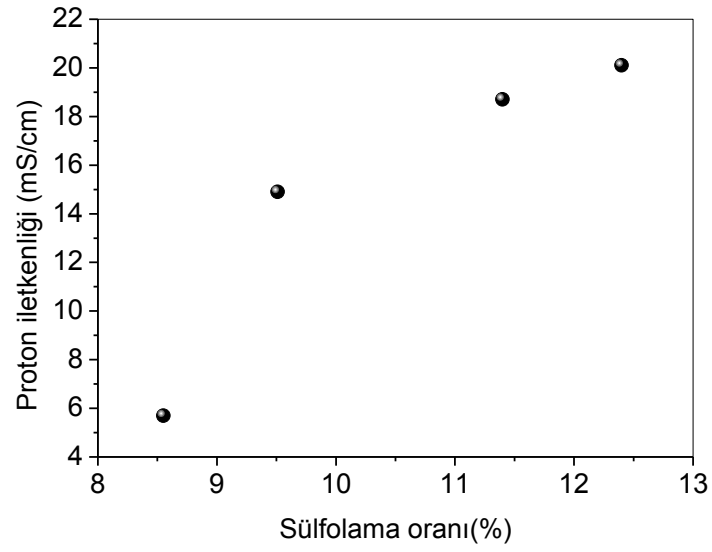
Çizelge 4.15. de hazırlanan membranların proton iletkenliği değişimi ve diğer parametreleri ile birlikte topluca verilmiştir.

35S kodlu membranların 25 °C deki iletkenliklerinin ilk 5 dak sülfolama süreleri dikkate alındığında 68S kodlu membranlara göre oldukça düşük olduğu görülmektedir, bu durum 35S kodlu membranların yapısında 68S'lilere göre mum ve polipropilen gibi hidrokarbon ağırlıklı kısmın fazlaca bulunması nedeni ile membran yapısına KSA içeren 1,2-dikloretan sülfolama çözeltisinin yeterince nüfuz edememesi ve dolayısıyla yeterince sülfonik asit grubu takılamamasına bağlanabilir nitekim membranların IEC değerleri düşük çıkmıştır. 35S kodlu membranlar için Şekil 4.60 da sülfolama oranı ile proton iletkenliği değişimi verilmiştir. Artan sülfolama oranlarında dolayısıyla yapıdaki artan sülfonik asit miktarlarında (2 dakikadan 5 dakikaya kadar) proton iletkenliklerinin artış gösterdiği görülmektedir.

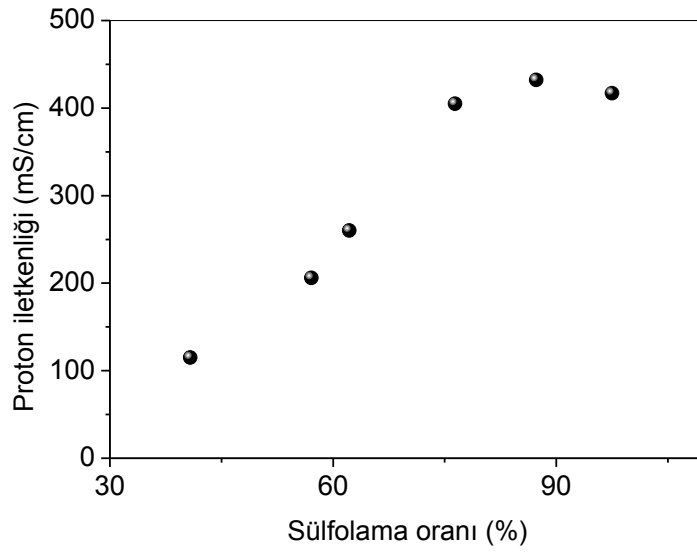
68S kodlu membranlara gelince artan sülfolama oranlarına dolayısıyla iyon değiştirme kapasitesi (IEC) değerlerine paralel olarak proton iletkenlikleri de artmıştır (Şekil 4.61), ancak iyon değiştirme kapasiteleri birbirine oldukça yakın olan S3509M3 (IEC : 0,73 milieşdeğer/g, iletkenlik:14,9 mS/cm) ve S6809M2 (IEC :0,79 milieşdeğer/g, İletkenlik: 115 mS/cm) arasındaki büyük iletkenlik farkı görülmüştür, bu sonuç S3509M3 membranında proton iletim kanlıklarının kapalı veya bükümlülük miktarının fazla olduğunu düşündürmektedir[3,7]. Bu durumun, 35S kodlu membranların su ile hidrate olmasını yani denge şişme değerine ulaşmasını engellediği ve böylece membranların hücre içinde çabuk kurummasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle 25 °C de ölçülen küçük proton iletkenlik değeri, 80 dereceye varmadan kaybolmaktadır. Sonuç olarak 35S kodlu membranların nemini telafi etme ve çabuk kuruma problemi hidrojen yakıtlı ve yüksek sıcaklık gerektiren hücrelerde kullanılabilme ihtimalini düşürmektedir.

Çizelge 4.15. Membranların iletkenlik değerleri

Membran Kodu	Membran SEBS İçeriği (%)	Sülfolama Oranı (%)	IEC değeri (milieşdeğer/g)	%şişme değeri	Hidratlaşma sayısı (λ)	Membran kalınlığı (mikrometre ±5)	Sülfolanma süresi (dak)	Membran Direnci (ohm.cm)				Membran iletkenliği (mS/cm) %100 nem			
								25 °C	75 °C	80 °C	25 °C	75 °C	80 °C		
35S09M2	35	8,55	0,59 ± 0,05	24	24,1	60	2	1044	-	-	5,7	-	-		
35S09M3	35	9,51	0,78 ± 0,06	34	25,9	60	3	403	-	-	14,9	-	-		
35S09M4	35	11,4	0,66 ± 0,06	38	33,9	60	4	321	-	-	18,7	-	-		
35S09M5	35	12,4	0,61 ± 0,01	40	37,4	60	5	298	-	-	20,1	-	-		
68S09M2	68	40,8	0,82 ± 0,04	79	49,2	125	2	108	-	-	115	-	-		
68S09M3	68	64,5	1,16 ± 0,08	98	32,7	125	3	134	-	-	93,3	-	-		
68S09M4	68	65,2	1,29 ± 0,09	115	42,7	125	4	65,5	-	-	191	-	-		
68S09M5	68	97,5	1,62 ± 0,17	116	24,4	125	5	30	-	-	417	-	-		
68S09M15	68	62,2	1,12 ± 0,07	76	27,5	125	15	48	-	-	260	-	-		
68S09M30	68	57,1	1,06 ± 0,04	100	36,1	125	30	60,55	-	-	206	-	-		
68S09M45	68	87,3	1,62 ± 0,06	107	24,7	125	45	28,95	252	490	432	49,5	26		
68S09M60	68	76,4	1,35 ± 0,09	114	29,9	125	60	30,87	152	283	405	82,2	44,2		
Nafion117*	*(Kim, et al., 2002; Smitha, et al., 2004)										80			37	



Şekil 4.60 S35 kodlu membranlar için 25 °C proton iletkenliğinin sülfolama oranı ile değişimi



Şekil 4.61 S68 kodlu membranlar için 25 °C de proton iletkenliğinin sülfolama oranı ile değişimi

68S kodlu membranların yapısındaki SEBS yüzdesinin artmasının proton iletkenliği üzerine de pozitif katkısı olduğu görölmektedir. 5 dakika üzeri sülfolama sürelerinde diğer parametreler gibi (IEC ve % şişme gibi) bir artış eğiliminin olduğu görölmektedir. 75 ve 80 °C de 68S09M45 ve 68S09M60 hariç diğer membranlarda hiç bir iletkenlik değeri elde edilememiştir, bunun sebebi bu iki membran hariç diğer membranların bu sıcaklıklarda hızla kurumasından ve %100 ortam nemliliğinin membranların tekrar hidrate olmasını sağlayamamasından kaynaklanmıştır.

Bu durum 60 ve 45 dakikalık sülfolama süresinde elde edilen membranların, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmeğini göstermektedir. 68S kodlu membranlar 35S kodlulara göre daha kalın olmasına rağmen yapılarındaki sülfonik asit gruplarının fazla olması, yüksek proton iletkenlikleri, uygulamada nemlendirilebilme şanslarının yüksek olması sayesinde hidrojen yakıtlı hücrelerde kullanılabilme potansiyeline sahip görönmektedir.

4.2.11. SEBS/PP/MUM Membranlarının Fenton Testi

Yakıt hücresi çalışmakta iken oksijen yeteri miktarda indirgenemediğinde, membran bozunmasına neden olan HO[·] ve HOO[·] radikalleri oluşmaktadır, oluşan bu radikallerin membrandaki etkilerini incelemek amacıyla Fe⁺² iyonları varlığında bu radikalleri üreten Fenton çözeltisinin kullanılması benimsenmiştir[100]. Fenton çözeltisinde beklenen membranların ağırlık kayıpları, ATR-FTIR absorbans değişimleri, morfolojileri izlenerek membrandaki yapısal bozunmaların neler olduğu ve mekanizmaları hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir [90,101,102].

Çizelge 4.16 da 35S kodlu membranların ve 68S kodlu membranların Fenton çözeltisi(16 ppm FeCl₂4H₂O +% 30 H₂O₂) içerisinde 192 saatte % ağırlık kayıpları verilmiştir.

Çizelge 4.16. Fenton yaşlandırma testi sonunda elde edilen % ağırlık kayıpları

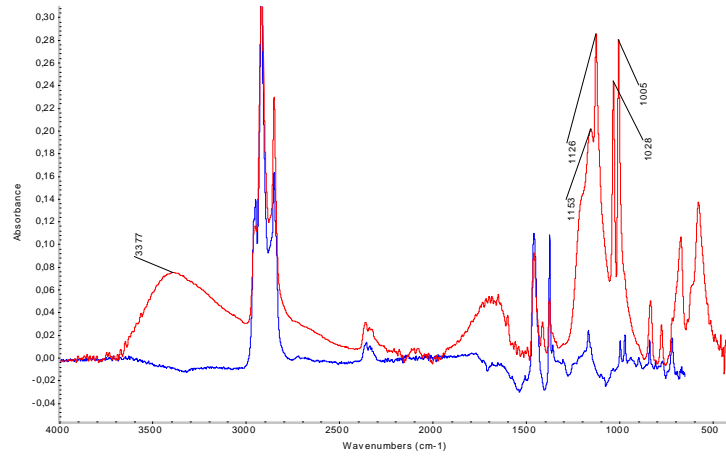
Membran	Süre (saat)	Sülfolama Oranı (%)	% Ağırlık Kaybı (Deneysel)	Teorik ağırlık kaybı (%)
S3509M2	192	8,55	30,77	11,75
S3509M5	192	12,4	27,68	12,08
S6809M5	192	97,5	31,89	37,49
S6809M15	192	62,2	34,36	31,67
S6809M60	192	76,4	40,25	34,01

Çizelge 4.16 da deneysel olarak bulunan % ağırlık kaybı membranın fenton çözeltisinden çıkarıldıktan sonra tartılan ağırlığının, fenton testinden önceki ağırlığına oranının yüzde olarak ifadesidir. Teorik ağırlık kaybı ise; membranların içerdiği, fenton testinde koptukları bilinen sülfolanmamış stiren ve sülfolanmış stiren gruplarının [90] ağırlıkça yüzdeleridir, dolayısıyla 35S ve 68S kodlu membranlar fenton testinden sonra en çok çizelgede verilen teorik ağırlık yüzdesi kadar ağırlık kaybına uğramalıdır.

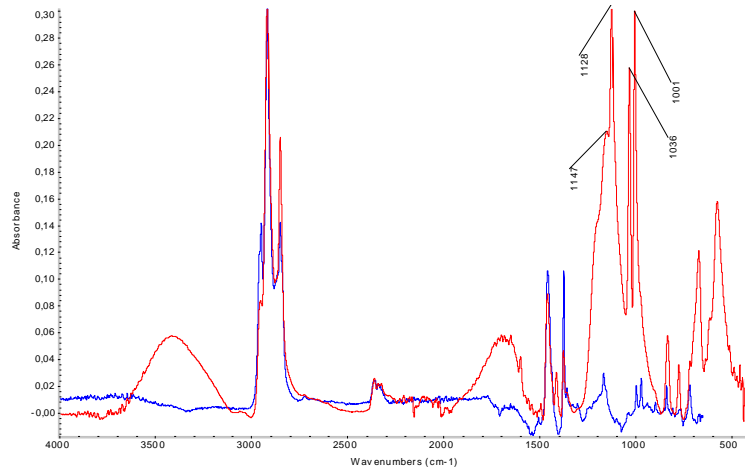
Çizelge 4.16 dan görüldüğü gibi membranlar teorik kayıplarının üzerinde ağırlık kaybına uğramışlardır. Bu membranlardan sadece % 97,5 sülfolama oranına sahip olan S6809M5 membranı teorik kaybının altında ağırlık kaybına uğramıştır. Bu durumun, sülfolama oranları düşük membranlar için 192 saatlik fenton testinin oldukça uzun olması ve bu uzun sürede oluşan radikallerin benzen sülfonik asit gruplarını kopardıktan sonra radikalik saldırılara savunmasız olan alifatik mum veya

PP moleküllerine saldırarak parçalanmalarına neden olması gibi nedenlerden dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. 192 saat içerisinde % 97,5 sülfolama oranına sahip S6809M5 membranındaki benzen sülfonik asitlerin tamamı koparılamamıştır.

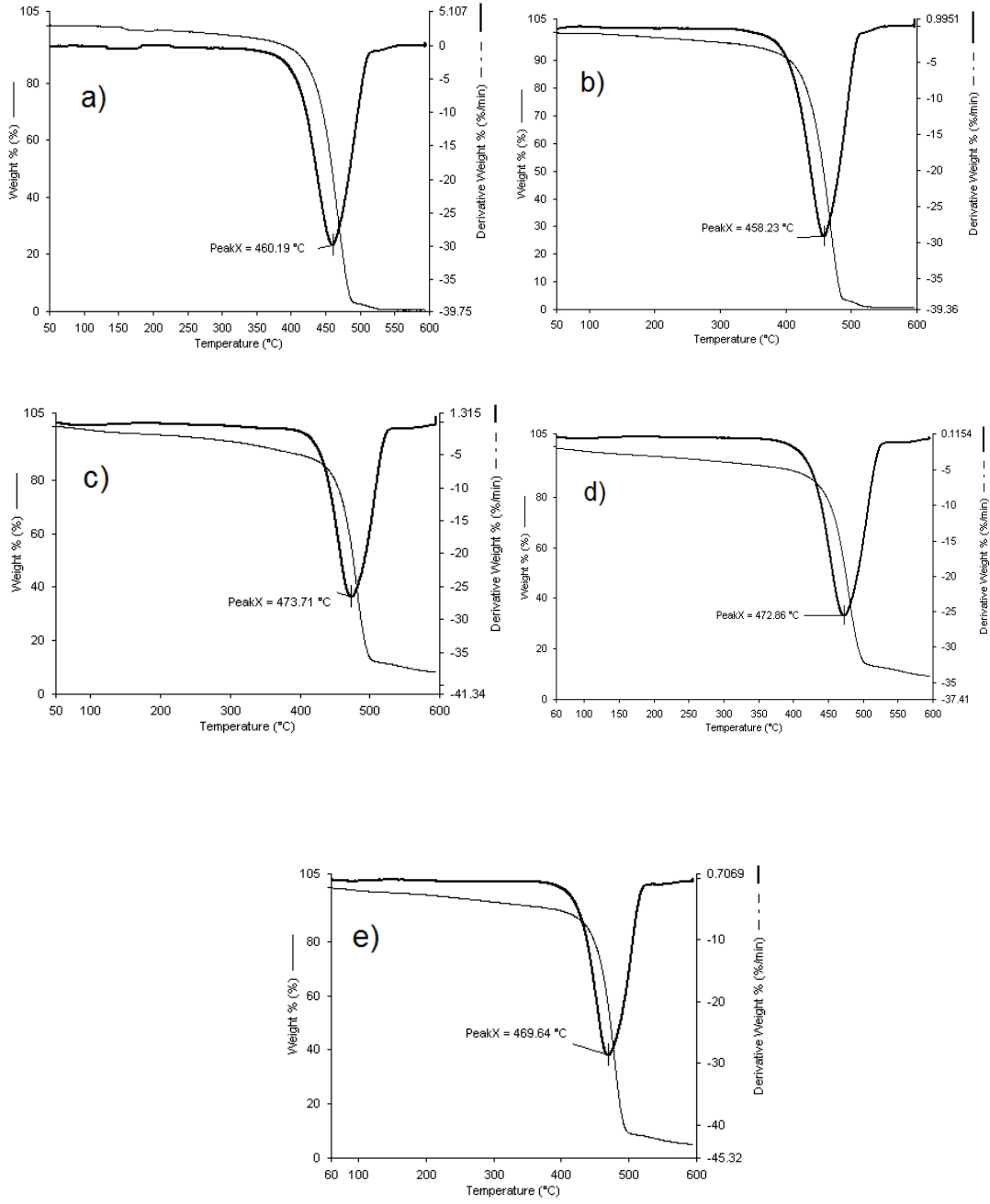
Şekil 4.62 ve 4.63 incelendiğinde S3509M2 ve S6809M5 membranlarına ait yaşlandırma öncesi spektrumda belirtilen sülfolanmış aromatik halkaya ait absorptans değeri (1153, 1126, 1028, 1005 cm^{-1}) yaşlandırma testinden sonra elde edilen spektrumda görüldüğü gibi (1168, 997, 970 cm^{-1}) oldukça azalmaktadır, bu durum sülfonik asit içeren grupların koptuğunu göstermektedir.



Şekil 4.62. S3509M2 membranına ait fenton yaşlandırma testi öncesi ve sonrasına ait spektrum (Kırmızı spektrum, yaşlandırma testi öncesi, Mavi spektrum yaşlandırma testi sonrası).



Şekil 4.63. S6809M5 membranına ait fenton yaşlandırma testi öncesi ve sonrasına ait spektrum (Kırmızı spektrum, yaşlandırma testi öncesi, Mavi spektrum yaşlandırma testi sonrası)

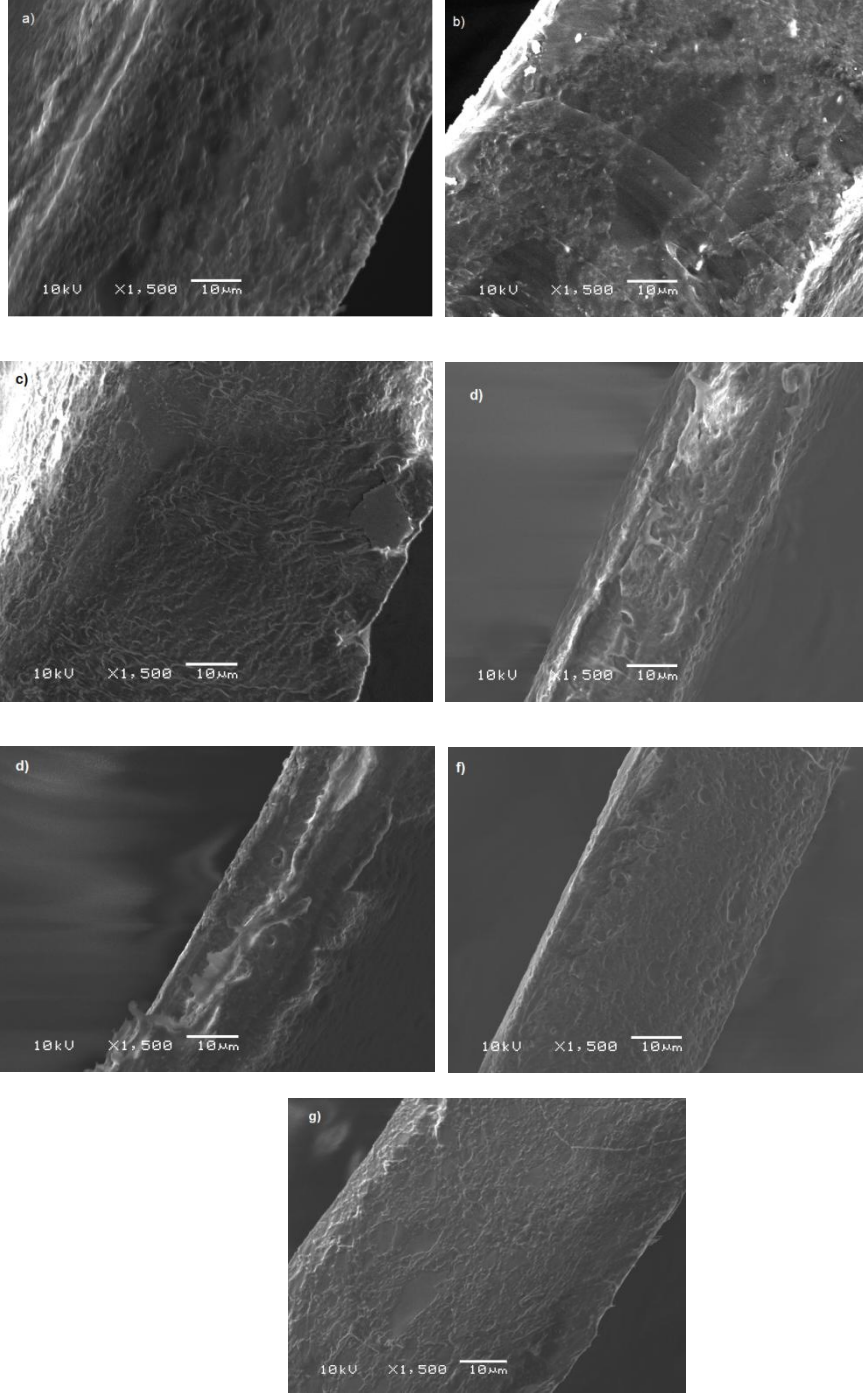


Şekil 4.64. Fenton testi yapılan sülfolanmış membranların termogramları a) S3509M2 b) S3509M5 c) S6809M5 d) S6809M15 e) S6809M60

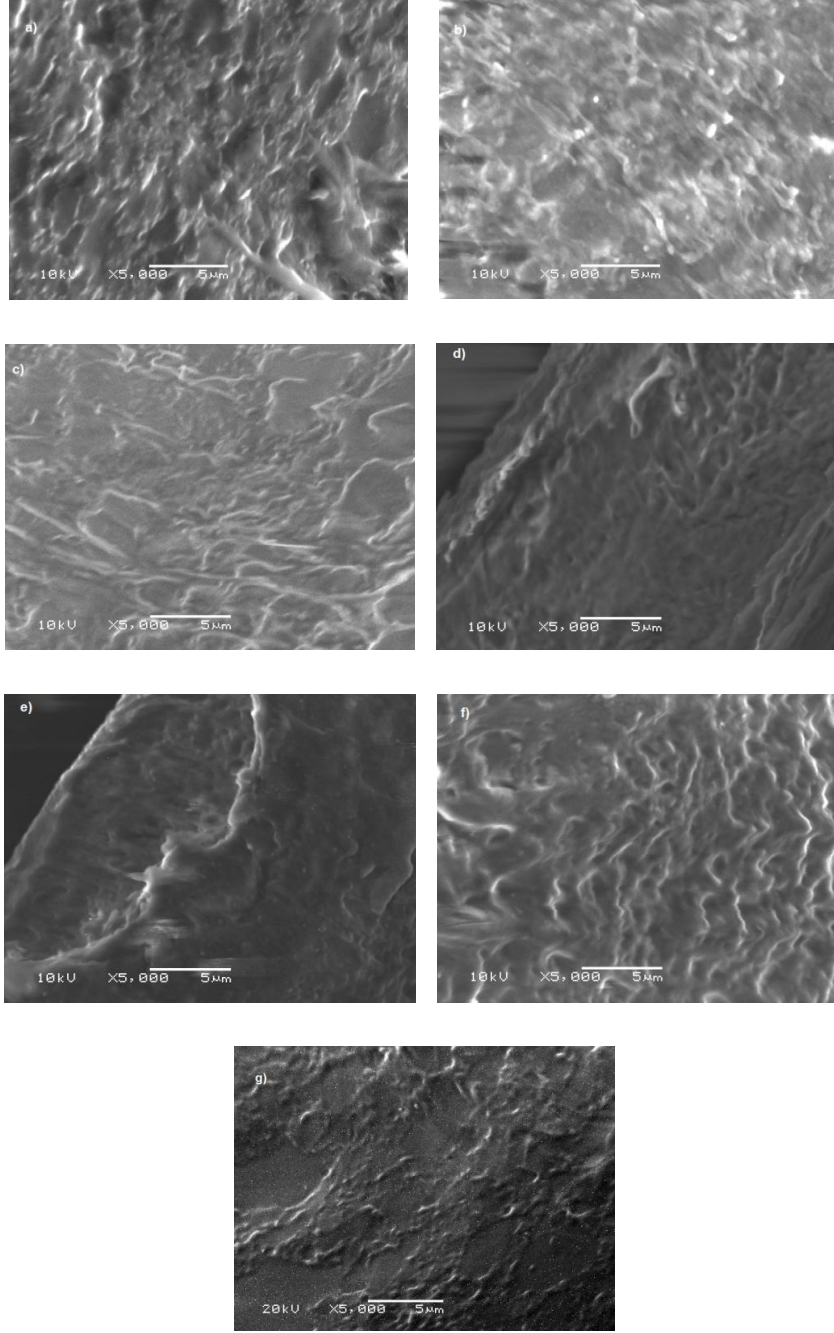
Şekil 4.64. de fenton testi yapılan sülfolanmış örneklerin termogramları verilmiştir. fenton testi yapılmamış örneklerden S68 kodlu membranların termogramlarında 260-300 °C de gözlenen benzen sülfonik asit gruplarının kopmasına ait ağırlık kayıpları fenton çözeltisinde bekletildikten sonra tespit edilememiştir. Bu durum yapıda fenton çözeltisi etkisi ile benzen sülfonik asit gruplarının kalmadığını yada termograimetric analiz ile tespit edilemeyecek miktarlara indiğini göstermektedir.

Şekil 4.65 ve 4.66 deki SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey görünümünde süngerimsi bir oluşum gözlenmiştir, bu oluşum fenton testi uygulanmayan örneklerde (Şekil 4.50) gözlemlenmemiştir ve pürüzsüz yapıya sahiptirler.

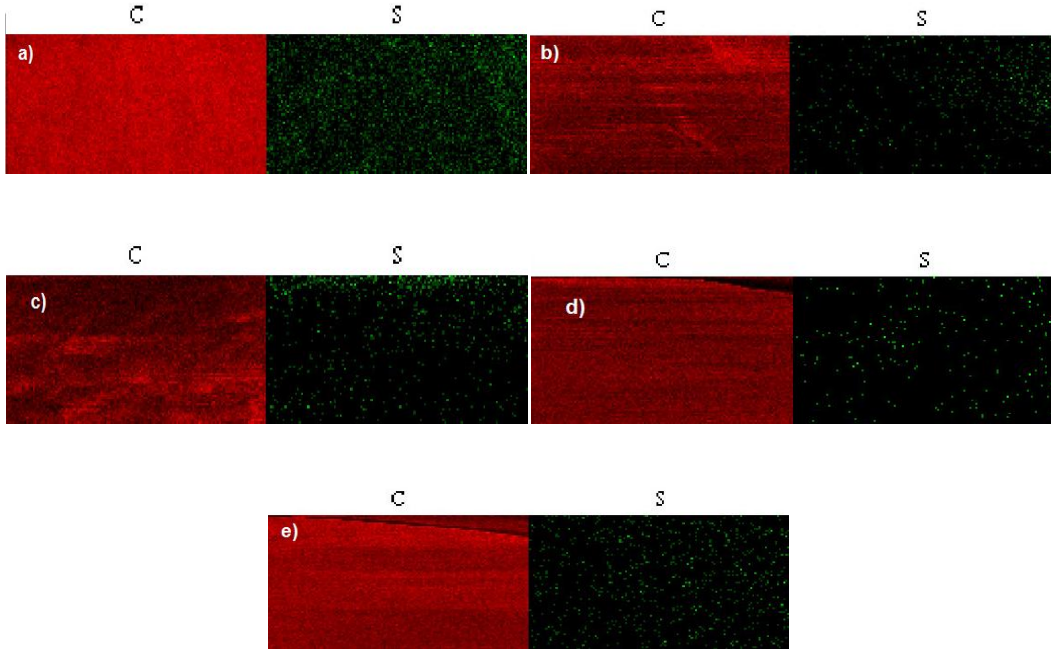
Şekil 4.67 daki fenton testinden sonraki karbon ve kükürt atomu profillerine bakıldığında ise siyah zemin üzerinde yeşil renkte noktalar şeklinde gösterilen kükürt atomu miktarında Şekil 4.51 da verilen ve Fenton testi uygulanmayan örneklerin karbon ve kükürt dağılımlarına göre önemli oranda azalma gözlenmektedir. Ayrıca sülfolanma oranı % 97,5 olan S6809M5 membranına ait renk kodlu EDX görüntüsünde kükürt ve karbon atomu renk yoğunlukları diğer membranlara göre oldukça fazladır ve karbon atomlarının zarar görmediğini düşündürmektedir. Bu sonuç SEBS/PP/MUM karışımlarından hazırlanan sülfolanmış membranların, yakıt hücresi koşullarında bozunmasının engellenebilmesi için veya kararlılıklarının korunması için yapılarındaki sülfonik asit gruplarının miktarının artırılması gerektiğini düşündürmektedir.



Şekil 4.65. S68 ve S35 kodlu membranların Fenton testinden sonra kesitinden alınan SEM görüntüleri (1500 büyütme). a) 68S09M5 b) 68S09M15 c) 68S09M60 d)35S09M2 e) 35S09M5 f) 35S SEBS g)68S SEBS



Şekil 4.66. S68 ve S35 kodlu membranların Fenton testinden sonra kesitinden alınan SEM görüntüleri (5000 büyütme). a) 68S09M5 b) 68S09M15 c) 68S09M60 d)35S09M2 e) 35S09M5 f) 35S SEBS g)68S SEBS



Şekil 4.67. S68 ve S35 kodlu membranların Fenton testinden sonra EDX ile tespit edilen karbon kükürt atom profilleri a) 68S09M5 b) 68S09M15 c) 68S09M60 d)35S09M2 e) 35S09M5

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında bir termoplastik elastomer olan SEBS triblok kopolimeri kullanılarak yakıt hücresi membranı geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çapraz bağlı SEBS den ve SEBS'in PP ile oluşturduğu harmanlardan hazırlanan membranların yakıt hücresi membranı olarak kullanılabilirliği; iyon değiştirme kapasitesi, % şişme, metanol geçirgenliği, proton iletkenliği, ATR-FTIR, mekanik testler, Pal spektroskopisi, Konfokal Raman spektroskopisi, Termogravimetrik analizler, SEM-EDX, Fenton Testi metodları kullanılarak araştırılmıştır.

SEBS'in çapraz bağlanması için seçilen sistemler içerisinde en uygun koşulların; sıcaklığın 190 °C, çapraz bağlayıcı peroksit'in 2 phr dikünil peroksit DCP, hızlandırıcınının 0,1 phr 1,3,5-triallil-s-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (TAIC) ve sıcak preste bekletme süresininin 15 dak olduğu belirlenmiştir.

Yüksek viskoziteli SEBS'in (1900 Cp) düşük viskoziteli olana göre(550 cP) daha yüksek çapraz bağlanma verimi göstermiştir. Çapraz bağlı sülfolanmış SEBS membranları büzülme (shrinking) göstermiştir, dolayısıyla yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabilir potansiyelde olmadığı anlaşılmıştır.

Çalışmada SEBS/PP/MUM harmanlarından çift vidalı ekstrüder ve sıcak pres yöntemi ile şeffaf ve büzülme eğilimi olmayan 60-125 mikron kalınlığında polielektrolit membran olarak kullanılabilir filmlerin başarılı bir şekilde hazırlanabileceği anlaşılmıştır. Hazırlanan filmlerin sülfolanması için en uygun klorosülfonik asit derişiminin 0,9M olduğu bulunmuştur.

Sülfolanma ile membranların mekanik olarak daha sert bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. Konfokal Raman spektroskopisi ve SEM-EDX incelemelerinde sülfolanmanın membranlarda homojen bir şekilde gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Sülfolanma ile membran morfolojilerinde herhangi bir deformasyon , çatlama veya yapısal bütünlüğü bozan herhangi bir değişim görülmemiştir.

% 35 SEBS % 10 PP %54 MUM içeren 2-5 dak arası sülfolanmış membranların 25 °C de ki proton iletkenlikleri % 68 SEBS % 5 PP % 27 mum (wax) içeren membranlara göre oldukça düşük bulunmuştur ve 68 kodlu membranların 25 °C proton iletkenlikleri Nafion 117 için aynı sıcaklıkta bulunan 80 mS/cm değerinin üzerindedir. Ancak bu iletkenlik değerleri yakıt hücresinin çalışma sıcaklıkları olan 75-

80 °C de yapılan iletkenlik ölçümlerinde gözlemlenememiştir, diğer bir deyimle membranlar bu sıcaklıkta kurumuştur. Yalnızca 68S kodlu membranların 45 dakika (26 mS/cm) ve 60 dakika (44,2 mS/cm) sülfolanmış örnekler proton iletkenliği vermiştir.

% 97,5 sülfolama oranına sahip 5 dakika sülfolanmış membranın (S6809M5) ayrıca metanol geçirgenliği değeri de ölçülmüş ve metanol yakıt hücrelerinde kullanılma şansının olabileceği görülmüştür.

Fenton testi ile gerçekleştirilen, SEBS/PP/MUM membranların bozunma sürecinde, ATR-FTIR spektrumlarına paralel olarak, benzen sülfonik asit gruplarının koptuğu ve ardından alifatik mum ve PP moleküllerinin de parçalandığını düşündüren % ağırlık kayıpları ve SEM-EDX görüntüleri elde edilmiştir. Böylece SEBS/PP/MUM karışımlarından hazırlanan sülfolanmış membranların kararlılıklarının korunması için yapılarındaki sülfonik asit gruplarının miktarının artırılmasının önemli olabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Healy, J., Hayden, C., Xie, T., Olson, K., Waldo, R., Brundage, M., Aspects of chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells, *Fuel cells*, 5, 302-8, **2005**
- [2] Wilkinson, D.P., Zhang, J., Hui, R., Fergus, J., Li, X., Proton Exchange Membrane Fuel Cells : *Materials and Performance*, CRC Press, London, NewYork, 189p, **2010**
- [3] Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A., Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Journal of Membran Science*, 259, 10-26, **2004**
- [4] Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., Zhang, J., A review of polymerelectrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 169, 221-238, **2007**
- [5] Mokrini, a., Huneault, M.A., Shi, z., Xie, Z., Holdcroft, S., Non-fluorinated proton-exchange membranes based melt extruded SEBS/HDPE blends, *Journal of membran Science*, 325, 749-757, **2008**
- [6] Daniel, A.L., Ahuja, R.D., Relative Contributions of greenhouse gas emissions to global warming, *Nature*, 344 , 529-531, **1990**
- [7] Haack, J.M., Taeger, A., Vogel, C., Schlenstedt, K., Lenk,W., Lehmann, D., Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells, *Seperation and Prufication Technology*, 41, 207-220, **2005**
- [8] Bai, Z., Durstock, F.M., Dang, T.D., Proton conductivity and properties of sulfonated polyarylenethioethersulfones as proton exchange membranes in fuel cells, *Journal of Membran Science*, 281, 508-516, **2006**
- [9] Frano, B., PEM fuel cells : Theory and practice, Academic Press, Bulington, MA, U.S., ISBN : 9780080455419, 448p, **2005**
- [10] Ye, Y., Ye, S., Hwang, J., Water soluble polymers as proton exchange membranes for fuel cells, *Polymers*,4, 913-963, **2012**
- [11] McLean, G.F., Niet, T., Richard-Prince, S., Dijilali N., An assesment of Alkaline fuel cell technology, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 507-526, **2002**
- [12] Watanabe, M., Tsurumi, K., Mizukami, T., Nakamura, T., Stonhart, P., Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells, *Journal of Electrochemical Society*, 141, 2659-2668, **1994**
- [13] Dicks, L.A., Molten carbonate fuel cells, *Current oppinion in Solid state and Material Science*, 8, 379-383, **2004**
- [14] Singhal, S.C., Advances in solidoxide fuel cell technology, *Solid state ionics*, 135, 305-313, **2000**
- [15] Rikukawa, M., Sanui, K., *Progress in polymer science*, 25, 1463-1502, **2000**

- [16] Kreurer, K.D., On the proton conducting membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *Journal of membran science*, 185, 29-39, **2001**
- [17] Liu, W., Ruth, K., Rusch, G., The membrane durability in PEM Fuel Cells, *Journal new materials for electrochemical systems*, 4, 227-231, **2001**
- [18] Ahn, S.Y., Lee, C.Y., Ha, H.Y., Hong, S.A., Oh, I.H., Properties of the reinforced composite membranes formed by melt soluble ion conducting polymer resins for PEMFCs *Electro Chimica Acta*, 50, 571-575, **2004**
- [19] Li, Q., He, R., Berg, R.W., Hjuler, H.A., Bjerrum, J.N., Water uptake and acid doping of polibenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells, *Solid state Ionics*, 168, 177-185, **2004**
- [20] Lee, H., Lee J., Hekensmeier, D., Jang, H.J., Kim, H., Kim, J., Synthesis and characterization of H₃PO₄ doped poly(benzimidazole-co-benzoxazol) membranes for high temperature polyelectrolyte fuel cells, *Korean Chem Society*, 33, 3279, **2012**
- [21] Agmon, N., The Grotthuss mechanism, *The Chemical Physics Letters*, 244, 456-462, **1995**
- [22] Peckham, T., Schmeisser, J., Rodgers, M., Holdcroft, S., Main-chain, statistically sulfonated proton exchange membranes: the relationships of acid concentration and proton mobility to water content and their effect upon proton conductivity, *Journal of Materials Chemistry*, DOI: 10.1039/b702339a, **2007**
- [23] Stewart, R., In the Proton: Applications to organic chemistry, *Orlando, FL, Academic Press*, 134-207, **1985**
- [24] Paddison, S.J., The modelling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes, *Journal of New Materials for Electrochemical systems*, 4, 197-207, **2001**
- [25] Gebel, G., Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer*, 41, 5829-5838, **2000**
- [26] Gebel, G., Lambart, J., Small angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes, *Macromolecules*, 30, 7914-7920, **1997**
- [27] Thangamuthu, R., Lin, C.W., DBSA-doped PEG/SiO₂ proton-conducting hybrid membranes for low-temperature fuel cell applications, *Solid state Ionics*, 176, 531-538, **2004**
- [28] Vebrugge, M.R., Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of electrochemical society*, 136, 417, **1989**
- [29] Wu, Q.X., Zhao, T.S., Characteristics of Water transport through the membrane in direct methanol fuel cells with neat methanol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 5644-5654, **2011**

- [30] Liu, D., Durability Study of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Experimental Investigations and Mathematical Modeling, Doctorate thesis, *Virginia Polytechnic Institute and State University*, Blacksburg, Virginia, **2006**
- [31] Zhang, J., Xie, Z., Zhang, J., Tang, Y., Song, Chaojie, S., Navessin, T., Shi, Z., Wang, H., Wilkinson, D.P., Liu, Z.S., Holdcroft, S., *Journal of Power Sources*, 160, 872-891, **2006**
- [32] Casalegno, A., Marchesi, R., DMFC performance and methanol crossover: Experimental analysis and method validation, *Journal of Power Sources*, 85, 318-330, **2008**
- [33] Wilkinson, D.P., Pierre, S., Durability for PEMFC, Handbook book of Fuel cells-Fundamentals, technology and applications, Part 3, *Jhon Wiley&Sons*, Chicester, England, **2003**
- [34] Bauer, F., Denneler, S., Wilert, M., Paroda, M., Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion 117 polymer electrolyte membrane, *Journal of Polymer Science*, 43, 786-795, **2005**
- [35] Yuan, Z.X., Wu, J., Martin, J.J., Wang, H., Wang, H., Zhang, J., Shen, J., Wu, S., Merida, W., A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies, *Journal of Power Sources*, 184, 104-119, **2008**
- [36] Pozio, A., Silvia, R.F., Francesco, M., Giorgi, L., 2003, Nafion degradation in PEFC's from end plate iron contamination, *Electrochimica Acta*, 48, 1543, **2003**
- [37] Endoh, E., Terazona, S., Widjaja, H., Takimoto, Y., Pinhole formation in PEMFC membrane after electrochemical degradation and wet/dry cycling test, *Solid State Letter*, 7, A209-A211, **2004**
- [38] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Song, D., Liu, Z., Whang, H., Shen, J., A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *Journal of Power Sources*, 165, 739-756, **2007**
- [39] Collier, A., Wang, H., Yuan, X.Z., Zhang, J., Wilkinson, D.P., Degradation of polymer electrolyte membranes, *Hydrogen Energy*, 31, 1838-1854, **2006**
- [40] Yu, J., Yi, B., Xing, D., Liu, F., Shao, Z., Fu, Y., Degradation mechanisms of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells, *Chemical Physics*, 5(3), 611-5, **2003**
- [41] Sams, SR., Wasmus, S., Savinell, RF., Thermal stability of Nafion in simulated fuel cell environments, *Journal of Electrochemical Society*, 39, 5961, **1996**
- [42] Wilkie, C.A., Thomsen, J.R., Mittleman M.L., Interaction of poly(methyl metacrylate) and nafions, *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 901, **1991**

- [43] Wood, D.L., Junk, S., Trung, V., Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, 43, 3795-3809, **1997**
- [44] Cooper, K.R., Smith, M., Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurements, *Journal of Power Sources*, 160, 1088-1095, **2006**
- [45] Xuan, L., Guo, H., Ye, F., Ma, F.C., Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, 52, 3607-3614, **2006**
- [46] Trung, V., Nguyen, E., Ralph, E., A water and heat management model for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Electrochemical Society*, volume 140, 8 , 2178-2186, **1993**
- [47] Moore, R.M., Hauer, H.K., Friedman, D., Cunningham, J., Badrinarayanan, P., Ramaswamy, S., Eggert, A., A dynamic simulation tool for hydrogen fuel cell vehicles, *Journal of Power Sources*, 141, 272-285, **2005**
- [48] Jiabin, G., Hongtan, L., Experimental studies of a direct methanol fuel cell, *Journal of Power sources*, 142, 56-69, **2005**
- [49] Paul, D.R., Newman, S., Polymer Blends, *Academic Press., New York, NY, USA*, **1978**
- [50] Hasegawa, M., Mita, I., Kochi, M., Yokota, R., Miscibility of polyimide/polyimide blends and charge-transfer fluorescence spectra, *Polymer*, 32, 3225–3232, **1991**
- [51] Simmons, A., Natansohn, A., Solid-state NMR study of charge-transfer interactions in polymer blends. *Macromolecules*, 24, 3651–3661, **1991**
- [52] Mignon, P., Loverix, S., Geerlings, P., Interplay between $[\pi]$ - $[\pi]$ interactions and the H-bonding ability of aromatic nitrogen bases, *Chemical Physics Letter*, 401, 40–46, **2005**
- [53] Tseng, F.-P., Tseng, C.-R., Chang, F.-C., Lin, J.-J., Cheng, I.J., Compatibilization of PS and PA6 blends by means of poly(oxyalkylene)amine modified styrene-maleic anhydride copolymer, *Journal of Polymer Resources*, 12, 439–447., **2005**
- [54] Moussaif, N., Jérôme, R., 1999, Compatibilization of immiscible polymer blends (PC/PVDF) by the addition of a third polymer (PMMA): Analysis of phase morphology and mechanical properties. *Polymer*, 40, 3919–3932, **1999**
- [55] Pimbert, S., Avignon-Poquillon, L., Levesque, G. Calorimetric study of fluorinated methacrylic and vinyl polymer blends: part 2: correlation between miscibility, chemical structure and $[\chi]$ interaction parameter in binary systems. *Polymer*, 43, 3295–3302, **2002**
- [56] Deimede, V., Voyiatzis, G.A., Kallitsis, J.K., Qingfeng, L., Bjerrum, N.J., Miscibility behavior of polybenzimidazole/sulfonated polysulfone blends for use in fuel cell applications, *Macromolecules*, 33, 7609–7617, **2000**

- [57] Swier, S., Ramani, V., Fenton, J.M., Kunz, H.R., Shaw, M.T., Weiss, R.A., 2005, Polymer blends based on sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone) as proton exchange membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 256, 122–133, **2005**
- [58] Wu, H.L., Ma, C.C.M., Li, C.H., Lee, T.M., Chen, C.Y., Chiang, C.L., Wu, C., Sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(amide imide) polymer blends for proton conducting membrane. *Journal of Membrane Science* 280, 501–50, **2006**
- [59] Chen, N., Hong, L., Proton-conducting membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylidene fluoride), *Solid State Ionics*, 146, 377–385, **2002**
- [60] Mokriani, A., Huneault, M.A., Proton exchange membranes based on PVDF/SEBS blends. *Journal of Power Sources*, 154, 51–58, **2006**
- [61] Chen, N., Hong, L., Surface phase morphology and composition of the casting films of PVDF–PVP blend, *Polymer*, 43, 1429-1436, **2002**
- [62] Yang, S.J., Jang, W.B., Lee, C., Shul, Y.G., Han, H., The effect of crosslinked networks with poly(ethylene glycol) on sulfonated polyimide for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics*, 43, 1455–1464, **2005**
- [63] Oh, Y.S., Lee, H.J., Yoo, M., Kim, H.J., Han, J., Kim, K., Hong, J.D., Kim, T.-H., Azide-assisted cross-linked sulfonated poly(ether sulfone)s as stable and highly conductive membranes with low methanol diffusion coefficients, *Chemical Communications*, 2028–2030, **2008**
- [64] Ye, Y.S., Yen, Y.C., Cheng, C.C., Chen, W.Y., Tsai, L.T., Chang, F.C., Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes crosslinked with sulfonic acid containing benzoxazine monomer as proton exchange membranes. *Polymer*, 50, 3196–3203, **2009**
- [65] Shen, M., Roy, S., Khulmann, J., Scott, K., Lowell, K., Horsfall, J.A., 2005, Grafted polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 251, 121-130, **2005**
- [66] Soresi, B., Quartarone, E., Magistris, A., Chiodelli, G., PVDF and P(VDF-HFP) based proton exchange membranes, *Solid state ionics*, 166, 383- 389, **2004**
- [67] Holden, G., Kricheldorf, H.R., Quirk, P.R., Thermoplastic Elastomers, *Hanser Gardner Publications*, isbn no : 1-56990-364-6, Cincinnati, Ohio, USA, **2004**
- [68] Jin, X., Bishop, M.T., Ellis, S.T., Karasz, E.F., *British polymer Journal*, 17, 1, **1985**
- [69] Kim, J., Kim, B., Jung, B., Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-

- block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers, *Journal of Membran Science.*, 207, 129-137, **2002**
- [70] Won, J., Choi, S.W., Kang, Y.S., Ha, H.Y., Oh, I.H., Kim, H.S., Kim, K.T., Jo, W.H., Structural characterization and surface modification of sulfonated polystyrene-(ethylene-butylene)-styrene triblock copolymer proton exchange membranes, *Journal of Membran Science*, 214, 245-257, **2003**
- [71] Hwang, H.Y., Koh, H.C., Rhim, J.W., Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties, *Desalination*, 233, 173-182, **2008**
- [72] Edmondson, C.A., Fontanella, J.J., Chung, S.H., Greenbaum, S.G., Wnek, G.E., Complex impedance studies of S-SEBS block polymer proton conducting membranes, *Electrochimica Acta*, 46, 1623-1628, **2001**
- [73] Venestra, H., Barbara J.J, van Dam J., Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers, *Polymer*, 40, 6661-6672, **1999**
- [74] Balkan, O., Demirer, H., Kayali, E.S., *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.*, 47, Issue 1, **2011**
- [75] Sengupta, P., Morphology of Thermoplastic Elastomer Blends, *PhD. Thesis, University of Twente*, Enschede, The Netherlands, 198p, **2004**
- [76] Setz, S., Stricker, J., Kressler, J., Duschek, R., Mulhaupt, J., *Applied Polymer Science*, 59, 1117, **1996**
- [77] Ohlsson, B., Hassender, H., Tornell, B., *Polymer Engineering Science*, 36, 501, **1999**
- [78] Shih, R., S., Kuo, W.S., Chang, C., F., Thermal and Mechanical properties of microcellular thermoplastic SBS/PS/SBR blend : Effect of crosslinking, *Polymer*, 52, 752-759, **2011**
- [79] Mittal, V., Functional polymer blends: Synthesis: Properties and Performance, *CRC Press*, isbn: 978-1-4398-5669-7, Broken Sound Parkway NW, **2012**
- [80] Allen, S., N., Edge, M., Wilkinson, A., Liauw, M.C., Mourelataou, D., Barrio, J., Zaporta, M.A., Degredation and Stabilization of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer, *Polymer degradation and stability*, 71, 113-122, **2001**
- [81] Mae, H., Omiya, M., Kishimoto, Toughening Mechanism of PP with Bimodal Distributed SEBS Particle Size, Proceedings of XIth International Congress and Exposition Orlando, Florida USA, June 2-5, *Tokyo Institute of Technology, Keio University, Honda R&D Co., Ltd*, **2008**
- [82] Shi, Z., Holderoft, S., Synthesis and Proton Conductivity of Partially Sulfonated Poly(vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene)-b-styrene) Block Copolymers, *Macromolecules*, 38, 4193-4201, **2005**

- [83] Higa, M., Sugita, M., Maesowa, N., Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *Electrochimica Acta*, 55, 1445-1449, **2010**
- [84] Zhao, T.S., Yang, W.W., Chen, R., Wu, Q.X., Towards operating direct methanol fuel cells with highly concentrated fuel, *Journal of Power Sources*, 195, 3451-3462, **2010**
- [85] Elegant, L., Tomi, P., Augier, G., Nicolas, J.P., Pecqueuxs, G., Differential scanning calorimetry applied to cross-linking of a filled epoxy resin: Accuracy of the Borchardt and Daniels equation for describing the curing process kinetics, *Journal of Thermal Analysis*, 31, 1351-1358, **1985**
- [86] Ganguly, A., Bhowmick, A.T., Sulfonated SEBS montmorillonite clay nano composites, synthesis, morphology and properties, *Nanoscale Resolution Letters*, 3, 36-44, **2007**
- [87] Kwee, T., Mauritz, K.A., Beyer, F.L., Poly(styrene-b-maleated (ethylene/butylene)-b-styrene) mSEBS block copolymers and mSEBS/inorganic nanocomposites: I.Morphology FTIR characterization, *Polymer*, 46, 3871- 3883, **2005**
- [88] Munteanu, S.B., Vasile, C., Spectral and thermal characterization of styrene butadiene copolymers with different architectures, *Journal of optoelectronics and Advance materials*, 7, 3135-3148, **2005**
- [89] Wu, S., Peng, S., Hameed, N., Guo, Q., Mai, Y.W., A new route to nanostructured thermosets with block ionomer complexes, *Soft Matter*, 8, 688, **2012**
- [90] Kundu, S., Simon, C.L., Fowler, W.M., Comparison of two accelerated Nafion degradation experiments, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 214-224, **2008**
- [91] Tang, Y., Karlsson, A.M., Santare, H.M., Gilbert, M., Cleghorn, S., Jhonson, W.B., An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane, *Material Science and Engineering*, A425, 297-304, **2006**
- [92] Edwards, H.G.M., Brown, D.R., Dale, J.R., Plant, S., Raman spectroscopic studies of acid dissociation in sulfonated polystyrene resins, *Journal of Molecular Structure*, 595, 111-125, **2001**
- [93] Palm, A., Raman spectrum of polystyrene, *Doctorate thesis, Department of chemistry, The polytechnic institue of Brooklyn, Newyork*, **1980**
- [94] Tobin, C.M., The infrared spectra of polymers., The infrared and Raman spectra of isotactic polypropylene., presented before *the cellulose chemistry division of the American Chemical Society*, Boston, **1959**
- [95] Faolain, E.,O., Hunter, B., Byrne, M.,J., Kelehan, P., Lambkin, H. A., Fiona, M., Raman spectroscopic evaluation of efficiacy of Current Praffin Wax

- Section Dwaxing Agents, *Journal of Histochemistry and Cytochemistry*, 53, 121, **2005**
- [96] Goworek, T., Comments on the relation: positronium lifetime – free volume size parameters of the Tao–Eldrup model, *Chemical Physics Letters*, 366,184-187, **2002**
- [97] Woo, Y, Oh, S.Y., Kang, Y., Jung, B., Synthesis and characterization of polyimide membranes for direct methanole fuel cells, *Journal of Membrane Science.*, 220, 31-35, **2003**
- [98] Bello, M., Assesment of Electrochemical Methods for Methanol Crossover Measurement throuh PEM of Direct Methanol Fuel Cell, *International Journal of Engineering & Technology*, 11, 4, **2011**
- [99] Wei, X.,Yates, M.Z., Nafion/polystyrene-b-poly(ethylene-ran-butylene)-b-polystyrene composite membranes with electric field-aligned for improved direct methanol fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, 195, 736-743, **2010**
- [100] Zeng, Q.H., Liu, Q.L., Broadwell, I., Zhu, A.M., Xiong, Y., Tu, P.X., Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells, *Journal of membrane Science*, 349, 237-243, **2010**
- [101] Guo, Q.,H., Pintauro, P.N., Tang, H., Connor, S., Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 154, 175–181, 1999
- [102] Tomoko S., Sota T., Norimichi K., Takurou N. M., Kinetic Study on Degradation of Nafion by Fenton Reaction, 216th ECS Meeting, *The Electrochemical Society*, Abstract 938, **2009**
- [103] Daniel, E., Luiz, A.P., Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites, *Material Research*, 12, 519-522, **2009**
- [104] Cremlyn, R.J., Chlorosulfonic Acid A Versatile Reagent, *The Royal Society of Chemistry*, Chembridge, CB4 OWF, UK, ISBN: 0-85404-498-1, **2002**

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Kinyas POLAT
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Bekar
E-Posta : kinyaspolat@hotmail.com
Adresi : Ankara

Eğitim

Lise : Eyaman Lisesi
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü
Y.Lisans : Ortadoğu Teknik Üniversitesi Polimer Bilim ve Teknolojisi
Doktora : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı dil ve Düzeyi

İngilizce (Mayıs 2012 KPDS notu : 87,5)

İş Deneyimi

Sağlık alanında faaliyet gösteren bir firmada Üretim/Kalite Kontrol/Kalite Güvence alanlarında 7 sene yöneticilik deneyimi

Deneyim Alanları

Sıvı ve Toz Hemodiyaliz Solüsyonları üretimi
Yüzey ve cihaz dezenfektanları üretimi
ISO 13485:2003 Kalite Yönetim sistemi
TSE EN ISO 9001:2008 Kalite Yönetim sistemi
93/42/EEC Tıbbi Cihaz Direktifi
ISO 14971 Risk Yönetim Sistemi
TS17025 Laboratuvar yeterliliği standardı

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar