KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜR YAKIT PİLLERİ İÇİN KATYON DEĞİŞİM MEMBRANLARI GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

KÜRŞAT CAN ATA

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜR YAKIT PİLLERİ İÇİN KATYON DEĞİŞİM MEMBRANLARI GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

KÜRŞAT CAN ATA

Yrd. Doç. Dr. Ramiz Gültekin AKAY
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
Jüri Üyesi, Atatürk Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 8.6.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışamalarım süresince değerli yardım ve katıkılarıyla beni yönlendiren çalışmalarımın her aşamasında bilgisinden ve tecrübelerinden yararlandığım hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ramiz Gültekin Akay'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca karakterizasyon işlemlerimde yardımlarından ve desteklerinden dolayı Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü'ne ve hocam, Sayın Doç. Dr. Güralp Özkoç'a teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarımda yanımda olan, destek veren ve yardımcı olan yüksek lisans ve doktora öğrencisi arkadaşlarıma ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Projeler birimi Proje No: 2017/110 tarafından desteklenmiştir.

Ayrıca bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) (Proje No: 215M255) desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Proje kapsamında desteklerinden ötürü Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç Dr. Cenk Çelik'e teşekkür ederim.

H-NMR analizleri için Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı (MERLAB)'a teşekkür ederim

Ve son olarak, çalışmalarım sırasında beni her konuda destekleyip yardımlarını esirgemeyen ve enim için her türlü fedakarlığı yapan aileme, sonsuz sevgi ve saygılarımı sunar, teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs – 2018 Kürşat Can ATA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISATLMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 2
1.1. Yakıt Pillerinin Tarihi 2
1.2. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi 3
1.3. Yakıt Pillerinin Çeşitleri 4
1.4. Yakıt Pillerinin Avantajları ve Dezavantajları 6
2. KURAMSAL TEMELLER 7
2.1. Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pilleri 7
2.2. Membranlar 8
2.2.1. DSBYP için kullanılan membranlar 12
2.2.2. Çalışılan membranların kullanıldığı yakıt pilleri 17
3. DENEYSEL HAZIRLIK 21
3.1. Kullanılan Malzemeler 21
3.1.1. Nafion ® membranlar 21
3.1.2. Sülfonlanmış polieter-eter-keton (SPEEK) membranlar 22
3.1.3. Polibenzimidazol (PBI) membranlar 23
3.1.4. PBI-SPEEK harman membranlar 23
3.2. Kullanılan Metotlar ve Cihazlar 25
3.2.1. Kullanılan metotlar 25
3.2.1.1. Polieter-eter-keton'un sülfonlanması 25
3.2.1.2. PBI-SPEEK harman membranların hazırlanması 25
3.2.1.3. Membranların hazırlanması 26
3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri 26
3.2.2.1. H-NMR 26
3.2.2.2. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) 27
3.2.2.3. Termal analizler (TGA ve DSC) 28
3.2.2.4. Mekanik analizler 28
3.2.2.5. Su tutma ölçümleri 28
3.2.2.6. İyonik iletkenlik ölçümleri 29
3.2.2.7. Borhidrür Geçirgenlik Ölçümleri 30
3.2.2.8. İyon değişim kapasitesi 32
3.2.2.9. Tek hücre testleri 33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 34
4.1. Sülfonlanma Derecesi 34
4.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Sonuçları 34
4.3. Termal Analizler 39
4.3.1. DSC sonuçları 39

4.3.2. Termogravimetrik analiz sonuçları 40
4.4. Mekanik Analizler 43
4.5. Su Tutma Kapasiteleri 44
4.7. Yakıt Geçirgenliği 47
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 62
KAYNAKLAR 64
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 70
ÖZGEÇMİŞ 71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sir William Grove'un Yakıt Pili ……...……2
Şekil 1.2. Yakıt Hücresinin Çalışma Prensibi……..……...3
Şekil 2.1. İyon Taşınım Mekanizmaları...……...……...…...11
Şekil 3.1. Nafion ®'un Polimer Yapısı……21
Şekil 3.2. Polieter-eter-ketonun sülfonasyon süreci…….23
Şekil 3.3. Polibenzimidazolün yapısı……...23
Şekil 3.4. PBI-SPEEK Harman membranların moleküler duruşu……....24
Şekil 3.5. Örnek H-NMR Grafiği…….27
Şekil 3.6. 4-probe through-plane iyonik iletkenlik sistemi……..30
Şekil 3.7. Gamry Reference 3000 ve test hücresi…….31
Şekil 3.8. Tek Hücre Test Sistemi……...…….33
Şekil 4.1. Farklı sülfonlama derecelerine sahip SPEEK'lerin FT-IR gösterimi…...35
Şekil 4.2. SPEEK-37'nin FT-IR Grafiği……..36
Şekil 4.3. SPEEK-48'nin FT-IR Grafiği……..……36
Şekil 4.4. SPEEK-53'ün FT-IR Grafiği……...…37
Şekil 4.5. SPEEK-73'ün FT-IR Grafiği……...37
Şekil 4.6. SPEEK-82'nin FT-IR Grafiği……...……...38
Şekil 4.7. İyon değişim kapasitesi ile sülfonlanma derecesi arasındaki ilişki……..39
Şekil 4.8. SPEEK-37 için TGA Sonuçları……...40
Şekil 4.9. SPEEK-48 için TGA Sonuçları…...……41
Şekil 4.10. SPEEK-53 için TGA Sonuçları……41
Şekil 4.11. SPEEK-73 için TGA Sonuçları……42
Şekil 4.12. SPEEK-82 için TGA Sonuçları…...……43
Şekil 4.13. Farklı sülfonlanma derecesine sahip membranların su tutma kapasitesi……45
Şekil 4.14. Farklı ağırlıkça oranlara sahip PBI-SPEEK harman membranların su tutma kapasitesi……..45
Şekil 4.15. Farklı sülfonlanma derecesine sahip membranların iyonik iletkenlik sonuçları……...……...46
Şekil 4.16. Farklı ağırlıkça oranlara sahip PBI-SPEEK harman membranların iyonik iletkenlik sonuçları……...47
Şekil 4.17. 10^{-1} M NaBH4 + 4 M NaOH çözeltisine göre SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları……49
Şekil 4.18. 10^{-1} M NaBH4 + 4 M NaOH çözeltisine göre PBI'nın zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları……50
Şekil 4.19. 10^{-1} M NaBH4 + 4 M NaOH çözeltisine göre %5'lik PBI-SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları……..50
Şekil 4.20. 10^{-1} M NaBH4 + 4 M NaOH çözeltisine göre %10'lik PBI-SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları.....51
Şekil 4.21. 10^{-1} M NaBH4 + 4 M NaOH çözeltisine göre %15'lik PBI-SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları.....52
Şekil 4.22. 10^{-1} M NaBH4 + 4 M NaOH çözeltisine göre %20'lik PBI-SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları……..52

Şekil 4.23. 10^{-1} M NaBH4 + 4 M NaOH çözeltisine göre Nafion ® 117'nin zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları……..……53
Şekil 4.24. Farklı debilerdeki hücre performans grafiği (Anot: 2mg cm^{-2} Pt/C, Katot: 1mg cm^{-2} Pt/C,)…….55
Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklardaki hücre performans grafiği (Anot: 2mg cm^{-2} Pt/C, Katot: 1mg cm^{-2} Pt/C)……..56
Şekil 4.26. Farklı Yakıt Derişimine Bağlı SPEEK'in V-I Grafiği…..……....57
Şekil 4.27. Farklı Sıcaklıklara Bağlı SPEEK'in V-I Grafiği……..57
Şekil 4.28. Farklı Yakıt Derişimine Bağlı Ağırlıkça %5 PS'in V-I Grafiği……..58
Şekil 4.29. Farklı Sıcaklıklara Bağlı Ağırlıkça %5 PS'in V-I Grafiği……..……..59
Şekil 4.30. Farklı Sıcaklıklara Bağlı Ağırlıkça %10 PS'in V-I Grafiği…...……60

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri……...……..5
Tablo 2.1. Çeşitli bileşenlere ve parametrelere göre DSBYP performans verileri……...……...……....15
Tablo 3.1. Polieter-eter-ketonun kimyasal ve fiziksel özellikleri……..22
Tablo 3.2. Kullanılan malzemeler…….....24
Tablo 4.1. Farklı sülfonlanma sürelerine sahip SPEEK'lerin sülfonlanma dereceleri…….34
Tablo 4.2. İyon değişim kapasitesi sonuçları…… ...38
Tablo 4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Sonuçları……..39
Tablo 4.4. Mekanik dayanım sonuçları…….....44
Tablo 4.5. Yakıt geçirgenliği için hazırlanan kalibrasyon tablosu……....48
Tablo 4.6. Yakıt Geçirgenliği Sonuçları……54

SİMGELER VE KISATLMALAR DİZİNİ

Ω	: Ohm
σ	: İletkenlik

Kısaltmalar

ADM	: Anyon Değişim Membranı
AYP	: Alkali Yakıt Pili
DBYP	: Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili
DMAc	: Dimetilasetamit
DMYP	: Doğrudan Metanol Yakıt Pili
DSBYP	: Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
EKYP	: Eriyik Karbonat Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi)
H-NMR	: Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Proton Nükleer Manyetik Rezonans)
İDK	: İyon Değişim Kapasitesi
KDM	: Katyon Değişim Membranı
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pili
kW	: Kilowatt
MPa	: Megapaskal
PBI	: Polibenzimidazol
PDMYP	: Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
PEEK	: Polieter-eter-keton
POD/DPE	: Polidifenileteroksidazol
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVA	: Polivinilalkol
PVA/HAP	: Polivinilalkol/ Hidroksiapetit
SPEEK	: Sülfonlanmış Polieter-eter-keton
TGA	: Thermo Gravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
V	: Volt
W	: Watt

DOĞRUDAN SODYUM BORHİDRÜR YAKIT PİLLERİ İÇİN KATYON DEĞİŞİM MEMBRANLARI GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde, Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili'nde katyon değişim membranı olarak, araştırma çalışmalarında endüstri standardı olan florlu membranlar (Nafion ®) kullanılmaktadır. Ancak yüksek maliyeti sebebiyle alternatif membranlara yönelim olmuştur. Mühendislik alanında en bilinen polimerlerden olan polieter-eter-keton (PEEK) ve polibenzimidazol (PBI), üzerinde çalışılmak üzere seçilmiştir. PEEK, oda sıcaklığında farklı sürelerde post-sülfonasyon işlemi ile foksiyonel hale getirilip çalışmalar yapılmıştır. PBI ile hazırlanan membranların ise iletkenliğinin düşük ancak mekanik ve termal direncinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. PBI'ın bu özellikleri göz önünde bulundurarak hazırlanan PBI-SPEEK harman membranların, saf hale bulunan hallerine göre çeşitli avantajlar ve dezavantajlar oluşturduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan membranların mekanik ve termal testleri, yakıt geçirgenliği ölçümleri, iyon değişim kapasiteleri ve su tutma kapasiteleri ölçülmüş ve DSBYP için kullanılabilirliği incelenmiştir. Oda koşullarında sülfonlamanın, PEEK'in standartlara göre daha yüksek sülfonlanma derecelerine çıkabildiğini göstermiştir. PBI ile hazırlanan harman membranların ise mekanik ve termal olarak saf SPEEK membranlara olumlu özellikler kattığı ve SPEEK'i alkali koşullara daha dirençli hale getirebildiği tespit edilmiştir. Ancak PBI'ın düşük iletkenliği ve yüksek yakıt geçirgenliği olması sebebiyle, belirli bir orana kadar PBI'ın SPEEK ile harman membran yapılabileceği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalardan sonra, uygun koşullarla ve malzemelerle geliştirilen membranların iyonik iletkenliği ve fiziksel dayanım özellikleri en iyileştirildiğinde yeni ve yüksek performanslı DSBYP membranları oluşturulabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aromatik Hidrokarbonlu Polimerler, Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili (DSBYP), Harman Membranlar, Katyon Değişim Membranı (KDM), Sülfonlanma Derecesi (SD).

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CATION EXCHANGE MEMBRANES FOR DIRECT SODIUM BOROHYDRIDE FUEL CELL

ABSTRACT

Today, flourinated membranes like Nafion ®, an industry standard used in direct sodium borohydride fuel cells (DBFC) for research studies as cation exchange membrane (CEM). But due its high cost, there is a lean towards alternative membranes. On this point, aromatic hydrocarbon based polymer used in non-flourine proton exchange membranes show promise. Some of the most known polymers in engineering such as PEEK and PBI were chose as research topics. PEEK were functionalized by post-sulfonation in room temperature at different duration times. Sulfonated PEEK were characterized and it was seen that the ionic conductivity was increased as the sulfonation time increased. PBI-SPEEK mix membrane samples prepared as the properties of the PBI were inspected. The samples had advantages and disadvantages compared to the pure forms. The mechanical and thermal tests, fuel exchange, ion exchange and water uptake capacities were calculated and the utilization level were inspected using DBFC. It was determined that sulfonation levels at room conditions were able to reach higher levels than the standart PEEK sulfonation levels. Membranes prepared with PBI had positive properties and resistance to alkaline conditions better than mechanically and thermally pure PEEK. But because PBI has high fuel exchange and low conductivity, only a limited amound of PBI could be mixed into membranes with the SPEEK. After research and characterization profiles were established, membranes developed with suitable material and at optimal conditions, membranes could have better ionic conductivity, mechanical properties and chemical resistance and a high performance DBFC membrane could be developed.

Keywords: Aromatic Hydrocarbon Polymers, Direct Sodium Borohydride Fuel Cell (DSBFC)**,** Blend Membranes, Cation Exchange Membrane (CEM), Degree of Sulfonation (DS).

GİRİŞ

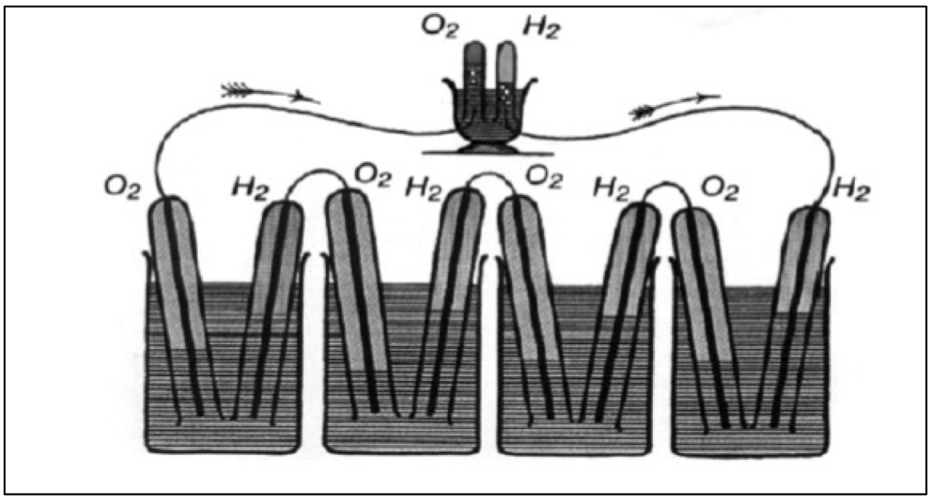
Son yıllarda hem büyük bir hızla gelişen ve ilerleyen sanayileşme hem de bireylerin daha iyi yaşam istekleri gibi nedenlerle enerji tüketimi önemli ölçüde artmıştır. Artan enerji ihtiyacının karşılanmasında fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğal gaz vb.) öncelikli olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yakıtların kullanımında başlıca iki sorunla karşılaşılır. Birincisi bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenme olasılığı, diğeri ise büyük oranda fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin artmasıdır. İçinde bulunduğumuz yıllarda verimli ve temiz enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacın artması araştırma yapmaya ve yakıt pilinin gelişmesine büyük oranda ivme getirmiştir (Boyacı San ve diğ., 2001). Kimyasal enerjinin yüksek verimle elektrik enerjisine doğrudan dönüştürülmesi şeklinde çekici elektrik üretim teknolojisini oluşturan yakıt pilleri onlarca kilowatt (kW) isteyen taşıtlardan, sadece birkaç watt gereksinme duyan diz üstü bilgisayarlar ve pilli telefonlar gibi taşınabilir ve hareketli aletlere kadar çeşitli uygulama aralıkları için geliştirilmektedir (Liu ve diğ., 2005). Geçtiğimiz yirmi yıl içerisinde yakıt pili teknolojilerinde kayda değer bir gelişme sağlanmasına rağmen, maliyet ve bir takım teknik zorluklardan dolayı yakıt pilleri henüz tamamen yaygınlaşamamıştır (Liu ve diğ., 2003).

Günümüzde maliyeti düşürmek için yakıt pili bileşenleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Standartlaşmış bileşenler yerine, laboratuvar şartlarında üretilen daha az maliyetli ancak verimi standart bileşenler kadar etkili olan bileşenler üretilmeye çalışılmaktadır. Bu motivasyon doğrultusunda, Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pilleri (DSBYP) için düşük maliyetli ve yüksek performanslı katyon değişim membranları (KDM) hazırlanacaktır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Yakıt Pillerinin Tarihi

Yakıt pillerinin keşfi, 1839 yılında İngiliz fizikçi Sir William Grove tarafından Swansea, Galler'de yapılmıştır (Barbir, 2005). *"*Yakıt Pili*"* adını almadan önce, Sir Grove bu keşfi "gazlı elektrik bataryası*"* olarak tanımlamıştır. Çalışmasında, 2 platin elektrotu, içi sulu sülfürik asit çözeltisi dolu beher içerisine daldırarak ve her bir hidrojen üreten elektrotu, yanındaki oksijen üreten elektroda bağlayarak oluşturduğu bir sistem kullanmıştır. 1937 yılında, Francis Bacon adında bir diğer İngiliz bilim insanı, yakıt pili alanında çalışmalarına başlamış, 1950'li yıllarda ise ilk 6kW'lık yakıt pilini tasarlamıştır. Laboratuvar çalışmalarından çıkıp, günlük hayatta kullanıma ilk olarak 60'lı yıllarda Amerikan Uzay Programında başlanmıştır. General Electric, Gemini uzay programında geliştirdiği ilk yakıt pilini kullanmıştır. Kullanılan bu yakıt pilleri, Bacon'un yakıt pili tasarımı esas alınarak Pratt ve Whitney tarafından üretilmiştir (Hoogers, 2003).



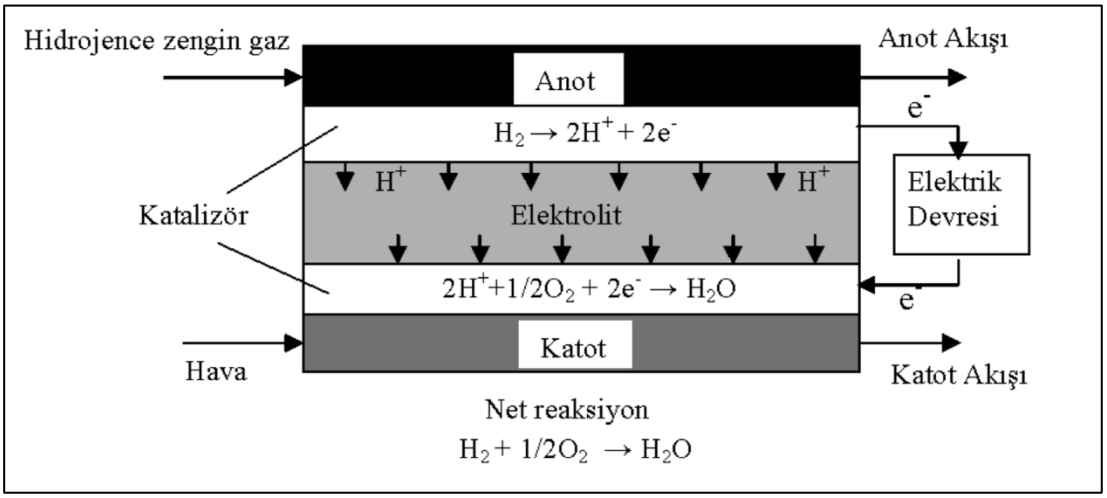
Şekil 1.1. Sir William Grove'un Yakıt Pili (Barbir, 2005)

Yakıt pillerinin boyutlarının küçük olmaları, atık ısılarının kullanılabilir olması, yüksek verimle çalışmaları, sessiz çalışmaları, modüler olmaları, minimum seviyede kükürt oksit ve azot oksit emisyonları, katı atık problemlerinin olmaması diğer güç

sistemlerine göre daha üstündürler (Bıyıkoğlu, 2003). Enerjiye olan ihtiyaç ve çevre koşulları düşünülerek yüksek verime sahip dönüşüm teknolojilerinden birisi yakıt pilleridir. Bir buhar kazanına veya türbine gereksinim duyulmadan sadece kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan elektrik enerjisini elde edebilir. Yakıt pillerinde hidrojen ve oksijen arasında elektrokimyasal tepkime oluşturularak enerji elde edilebilmektedir. Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pilleri'nin (DSBYP) geleneksel yakıt pillerinden farkı yakıt olarak sulu çözelti içerisine sodyum borhidrür koyulmasıdır. Her şeyden önce depolama problemi çözülmüştür. Taşınabilir uygulamalar için tehlikeli yüksek basınç silindirleri ya da sıvı hidrojenin soğutulması için kullanılan ek ekipmanlara gerek duyulmamaktadır.

1.2. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi

Yakıt pilleri temel olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Bu sistemlerde elektrolit, iki ince elektrot olan anot ve katot ile çevrelenmiş ve bu ünite, akış kanalları ve akım toplama plakalarının arasında bulunmaktadır. Şekil 1.2.'de gösterildiği gibi yakıt, akış kanallarından, negatif kutup olarak bilinen anota gelerek reaksiyonu gerçekleştirir. Pozitif kutup olan katotta ise genelde oksijen veya hava, oksitleyici olarak kullanılır. Bu iki kutup arasındaki potansiyel farkı, yakıt ile oksitleyici arasındaki reaksiyon sonucu oluşur ve atık olarak su ve karbondioksit açığa çıkartır (Bıyıkoğlu, 2003).



Şekil 1.2. Yakıt Hücresinin Çalışma Prensibi (Bıyıkoğlu, 2003)

1.3. Yakıt Pillerinin Çeşitleri

Yakıt pilleri temel olarak kullandıkları elektrolitlere göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmaya göre 5 tip, sıvı yakıt pili olan Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP) ile birlikte 6 tip yakıt pili mevcuttur. Detaylı özellikler Tablo 1'de verilmiştir.

Alkali Yakıt Pilleri (AYP), yakıt pillerinin en eski tarihe sahip olanıdır. Francis Bacon tarafından 1937 yılında tasarlanan ve uygulanan pil, bu sınıfa girmektedir. Temelinde, alkali elektroliti olması sebebiyle bu isimle adlandırılır. Elektrolit olarak potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit kullanmaktadır. Bu yakıt hücresindeki temel sorun, yüksek alkali ortamın, reaksiyon sonucu oluşan karbondioksiti adsorbe etmesi ve bunun sonucu olarak elektrolit iletkenliğini düşürmesidir. Ticari olarak 90'ların ortalarında ZETEK isimli Belçikalı bir yakıt pili şirketi tarafından 5 kW'lık hücreler, Londra taksilerinde kullanılmak üzere ortaya çıkarılmıştır. Alkali yakıt hücrelerinin avantajı, ucuza mal edilebilmesidir (Barbir, 2005).

Proton Değişim Membranlı (Polimer Elektrolitli Membranlı) Yakıt Pilleri (PDMYP) adını kullandığı elektrolit olan özel plastik membrandan almaktadır. İlk katyon değişim membranı klor alkali endüstrisi için DuPont tarafından geliştirilmiştir. İlk yakıt hücresi, tüm sahip olması gereken özelliklere sahipti. Şu anda kullanılanlardan daha kalın bir membran elektrot ünitesine sahipti ve yakıt ile havayı alarak 1 V'a kadar enerji üreten, güç yoğunluğu ise yaklaşık 1 W/cm^2 idi. Ortamda var olan sıvı su, proton iletkenliğini ve verim konusunda direkt membranı etkilerken, çalışma sıcaklıklarını da düşürmektedir. Basınç altında çalıştıklarında ise, çalışma sıcaklıkları 100 ^{0}C'yi sınırlanmış durumdadır. Bu sebeple iyi performans için, etkili elektrokatalizör teknolojisine ihtiyaç duymaktadır. Gemini Uzay Programı'nda 5kW üretebilen, her biri litre başına 0,2 kW'lık 900 yığın yer almıştır (Hoogers, 2003; Akay, 2008).

Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP) ise, 200 ^{0}C'de, eriyik H_3PO_4 elektroliti kullanarak çalışan bir yakıt pili türüdür. Orta ölçekli güç üreten yapılarda kullanılır ve 200 kW'lık çalışma üniteleri tasarlanabilmektedir. Ancak bu pillerin güç yoğunlukları, direkt olarak kıyaslandığı PDMYP ve AYP'lere göre ortalama seviyede sayılmaktadır (Barbir, 2005) (Mench, 2008).

Tablo 1.1. Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri (Hoogers, 2003)

İsim	**Elektrolit**	**Reaksiyon**	**Çalışma Sıcaklığı (^{0}C)**	**Verim (%)**	**Pil Çıkış Gücü**
Alkali	Sulu KOH çözeltisi	Anot reaksiyonu $H_2+2OH^-\rightarrow 2H_2O+2e^-$ Katot reaksiyonu $1/2O_2+H_2O+2e^-\rightarrow 2OH^-$	150-200	70	300W-5kW
Eriyik Karbonat	Eriyik tuzlar	Anot reaksiyonu $H_2+CO_3^{2-}\rightarrow H_2O+CO_2+2e^-$ $CO+CO_3^{2-}\rightarrow 2CO_2+2e^-$ Katot reaksiyonu $1/2O_2+CO_2+2e^-\rightarrow CO_3^{2-}$	650	60-80	2MW-100MW
Fosforik Asit	Eriyik fosforik asit	Anot reaksiyonu $H_2\rightarrow 2H^++2e^-$ Katot reaksiyonu $1/2O_2+2H^++2e^-\rightarrow H2O$	150-200	40-80	200kW-11MW
Katı Oksit	Metal oksit seramikler	Anot reaksiyonu $H_2+O_2^-\rightarrow H_2O+2e^-$ $CO+O^{2-}\rightarrow CO_2+2e^-$ $CH_4+4O^{2-}\rightarrow 2H_2O+CO_2+2e^-$ Katot reaksiyonu $1/2O_2+2e^-\rightarrow O^{2-}$	800-1000	60	100kW
Doğrudan Metanol	Proton değişim membranlar	Anot reaksiyonu $CH_3OH+H_2O\rightarrow CO_2+6H^++6e^-$ Katot reaksiyonu $3O_2+6H^++6e^-\rightarrow 3H_2O$	60-85	20-30	100mW-1kW
Polimer Elektrolit Membran	Proton değişim membranlar	Anot reaksiyonu $H_2\rightarrow 2H^++2e^-$ Katot reaksiyonu $1/2O_2+2H^++2e^-\rightarrow H_2O$	50-120 (Nafion ® ® ile) 125-220 (PBI ile)	40-50	50kW-250kW

Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP), ve Eriyik Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP), büyük ölçekli yerleşik güç istasyonları için idealdir. Bu sistemlerde, elektrolitler anyonik geçiş materyalleri (O^{2-} ve CO_3^{2-}) içerir. Bu iki tip yakıt pilinin de düşük sıcaklık yakıt pillerine nazaran avantajı, yüksek verimlilikle çalışmalarıdır. Bir diğer avantajı ise,

yakıt olarak sentez, atık veya doğalgazı kullanabiliyor olmasıdır. En büyük dezavantajları ise, çok yüksek sayılabilecek sıcaklıklarda (KOYP, 800-1000^{0}C, EKYP, 600 ^{0}C) çalışıyor olmalarıdır (Hoogers, 2003).

Sıvı yakıt pilleri, yakıt depolanması ve taşınması problemine en iyi çözümlerden biridir. Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri (DMYP), likit ve/veya gaz beslemeli PDM yakıt pilidir. Yakıt olarak metanol-su karışımını ve oksitleyici olarak da havayı kullanır. En büyük dezavantajı ise sıvı yakıt kullanması sebebiyle hücrenin katot tarafına yakıt veya karbondioksit (CO_2) geçişiyle oluşabilecek "katot zehirlenmesi" durumudur (Hoogers, 2005) (Akay, 2008).

Çalışmanın temelini oluşturan Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pilleri de sıvı yakıt sistemlerinden biridir. Sulu Sodyum Borhidrür'ün ($NaBH_4$) yakıt olarak kullanılıp, oksitleyici olarak oksijen veya havanın beslenmesi sonucu ortaya çıkan enerjinin, elektrik enerjisine dönüşmesidir. Aynı DMYP'de olduğu gibi, DSBYP'de de katot tarafına yakıt geçmemesi önemli bir husustur.

1.4. Yakıt Pillerinin Avantajları ve Dezavantajları

Yakıt pillerinin üretimi için karşılaşılan en önemli zorluklardan ikisi, maliyet ve devamlılıktır. Bu durumlar tabi ki uygulamadan uygulamaya değişiklik göstermektedir. Örneğin, uzay görevlerinde üzerinde durulacak konu maliyetten ziyade devamlılıktır. Ancak günlük uygulamalar için (taşıtlar, mobil uygulamalar vb.) maliyet, devamlılıkla aynı önemi arz etmektedir. Maliyet konusunda taşınabilir uygulamalar için KW başına 30 dolar, yerleşik sistemler için 400 ile 750 dolar arası bir fiyat aralığı, kabul edilebilir ölçüler sayılmaktadır (Akay, 2008).

Yakıt pillerinin tasarımı yapılırken karşılaşılan sorunlardan biri de ağırlık ve boyutlandırmadır. Özellikle taşınabilir ve ulaşım uygulamalarında yakıtın da taşınması, taşınan yakıtın güvenliği, sistemin soğutulması veya ısıtılması önem arz etmektedir. Yakıt pilinin çalışma sıcaklıkları ne kadar yükselirse, bu tip uygulamalarda kullanımı için o kadar darboğaz ortaya çıkarabilmektedir. (Akay, 2008).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pilleri

Sodyum borhidrür ($NaBH_4$), sodyum tetraborat ya da tetrahidritborat olarak da bilinen bileşik, indirgenme ajanı olarak birçok kimyasal üründe kullanılabilmektedir. Genellikle beyaz-grimsi mikrokristal toz olarak bulunur. Suda çözünebilen, sıcak suda reaksiyon verebilen, 1,074 g/cm^3 yoğunluğa sahip, ortam koşullarında standart tuzlara benzer yapıya sahip bir bileşiktir (Santos ve Sequeira, 2011).

Yakıt pillerinde $NaBH_4$, sulu çözelti halinde alkali ortamda direkt olarak birçok elektrot malzemesi ile oksitlenebilmektedir. Bor hidrür iyonunun elektro-oksidasyon reaksiyonu denklemi, Denklem (2.1)'de verilmiştir (Ma ve diğ., 2010).

$$BH_4^- + 8OH^- \longrightarrow BO_2^- + 6H_2O + 8e^- \quad (E_{anot}^0 = -1{,}24 \text{ V vs Referans}) \tag{2.1}$$

Sodyum borhidrürün anottaki reaksiyonunda en büyük problem, borhidrürün hidrolizidir. Borhidrürün hidrolizi, reaksiyonda trihidrohidroksi borat iyonunun oluşumu esnasında oluşur. Ara reaksiyon Denklem (2.2) ve (2.3)'te verilmiştir (Ma ve diğ., 2010).

$$BH_4^- + H_2O \longrightarrow BH_3(OH)^- + H_2 \tag{2.2}$$

$$BH_3(OH)^- + H_2O \longrightarrow BO_2^- + 3H_2 \tag{2.3}$$

Atomik hidrojenin varlığı, yakıt pili anotunda anot potansiyelinde değişime sebep olmaktadır. Denklem (2.4)'te gösterildiği gibi hidroliz reaksiyonu, anot potansiyelini -1,24 V ile (-0,828 V) arasında sınırlamaktadır (Velisala ve diğ., 2015).

$$H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^- \quad (E_{anot}^0 = -0{,}828 \text{ V vs. Referans}) \tag{2.4}$$

Borhidrür elektro-oksidasyonu şimdiye kadar tamamiyle anlaşılamamış bir süreçtir. Buna rağmen, borhidrür elektro-oksidasyonunun muhtemel reaksiyon aşamaları platin elektrot üzerinde çıkarılmıştır (Elder, 1962). Oksijen indirgeme reaksiyonu karışıktır.

Hidrojen peroksit (H_2O_2) ve metal oksit yan ürünler oluşmasına sebep vererek elektrokatalizörün aktivitesini düşürebilmektedir. Katotta oluşan reaksiyon Denklem 2.5'te verilmiştir.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \quad (E_{katot}^0 = 0{,}40 \text{ V vs. Referans}) \tag{2.5}$$

Sodyum borhidrür yakıt pillerinin oksitleyicisine göre genel pil reaksiyonları değişmektedir. H_2O_2 oksitleyici olarak kullanıldığında ortaya çıkan net reaksiyon ve teorik pil potansiyeli Denklem (2.6)'da oksijen kullanımında oluşan net reaksiyon ve teorik pil potansiyeli, Denklem (2.7)'de verilmiştir (Li ve diğ., 2006).

$$NaBH_4^- + 4H_2O_2 \longrightarrow NaBO_2^- + 6H_2O \; (E_{pil}^0 = 2{,}11 \text{ V}) \tag{2.6}$$

$$NaBH_4 + 2O_2 \longrightarrow NaBO_2 + 2H_2O \; (E_{pil}^0 = 1{,}64 \text{ V}) \tag{2.7}$$

2.2. Membranlar

Tüm yakıt pili tiplerinde, membran hücrenin tam ortasında yer alan ve hayati öneme sahip bir bileşendir. Bir elektrokimyasal hücredeki elektrolittir. Görevi; iyonları anottan katoda ya da katottan anoda geçirerek devreyi tamamlamak ve anoda beslenen yakıt ile katoda beslenen oksitleyiciyi ayırmaktır. Membranın elektrik iletkenliğinin olmaması, mekanik, termal ve kimyasal bakımdan operasyon şartlarında dayanıklı olması gerekmektedir. Membranın özellikleri katalizör seçimi ve elektrot oluşturulması başta olmak üzere sistemin tamamını etkilemektedir. Bu nedenle membran seçimi, geliştirilmesi ve özelliklerinin optimize edilmesi kolay olmayan kapsamlı ve önemli bir aşamadır.

Katyon değişim membranları (KDM) ve anyon değişim membranlarının (ADM) genel yapı-özellik ilişkilerinden bahsetmek gerekirse: Membran karakteristiğini belirleyen iki temel parametre; sahip olduğu polimer matris ve iyonik grupların doğası ve konsantrasyonudur. Polimer matris mekanik ve termal dayanımı doğrudan etkilerken, iyonik gruplar ise iyon değişim kapasitesini (İDK), taşınım sayısını ve iyonik iletkenliği doğrudan etkiler. Kimyasal dayanım hem polimer matrisi hem de iyonik gruplar tarafından belirlenir.

İyi bir membran için sahip olması gereken temel özellik olarak, iyonik iletkenliğinin, mekanik, termal ve kimyasal dayanım yüksek olması ve kullanılan yakıt ve oksitleyici için geçirgenliğinin olmaması (özellikle sıvı sistemlerde) olarak özetlenebilir. Bu gerekli özellikler ise iyon değişim kapasitesi, morfoloji ve su tutma kapasitesi gibi doğrudan ölçülebilir diğer özelliklere doğrudan ya da dolaylı olarak bağlıdır. Bu sebeplerle geliştirilen bir iyon iletken polimer membran için mutlaka uygulanması gereken bir grup karakterizasyon tekniği bulunmaktadır.

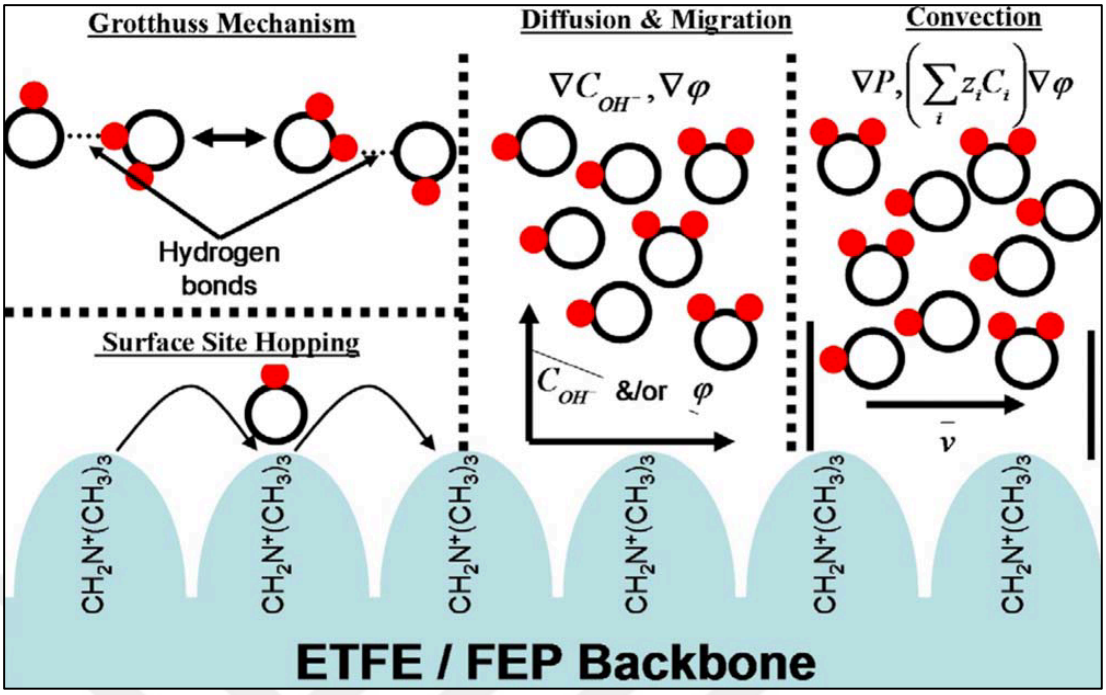
Yakıt hücresi membranı geliştirmek için çalışılan ve çalışılabilecek polimer çeşitleri çok fazladır. Fakat geniş bir sınıflandırma ile 5 başlıkta toplanabilir (Smitha ve diğ., 2005). Bunlar; Nafion ® tipi florlu iyonomerler, kısmi florlanmış polimerler, aromatik omurgalı florsuz hidrokarbon polimerler, florsuz hidrokarbonlar ve asit-baz kompleksleridir. İlk yaklaşımlar yukarıda bahsedildiği gibi PDMYP'lerde de kullanılan, teflona (politetrafloroetilen-PTFE) benzeyen omurgasından dolayı kimyasal dayanımı çok yüksek olan ve endüstriyel standart olarak kabul edilen Nafion ®'nun sodyum (Na^+) formunun kullanılması olmuştur ve halen deneysel sistemlerde çoğunlukla bu kullanılmaktadır. Nafion ®'un yüksek maliyeti ve aynı zamanda Na^+ iyonunu anottan katoda ilettiği için anodun pH değerini düşürmesi, borhidrür iyonunun bozulmasına yol açmaktadır (Leon ve diğ., 2006).

Florlu iyonomerik membranlar, flor atomunun küçük boyuta ve yüksek elektronegativiteye sahip olmasına bağlı olarak kuvvetli C-F bağlarına ve düşük polarlığa sahiptir. Bu polimerler, $-CF_2SO_3H$'taki sülfonik asit gruplarının asitliği, ısıl stabilliği, kimyasal asallığı sebebiyle, klor alkali endüstrisinde ve membran olarak PDMYP'lerinde kullanılmaktadır (Souzy ve Amaduri, 2005).

Florsuz hidrokarbon membranlar, polimerik yapısında benzen halkasına sahip alifatik ya da aromatik hidrokarbonlardan seçilirler. Yüksek proton iletkenliğe sahip polimer elektrolit membranlar için en çok kullanılan yapı, polimer omurgası olarak aromatik hidrokarbonlardır (Rikukawa ve Sanui, 2000). Hidrokarbon polimerler, yüksek sıcaklık aralığına, polimer zincirleri arasında su moleküllerinin tutulmasına yardımcı olan polar gruplara sahiptir. Bu polimerler yüksek camsı geçiş sıcaklığına, eğilmeyen ve hantal aromatik gruplara sahip polimerlerdir (Tomoya ve diğ., 2009).

Asit-baz kompleksler, yüksek iletkenliğe sahip, yükselen sıcaklıklara dayanabilen ve hiçbir hidrasyon etkisi göstermeyen membran tipleridir. Genel olarak bu kompleksler, asit içeren bir bileşiğin, alkali polimer membranın proton iletkenliği arttırmaktadırlar (Smitha ve diğ., 2005). Bilinen asit-baz kompleks membranlar, asidik sülfonlanmış polimerlerin bazik polimerlerle harmanlanmasıyla oluşurlar. Bu karışımın, yüksek ısıl ve mekanik dayanım, yüksek proton iletkenliği ve su tutmasının, hidroliz ve oksitlenme direncinin yüksek olması beklenir. Buna bağlı olarak, bu tip membranların geleceğin yakıt pili membranları olması beklenmektedir (Liang ve diğ., 2007). Örnek olarak, PBI-SPEEK harman membranlar, asidik materyal olarak sülfonlanmış polieter-eter-ketonu, bazik polimer olarak da polibenzimidazolu kullanır. Membranlar, SPEEK'in yüksek proton iletkenliğini ve iyon değişim kapasitesini gösterirken, ısıl ve mekanik dayanımını da PBI'dan alarak ideal bir membran gibi hareket etmektedir (Kerres ve diğ., 1999).

PEMYP literatüründe, protonların membran içerisinde tipik olarak hidronyum (H_3O^+) formunda taşındığı belirtilmektedir. Proton taşınım süreci, Grotthuss mekanizmasının, En Masse difüzyonunun, göçe dayalı iyon taşımının ve asidik yan zincirlerinin yüzeyinde sekmenin bir araya gelmesi olarak incelenebilir (Şekil 2.1). Nafion ® benzeri membranlar için bu mekanizmaların bir araya gelerek doğru bir şekilde işlemesi için bağıl nem, basınç ve sıcaklık gibi ortama bağlı değişkenler etkilidir. Grotthuss mekanizmasında, pozitif ve negatif yüklü iyonlar, suda veya sulu çözeltide hidrojen bağlarına tutunarak geçici olarak hidronyum iyonu oluştururlar. Membran yüzeyinden geçtikten sonra ise iyonlar ayrılarak molekülün yeniden su formunda kalması sağlanmaktadır. En Masse difüzyonunda ve göçe dayalı iyon taşınımında ise ortamların konsantrasyon farkından faydalanarak iyon değişimi sağlanmaktadır. Asidik yan zincirlerinin yüzeyinde sekme durumunda ise (Surface-Side Hopping), membran yapısında bulunan asidik yan zincir grupları yüzeyinde iyonlar, her asit grubunun yüzeyinde atlayarak ilerler ve proton iletimini sağlar. (Grew ve Chiu, 2010; Luo ve diğ., 2018).



Şekil 2.1. İyon Taşınım Mekanizmaları (Grew ve Chiu, 2010)

Göçe dayalı iyon taşınımları anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşan elektrik alandan kaynaklanır ve taşıyıcı membranın tipine bağlıdır. ADM kullanıldığında yük dengesinin korunması için OH^- ve Cl^- anyonları katottan anoda göç ederler. KDM kullanıldığında ise Na^+ katyonları anottan katoda göç eder. NaOH, $NaBH_4$, HCl, H_2O_2, gazlar ve organik bileşikler gibi nötr maddeler ise konsantrasyona bağlı olarak difüzyon ile taşınırlar. KDM ve ADM'nin platin elektro katalizör kullanılan bir $NaBH_4/H_2O_2$ yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisini ve çalışmada ticari olarak temin edilebilen bir ADM (AMI-7001S) ve KDM'nin (CMI-7000S) hücrenin polarizasyonu, güç yoğunluğu, kararlılığı, dayanımı gibi testlerle hücre performansına etkisi incelenmiştir (Šljukić ve diğ., 2012; Santos ve Sequeira., 2011). DSBYP'lerde KDM'nin avantajı ve yukarıdaki çalışmada iyi sonuç vermesinin temel sebebi BH_4^- iyonunun "Donnan etkisi" prensibinden dolayı katyonik bir membranda katoda taşınmasının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu önemli bir avantajdır. Fakat KDM kullanıldığında sadece Na^+ iyonları göç edeceğinden alkali ortam bozulacaktır. Bu da kararlılığın azalmasına ve $NaBH_4$ yakıtının verimli kullanılmasına engel olacak önemli bir dezavantajdır. BH_4^- asidik ve nötr ortamlarda kararlı değildir. Bu sebeple yakıtın beslendiği anot kısmında alkalin bir ortam gerekmektedir. Bu da

potansiyel elektrolit membran adaylarının alkali ortamlara dirençli yapılarda olmasını gerektirir (Ma ve diğ., 2010).

2.2.1. DSBYP için kullanılan membranlar

Membran geliştirilmesinin temel zorluğu gerekli özelliklerden biri geliştirildiği zaman genellikle diğerlerinden ödün verilmesi ve optimize edilmesi gerekmesindendir. Örneğin DSBYP için membran kalınlığı önemli bir etkiye sahiptir ve BH_4^- iyon geçirgenliğini azaltarak verimi artırırken bir yandan OH^- iletimi direncini artıracağından ters etki yapacaktır (Smitha ve diğ., 2005). Bu özellikleri optimize ederken kullanılan anot ve katot katalizörünü de dikkate almak gerekecektir. Anottan katoda geçecek BH_4^- oksitleyici hemen reaksiyona gireceğinden özellikle katotta kullanılan elektro katalizörün de membran özelliğine uygun olması gerekecektir. Operasyon koşullarında membranın kararlılığı da hem hücre ömrünü hem maliyeti etkileyen önemli bir faktördür. Genelde bu açıdan ADM ya da KDM tipi membranlar kullanılabilir fakat ADM'lerin alkali ortamlarda kararlılıkları daha düşüktür. Membranlarda iyon geçişi "Donnan etkisi" denilen prensibe göre sadece membranlardaki sabit iyonik grubun zıt yüklü iyonların geçişi ile gerçekleşir, aynı yüklü iyonlar taşınmaz. Bu prensibe dayalı taşınımlar aşağıdaki şekilde özetlenmiştir (Prakash ve diğ., 2004).

İyonik direncinin ADM'lere göre daha düşük olması yüzünden Nafion ® gibi KDM membranlarla elde edilen güç yoğunlukları genelde daha yüksektir. DSBYP'lerde Nafion ® kullanıldığında PDMYP'lerdeki gibi hidrojen iyonu (proton-H^+) değil sodyum iyonu (Na^+) anottan katoda iletilir. Na^+ boyut olarak daha büyük olduğundan bekleneceği gibi DSBYP'lerde iyon transfer direnci daha yüksektir. Ayrıca iyon transfer direnci DSBYP'lerde daha yüksek olduğundan membran kalınlığının etkisi diğer yakıt hücrelerine göre daha da önemli hale gelmektedir (Liu ve diğ., 2005).

DSBYP'lerde ADM'lere göre daha yüksek güç yoğunlukları veriyor görünmelerine rağmen KDM'lerin önemli problemi uzun dönemde anot kısmının alkali konsantrasyonunu düşürerek kararlılığı azaltmaları ve bor hidrür yakıtın verimsiz kullanılmasına sebep olmalarıdır. Ayrıca katot kısmında biriken alkali ve oksijen indirgenme reaksiyonu hava kullanıldığı zaman havadaki karbondioksitten dolayı karbonat oluşumuna sebep olabilir ve bu da katot katalizörünün ve membranın aktivite

kaybına ve aynı zamanda katoda oksijen girişine sebep olabilir. Bu sorunlarla karşılaşmamak açısından OH^- iyonlarının transfer edileceği ve alkali ortamın korunacağı ADM membranlar tercih edilebilir (Cheng ve diğ., 2006).

Bir diğer yaklaşım da bir sıvı elektroliti içinde tutabilen jel tipi yapılardır ve yine son yıllarda çalışılmaya başlanmıştır. Sago isimli doğal bir polimeri 6 M KOH ve 2 M $NaBH_4$ ile hazırlayarak DSBYP'de test etmişlerdir. Hazırlanan elektrolit 0.270 S/cm gibi yüksek bir iyon iletkenlik vermiştir. Katotta oksijenin tüketim hızını elektrik akımıyla ilişkilendirerek farklı akımlarda molekül başına reaksiyona giren elektron sayıları hesaplanmış ve bir molekül oksijen için dört elektron bulunmuştur. Maksimum güç yoğunluğu olarak 0,806 V nominal potansiyelde ve 230 mAh deşarj performansında 8,818 mW/cm^2 değerine ulaşmışlardır. Açık devre potansiyelleri 0,900 V olarak rapor edilmiş ve 23 saat olarak gözlenmiştir (Jamaludin ve diğ., 2010).

Jel tipi elektrolit membranlarda umut vaat edici sonuçlar elde edilen bir çalışmada da deniz kabuklularından elde edilen ucuz ve doğal bir polimer olan kitosan kullanılmıştır. Bu çalışmada iyonik olarak çapraz bağlanan kitosan ile elde edilen hidrojel DSBYP'de test edilmiştir. Anotta nikel ve karbon destekli paladyum, katotta karbon destekli platin kullanılan sistemde akış modunda ve oksitleyici olarak oksijen kullanılarak 70 °C'de 810 mW/cm^2 gibi yüksek bir güç yoğunluğu elde edilmiştir (Choudry ve diğ., 2012).

Yüksek sıcaklıkta çalışan PDMYP'lerde kullanımı yaygınlaşan polibenzimidazol (PBI) temelli membranların da DSBYP için potansiyel bir malzeme olması gerekir. Bu konuda ilk çalışma çok yenidir. Araştırmacılar gözenekli PBI membranları "su buharı faz dönüşümü" yöntemi kullanarak farklı kalınlık ve gözeneklilikliklerde üretmiş ve çok iyi iyonik iletkenlik ve kimyasal dayanım sonuçları elde etmişlerdir. Oluşturulan DSBYP ile 2 saat boyunca 200 mA/cm^2 akım yoğunluğu elde edilmiş ve 250 saatten uzun bir süre herhangi bir voltaj düşüşü gözlenmemiştir. Araştırmacılara göre bu rapor edilen en uzun süredir. PDMYP'lerde fosforik asit yüklenerek ya da sülfonlanarak asidik forma dönüştürülerek kullanılan bu dayanıklı ve güçlü mühendislik polimerinin PDMYP'lerdeki potansiyelinin değerlendirilebilmesi için yeni çalışmalar yapılması gerekmektedir (Chen ve diğ., 2015).

Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pillerinde çalışılmış çeşitli anot ve katot elektrot, elektrolit, oksitleyici vb. parametreleri, Tablo 2.1'de verilmiştir (Ma, 2012).

Alkali DBYP'ler için polivinilalkol/ hidroksiapetit (PVA/HAP) kompozit polimer membranlar sentezlenmiş ve bunu nikel köpük üzerine, karbon destekli manganoksit (MnO_2/C) katalizör mürekkebi ile hazırlanmış havayla beslenen katot kısmı ve yine Ni köpük üzerine Pt/Ru ve altın katalizör yüklenmiş bir hücre ile ilk defa test edilmiştir. Bu düşük maliyetli ile elektrokimyasal performansı yüksek bir sistem elde edildiğini ve 4 M potasyum hidroksit (KOH) + 1 M potasyum borhidrür (KBH_4) çözelti ile çevresel koşullarda yapılan testlerde anotta Pt/Ru kullanılan sistemde 45mW/cm^2 ve altın kullanılanda 33mW/cm^2 maksimum güç yoğunlukları sonuçları verilmiştir. Ayrıca geliştirdikleri PVA/HAP kompozit membranın 10^{-2} S/cm gibi yüksek bir iyonik iletkenlikle DBYP uygulamaları için yüksek potansiyeli olduğunu belirtmişlerdir (Yang ve diğ., 2008).

Polidifenileteroksidazol (POD-DPE) kompozit membran geliştirilmiş ve BH_4^- geçirgenliğinin önemli ölçüde düşürüldüğü rapor edilmiştir (Du ve diğ., 2010).

DSBYP'ler için geliştirilecek yüksek performanslı ADM'ler için yenilikçi bir tasarım yaklaşımı geliştirilmiş olup kobaltperoksiasit-ADM (CoOOH-ADM) membranlarının CoOOH içermeyenlerden çok daha iyi performans gösterdiğini rapor edilmiştir. Elde ettikleri güç yoğunluğu 30°C'de 144mW/cm^2 olarak verilmiştir. Bu sonucu ise CoOOH ile işlemi sonucunda iletkenlik-geçirgenlik arasındaki ters ilişkiyi engellemesi olarak açıklanmıştır (Haiying ve diğ., 2017).

PVA ile hazırlanan hidrojel membran elektroliti DSBYP'de denenmiştir. Anotta AB5 Misch metal alaşım, katotta altın kaplama paslanmaz çelik, oksidan olarak ise H_2O_2 kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca Nafion ® 117 membran elektrolitli DSBYP de test edilerek yakıt geçirgenliği, yakıt kullanım verimi, hücre performansı ve açık hücre potansiyeli gibi özellikler kıyaslanmıştır. Yakıt geçirgenliği her iki membran için de düşük çıkmıştır. $NaBH_4$ ve H_2O_2 kullanım verimleri hidrojel için %24 ve %59 olarak, Nafion ® için ise %18 ve %62, açık hücre potansiyelleri 100 saatte, 10mA/cm$_2$ akım yoğunluğunda 1,2V ve 1,4V, maksimum güç yoğunlukları ise 30mW/cm^2 ve 40mW/cm^2 olarak bulunmuştur. Bu çalışma DSBYP'de PVA hidrojel membran kullanılabileceğini göstermektedir (Choudhury ve diğ., 2009).

Tablo 2.1. Çeşitli bileşenlere ve parametrelere göre DSBYP performans verileri (Ma, 2012)

Anot Katalizörü	**Katot Katalizörü**	**Membran**	**Oksitleyici**	**Sıcaklık (^{0}C)**	**En Yüksek Güç Yoğunluğu (mW/cm^2)**
Pt/C	Platinsiz Katalizör/Nikel Bağlayıcı	Morgane ADP	Hava	25	200
Ni/C	Pt/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	40,5
Pd/C	Pt/C	Nafion ® 117	Hava	25	19,4
Pd/C	Pt/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	89,6
Pt/C	Pt/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	51,3
Ni	Pt/C	Nafion ® 211	Hava	25	40
Ni/C	Pt/C	Nafion ® 212	Oksijen	60	150
Pt/C	Pt/C	Nafion ® 212	Oksijen	60	100
Ni+Pd/C	Pt/C	Nafion ® 112	Hava	60	250
Ni+Pd/C + Zr-Ni Alaşım	Co-PPY-C	Nafion ® 117	Hava	Oda koşullaı	65
Ni37-Pt3/C	Pt/C	Nafion ® 212	Oksijen	60	221
Pt-Ni/C	Platinsiz Katalizör/Ni bağlayıcı	Morgane ADP	Hava	Oda koşulları	115
Pt-Ru	Pt/C	Morgane ADP	Oksijen	60	149,33
Ag/C	Pt/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	43,6
Ag/Ti	Pt/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	50
Au/C	Pd/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	65,6
Au/C	Ag/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	32,8
Au/C	Ni/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	35,4
Au/C	Pt/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	72,2
Au/C	FeTMPP	Nafion ® 117	Oksijen	85	65,3
Au/Ti	Pt/C	Nafion ® 117	Oksijen	85	81,4
Au	$AgNO_3$	ADM	Hava	Oda koşulları	12
Au	MnO_2	ADM	Hava	Oda koşulları	28
Au-Pt	MnO_2	ADM	Hava	Oda koşulları	20

PVA hidrojel membran DSBYP'de test edilmiştir. Anotta Ni + Pd/C, katotta Au ve oksitleyici olarak da oksijen, hava, hidrojen peroksit kullanılmıştır. Oksitleyici olarak O_2 kullanılan PVA membranlı DSBYP'de 60°C'de maksimum güç yoğunluğu 242 mW/cm^2 çıkmıştır. Ayrıca O_2 ve hava oksitleyicilerin varlığında test edilen PVA membranlı DBYP pik güç yoğunluklarının Nafion ® 212 kullanılan DSBYP'lere göre kıyaslanabilir veya biraz daha yüksek olduğu bulunmuştur (Ma ve diğ., 2011).

Çapraz bağlama ajanı olarak sülfürik asit kullanılarak hazırlanan kitosan membran, DSBYP'de test edilmiştir. İyonik iletkenlik ve borhidrür geçirgenlik oranları çalışma kapsamında hesaplanmıştır. Ayrıca benzer şartlarda Nafion ® 212 membran ile de DSBYP çalıştırarak sonuçları kıyaslanmıştır. İyonik iletkenlik sonuçlarına göre kitosan membranın alkali ortamdaki iletkenliği $1{,}1x10^{-1}$ S/cm ile Nafion ® 212'den daha yüksek borhidrür geçirgenliği ise Nafion ® 212 için $4{,}8x10^{-9}$ $mol/(s.cm^2)$ ile daha düşük çıkmıştır. Kitosan membran kullanarak test ettikleri DSBYP'de 60°C'de 450mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. Bu sonuçlara göre ise kitosan membranın Nafion ® membranlara alternatif olabileceğini belirtmişlerdir (Ma ve diğ., 2011).

DSBYP'de elektrolit olarak glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan membran, anotta elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition, PVD) işlemiyle hazırlanmış Ni elektrot, katotta ise Pt kullanılmıştır. Kitosanın iyonik iletkenliği alkali ortam için 0,023 S/cm, şişme yüzdesi su tutma kapasitesine bağlı olarak %44,7 çıkmıştır. 60°C'de maksimum güç yoğunluğu 429 mW/cm^2, yakıt verimi %33-40 olarak bulunmuştur (Ma ve diğ., 2012).

Araştırmacılar pek çok testin KDM'nin açıkça ADM'ye göre daha iyi sonuç verdiği sonucuna varmışlardır. Ayrıca daha önce test edilen bazı ticari membranlar ile de kıyaslama yapılmış ve bu membranların Nafion ®'dan stabilize açısından daha iyi sonuç verdiği belirtilmesine rağmen bu konuda daha çok araştırma yapılması gerektiği söylenmiştir. DBYP için membran çalışmaları başlangıçta da bahsedildiği gibi diğer yakıt pili tiplerine göre çok daha az sayıdadır, özetlenecek olursa hem ADM hem KDM tipi membranlar çalışılmış her ikisinde de umut vaat edici sonuçlar bulunsa da ADM membran tipinin daha yoğun olarak çalışıldığı görülmüştür. Özellikle maliyet, geçirgenlik, iletkenlik ve dayanım konusunda yeterli özelliklere sahip bir membranın DBYP'ler için henüz tam olarak geliştirilemediği gözlenmiştir.

2.2.2. Çalışılan membranların kullanıldığı yakıt pilleri

SPEEK en umut vaat eden alternatif membranlardan biridir. Ayarlanabilir proton iletkenliği, mükemmel kimyasal ve ısıl dayanımıyla ön plana çıkmaktadır. Post-sülfonlama yapılabildiği gibi, monomer yapıdan polimerizasyon esnasında da sülfonlama işlemi yapılabilmektedir (Zhong ve diğ., 2006).

DSBYP için yapılan literatür çalışması sonucunda membran bileşeni için varılan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir: KDM ve ADM'nin kendilerine has avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Yukarıda ayrıntılı biçimde açıklanan bu avantaj ve dezavantajlar oksitleyicinin tipine (oksijen, hava, hidrojen peroksit) ve katot katalizörüne bağlıdır. Dolayısı ile yapılacak çalışmada bunlar göz önünde bulundurulmalıdır. KDM'lerin kullanıldığı DSBYP geliştirme çalışmalarında halen Nafion ® ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Fakat bu maliyeti yükselten en önemli faktörlerden biridir. KDM'nin potansiyelinin DSBYP'ler için değerlendirilmediği fark edilmiştir. Örneğin sülfonlanmış polieter-eter-keton (SPEEK) membranlar PDMYP'lerde iyi sonuçlar vermiş ve geliştirilmesinde önemli yol katledilmiştir. SPEEK'in temel alındığı membran tiplerinin (kompozit, harman gibi) KDM olarak DSBYP'lerde vereceği performansların değerlendirilmesi konusunda bir açık olduğu düşünülmüştür. Benzer şekilde yüksek sıcaklık PDMYP'lerde en başarılı sonuçları veren ve mekanik, kimyasal, termal dayanımı çok yüksek olan PBI, burada farklı bir fonksiyonuyla, kullanılması planlanmıştır ve bu doğrultuda membran geliştirilmesi için çalışılmıştır.

Özellikle son yıllarda araştırmacılar, PDMYP için farklı membranlara yönelmişlerdir. Modifiye edilmiş Nafion ®, hidrofilik/hidrofobik kopolimerler, asit-baz harmanlar, modifiye edilmiş hidrokarbonlar, katı inorganik asit katkılı Nafion ® vb. PDM'ler üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Shamim ve diğ., 2015). Ayrıca literatürde, sülfonlanmış polibenzimidazol, polieter-eter-keton, polisülfon vb. polimerlerle de çalışmalar yer almaktadır (Kim ve diğ., 2015).

İmidazol eklenmiş SPEEK membranların, 120 ile 200^0C arası çalışma koşullarında nemsiz ortamda 0,01 ile 0,02 S/cm proton iletkenliğine sahip oldukları ve imidazolün, SPEEK'i daha da iyonik iletken hale getirdiği rapor edilmiştir (Kreuer ve diğ., 1998).

İnorganik bileşik ilavesiyle kompozit hale gelen SPEEK'in 80 ile 120^0C arası çalışma koşullarında %50 nem ortamında 0,0254 ile 0,0198S/cm aras iletkenliğe sahip olduğu ve aynı koşullarda test edilen Nafion ® 117'den %10 ile 11,5 arası daha iyonik iletken olduğu tespit edilmiştir. Silika yüklenmiş SPEEK'in 120^0C'de %50 bağıl nem oranında yapılan çalışmasında, nafion ® 117'ye göre çok daha yüksek güç yoğunluğu (SPEEK: 260 mW/cm^2, Nafion ® 117: 16mW/cm^2) ortaya koyduğu belirtilmiştir. Ayrıca,80^0C'de yapılan çalışmaların da biraz daha iyi olduğu rapor edilmiştir. Buna sebep olarak da yüksek sıcaklıklarda hızlı su kaybı gösterilmiştir (Zhang ve diğ., 2009).

PBI'ın fosforik asitle kompozit membran haline getirildiği bir çalışmada ise, oda koşullarında iyonik iletkenliğinin 0,068 S/cm olduğu ve fosforik asit yüklemesinin direkt olarak etki ettiğini bildirmişlerdir. Ayrıca 200^0C'de %5 bağıl nemde 0,096 S/cm iletkenliğe ulaşıldığı ve bağıl nemle iletkenliğin direkt olarak değiştiği rapor edilmiştir (Bouchet ve Siebert, 1999; He ve diğ., 2003; Dhathathyeyan ve Rjalakshmi, 2007).

SPEEK'in benzimidazol monomeriyle fonksiyonel hale getirildiği çalışmada, benzimidazol varlığının sülfonik asit gruplarıyla köprü görevi gördüğü ve bu monomerin aromatik polimerleri daha stabil hale getirdiğini ve düşük bağıl nem olan ortamlarda özelliklerini iyileştirdiğini tespit etmiştir (Fu ve diğ., 2006).

SPEEK'in 120^0C'de Nafion ®117'den daha yüksek akım yoğunluğuna (SPEEK:900 mA/cm^2, Nafion ® 117: 700 mA/cm^2) sahip olduğu bildirilmiştir. Bir başka çalışmada ise, aynı koşullarda Nafion ® 117'nin açık devre potansiyelinde 275 mW/cm^2, SPEEK'in ise 284 mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaştığı rapor edilmiştir (Paturzo ve diğ., 2005).

SPEEK, PBI ve PBI-SPEEK harman membranların morfolojik karakteri ve performansı incelenmiş ve iyon değişim kapasitesinin ağırlıkça PBI oranı arttığında (%5 ile %20 arasında) kapasitenin azaldığını (saf SPEEK 1,89 iken %20'lik harmanın 0,67 mmol/g), geçirgenliğin de aynı oranda azaldığını (saf SPEEK 14,8 x 10^{-7} iken %20'lik harmanın 0,3 x 10^{-7} cm^2/s) gözlemlenmiştir. Ayrıca proton iletkenliğinin beklendiği gibi azaldığı (0,048 S/cm'den 0,01 S/cm'ye), su tutma kapasitesi de aynı ölçüde (yaklaşık %44'ten %12'ye) azaldığı gözlemlenmiştir (Zhang ve diğ., 2007).

Sülfonlanma derecesinin ve membranlara inorganik malzeme katılmasının (boron fosfat) etkisini incelenmiş ve 3 farklı sülfonlanma derecesinde (%50-72 ve 80) üzerinde çalışılmıştır. Çalışmada, iletkenliğin sülfonlanma derecesi ile arttığını (0,4 mS/cm ile 4,3 mS/cm arası) ve inorganik bileşik katılmasıyla, %60 boron fosfat katkılı %80 sülfonlama derecesi olan kompozit membranda oda koşullarında 20 mS/cm, 100 ^{0}C'de ise 45 mS/cm proton iletkenliği sonucu alınmıştır. SPEEK'in farklı sülfonlanma derecelerinde kompozitlerle birlikte olan etkisini incelemişlerdir ve Nafion ® 117 membranlara yakın iletkenlik elde edip, karşılaştırılabilir hale getirmişlerdir (Regina ve diğ., 2006).

SPEEK-PBI harmanların yüksek sıcaklık PDMYP için incelenmesinde ise, yüksek derecelerde sülfonlanmış PEEK ile PBI'nın ağırlıkça %20'lik harmanında 0,2 S/cm'lik yüksek bir iletkenlik seviyesine 170^{0}C'de ulaşılmıştır. Ayrıca 70^{0}C'deki metanol geçirgenliğinin 3,96 x 10^{-8} cm^2/s gibi bir değer rapor edilmiştir (Song ve diğ., 2016).

DMYP için PBI membranlara asit ve alkali yüklemesi yapılarak performans verileri incelenmiştir. Asit yüklenen PBI membranın iletkenliğinin alkali yüklemesi yapılan PBI'dan düşük olduğunu (asit için 0,008 S/cm, alkali için 0,021 S/cm) ve metanol geçirgenliğinin de azaldığı, ayrıca maksimum güç yoğunluğunu 159 mW/cm^2 olarak rapor edilmiştir (Li ve diğ., 2015).

Bir başka çalışmada ise, %38 SD'ye sahip SPEEK'in 60^{0}C'de 6 saat ve 100^{0}C'de 4 saatlik yapılan çalışmalarda, Nafion ®117'den daha düşük metanol geçişi sağlamış ancak iletkenliği de düştüğü rapor edilmiştir. Tek hücre testlerinde ise 80^{0}C 2M methanol çözeltisinde 25 mA/cm^2'lik akım yoğunluğu elde edildiği bildirilmiştir (Li ve diğ., 2003).

DMYP için kullanılan SPEEK membran ile 0,2 x 10^{-6}cm^2/s metanol difüzyon katsayısı, 0,9 mS/cm'lik iyonik iletkenlik ve 0,5 V'ta 80^{0}C'de 25 mA/cm^2'lik maksimum akım yoğunluğu elde edilmiştir. Ayrıca üretilen membranın yaklaşık bir günlük kullanım süresi bulunduğu rapor edilmiştir (Liu ve diğ., 2003).

PBI-SPEEK harman membranlar, DMYP için Nafion ® 105 ve Nafion ® 117 ile kıyaslanmış ve 1 M metanol çözeltisi ve 110^{0}C işlem koşullarında açık devre

potansiyelinde 195 mA/cm2 akım yoğunluğu elde edilmiştir ve Nafion ® 105 ve 117 ile kıyaslandığında 117'den iyi (163 mA/cm2) ancak 105'ten düşük (343 mA/cm^2) olduğu görülmüştür (Jörissen ve diğ., 2002).

DMYP için PBI kullanılması konusunda yapılan bir başka çalışmada ise, 130 ile 180^{0}C'ler arasında yapılan çalışmalarda, 10-40 mS/cm iyonik iletkenlik ve açık devre potansiyelinde 200 ile 500 mA/cm^2 arası akım yoğunluğu elde edilmiştir. Ayrıca, 180^{0}C'de 0,9 V'ta yapılan çalışmada ise 10,7 mA/cm^2 akım yoğunluğu elde edildiği rapor edilmiştir (Wainright ve diğ., 1997).

3. DENEYSEL HAZIRLIK

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1. Nafion ® membranlar

DSBYP'ler için membran geliştirme çalışmaları Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleri (PDMYP) ile kıyaslandığında çok daha kısıtlı sayıdadır. Pek çok çalışmada PDMYP'ler için geliştirilen ve endüstriyel standart olarak kabul edilen Nafion ® kullanılmıştır. Katyon değişim membranı (KDM) sınıfına giren Nafion ®, DSBYP'lerinde ilk olarak Liu ve arkadaşları tarafından kullanılmış ve halen pek çok DSBYP çalışmasında kullanılmaktadır (Liu ve diğ., 2003). Nafion ®, teflon yapısına benzer florlu omurgasından dolayı (Şekil 3.1) mekanik, termal ve kimyasal dayanımı yüksek hem PDMYP'lerde hem de sıvı sistem olan Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri (DMYP) ve bu çalışmanın konusu olan DSBYP'lerde en çok çalışılan malzemedir (Cheng ve diğ., 2007). DSBYP'lerde Nafion ® 117 ve türevleri membranlar kullanılan DSBYP'lerde 60 °C'de 290 mW/cm^2 güç yoğunlukları rapor edilmiştir (Liu ve diğ., 2005). Nafion ® düşük sıcaklık (60-80 °C) PDMYP'lerde en yüksek performans veren ve dayanıklı polimer membran olsa da yüksek maliyeti, sıcaklık artışıyla (>80 °C) ve ortamdaki suyun (nemin) azalmasıyla (suya bağlı bir mekanizma ile iyon ilettiğinden dolayı) iyonik iletkenliğinin düşmesi gibi dezavantajları nedeniyle yerine alternatif malzemeler geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar sürmektedir. Ayrıca DSBYP'ler temelde alkali yakıt hücreleridir ve KDM tipi membranlar temelde bu alkali yapıyı bozmaktadırlar, dolayısıyla ADM alkali yakıt hücreleri için geleneksel olarak ve teoride genellikle daha uygun bulunmaktaydı. Fakat pratikte, deneysel çalışmalar sonucunda KDM membranların nihai sistem performansı konusunda daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.



Şekil 3.1. Nafion ®'un Polimer Yapısı

3.1.2. Sülfonlanmış polieter-eter-keton (SPEEK) membranlar

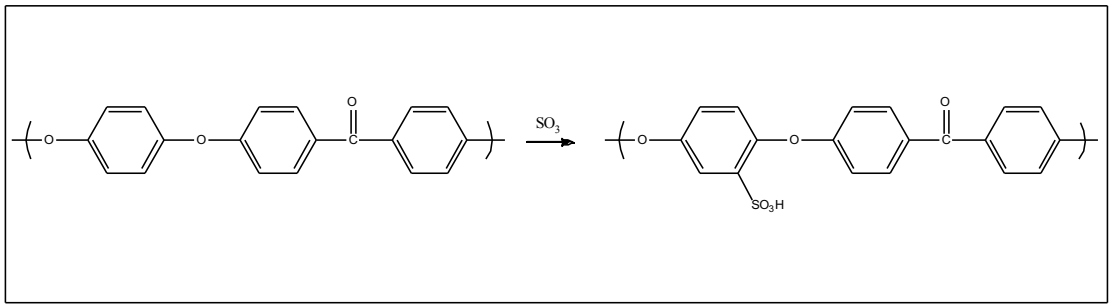
Polieter-eter-keton (PEEK), 80'li yılların başlarında ticari olarak değer kazanan bir polimerdir. Diğer elektrolit polimerlerinde olduğu gibi, standart polimerlere göre yüksek çalışma sıcaklığı, güçlü yapısı ve kendisini diğer elektrolit polimerlerden ayıran, yarı-kristalli yapısı ile öne çıkmaktadır. PEEK, poliaril-eter-keton ailesinin bir üyesidir. İsmini, bünyesinde bulunan 2 eter 1 keton halka yapısından alır. PEEK'in kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Dayanıklı yapısından dolayı, otomobil endüstrisinde, elektrik mühendisliği ve medikal alanlarda da kullanılmaktadır. Sülfonlanmamış halinin yaklaşık 160 ^{0}C camsı geçiş sıcaklığına ve 330 ^{0}C erime noktasına sahip olduğu ve bu değerlerin de, PEEK'in kristal yapısını öne çıkardığı belirtilmiştir.

Tablo 3.1 Polieter-eter-ketonun kimyasal ve fiziksel özellikleri

Molekül Ağırlığı	228,31 g/mol
Yapısal formülü	$[OC_6H_4OC_6H_4COC_6H_4]n$ Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)
Fiziksel yapısı	Granül veya beyaz toz
Çözünülebilirliği	Su-etanol karışımı, Dimetilasetamit (DMAc)
Camsı geçiş sıcaklığı	143 ^{0}C
Erime sıcaklığı	334 ^{0}C

Polimerin termoplastik oluşu ve yüksek asidik ortama dayanıklılığı, yüksek termo-oksidatif dayanımı, birçok polimerle harman (polieter-sülfon, polieter-amid, polivinilpirilodin, polisülfon, polianilin politetrafloroetilen ve polibenzimidazol), inorganik malzeme (heteropoliasitler, killer vb.) ile kompozit oluşturabilmesi önemli özelliklerindendir.

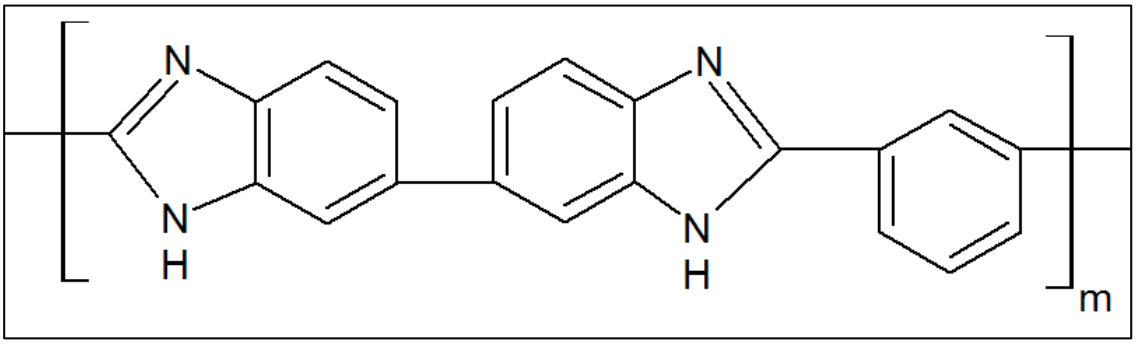
Sülfonlanma prosesinin amacı, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi, polimerin içerdiği eter halkalarından birinde bulunan çift bağın açılması ve daha iyonik olan SO3-'ün bağlanarak, moleküler düzeyde çok daha iletken bir malzeme oluşturulmak istenmesidir.



Şekil 3.2. Polieter-eter-ketonun Sülfonasyon Süreci

3.1.3. Polibenzimidazol (PBI) membranlar

Polibenzimidazol (PBI) membranların geliştirilmesi ve popülerleşmesi, asit yüklemesi yapılarak yüksek sıcaklık PDMYP'lerinde kullanmaya başlanmasıyla olmuştur. PBI temelli membranlar, Nafion ® veya farklı polimerlerle harman halinde, asit yüklenerek kendi hallerinde ve inorganik bileşiklerle kompozit halde kullanılabilmektedir. Güçlü polimerik yapısı (Şekil 3.3) sayesinde yüksek oksidasyon ortamlarına ve termal koşullara karşı başarılı sonuçlar ortaya koyabilmektedir. Ancak sıvı sistemlerde, yakıt geçirgenliği, düşük ve orta sıcaklıklarda çalışan yakıt pillerinde performans kaybı yaşamasından dolayı, yukarıda belirtilen farklı modifikasyonları daha çok tercih edilmektedir (Chen ve diğ., 2015), (Cheng ve diğ., 2007).

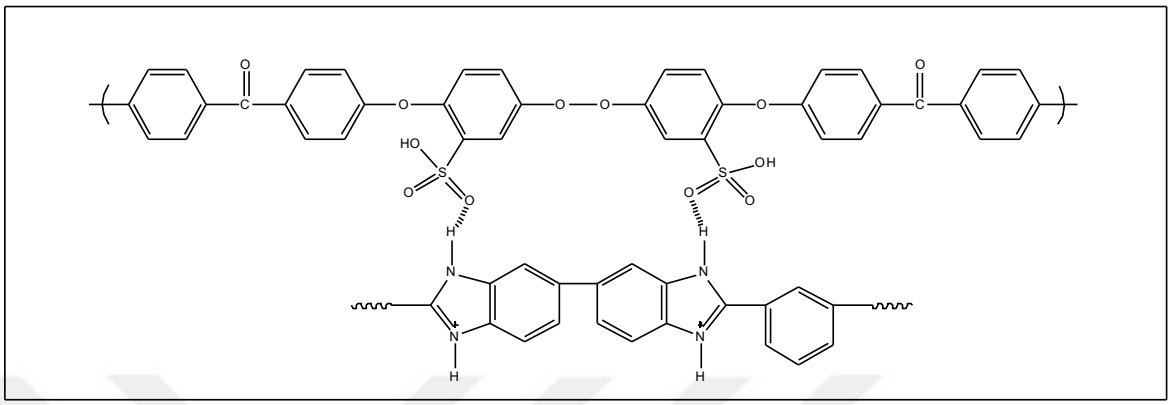


Şekil 3.3. Polibenzimidazolün Yapısı

3.1.4. PBI-SPEEK harman membranlar

Asit-baz polimer karışımlarının çapraz bağlar yaparak yapısının mekanik ve kimyasal olarak dayanımının artırılması hedeflenmektedir. Bunu gerçekleştirirken PBI'ın, sülfonlanmış PEEK'in sülfonik asit grupları etkileşime gireceğinden fiziksel ve kimyasal dayanımı arttırması, iyonik iletkenliği de azaltması beklenmektedir. Bu nedenle SPEEK düşük oranlarda PBI ile harmanlanmıştır. Farklı ağırlıkça yüzdelere

sahip, en yüksek sülfonlanma derecesine sahip SPEEK ile hazırlanan PBI-SPEEK harman membranlar, ticari olarak daha önce temin edilmiş olan PBI çözeltilerden hazırlanmıştır.



Şekil 3.4. PBI-SPEEK Harman Membranın Moleküler Duruşu

Kullanılan malzemeler ve tedarikçileri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Kullanılan malzemeler

Malzeme	**Özellikleri**	**Sağlayıcı**
Polieter-eter-keton	Granül, 6 mm	Sigma-Aldrich
Polibenzimidazol	Konsantre, ağırlıkça %26'lık	PBI Products Inc.
Sülfürik Asit	%97 saflıkta, 1840 g/ml	Merck
N-N Dimetilasetamit	%99,5 saflıkta, 87,12 g/mol	Merck
Sodyum Hidroksit		Merck
Nafion ® Membran	Tip 117, kalınlık 180 mikron	Erdes Tek.
Sodyum Borhidrür	98 % saflıkta, 37,83 g/mol	Merck
Gaz Difüzyon Tabakası	Sigraget 34 BC	Erdes Kimya ve Tek.

3.2. Kullanılan Metotlar ve Cihazlar

3.2.1. Kullanılan metotlar

3.2.1.1. Polieter-eter-keton'un sülfonlanması

PEEK sülfonasyonları, post-sulfonation yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sülfonlama sistemini, 500 ml'lik beher ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı oluşturmaktadır. Polimerlerin hazırlanması aşamasında reaksiyon süresi, kurutma sıcaklığı gibi deneysel parametrelerin membran özelliklerine etkisi incelenmiştir. Homojen bir sülfonlama reaksiyonu gerçekleşebilmesi için öncelikle PEEK polimerin oda sıcaklığında konsantre sülfürik asit içinde büyük oranda çözünmesi gerekmektedir. Tam çözünme (bazı topaklanan parçaların çözünmesi) çok uzun süreler aldığından bu çözünme süresi deneyler sonucunda 2 saat olarak belirlenmiştir. Bu süre, literatürdeki bilgiler ile oda koşullarında 3 ile 7 gün (72-168 saat) arasında seçilmiştir (Kobayashi ve diğ., 1998). Sülfonlama reaksiyonu aşamaları (Do ve Kim, 2008) aşağıda özetlendiği gibi,

- Belirlenen miktarda PEEK %95 saflıkta sülfürik aside beher içinde hızlı manyetik karıştırma altında yavaş yavaş eklenerek çözünme için beklenir.
- Belirlenen reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra elde edilen çözelti yavaşça reaksiyonun sonlandırılması ve elde edilen sülfonlanmış polimerin çökmesi için buzlu deiyonize suya karıştırma altında yavaş yavaş dökülür. En az 5 kez buzlu suyu değiştirilerek yıkandıktan sonra deiyonize suda bir gece bekletilir.
- Su banyosundan alınan sülfonlanmış polimer, birkaç kez daha saf su ile yıkandıktan sonra, en az 24 saat oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılır.
- pH yeterince yükselene (nötralize olana dek) ve renk berraklaşana kadar fazla asidin giderilmesi için buz ve su değiştirilerek yıkama işlemi tekrarlanır.
- Süzme işleminden sonra sülfonlanmış PEEK (SPEEK) kademeli olarak artırılan sıcaklıklarda vakum altında kurutulur ve son olarak kolay tartılabilmesi ve çözücüde hızlı çözünebilmesi için toz haline gelene kadar öğütülür.

3.2.1.2. PBI-SPEEK harman membranların hazırlanması

PBI-SPEEK harman membran hazırlama aşamaları şu şekilde özetlenebilir; Belirli miktarlarda PBI ve SPEEK, ayrı ayrı DMAc ile çözelti haline getirilir. Homojen şekilde karıştıktan sonra PBI ve SPEEK, ağırlıkça hazırlanacak oranlarda tek bir

beherde toplanır ve homojenizasyon sağlanana kadar tekrar karıştırılır. Karışım esnasında oluşabilen olumsuz sonuçlar için sıcaklık (50-60 ^{0}C) verilerek karıştırma devam ettirilebilir. Nitel gözlemler sonucu homojenlik sağlandığında, bir saat ultrasonik banyoda karışma işlemi devam ettirilir. Bir saatin sonunda çözeltiler, petri kaplarına dökülerek çözücü uçurma yöntemi ile ince film membran haline gelmesi sağlanır.

3.2.1.3. Membranların hazırlanması

SPEEK, PBI ve PBI-SPEEK harman membranlar hazırlanırken, çözücü uçurma (solvent casting) yöntemi kullanılmıştır. Polimerler, yeterli miktarda DMAc içine eklenerek manyetik karıştırıcıda yaklaşık 24 saat membran çözeltisi oluşturabilmesi için karıştırılır. Oluşan çözelti, orta boyda bir petriye dökülerek çeker ocak içerisinde 12 saat oda koşullarında, vakum etüvünde 2 saat 90^{0}C'de 1 saat de 100^{0}C'de kademeli olarak sıcaklığı arttırılarak kurutulur.

Nafion ® membran için yapılan ön çalışma, membran yüzeyindeki oksitlerin temizlenmesi ve daha doğru sonuçlar alınması önemlidir. Belirli bir ölçüde kesilen membran, 1 saat boyunca ağırlıkça %3'lük H_2O_2 içerisinde yaklaşık 80 ^{0}C'de kaynatılır. Kaynatılan membran, 2 saat boyunca kaynatılmış (yaklaşık 80-90 ^{0}C) deiyonize su içerisinde kaynatılır. Daha sonra, 0,5 M sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi içerisinde 1 saat daha bekletildikten sonra 2 ya da 3 defa yine 80-90 ^{0}C'de bulunan kaynamış deiyonize su ile yıkanır.

3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri

3.2.2.1. H-NMR

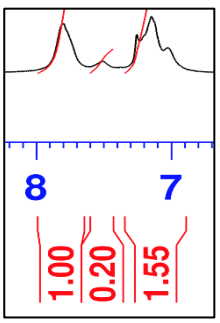
Proton NMR Spektroskopisi (Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, H-NMR), kimyasal yapı tayini konusunda en iyi yöntemlerden biridir. Diğer spektroskopik yöntemlere göre en önemli yanı, her bir dalganın interpolasyonunu ve tüm analizini yapabilen tek yöntem olmasıdır. Temel olarak maddenin protonlarının elektromanyetik özelliklerine göre özellik gösterir. Birçok elementer izotopun çekirdeği, kendine has bir dönüşe sahiptir. Bazı çekirdekler integral, bazı çekirdeklerse fraksiyonel dönüşlere sahiptir. Bazılarının ise hiç dönüşü bulunmamaktadır (^{12}C, ^{16}O, ^{32}S vb.).

Her bir dönüş yükü bir manyetik alan yaratmaktadır ve bu manyetik momentum dönüşle orantılıdır. İki spin arasındaki enerji farkı harici bir manyetik alanın gücüne bağlıdır. Gönderilen yüksek frekanslı radyo sinyalleri, her bir çekirdeğe enerji yükleyerek, yakınındaki her bir atomun bu enerjiyi absorbe etmesine sebep olur. Bu absorpsiyon sırasında gerçekleşen titreşim, o noktadaki atomun kendine has dönüşünden dolayı bir pik meydana getirir.

Organik bileşiklerin H-NMR dalgaları, molekül içerisindeki farklı tip hidrojenlerin sayısını, bu hidrojenlerin sayısını ve hidrojenlere komşu olan elementleri analiz etmekte kullanılır. Bu çalışmada H-NMR ile, hidrojen elementinin dalgalarının toplam sayısı (A, B, C ve D pozisyonlarındaki) ve protonun integrasyon alanı olan E dalgası kullanılarak Denklem (3.1) yardımıyla sülfonlanma derecesi hesaplanmıştır.

$$\frac{n}{12\text{-}2n} = \frac{A_{HE}}{\sum A_{HAA'BB'CD}} \qquad (3.1)$$

Bu noktada hesaplama için seçilen pikler (Şekil 3.5) halkalı yapıda sülfonlama sırasında H^+ ile yer değiştiren SO_3^- iyonlarının, halkalı yapıya katıldığı noktalara yakın olan hidrojen pikleridir. Bu atomların absorbe ettiği enerji, çevresindeki atomların ve moleküllerin tayinini sağlamaktadır.



Şekil 3.5. Örnek H-NMR Grafiği

3.2.2.2. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, FT-IR), temel olarak organik bileşenlerin tespiti için kullanılmaktadır. Optik izomerler haricinde, neredeyse tüm bileşenlerin farklı kızılötesi (IR) spektrumları vardır. Bu spektrumlar elektromanyetik spektrumların görülür alanları ile

mikrodalga alanları arasında yer alır. Bu bahsedilen alan yaklaşık 450 ile 4000 cm^{-1}'lik bir aralığa denk gelmektedir. Bu yöntem, yapı içerisindeki organik örneklerin yapısını görmemizi sağlarken, örneğin safsızlığı hakkında bilgi vermez.

Örnekler, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı ile alınmış olup, elmas kristal kullanılmıştır. Membranlar ince film haline getirildikten sonra, görece küçük bir miktarı ile, elmas kristalin teması ve bilgisayar destekli yüksek kaliteli görüntüleme yapılmıştır.

3.2.2.3. Termal analizler (TGA ve DSC)

Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis, TGA) çalışmaları, azot atmosferinde tüm membranlar için gerçekleştirilmiştir. Mettler-Toledo TGA 1 Star cihazı, oda sıcaklığından 800 ^{0}C'ye, ölçüm aralığı 10 ^{0}C/dk olacak şekilde test edilmiştir. Ortama beslenen azot, 10 mL/dk'dır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter, DSC), hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklığını (Tg) belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Mettler-Toledo DSC 1 Star cihazında, azot ortamında ve 10 ^{0}C/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.4. Mekanik analizler

Hazırlanan membranların mekanik testleri, çekme testi olarak bilinen, Instron 3345 masaüstü çekme cihazının ASTM D882 çekme metodu (polimerik ince film metodu) ile, 10 mm/dk hız ile test edilmiştir. Membran numuneleri 50 mm (uzunluk) x 10 mm (genişlik) boyutlarında hazırlanmıştır. Cihazın bağlı olduğu bilgisayardan, kopma gerilimi (tensile strength, MPa), malzemenin Young modülü (MPa) ve çekme miktarı (% uzama miktarı) belirlenebilmektedir.

3.2.2.5. Su tutma ölçümleri

Membranlar, her biri ayrı petride olmak kaydıyla saf su içerisinde birkaç gün bekletilir. Suyu emen membranların yüzeyinde kalan su molekülleri filtre kâğıdı ile hızlıca silinir ve ıslak ağırlığı tartılır. Islak ağırlıkları alınan membranlar bir süre oda koşullarında kurutulduktan sonra 12 saat 100 ^{0}C'de vakum etüvünde tutularak kurutulur. Kuru

membranların hızlı bir şekilde kuru ağırlıkları tayin edilir. Denklem (3.3)'de gösterilen veriler yerine koyularak gerekli hesaplamalar yapılır ve su tutma yüzdesi hesaplanır.

$$\text{Su Tutma Kapasitesi } (\%) = \frac{M_{ıslak} - M_{kuru}}{M_{kuru}} \times 100 \qquad (3.3)$$

$M_{ıslak}$, membranın ıslak ağırlığını, M_{kuru} ise etüvden çıktıktan sonraki kuru halinin ağırlığını temsil etmektedir.

3.2.2.6. İyonik iletkenlik ölçümleri

İyonik iletkenlikler, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile Gamry potansiyostat/galvanostat ve özel olarak Erdes Kimya ve Teknoloji şirketinden tedarik edilen (Şekil 3.6) "4-probe through-plane" iyonik iletkenlik sistemi kullanılarak potansiyostatik modda yapılmıştır. Membran numunelerinin yüksek frekanslardaki dirençleri ölçülmüştür (10 khz). Not edilen dirençler, membranın alanı ve kalınlığının da parametre olarak kullanıldığı Denklem (3.4)'de yerlerine koyularak iyonik iletkenlikler hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{L}{A \times \Omega} \qquad (3.4)$$

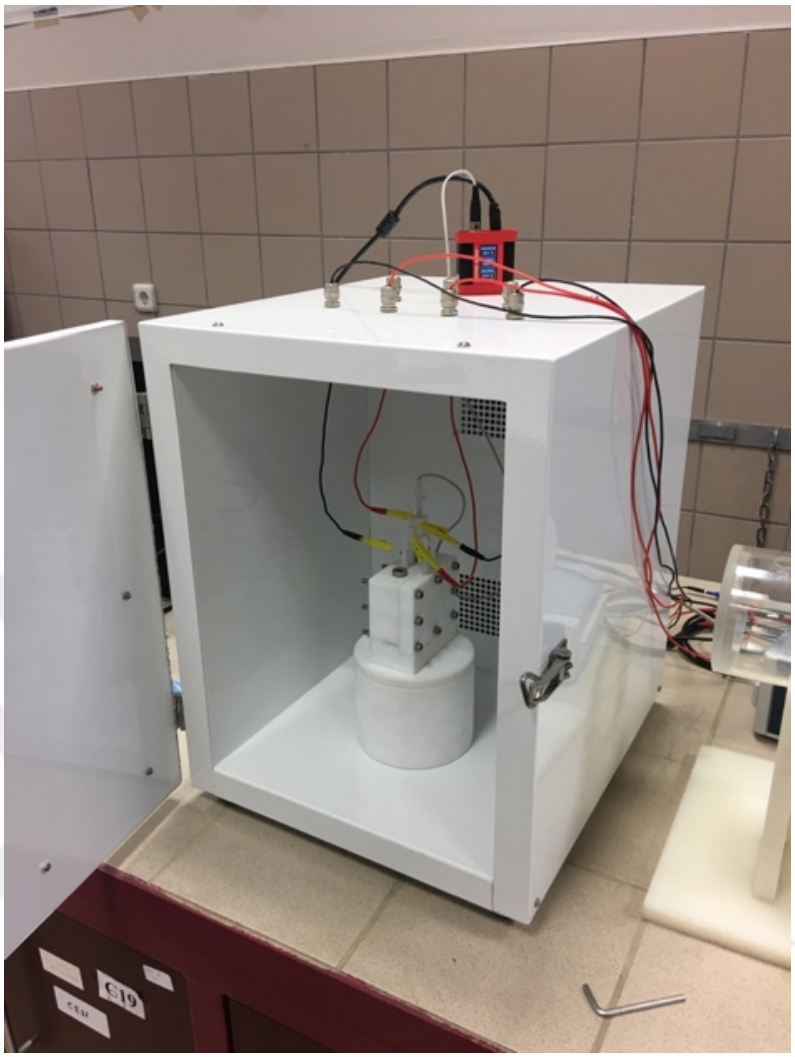
Burada,

L: Membranın kalınlığı

A: Membranın alanı

Ω: membranın ölçülen toplu direncinin (ohm) yüksek frekanstaki değeri

ifade etmektedir.



Şekil 3.6. “4-probe through-plane” iyonik iletkenlik sistemi

Ölçümler sırasında Sigraget 34 BC karbon kâğıt gaz difüzyon tabakaları de kullanılmaktadır. İletkenliği çok yüksek olan bu malzeme, dört çubuğun birbirine değerek kısa devre oluşturmasını önlemektedir. Numuneler ve gaz difüzyon tabakaları, 20 mm (uzunluk) x 20 mm (genişlik) boyutlarında kesilerek hücreye yerleştirilmektedir. Bu çalışmada %80 nemlilik oranında oda koşullarında ve aynı nem miktarında 80 ^{0}C’de ölçümler yapılmıştır.

3.2.2.7. Borhidrür Geçirgenlik Ölçümleri

Yakıt geçirgenliği testlerinde, elektrokimyasal yaklaşım izlenmiştir. Bu teknikte, “open circuit” akım potansiyostattan seçilerek test yapılır. Alternatif olarak “lineer sweeping” de uygulanabilir ancak, yapılan çalışmalar “open circuit” ile yapılmıştır. Hücrenin sol bölmesine 10^{-1} M $NaBH_4$, 4 M NaOH çözeltisi içerisinde çözülerek

eklenir, sağ tarafına ise 4 M NaOH çözeltisi eklenir. 10^{-1} M $NaBH_4$ kullanılmasının sebebi, olası bir hidroliz etkisini elektrotlar üzerinde minimuma indirmektir. Referans olarak Ag/AgCl elektrot, okuma yapılan çalışma elektrotu olarak da Pt ve Au disk elektrotlar kullanılmıştır. Ölçümler ise Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat (Şekil 3.7) ve daha önce voltametrik yaklaşımı uygulayan çalışmalarda kullanılan ve çalışmalar için yaptırılan pleksi-glass test hücresinde yapılmıştır (Bello, 2011).

Korelasyon sağlanabilmesi adına ve borhidrür reaksiyon mekanizmasının tam olarak belirlenememesinden dolayı hazırlanan farklı konsantrasyonlarda (10^{-1} ile 10^{-7} M) $NaBH_4$-NaOH çözeltilerinin zamana bağlı potansiyel değişimlerine bakılarak yaklaşık konsantrasyonlar tayin edilip difüzyon katsayıları Denklem (3.5) ile hesaplanmıştır.



Şekil 3.7. Gamry Reference 3000 ve test hücresi

$$C_B(t)=\frac{A(DK)C_A(t-t_0)}{V_B L} \qquad (3.5)$$

Bu denklemde;

$C_B(t)$: B haznesindeki $BH4^-$ miktarını

A: Membranın deney düzeneğindeki aktif alanını

C_A: Yakıtın başlangıç konsantrasyonunu

t ve t_0: Deneyin bitiş ve başlangıç süresini

V_B: B haznesinin hacmini (yakıt bulunmayan, iyonların geçtiği bölme)

L: Membran kalınlığını

DK: Difüzyon katsayısını

ifade etmektedir.

3.2.2.8. İyon değişim kapasitesi

İyon değişim kapasitesi, klasik asit-baz titrasyonu ile belirlenir. SPEEK, toz halinde 1 M NaCl solüsyonu içerisinde 48 saat bekletilir. Tuz çözeltisindeki Na^+ iyonları ile yer değiştiren H^+ iyonları, 0,05 M NaOH ile titre edilir. Titrasyon öncesinde hazırlanmış olan fenolfitalein çözeltisi, indikatör olarak her bir numunenin içerisine 4-5 damla olacak şekilde damlatılır. İyon değişim kapasitesi, Denklem (3.6) ile hesaplanır.

$$\text{IDK (meq g}^{-1}) = \frac{\text{Harcanan NaOH (mL)x NaOH molaritesi}}{\text{Toz SPEEK'in ağırlığı}} \quad (3.6)$$

H-NMR'dan sülfonlanma derecesi hesaplanabildiği gibi, İDK değerleriyle de sülfonlanma derecesi hesaplanabilmektedir (Denklem 3.7, 3.8, 3.9).

$$SD = \frac{N_{PEEK\text{-}SO3H}}{N_{PEEK\text{-}SO3H} + N_{PEEK}} \quad (3.7)$$

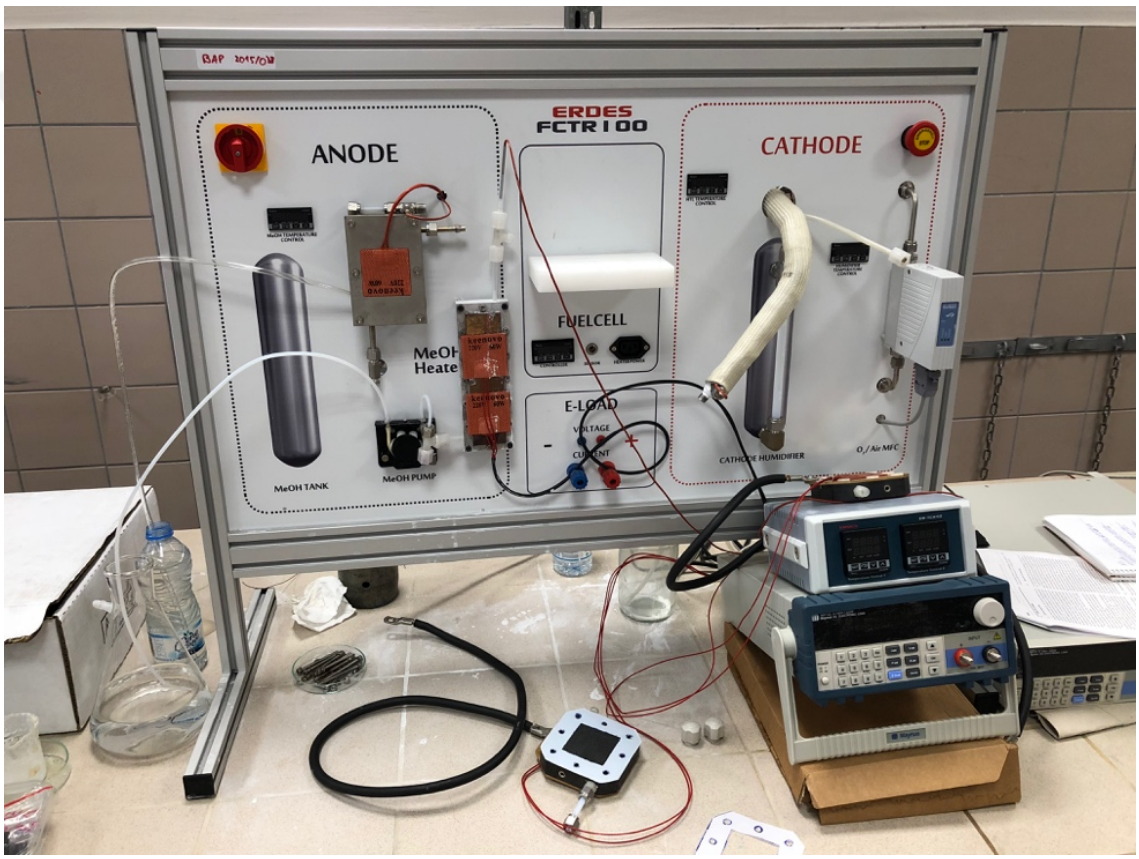
$$\text{İDK} = \frac{N_{PEEK\text{-}SO3H}}{W_{örnek}} \text{ x } 1000 \quad (3.8)$$

$$N_{PEEK} = \frac{1\text{-}0{,}001 \text{ x İDK x } M_{PEEK\text{-}SO3H}}{M_{PEEK}} \quad (3.9)$$

Burada $N_{PEEK\text{-}SO3H}$, PEEK'in içerisindeki $-SO_3H$'ın molar sayısıdır. $W_{örnek}$, titrasyonda kullanılan numunenin kütlesini ifade eder. N_{PEEK} ise 1 gr. SPEEK'in toplam molar sayısıdır. $M_{PEEK\text{-}SO3H}$ (368 Da) ve M_{PEEK} (288 Da) ise molekül ağırlıklarıdır (Huang ve diğ., 2001).

3.2.2.9. Tek hücre testleri

Tek hücre testleri ERDES Kimya ve Teknoloji tarafından hazırlanan metanol test sisteminin DSBYP için modifiye edilmiş şekli ile yapılmıştır. Oksitleyici olarak saf oksijen, 2 l/dk akış hızında kullanılmış olup, anot ve katot elektrotlar sırasıyla 2 mg/cm^2 ve 1 mg/cm^2 Pt/C katalizör miktarıyla testler yapılmıştır. Hücre sıcaklığı olarak 30 ile 80 ^0C aralığı seçilmiş olup, yakıt konsantrasyonu olarak da 1 M $NaBH_4$, ağırlıkça %20'lik çözelti şeklinde 5 ml/dk akış hızlıyla beslenerek yapılmıştır (Çelik, 2010). Test sistemi Şekil 3.8'da verilmiştir.



Şekil 3.8. Tek Hücre Test Sistemi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde verilen bulgularda, farklı sülfonlanma derecesine sahip SPEEK'ler, sülfonlanma derecelerine göre SPEEK-37, SPEEK-48, SPEEK-53, SPEEK-73 ve SPEEK-82 olarak tanımlanmış olup, PBI-SPEEK harman membranlar SPEEK-82 ile hazırlanmıştır. Ayrıca PBI-SPEEK membranlar da, polimer ağırlığı yüzdesi ve "PS" şeklinde tanımlanmışlardır.

4.1. Sülfonlanma Derecesi

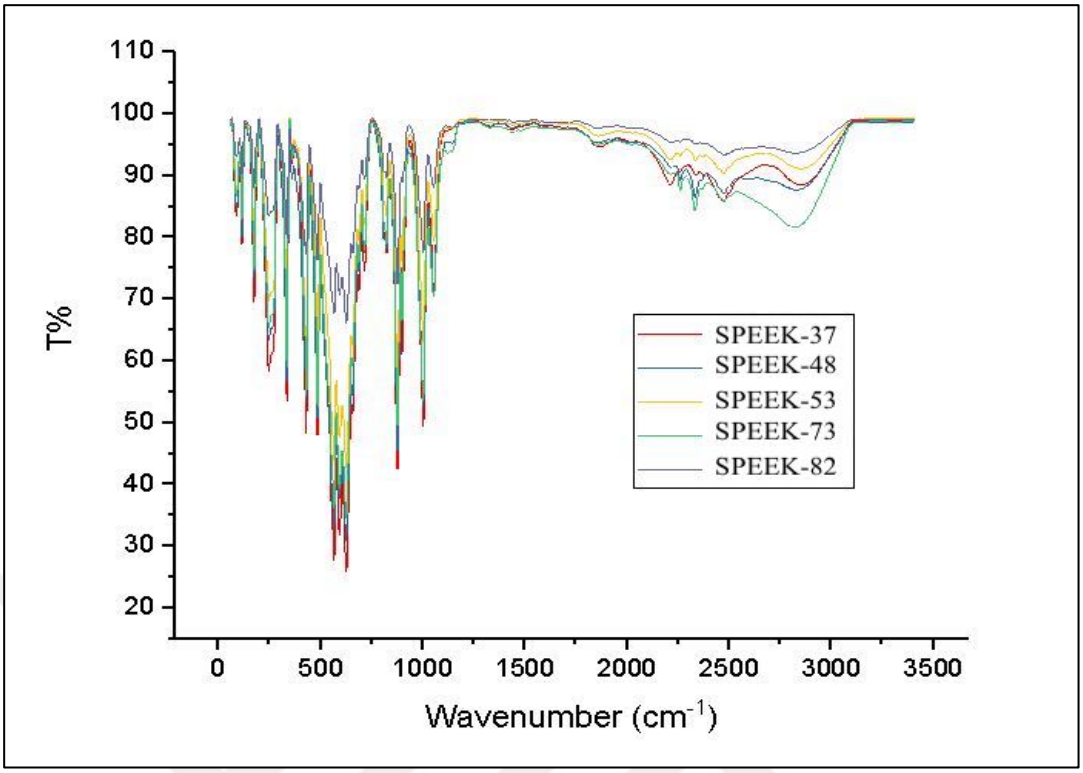
Hazırlanan sülfonlanmış polieter-eter-keton'un sülfonlanma derecesi, H-NMR sonuçları ve iyon değişim kapasitesi sonuçları baz alınarak ayrı ayrı hesaplanmıştır. H-NMR grafikleri altında kalan alanlar aşağıda verilen hesaplama metoduyla hesaplanmış olup, farklı sülfonlanma reaksiyonu süresine sahip numunelerin sülfonlanma derecesi Denklem 3.1 kullanılarak bulunmuştur. İyon değişim kapasitesi kullanılarak yapılan hesaplamalar ise denklem 3.6, 3.7 ve 3.8 kullanılarak hesaplanmıştır. Sülfonlama işlemi oda sıcaklığında (25^0C)'de yapılmış olup, sonuçlar Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Farklı sülfonlanma sürelerine sahip SPEEK'lerin sülfonlanma derecesi

Numune ismi	Reaksiyon Süresi (Saat)	İDK'ya Göre Sülfonlanma Derecesi (%)	H-NMR'a Göre Sülfonlanma Derecesi (%)
SPEEK-37	72	39	37
SPEEK-48	96	50	48
SPEEK-53	120	55	53
SPEEK-73	144	69	73
SPEEK-82	168	85	82

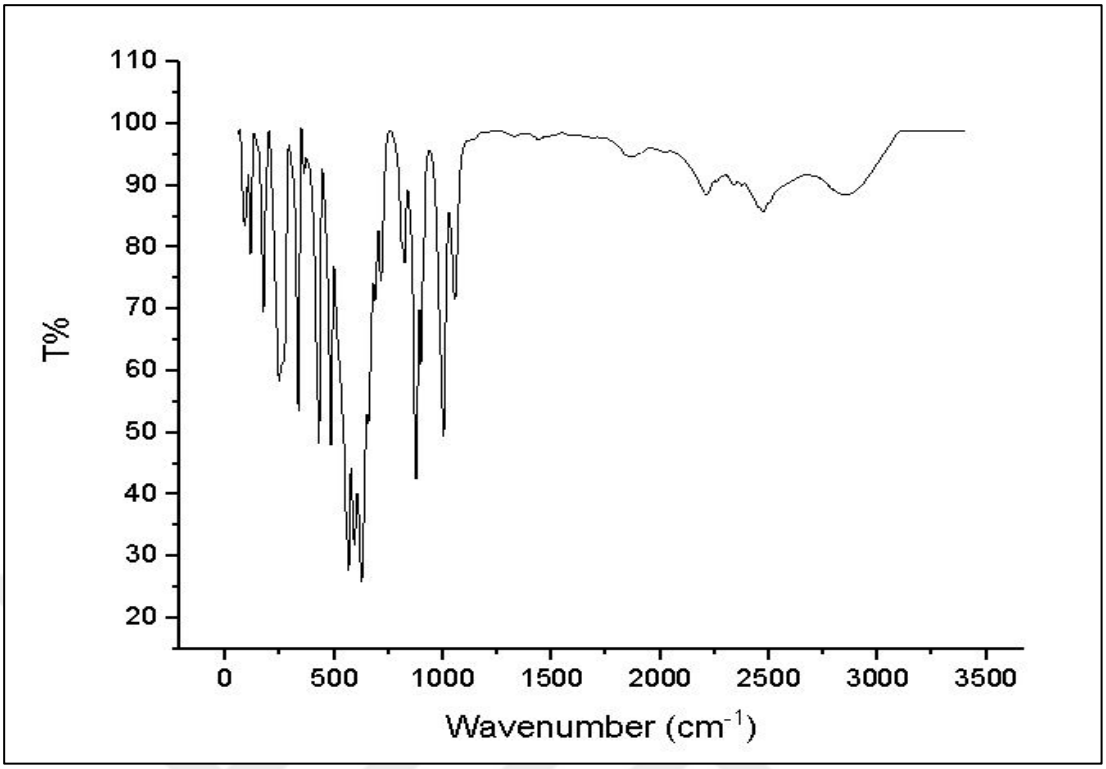
4.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Sonuçları

Hazırlanan membranların FT-IR testleri, Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü bünyesinde yapılmış olup, farklı sülfonlanma derecesine sahip SPEEK membranların grafikleri Şekil 4.1'de, detaylı verileri Tablo 4.2'de verilmiştir.

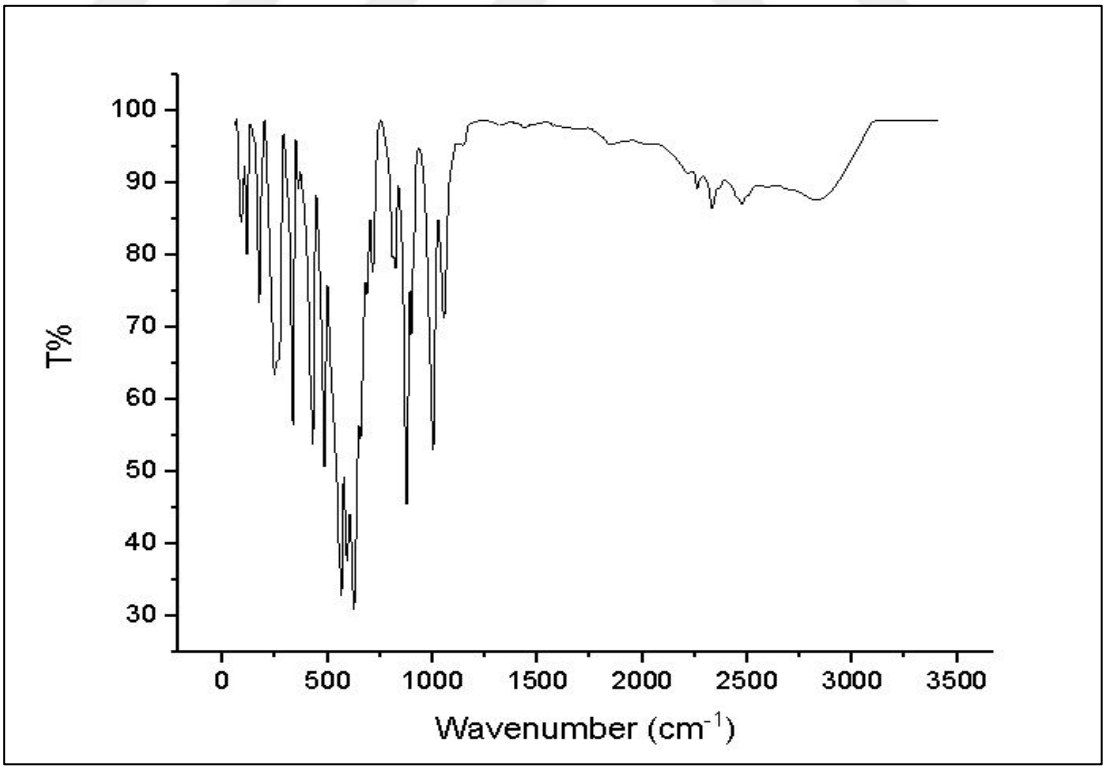


Şekil 4.1. Farklı sülfonlanma derecelerine sahip SPEEK'lerin FT-IR gösterimi

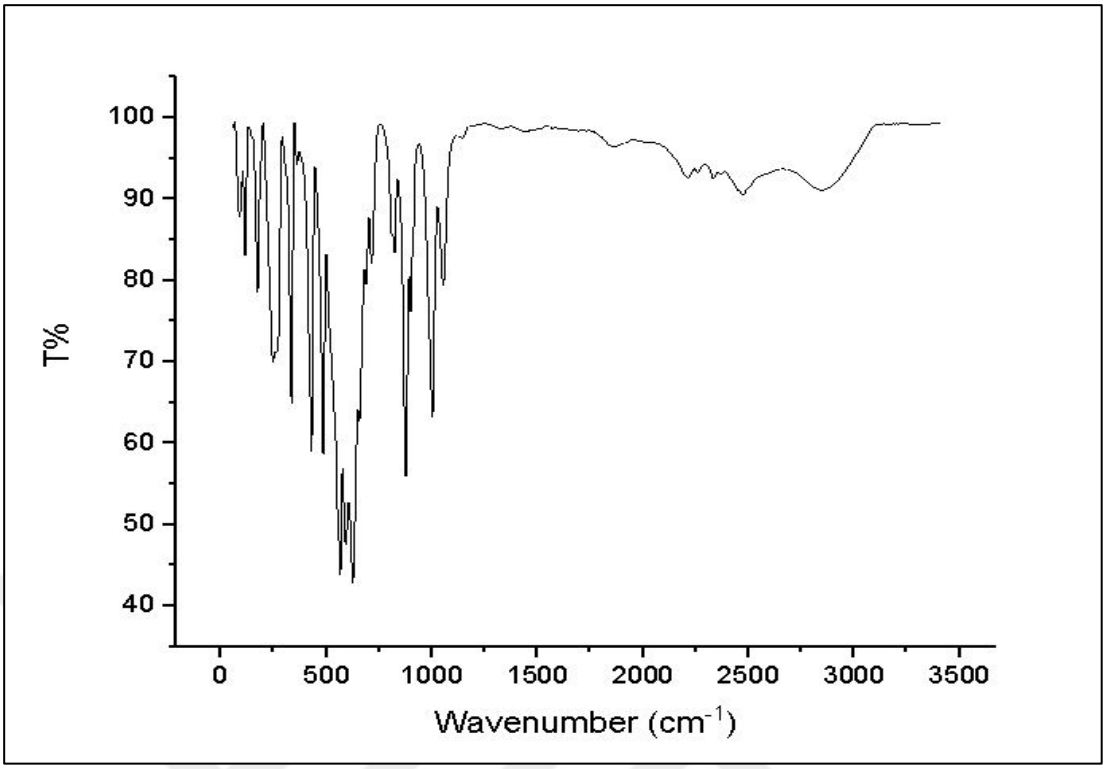
FT-IR sonuçlarının literatürdeki değerlerle karşılaştırılması sonucunda belirlenen pik değerleri baz alınarak, yapılan sülfonlamanın ve çapraz bağlanmaların başarılı olduğu gözlenmiştir. 1150 cm^{-1} pik değeri, PEEK'in referans spektrumu, 3442 cm^{-1} değeri sülfonik asit gruplarındaki O-H titreşimini, aromatik C-C bağını 1449 cm^{-1} değeri, absorpsiyon bandı olan sülfür-oksijen simetrik bağları da 1185, 1077 ve 1021 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. Verilerin, yapılmış olan önceki çalışmalarla tutarlı olduğu görülmüştür (Xing ve diğ., 2003; Perez ve Suleiman, 2015).



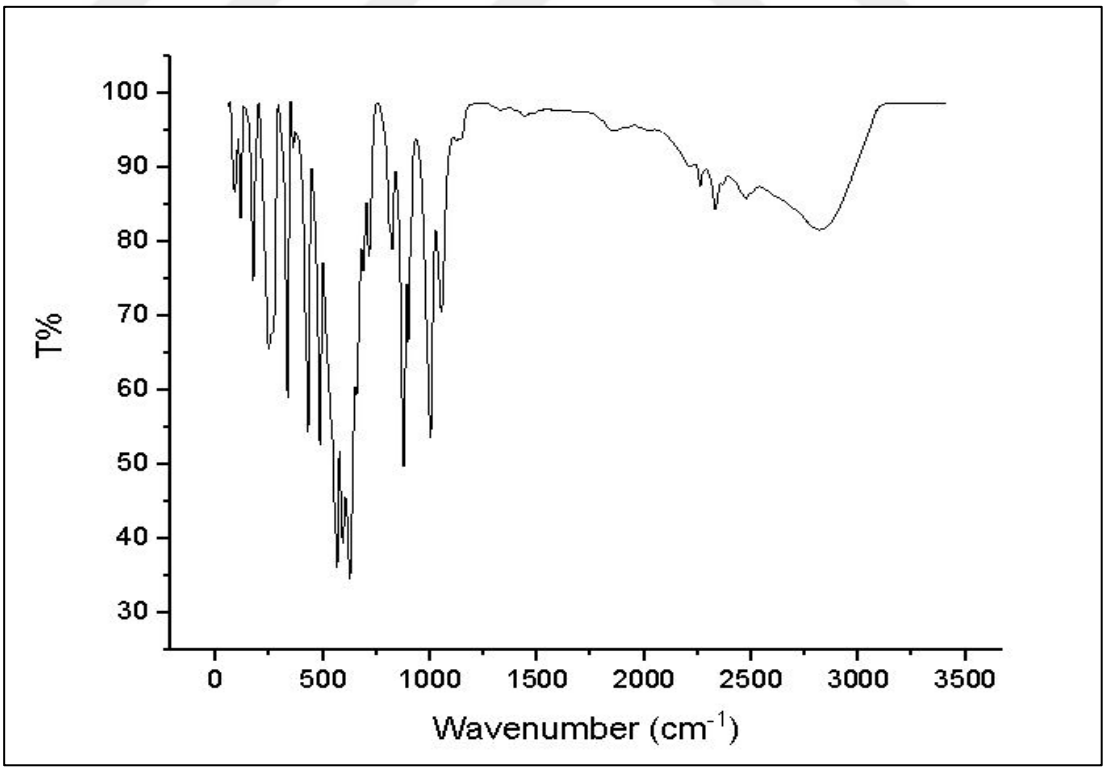
Şekil 4.2. SPEEK-37 için FT-IR Grafiği



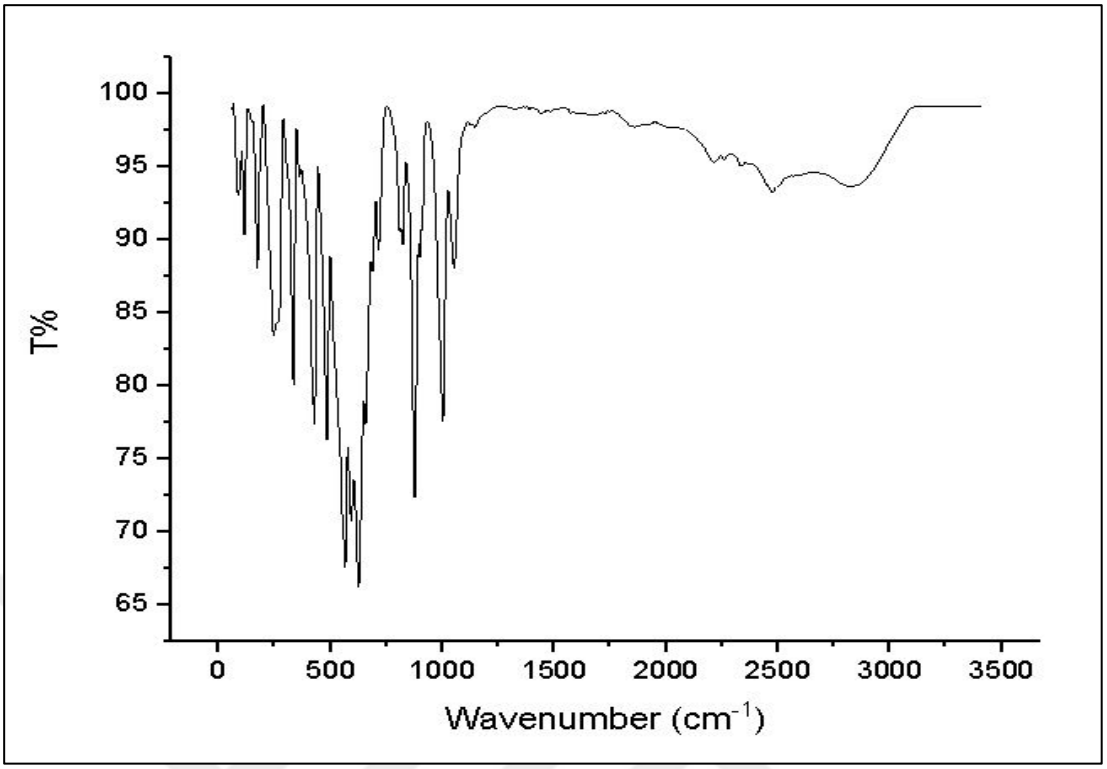
Şekil 4.3. SPEEK-48 için FT-IR Grafiği



Şekil 4.4. SPEEK-53 için FT-IR Grafiği



Şekil 4.5. SPEEK-73 için FT-IR Grafiği



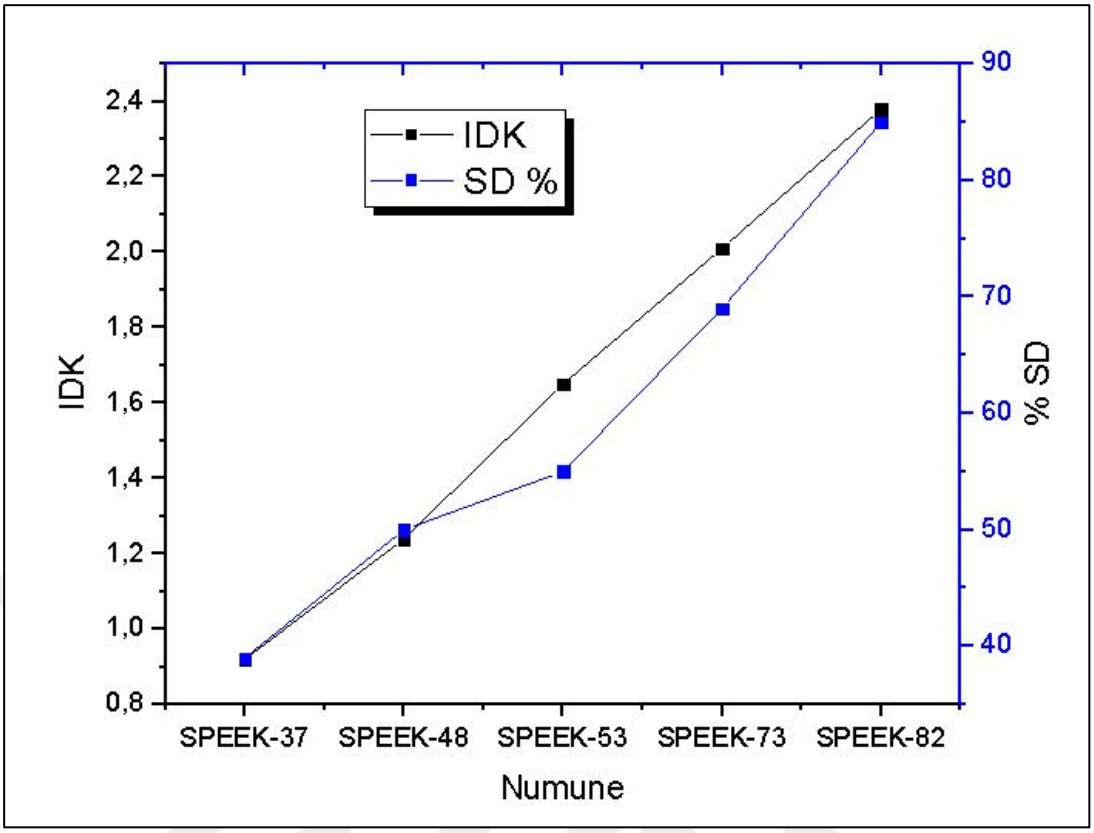
Sekil 4.6. SPEEK-82 için FT-IR Grafiği

4.2.İyon Değişim Kapasitesi

İyon değişim kapasitesi (İDK) ile, hazırlanan aromatik polimerlerin içerdiği fonksiyonel grupların iyon değişiminin hesaplandığı bir analizdir. Sülfonlanma sırasında tekrarlayan aromatik halkalara bağlanan sülfonik gruplar, iki aromatik halka arasında elektron yoğunluğunu arttırabilmesi sebebiyle, yüksek sülfonlanma derecelerine çıkıldığında yüksek iyon değişim kapasitesi yakalanabilmektedir (Huang ve diğ., 2001) (Jiang ve diğ., 2005). Sülfonasyon reaksiyonu, 2. mertebeden bir reaksiyondur ve ters reaksiyonu yüksek asit konsantrasyonundan dolayı ihmal edilebilmektedir (Huang ve diğ., 2001).

Tablo 4.2. İyon Değişim Kapasitesi Sonuçları

Numune	İyon Değişim Kapasitesi (meq g^{-1})
SPEEK-37	0,92
SPEEK-48	1,24
SPEEK-53	1,65
SPEEK-73	2,01
SPEEK-82	2,38



Şekil 4.7. İyon değişim kapasitesi ve sülfonlanma derecesi arasındaki ilişki

4.3. Termal Analizler

4.3.1. DSC sonuçları

Camsı geçiş sıcaklıkları, Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Laboratuvarı'nda bulunan Mettler-Toledo Star 1 DSC cihazı kullanılarak PBI, farklı ağırlıkça yüzde ile hazırlanmış PBI-SPEEK harman membranlar, farklı sülfonlama derecelerine sahip SPEEK ve Nafion ® 117 membran için ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.3'teki gibi elde edilmiştir.

Tablo 4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Sonuçları

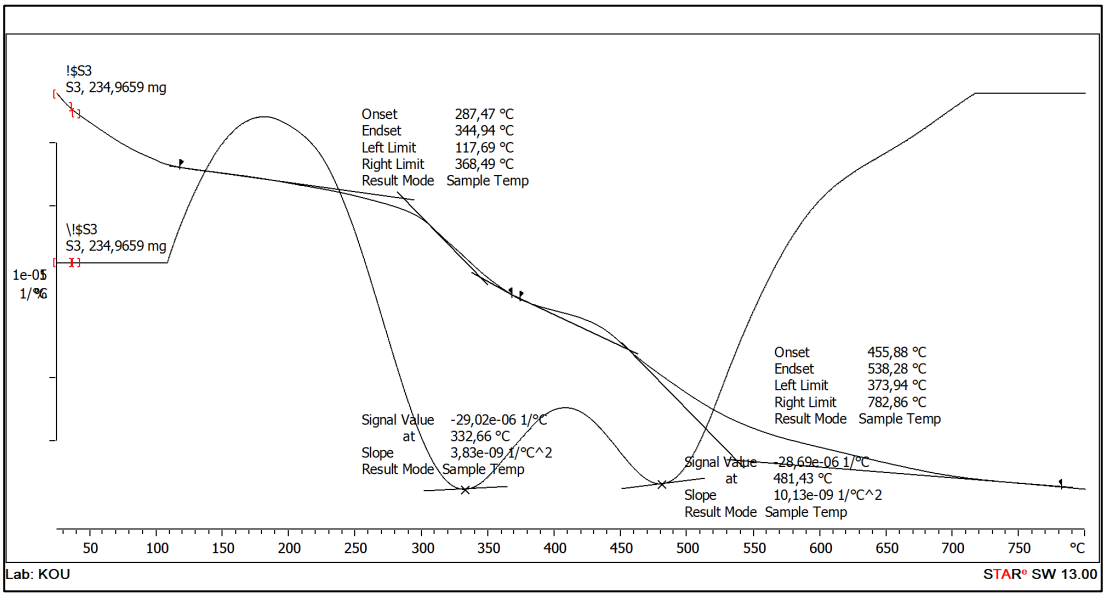
Numune	T_g (^{0}C)	Numune	T_g (^{0}C)
SPEEK-37	167,84	%5 PBI-SPEEK	197,03
SPEEK-48	180,18	%10 PBI-SPEEK	210,23
SPEEK-53	191,72	%15 PBI-SPEEK	275,18
SPEEK-73	198,35	%20 PBI-SPEEK	299,47
SPEEK-82	203,97	PBI	423
N117	139,62		

DSC sonuçları, membran içerisinde sülfonik asit gruplarının ve kullanılan polimerlerin termal karakteristiğini göstermektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üretilen membranların yakıt pili içerisinde çalışma sıcaklığı konusunda önemli bilgiler verebilmektedir.

Camsı geçiş sıcaklığı ve erime noktası, yarı kristal polimer olan PEEK için iki önemli termal parametredir. Üretici bildirimine göre, saf PEEK'in T_g'si yaklaşık 150-160 ^{0}C, erime noktası ise 330 ^{0}C civarındadır. Yüksek sülfonasyona sahip membranların T_g'leri 190-203 ^{0}C arasındadır. Bu beklenen bir durumdur çünkü sülfonik asit grupları içerdiklerinden ötürü bu gruplar iyonik yapısından dolayı polimer halkasının hareketini azaltmaktadır.

4.3.2. Termogravimetrik analiz sonuçları

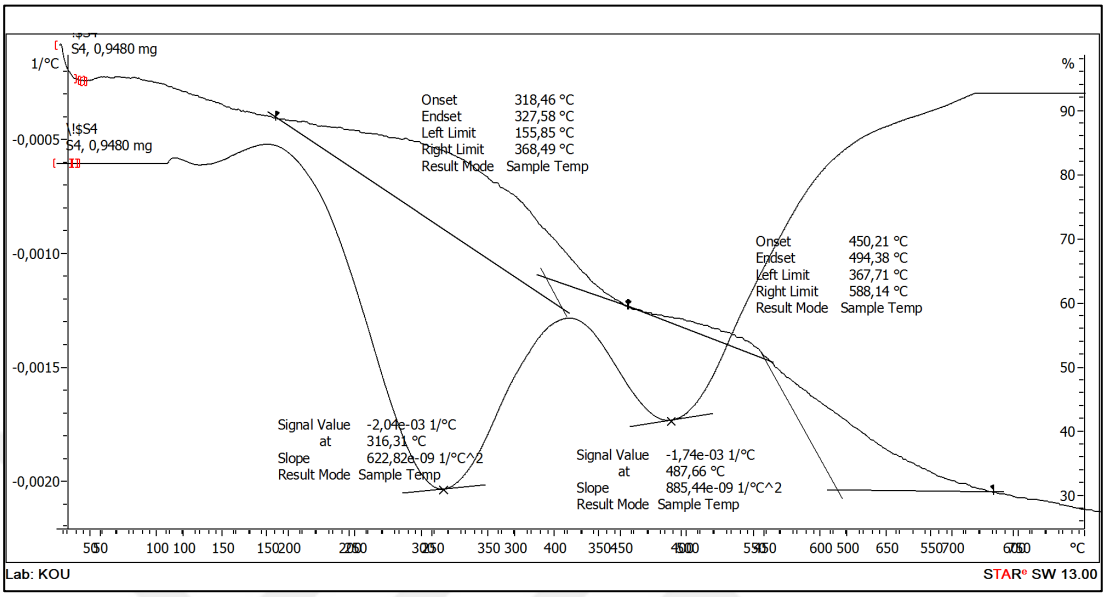
Termogravimetrik Analiz (TGA), yüksek sıcaklıklara bağlı olarak numunenin kütle kayıplarının incelendiği bir karakterizasyon yöntemidir. Hazırlanan membranların 2 aşamada kütle kaybı yaşayacağı öngörülmektedir (Xing ve diğ., 2004). Bu kayıplar -SO_3H gruplarından ileri gelmektedir. Yüksek sülfonlanma derecesine sahip SPEEK'lerin daha fazla kütle kaybına uğraması beklenebilmektedir.



Şekil 4.8. SPEEK-37 için TGA Sonuçları

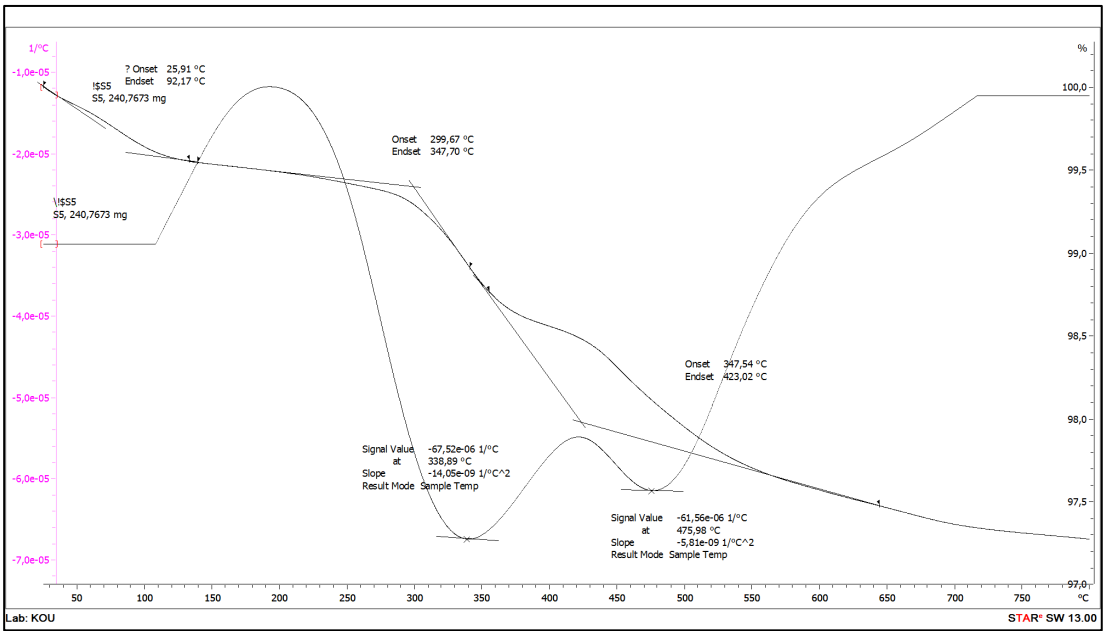
3 gün sülfonlanmış olan SPEEK örneği, beklenildiği gibi 2 aşamada kütle kaybı yaşamıştır. Membranların hapsettiği su molekülleri yaklaşık 75-85 ^{0}C arasında

buharlaşmıştır. İlk ciddi kütle kaybı 332 ^{0}C'de yaşanmıştır. İkinci beklenen kütle kaybı ise 538 ^{0}C'de yaşanmıştır ve sülfonik gruplar bu aşamada ortamdan uzaklaşmıştır.



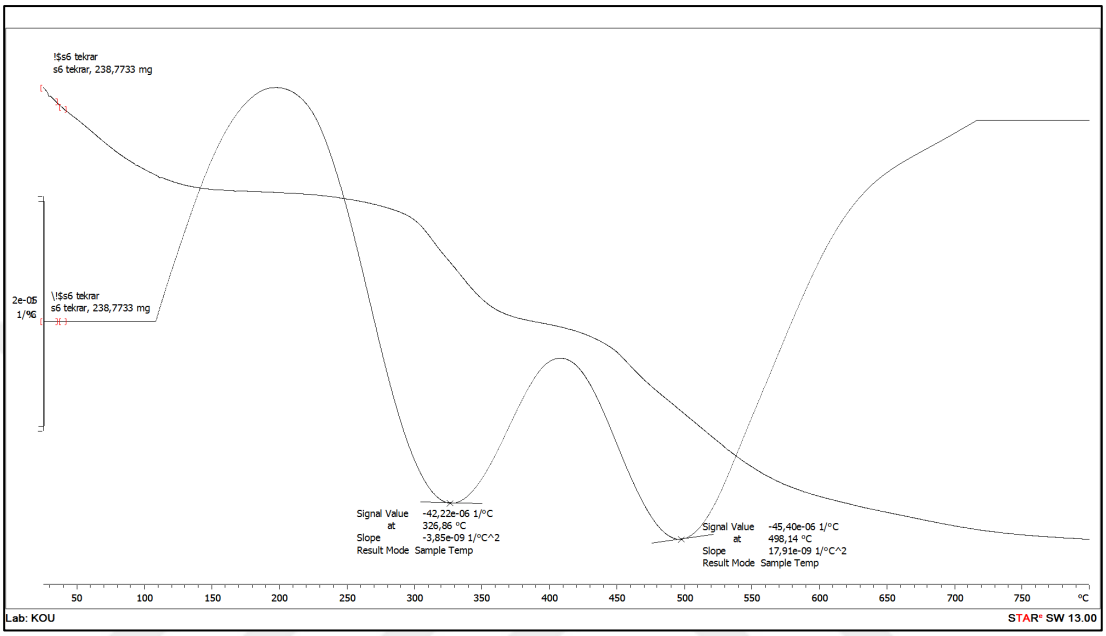
Şekil 4.9. SPEEK-48 için TGA Sonuçları

4 gün sülfonlanmış olan SPEEK örneği, yine beklenildiği gibi 2 aşamada kütle kaybı yaşamıştır. Membranların hapsettiği su molekülleri yaklaşık 75-85 ^{0}C arasında buharlaşmıştır. İlk ciddi kütle kaybı 316 ^{0}C'de yaşanmıştır. İkinci beklenen kütle kaybı ise 494 ^{0}C'de yaşanmıştır ve sülfonik gruplar bu aşamada ortamdan uzaklaşmıştır.



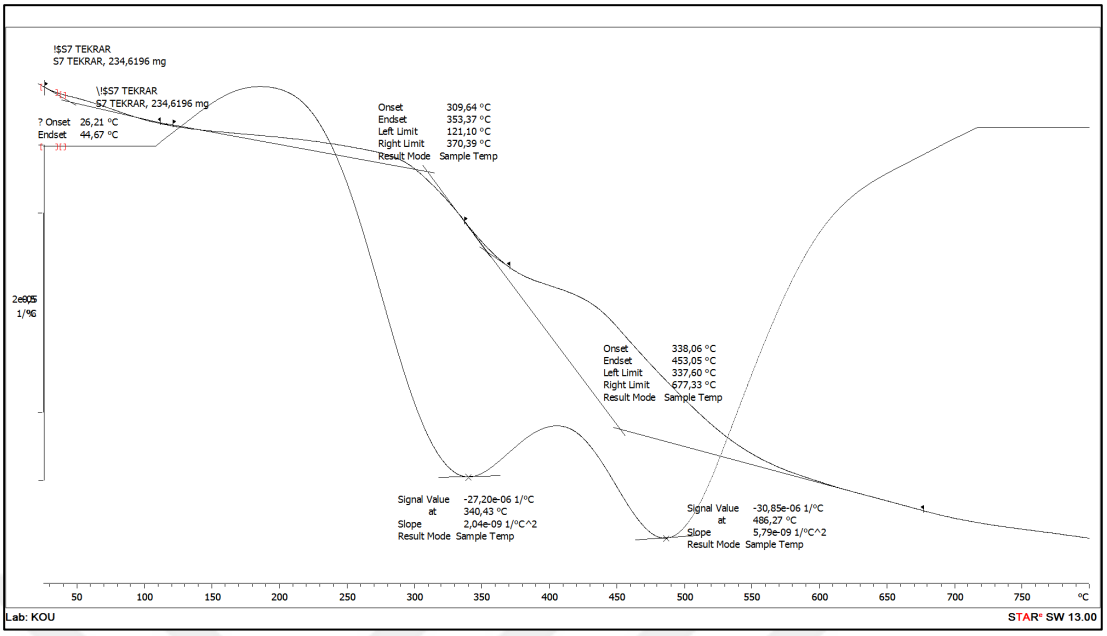
Şekil 4.10. SPEEK-53 için TGA Sonuçları

5 gün sülfonlanmış olan SPEEK örneği, beklenildiği gibi 2 aşamada kütle kaybı yaşamıştır. Membranların hapsettiği su molekülleri yaklaşık 75-85 ^{0}C arasında buharlaşmıştır. İlk ciddi kütle kaybı 338 ^{0}C'de yaşanmıştır. İkinci beklenen kütle kaybı ise 432 ^{0}C'de yaşanmıştır ve sülfonik gruplar bu aşamada ortamdan uzaklaşmıştır.



Şekil 4.11. SPEEK-73 için TGA Sonuçları

6 gün sülfonlanmış olan SPEEK örneği, yine beklenildiği gibi 2 aşamada kütle kaybı yaşamıştır. Membranların hapsettiği su molekülleri yaklaşık 75-85 ^{0}C arasında buharlaşmıştır. İlk ciddi kütle kaybı 326 ^{0}C'de yaşanmıştır. İkinci beklenen kütle kaybı ise 498 ^{0}C'de yaşanmıştır ve sülfonik gruplar bu aşamada ortamdan uzaklaşmıştır.



Şekil 4.12. SPEEK-82 için TGA Sonuçları

7 gün sülfonlanmış olan SPEEK örneği, beklenildiği gibi 2 aşamada kütle kaybı yaşamıştır. Membranların hapsettiği su molekülleri yaklaşık 75-85 ^{0}C arasında buharlaşmıştır. İlk ciddi kütle kaybı 309 ^{0}C'de yaşanmıştır. İkinci beklenen kütle kaybı ise 453 ^{0}C'de yaşanmıştır ve sülfonik gruplar bu aşamada ortamdan uzaklaşmıştır.

TGA analizleri sonucunda beklenildiği gibi sülfonlanma derecesi arttıkça -SO3H gruplarının kayıpları artmakta, kayıp yaşanan sıcaklıklar düşmektedir.

4.4. Mekanik Analizler

Mekanik dayanım testleri, Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü bünyesinde yapılmaktadır, farklı ağırlıkça yüzde ile hazırlanmış PBI-SPEEK harman membranlar, farklı sülfonlanma derecesine sahip SPEEK ve Nafion ® 117 için sonuçlar Tablo 4.4.'te verilmektedir. PBI harman membranlar istenen homojenlikte elde edilebildiğinden sonuçlar beklendiği gibi PBI harmanların saf SPEEK'e göre mekanik dayanımlarının arttığını göstermektedir. Oluşturulan harman membranların mekanik dayanımının saf SPEEK'ten iyi olacağı görülmüştür.

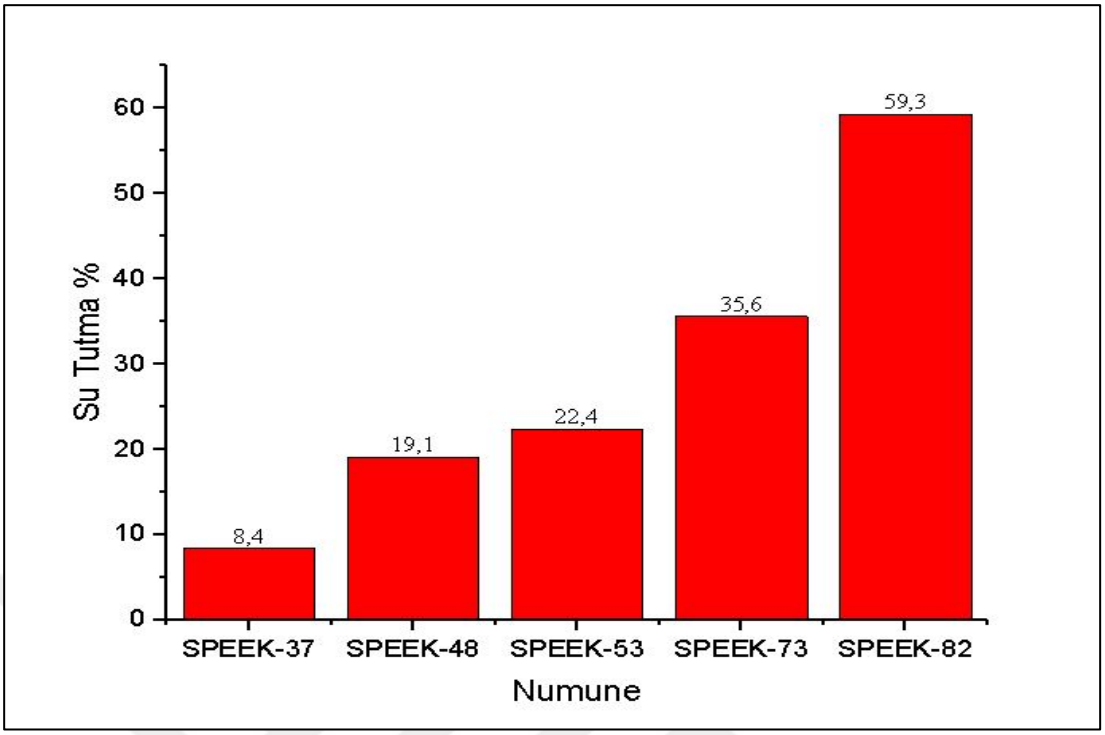
Tablo 4.4. Mekanik dayanım sonuçları

Numune	Kopma Gerilimi (MPa)	Uzama Miktarı (%)
SPEEK-37	20,4	%71
SPEEK-48	22,6	%84
SPEEK-53	25	%87
SPEEK-73	25,6	%85
SPEEK-82	27,5	%89
N117	34,49	%135
%5 PBI-SPEEK	25,98	%97
%10 PBI-SPEEK	28,34	%90
%15 PBI-SPEEK	33,16	%87
%20 PBI-SPEEK	38,78	%81
PBI	49,33	%8

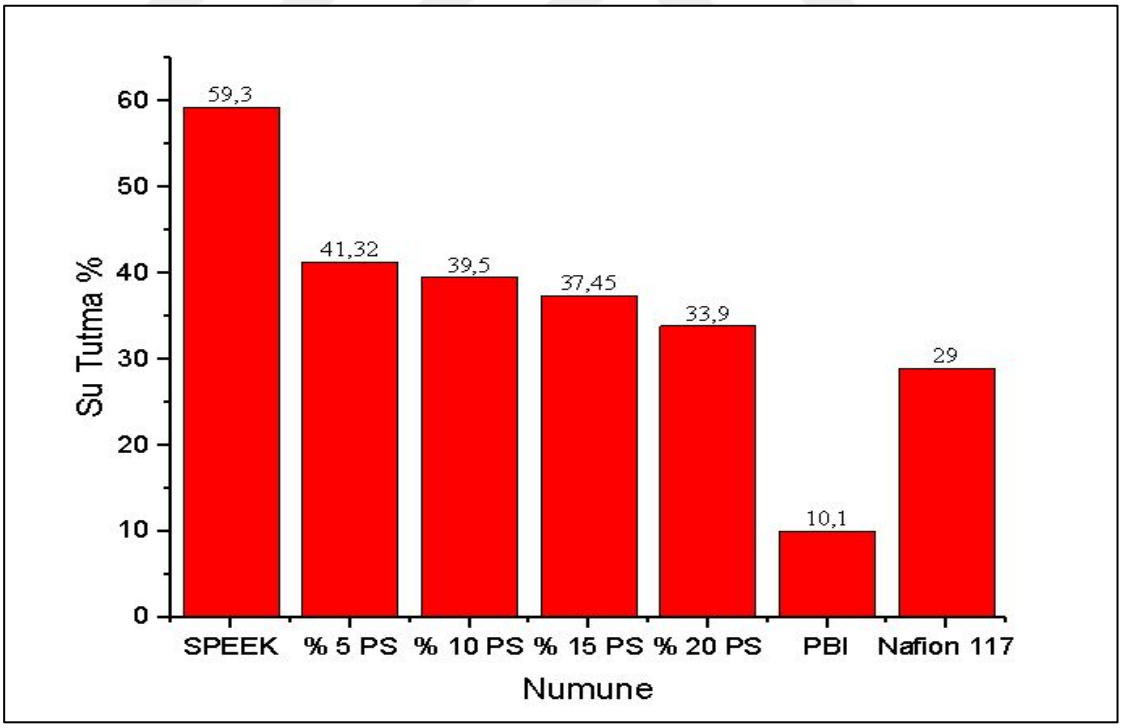
4.5. Su Tutma Kapasiteleri

Membranların su tutması proton iletimi için önem taşımaktadır. Membranın emdiği su molekülleri iyon taşınımında çok önemli bir rol üstlenmektedir. Ancak fazla su yüklemesi de membran ömrü açısından tehlike arz etmektedir. Ayrıca, nemli veya sulu ortamlarda membranlar, kuru halinde olduğu gibi aynı mekanik, termal, kimyasal özellikere sahip, yakıt geçirgenliğinin de düşük olması beklenir (Hickner ve diğ., 2004). Beklenildiği gibi yüksek sülfonlanma derecesine sahip SPEEK numuneleri, yüksek su tutma kapasitesine sahipler. PBI-SPEEK harmanlarda ise PBI'ın düşük su tutma kapasitesi sebebiyle kademeli olarak düşüş gözlenmektedir.

Membranların su tutma kapasiteleri, standard petri kabına membranın tamamı kapanacak kadar su doldurularak yapılmıştır. Kaba su doldurulmadan önce ıslak halde olan membran tartılır. Su tutma kapasitesi sonuçları ise Şekil 4.13 ve 4.14.'de verildiği üzere;



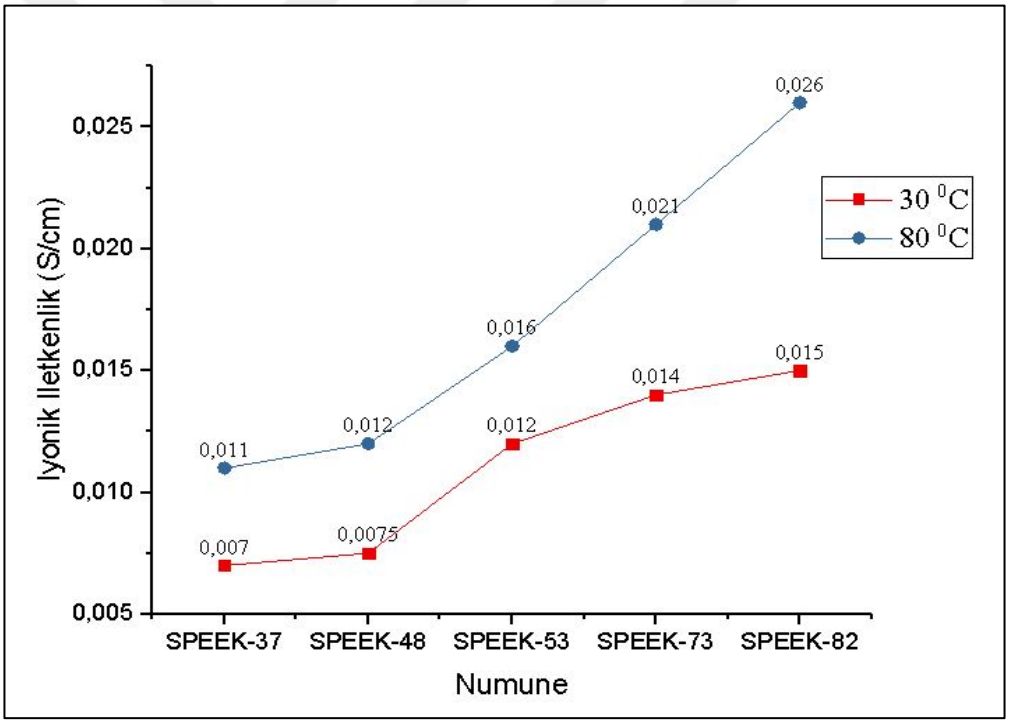
Şekil 4.13. Farklı sülfonlanma derecelerine sahip membranların su tutma kapasiteleri



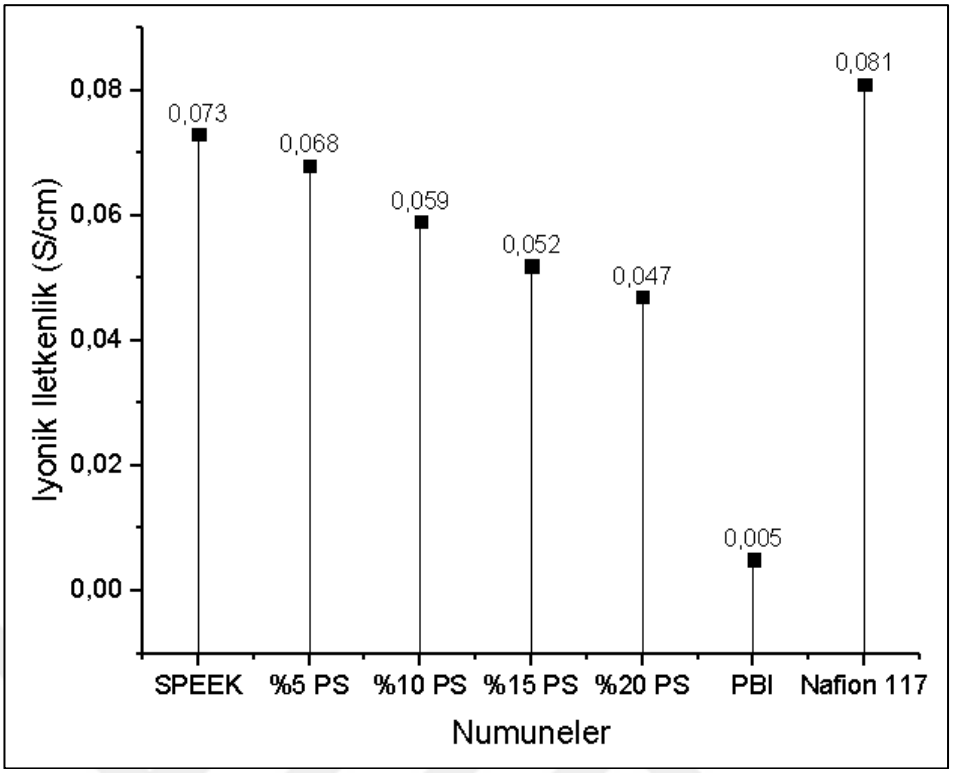
Şekil 4.14. Farklı ağırlıkça oranlara sahip PBI-SPEEK harman membranların su tutma kapasitesi

4.6.İyonik İletkenlik

İyonik iletkenlik, direkt olarak sıcaklıkla değişebilen, Arhenius benzeri bir ilişki gösterir. Bu alaka sebebiyle doğru çalışma sıcaklığı ve doğru test koşulları, membranın maksimum iyonik iletkenliğinin ortaya çıkarılması için önem arz eder. İletkenliği etkileyen bir başka faktör ise membran kalınlığıdır. Membranların ince olması daha az ohmik direnç ve buna bağlı olarak daha yüksek iletkenlik vaad etse de, mekanik ve termal özelliklerinin kısmen azalması sebebiyle membran ömrünü etkiler. Test edilen PBI-SPEEK harmanlar, farklı sülfonasyona sahip SPEEK membranlar ve Nafion ® 117'nin iyonik iletkenlik sonuçları Şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16'da verilen harmanlar, Nafion ® 117 ve SPEEK membranlar, Nafion ® koşullandırma ön hazırlığı yapılarak test edilmiştir.



Şekil 4.15. Farklı sülfonlanma derecelerine sahip SPEEK'in iyonik iletkenlik sonuçları



Şekil 4.16. Farklı harmanların iyonik iletkenlik sonuçları

4.7.Yakıt Geçirgenliği

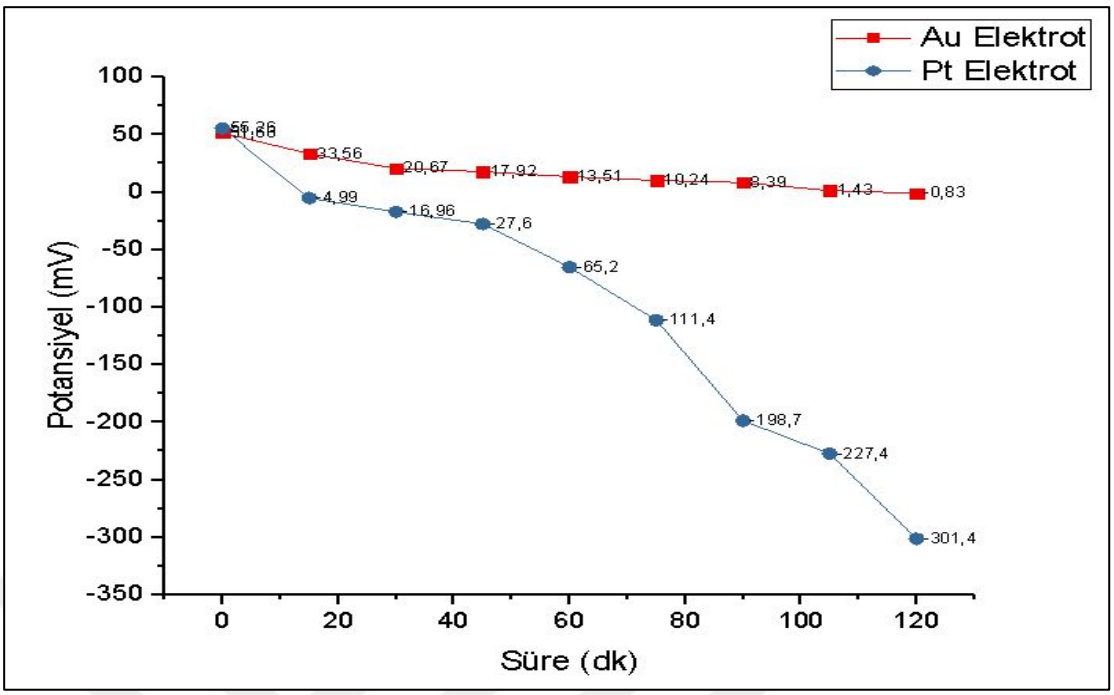
Yakıt pilleri için yakıt geçirgenliği iyonik iletkenlik kadar önemli bir konudur. Yakıt geçişi söz konusu olduğunda, istenmeyen elektrot reaksiyonlarına ve katalizör zehirlenmelerine sebep olabilmektedir. Ayrıca doğrudan yakıt pili potansiyelini, genel hücre verimliliğini, elektrolit kalınlığını minimumda tutma ve sürekliliğini direkt olarak etkilemektedir (Santos ve Sequeira, 2011). Örneğin DMYP'de Nafion ® 117'nin yüksek yakıt geçirgenliği, pil verimini %35-40 arasında azaltmaktadır (Barragan ve diğ., 2004). Yakıt geçirgenliği birkaç farklı yolla tayin edilebilmektedir. DMYP için gaz kromotografisi yöntemi, ozmotik hücreler, elektrokimyasal yöntemler ve elektrik alan yöntemleri bunlardan bir kaçıdır (Chu ve diğ, 2018). Yakıt geçirgenliğinin ölçümü, önceki bölümde açıklandığı gibi elektrokimyasal yöntem ile belirlenmiştir. Yakıt geçirgenliği, özel olarak yaptırılan bir geçirgenlik hücresinde yapılmıştır. Potansiyostattan okunan potansiyel değerlerine göre, önceden hazırlanmış olan kalibrasyon tablosu (Tablo 4.5) yardımıyla yaklaşık olarak geçen konsantrasyon belirlenerek, Denklem (3.5) ile difüzyon katsayısı belirlenmiştir.

DSBYP'de sulu borhidrür çözeltisi hidrolizi azaltma amacıyla genellikle güçlü alkali ortama uygun hazırlanır. Borhidrür tayini, hidrojen oluşumu, asit-baz titrasyonu, iyodometrik titrasyon ve voltametrik yöntemlerle hesaplanabilmektedir (Santos ve Sequeira, 2008). Potansiyometrik yöntem ise, düşük miktarda BH_4^-'ün tayini için en iyi yöntemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Potansiyometrik yöntemde, 2 elektrot kullanılmaktadır. Elektrotlardan biri referans olarak, diğeri ise ölçüm yapacak ve ölçüm yapılacak ortamda aktif olabilecek bir metalden oluşan indikatör elektrot olarak kullanılmaktadır (Amendola ve diğ., 1999). Elektrot olarak kullanılacak malzemelerin bu çalışma özelinde, yüksek alkali ortama dayanıklı olacak ve hidroliz reaksiyonunu minimumda tutacak şekilde seçilmesi önemlidir. Literatürde yapılan çalışmalardan yola çıkılarak bu çalışmada platin ve altın elektrotlar indikatör elektrot olarak (Santos ve Sequeira, 2008), referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.

Tablo 4.5. Yakıt geçirgenliği için hazırlanan kalibrasyon tablosu

$NaBH_4$ Konsantrasyonu (mol/l)	**Altın Elektrot (mV)**	**Platin Elektrot (mV)**
10^{-3}	-142	-525,2
10^{-4}	-69,48	-460,3
10^{-5}	-35,54	-316,81
10^{-6}	-7,03	-280,1
10^{-7}	11,62	-240,48
10^{-8}	19,44	-205,72
10^{-9}	27,59	-194,35

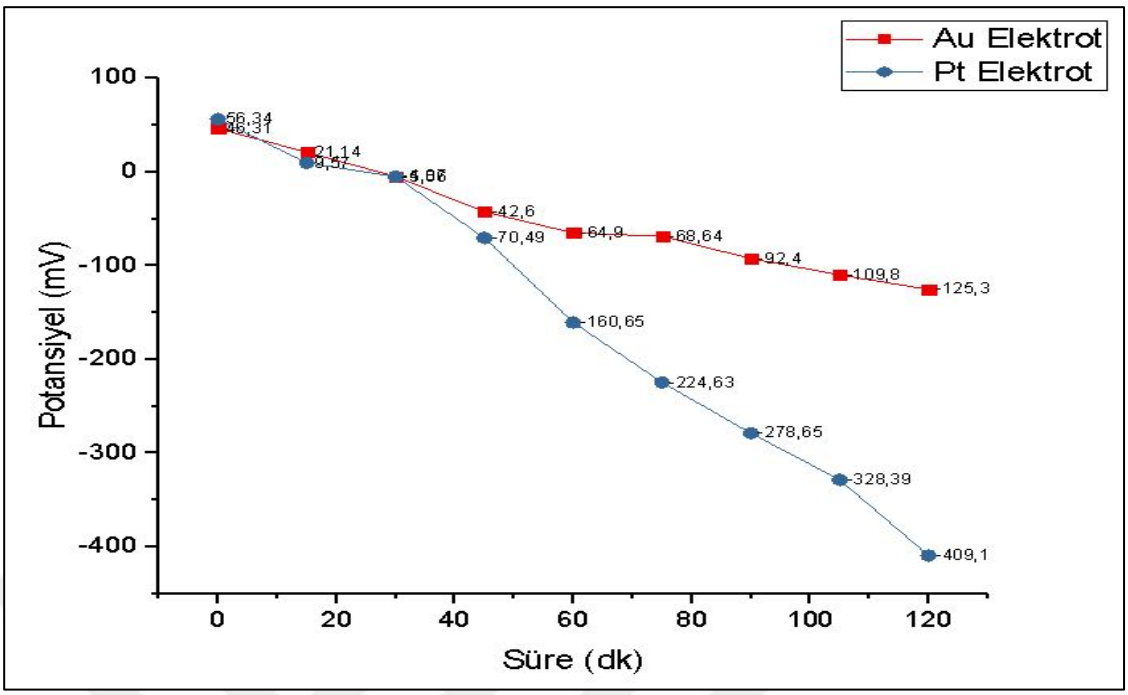
Membranların doğru kıyaslanması adına, difüzyon katsayısı DSBYP'de daha önce hesaplanan Nafion ® 117 kullanılmıştır (Liu ve diğ., 2003). Hazırlanan ağırlıkça farklı oranda PBI-SPEEK membranlar, en yüksek sülfonlanma derecesine sahip SPEEK ile harmanlanmıştır. Ayrıca, saf SPEEK, saf PBI ile de analizler yapılmış olup, zamana bağlı potansiyel değişimleri Şekil 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22'de gösterilmiştir.



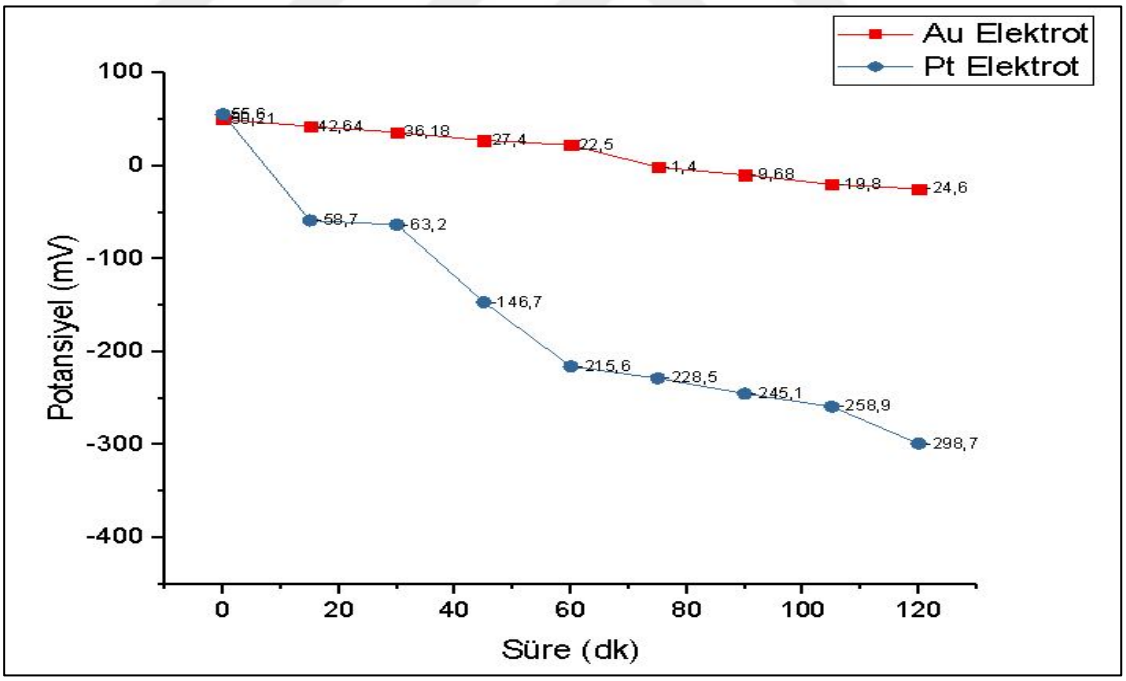
Şekil 4.17. 10^{-1} M NaBH4 + 4 M NaOH çözeltisine göre SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları

Saf SPEEK (SPEEK-82), 2 saat sonunda altın elektrotta 0,83 mV, platin elektrotta ise -301,4 mV değerine ulaşmıştır. Kalibrasyon grafiğinden yapılan okuma sonucu konsantrasyonun interpolasyon yardımıyla, altın elektrota göre $4x10^{-7}$ M, platine göre ise $2,5x10^{-6}$ M olduğu tespit edilmiştir. Difüzyon katsayısı tüm membranlar için Tablo 4.7'de verilmiştir.

Saf PBI, 2 saat sonunda altın elektrotta -125,3 mV, platin elektrotta ise -409,1 mV değerine ulaşmıştır. Kalibrasyon grafiğinden yapılan okuma sonucu konsantrasyonun interpolasyon yardımıyla, altın elektrota göre $6x10^{-4}$ M, platine göre ise $5x10^{-5}$ M olduğu tespit edilmiştir. Difüzyon katsayısı tüm membranlar için Tablo 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.18 10^{-1} M NaBH4 + 4 M NaOH çözeltisine göre PBI'nın zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları



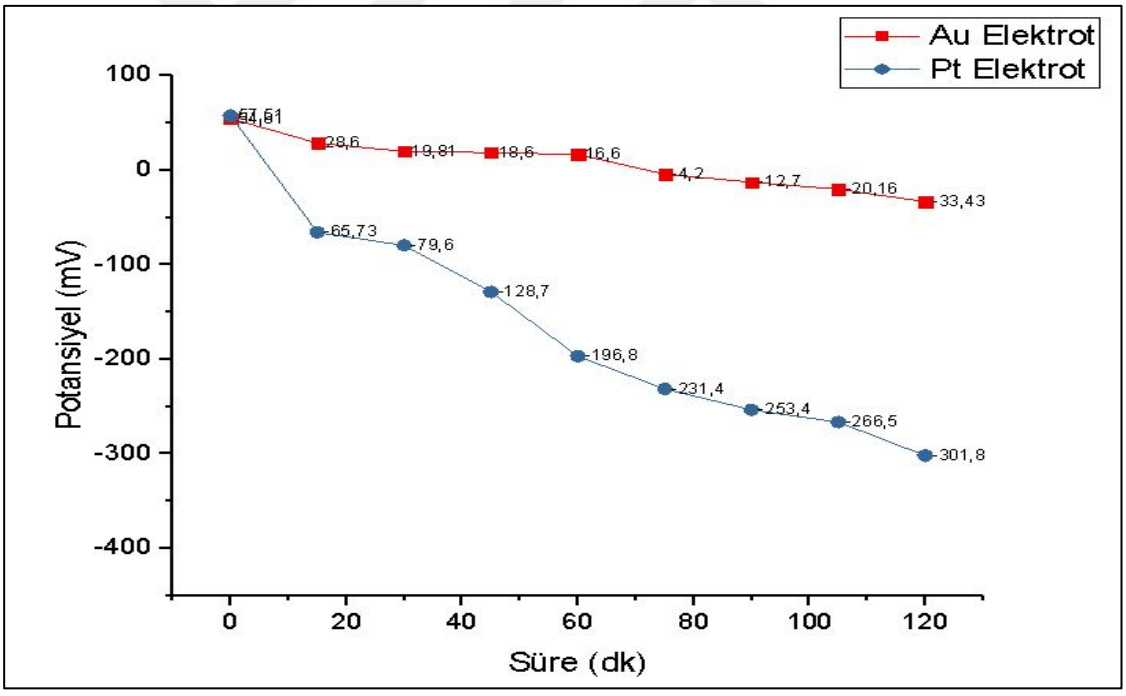
Şekil 4.19. 10^{-1} M $NaBH_4$ + 4 M NaOH çözeltisine göre %5'lik PBI-SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları

%5 PBI-SPEEK harman membranın, 2 saat sonunda altın elektrotta -24,6 mV, platin elektrotta ise -298,7 mV değerine ulaşmıştır. Kalibrasyon grafiğinden yapılan okuma sonucu konsantrasyonun interpolasyon yardımıyla, altın elektrota göre $7x10^{-6}$ M,

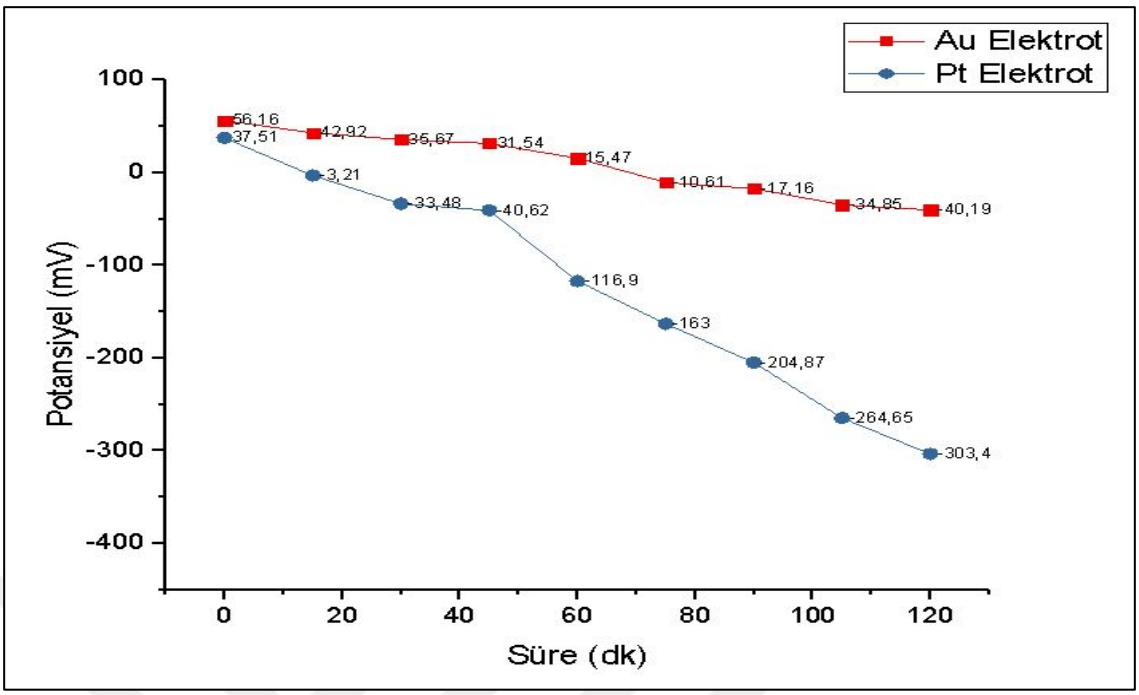
platine göre ise $2x10^{-6}$ M olduğu tespit edilmiştir. Difüzyon katsayısı tüm membranlar için Tablo 4.7'de verilmiştir.

%10 PBI-SPEEK harman membranın, 2 saat sonunda altın elektrotta -34,33 mV, platin elektrotta ise -301,8 mV değerine ulaşmıştır. Kalibrasyon grafiğinden yapılan okuma sonucu konsantrasyonun interpolasyon yardımıyla, altın elektrota göre $9x10^{-6}$ M, platine göre ise $3x10^{-6}$ M olduğu tespit edilmiştir. Difüzyon katsayısı tüm membranlar için Tablo 4.7'de verilmiştir.

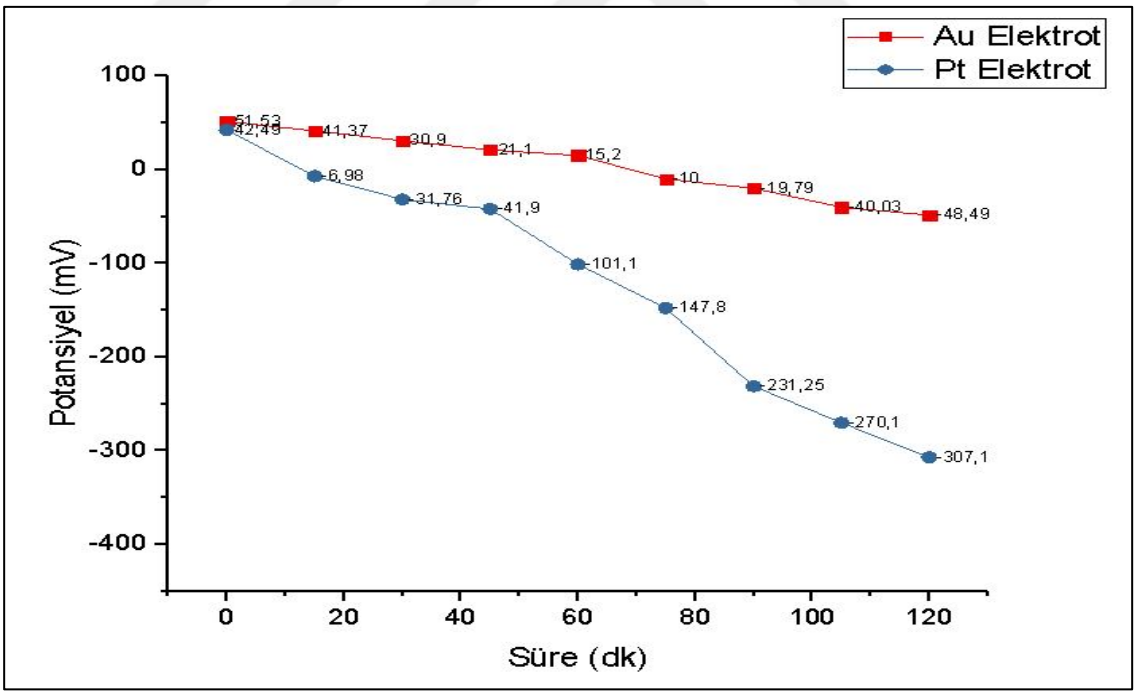
%15 PBI-SPEEK harman membranın, 2 saat sonunda altın elektrotta -40,19 mV, platin elektrotta ise -303,4 mV değerine ulaşmıştır. Kalibrasyon grafiğinden yapılan okuma sonucu konsantrasyonun interpolasyon yardımıyla, altın elektrota göre $5x10^{-5}$ M, platine göre ise $2x10^{-6}$ M olduğu tespit edilmiştir. Difüzyon katsayısı tüm membranlar için Tablo 4.7'de verilmiştir.



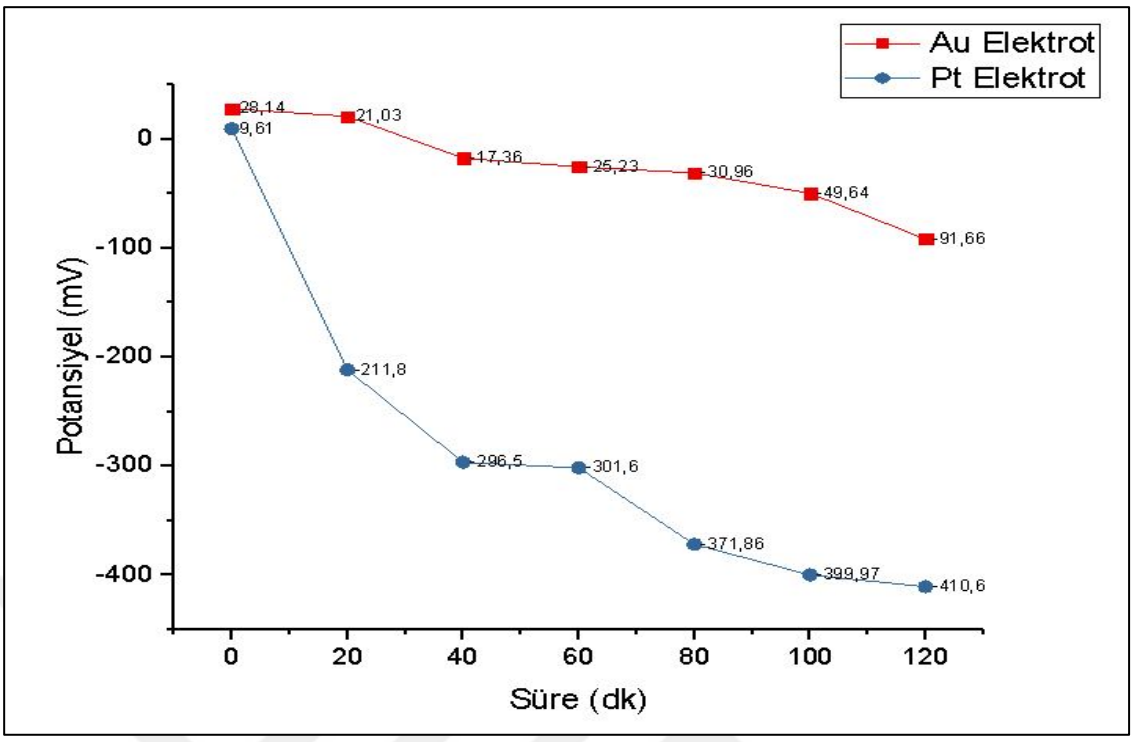
Şekil 4.20. 10^{-1} M $NaBH_4$ + 4 M NaOH çözeltisine göre %10'luk PBI-SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları



Şekil 4.21. 10^{-1} M $NaBH_4$ + 4 M NaOH çözeltisine göre %15'lik PBI-SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları



Şekil 4.22. 10^{-1} M $NaBH_4$ + 4 M NaOH çözeltisine göre %20'lik PBI-SPEEK'in zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları



Şekil 4.23. 10^{-1} M $NaBH_4$ + 4 M NaOH çözeltisine göre Nafion® 117'nin zamana bağlı potansiyel farkı sonuçları

%20 PBI-SPEEK harman membranın, 2 saat sonunda altın elektrotta -48,49 mV, platin elektrotta ise -307,1 mV değerine ulaşmıştır. Kalibrasyon grafiğinden yapılan okuma sonucu konsantrasyonun interpolasyon yardımıyla, altın elektrota göre $4x10^{-5}$ M, platine göre ise $4x10^{-6}$ M olduğu tespit edilmiştir. Difüzyon katsayısı tüm membranlar için tablo 4.7'de verilmiştir.

Nafion ® 117'nin, 2 saat sonunda altın elektrotta -91,66 mV, platin elektrotta ise -410,6 mV değerine ulaşmıştır. Kalibrasyon grafiğinden yapılan okuma sonucu konsantrasyonun interpolasyon yardımıyla, altın elektrota göre $3x10^{-4}$ M, platine göre ise $5x10^{-5}$ M olduğu tespit edilmiştir. Difüzyon katsayısı tüm membranlar için Tablo 4.6'de verilmiştir.

Difüzyon katsayıları, altın elektrodun borhidrür ortamında daha az hidroliz etkisi göstermesi ve daha stabil olmasından dolayı, altın elektrot ile edinilmiş sonuçlar ve konsantrasyonlar kullanılarak hesaplanmıştır (Santos ve Sequeira, 2008).

Tablo 4.6. Yakıt Geçirgenliği Sonuçları

Numune	Tahmini Konsantrasyon (mol/l)	Geçirgenlik Katsayısı (cm^2/s)	Membran Kalınlıkları (μ)
SPEEK-82	$4x10^{-7}$	$3,92x10^{-9}$	125
PBI	$6x10^{-4}$	$9,61x10^{-6}$	204
%5 PBI-SPEEK	$7x10^{-6}$	$8,52x10^{-8}$	155
%10 PBI-SPEEK	$9x10^{-6}$	$1,12x10^{-7}$	159
%15 PBI-SPEEK	$5x10^{-5}$	$6,3x10^{-7}$	161
%20 PBI-SPEEK	$4x10^{-5}$	$5,3x10^{-7}$	167
Nafion ® 117	$3x10^{-4}$	$4,24x10^{-7}$	180

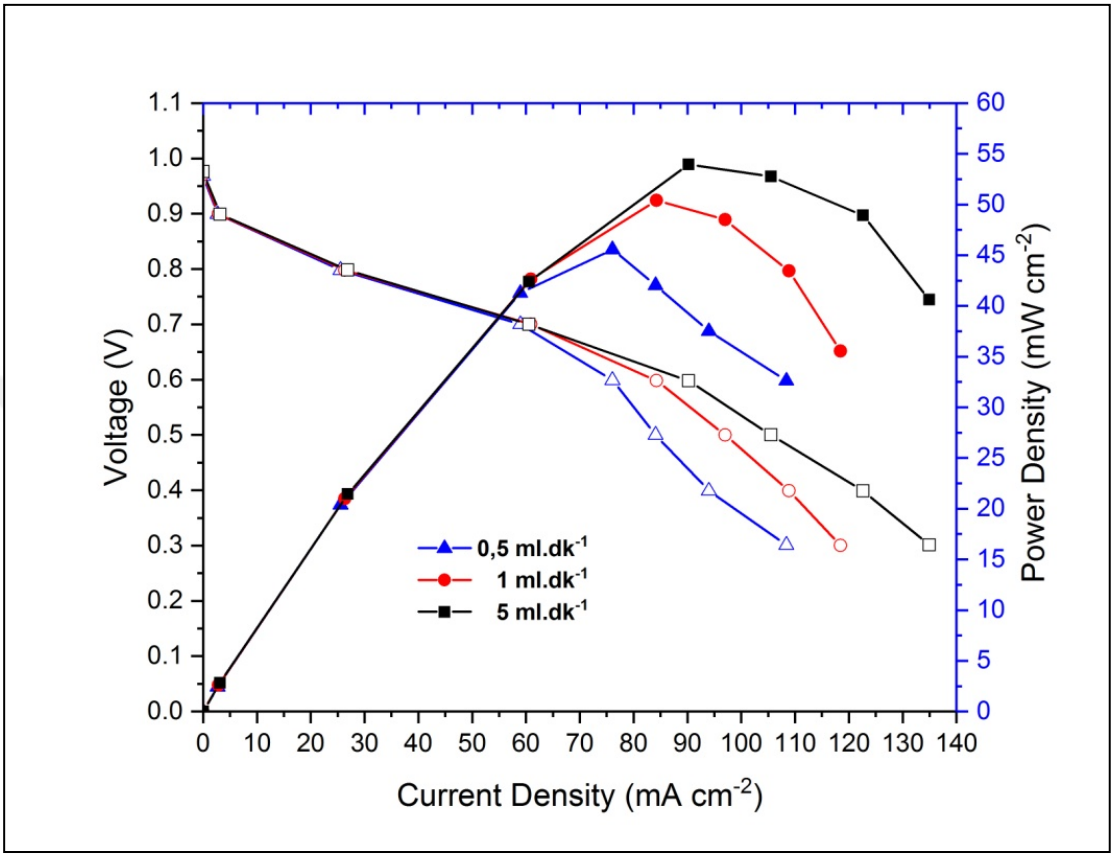
Yakıt geçirgenliği sonuçlarına göre, SPEEK'in Nafion ® 117'ye göre yakıt geçirgenliğine daha iyi karşılık verdiği, geçişi azalttığı gözlemlenmiştir. PBI oranı arttıkça beklenmedik şekilde geçirgenliğin arttığı gözlenmiştir (Zhang ve diğ., 2007). Bunun sebebi olarak PBI'ın alkali koşullarda anyonik membran gibi davranması ve yakıt geçişine müsaade etmesi ortaya koyulabilir.

4.8.Tek Hücre Testleri

Tek hücre testlerine ticari Pt/C elektrokatalizörünün farklı parametrelerdeki performanslarıyla başlanmıştır. Ticari Pt/C elektrokatalizörü 25 cm^2 alanında gaz difüzyon tabakalarına sprey kaplama ve ultrasonik kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Katot tarafı katalizör yüklemesi 1 mg/cm^2, anot tarafı katalizör yüklemesi ise 2 mg/cm^2 olarak gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik kaplama yöntemiyle hazırlanan elektrotlar daha iyi sonuç verdiğinden testlere bu elektrotlar ile devam edilmiştir.

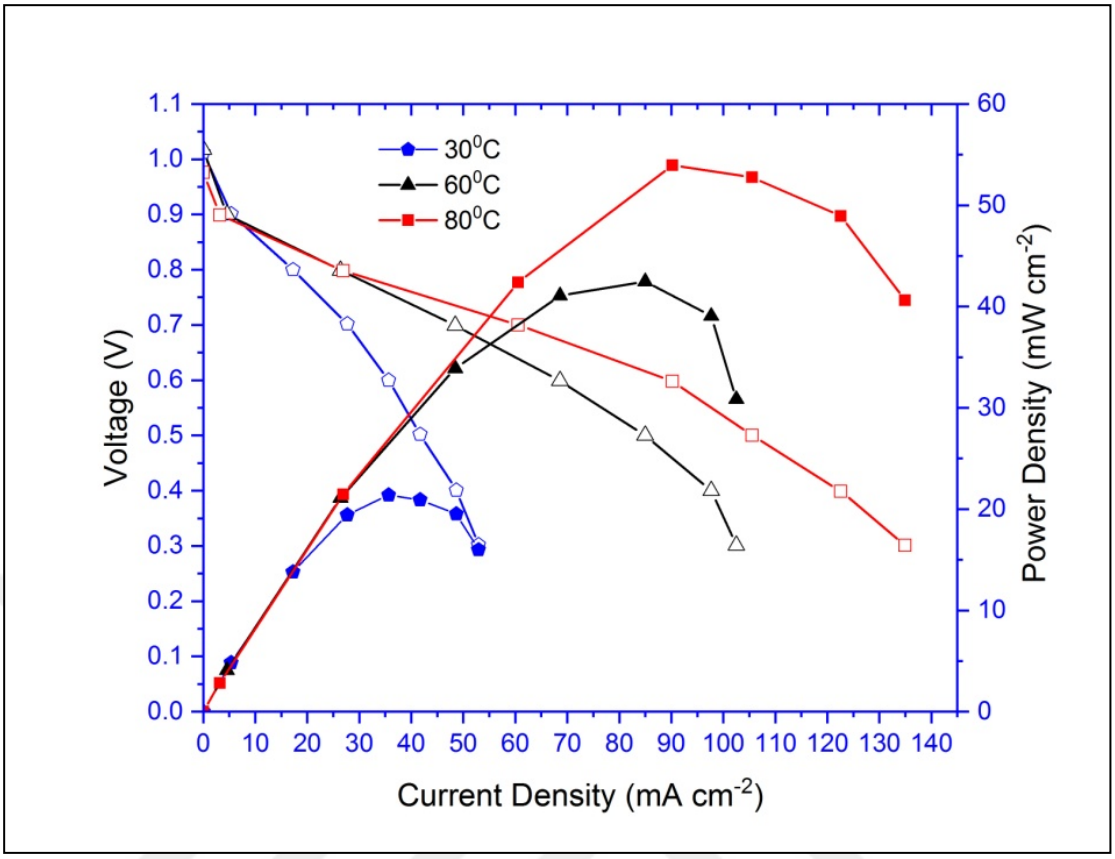
Testlerde yakıt derişimi ağırlıkça %2 $NaBH_4$ + %12 NaOH, %4 $NaBH_4$ + %12 NaOH ve %8 $NaBH_4$ + %12 NaOH, oksidant basıncı 2,5 bar, oksidant debisi 0,2 l/dk olarak sabit tutulmuş ve oksidant olarak saf oksijen kullanılmıştır. Yakıt debileri Nafion ® 117 için 0,1 ml/dk, 1 ml/dk ve 5 ml/dk, diğer membranlar için 5 ml/dk seçilmiştir (Ma, 2012). Öncelikle, yakıt pili sıcaklığı ve yakıt derişiminin performansa etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.24'te farklı yakıt debilerde, Şekil 4.25'te farklı sıcaklıklarda sahip, 0,2 l/dk debide ve 2,5 bar'da oksidant, ağırlıkça %4 $NaBH_4$ + %12 NaOH içeren yakıt kullanılarak test edilen Nafion ® 117'nin V-I grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.24. Farklı debilerdeki hücre performans grafiği. (Anot: 2mg cm^{-2} Pt/C, Katot: 1mg cm^{-2} Pt/C,)

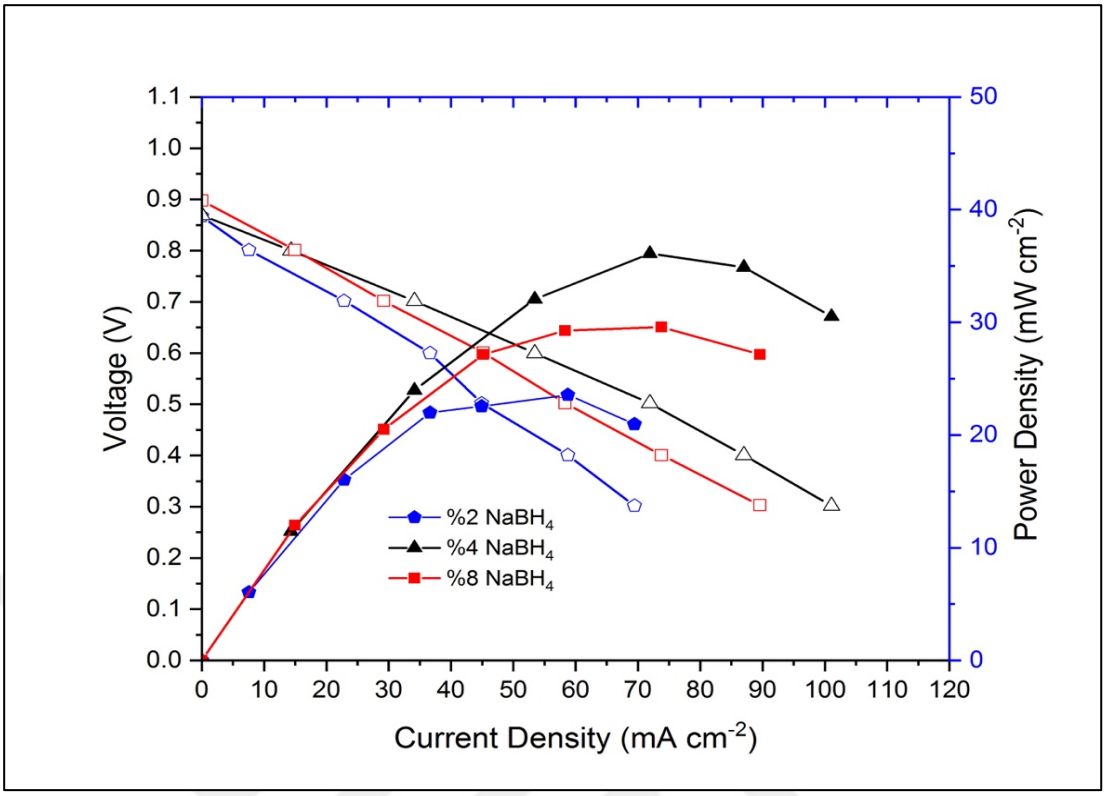
Yapılan çalışmalar sonucunda, Nafion ® 117 için oda koşullarında (25^0C) en iyi sonucu 5 ml/dk vermiştir ve bu, literatürle örtüşmektedir (Ma, 2012).



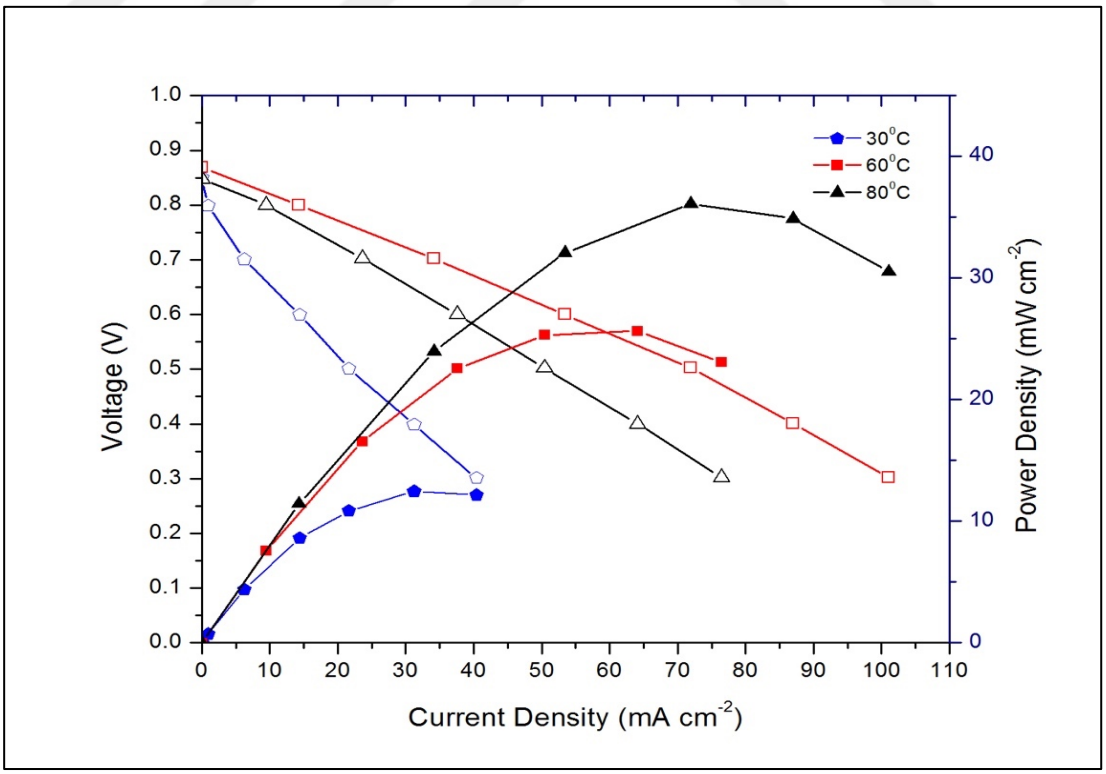
Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklardaki hücre performans grafiği (Anot: 2mg cm^{-2} Pt/C, Katot: 1mg cm^{-2} Pt/C)

Sıcaklığa bağlı yapılan testler sonucunda, Nafion ® 117 belirlenen koşullarda en iyi sonucu 80^0C'de vermiştir. Nafion ® 117 için daha yüksek sıcaklıklara iyon taşınımının sulu çözelti üzerinden yapıldığı düşünülerek çıkılmamıştır (Liu, 2003).

Ticari membran olan Nafion ® 117 ile yapılan yakıt debisi ve sıcaklığı çalışmalarının ardından, SPEEK, PBI-SPEEK harman membranların tek hücre testlerine geçilmiştir. SPEEK membran için yapılan testlerde, yakıt debisi olarak 5 ml/dk seçilmiştir. Farklı yakıt derişimine (80^0C'de) Şekil 4.26 ve sabit derişimde (%4 $NaBH_4$ + %12 NaOH) farklı sıcaklıklarda (30^0C, 60^0C, 80^0C) elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.27'de verilmiştir.



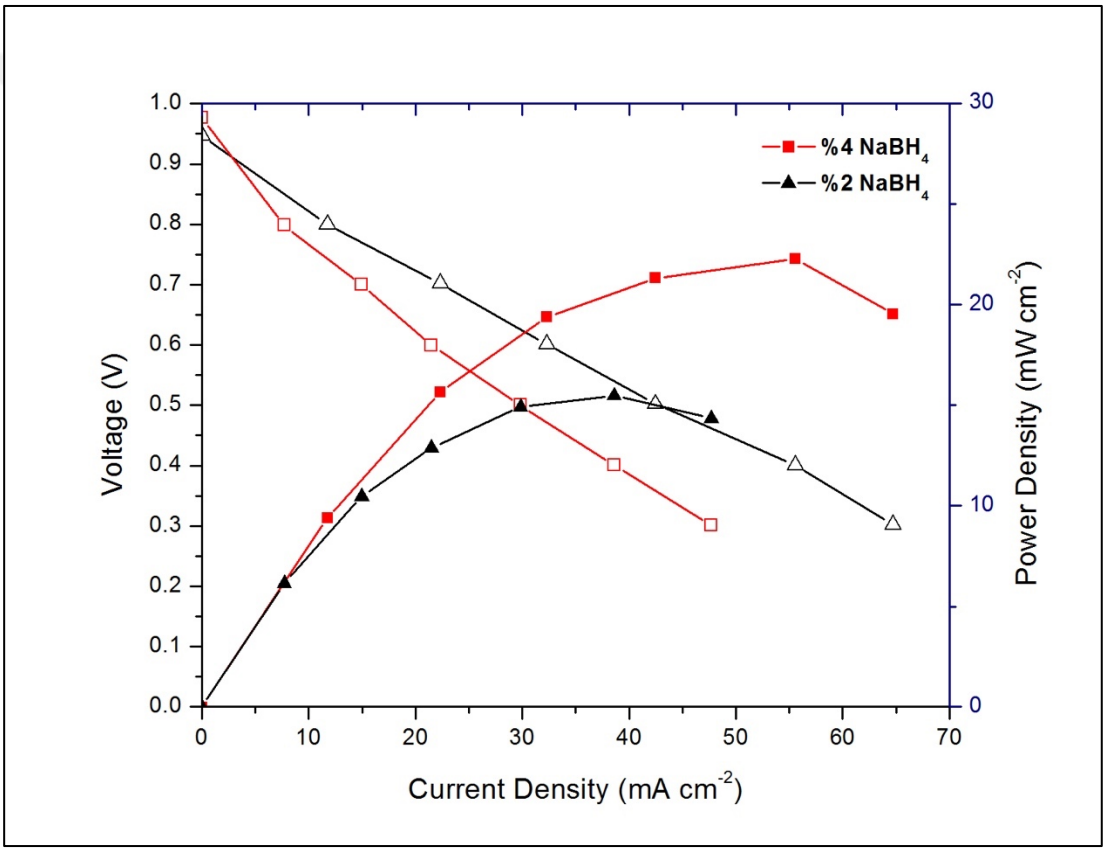
Şekil 4.26. Farklı Yakıt Derişimine Bağlı SPEEK'nin V-I Grafiği



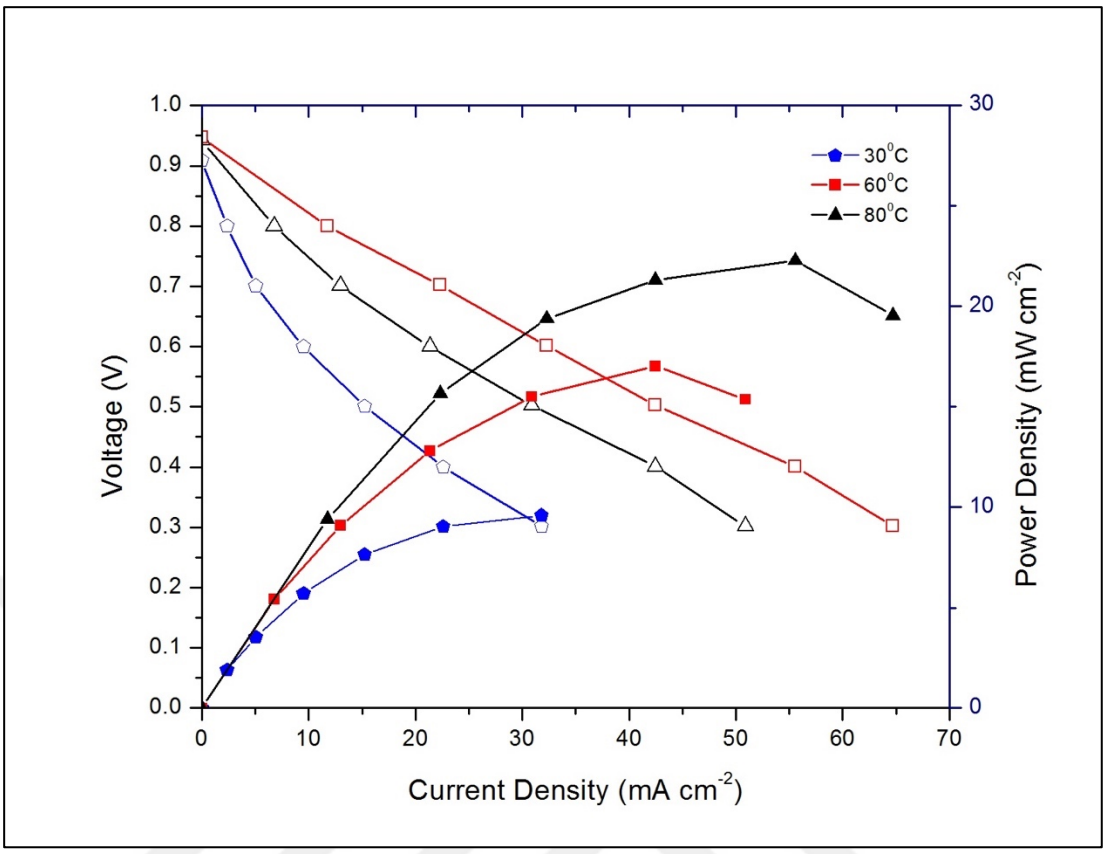
Şekil 4.27. Farklı Sıcaklıklara Bağlı SPEEK'nin V-I Grafiği

Yüksek sülfonlanma derecesine sahip SPEEK'in, Nafion ® 117'de olduğu gibi sıcaklığa bağlı güç yoğunluğunun arttırdığı fakat farklı yakıt derişimlerinde ise yakıtın fazla beslenmesinin, belli bir miktardan sonra güç yoğunluğunu olumsuz yönde etkilediği gözlemlenmiştir.

Ağırlıkça %5 PBI-SPEEK harman membran için yapılan testlerde, yakıt debisi olarak 5 ml/dk seçilmiştir. Farklı yakıt derişimine (80^0C'de) Şekil 4.28 ve sabit derişimde (%4 $NaBH_4$ + %12 NaOH) farklı sıcaklıklarda (30^0C, 60^0C, 80^0C) elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.29'de verilmiştir.



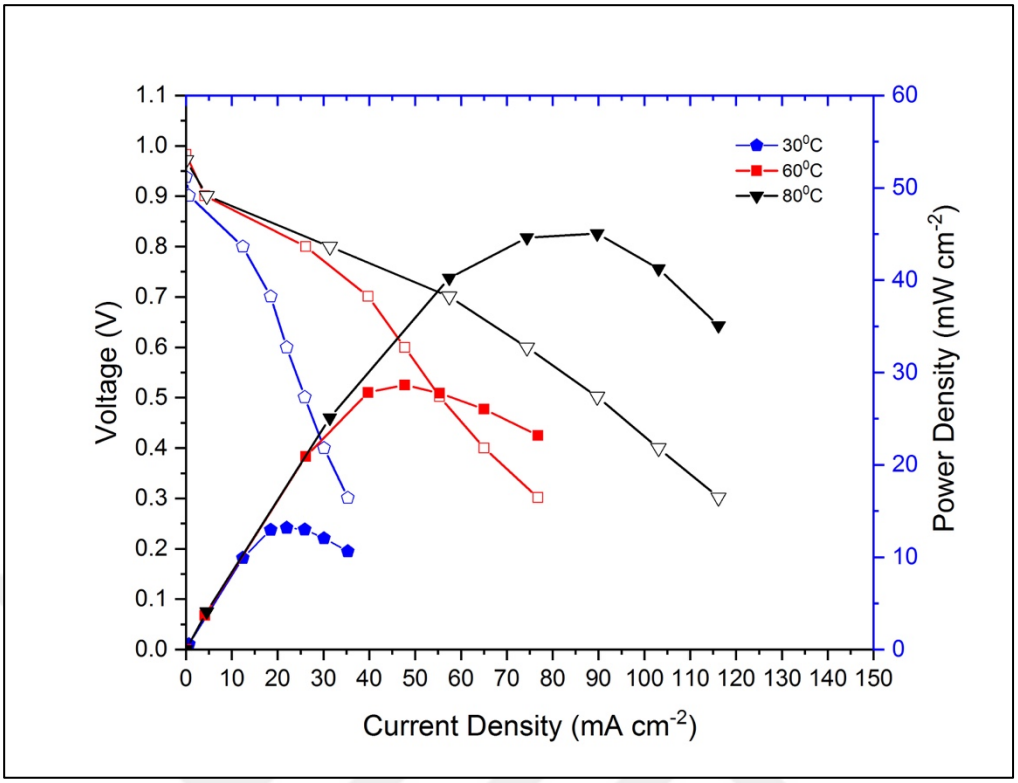
Şekil 4.28. Farklı Yakıt Derişimine Bağlı Ağırlıkça %5 PS'in V-I Grafiği



Şekil 4.29. Farklı Sıcaklıklara Bağlı Ağırlıkça %5 PS'in V-I Grafiği

Ağırlıkça %5 PBI-SPEEK harman membranın, sıcaklığa bağlı güç yoğunluğunun arttırdığı fakat farklı yakıt derişimlerinde ise yakıtın fazla beslenmesinin, belli bir miktardan sonra güç yoğunluğunu olumsuz yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, harman yapılan malzemenin, iyonik iletkenlikte ve yakıt geçirgenliğinde olduğu gibi yapının elektrokimyasal aktivitesine olumsuz yönde etki ettiği gözlemlenmiştir. Ancak, mekanik ve termal olarak önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, olumlu yönde etkisi olduğu, kararlılık ve uzun süreli testlerde saf SPEEK membrana göre daha avantajlı konumda olacağı düşünülmektedir.

Ağırlıkça %10 PBI-SPEEK harman membran için yapılan testlerde, yakıt debisi olarak 5 ml/dk seçilmiştir. Farklı sıcaklıklarda (30^0C, 60^0C, 80^0C) elde edilen sonuçlar, Şekil 4.30'de verilmiştir.



Şekil 4.30. Farklı Sıcaklıklara Bağlı Ağırlıkça %10 PS'in V-I Grafiği

Ağırlıkça %10 PBI-SPEEK harman membranın, %5 PBI-SPEEK harman membranda olduğu gibi, sıcaklığa bağlı güç yoğunluğunun arttırdığı fakat farklı yakıt derişimlerinde ise yakıtın fazla beslenmesinin, belli bir miktardan sonra güç yoğunluğunu olumsuz yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, harman yapılan malzemenin, iyonik iletkenlikte ve yakıt geçirgenliğinde olduğu gibi yapının elektrokimyasal aktivitesine olumsuz yönde etki ettiği gözlemlenmiştir. Ancak, mekanik ve termal olarak önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, olumlu yönde etkisi olduğu, kararlılık ve uzun süreli testlerde %5'lik PBI-SPEEK harman membrana göre daha avantajlı konumda olacağı düşünülmektedir.

Yakıt derişimi, yakıt debisi ve sıcaklığa bağlı çalışmalar sonucunda, ticari olarak temin edilen Nafion ® 117, yüksek sülfonlanma derecesine sahip SPEEK ve ağırlıkça %5 PBI-SPEEK harman membranların, sabit derişim (%4 $NaBH_4$ + %12 NaOH), sabit debi (5ml/dk) ve sabit sıcaklıkta (60^0C)'de elde edilen sonuçları Şekil 4.30'da verilmiştir.

Tablo 2.1'de özetlenmiş olan literatür verilerine göre, Nafion ® 117, benzer koşullarda test sisteminde çok yakın sonuçlar vermiştir. Buna bağlı olarak, hazırlanan

membranların literatür ile direkt kıyaslanabilmesi mümkün olmuştur. Yapılan çalışma sonucunda, Nafion ® 117'nin aynı koşullarda, tüm membranlardan daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ayrıca, ağırlıkça %10 PBI-SPEEK harman membranın, saf SPEEK ve ağırlıkça %5 PBI-SPEEK harman membranlardan daha yüksek güç yoğunluğu verdiği gözlemlenmiştir. PBI katkılı SPEEK'in, saf SPEEK'e göre güç yoğunluğunda artış gösterdiği gözlemlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Membranlar yakıt pilinin en önemli ve kritik bileşenlerinden biridir. Bu nedenle iyonik iletkenliği yüksek, yakıt geçirgenliği düşük, fiziksel ve kimyasal özellikleri yüksek, aynı zamanda az maliyetli ve ömrü uzun membranlar geliştirilmesi yakıt pillerinin ticarileşmesi için olmazsa olmazdır. DSBYP'de ise, ortamda alkali ve korozif bir yakıt olması sebebiyle membranların dayanıklı ve uzun ömürlü olması ön plana çıkmaktadır. Bu sebeple, literatür taraması yapılmış ve literatürde daha önce DSBYP'de KDM olarak kullanılmamış ancak DMYP ve PDMYP'de kullanılmış olan sülfonlanmış PEEK ve PBI polimerleri ile çözücü uçurma yöntemiyle membran hazırlanmasına karar verilmiştir. Sülfonlanma süresinin sülfonlanma derecesine etkisi incelenmiş ve bu etkilerin neler olduğu mekanik ve termal özellik kayıpları PBI polimeri katılarak en aza indirilmeye çalışılmıştır. En optimize PBI-SPEEK oranı fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleriyle belirlenmiştir.

PBI'ın tek başına çözücü uçurma yöntemiyle hazırlanarak membran haline getirilmesi, KDM olarak iyi bir fikir olarak gözükmemektedir. PBI tek başına, alkali ortamda ADM gibi hareket etmekte ve yakıt içerisindeki bulunan negatif yüklü iyonları geçirmesi sebebiyle yüksek yakıt geçirgenliğine sahiptir ve bu istenmeyen bir durumdur.

Oda koşullarında sülfonlamanın, süreye bağlı olarak sülfonlanma derecesinin PEEK üzerindeki etkisi incelenmiş ve daha uzun süre sülfonlanan PEEK'in, mekanik, termal ve iyonik özelliklerinin olumlu yönde artış gösterdiği gözlemlenmiştir.

Sülfonlanma derecesinin iyon değişim kapasitesi ve H-NMR sonuçlarıyla hesaplanmasında yaklaşık olarak %5 'lik sapma olduğu gözlemlenmiştir. İyon değişim kapasitesi ile de sülfonlanma derecesi hesaplanabileceği öngörülebilmektedir.

PBI ve SPEEK'in harman olarak hazırlanması incelenmiş ve yüksek sayılabilecek oranlarda (%20) PBI eklenmesi durumunda, iletkenliğin azaldığı ve yakıt geçirgenliği

artmıştır. Bunun sebebi olarak PBI'ın anyonik membran özelliği gösteriyor olması öngörülebilmektedir. Ayrıca halihazırda PBI membranın bilinen yüksek yakıt geçirgenliği ve iyonik iletkenliğinin de az olması buna direkt sebep olarak gösterilebilir.

DSBYP için aromatik polimerlerin membran geliştirilmesi açısından önem arz etmektedir. Bu malzemeler, killerle, çeşitli heteropoliasitlerle, farklı aromatik polimer harmanlarıyla ve bor içeren bileşiklerle incelenmelidir.

DSBYP literatüründe SPEEK, SPEEK blend ve SPEEK kompozit membranları hakkında henüz bir çalışma bulunmamaktadır. Bu yüzden, bu malzemeler ile daha çok çalışma yapılması yakıt pilinin literatürünü zenginleştireceğini öngörülmektedir ve beklenmektedir.

Son olarak, ülkemizin bor bileşiklerince zengin bir coğrafyada olması sebebiyle, DSBYP ile ilgili çalışmaların arttırılması ve literatürün zenginleştirilmesi açısından araştırmacılar teşvik edilmelidir.

KAYNAKLAR

Akay R.G., Development And Characterization Of Composite Proton Exchange Membranes For Fuel Cell Applications, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 2008, 177437.

Barbir F., *PEM Fuel Cell: Theory And Practice,* 2nd Ed., Elsevier, New York, 2005.

Barragán V.M., Ruiz-Bauzá C., Villaluenga J.P.G., Seoane B., Transport Of Methanol And Water Through Nafion Membranes, *Journal Of Power Sources*, 2004, **130**, 22.

Bello M., Assesment Of Electrochemical Methods For Methanol Crossover Measurement Through PEM Of Direct Methanol Fuel Cell, *International Engineering & Technology,* 2011, **11**, 92-111.

Bıyıkoğlu A., Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Geişimi, Çalışma Prensipleri Ve Bugünkü Durumu, *Gazi Üniversitesi Journal Of Science*, 2003, **16**(3), 523-542.

Bouchet R., Siebert E.. Proton Conduction İn Acid Doped Polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, 1999, **118**, 287–299.

Boyacı San F. G., Özdemir, S. S., Örs, N., Kalafatoğlu, E., Bahar, T., Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar Ve Geleceği, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi. Malzeme Ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, KM 367, 1-3, 2001.

Chen D., Yu S., Liu X., Li X., Porous Polybenzimidazole Membranes With Excellent Chemical Stability And Ion Conductivity For Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal Of Power Sources*, 2015, **282**, 323-327.

Cheng H., Scott K., Lovell K. V., Horsfall J.A., Waring S.C., Evalution Of New Ion Exchange Membranes For Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal Of Membrane Science*, 2007, **288**, 168-174.

Cheng H., Scott K., Influence Of Operation Conditions On Direct Borohyride Fuel Cell Performance, *Journal Of Power Sources*, 2006, **160**, 407-412.

Choudhury N.A., Ma J., Sahai Y., High Performance And Eco-Friendly Chitosan Hydrogel Membrane Electrolytes For Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal Of Power Sources,* 2012, **210**, 358-365.

Choudhury N.A., Prashant S. K., Pitchumani S., Srıdhar P., Shukla A. K., Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogel Membrane As Electrolyte For Direct Borohydride Fuel Cells, *Indian Academy Of Science*, 2009, **121**, 647-654.

Çelik C., Boyacı San F.G., Saraç H.İ., Influences Of Sodium Borohydride Concentration On Direct Borohydride Fuel Cell Performance, *Journal Of Power Sources*, 2010, **195**, 2599-2603.

Dhathathyeyan K.S., Rajalakshmi N., Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. In: Basu S, Editor. *Recent Trends in Fuel Cell Science And Technology*, 51. New York: Springer, 2007, 40–115.

Do T.K.N., Kim D., Comparison Of Homogeneously And Heterogneously Sulfonated Polyethteretherketone Membranes İn Preparation, Properties And Cell Performance, *Journal Of Power Sources,* 2008, **185**, 63-69.

Du J.F., Bai Y., Chu W.Y., Qiao L.J., The Structure And Electric Characters Of Proton-Conducting Chitosan Membranes With Various Ammonium Salts As Complexant. *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, **48**, 880–885.

Elder J.P., Hydrogen Ionization İn The Anodic Oxidation Of The Borohydride Ion, *Electrochemical Acta*, 1962, **7**, 417-426.

Fu Y., Manthiram A., Guiver M. D., Blend Membranes Based On Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) And Polysulfone Bearing Benzimidazole Side Groups For Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal Of Electrochemistry Communication*, 2006, **8**, 1386–1390.

Grew K. N., Chiu W. K. S., A Dusty Fluid Model For Predicting Hydroxyl Anion Conductivity İn Alkaline Anion Exchange Membranes, *Journal Of Electrochemical Society*, 2010, **157**, 327–337.

Haiying Q., Hu Y., Zhu C., Chu W., Sheng H., Dong Z., He Y., Wang J., Li A., Chi H., Ni H., Ji Z., Liu J., Functionalization Of Polyvinyl Alcohol Composite Membrane By Coooh For Direct Borohydride Fuel Cells, *Electrochemistry Communications*, 2017, **77**, 1-4.

He R., Li Q., Xiao G., Bjerrum N.J., Proton Conductivity Of Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole And Its Composites With Inorganic Proton Conductors, *Journal Of Membrane Science*, 2003, **226**, 169–184.

Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., Mcgrath J.E., Alternative Polymer System For Proton Exchnge Membranes (PEMs), *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 4587-4611.

Hoogers G., *Fuel Cell Technology Handbook*, 1st Ed., CRC Press LLC, Boca Raton-Florida, 2003.

Huang R. Y. M., Shao P., Burns C. M., Feng X., Sulfonation Of Poly(Ether Ether Ketone)(PEEK): Kinetic Study And Characterization, *Journal Of Applied Polymer Science*, 2001, **82**, 2651-2660.

Jamaludin A., Ahmad Z., Ahmad Z.A., Mohamad A.A., A Direct Borohydride Fuel Cells Employing A Sago Gel Polymer Electrolyte, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 11229-11236.

Jiang R., Kunz H.R., Fenton J.M., Investigation Of Membrane Property And Fuel Cell Behavior With Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Electrolyte: Temperature And Relative Humidity Effects, *Journal Of Power Sources*, 2005, **150**, 120-128.

Kerres J., Ullrich A., Meier F., Haring T., Synthesis And Characterization Of Novel Acid-Base Polymer Blends For Application in Membrane Fuel Cells, *Solid State Ionics*, 1999, **125**, 243-249.

Kim D. J., Jo M. J., Nam S. Y., A Review Of Polymer-Nanocomposite Electrolyte Membranes For Fuel Cell Application, *Journal Of İndustrial And Engineering Chemistry*, 2015, **21**, 36-52.

Kobayashi, T., Rikukawa, M., Sanui, K., Ogata, N., Proton-Conducting Polymers Derived From Poly(Ether-Etherketone) And Poly(4-Phenoxybenzoyl-1,4-Phenylene), *Solid State Ionics,* 1998, **106**, 219-225.

Kreuer K.D., Fuchs A., Ise M., Sapeth M., Imidazole And Pyrazolebased Proton Conducting Polymers And Liquids, *Electrochemical Acta*, 1998, **43**, 1281–1288.

Jorissen L., Gogel V., Kerres J., Garche J., New Membranes For Direct Methanol Fuel Cells, *Journal Of Power Sources*, 2002, **105**, 267–273.

Leon C. P., Walsh, F. C., Pletcher, D., Browning, D. J., Lakeman, J. B., Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal Of Power Sources*, 2006, **155**, 172–181.

Li L., Yu B., Shih C., Lue, S. J., Polybenzimidazole Membranes For Direct Methanol Fuel Cell: Acid-Doped Or Alkali-Doped, *Journal Of Power Sources*, 2015, **287**, 386-305.

Li L., Zhang, J., Wang, Y., Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Membranes For Direct Methanol Fuel Cell, *Journal Of Membrane Science*, 2003, **226**, 159–167.

Li Z. P., Liu, B. H., Zhu, J. K., Suda, S., Depression Of Hydrogen Evolution During Operation Of A Direct Borohydride Fuel Cell, *Journal Of Power Sources*, 2006, **163**, 555–559.

Liang Y.F., Pan H.Y., Zhu X.L., Zhang Y.X., Jian X.G., Studies On Synthesis And Property Of Novel Acid-Base Proton Exchange Membranes, *Chinese Chemical Letters*, 2007, **18**, 609-612.

Liu B. H., Li, Z. P., Arai, K., Suda, S., Performance Improvement Of A Micro Borohydride Fuel Cell Operating At Ambient Conditions, *Electrochemical. Acta.* 2005, **50**, 3719–3725.

Liu B. H., Li, Z. P., Suda, S., Anodic Oxidation Of Alkali Borohydrides Catalyzed By Nickel, *Journal Of Electrochemical Society*, 2003, **150**(3), 398-402.

Luo T., Abdu S., Wessling M., Selectivity Of Ion Exchange Membranes: A Review, *Journal Of Membrane Science*, 2018, **555**, 429-454.

Ma J., Development Of Cost-Effective Membrane-Electode-Assembly (MEA) For Direct Borohydride Fuel Cells, Ohio State University, Materials Science And Engineering, Columbus, 2012.

Ma J., Choudhury, N. A., Sahai, Y., A Comprehensive Review Of Direct Borohydride Fuel Cells, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 183–199.

Ma J., Choudhury, N. A., Sahai, Y., Buchheit, R. G., A High Performance Direct Borohydride Fuel Cell Employing Cross-Linked Chitosan Membrane, *Journal Of Power Sources*, 2011, **196**, 8257-8264.

Ma J., Choudhury, N. A., Sahai, Y., Buchheit, R. G., Performance Study Of Direct Borohydride Fuel Cells Employing Polyvinyl Alcohol Hydrogel Membrane And Nickel-Based Anode, *Fuel Cells*, 2011, **5**, 603-610.

Ma J., Sahai, Y., A Direct Borohydride Fuel Cell With Thin Film Anode And Polymer Hydrogel Membrane, *Electrochemical Society Electrochemistry Letters*, 2012, **1**(6), 41-43.

Mench M. M., *Fuel Cell Engine,* 1st Ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2008.

Paturzo L., Basile A., Iulianelli A., Jansen J.C., Gatto I., Passalacqua E., High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using A Sulfonated Membrane Obtained Via H2SO4 Treatment Of PEEK-WC, *Cataliyst Today*, 2005, **104**, 213–218.

Perez-Perez M., Suleiman D., Transport Properties Of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Membranes With Counter-Ion Substitution, *Journal Of Membrane Science*, 2015, **493**, 414-427.

Prakash P., Hoskins, D., Sengupta, A. K., Application Of Homogeneous And Heterogeneous Cathion-Exchange Membranes in Coagulant Recovery From Water Treatment Plant Residuals Using Donnan Membrane Process, *Journal Of Membrane Science*, 2004, **237**, 131–144.

Regina A., Fontananova E., Drioli E., Casciola M., Sganappa M., Trotta F., Preperation And Characterization Of Sulfonated PEEK-WC Membranes For Fuel Cell Applications: A Comprasion Between Polymeric And Composite Membranes, *Journal Of Power Sources,* 2006*,* **160**, 139-147.

Rikukawa M., Sanui. K. Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based On Hydrocarbon Polymers, *Progress in Polymer Science*, 2000, **25**, 1463-1502.

Santos D.M.F., Sequeira C.A.C. Sodium Borohydride Determination By Measurement Of Open Circuit Potentials. *Journal Of Electroanalytic Chemistry*, 2008, **627**, 1–8.

Santos D.M.F., Sequeira C.A.C. Sodium Borohydride As A Fuel For The Future, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 2011, **5**, 3980-4001.

Shamim S., Sudhakar K., Choudhary B., Anwar J., A Review On Recent Advances in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials, Technology And Applications, *Advances in Applied Science Research*, 2015, **6**, 89-100.

Šljukić B., Ana, L. M., Diogo, M. F. S., César A. C. S., Anion- Or Cation-Exchange Membranes For $Nabh_4/H_2O_2$ Fuel Cells?, *Membranes*, 2012, **2**, 478-492.

Smitha B., Sridhar, S., Khan, A. A., Solid Polymer Electrolyte Membranes For Fuel Cell Applications A Review, *Journal Of Membrane Science*, 2005, **259**, 10–26.

Song M., Lu X., Li Z., Liu G., Yin X., Wang Y., Compatible Ionic Crosslinking Composite Membranes Based On SPEEK And PBI For High Temperature Proton Exchange Membranes*, International Journal Of Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 12069-112081.

Souzy R., Ameduri B., Functional Flouropolymers For Fuel Cell Membranes, *Progress in Polymer Science*, 2005, **30**, 644-687.

Tomoya H., Kazuya M., Mitsuru U., Sulfonated Aromatic Hydrocarbon Polymers As Proton Exchange Membranes For Fuel Cells, *Polymer*, 2009, **50**, 5341-5357.

Veslisala V., Srinivasulu G.N., Reddy B. S., Rao K. V. K., Review On Challenges Of Direct Liquid Fuel Cells For Portable Application, *World Journal Of Engineering*, 2015, **12**, 591-606.

Wainright J.S., Litt, M.H., And Savinell, R.F., High-Temperature Membranes, Editörler: Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A., *Handbook Of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, And Applications, Vol. 3,* Wiley, New Jersey, 2003.

Xing P., Robertson G. P., Guiver M. D., Mikhailenko S. D., Wang K., Kaliaguine S., Synthesis And Characterization Of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) For Proton Exchange Membranes, *Journal Of Membrane Science*, 2004, **229**, 95-106.

Yang C.C., Lin C.T., Chiu S.J., Preparation Of The PVA/HAP Composite Polymer Membrane For Alkaline DMFC Application, *Desalination*, 2008, **233**, 137-146.

Yang C.C., Li Y.J., Chiu S., Lee K., Chien W., Huang C., A Direct Borohydride Fuel Cell Based On Poly (Vinyl Alcohol) / Hydroxyapatite Composite Polymer Electrolyte Membrane, *Journal Of Power Sources*, 2008, **184**, 95–98.

Zhang H., Li X., Zhao C., Fu T., Shi Y., Na H., Composite Membranes Based On Highly Sulfonated PEEK And PBI: Morphology Characteristics And Performance, *Journal Of Membrane Science*, 2007, **308**, 66-74.

Zhang Y.F., Wang S.J., Xiao M., Bian S.G., Meng Y.Z., The Silicadopedsulfonated Poly(Fluorenyl Ether Ketone)S Membrane Using Hydroxypropyl Methyl Cellulose As Dispersant For High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 4379-4386.

Zhong S., Fu T., Dou Z., Zhao C., Na H., Preperation And Ecaluation Of A Proton Exchange Membrane Based On Crosslinkable Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone), *Journal Of Power Sources*, 2006, **162**, 51-57.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Akay R. G., **Ata, K. C.**, Çelik C., Novel Direct Borohydride Fuel Cell Membranes Based on Polybenzimidazole and Sulfonated Polyether-ether-ketone, *2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion*, Cappadocia, Turkey, 26-28 September 2017.

Ata, K. C., Kadıoğlu, T., Akay R. G., Çelik C., A Comperative Study on the Determination of Borohydride Permeability of Cation Exchange Membranes for DBFC, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018.

Kadıoğlu, T., Akay R. G., **Ata, K. C.**, Çelik C., Preperation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blended Anion Exchange Membranes for Direct Borohydride Fuel Cells, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018.

Coşkun, Ö. F., **Ata, K. C.**, Akay R. G., Electricity Genenration and Wastewater Treatment with Microbial Fuel Cells Using Homemmade Beer Wastewater, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018

Ata, K. C., Çelik C., Akay R. G., Türkmen A, C., Development of Novel Cation Exchange Blend Membranes for Direct Borohydride Fuel Cells, *22th World Hydrogen Energy Congress*, Rio de Janeiro, Brazil, 17-22 June 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1 Temmuz 1991 tarihinde Kadıköy/İstanbul'da dünyaya gelmiştir. Lise öğrenimini Maltepe Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde devam etmiştir. 2015 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır.