T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİ İÇİN İMİDAZOLYUM FONKSİYONLU MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Öykü ŞİMŞEK

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 26.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Dr.Öğr.Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Dr.Öğr.Üyesi Yaşar Andelip AYDIN
Marmara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 32157 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, 116M531 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarıma ışık tutan, yardımlarını esirgemeyen ve beni her konuda destekleyen tez danışmanım Dr.Öğr.Ü. Gülşen ALBAYRAK ARI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Fikir ve önerileriyle laboratuvar ve tez çalışmalarımı yönlendiren Prof.Dr.Hüseyin DELİGÖZ'e, desteğini her zaman hissettiğim Prof.Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER ve Doç.Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e teşekkür ederim. En zor anımda yardımıma koşan ve güleryüzünü eksik etmeyen çok sevdiğim hocalarım Ar.Gör.Dr. Hasan ÖZDEMİR ve Ar.Gör. Göknur DÖNMEZ'e çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Tuğba EROL ve Ar.Gör. Ayça ERGÜN'e teşekkür ederim.

Lisans dönemimden itibaren her daim yanımda olan, beni desteklemekten hiç vazgeçmeyen, dostluğumuzun bir ömür devam etmesini temenni ettiğim çok kıymetli Sağra SAĞLAM ve Melis KÖKLÜ'ye her şey için çok teşekkür ederim. Bende bir anne kadar emeği olan ve hakkını asla ödeyemeyeceğim Resmiye SAĞLAM'a ve canım teyzem Nesrin KÖSE'ye çok teşekkür ederim. Yurt dışında olmasına rağmen desteğini eksik etmeyen lise arkadaşım Burak POLAT'a teşekkür ederim. İhtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen, beraber zaman geçirmekten çok keyif aldığım arkadaşlarım Eren YENEN ve Eylem KORKMAZ'a teşekkür ederim. Tez aşamasında tanıma fırsatı bulduğum, birlikte çalışmaktan çok mutlu olduğum arkadaşlarım Ecem ÇİFTÇİOĞLU ve Elif OCAKÇI'ya teşekkür ederim.

Beni bugünlere kadar getiren, her kararımda yanımda olan ve bana koşulsuz sevgilerini sunan bu dünyadaki en büyük şansım canım annem, babam ve ablama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019 Öykü ŞİMŞEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. YAKIT HÜCRELERİ 3
2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ 3
2.3. YAKIT HÜCRESİ TÜRLERİ 4
2.3.1. Alkali Yakıt Hücresi 5
2.3.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi 6
2.3.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi 6
2.3.4. Fosforik Asit Yakıt Hücresi 6
2.3.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi 7
2.3.5.1.Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri 10
2.2. ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLAR 13
2.2.1. İmidazolyum Fonksiyonlu Anyon Değişim Membranlar 17
2.2.2. Polivinil Alkol(PVA) Esaslı Anyon Değişim Membranlar 19
2.2.2.1. PVA Esaslı Homojen Membranlar 20
2.2.2.2. PVA Esaslı Heterojen Membranlar 21
2.2.2.3. PVA Esaslı İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Membranlar 21
2.2.3. Kompozit Anyon Değişim Membranlar 21
3. MALZEME VE YÖNTEM **24**
3.1. KİMYASAL MADDELER 24
3.2. İMİDAZOLYUM FONKSİYONLU PVA'NIN SENTEZLENMESİ 24
3.2.1. Asetalizasyon Reaksiyonu 24
3.2.2. Kuaternizasyon Reaksiyonu 26
3.3. KUATERNİZE AMONYUM FONKSİYONLU PVA'NIN SENTEZLENMESİ 27
3.4. MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI 27

3.4.1. İmidazolyum Fonksiyonlu PVA Esaslı Membranların Hazırlanması 27
3.4.2. İmidazolyum Fonksiyonlu PVA/ Polikarbonat Kompozit Membranların (PVA-Im/PK) Hazırlanması 28
3.4.3. Amonyum Fonksiyonlu PVA Esaslı Membranların(PVA-QAm(M)) Hazırlanması 29
3.4.4. Amonyum Fonksiyonlu PVA/Polikarbonat Kompozit Membranların (PVA-QAm/PK) Hazırlanması.....31
3.5. ASETALİZASYON REAKSİYON ŞARTLARININ OPTİMİZE EDİLMESİ.....32
3.5.1. Reaksiyon Sıcaklığının Optimize Edilmesi.....32
3.5.2. Reaksiyon Süresinin Optimize Edilmesi 32
3.5.3. PVA:ImCHO Mol Oranının Optimize Edilmesi 32
3.6. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE METOTLAR 32
3.6.1. Elementel Analiz 32
3.6.2. ^{1}H Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi(NMR).....33
3.6.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi(FTIR) 33
3.6.4. Termogravimetrik Analiz(TGA) 33
3.6.5. Çözünürlük Testi 33
3.6.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi(ICP-MS) 33
3.6.7. Su Tutma Oranı Testi 34
3.6.8. Şişme Oranı Testi 34
3.6.9. İyon Değişim Kapasitesi (IEC) Tayini 34
3.6.10. AC İyonik İletkenlik Tayini 34
3.6.11. Alkali Ortam Dayanıklılığı Testi.....35
3.6.12. Metanol Geçirgenliği Testi.....35
3.6.13. Hidrolitik Dayanım Testi.....36
3.6.14. Oksidatif Dayanım Testi.....36
3.6.15. Temas Açısı Ölçümü 36
3.6.16. Dinamik Mekanik Analiz(DMA) 36
3.6.17. X Işını Kırınım Analizi.....37
4. BULGULAR.....38
4.1. İMİDAZOL FONKSİYONLU PVA KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....38
4.1.1. Elementel Analiz 38
4.1.2. ^{1}H NMR Analizi.....40
4.1.3. FTIR Analizi.....42
4.1.4. Termogravimetrik Analiz(TGA) 44

4.1.5. Çözünürlük Bulguları 45
4.2. İMİDAZOLYUM FONKSİYONLU PVA (PVA-IM) KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI 45
4.3. PVA-IM/PK KOMPOZİT MEMBRAN ÇALIŞMALARI 48
4.3.1. Termogravimetrik Analiz(TGA) 49
4.3.2. Su Tutma Oranı, Şişme Oranı ve İyon Değişim Kapasitesi Tayini 49
4.3.3. İyonik İletkenlik Testi 50
4.3.4. Alkali Ortam Dayanıklılığı Testi 51
4.3.5. Metanol Geçirgenliği Testi 52
4.3.6. Diğer Test Sonuçları 53
4.4. KUATERNİZE AMONYUM FONKSİYONLU PVA (PVA-QAM) KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI 55
4.4.1. Elementel Analiz 55
4.4.2. FTIR Analizi 56
4.4.3. Termogravimetrik Analiz(TGA) 57
4.5. PVA-QAM MEMBRAN(PVA-QAM(M)) ÇALIŞMALARI 59
4.5.1. Termogravimetrik Analiz(TGA) 59
4.5.2. Su Tutma Oranı ve Şişme Oranı Testi 60
4.5.3. İyon Değişim Kapasitesi Tayini 61
4.5.4. İyonik İletkenlik Testi 61
4.5.5. Metanol Geçirgenliği Testi 61
4.5.6. Diğer Test Sonuçları 62
4.6. PVA-QAM/PK MEMBRAN ÇALIŞMALARI 62
4.6.1. Termogravimetrik Analiz(TGA) 63
4.6.2. Su Tutma Oranı ve Şişme Oranı Testi 64
4.6.3. İyon Değişim Kapasitesi Tayini 65
4.6.4 İyonik İletkenlik Test Sonuçları 65
4.6.5. Diğer Test Sonuçları 65
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 68
KAYNAKLAR 71
ÖZGEÇMİŞ 78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Yakıt hücresinin genel yapısı ve işleyişi.....4

Şekil 2.2: PEMYH şematik gösterimi.....8

Şekil 2.3: Membran Elektrot Grubu(Membrane Electrode Assembly). 9

Şekil 2.4: Yakıt pili yığını ve bipolar plaka.....10

Şekil 2.5: Yakıt pili yığını elemanlarının detaylı görünümü. 10

Şekil 2.6: ADMYH ve PDMYH karşılaştırması.....12

Şekil 2.7: Bir kuaterner amonyum grubunun Hofmann eliminasyonu ile bozunması.....15

Şekil 2.8: Bir amonyumun nükleofilik sübstitüsyon ile bozunması. 16

Şekil 2.9: İmidazolyum katyonunun genel formülü.....17

Şekil 2.10: PVA'nın (a) tamamen hidrolize, (b) kısmen hidrolize moleküler yapısı. 19

Şekil 2.11: PVA'nın GA kullanılarak çapraz bağlanması. 20

Şekil 3.1: Öngörülen asetalizasyon reaksiyonun şematik gösterimi.....25

Şekil 3.2: Asetalizasyon reaksiyonu ürünü. 26

Şekil 3.3: Kuaternizasyon reaksiyonu.....27

Şekil 3.4: Amonyum fonksiyonlu PVA sentez reaksiyonu.....27

Şekil 3.5: PVA-Im ile oluşturulan film görünümü. 28

Şekil 3.6: Fırçayla sürme işlemi.....29

Şekil 3.7: PVA-Im/PK kompozit membranı. 29

Şekil 3.8: Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı membranların çapraz bağlanma reaksiyonu. 30

Şekil 3.9: PVA-QAm membranı(PVA-QAm(M)).....31

Şekil 3.10: PVA-QAm/PK kompozit membranı.....31

Şekil 4.1: Saf PVA ^{1}H NMR spektrumu.....40

Şekil 4.2: Saf Im-CHO ^{1}H NMR spektrumu.....41

Şekil 4.3: 70CHO485 ürünü ^{1}H NMR spektrumu. 42

Şekil 4.4: Saf PVA, saf ImCHO ve 70CHO485 ürünü FTIR spektrumları. 43

Şekil 4.5: Saf PVA, saf ImCHO ve 70CHO485 ürünü TG eğrileri. 44

Şekil 4.6: PVA-Im sentez prosesi. 46

Şekil 4.7: PVA-Im ve 70CHO485 ürünlerinin termogravimetrik analizi. 47

Şekil 4.8: PVA-Im ve PVA'nın karşılaştırmalı XRD kırınım desenleri. 48

Şekil 4.9: PVA-Im/PK kompozit membranı TG eğrisi. 49

Şekil 4.10: PVA-Im/PK kompozit membranın sıcaklık-iyonik iletkenlik grafiği. 51

Şekil 4.11: Metanol geçirgenliği testi için kalibrasyon eğrisi. 52

Şekil 4.12: PVA-Im/PK kompozit membran DMA sonucu. 55

Şekil 4.13: Saf PVA ve PVA-QAm ürünü FTIR spektrumları. 56

Şekil 4.14: Saf PVA, saf EPTMAC ve PVA-QAm ürünü TG eğrileri. 58

Şekil 4.15: Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı membranın(PVA-QAm(M)) TG eğrisi. 60

Şekil 4.16: PVA-QAm/PK TG eğrisi. 64

Şekil 4.17: PVA-QAm/PK kompozit membran DMA sonucu. 67

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yakıt hücresi türlerinin genel özellikleri.....5

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.....24

Tablo 3.2: Elde edilen PVA-Im-CHO ürünlerinin isimlendirilmeleri.....25

Tablo 3.3: Farklı büyüklükteki membranlar için harcanan PVA-QAm, su miktarı ve kullanılan petri.....30

Tablo 4.1: Asetalizasyon ürünlerinin elementel analiz sonuçları.....39

Tablo 4.2: 70CHO485'in çeşitli solventlerdeki çözünürlüğü.....45

Tablo 4.3: PVA-Im ürününün çeşitli solventlerdeki çözünürlüğü. 47

Tablo 4.4: PVA-Im/PK kompozit membranın su tutma ve şişme oranı değerleri. 50

Tablo 4.5: PVA-Im/PK iyonik iletkenlik-sıcaklık değişimi.....51

Tablo 4.6: Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA'nın(PVA-QAm) elementel analiz sonuçları. 56

Tablo 4.7: PVA-QAm membranının su tutma ve şişme oranı değerleri. 60

Tablo 4.8: PVA-QAm iyonik iletkenlik-sıcaklık değişimi.....61

Tablo 4.9: PVA-QAm/PK kompozit membran su tutma ve şişme oranı değerleri. 64

Tablo 4.10: PVA-QAm/PK iyonik iletkenlik-sıcaklık değişimi. 65

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

Ag : Gümüş
˚C : derece Celsius
Co : Kobalt
cm : santimetre
cm^2 : santimetrekare
g : gram
Gpa : gigapascal
kg : kilogram
L : litre
µm : mikrometre
M : molar
MPa : megapascal
mS : milisiemens
mL : mililitre
Ni : Nikel
Pa : pascal
Pt : Platin
S : Siemens
s : saniye

Kısaltmalar **Açıklama**

AD : Asetalizasyon derecesi
ADM : Anyon Değişim Membran
ADMYH : Anyon Değişim Membran Yakıt Hücresi
AMYH : Alkalin Membran Yakıt Hücreleri
APEYH : Alkalin Polimer Elektrolit Yakıt Hücreleri
AYH : Alkali Yakıt Hücresi
BIm : 1-bütilimidazol
BImPAEK : 1-bütilimidazol fonksiyonlu poli(arilen eter keton)
DMA : Dinamik Mekanik Analiz
DMF : Dimetil Formamid

DMSO : Dimetil Sülfoksit

E' : Saklanan modül

E'' : Kayıp modül

EPTMAC : 2,3-epoksi Propil Trimetil Amonyum Klorür

EKYH : Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi

FAYH : Fosforik Asit Yakıt Hücresi

FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi

GA : Glutaraldehit

^{1}H NMR : Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

HCI : Hidroklorik asit

HDMYH : Hidroksit Değişim Membran Yakıt Hücreleri

ICP-MS : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi

ImCHO : 1-metil-2-imidazol karboksaldehit

IPN : Interpenetrating Polymer Network(İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Polimer)

KAYH : Katı Alkalin Yakıt Hücreleri

KOH : Potasyum hidroksit

KOYH : Katı Oksit Yakıt Hücresi

MIm : 1-metilimidazol

MImPAEK : 1-metilimidazol poli(arilen eter keton)

PAEK : Poli(arilen eter keton)

PEAYH : Polimer Elektrolit Alkalin Yakıt Hücreleri

PEM : Polimer Elektrolit Membran

PEMYH : Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi

PES : Poliarilen Eter Sülfon

PFEKS : Poliflorenil Eter Keton Sülfon

PFO : Polifenilen Oksit

PK : Polikarbonat

PTFE : Politetrafloroetilen

PTFE/qPVB/OH^{-}: Politetrafloroetilen/kuaternize polivinil benzil klorür kompozit membran

PVA : Polivinil Alkol

PVA-Im : İmidazolyum fonksiyonlu PVA

PVA-Im-CHO : Asetalizasyon ürünü genel adı

PVA-Im/PK : İmidazolyum fonksiyonlu PVA/Polikarbonat kompozit membran

PVA-QAm : Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA

PVA-QAm(M) : Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı membran

PVA-QAm/PK : Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA/Polikarbonat kompozit membran

SD : Sübstitüsyon derecesi

TEA : Trietil Amin

TMA : Trimetil Amin

TMEDA : Tetrametilendiamin

TPA : Tripropil Amin

TG : Termogravimetrik

TGA : Termogravimetrik Analiz

VIm : 1-vinilimidazolyum

VImPAEK : 1-vinilimidazolyum fonksiyonlu poli(arilen eter keton)

W : Watt

XRD : X-Işını Kırınımı

YH : Yakıt Hücresi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİ İÇİN İMİDAZOLYUM FONKSİYONLU MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Öykü ŞİMŞEK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI

Bu tez çalışmasında, bir yakıt hücresi türü olan anyon değişim membran yakıt hücresi uygulamaları için polielektrolit membranlar geliştirilmiştir.

İmidazolyum fonksiyonlu PVA esaslı anyon değişim membranlar (ADM) hazırlamak için önce asetalizasyon reaksiyonu üzerinden imidazol fonksiyonlu PVAlar sentezlenmiş sonra kuaternizasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek İmidazolyum fonksiyonlu PVA (PVA-Im) yapılar elde edilmiştir. Kompozit yapıda ADMler elde etmek üzere gözenekli polikarbonat(PK) kullanılarak imidazolyum fonksiyonlu PVA/PK kompozit membranları hazırlanmış ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Karşılaştırma yapılabilmesi için kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen yapı ile hem homojen (PVA-QAm) hem de PK ile kompozit yapılı (PVA-QAm/PK) ADM hazırlanmış ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

İmidazol ve imidazolyum fonksiyonlu PVA yapılarının başarılı bir şekilde sentezlenebildiği FTIR, ^{1}H NMR, TG ve elementel analiz ile belirlenmiştir. Saf PVA-Im ile başarılı bir şekilde homojen membran hazırlanamamıştır. Bu nedenle PK ile kompozit membranlar hazırlanarak iyonik iletkenlik (empedans), su tutma kapasitesi, şişme oranı, iyon değişim kapasitesi, metanol geçirgenlik, hidrolitik ve oksidatif dayanım testleri ile termogravimetrik ve dinamik mekanik analizler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde, hazırlanan membranlar arasında imidazolyum fonksiyonlu PVA ile hazırlanan kompozit yapılı (PVA-Im/PK) ADMnin en yüksek iyonik iletkenlik ve alkali ortam dayanımı ve en

düşük metanol geçirgenlik hızı ve su tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar, imidazolyum grubunun alkali ortam kararlılığı ve iyon iletim özelliklerinin kuaternize amonyum grubuna göre daha üstün olduğu tespit edilmiştir.

Haziran 2019, 95 sayfa.

Anahtar kelimeler:PVA(polivinil alkol), İmidazolyum, Anyon Değişim Membran Yakıt Hücresi

M.Sc. THESIS

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF IMIDAZOLIUM FUNCTIONALIZED MEMBRANES FOR ANION EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

Öykü ŞİMŞEK

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI

In this thesis study, polyelectrolyte membranes have been developed for anion exchange membrane fuel cell applications which is a fuel cell type.

In order to prepare with imidazolium functionalized PVA-based anion exchange membranes (AEM) firstly, imidazole functionalized PVAs were synthesized via acetalization reaction then quaternization reactions were carried out and Imidazolium functionalized PVA (PVA-Im) structures were obtained. Imidazolium functionalized PVA/PK composite membranes were prepared by using porous polycarbonate (PK) in order to obtain composite AEMs and then characterization tests were performed.

For comparison, quaternized ammonium functionalized PVA was synthesized. Both the homogenous (PVA-QAm) and the composite (PVA-QAm/PK) AEMs have been prepared with the synthesized structure and characterization tests have been carried out.

The structure of the prepared membranes have been identified by FTIR, ^{1}H NMR, TG and elemental analysis. The results showed that Imidazole and imidazolium functionalized PVA structures have been synthesized successfully. A pure homogeneous membrane could not be prepared with pure PVA-Im. For this reason, composite membranes were prepared with PK, ionic conductivity(impedance), water uptake capacity, swelling ratio, ion exchange capacity, methanol permeability, hydrolytic and oxidative strength tests and thermogravimetric and dynamic mechanical analyzes were performed. When the results were evaluated

comparatively, it was determined that the composite AEM prepared with the use of imidazolium functionalized PVA(PVA-Im/PK) has the highest ionic conductivity and alkaline media resistance with the lowest methanol permeability rate and water uptake capacity among the prepared membranes. The results showed that the alkaline media stability and ion-conduction properties of the imidazolium group are superior to the quaternized ammonium group.

June 2019,95 pages.

Keywords:PVA(polivinyl alcohol), Imidazolium, Anion Exchange Membrane Fuel Cell

1. GİRİŞ

Yakıt Hücresi (YH) teknolojisinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar; sürdürülebilir hücre performansının sağlanması ve maliyetlerin düşürülmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yakıt hücresi için başarılı bir ticari gelişme sağlayabilmek, elektrolitin (polimer elektrolit membran yakıt hücresi için membran) çalışma ortamındaki performansına doğrudan bağlıdır. Polimer elektrolit membranın asli görevi yakıt ve elektron arasında bariyer olmak ve iyonları elektrotlar arasında taşımaktır. Anyon Değişim Membran Yakıt Hücrelerindeki (ADMYH), polimer elektrolit yani polielektrolit membran da, hidroksil iyonlarının (OH^-) katottan anota taşınmasını sağlamaktadır. Bu yakıt hücresi türü, hücre içi ortamının yüksek pH (alkali) değerinde olması nedeniyle oksijen indirgeme reaksiyonu için pahalı olmayan metal katalizör kullanımına olanak sağlaması, elektrotlar arasında taşınan yakıt miktarının az olması ve su yönetiminin kolay sağlanması nedeniyle son yıllarda en ilgi çeken YH türü olmuştur. Yüksek iyonik iletkenliğe, yeterli mekanik dayanım ve kimyasal kararlılığa sahip anyon değişim membranların (ADM) geliştirilmesi ADMYH teknolojisinin ticari gelişimi için büyük önem taşımaktadır.

Bilindiği üzere, OH^- iyonlarının membran tarafından elektrotlar arasında taşınımı polimerik membranın taşıdığı katyonik gruplar üzerinden gerçekleşmektedir. Katyonik grubun türü, membranın kimyasal dayanımını doğrudan etkilemektedir. Kuaternize amonyum gruplu polimerik membranlar yüksek iletkenlik sağlamaları ve düşük maliyetli olmalarına rağmen, alkali ortamdaki zayıf kimyasal dayanımları, bu tür membranların kullanıldığı ADMYH'lerinin ticarileşmesini engellemektedir. Bu sorun, imidazolyum fonksiyonlu ADMlerin sentezlenmesi ile çözülebilmekte veya minimize edilebilmekte, yüksek iyonik iletkenlik ise membranın taşıdığı katyonik grup miktarının arttırılması ile sağlanabilmektir. Ancak, bu durum beraberinde mekanik özelliklerde kayıpları da getirmektedir. Gözenekli polimerik destek kullanımı ile hem mekanik özelliklerde iyileşme sağlanabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, ADMYH'leri için yüksek iletkenliğe sahip polimer elektrolitlerin geliştirilmesidir. Bu amaçla, iyonik (anyon) iletken ADMlerin hazırlanabilmesi için yüksek iyonik iletkenliğe ve alkali ortam kararlılığına sahip imidazolyum fonksiyonlu kompozit yapıda polielektrolit membranlar sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle imidazolyum fonksiyonlu PVA, doğrudan asetalleşme reaksiyonu üzerinden farklı imidazol bileşiklerinin değişik miktarlarında hazırlanmış, reaksiyon koşullarının membranın iyonik iletkenlik üzerine

etkisi incelenmiştir. Ardından, gözenekli polimer destek ile imidazolyum fonksiyonlu polielektrolitler kullanılarak kompozit yapıda ADMler hazırlanmıştır. Gözenekli polimerik destek olarak hem kimyasal hem de ısıl dayanımı yüksek polikarbonat (PK) membran kullanılmıştır. Elektrofilik karbonat grubu içeren PK esaslı polimerik destek kullanımının, hücre ortamında OH^- iyonlarının ADMnin taşıdığı katyonik gruplara karşı olan nükleofilik saldırısını minimize ederek membranın alkali ortam dayanıklılığını artıracağı öngörülmüştür. Bu sayede hem imidazolyum grubunun hem de gözenekli polimerik destek kullanımının, PVA esaslı ADMnin hem iyonik iletkenlik, alkali ortam dayanıklılığı ve mekanik dayanımına etkisi belirlenmiştir.

Membranların kimyasal yapısı ve morfolojisi Foriuer Transfer Infrared Spektroskopisi (FTIR), Nükleer Magnetik Resonans Spektroskopisi (^{1}H NMR), Elementel Analiz, X-ışını Kırınımı Difraktometresi (XRD) analizleri ile ısıl özellikleri ve davranışı Termogravimetrik Analiz (TGA) ile, mekanik özellikleri Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile belirlenmiş, iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi, şişme oranı, iyonik iletkenlik, alkali ortam dayanımı, oksidatif dayanım testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma ile, ADMYH uygulamaları için imidazolyum fonksiyonlu PVA'nın sentezi ve alkali ortam kararlılığını artırmak amacıyla PK esaslı membranın polimerik destek olarak kullanıldığı kompozit yapıda ADMler hazırlanarak karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

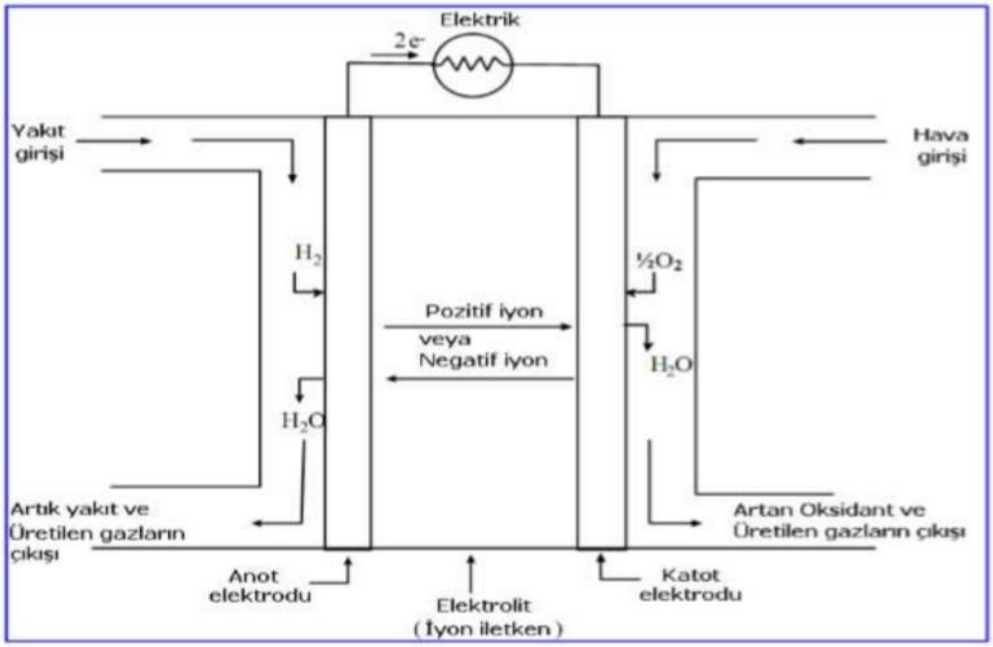
2. GENEL KISIMLAR

2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Dünyada halihazırda kullanılmakta olan yakıtların; artan enerji talebini karşılamada yetersiz kalışı, bu yakıtların sınırlı oluşu, doğaya verdikleri zarar (küresel ısınma, asit yağmurları vb.) nedeniyle bilim insanları yenilenebilir ve çevre dostu enerji teknolojilerine yönlenmiştir. Bu sistemlerden biri olan yakıt hücreleri; yakıtın kimyasal enerjisini direkt olarak elektrik ve ısı enerjisine çevirmektedir.

2.2. YAKIT HÜCRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ

Yakıt hücrelerini oluşturan temel birimler negatif elektrot (anot), pozitif elektrot (katot) ve elektrolittir. Bunun dışında hücrede gerçekleşen tepkimeleri hızlandırmak amacıyla katalizörler kullanılabilmektedir. Yakıt anot tarafından, oksitleyici ise katot tarafından beslenmekte; anotta yükseltgenme, katotta indirgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Yakıt anot kısmında elektron ve iyonlarına ayrışmaktadır. İyonlar elektrolit üzerinden; elektronlar da dış devre vasıtasıyla katota doğru ilerlemektedir. Katotta dış devreden taşınan elektronlar, hava oksijeni ve membran üzerinden taşınan iyon (H^+) ile birleşerek devreyi tamamlarlar. Neticede su, elektrik enerjisi ve az miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Aslına bakıldığında yakıt hücresinin temel çalışma prensibi suyun hidroliz reaksiyonunun ters çevrilmesinden oluşmaktadır[1]. Yakıt hücresinin genel yapısı ve işleyişi Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Yakıt hücresinin genel yapısı ve işleyişi.

2.3. YAKIT HÜCRESİ TÜRLERİ

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolit tipine göre, yakıtın hücreye beslenme şekline göre (doğrudan veya dolaylı), çalışma sıcaklığına göre vb. olarak sınıflandırılabilse de genelde elektrolit tipine göre yapılan sınıflandırma kabul görmektedir. Buna göre;

- Katı Oksit Yakıt Hücresi(KOYH)
- Alkali Yakıt Hücresi(AYH)
- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri(PEMYH)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi(FAYH)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi(EKYH)

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri(PEMYH); elektrolit üzerinden taşınan iyon türüne göre(hidroksil iyonu veya hidrojen iyonu) anyon değişim membran ya da proton değişim membran yakıt hücreleri olarak sınıflandırılmaktadır[2]. Temel yakıt hücresi türlerinin genel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Yakıt hücresi türlerinin genel özellikleri.

Parametre	AYH	FAYH	KOYH	EKYH	PDMYH
İşletim Sıcaklığı(˚C)	80	200	1000	650	85
Platin Kullanımı	Yok	Var	Yok	Yok	Var
Güç Yoğunluğu(W/kg)	35-105	120-180	15-20	30-40	350-1500
Verim(%)	42-73	40-47	45-50	5-057	40-60
Atık Isı Kullanımı	Yok	Sınırlı	Var	Var	Yok
H_2 Yakıt Kaynağı	Saf H_2	İşlenmiş metanol, doğal gaz	Doğal gaz	Doğal gaz	İşlenmiş metanol, doğal gaz
Ticari Kullanım	-	1992/93	2000	1998	1998

2.3.1. Alkali Yakıt Hücresi

Gözenekli karbon elektrotlar ile sulu KOH elektrolitinden oluşan alkali yakıt hücrelerinde, oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan hidroksil iyonları katottan anot iletilmektedir. Sistemin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 80ºC olup bu hücre türünde %70 verimliliğe kadar ulaşılabilmektedir. Bu yakıt hücresinin en büyük dezavantajlarından biri yakıt olarak saf hidrojen kullanımı gerektirmesidir. Kullanılan hidrojenin karbondioksit içermesi, karbonatlaşma reaksiyonu sonucu potasyum karbonatın oluşarak çökmesine neden olmaktadır. Elektrotların üzerine çöken bu çökelti iletkenliğini düşürmektedir. İlgili reaksiyon 2.1'de gösterilmiştir:

$$CO_2+2KOH\rightarrow K_2CO_3+H_2O \quad (2.1)$$

Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise 2.2, 2.3 ve 2.4'te yer almaktadır.

$$\text{Anot} : H_2+2OH\rightarrow 2H_2O+2e^- \quad (2.2)$$

$$\text{Katot} : 1/2O_2+2e^-+H_2O\rightarrow 2OH \quad (2.3)$$

$$\text{Toplam Reaksiyon} : H_2+ 1/2O_2\rightarrow H_2O \quad (2.4)$$

Bu yakıt hücresi türünde su yönetimi oldukça mühimdir. Anotta meydana gelen suyun fazlası elektrolitin seyrelmesine, bu durum da performans düşüşüne neden olabilmektedir. Alkali

yakıt hücrelerinin çalışmasında soy metal katalizörlere ihtiyaç duyulması bu sistemin en büyük dezavantajlarındandır.

2.3.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi

Çalışma sıcaklığının 1000 ºC civarı olduğu katı oksit yakıt hücreleri, seramik temelli (Yttria-stabilized zirconia (YSZ)) elektrolit ile ayrılmış iki elektrottan oluşmaktadır. Katot bölgesinde havadan veya direk olarak sağlanan oksijen, oksijen iyonuna indirgenmektedir. Seramik tabanlı elektrolit bu iyonların iki elektrot arasında geçişine izin vermektedir. Anot bölgesinde ise hidrojen, katottan gelen oksijen iyonu ile oksitlenmektedir. KOYH elektrotlarına sağlanan hidrojen ve havanın elektrokimyasal reaksiyon ile elektriğe dönüşüm miktarı yakıt kullanım verimi olarak adlandırılır ve araştırmacılar bu elektrotların iyileştirilerek verimin yükseltilmesi üzerine yoğun çaba sarf etmektedir[3].

2.3.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi

Erimiş Karbonat Yakıt hücresinde elektrolit malzeme olarak alkali metal karbonat kullanılmaktadır. Alkali metal karbonatın yakıt pili içerisinde elektrolit olarak çalışabilmesi için akışkan şeklinde olması gerekir. Bu yakıt pilleri yaklaşık olarak 700℃ civarı sıcaklıklarda çalışmaktadır. EKYH'lerde çalışma sıcaklığının yüksek değerlerde olması sistem veriminin en yüksek değerlerde elde edilmesinde önemli yararlar sağlamaktadır. Buna karşın meydana gelen yüksek sıcaklık işletim sırasında malzemelerin kullanım ömürlerini kısaltarak dejavantaj oluşturmaktadır[4].

2.3.4. Fosforik Asit Yakıt Hücresi

Bu yakıt pilinde elektrolit olarak fosforik asit kullanılırken katalizör olarak da genellikle platinyum kullanılmaktadır. Bu yakıt pilleri birçok alanda (okul, otel, hastaneler) kullanılmaya başlanmıştır. FAYH yakıt pillerinin verimi %40, çalışma sıcaklığı ise yaklaşık olarak 400℃'dir. Fosforik asit yakıt pilinde güç yoğunluğu diğer yakıt pillerine göre daha düşüktür. Çalışma sistemine baktığımızda anota gönderilen hidrojen moleküllerinden elektronların ayrılması ile oluşan hidrojen iyonları fosforik asit elektrolitten, elektronlar ise dış devreden katota ulaşır. Burada oksijen ile bir araya gelen hidrojen iyonları ve elektronların reaksiyonları sonucu devre tamamlanır[4].

FAYH türünde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar 2.5, 2.6 ve 2.7'de verilmiştir.

Anot : $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ (2.5)

Katot : $4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (2.6)

Toplam Reaksiyon : $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Enerji$ (2.7)

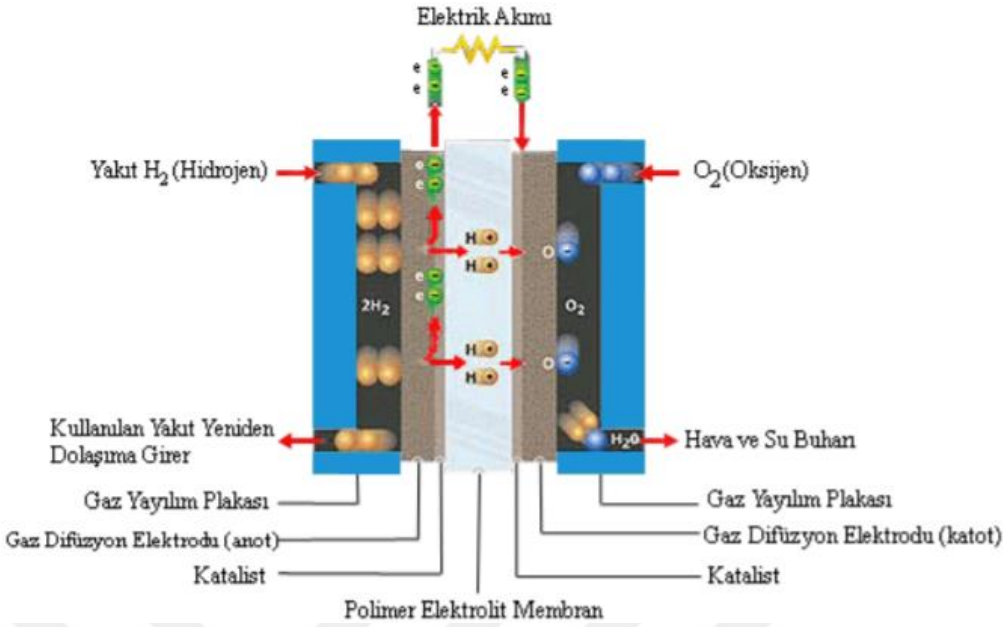
2.3.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi

PEM yakıt hücreleri 80ºC gibi düşük işletim sıcaklığında çalışarak yüksek verim getirirler. Bunun dışında taşınır veya sabit sistemlerde kullanılabilmeleri, gürültüsüz bir performans sergilemeleri, saf su haricinde atık oluşturmamaları gibi özellikleri bu alanda çalışanların dikkatlerini çekmektedir.

Bu yakıt hücrelerinde elektrolit olarak polimer elektrolit membranlar kullanılmaktadır. Kullanılan membranlar gaz geçirgen olmamakla birlikte hidrojen iyonlarını veya hidroksil iyonlarını iletebilme özelliğine sahiptir. Hidrojen iyonlarını ileten membran kullanımında hücre "Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi", hidroksil iyonlarını ileten membran kullanımında ise hücre "Anyon Değişim Membran Yakıt Hücresi" adını almaktadır.

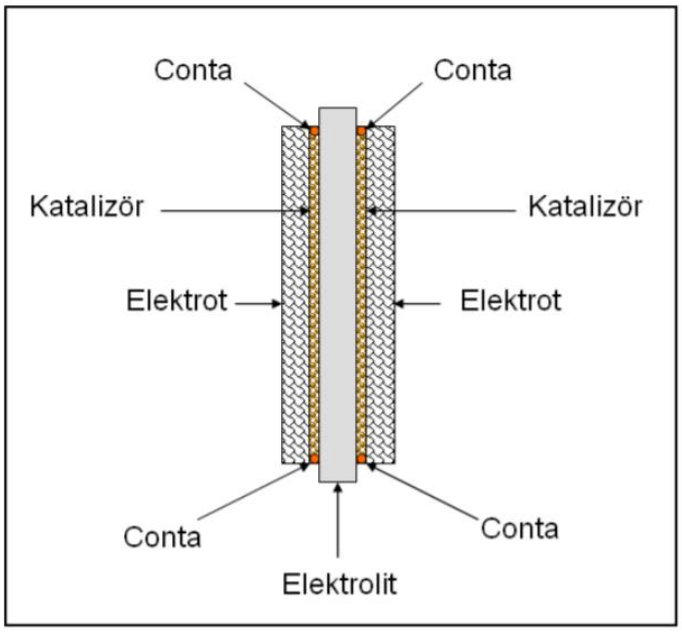
Doğrudan metanol yakıt hücresi, PEM yakıt hücrelerinin bir türüdür. Elektrolit olarak proton iletken membran kullanılan doğrudan metanol yakıt hücreleri, bir ön işleme ve PEM yakıt hücrelerinde olduğu gibi yüksek hacimde hidrojen depolama sistemine ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına olanak sağlayan bir yapıya sahiptir.

Katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanolün anot üzerindeki elektrokimyasal reaksiyonu sonucu proton, elektron ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar seçici geçirgen olan polimer elektrolit membran boyunca katot tarafına doğru göç ederek, burada havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşturmaktadır. Gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen elektronların iletken telden akımı ve böylece oluşan dış devre gerilimi ile elektrik üretimi sağlanmaktadır[5]. Şekil 2.2'de Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin(PEMYH) çalışma prensibinin şematik gösterimi verilmiştir.



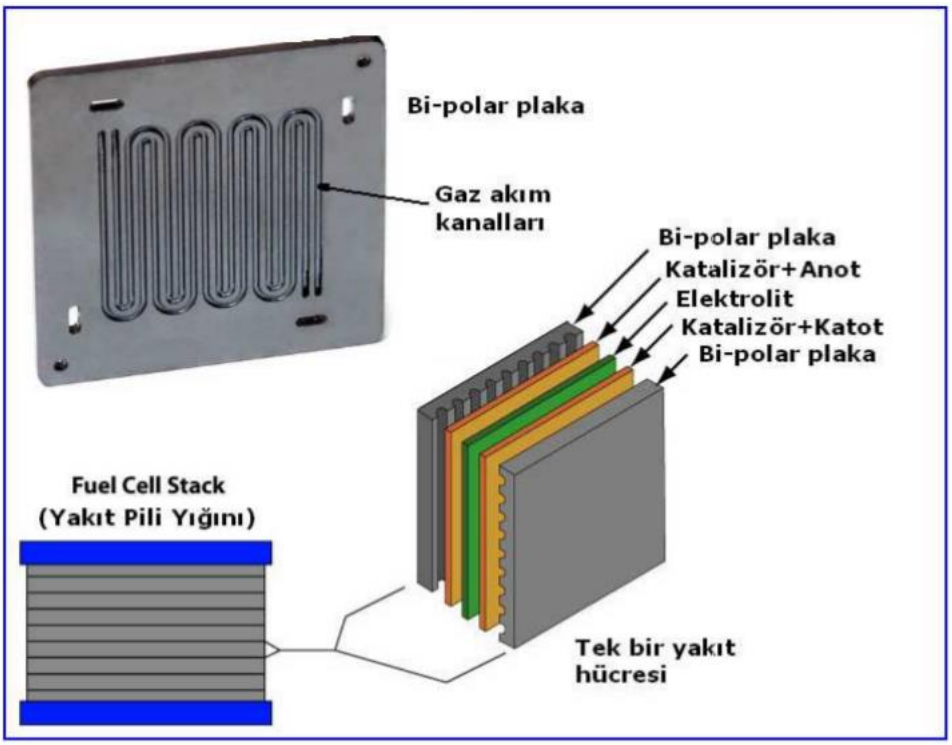
Şekil 2.2: PEMYH şematik gösterimi.

Yakıt hücrelerinde her bir anot-elektrolit-katot grubuna "Membran Elektrot Grubu-Membrane electrode assembly (MEA)" denilmektedir. Membran Elektrot Grubu'nun gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir. Ya da bunların her birisi "Yakıt Hücresi" olarak adlandırılmaktadır. Bir yakıt hücresinde oluşan gerilim 1 Volt gerilim değerinden daha düşük bir gerilim değerine sahip olduğundan dolayı çok sayıda hücre seri olarak bağlanarak yüksek gerilim seviyelerine ulaşılabilmektedir. Temel olarak anot, katot ve elektrolitten oluşan yakıt pillerinde yakıt ve hava akışını yönlendiren, hücreler arası bağlantıyı sağlayan kısımlar söz konusudur. Hücreler arası bağlantı elektrotlarla temas halinde bulunan "Akım Toplayıcı Plakalar (bipolar plaka)" ile sağlanmaktadır. Bipolar plaka Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Bu plakaların üretiminde genellikle; iyi bir ısıl ve elektriksel iletken, mekanik olarak katı (rijit) ve kimyasal olarak kararlı olmaları nedeni ile grafit kullanılmaktadır. Ancak grafitin işlenme güçlüğü ve yüksek maliyeti, bilim insanlarını çelik ve benzeri karbon içerikli metallere yönlendirmektedir. Pek çok yakıt pili uygulamasında gaz dağıtım kanalları da bu plakalar üzerinde yer alır. Bu dağıtım kanalları farklı akış biçimi ve geometride olabilmektedir[6].

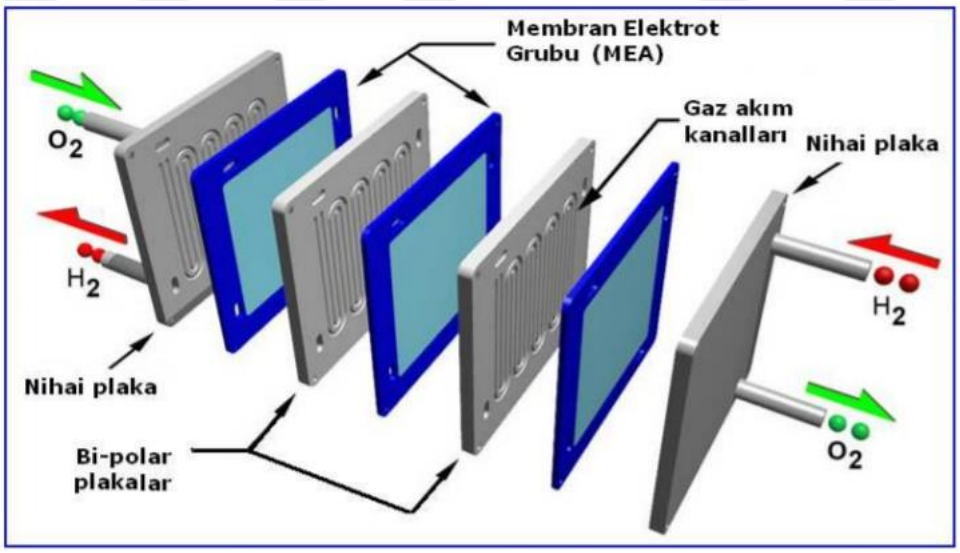


Şekil 2.3: Membran Elektrot Grubu(Membrane Electrode Assembly).

Yakıt pillerinde ayrıca katalizörler de kullanılmaktadır. Reaksiyon hızını artırmak için kullanılan bu katalizörler, yakıt pili tipine bağlı olarak farklılıklar göstermekte ve genellikle her bir elektrotla temas halinde olacak şekilde kullanılmaktadır. Yakıt pili performansında işletim şartları önemli olsa da, bu performansta temel faktörler olarak yakıt pilinin her bir biriminde kullanılan elemanların yapısı, malzemesi ve bunlara bağlı olarak performansları sayılabilir. Bu nedenle yakıt pilinde kullanılan malzemeler ve ekipmanlarla ilgili olarak yapılan çalışmalar da büyük önem taşımaktadır. Yakıt pilinde çok sayıda hücrenin bir araya getirilmesiyle "yakıt pili yığını-fuel cell stack" denilen yapılar oluşturulmaktadır. Yakıt pili yığınları ile istenilen oranda voltaj üretebilecek bir sistem geliştirilerek değişik amaçlar için kullanılmaktadır[6].Bir yakıt pili yığınının elemanlarının detaylı görünümü Şekil 2.5'te verilmektedir.



Şekil 2.4: Yakıt pili yığını ve bipolar plaka.



Şekil 2.5: Yakıt pili yığını elemanlarının detaylı görünümü.

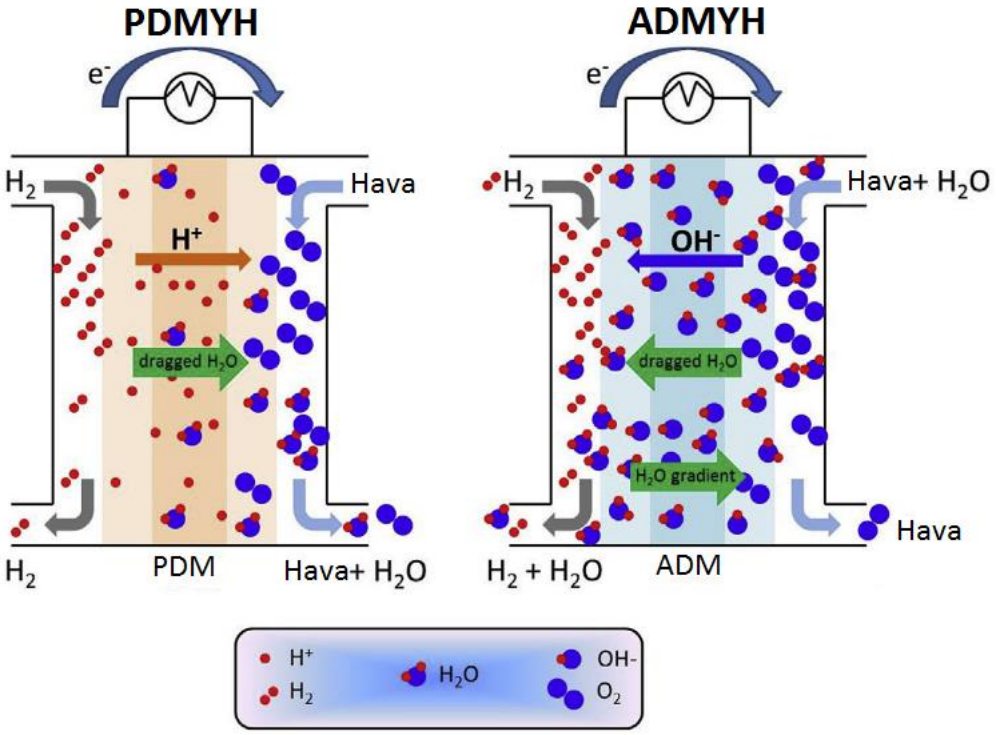
2.3.5.1.Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri

Anyon değişim membran yakıt hücreleri(ADMYH'ler) araştırma topluluğunda çeşitli şekillerde kullanılmıştır. Literatürde bulunan en yaygın terimler, alkalin membran yakıt hücreleri (AMYH'ler), katı (veya katı hal) alkalin yakıt hücreleri (KAYH'ler), hidroksit

değişim membran yakıt hücreleri (HDMYH'ler), alkalin polimer elektrolit yakıt hücreleri (APEYH'ler) ve polimer elektrolit alkalin yakıt hücreleri (PEAYH'ler)dir. ADMYH'ler son zamanlarda önemli bir ilgi görmüştür ve yakıt hücresi araştırma topluluğunun günümüzdeki noktalarından biri haline gelmiştir[7].

ADMYH teknolojisinin ticari olan PDMYH'lere nazaran avantajları litertürde yer alan son on yıldaki artan çalışma sayısından anlaşılabilmektedir. Teknik olarak, ADMYH'ler PDMYH'lere benzemekte olup; temel fark, katı membranın asidik bir polielektrolit membran yerine bir alkali ADM olmasından ileri gelmektedir. Bir ADMYH'de ADM ile OH^- anyonu, PDMYH'de H^+ iletim yönünün tersine katottan anota taşınmaktadır. ADMYH ve PDMYH'nin karşılıklı görüntüleri Şekil 2.6'da verilmektedir. Her iki teknoloji benzer olmasına rağmen ADMYH hücre ortamının bazik olması, bu yakıt hücresi türüne PDMYHlere göre büyük ölçüde maliyet avantajı sağlamaktadır[7]. ADMYH'lerin avantajlarından bazıları aşağıda verilmiştir.

- Oksijen indirgeme reaksiyonunun bazik ortamda, asidik ortamdan daha hızlı kinetiğe sahip olması, Pt gibi pahalı metal katalizörler yerine nispeten daha ucuz olan Ag, Zn ve Co gibi katalizörlerin kullanımına olanak sağlamaktadır.
- Saf hidrojene ek olarak daha çok yakıt alternatifi
- Sıvı yakıt kullanımında OH^- iyonlarının katottan anota transfer olması nedeniyle iyonlar ile sürüklenerek katot tarafına taşınan yakıt miktarının az olması
- Elektroosmatik sürükleme ile katottan suyun uzaklaştırılması sonucunda su yönetiminde/çevriminde iyileşme sağlanması
- Perflorosülfonik asit esaslı polimerik membranlara göre daha ucuz polimer matrislerinin kullanımına imkan tanıması



Şekil 2.6: ADMYH ve PDMYH karşılaştırması.

Daha önce belirtildiği gibi, yakıt hücresinde bir ADM kullanımı, hücre içinde bir alkali ortam yaratmaktadır. Bu nedenle ADM, ADMYH sistemindeki ayırt edici ana unsurdur. ADMler, bir polimer ana zincirine (veya bunun bir kısmına bağlı) pozitif yüklü katyonik gruplar içerdiklerinden, OH^- ve karbonat gibi anyonları ileten katı polimer elektrolitlerdir. Yakıt hücreleri için tipik AEM'lerde kullanılan farklı katyonik fonksiyonel gruplar ve polimer omurgaları literatürde iyi bir şekilde özetlenmiştir[7].

Bir ADMYH'de iyonların ve suyun PDMYH'lerde olduğu gibi aynı yönde taşınmadığı belirtilmelidir. Bir ADMYH'nin çalışması sırasında, hava kullanımı durumunda, hücrede birkaç anyon bulunmaktadır: HCO_3^-, CO_3^- ve OH^-. Bununla birlikte, yüksek akım yoğunluklarında çalışan bir ADMYH'de, membran boyunca mevcut olan en yaygın anyon türü, katottaki 2.8'de yer alan elektrokimyasal oksijen indirgeme reaksiyonuna göre üretilen OH^-'dir:

$$½\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \qquad (2.8)$$

Hidrojen yakıt olarak kullanılırsa, OH^-, aşağıda yer alan oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği anota taşınmaktadır ve 2.9'da verilen reaksiyon gerçekleşmektedir.

$$2OH^- + H_2 \rightarrow 2H_2O + 2e^- \quad (2.9)$$

Toplam reaksiyonda, hem PDMYH hem de ADMYH yan ürün olarak su üretmektedir. Bununla birlikte, PDMYH teknolojisinin aksine, bir ADMYH'de anotta su üretilmektedir. Aynı zamanda su katotta bir reaktandır. Bu ayırt edici su taşıma senaryosu, ADMYH'lerdeki yüksek alkali ortam ile birlikte, onların benzersiz bir özelliğini temsil etmektedir[7].

Yakıt olarak metanol kullanımı durumunda gerçekleşen reaksiyonlar 2.10, 2.11 ve 2.12'de verilmiştir.

Anot $:CH_3OH + 6OH^- \rightarrow CO_2 + 5H_2O + 6e^-$ (2.10)

Katot $:3/2O_2 + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 6OH$ (2.11)

Toplam reaksiyon $:CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$ (2.12)

2.2. ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLAR

Anyon değişim membranları; ayıma, geri kazanım, saflaştırma, yakıt hücreleri gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ağır metaller ve nitratlarla kirlenmiş suları ve toprakları temizlemek, suyu tuzdan ayırmak ve saflaştırmak, aynı zamanda çözeltiler ve kimyasallar hazırlamak için anyon değişim membranlarından yararlanılmaktadır. Başlıca örnekleri; aynı metalin bir asit çözeltisinden bakır tozu elde etmek, yüksek saflıkta kuaternize amonyum hidroksit üretmek, ozon üretmek, seyreltilmiş $AuCl_4^-$ çözeltilerinden altın geri kazanımıdır. Bir anyon değişim membranın taşıması gereken özellikler aşağıda sıralanmıştır.

- Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması
- Yakıt ve oksitleyici arasında bariyer görevi görmesi
- Üretim ve işletim sırasında yüksek mekanik ve termal kararlılığa sahip olması
- Suya girdiğinde mekanik dayanımının korunması ve maliyetin düşük tutulması için mümkün olduğunca ince olması(50-80 μm)
- Kuvvetli bazik ortam kimyasal dayanımına sahip olması
- Maliyetin düşük olması

Bu özelliklerin değişen sıcaklıkta bile sabit kalması gereklidir.

İlk anyon değişim membranları, Tokuyama Soda Şirketi'nden Japon bilim adamları tarafından, divinilbenzen ile çapraz bağlanmış polikloropropen kullanılarak geliştirilmiştir. Trietilamin vasıtasıyla kuaternize amonyum grupları ile işlevselleştirerek elde edilen ADMleri çeşitli uygulama alanları için ticari olarak üretilmektedir.

ADMYH'nin polimer elektrolitini oluşturan Anyon Değişim Membranları (ADM) yapı ve hazırlanışlarına göre üç sınıfa ayrılmaktadır; heterojen membranlar, homojen membranlar ve iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler. Bu üç sınıf hakkında verilen bilgi aşağıdaki gibidir.

Heterojen bir membran genel olarak, bir polimerik matrise inert bileşenlerin katkılandığı yapılardır. Hazırlanan bu membran anyon değiştirici bileşiğin yapısına göre sınıflandırılmaktadır. Eğer bileşik bir tuz ise, membran İyon Çözünen Membran(Ion Solvating Membrane); eğer bileşik inorganik bir yapı ise, membran Hibrit Membran olarak adlandırılmaktadır[8].

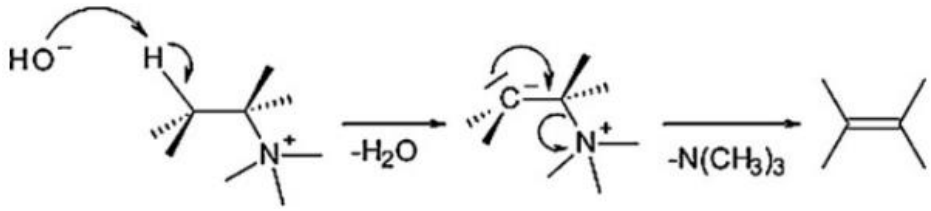
Ağ yapılı en az iki polimerin aralarında kovalent bağ olmadan ve en az bir tanesinin diğerinin de var olduğu ortamda sentezlenmesi veya çapraz bağlanmasıyla oluşturulan membranlar için iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler(Interpenetrating Polymer Networks-IPN) tanımı kullanılmaktadır.Bu polimerler; polimer karışımları, aşılar ve bloklar gibi tamamen birbiri içine geçmiş zincirler içeren diğer çok bileşenli sistemlerle yakından ilgilidir. Bununla birlikte, iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler çözücüler içinde çözünmeden şişebilmekte, ağların çözeltideki akışı ve sünme davranışı engellenmektedir. Bu yapıdaki malzemelerin çoğu heterojen sistemlerdir. Elektrokimyasal ve mekanik özelliklerin mükemmel bir kombinasyonuna sahiptir. İyi termal, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip hidrofobik bir polimerden ve anyonları taşımak için iletken bir polimerden oluşmaktadır. İç içe geçmiş ağ yapılı polimer sistemlerin malzemeleri, polimer zincirlerinin birbirine kenetlenmesiyle ortaya çıkan özel özellikler nedeniyle büyük ilgi görmüştür[8].

Homojen membranlar sadece anyon değişim malzemesinden oluşan tek fazlı sistemlerdir. Homojen membranlarda hidroksil iyonlarını aktaracak/taşıyacak katyonik yükler polimer ana zincirine kovalent olarak bağlanmaktadır. Polimer elektrolitin iletkenliği bağlanan katyonik yüklerle doğrudan ilişkilidir. İmidazolyum, kuaternize amonyum, piperazinyum, pirolidinyum, piridinyum ve fosfonyum bu katyonik yüklere örnek olarak verilebilir[9]. Böylece bu polimerler, ana zincirlerine aşılanmış iyonik sitelere sahip olmaktadır. Polimerin

elektro-nötralitesini korumak için her iyonik fonksiyon ile hareketli bir karşıt iyon birleştirilmektedir. Polimer elektrolitin kararlılığı alkali ortamına bağlı olup sıcaklık da bir rol oynamaktadır. Mekanik dayanımı yüksek bir anyon değişim membranının geliştirilmesi için polimer ana zincirinin ve ilave olarak sabit yüklerin iyi bir kararlılığa sahip olması gerekmektedir[8].

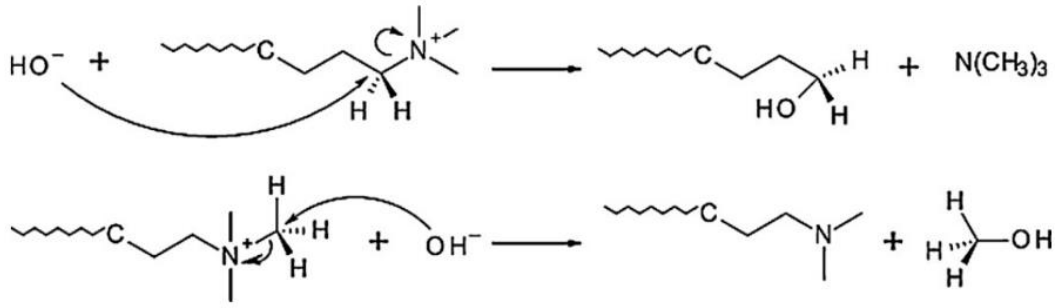
Kuaternize amonyum grupları zincir yapısına eklenen katyonik yüklerden en çok araştırılan tür olmakla beraber yüksek pH ortamında amin grubunun yapısına bağlı olarak Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'deki gibi eliminasyon veya nükleofilik yer değiştirme mekanizmaları üzerinden bozunmaktadır. Bozunma ürünlerinin OH^- iyonu iletebilecek gruplar içermemesi membranın iletkenlik değerlerini düşmektedir. Bu bozunma durumu göz önüne alınarak tez çalışmasında kuaternize amonyum yerine imidazolyum fonksiyonlu ADM sentezi tercih edilmiştir.

Aminin yapısı bozunma mekanizmasını belirlemektedir[10]. Kuaternize amonyum grubunun ß-pozisyonundaki bir sübstitüent en az bir hidrojen atomu taşıdığında, amonyum grubu ayrılır. 1851'den beri bilinen bu E2 eliminasyon reaksiyonu, "Hofmann Eliminasyonu" olarak adlandırılmakta ve Şekil 2.7'te görüldüğü gibi hem bir amin hem de bir olefin meydana getirmektedir. Şekil 2.7'de Hofmann eliminasyonunun şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.7: Bir kuaterner amonyum grubunun Hofmann eliminasyonu ile bozunması.

Şekil 2.8'de belirtilen kuaternize amonyum yapısının nükleofilik sübstitüsyon ile bozunmasında, bir OH^- anyonu ve amonyum grubunun α pozisyonundaki hidrojen atomlarının etkileşimi ile biri alkol ve biri amin olmak üzere iki ürün oluşmaktadır[10].



Şekil 2.8: Bir amonyumun nükleofilik sübstitüsyon ile bozunması.

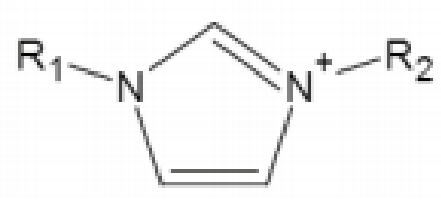
Yapılan bir çalışmada poli(2,6-dimetil-1,4- fenilen oksit)ten; klorometilasyon ve kuaternizasyon ile kuaternize amonyum fonksiyonlu membranlar hazırlanmıştır. Elde edilen membranlar iyonik iletkenlik, iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi bakımından değerlendirilmiştir. Membranın 0.70 mmol/g iyon değişim kapasitesi, %30 su tutma değerlerine ve 30˚C'de 4,3 mS/cm, 70˚C'de 8,3 mS/cm iyonik iletkenlik değerlerine sahip oldukları rapor edilmiştir[11].

Wang ve diğ.(2009) tarafından yapılan bir çalışmada polisülfon ve farklı miktardaki tetrametilendiamin (TMEDA) ile kuaternize amonyum fonksiyonlu polisulfon esaslı membranlar hazırlanmış, farklı TMEDA miktarının(%33, %50, %100, %200) iyonik iletkenliğe etkisi incelenmiştir. Elde edilen verilere göre başlangıç TMEDA miktarı arttıkça iyonik iletkenliğin arttığı, iletkenliğin %33 TMEDA ilavesi ile $1{,}33.10^{-2}$ S/cm; %200 ilavesi ile de $2{,}8.10^{-2}$ S/cm'e ulaştığı rapor edilmiştir. Sıcaklık arttıkça iyonik iletkenliğin arttığı ve 95°C'de iyonik iletkenliğin $7{,}33.10^{-2}$S/cm'ye ulaştığı rapor edilmiştir[12].

Tuan ve Kim(2016) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kuaternize amonyum gruplara sahip poli(arilen eter keton)lar(PAEK) kullanılarak alkali yakıt hücrelerin için ADMler hazırlanmıştır. Üç farklı alkil zincir uzunluğuna sahip amin(trimetil amin-TMA, trietil amin-TEA, tripropil amin-TPA) kullanılarak hazırlanan kuaternize amonyum fonksiyonlu PAEK esaslı ADMlerin özellikleri incelenmiştir. Su tutma ve şişme oranı değerlerinin alkil zincir uzunluğu arttıkça düştüğü, sıcaklık artışı ile bu değerlerin yükseldiği rapor edilmiştir. IEC değerinin alkil zimcir uzunluğu arttıkça azaldığı, benzer şekilde iletkenliğin de düştüğü (40°C, 14-8 mS/cm) ifade edilmiştir. Kuatenize amonyum grubunun alkil zincir uzunluğu arttıkça mekanik özelliklerin iyileştiği gözlemlenmiştir[13].

2.2.1. İmidazolyum Fonksiyonlu Anyon Değişim Membranlar

İmidazolyum katyonu, 1H-imidazolün 3-konumundaki azotun protonlanmasıyla oluşan katyon grubudur[14]. $C_3H_5N_2^+$ kimyasal formülüne sahiptir. Molekül yapısı Şekil 2.9'da gösterilmiştir[15].



Şekil 2.9: İmidazolyum katyonunun genel formülü.

Yakıt hücreleri için ADMlerin geliştirilmesinde kilit bir özellik, membrana bağlı katyonik grupların kimyasal kararlılığıdır. İmidazolyum katyonları içeren ADMlerin, KOH veya NaOH gibi bazik ortam kararlılığının yüksek olduğu literatürde yer alan çalışmalarda gösterilmiştir[16][17][18]. İmidazolyum esaslı ADMlerin kararlılığının, imidazol halkasının rezonans etkisi, sterik engellemeler ve π-konjüge yapıların varlığından kaynaklandığı ifade edilmektedir[19].

Literatür çalışmaları incelendiğinde yakıt hücresi uygulamaları için araştırılan ADMlerin özellikle kuaternize amonyum ve imidazolyum fonksiyonlu yapılar oldukları görülmektedir.

Rao ve diğ.(2015) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada1-etil-1H-imidazol, 1-hekzil-1H-imidazol, 1-dodesil-1H-imidazol ve 1-hekzadesil-1H-imidazol kimyasalları kullanılmış ve imidazolyum fonksiyonlu tarak şeklindeki poli arilen eter sülfonlar(PES)ADM olarak geliştirilmiştir. İmidazolyum katyonuna bağlı alkil zincir uzunluğu arttıkça IEC değerinin düştüğü fakat iyonik iletkenlik, su tutma ve şişme oranı değerlerinin arttığı ifade edilmiştir[19].

Zhang ve diğ.(2011) tarafından yapılan çalışmada, polisülfon esaslı imidazolyum fonksiyonlu ADMler, önce klorometilasyon daha sonra kuaternizasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek hazırlanmıştır. Klorometilasyon derecesinin su tutma, şişme oranı, iletkenlik, IEC gibi özelliklere etkisi incelenmiş, klorometilasyon derecesinin dolayısıyla imidazolyum miktarının artmasına bağlı olarak su tutma ve şişme oranı değerlerinin arttığı, IEC değerlerinin 2,46 mmol/g değerine, iletkenlik değerinin ise 20,7 mS/cm'e ulaştığı rapor edilmiştir[20].

Hao ve diğ.(2013) tarafından yapılan bir çalışmada imidazolyum fonksiyonlu poly(arilen eter keton)(PAEK)esaslı anyon değişim membranlar, metil/bütil/vinil imidazol bileşikleri ile (1-metilimidazol (MIm), 1-bütilimidazol (BIm) veya 1-vinilimidazolyum (VIm))hazırlanarak, imidazol bileşiği yapısının ADMnin özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. MImPAEK, BImPAEK ve VImPAEK membranları için çekme modülü değerleri sırasıyla 1,83, 1,79 ve 1,71 GPa; çekme dayanımları 55,79, 56,25 ve 51,98 MPa, kopma uzaması değerleri sırasıyla %10,04, %7,25, %14,93 olarak raporlanmıştır. MImPAEK, BImPAEK ve VImPAEK membranlarının su tutma ve iyonik iletkenlik değerlerinin imidazolyum yapısına göre fazla değişmediği rapor edilmiştir[21].

Yang ve diğ.(2013) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kuaternize amonyum ve 1,2-metilimidazolyum fonksiyonlu polistiren esaslı ADMler hazırlanmıştır. Her iki membran için de sıcaklık arttıkça iyonik iletkenliğin arttığı ifade edilmiştir. Kuaternize amonyum fonksiyonlu membranın imidazolyum fonksiyonlu membrana göre daha yüksek IEC, şişme derecesi ve iyonik iletkenlik değerlerine sahip olduğu ve 60°C 1 M KOH koşulları için imidazolyum fonksiyonlu membrana göre daha kararlı olduğu raporlanmıştır. İmidazolyum fonksiyonlu membranın daha yüksek su tutma değerine sahip olduğu ve termal olarak daha kararlı özellikte olduğu gözlemlenmiştir. Membranların çekme dayanımlarının yakın olmasına karşılık, imidazolyum fonksiyonlu membranın esnekliğinin daha kötü olduğu bildirilmiştir[22].

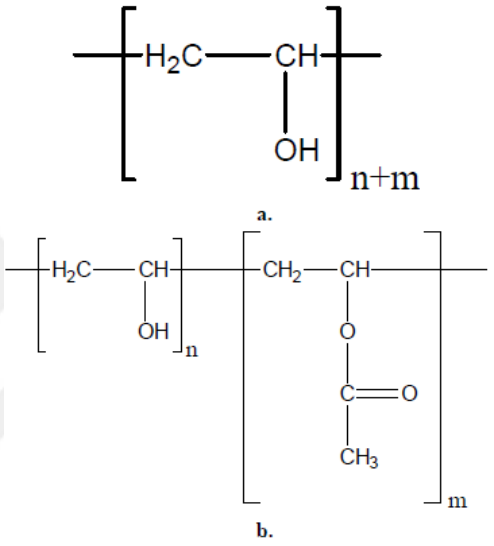
Yapılan bir başka çalışmada imidazolyum ve kuaternize amonyum fonksiyonlu polifenilen oksit(PFO) esaslı ADMler hazırlanarak özellikleri karşılaştırılmıştır. Farklı miktarlarda 1-metilimidazol ile hazırlanan membranların IEC, su tutma, iyonik iletkenlik değerlerinin imidazol miktarı arttıkça yükseldiği rapor edilmiştir. İmidazolyum fonksiyonlu membranın kuaternize amonyum fonksiyonluya göre daha düşük su tutma ve IEC değerine sahip olmasına karşılık daha yüksek iletkenlik gösterdiği belirtilmiştir[23].

Chen ve Hickner(2012) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada trimetil amin ve 1-metilimidazol bileşikleri kullanılarak imidazolyum ve kuaternize amonyum fonksiyonlu poliflorenil eter keton sülfon esaslı ADMler sentezlenerek bazı özellikleri kıyaslanmıştır. İmidazolyum fonksiyonlu membranın 60°C'de diğeriyle benzer, 80°C'de daha düşük alkali kararlılık gösterdiği raporlanmıştır. Kuaternize amonyum fonksiyonlu membranların

imidazolyumlulara göre daha yüksek IEC(1,80-1,64 mek/g), su tutma(%59-%48) ve iyonik iletkenlik(22,3-17,1 mS/cm) değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir[24].

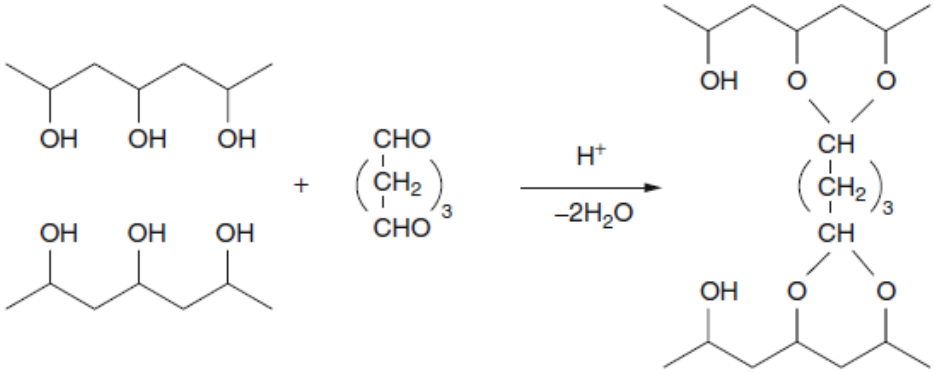
2.2.2. Polivinil Alkol(PVA) Esaslı Anyon Değişim Membranlar

Poli(vinil alkol)(PVA), Şekil 2.10'da görüldüğü gibi sahip olduğu bir hidroksil grubu ile nispeten basit bir kimyasal yapıdadır. PVA özellikle çeşitli farmasötik, biyomedikal ve ayırma uygulamaları için istenen özelliklerinden dolayı büyük ilgi gören bir polimerdir[25].



Şekil 2.10: PVA'nın (a) tamamen hidrolize, (b) kısmen hidrolize moleküler yapısı.

PVA'dan yapılan bir film, iyi fiziksel özellikler, yüksek hidrofiliklik, işlenebilirlik, biyouyumluluk ve iyi kimyasal dayanım göstermesi membran matrisi olarak kullanımı için avantaj sağlamaktadır. Literatürde PVA esaslı ADMlerle ilgili çalışmalara sıkça rastlanmakta olup PVA esaslı anyon değişim membranlar homojen, heterojen, iç içe geçmiş ağ (IPN) yapıda hazırlanabilmektedir. Suda çözünen PVA esaslı membranların çalşma ortamında membran bütünlüğünü koruyabilmesi ve mekanik dayanımın artırılması amacıyla çapraz bağlama reaksiyonları gerçekleştirilmektedir. Çapraz bağlama reaksiyonlar ile kontrol edilebilir su tutma, boyutsal kararlılık ve mekanik olarak dayanıklı yapılar oluşturulabilmektedir. PVA'nın çeşitli dialdehit, süksinik asit, borik asit gibi kimyasallarla veya ısıl işlemler ile çapraz bağlanması gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2.11'de PVA ile en sık kullanılan çapraz bağlayıcı ajan GA'nın çapraz bağlama reaksiyonu gösterilmiştir[26].



Şekil 2.11: PVA'nın GA kullanılarak çapraz bağlanması.

2.2.2.1. PVA Esaslı Homojen Membranlar

Gerçekleştirilen literatür taramasında, yakıt hücresi uygulamaları için imidazolyum fonksiyonlu PVA esaslı membran geliştirilmesine dair herhangi bir çalışmaya rastlanılmamış; PVA ve imidazolyumdan oluşan membranın proton iletkenlik özelliklerinin incelendiği bir çalışmanın yer aldığı görülmüştür. Yang ve diğ.(2014) tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada, PVA ile (i) kimyasal çapraz bağlı veya (ii) fiziksel olarak katkılanmış(doped) sülfirik asit fonksiyonlu-1,3-bis(karboksi metil)imidazol bileşiğinden hazırlanan membranların iletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenen dikarboksil gruplu imidazol bileşiğinin, polimer zincirine kovalent olarak bağlanması ile elde edilen iletkenlik değerinin membrana katkılanması ile elde edilen değerinden daha yüksek olduğu, oksidatif kararlılığın da daha yüksek olduğu rapor edilmiştir[27].

Xiong ve diğ.(2008) tarafından yapılan bir çalışmada 2,3-epoksipropil trimetilamonyum klorür(EPTMAC) bileşiği kullanılarak kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı ADMler hazırlanmıştır. Polimer matrisine iyon taşıyıcı kuaternize amonyum gruplarının katılmasıyla iyonik iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Çapraz bağlanma derecesinin artmasıyla su içeriğinin ve iyonik iletkenliğin azaldığı ifade edilmiştir. Bunun dışında metanol konsantrasyonu arttıkça membranın metanol geçirgenliğinin azaldığı belirtilmiştir[28].

Gopi ve Bhat(2017) yaptıkları çalışmada; PVA'ya göre farklı ağırlık yüzdelerinde hekzadesil trimetilamonyum bromür içeren(%5, %10, %15, %20) ve farklı kuaternizasyon derecelerine sahip kuaternize membranlar hazırlamışlardır. Hekzadesil trimetilamonyum bromür yüzdesindeki artışın, %20'lik haricindeki membranlarda kuaternizasyon derecesi, IEC, şişme

oranı, iyonik iletkenlik ve su tutma değerlerinde artışa neden olduğu raporlanmıştır. %20'lik üründe bahsedilen tüm değerlerde düşüş gözlendiği kaydedilmiştir[29].

2.2.2.2. PVA Esaslı Heterojen Membranlar

Heterojen membranlar hibrit ve iyon-çözünen(ion-solvating) membranlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Literatürde bununla ilgili yer alan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Fu ve diğ.(2010) tarafından yapılan bir çalışmada farklı konsantrasyonlarda KOH ile doplanmış PVA ile membranlar hazırlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda artan KOH konsantrasyonu ile iyonik iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. 4M KOH ile doplama yapılan membran 80°C'de şartlama yapılarak incelenmiştir. Oda sıcaklığındaki su tutma değerinde önemli bir değişim gözlenmediği ancak 80°C'de iyonik iletkenliğin $0{,}47\times10^{3}$ S/cm'den $0{,}75\times10^{3}$ S/cm'e ulaştığı belirtilmiştir[30].

Wu ve diğ.(2012) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada PVA ve farklı molekül ağırlıklarına sahip multisilikon kopolimerler kullanılarak iki seri PVA/SiO_2hibrit anyon değişim membranlar hazırlanmıştır. Yüksek molekül ağırlığına sahip kopolimer kullanılarak hazırlanan membranların IEC, su tutma ve mekanik dayanım değerlerinin daha yüksek olduğu raporlanmıştır[31].

2.2.2.3. PVA Esaslı İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Membranlar

Gong ve diğ.(2016) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, katyonik gruplara dönüştürülen klorometillenen polisülfon ile PVA çözeltisi harmanlanarak alkali yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, anyon iletken iç içe geçmiş ağ yapılı membran hazırlanmıştır. Klorometillenen polisülfon ve PVA mol oranı üzerinde çalışılmış, PVA mol oranı arttıkça su tutma ve şişme oranının arttığı ancak iyonik iletkenliğin düştüğü ifade edilmiştir. Sıcaklık arttıkça tüm membranlar için su tutma ve şişme oranı değerlerinin yükseldiği rapor edilmiştir [32].

2.2.3. Kompozit Anyon Değişim Membranlar

Polimer elektrolit membranlarda yüksek iyonik iletkenliğe ulaşılması, yüksek su tutma değerlerini beraberinde getirmekte olup, bu durum mekanik dayanımın azalması ve iyon

konsantrasyonun düşmesi sonucu iletkenliğin tekrar düşük seviyelere gerilemesine neden olmaktadır. İletkenlik ve mekank dayanım özelliklerini dengelemek için çapraz bağlama, kompozit membran hazırlanması gibi çeşitli membran modifikasyon stratejileri geliştirilmiştir. Literatürde özellikle politetrafloroetilen(PTFE) destekli kompozit yapıda polielektrolit membranların yakıt hücresi uygulamalarıyla ilgili birçok çalışma yer almaktadır.[33][34][35]. PTFE dışında polietilen, polikarbonat, poliamit destekli kompozit membranların yakıt hücresi uygulamaları da literatürde yer almaktadır.

Guo ve diğ.(2011) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kuaternize poliepiklorohidrin/PTFE kompozit ADMlerin hazırlanma koşulları ve özellikleri rapor edilmiştir. Kuaternizasyon ile düşen ısıl dayanımının kompozit membran hazırlanması ile artırılabildiği belirtilmiştir. İyonik iletkenliğin 80ºC'de $6{,}23\times10^{-2}$S/cm'ye ulaşıldığı rapor edilmiştir[35].

Başka bir çalışmada farklı kuaternizasyon derecelerine sahip kuaternize amonyum fonksiyonlu polisülfon çözeltileri gözenekli polietilen membranlara emdirilerek kompozit yapıda ADMler elde edilmiştir. Kompozit membranların IEC değerlerinin saf kuaternize amonyum fonksiyonlu polisülfon membranlara göre fazla değişmediği, iyonik iletkenliğin ise kompozit yapı ile düştüğü rapor edilmiştir[36].

Stoica ve diğ.(2007) tarafından poliepiklorohidrin esaslı kompozit ADMler poliamit destek ile hazırlanmıştır. Kompozit yapı hazırlanması ile mekanik özelliklerinin ile iyileştiği, şişme oranının düştüğü, iyonik iletkenliğin de bir miktar azaldığı rapor edilmiştir[37].

Literatürde yakıt hücreleri uygulamaları için polikarbonat(PK) esaslı kompozit membranların araştırılmasıyla ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Kim ve diğ.(2004) tarafından PDMYH uygulamaları için Nafion emdirilmiş PK esaslı kompozit membranlar hazırlanarak özellikleri incelenmiştir. Kompozit membranın su tutma değerinin emdirilen Nafion miktarına bağlı olarak değiştiği, iyonik iletkenliğin saf Nafion membrana göre düştüğü rapor edilmiştir[38]. Yapılan diğer bir çalışmada katodik mikrobiyal yakıt hücresi uygulamaları için gözenekli PK destek ve PVA ile hazırlanan kompozit membranlar geliştirilmiştir. PK membran gözenek boyutunun küçülmesiyle iletkenliğin düştüğü rapor edilmiştir[39].

Tez çalışmamızda hidrofilik yapısı nedeniyle düşük mekanik özelliğe sahip PVA esaslı membranların özelliklerinin iyileştirilmesi için ticari 3 μm gözenek çaplı PK membranlar

kullanılmıştır. Aynı zamanda elektrofilik karaktere sahip karbonat esaslı yapının, nükleofilik OH^- saldırısına karşı dayanımı düşük kuaternize amonyum ve imidazolyum gruplarının alkali ortam dayanımını artıracağı düşünülmüştür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1'de verilmiştir. Kompozit membran hazırlamasında kullanılan ticari polikarbonat membran Whatman markalı olup gözenek çapı 3 μm'dir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.

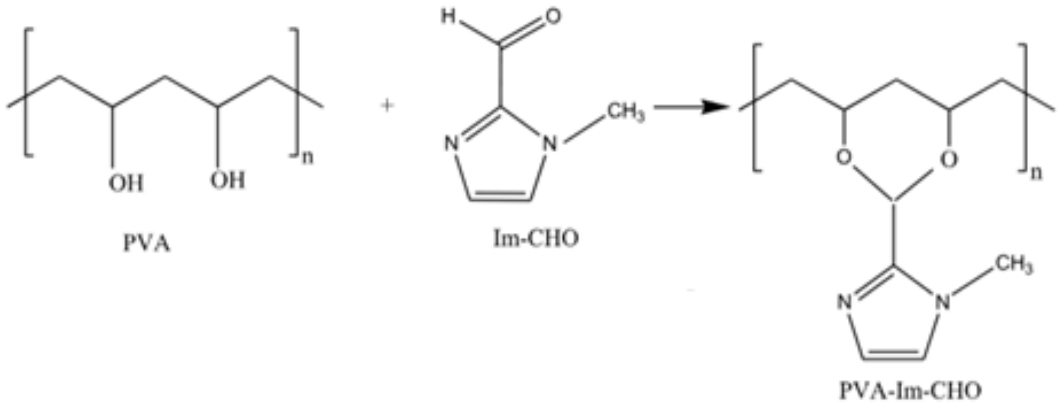
Kimyasal Adı	Firma	Özellik
Polivinilalkol (PVA)	Sigma-Aldrich	M_W =85,000-124,000
1-Metil-2-İmidazol Karboksaldehit	Sigma-Aldrich	M_A=110,11 g/mol Erime Noktası: 36-39 ˚C, Kaynama Noktası:70-74˚C
Dimetil Sülfoksit(DMSO)	Merck-Schuchardt	M_A =78,13 g/mol Yoğunluk(d 20˚C/4˚C) =1,101g/ml
N,N-Dimetil Formamid	Merck	M_A =73,10 g/mol Yoğunluk(d20˚C/4˚C)=0.948g/ml
Aseton	Sigma-Aldrich	M_A =58,08 g/mol
Bromoetan	Sigma-Aldrich	M_A =108,97 g/mol Yoğunluk= 1,46 g/ml (25˚C) (lit.)Kaynama Noktası:38˚C
Glutaraldehit	Sigma-Aldrich	M_A =100,12 g/mol
2,3-epoksipropil trimetilamonyum klorür(EPTMAC)	Aldrich	M_A =56,11 g/mol Yoğunluk: 1,13g/mL (20 ˚C)
KOH	Alfa Aesar	Erime noktası: 360 ˚C Kaynama noktası: 1320-1324 ˚C

3.2. İMİDAZOLYUM FONKSİYONLU PVA'NIN SENTEZLENMESİ

3.2.1. Asetalizasyon Reaksiyonu

Kovalent bağlı kuaternize imidazolyum grubu içeren PVA esaslı anyon değişim membranların hazırlanması için öncelikle, asetalizasyon reaksiyonu üzerinden imidazol fonksiyonlu PVA hazırlanmış ve kuaternizasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek imidazolyum

fonksiyonlu PVA elde edilmiştir. Asetalizasyon için öngörülen reaksiyonun şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Öngörülen asetalizasyon reaksiyonun şematik gösterimi.

Reaksiyon koşullarının optimizasyonu için farklı sıcaklık, mol oranı ve süreler için denemeler yapılmıştır. Öncelikle reflüks eşliğinde PVA'nın ağırlıkça %5'lik DMSO çözeltisi hazırlanmış, üzerine 1-Metil-2-İmidazol Karboksaldehit'in(ImCHO) DMSO çözeltisi eklenerek sıcaklık reaksiyon sıcaklığına getirilmiştir. Seyreltik HCI kullanılarak pH 3'e ayarlanmış, devamlı karıştırma sağlanarak reaksiyon süresince beklenmiştir. Reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı asetonda çöktürülmüş ve defaten yıkanmıştır. Kalan çökelti önce fırında daha sonra vakum etüvünde 50˚C'de 3 saat boyunca kurutulmuş, böylece asetalizasyon ürünü olan PVA-Im-CHO elde edilmiştir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak elde edilen ürünlerin isimlendirilmeleri Tablo 3.2'de verilmektedir.

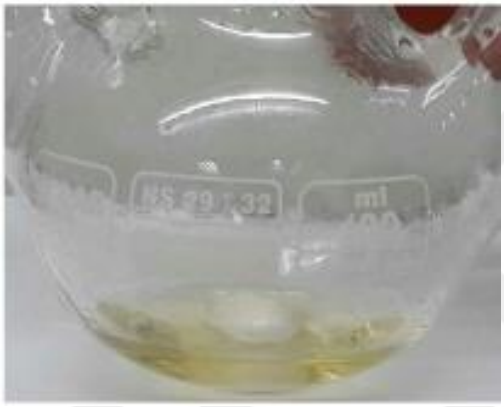
Tablo 3.2: Elde edilen PVA-Im-CHO ürünlerinin isimlendirilmeleri.

PVA-Im-CHO	Mol oranı	Sıcaklık(˚C)	Süre(saat)
25CHO6	1:0,1	25	6
25CHO24			24
25CHO48			48
50CHO6	1:0,1	50	6
50CHO24			24
50CHO48			48
70CHO6	1:0,1	70	6
70CHO24			24
70CHO48			48
100CHO6	1:0,1	100	6

100CHO24			24
100CHO48			48
70CHO485	1:0.5	70	48

Tablo 3.3 (devam): Elde edilen PVA-Im-CHO ürünlerinin isimlendirilmeleri.

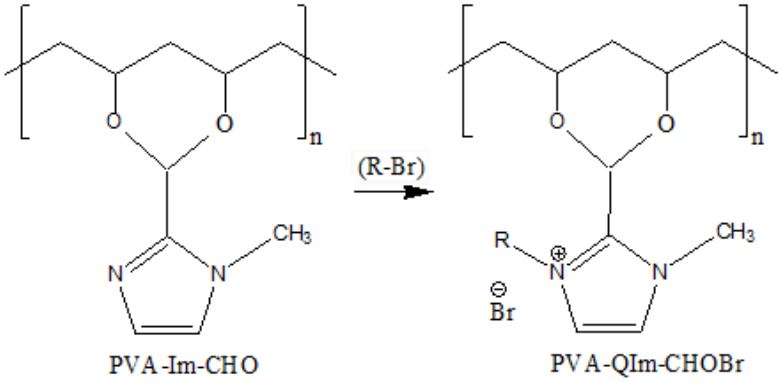
Ürünlerin elementel analiz sonucuna göre astelizasyon derecesi en yüksek olan ürünün 70CHO485 olduğu görülmüştür. Bu nedenle kuaternizasyon reaksiyonunu gerçekleştirilecek yapı olarak 70˚C, 48 saat ve 1:0.5 PVA: İmidazol mol oranında hazırlanan ürün seçilmiştir. Asetalizasyon reaksiyon ürüne ait görsel Şekil 3.2'dedir.



Şekil 3.2: Asetalizasyon reaksiyonu ürünü.

3.2.2. Kuaternizasyon Reaksiyonu

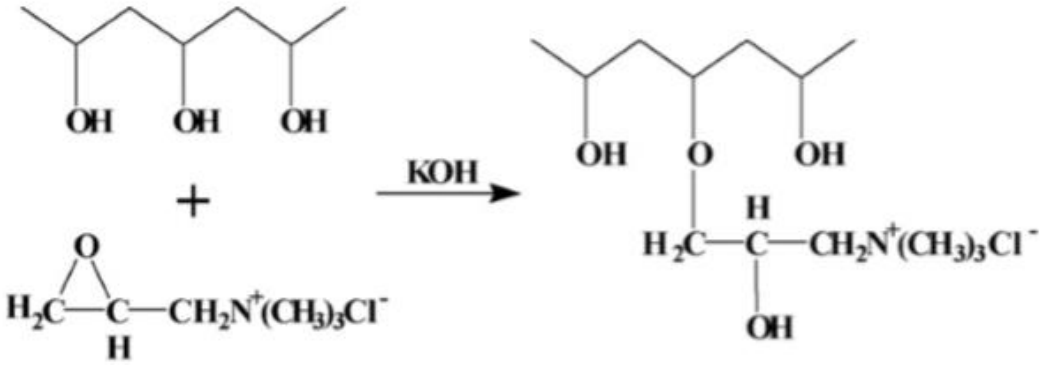
70CHO485'in ağırlıkça %5'lik DMSO çözeltisi reflüks eşliğinde hazırlanmıştır. Ağırlıkça oranı 1:15(g/g) (70CHO485:C_2H_5Br) olacak şekilde miktarı belirlenen bromoetan, DMSO ile karıştırılarak (% 90) 70CHO485-DMSO çözeltisine ilave edilmiştir. Reaksiyon 70˚C'de, azot atmosferinde ve 24 saat boyunca sürdürülmüştür. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen reaksiyon karışımı asetonda çöktürülmüş ve aseton ile defaten yıkanmıştır. Geriye kalan çökelti önce fırında daha sonra vakum etüvünde 50˚C'de 3 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen ürün PVA-Im olarak adlandırılmıştır. Öngörülen reaksiyona ait şematik gösterim Şekil 3.3'tedir.



Şekil 3.3: Kuaternizasyon reaksiyonu.

3.3. KUATERNİZE AMONYUM FONKSİYONLU PVA'NIN SENTEZLENMESİ

PVA'nın sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra sıcaklık 65˚C'ye düşürülmüştür. Hazırlanan PVA çözeltisine kütlece oran PVA:KOH:EPTMAC(g/g)=3:2,5:5 olacak şekilde 2M KOH ve EPTMAC ilave edilmiş ve reaksiyon 4 saat boyunca devam ettirilmiştir. Süre sonunda çözelti susuz etanolde çöktürülmüş ve defaten yıkanmıştır. Çökelti önce fırında sonra vakum etüvünde 60˚C'de 3 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen ürün PVA-QAm olarak adlandırılmıştır. Gerçekleştirilen reaksiyonun şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4: Amonyum fonksiyonlu PVA sentez reaksiyonu.

3.4. MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

3.4.1. İmidazolyum Fonksiyonlu PVA Esaslı Membranların Hazırlanması

PVA-Im ile ADM hazırlanabilmesi amacıyla PVA-Im'ın sulu çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan çözelti, çözelti-döküm tekniği kullanılarak petri kaplarına aktarılmıştır. Fırında

40˚C'de kurumaya bırakılan çözeltinin membran formunu almadığı, kırılgan ve sert bir fim yapı oluşturduğu görülmüştür. Elde edilen yapı Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5: PVA-Im ile oluşturulan film görünümü.

PVA-Im ürünü membran oluşturmadığından dolayı gözenekli polikarbonat(PK) destek kullanılarak imidazolyum fonksiyonlu PVA/Polikarbonat(PVA-Im/PK) kompozit membran hazırlanmıştır.

3.4.2. İmidazolyum Fonksiyonlu PVA/ Polikarbonat Kompozit Membranların (PVA-Im/PK) Hazırlanması

0,25 g PVA-Im bileşiğinin 70˚C'de 4,75 g su kullanılarak sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra sıcaklık düşürülmüş, içeriğin ağırlıkça %40'ı kadar glutaraldehit çözeltiye ilave edilmiş ve karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen çözelti ticari polikarbonat membranın her iki tarafına fırçayla sürülmüştür. Her bir kat sürüldükten sonra fırında 7 dakika kadar kurutulmuş, daha sonra işleme devam edilmiştir. Membran hazırlanması sırasında çözeltiye katılan glutaraldehit ve HCI ile çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Fırçayla sürme işlemine ve hazırlanan membrana ait görseller sırasıyla Şekil 3.6'da ve Şekil 3.7'de yer almaktadır.



Şekil 3.6: Fırçayla sürme işlemi.



Şekil 3.7: PVA-Im/PK kompozit membranı.

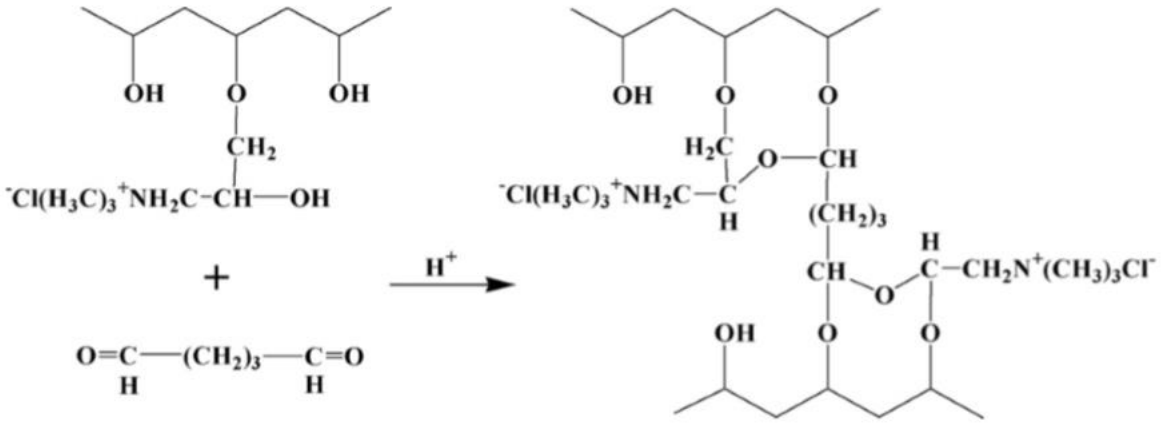
3.4.3. Amonyum Fonksiyonlu PVA Esaslı Membranların(PVA-QAm(M)) Hazırlanması

PVA-QAm bileşiğinin 100˚C'de sulu çözeltisi hazırlanmış ve çözelti-döküm tekniği kullanılarak uygun petriye aktarılmıştır. Çözelti membran formunu alıncaya kadar fırında 50˚C'de bekletilmiştir. Küçük, orta ve büyük olmak üzere üç farklı büyüklükte membran hazırlanmıştır. Kullanılan QAm miktarı, su miktarı ve petri boyları Tablo 3.3'te yer almaktadır.

Tablo 3.4: Farklı büyüklükteki membranlar için harcanan PVA-QAm, su miktarı ve kullanılan petri.

Membran Boyutu	QAm Miktarı	Su Miktarı	Petri Çapı(cm)
Küçük	0,3 g	6 mL	5
Orta	0,5 g	10 mL	7,2
Büyük	0,7 g	15 mL	11,9

Küçük boydaki membran için 20 mL, orta boydaki membran için 33,33 mL ve büyük boydaki membran için 46,67 mL çapraz bağlama çözeltisi hazırlanmıştır. Çapraz bağlama çözeltisi, toplam çözelti hacminin %10'u glutaradehit, kalanı aseton olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. HCI ilavesiyle çözeltinin pH'ı 4'e getirilmiştir. Membranlar 30ºC sıcaklıkta üç saat boyunca çözeltide bekletilerek çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon bitiminde membranlar aseton ile yıkanmış ve havada kurutulmaya bırakılmıştır. Çapraz bağlama sırasında gerçekleşen reaksiyonun şematik gösterimi Şekil 3.8'de verilmiştir[28].



Şekil 3.8: Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı membranların çapraz bağlanma reaksiyonu.

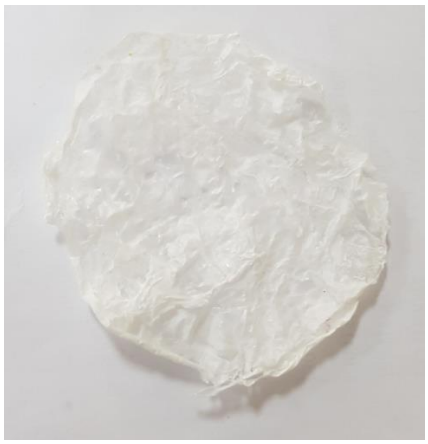
Hazırlanan kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı membrana(PVA-QAm(M)) ait görsel Şekil 3.9'da yer almaktadır.



Şekil 3.9: PVA-QAm membranı(PVA-QAm(M)).

3.4.4. Amonyum Fonksiyonlu PVA/Polikarbonat Kompozit Membranların (PVA-QAm/PK) Hazırlanması

0,25 g QAm bileşiğinin 4,75 g su kullanılarak sulu çözeltisi hazırlannmıştır. İçeriğin ağırlıkça %5'i kadar glutaraldehit çözeltiye ilave edilerek karıştırmaya devam edilmiştir. Elde edilen çözelti ticari polikarbonat membranın her iki tarafına fırçayla sürülmüştür. Her bir kat sürüldükten sonra fırında 7 dakika kadar kurutulmuş, daha sonra işleme devam edilmiştir. Her membran için 15 mL aseton, 15 mL %25'lik glutaraldehit çözeltisi ve HCI ile pH değeri 4 olan çapraz bağlama çözeltisi hazırlanmıştır. Membran 30ºC'de üç saat boyunca çözeltide bekletilerek çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon bitiminde membran aseton ile yıkanarak havada kurutulmaya bırakılmıştır. Hazırlanan PVA-QAm/PK kompozit membranına ait görsel Şekil 3.10'da yer almaktadır.



Şekil 3.10: PVA-QAm/PK kompozit membranı.

3.5. ASETALİZASYON REAKSİYON ŞARTLARININ OPTİMİZE EDİLMESİ

3.5.1. Reaksiyon Sıcaklığının Optimize Edilmesi

Reaksiyon 25ºC, 50ºC, 70ºC ve 100ºC'de 48 saatte gerçekleştirilmiştir. Oluşan homojen çözelti asetonda çöktürülmüş ve kalan çökelti asetonda yıkanmıştır. Çökelti önce fırında daha sonra vakum etüvünde 50 ºC'de üç saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır.

3.5.2. Reaksiyon Süresinin Optimize Edilmesi

Reaksiyon 70ºC'de 6 saat, 24 saat ve 48 saat süreleri boyunca devam ettirilmiştir. Bu sürelerin sonunda oluşan homojen çözelti asetonda çöktürülmüş ve kalan çökelti asetonda yıkanmıştır. Çökelti önce fırında daha sonra vakum etüvünde 50 ºC'de üç saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır.

3.5.3. PVA:ImCHO Mol Oranının Optimize Edilmesi

En yüksek asetalizasyon derecesine sahip numune için, PVA:ImCHO=1:0,1 ve 1:0,5 olmak üzere iki farklı mol oranında çalışılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan homojen çözelti asetonda çöktürülmüş ve kalan çökelti asetonda yıkanmıştır. Çökelti önce fırında daha sonra vakum etüvünde 50 ºC'de üç saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır.

3.6. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE METOTLAR

3.6.1. Elementel Analiz

Elementel analiz ile hazırlanan polielektrolit membranların içerdiği azot miktarı belirlenmiş ve asetalizasyon derecesi hesaplanmıştır. Böylece polimer yapısına katılan imidazolyum miktarı tayin edilmiştir. Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series Elementel Analiz Cihazı kullanılmış, 2 mg örnek 1000˚C sıcaklıkta oksijen ile yakılarak elde edilen yanma ürünü gazların kromatografik tayini ile yapıda bulunan hidrojen, azot ve karbon miktarları % olarak belirlenmiştir.

3.6.2. ^{1}H Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi(NMR)

^{1}H NMR analizinin yanı sıra ürünlerin yapısal karakterizasyonu için ^{1}H NMR analizi gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak dötero DMSO kullanılarak hazırlanan çözeltilerin ^{1}H NMR analizi için OXFORD AS500 NMR cihazı kullanılmıştır.

3.6.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi(FTIR)

Sentezlenen polielektrolit membranların yapısal tayini, Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi analizi ile bünyelerinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Analizler için ATR üniteli (attenuated total reflectance) Jasco 4700 FT-IR cihazı kullanılmış ve 650-4000cm^{-1} dalga sayısı aralığında çalışılmıştır

3.6.4. Termogravimetrik Analiz(TGA)

Hazırlanan polimer elektrolitlerin sıcaklığa bağlı olarak ağırlıklarında meydana gelen değişimleri Termogravmetrik Analiz (TGA) cihazı ile tespit edilmiştir. Cihaz Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 markalıdır. Ürünlerin termal davranışı için 25-600˚C sıcaklık aralığında, dakikada 10˚C hız ile azot akımı altında çalışılmıştır. Sistemden alınan sonuç ile hazırlanan polimer elektrolitin ısıl dayanımı ve davranışı hakkında bilgi edinilmiştir.

3.6.5. Çözünürlük Testi

Yakıt hücresi uygulamaları için ADMlerin su ve yakıtta (metanol, etanol gibi) çözünmemesi bazı organik çözücülerde ise çözünmesi gerekmektedir. Bu nedenle proje kapsamında sentezlenecek olan imidazolyum fonksiyonlu PVA'nın ve bu yapı kullanılarak hazırlanmış çapraz bağlı ADMlerin çözünürlükleri; su, metanol, etanol, aseton, DMSO, DMF çözücüleri içerisinde, oda sıcaklığında, 24 saat bekletilerek tespit edilmiştir.

3.6.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi(ICP-MS)

Kuaternizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin doğrulanması amacı ile kuaternizasyon ile yapıya katılan Brom elementinin miktarı Thermo Elementel X Series 2 ICP-MS Cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3.6.7. Su Tutma Oranı Testi

Su tutma oranı tespiti için, membran vakum etüvünde 110˚C sıcaklıkta sabit tartıma gelene dek kurutulmuş, tartımı alındıktan sonra membran oda sıcaklığında su içerisinde, 48 saat süreyle ile bekletilmiş ve bu süre sonunda tekrar tartımı yapılmıştır. Su tutma oranı 3.1'de verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$\text{Su tutma oranı } (\%) = \frac{m_{yaş} - m_{kuru}}{m_{kuru}} * 100 \quad (3.1)$$

3.6.8. Şişme Oranı Testi

Şişme oranı için de kuru tartım ve yaş tartım sırasında membranın en ve boy ölçüleri alınarak alanı hesaplanmış ve 3.2'de verilen denkem kullanılarak şişme oranı tespit edilmiştir.

$$\text{Şişme oranı } (\%) = \frac{A_{yaş}}{A_{kuru}} * 100 \quad (3.2)$$

3.6.9. İyon Değişim Kapasitesi (IEC) Tayini

Hazırlanan polimer elektrolit membranların iyon değişim kapasiteleri literatürde verildiği şekilde geri titrasyon yöntemi ile tespit edilmiştir. Tartımı alınan membran örneği 0.05 M HCl çözeltisine daldırılarak, 24 saat boyunca bekletilmiştir. Bu süre içerisinde yapıdaki OH^- iyonları Cl^- iyonları ile yer değiştirecektir. Takiben, fenolftalein indikatörlüğünde ayarlı NaOH çözelitisi ile titre edilmiştir. İyon Değişim Kapasitesi 3.3'te verilen formülden hesaplanmıştır.

$$\text{IEC} = \frac{V_{0,NaOH} \cdot C_{NaOH} - V_{X,NaOH} C_{NaOH}}{m} \quad (3.3)$$

V_0 ve V_X , membranlı ve boş-membransız HCl çözeltisi için sarf edilen NaOH çözeltisi (mL), m kuru membranın ağırlığını(g olarak) belirtmektedir.

3.6.10. AC İyonik İletkenlik Tayini

Hazırlanan polielektrolit membran örneklerinin AC ölçümleri ve hidroksil iletkenlikleri, camdan yapılmış kalıp içerinde iki nokta yöntemi ile gümüş elektrotlar varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler Solartron 1260 Empedans Analizörü ve Solartron 1296

Dielektik Arayüz sistemleri kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Frekans olarak 20 MHz-1 Hz aralığı, gerilim olarak 10 mV değeri seçilmiştir. Anyonik iletkenlik değerleri 3.4'te yer alan formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{L}{R.A.d} \tag{3.4}$$

Verilen denklemde L milimetre cinsinden membran kalınlığını, R ohm cinsinden bulk direncini ve A milimetrekare cinsinden membran alanını ifade etmektedir.

3.6.11. Alkali Ortam Dayanıklılığı Testi

ADMYH çalışma şartlarında, ADMnin yüksek pH değerlerine karşı kimyasal kararlılığını sürdürebilmesi bu yakıt hücresinin ticari gelişimi için büyük önem taşımaktadır. Hazırlanan membranların alkali ortam dayanıklılığı, 2 M KOH çözeltisine daldırılan membranların iyonik iletkenliklerinin zamanla değişimi takip edilerek belirlenmiştir.

3.6.12. Metanol Geçirgenliği Testi

Özellikle Doğrudan Metanol/Etanol Yakıt Hücreleri (anyon değişim veya proton değişim) uygulamalarında yüksek ve kararlı hücre performansı sağlanabilmesi için, polielektrolit membranın yakıt (metanol/etanol) geçirgenliğinin düşük olması gerekmektedir. Hazırlanan ADMlerin metanol geçirgenlik testleri için literatürde bulunan yöntem modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Deligöz ve diğ.(2010) gerçekleştirdiği şekilde deney başlatılmış ve metanol konsantrasyon değişimi kırılma indisi yöntemi takip edilmiştir. İki bölmeden oluşan difüzyon hücresinin B bölmesine 20 ml ultra saf su, A bölmesine ise 10 M metanol çözeltisi doldurulmuştur. ADM, iki bölme arasına yerleştirilmiş ve zamana bağlı olarak ultra saf su bölmesine (B) difüzlenen metanol miktarı takip edilmiştir. İlk olarak zaman ile metanol konsantrasyonunun değişmediği süre belirlenecek ve belirlenen süre için ADMlerin metanol geçirgenlik testi gerçekleştirilip, 3.5'teki eşitlik kullanılarak Geçirgenlik Hızı (P) hesaplanmıştır[40].

$$C = P * \frac{A * C_{A0}}{L} * \frac{t - t_0}{V_B} \tag{3.5}$$

Verilen denklem için;

P: Membran geçirgenliği(cm^2/s)

A: U borusu birleşim yeri alanı=1,539 cm^2

C_{A0}: Standart metanol konsantrasyonu=10 mol/L

L: Membran kalınlığı= 0,007 cm

t: Numune alınan zaman(s)

t_0: Başlangıç zamanı(s)

V_B: Numune alınırken su tarafındaki hacim(mL)

değerlerini belirtmektedir.

3.6.13. Hidrolitik Dayanım Testi

Membranın ıslak ve yüksek sıcaklık koşullarındaki mekanik dayanımı test edilmesi için 80˚C'deki suya daldırılan membranın kırılganlaştığı süre hidrolitik dayanım olarak kabul edilmiştir[41].

3.6.14. Oksidatif Dayanım Testi

Polielektrolit membranın yakıt hücresi çalışma koşullarında yeterli mekanik dayanım göstermesi gerekmektedir. Bu nedenle, hazırlanan membranlar, 60˚C'de % 5 (ağ.) H_2O_2 çözeltisi içerisine daldırılıp süre-mekanik dayanım değişimi takip edilmiştir. Membranın, hafif büküm uygulandığında kırıldığı süre oksidatif dayanımı olarak kabul edilmiştir[42].

3.6.15. Temas Açısı Ölçümü

Hazırlanan ADM yüzeylerinin hidrofilitesinin test edilmesi için gerçekleştirilmiştir. Hidrofilik yüzey hidroksil iyonlarını iletmekte, hidrofobik yüzey ise iletmemektedir. Ölçümler KSV Attention THETA markasına ait optik temas açısı ve yüzey gerilimi analizi yapan cihazda gerçekleştirilmiştir.

3.6.16. Dinamik Mekanik Analiz(DMA)

Hazırlanan membranların DMA cihazı ile çekme modunda testleri gerçekleştirilerek, mekanik davranışların hem imidazolyum modifikasyonuna hem de polimer destek kullanımına bağlı

olarak değişimi tespit edilmiştir. Analiz için SII Nanotechnology EXSTAR 6000 DMS 6100 markalı cihaz kullanılmıştır.

3.6.17. X Işını Kırınım Analizi

Hazırlanan ADMlerin yüzey morfolojisi ve topoğrafyası için Rigaku D/Max2200 markalı X ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. 2θ(derece) 2,4-55º açı aralığı tercih edilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. İMİDAZOL FONKSİYONLU PVA KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Asetalizasyon reaksiyonu üzerinden 1-Metil-2-imidazolkarboksaldehit bileşiği ile modifiye edilen PVA için gerçekleştirilen karakterizasyon test ve analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Elementel Analiz

Elementel analiz sonuçları ile PVA yapısına katılan azot miktarı üzerinden asetalizasyon derecelerine geçilmiştir. Asetalizasyon derecesi PVA zincirindeki OH^- ile reaksiyona girerek polimer zincirine kovalent bağlanan imidazol grubu miktarını göstermektedir. Bu değerin yüksek olmasının anyon değişim kapasitesinin yüksek olmasını sağlayacağı ve dolayısıyla iyonik iletkenliğe katkıda bulunacağı düşünülmektedir. Asetalizasyon derecesi 4.1'deki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\%\,\mathrm{AD} = \frac{X/_{28}}{\frac{100-180X/28}{44}+\frac{X}{28}} * 100 \qquad (4.1)$$

Denklemde X; elementel analiz ile bulunan %N miktarını, 44 ise PVA'nın tekrarlanan biriminin molekül ağırlığını göstermektedir. Kuaternize imidazolyum fonksiyonlu PVA'nın tekrarlanan biriminin molekül ağırlığı 180 olarak hesaplanmış ve her imidazolyum grubunda 2 adet N olması nedeniyle tekrarlanan her birimde 1 mol N_2 olduğu ve molekül ağırlığı da 28 olarak hesaba katılmıştır. Xiong ve diğ. (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada verilen benzer denklem tez çalışmamıza uygun olarak revize edilerek yukarıdaki denklem elde edilmiştir[28]. Denklem bütünüyle kuaternize olmuş PVA mol miktarının (X/28), toplam (yani kuaternize olmuş+olmamış) (X/28 + $\frac{100-180X}{44}$**)** mol miktarına oranı esasına dayanmaktadır. Denklem, örnek ağırlığı 100 gr temel alınarak oluşturulmuştur. Denklemdeki "X/28" tekrarlanan birimdeki N'un mol miktarını, dolayısıyla kuaternize olmuş PVA gruplarının mol miktarını göstermektedir. "100"; tüm örneği temsil eden madde miktarıdır. "180X/28" ; 100 g örnek içindeki kuaternize PVA yapısının ağırlığını vermektedir..Bu durumda "$100 - 180X/28$" ise 100 g örnek içinde kuaternize olamamış PVA'nın miktarını göstermektedir. Bu miktarın 44'e bölümü halinde elde edilen "$\frac{100-180X/28}{44}$" kısım ise kuaternize olmayan PVA'nın mol miktarını vermektedir.

Farklı sıcaklık, mol oranı ve süre denemelerinden elde edilen asetalizasyon ürünlerinin elementel analiz sonuçları Tablo 4.1'de yer almaktadır.

Tablo 4.1: Asetalizasyon ürünlerinin elementel analiz sonuçları.

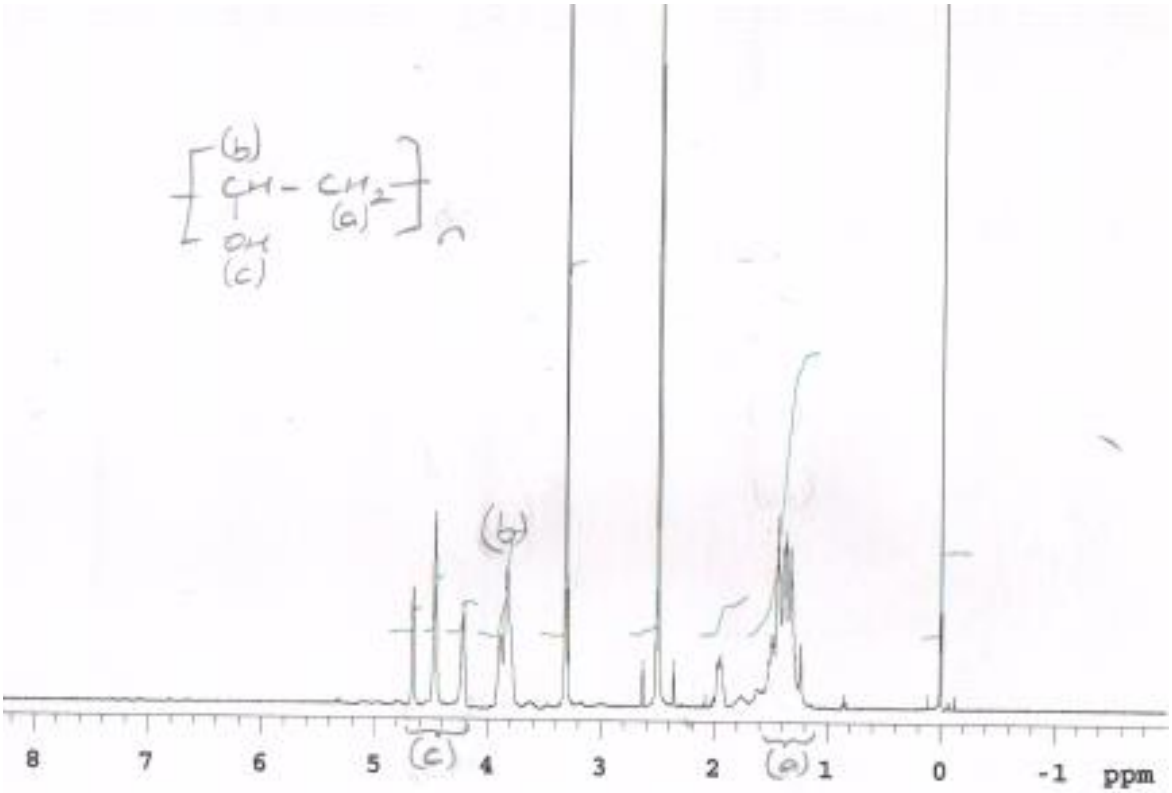
PVA-ImCHO	%N	%C	%H	%AD
25CHO6(1:0,1)	-	37,04	6,40	-
25CHO24(1:0,1)	-	21,09	3,79	-
25CHO48(1:0,1)	-	23,02	4,04	-
50CHO6(1:0,1)	1,28	51,92	8,54	2,14
50CHO24(1:0,1)	3,73	48,85	8,08	7,16
50CHO48(1:0,1)	3,94	47,84	8,29	7,65
70CHO6(1:0,1)	3,48	49,54	8,05	6,58
70CHO24(1:0,1)	3,84	49,39	7,87	7,42
70CHO48(1:0,1)	4,59	49,04	7,80	9,28
100CHO6(1:0,1)	-	51,62	8,98	-
100CHO24(1:0,1)	-	53,11	9,29	-
100CHO48(1:0,1)	-	52,92	9,16	-
70CHO48(1:0,5)	5,88	46,91	8,28	12,93

Elementel analiz verileri değerlendirilerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Reaksiyon sıcaklığının optimize edilmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen asetalizasyon reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde, Tablo 4.1'de görüldüğü gibi 25ºC'de ve 100º C'de asetalizasyon reaksiyonun gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. 70ºC'deki asetalizasyon derecelerinin, aynı sürelerdeki 50ºC'deki asetalizasyon derecelerinden yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle asetalizasyon reaksiyonunun optimum sıcaklığı 70ºC olarak belirlenmiştir.
- Reaksiyon süresinin optimize edilmesi için hem 50ºC hem de 70ºC için reaksiyon süresi arttıkça asetalizasyon derecesinin arttığı Tablo 4.1'te görülmektedir. Bundan dolayı asetalizasyon reaksiyonunun optimum süresi 48 saat olarak belirlenmiştir.
- Asetalizasyon reaksiyonu için optimum sıcaklık ve sürenin 70˚C ve 48 saat olduğu tespit edildikten sonra bu şartlar için mevcut mol oranı dışında farklı bir mol oranı daha denenmiştir. PVA:ImCHO=1:0,1 mevcut mol oranıyken 1:0,5 mol oranı da test edilmiş, 1:0,5 mol oranı ile elde edilen ürünün daha yüksek asetalizasyon derecesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

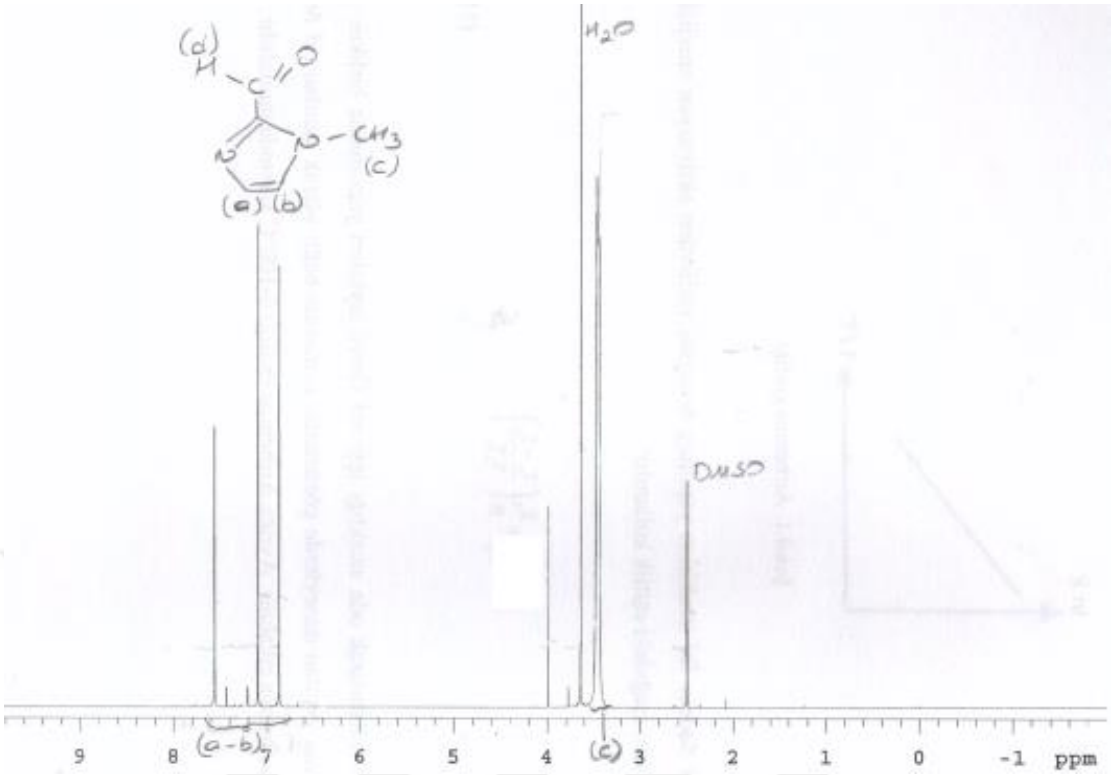
4.1.2. ^{1}H NMR Analizi

Elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde, asetalizasyon derecesi en yüksek olan 70CHO485'in daha yüksek miktarda imidazol grubu içermesi nedeniyle daha yüksek iyonik iletkenlik göstereceği düşünüldüğü için bu ürünün diğer karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. 70CHO485 ürünün ^{1}H NMR analizi gerçekleştirilerek PVA yapısına katılan farklı çeşitteki protonların varlığı(aromatik, alifatik) tespit edilmeye çalışılmıştır. Saf PVA, saf 1-metil-2-imidazol karboksaldehit(ImCHO) ve 70CHO485 ürününe ait ^{1}H NMR spektrumları Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te yer almaktadır.



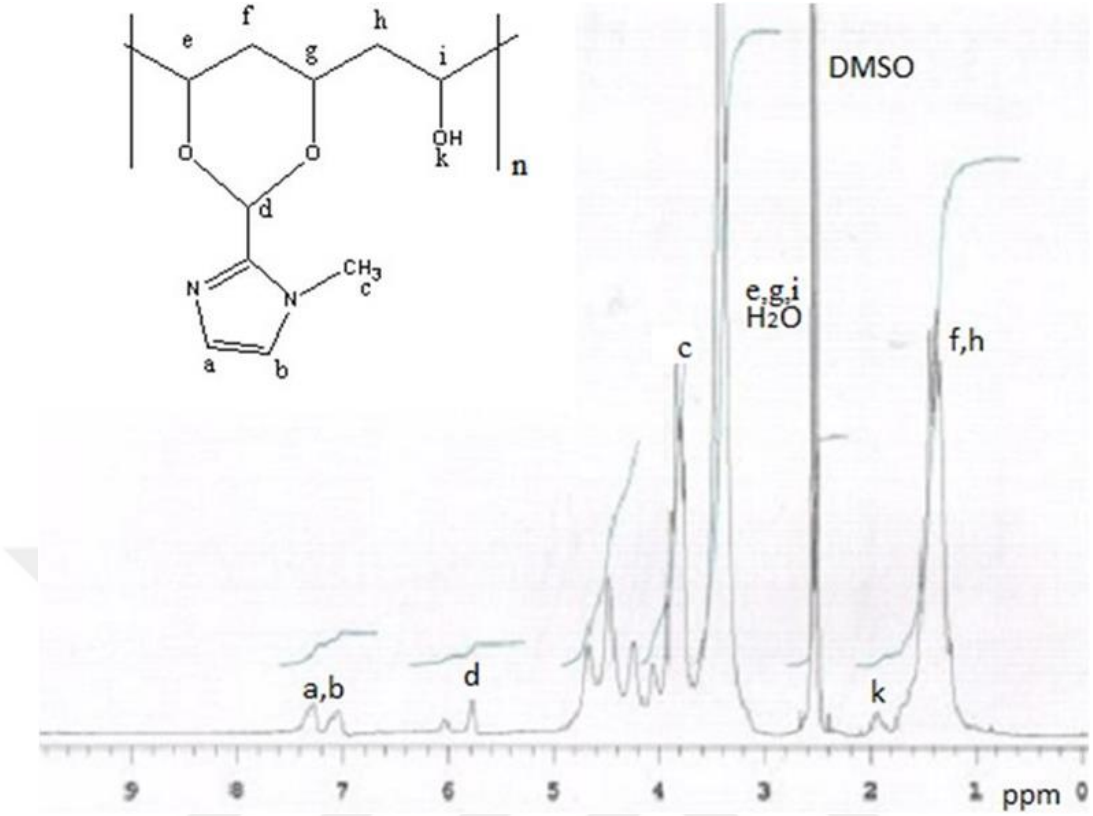
Şekil 4.1: Saf PVA ^{1}H NMR spektrumu.

Saf PVA'ya ait spektrum (Şekil 4.1) incelendiğinde (OH) grubu protonuna ait pik 4.20-4.75, (CH) protonu 3.75-3.95 ve (CH_2) 1.20-1.60 ppm'de görülmektedir[43].



Şekil 4.2: Saf Im-CHO ^{1}H NMR spektrumu.

Saf 1-metil-2-imidazol karboksaldehit (Im-CHO)'e ait ^{1}H NMR spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir. Literatürde Im-CHO'ya ait açıklamalı bir spektruma rastlanılmamıştır. Birkaç internet sitesinde tahmini spektrumlar verilmiştir. Literatürde değişik imidazol bileşikleri ile modifiye edilmiş polimerik yapıların ^{1}H NMR spektrumları incelenerek Şekil 4.2'de gösterilen Im-CHO bileşiğinin spektrumu yorumlanmıştır[23]. Spektrumda görülen piklerden 7.6 ve 7.1 ppm'de görülen piklerin imidazol halkası protonlarına ait olduğu, 3.4-3.6 ppm'de görülen pikinde imidazol halkasına bağlı metil grubu (CH_3) protonuna ait olduğu düşünülmektedir. Aldehit grubu H piki genellikle 9.3-9.7 ppm arasında görülmektedir. 1-metil-2-imidazol karboksaldehite ait spektrumda bu kimyasal kaymalarda bir pik görülmemiş, imidazol grubu ile aldehit grubunun etkileşiminin buna neden olduğu tahmin edilmektedir.

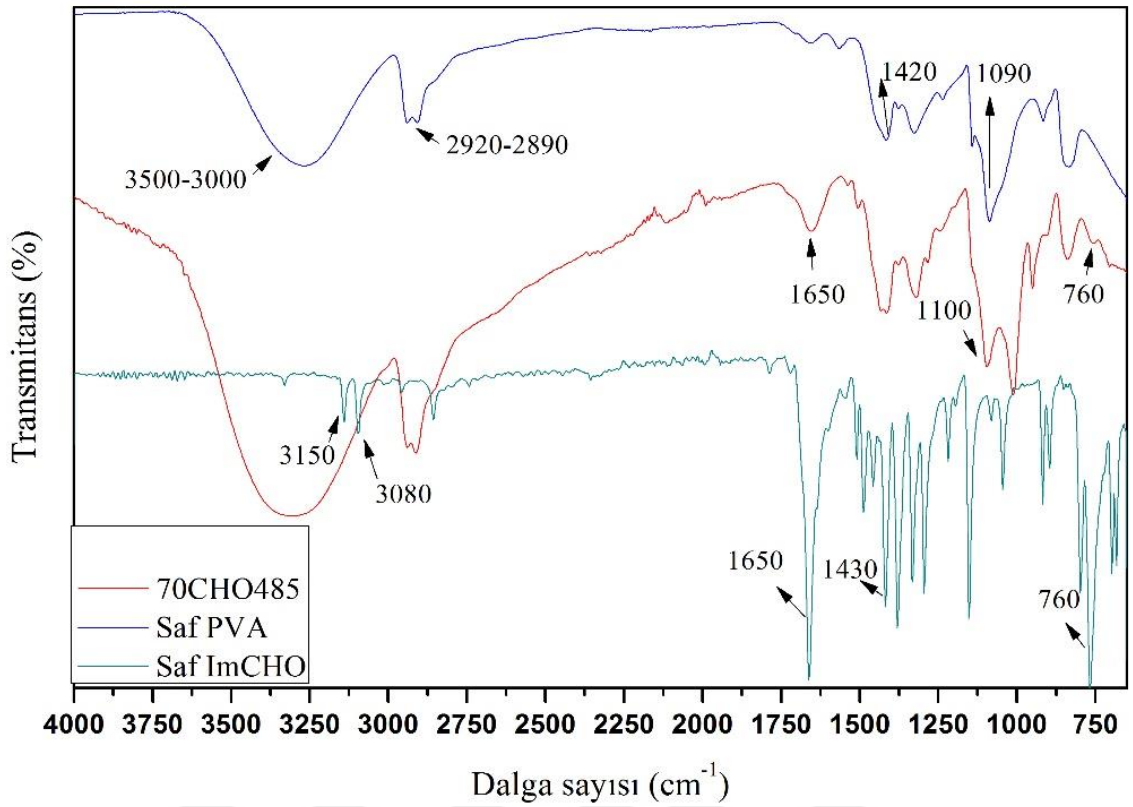


Şekil 4.3: 70CHO485 ürünü ^{1}H NMR spektrumu.

PVA zincirine asetalizasyon reaksiyonu sonucu bağlanan imidazol bileşiğinin protonları saf PVA'nın ^{1}H NMR spektrumunda yeni piklerin ortaya çıkmasına neden olmuştur(Şekil 4.3). Saf PVA'nın 4.20-4.75 ppm (OH), 3.75-3.95 ppm (CH) ve 1.20-1.60 ppm (CH_2)'de görülen piklerine ilave olarak, 3.65-4.00 ppm'de imidazol grubuna bağlı metil protonuna ait ve 7.00-7.40 ppm'de imidazol halkası protonuna ait olduğu düşünülen kimyasal kaymalar görülmüştür. Bu durum asetalizasyon reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiğini göstermiştir.

4.1.3. FTIR Analizi

Sentezlenen 70CHO485 ürünün FTIR analizi gerçekleştirilerek PVA yapısında oluşan yeni bağlar tespit edilmeye çalışılmış, spektrumda yer alan pikler yorumlanmış ve literatürle karşılaştırılmıştır. Saf PVA, saf ImCHO ve 70CHO485 ürünün FTIR spektrumları Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4: Saf PVA, saf ImCHO ve 70CHO485 ürünü FTIR spektrumları.

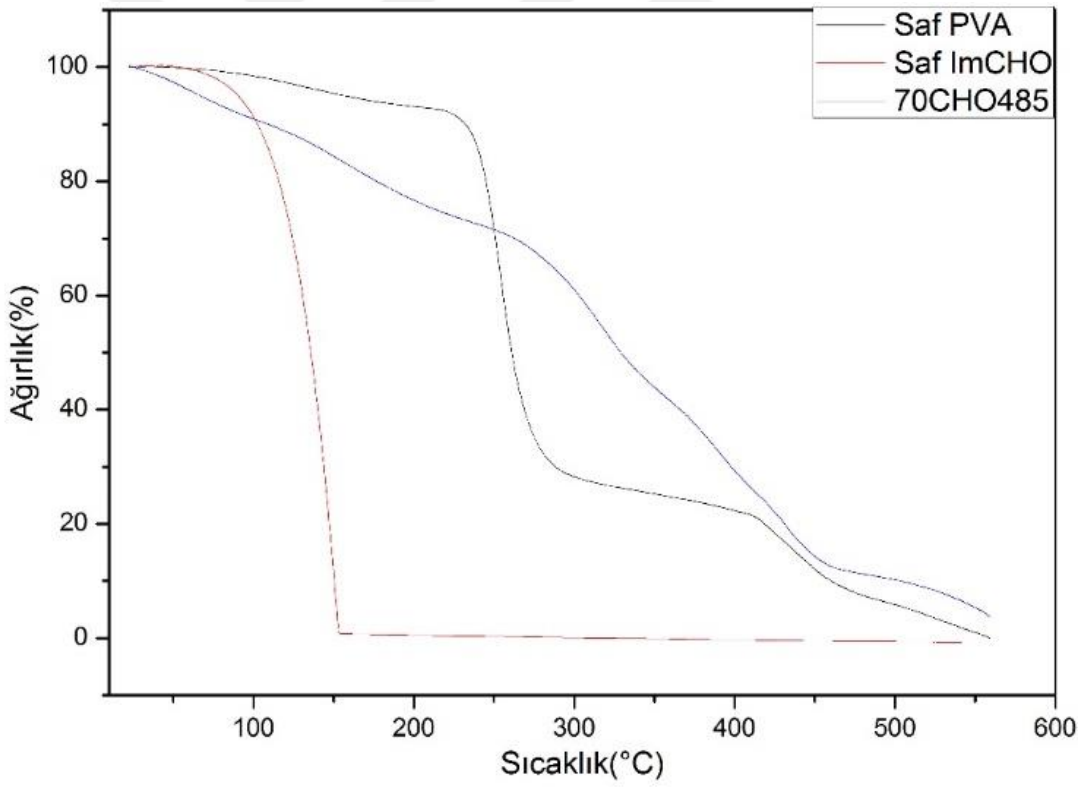
Saf Im-CHO'a ait piklerin 1700 cm^{-1} ile 690 cm^{-1} arasında olduğu görülmektedir. Im-CHO spektrumunda; 1650 cm^{-1}'de imidazol grubuna bağlı aldehit grubunun C=O bağ titreşimi ile imidazol halkasındaki C=C /C=N titreşimlerine ait pik olduğu[44], 1430 ve 1160 cm^{-1}'de sırasıyla imidazol grubu C-N ve C=N gerilme titreşimlerine ait pikler[45][24] olduğu düşünülmektedir. 760 cm^{-1}'de görülen pikin imidazol halkası bükülme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir[46].

Literatürde PVA'nın OH grubu ile dialdehit bileşiklerinin asetalizasyon reaksiyonu sonucu çapraz bağlı PVA hazırlanması ile ilgili çalışmalarda CHO-OH arasında oluşan C-O-C asetal bağına ait titreşimin 1130 cm^{-1} civarında pik verdiği rapor edilmiştir[47][48]. 70CHO485 FTIR spektrumunda görülen 1100 cm^{-1}'de pikin saf PVA'nın 1090 cm^{-1}'deki pikinin yarılması sonucu belirginleştiği ve literatür ile uyumlu olarak, PVA zincirindeki OH grupları ile ImCHO bileşiğinin aldehit grubu arasında asetalizasyon reaksiyonu ile oluşan asetal bağına (C-O-C) ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, bu pikin saf Im-CHO'nun spektrumda 1160 cm^{-1}'de görülen imidazol grubu C-N gerilme titreşimi ile örtüştüğü düşünülmektedir. 70CHO485 spektrumunda 1650 cm^{-1} ve 1420 cm^{-1} civarındaki piklerin şiddetinin saf PVA

spektrumundakine göre arttığı görülmektedir. Bu durumun PVA zincirine katılan imidazol grubunun C=N ve C-N titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 760 cm^{-1}'de zayıf şiddette açığa çıkan pikin PVA yapısına katılan imidazol halkası bükülme titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. FTIR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sonucunda asetalleşme reaksiyonu üzerinden imidazol yapısının PVA zincirine katılabildiği düşünülmektedir.

4.1.4. Termogravimetrik Analiz(TGA)

PVA yapısına imidazolyum gruplarının katılması sonucu polimerik yapının ısıl davranışının değişimini belirleyebilmek amacıyla termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre asetalizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiği düşünülen 70CHO485 reaksiyon ürününün TG analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.5: Saf PVA, saf ImCHO ve 70CHO485 ürünü TG eğrileri.

Şekil 4.5 incelendiğinde, saf PVA'nın ısıl bozunmasının üç adımda gerçekleştiği görülmektedir; 80-130˚C arasında yapıdan serbest suyun uzaklaşması ile % 7'lik ağırlık kaybı; 210-320˚C aralığında PVA zincirinden OH gruplarının su olarak ayrılması sonucunda % 65'lik ağırlık kaybı ve son olarak PVA ana zincirinin kırılması sonucunda 400-520˚C

arasında % 18'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. 550˚C'ye kadar toplam % 90'lık ağırlık kaybı oluşturmuştur. Holland ve Hay(2001) ve Thomas ve diğ.(2001) tarafından gerçekleştirilen PVA'ün ısıl bozunma ürünlerini inceledikleri çalışma sonuçları ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir[49][50].

Saf imidazol bileşiğinin TG eğrisinde, 145˚C'ye kadar %90 ağırlık kaybı görülmektedir. İmidazol bileşiğinin 70-74˚C olan kaynama sıcaklığının sürekli bir ağırlık kaybı görülmesine neden olduğu düşünülmektedir.

70CHO485 ürününün üç adımda bozunduğu görülmektedir. Birinci adım 20-210˚C sıcaklık aralığında yapıdaki serbest suyun ve imidazol gruplarının uzaklaşması sonucu gerçekleşmiş ve %30 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. İkinci adımda 210-450˚C sıcaklık aralığında PVA zincirindeki asetalizasyon reaksiyonuna girmemiş OH'nin ayrılması sonucu meydana gelen ısıl bozunma ile %60 ağırlık kaybı oluşmuştur. Üçüncü adımda ise PVA ana zincirinin kırılarak %10 ağırlık kaybına neden olmuştur. Saf PVA ana zincirinin 410˚C civarında kırılırken asetalizasyon sonrası bu sıcaklığın 450˚C'ye kaydığı gözlenmiştir[51].

4.1.5. Çözünürlük Bulguları

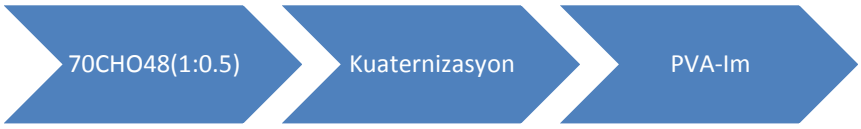
Asetalizasyon ürünün sıvı fazda kuaternizasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için çeşitli çözücülerde çözünebilmesi gereklidir. Bu nedenle70CHO485 ürünü çeşitli çözücülerde bekletilmiş ve çözünme davranışı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de yer almaktadır.

Tablo 4.2: 70CHO485'in çeşitli solventlerdeki çözünürlüğü.

	Su	**DMSO**	**NMP**
70CHO485	+	+	+

4.2. İMİDAZOLYUM FONKSİYONLU PVA (PVA-IM) KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

İmidazol fonksiyonlu PVA'nın(70CHO485) kuaternizasyon çalışmaları sonucu elde edilen imidazolyum fonksiyonlu PVA, PVA-Im olarak adlandırılmıştır(Şekil 4.6).

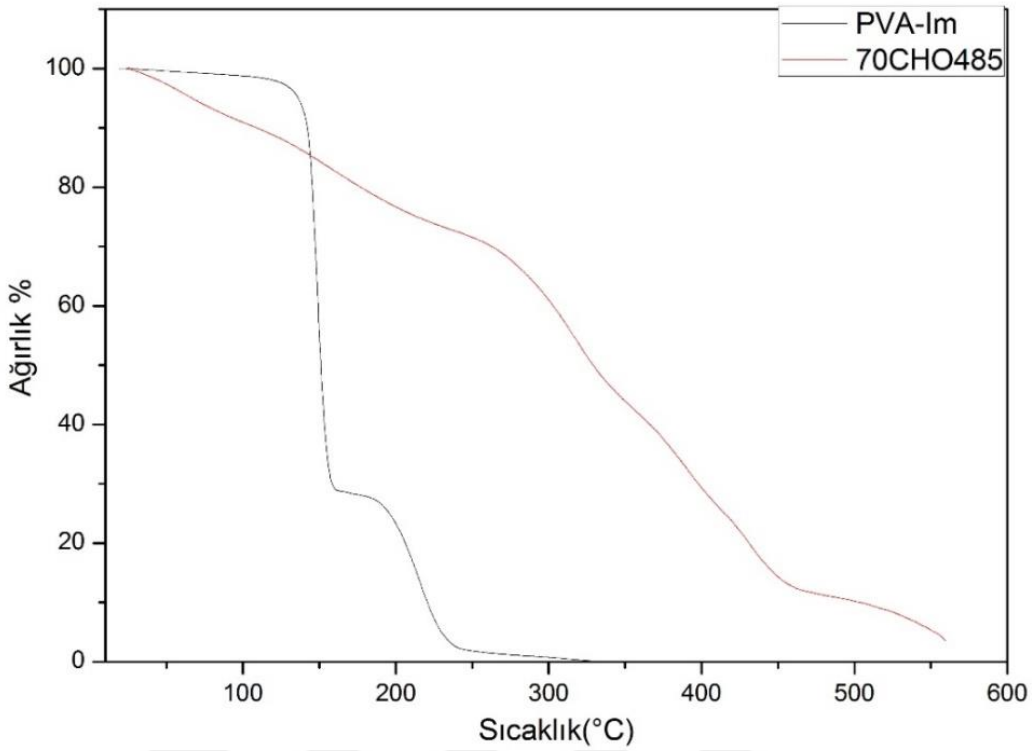


Şekil 4.6: PVA-Im sentez prosesi.

PVA-Im yapısının karakterizasyonu için ICP-MS, TG, XRD analizleri ile çözünürlük testi yapılmıştır.

Yapıya kuaternizasyon sonucu katılan Br içeriği ICP-MS analizi ile belirlenmiştir. ICP sonucu PVA-Im ürününün Br içeriğinin %15,9 olduğu tespit edilmiştir. Teorik olarak asetalizasyon derecesi üzerinden hesaplanan Br içeriğine(%15,4) çok yakın değer elde edilmiştir. Bu durum tüm imidazol gruplarının kuaternizasyonla imidazolyuma başarılı bir şekilde dönüştürülebildiğini göstermektedir.

Elde edilen PVA-Im yapısının ısıl dayanımını belirlemek için TG analizi yapılmıştır. 70CHO485 ürünüyle karşılaştırmalı olarak hazırlanan TG eğrisi Şekil 4.6'da yer almaktadır. PVA-Im bileşiğinin iki aşamada bozunduğu görülmektedr. İlk aşama 130˚C altında yapıdaki serbest suyun uzaklaşması sonucu gerçekleşmiş ve %5 ağırlık kaybına neden olmuştur. İkinci aşama imidazolyum gruplarının bozunmasından dolayı 130-163˚C sıcaklık aralığında meydana gelmiş ve %67 ağırlık kaybıyla sonuçlanmıştır. Lu ve diğ.(2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada imidazolyum gruplarının 160˚C civarında bozunduğu ifade edilmiştir[52]. Bu bakımdan PVA-Im ürünü termogravimetrik analizinin literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. PVA ana zincirinin kırılmasından dolayı gerçekleşen son aşama ise 163-363˚C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Kuaternizasyon reaksiyonunun PVA ve imidazol gruplarının ısıl dayanımını düşürdüğü görülmüştür.



Şekil 4.7: PVA-Im ve 70CHO485 ürünlerinin termogravimetrik analizi.

PVA-Im'den saf PVA-Im membranı hazırlamak veya kompozit membran hazırlarken kullanılmak üzere çözeltisini hazırlamak için ürününün çeşitli solventler içindeki çözünürlüğü incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir. Tablo 4.3'te görüldüğü gibi PVA-Im bileşiği; etanol, metanol ve asetonda çözünmeyip, DMSO ve DMF'te çözünmektedir. Sudaki çözünürlüğü ise sıcaklığa bağlı durumdadır.

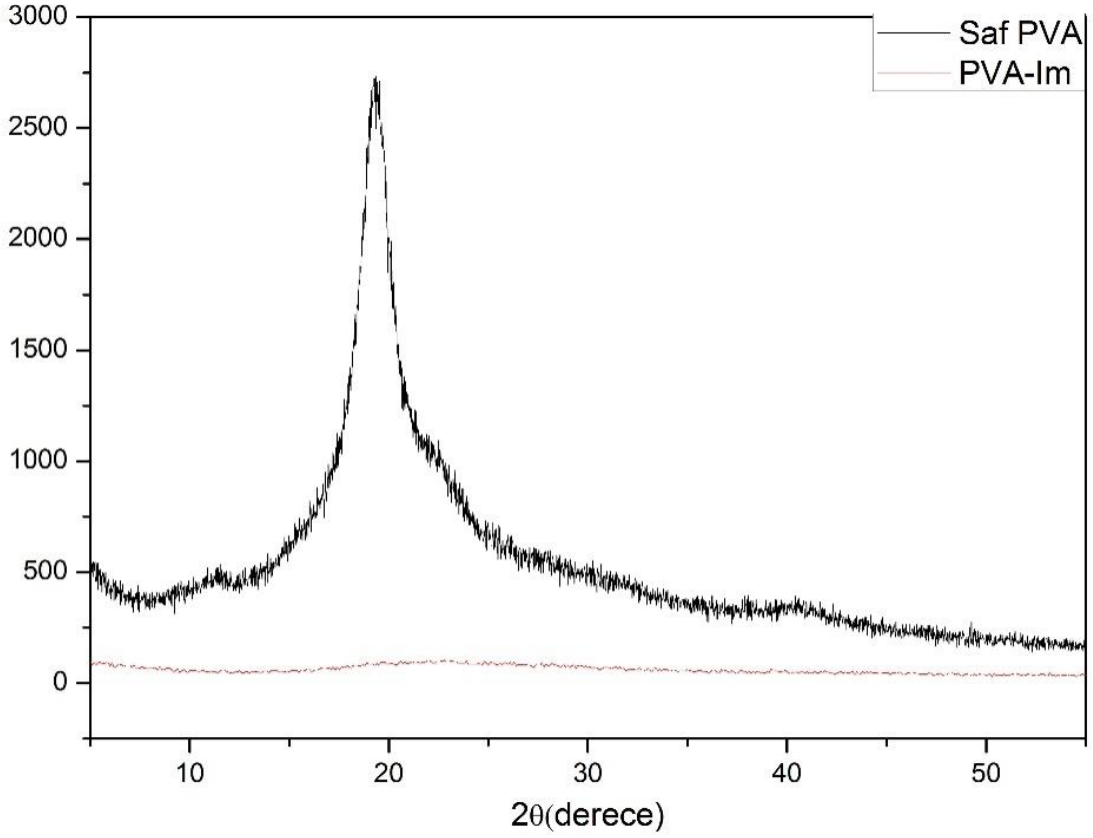
Tablo 4.3: PVA-Im ürününün çeşitli solventlerdeki çözünürlüğü.

	Su[a]	**Metanol**	**Etanol**	**Aseton**	**DMSO**	**DMF**
PVA-Im	+	-	-	-	+	+

a: yüksek sıcaklıktaki çözünürlük

İmidazolyum grubu varlığının PVA'nın amorf/kristalin yapısında meydana getirdiği değişimi incelemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD desenleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Yarı kristalin yapıdaki saf PVA, 2θ=19°'de pik vermektedir[53]. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi imidazolyum grubunun zincire katılması ile 19°'deki pik şiddeti keskin bir düşüş göstermiştir. Bu durum PVA matrisine imidazolyum gibi büyük bir grubun katılmasının zincirler

arasındaki etkileşimi azaltarak kristalin yapıyı azalttığı ve matristeki amorf kısımların arttığını göstermektedir.



Şekil 4.8: PVA-Im ve PVA'nın karşılaştırmalı XRD kırınım desenleri.

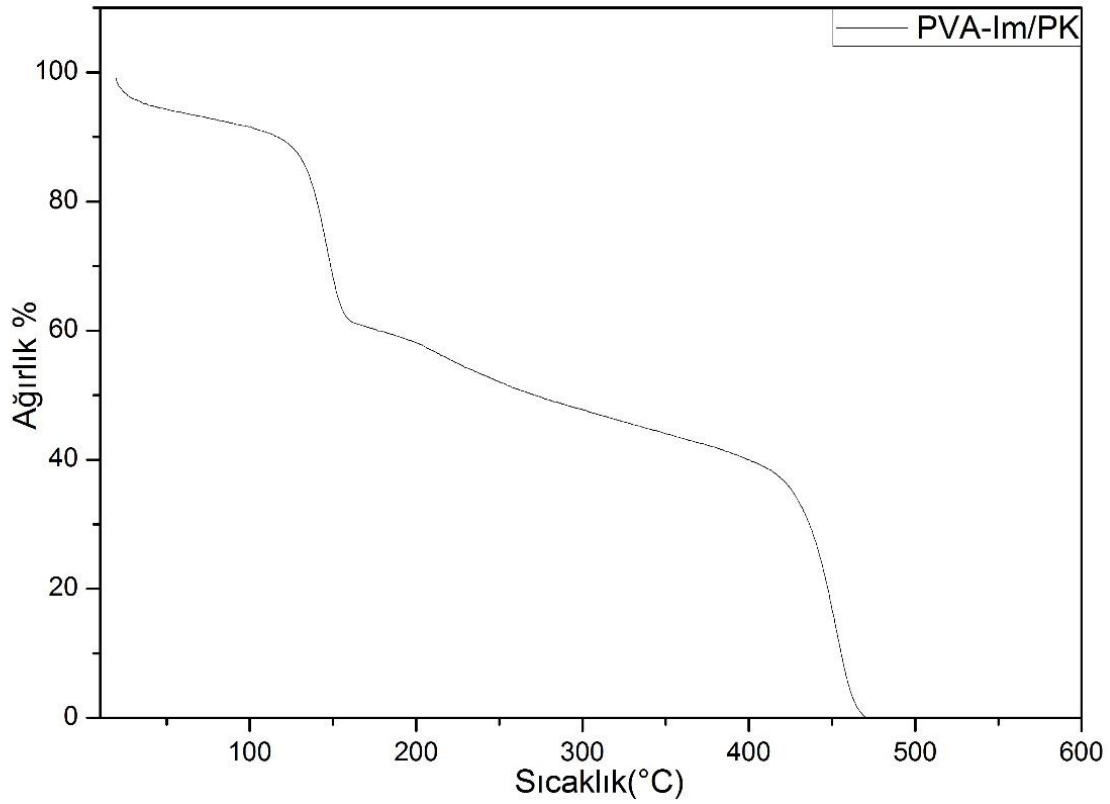
4.3. PVA-IM/PK KOMPOZİT MEMBRAN ÇALIŞMALARI

Sentezlenen PVA-Im'ün sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra kurumaya bırakılan çözeltiden suyun uzaklaşmasından sonrası yapı membran formu oluşturamamıştır. Bu nedenle gözenekli PK destek kullanılarak PVA-Im/PK kompozit membran hazırlanmıştır. PK membranın sahip olduğu elektrofilik karbonat grubunun, hücre ortamındaki hidroksil iyonlarının ADM katyonik gruplara karşı olan nükleofilik atağı minimize ederek membranın alkali ortam kararlılığını artıracağı öngörülmüştür.

Elde edile membranların TG analizi, su tutma, şişme oranı, iyon değişim kapasitesi, iyonik iletkenlik, metanol geçirgenlik, hidrolitik ve oksidatif dayanım testleri yapılmıştır.

4.3.1. Termogravimetrik Analiz(TGA)

PVA-Im/PK kompozit membranın ısıl dayanımı gösteren TG eğrisi Şekil 4.9'da yer almaktadır. Membranın dört adımda bozunduğu görülmektedir. 125˚C'nin altında gerçekleşen ilk adım serbest haldeki suyun buharlaşmasıyla oluşmuştur. İkinci adım 125-150˚C arasında meydana gelmiş ve %30 ağırlık kaybına neden olmuştur. Lu ve diğ.(2013) tarafından yapılan çalışmada imidazolyum katyonunun 160˚C civarında bozunduğu ifade edilmiştir[51]. Hazırlanan PVA-Im/PK kompozit membranın 125-150˚C'de görülen ağırlık kaybının imidazolyum katyonunun bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 150-425˚C aralığında PVA ana zincirinin ve son adımda polikarbonat yapısının bozunduğu düşünülmektedir. Geliştirilen PVA-Im/PK kompozit membranın Düşük Sıcaklık (30-60˚C) Yakıt Hücresi uygulamaları için yeterli ısıl dayanıma sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.9: PVA-Im/PK kompozit membranı TG eğrisi.

4.3.2. Su Tutma Oranı, Şişme Oranı ve İyon Değişim Kapasitesi Tayini

Şişme oranı membranın boyutsal kararlılığını, su tutma oranı ise hem mekanik dayanımını hem de iyonik iletkenliğini etkilemektedir. Membranın su tutma kapasitesi ve şişme

davranışının incelenmesi için gerçekleştirilen test sonucu Tablo 4.4'te yer almaktadır. Su tutma oranının % 72 olduğu ve kompozit membranın boyutsal kararlılığını koruyarak şişme göstermediği tespit edilmiştir. PVA-Im/PK kompozit membranın PVA-QAm/PK kompozit membrana göre daha düşük su tutma oranına sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 4.4: PVA-Im/PK kompozit membranın su tutma ve şişme oranı değerleri.

	Su Tutma Oranı(g/g)	**Şişme Oranı(%)**
PVA-Im/PK	0,72	0

Literatürde yer alan imidazolyum fonksiyonlu ADMlerde %48'den %93'e kadar farklı değerlerde su tutma oranları ve %25'e ulaşan şişme dereceleri mevcuttur[24][20]. Bahsedilen yüksek değerler membranların mekanik dayanımını kötü etkilemekte ve bu durum hücre performansını düşürmektedir.

Cao ve diğ.(2012) kuaternize polivinil benzil klorür(qPVB/OH^-) esaslı ADM ile hazırladıkları PTFE/qPVB/OH^- kompozit membranı karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Kompozit membranın saf membrana göre %30 oranında daha düşük su tutma oranı ve %14 oranında daha düşük şişme derecesine sahip olduğu rapor edilmiştir[54]. Böylece kompozit membran hazırlanarak mekanik dayanımda iyileşme sağlanmıştır. PVA-Im/PK kompozit membranının da su tutma oranı %72 ve şişme oranı %0 olup, kompozit yapıda membanların hazırlanması ile yeterli mekanik dayanıma sahip membranların başarılı bir şekilde hazırlanabildiği ve literatürde yer alan kompozit çalışması ile uyumlu sonuçlar alınabildiği görülmüştür. Mekanik analiz sonuçları ayrıca 4.3.5'te verilmiştir.

PVA-Im/PK kompozit membranın iyon değişim kapasitesi yapılan hesaplama sonucu 1,3 mmol/g olarak bulunmuştur.

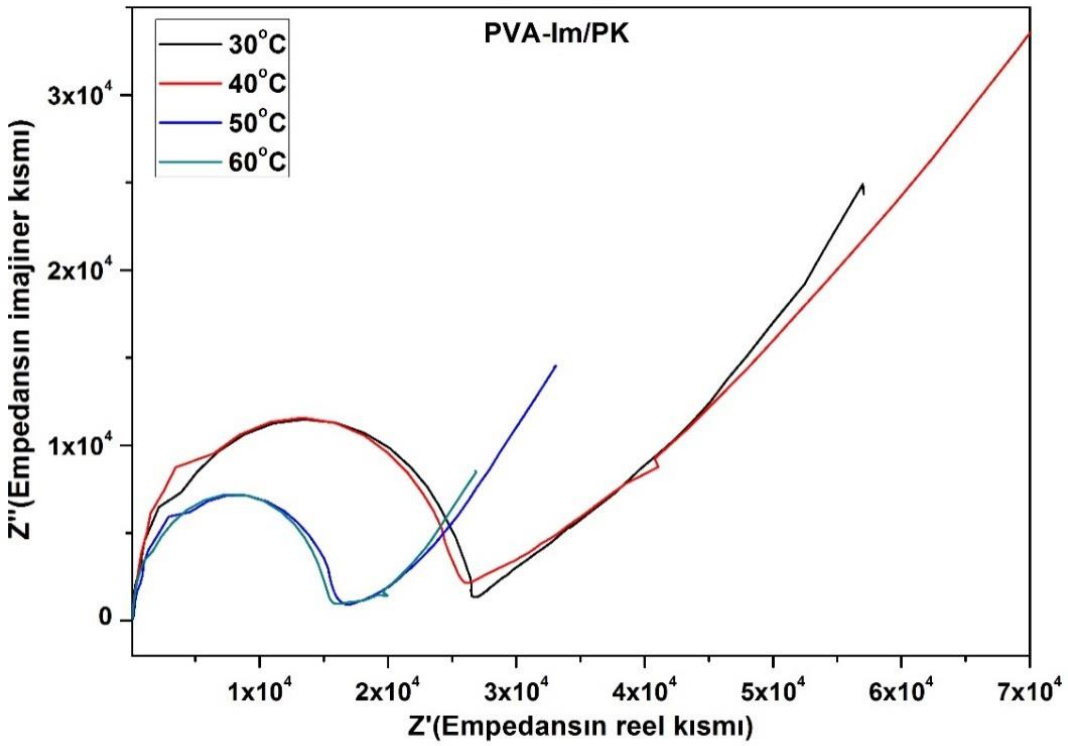
4.3.3. İyonik İletkenlik Testi

PVA-Im/PK kompozit membranın 20˚C'deki iyonik iletkenliği 7,8 mS/cm olarak bulunmuştur. Membranın farklı sıcaklıklardaki empedans analizleri ölçülerek elde edilen Nyquist eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10'da yer almaktadır. Grafik incelendiğinde sıcaklık arttıkça direncin düştüğü böylece iyonik iletkenliğin yükseldiği gözlemlenmiştir. Ran ve diğ.(2012) tarafından yapılan çalışmada imidazolyum fonksiyonlu PFO esaslı ADMlerin

yüsek sıcaklıktaki membran dirençlerinin düştüğü ve iyonik iletkenliklerinin yükseldiği rapor edilmiştir[23]. Bunun dışında Yang(2012) tarafından hazırlanan kuaternize PVA/PECH esaslı ADMlerin iyonik iletkenliklerinin sıcaklıkla beraber arttığı ifade edilmiştir[55]. Literatüre uyumlu olarak PVA-Im/PK kompozit membranın iyonik iletkenliğinin sıcaklığın 60˚C'ye yükseltilmesi ile 16 mS/cm'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Diğer sıcaklıklardaki iyonik iletkenlikler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: PVA-Im/PK iyonik iletkenlik-sıcaklık değişimi.

Sıcaklık (˚C)	20	30	40	50	60
İletkenlik (mS/cm)	7,8	9,2	9,6	15,5	16,0



Şekil 4.10: PVA-Im/PK kompozit membranın sıcaklık-iyonik iletkenlik grafiği.

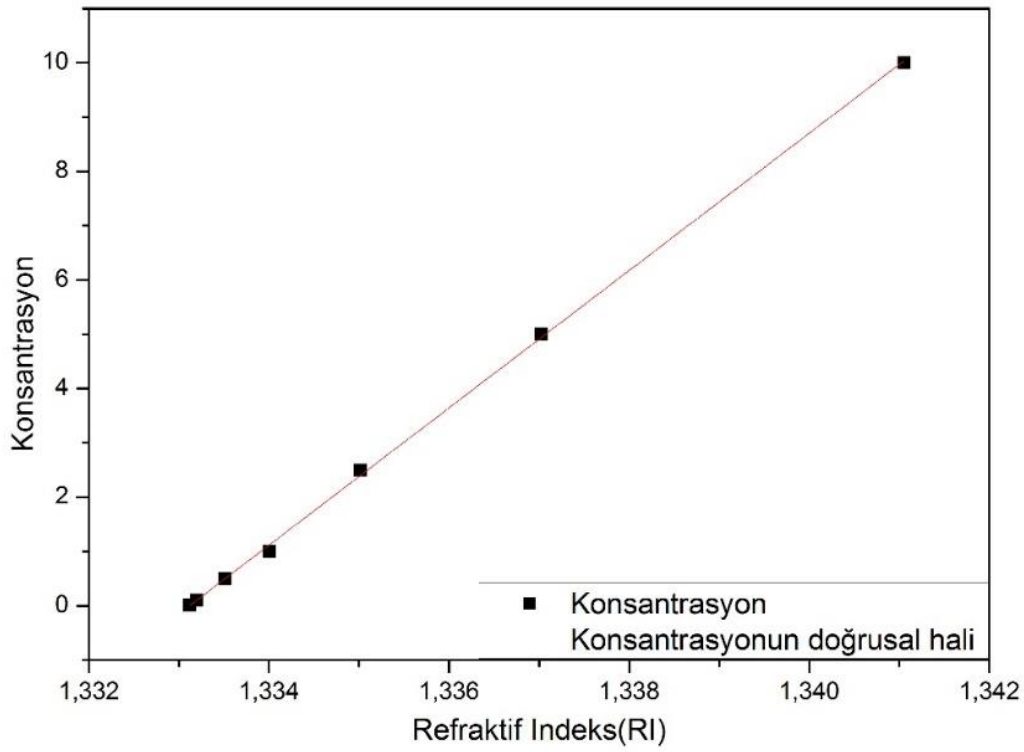
4.3.4. Alkali Ortam Dayanıklılığı Testi

ADMYH çalışma şartlarında ADMnin yüksek pH değerlerine karşı kimyasal kararlılığını sürdürebilmesi, bu yakıt hücresinin ticari gelişimi için büyük önem taşımaktadır. Membran 2M KOH çözeltisinde bekletilerek iyonik iletkenlik değişimi test edilmiştir. 19 gün sonunda iyonik iletkenlikte % 42 düşüş olduğu gözlemlenmiştir. PVA-QAm/PK kompozit

membranında bu kaybın %52 oranında olduğu saptanmıştır. PVA-Im/PK kompozit membranının alkali dayanımının PVA-QAm/PK kompozit membranından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Jang ve diğ.(2015) tarafından yapılan çalışmada imidazolyum fonksiyonlu bisfenol polikarbonat esaslı ADMler 1M KOH çözeltisinde bekletilmiş, 5 günün sonunda iletkenlikte yaklaşık % 28 oranında düşüş olduğu rapor edilmiştir[56]. Hazırladığımız PVA-Im/PK membranında bu oranın 5. gün % 22 oranında olup, hazırlanan kompozit membranın lietratüre göre daha yüksek kararlılık sergilediği tespit edilmiştir.

4.3.5. Metanol Geçirgenliği Testi

Test başlatılmadan önce 0,05 M, 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M, 0,75 M, 1 M, 3 M, 5 M, 7,5 M ve 10 M metanol çözeltilerinin refraktif indeksleri incelenerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur(Şekil 4.11).



Şekil 4.11: Metanol geçirgenliği testi için kalibrasyon eğrisi.

Denklem y=a+bx olmak üzere b eğimi ve a kesim noktasını vermektedir. RI refraktif indeksi, C konsantrasyonu belirtmektedir.

a=– 1685,54953 b=1264,36841

C = 1264,36841.(RI) – 1685,54953

Testin gerçekleştirilmesi için U borusu kullanılmış olup, borunun sol tüpüne destile su, sağ tüpüne ise 10 M metanol aktarılmıştır. Metanol geçirgenliği test ünitesine membran koyulmuş, saat başı su tarafından numune alınarak refraktif indeksi ölçülmüştür. Ölçüm sonucu sabitlenene kadar işleme devam edilmiştir. RI verileri yerine yazılarak konsantrasyon değerlerine geçilmiştir.

$$C = P * \frac{A * C_{A0}}{L} * \frac{t - t_0}{V_B} \quad (4.2)$$

4.2'de verilen denklem için;

P: Membran geçirgenliği(cm^2/s)

A: U borusu birleşim yeri alanı=1,539 cm^2

C_{A0}: Standart metanol konsantrasyonu=10 mol/L

L: Membran kalınlığı= 0,007 cm

t: Numune alınan zaman(s)

t_0: Başlangıç zamanı(s)

V_B: Numune alınırken su tarafındaki hacim(mL)

Hesaplama sonucunda PVA-Im/PK kompozit membranına ait metanol geçirgenliği hızı $P=1,1\times10^{-8}$ cm^2/s olarak bulunmuştur. Bu değerin 4.6.4 bölümünde yer alan PVA-QAm/PK kompozit membranın geçirgenlik hız değerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir.

4.3.6. Diğer Test Sonuçları

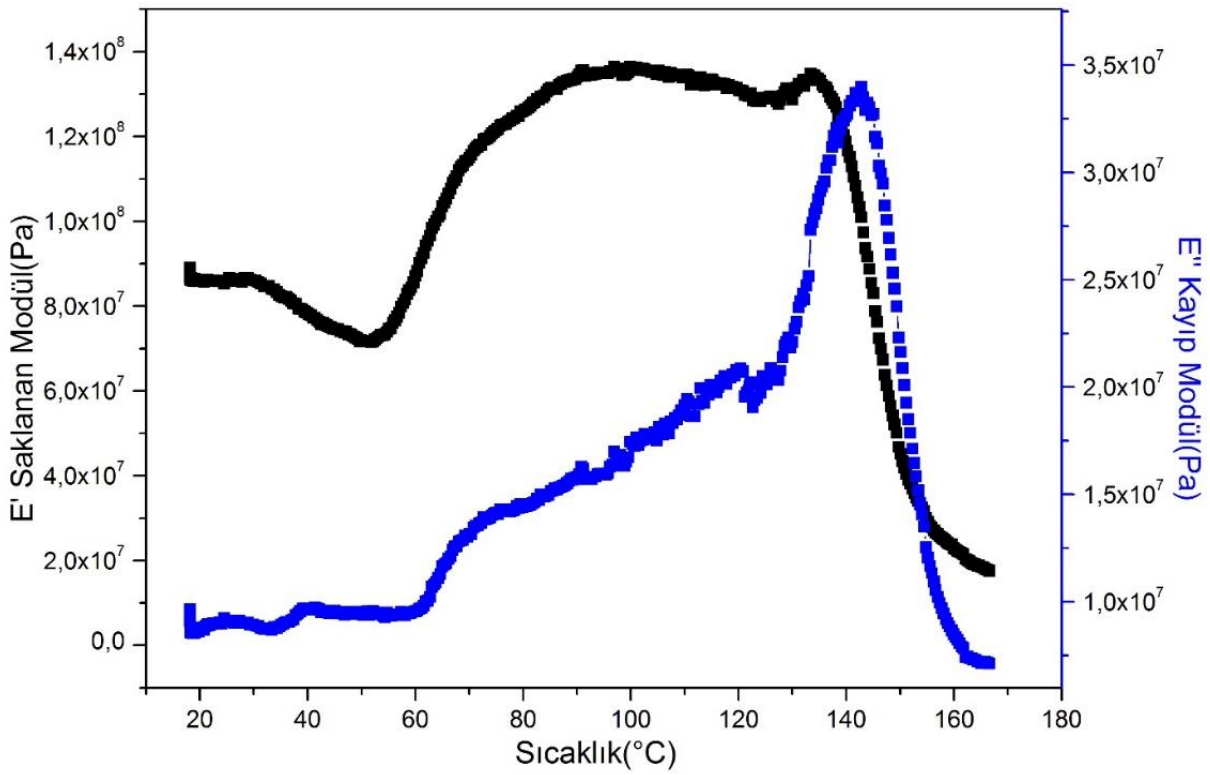
PVA-Im/PK kompozit membran için hidrolitik dayanım test sonucunun 144 saati aştığı gözlemlenmiştir. Bu sürenin bölüm 4.6.4'te verilen PVA-QAm/PK kompozit membran için de aynı şekilde olduğu gözlemlenmiştir.

PVA-Im/PK kompozit membranın oksidatif dayanımının 48 saat olduğu bulunmuştur. Saf PK membranın 3 saat olarak bulunma oksidatif dayanımı, PK destek üzerinde oluşan PVA-Im tabakasının oksidatif dayanımı arttırdığı düşünülmektedir. Bölüm 4.6.4 verilen PVA-

QAm/PK kompozit membranına (25 saat) göre daha yüksek oksidatif dayanıma sahip olunduğu görülmüştür. Bu durumun yükseltgenlere karşı imidazolyum gruplarının kuaternize amonyum gruplarından daha dayanıklı olasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

PVA-Im/PK kompozit membranın yüzey temas açısı ölçülmüş ve sonuç 34,5˚ olarak bulunmuştur. Bu açı değerinin 4.6.4 bölümündeki açı değerinden düşük olması, imidazol fonksiyonlu membranın amonyum fonksiyonlu olan membrandan (PVA-QAm/PK :42,4˚) daha hidrofilik bir yapıda olduğunu göstermektedir. Her iki membranın yüzey temas açısının 90˚'den küçük olması ise membranların hidrofilik yapıda olduğunu ispatlamaktadır.

Dinamik Mekanik Analiz(DMA) sonucu Şekil 4.12'de verilmiştir. Membranın saklanan modül değerinin 135˚C sıcaklığına kadar arttığı, bu sıcaklıktan sonra azaldığı görülmüştür. Kayıp modülün davranışının da benzer şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Yang ve diğ. (2012) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kuaternize amonyum fonsiyonlu PVA/ SiO_2 heterojen ADMın saklanan modül değerinin 100˚C'de $1{,}72\times10^8$ Pa rapor edilmiştir[57]. Tez kapsamında hazırlanan PVA-Im/PK kompozit membranın 100˚C'deki saklanan modül değerinin $1{,}36\times10^8$ Pa olduğu görülmektedir. PK ile desteklenen imidazolyum membranın mekanik dayanımının yeterli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.12: PVA-Im/PK kompozit membran DMA sonucu.

4.4. KUATERNİZE AMONYUM FONKSİYONLU PVA (PVA-QAM) KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

İmidazolyum grubunun ADMnin özelliklerine etkisinin ortaya konularak karşılaştırma yapılabilmesi için kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA(PVA-QAm) literatürde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.4.1. Elementel Analiz

Sentezlenen kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA'nın(PVA-QAm) içerdiği azot miktarı elementel analiz ile belirlenmiş, sonuçlar Tablo 4.6'da verilmiştir. Yapının sübstitüsyon derecesi(SD) PVA'nın kuaternize amonyum gruplarıyla temasının ve dolayısıyla kuaternizasyon miktarının bir ölçüsüdür. Sübstitüsyon derecesi hesaplanması için Xiong ve diğ.(2008) tarafından yapılan çalışmada yer alan formül kullanılmış olup 4.3'te verilmiştir[28]. Formülde yer alan X azot miktarını, 14 azotun molekül ağırlığını, 195,5

PVA'nın molekül ağırlığını ve 44 PVA'nın tekrarlanan biriminin molekül ağırlığını belirtmektedir.

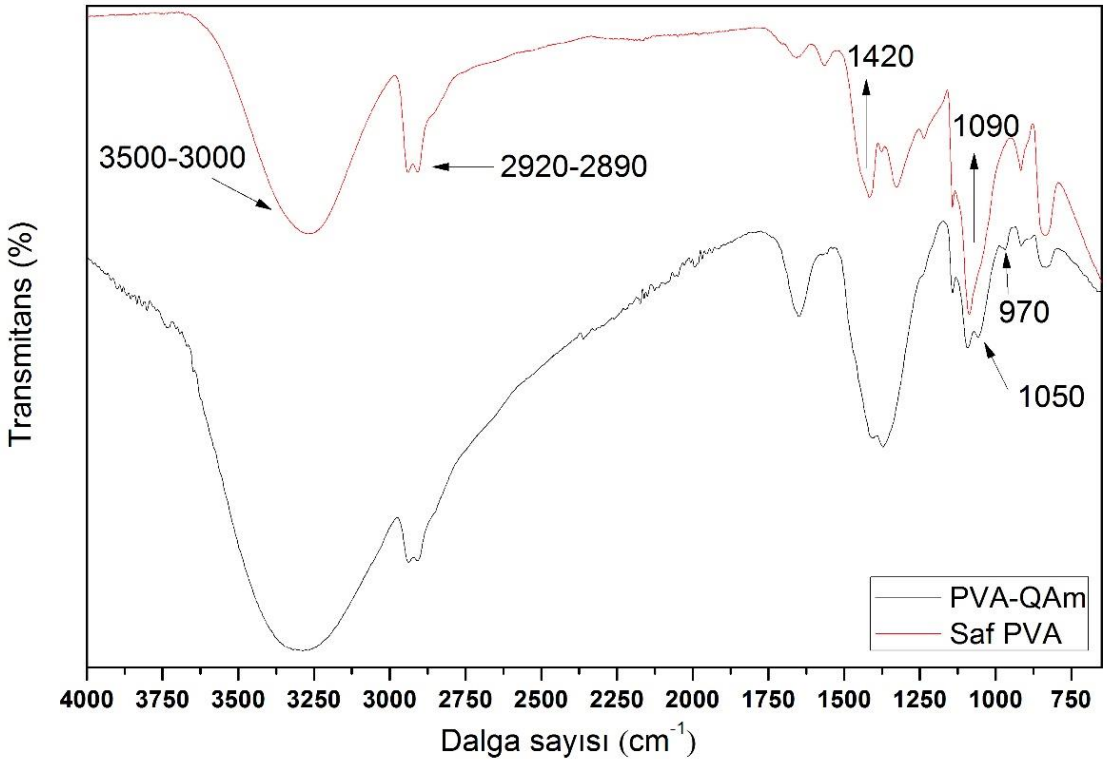
$$SD\ (\%) = \frac{\frac{X}{14}}{\frac{\left(100-\frac{195.5*X}{14}\right)}{44} + \frac{X}{14}} * 100 \qquad (4.3)$$

Tablo 4.6: Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA'nın(PVA-QAm) elementel analiz sonuçları.

	%N	**%C**	**%H**	**%SD**
PVA-QAm	0.88	46.17	9.01	3.06

4.4.2. FTIR Analizi

Sentezlenen kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA'nın FTIR analizi(Şekil 4.13) gerçekleştirilmiş ve spektrumda yer alan pikler saf PVA ile beraber yorumlanmıştır.



Şekil 4.13: Saf PVA ve PVA-QAm ürünü FTIR spektrumları.

Saf PVA'ya ait FTIR spektrumunda 3250 cm^{-1}'de hem yan zincirde bulunan hem de moleküller arası oluşan hidrojen bağından kaynaklanan O-H gerilim titreşimine ait karakteristik piki görülmektedir. PVA yapısındaki CH_2 grubu bükülme titreşimi 1420 cm^{-1}'de

absorbans göstermekte olup, 1090 cm^{-1}'de C-O ve 2890-2920 cm^{-1}'de C-H gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir[48][58].

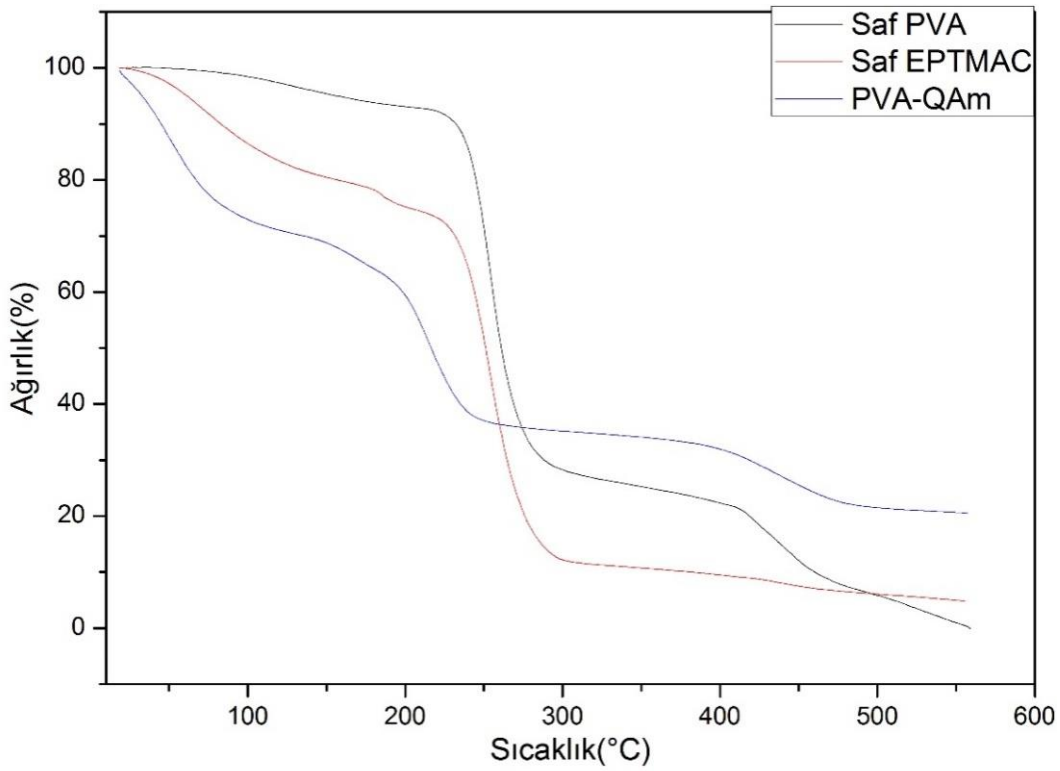
Literatürde yer alan çalışmalara göre saf EPTMAC(2,3-epoksi propil trimetil amonyum klorür) spektrumda 1261 cm^{-1}, 1485 cm^{-1}, 3024 cm^{-1} ve 3452 cm^{-1} dalga sayılarında pik vermektedir. 3024 cm^{-1} ve 1261 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pikler sırasıyla C-H ve epoksi eter titreşimlerinin gösterirken, 1485 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C-N gerilme titreşimini belirtmektedir. 3452 cm^{-1} dalga sayısında yer alan pik ise kurutmadan kalan suyun O-H gerilme titreşimini ifade etmektedir[59].

Şekil 4.11 incelendiğinde 968 cm^{-1} dalga sayısında yer alan alifatik C-N bağının karakteristik piki, sentezlenen kuaternize fonksiyonlu PVA'da küçük bir kayma ile 970 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir ve kuaternize amonyum gruplarının PVA ana zincirine başarıyla bağlandığını göstermektedir[28].

1050 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik ise PVA ile EPTMAC'ın epoksi grubu arasındaki reaksiyon sonucu oluşan C-O-C eter bağı simetrik gerilmesine ait olup sonuçlar literatürle uyumludur[60].

4.4.3. Termogravimetrik Analiz(TGA)

PVA-QAm'nin ısıl dayanımı termogravimetrik (TG) analiz ile belirlenmiştir. Saf PVA, saf EPTMAC ve PVA-QAm ürünün TG eğrileri Şekil 4.14'te yer almaktadır.



Şekil 4.14: Saf PVA, saf EPTMAC ve PVA-QAm ürünü TG eğrileri.

Saf PVA'nın ısıl davranışı 4.1.4 bölümünde açıklanmıştır.

Saf PVA'nın ısıl davranışı 4.1.4 bölümünde ayrıntılı bir şekilde incelenmişti. Şekil 4.14'te saf EPTMAC'ın üç ana adımda bozulduğu görülmektedir. İlk adım 225˚C sıcaklık aralığında %25 ağırlık kaybıyla birlikte gerçekleşmiştir. İkinci adımın 225-300˚C arasında %65 ağırlık kaybıyla beraber meydana gelmiştir. Son adım ise 300-550 ˚C sıcaklık aralığında oluşmuş ve %10 ağırlık kaybına neden olmuştur. Literatürde saf EPTMAC ile ilgili termogravimetrik analize rastlanılmamıştır.

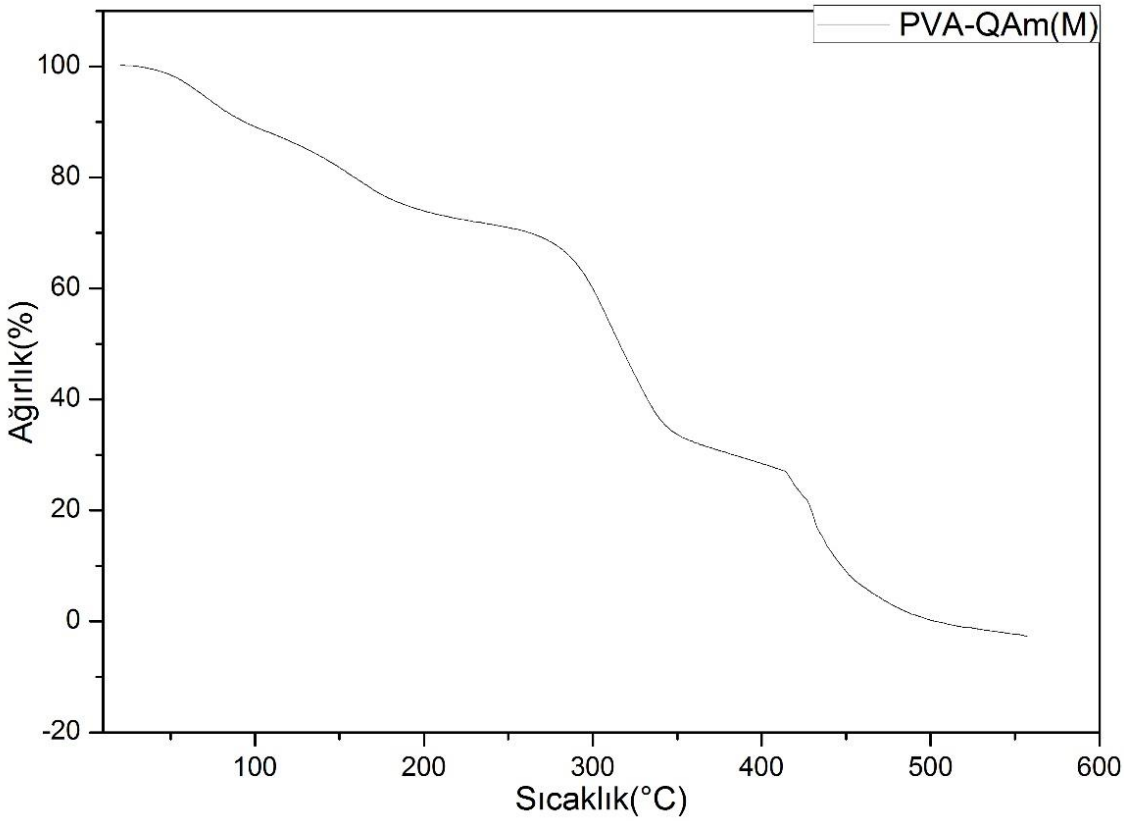
PVA-QAm ürünü içerdiği serbest suyun 110˚C civarında uzaklaşmasından sonra iki aşamalı ısıl bozunmaya uğramıştır. 220˚C'de maksimum bozunma hızına sahip ilk aşamada kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA yapısının bozunmasının gerçekleştiği düşünülmektedir. Liao ve diğ.(2015) tarafından yapılan çalışmada da 215˚C de kuaternize PVA yapısının bozunması sonucu ağırlık kaybının oluştuğu rapor edilmiştir[61]. Tez kapsamında sentezlenen PVA/QAm homojen membranın TG analizi sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. 400˚C civarında da artık PVA ana zincirinin bozulması sonucu oluşan ağırlık kaybı görülmektedir.

4.5. PVA-QAM MEMBRAN(PVA-QAM(M)) ÇALIŞMALARI

Sentezlenen amonyum fonksiyonlu PVA ile çözelti döküm tekniği kullanılarak homojen membran hazırlanmış, çapraz bağlama reaksiyonundan sonra karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

4.5.1. Termogravimetrik Analiz(TGA)

Hazırlanan kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı membranın TG analizi Şekil 4.15'te verilmiştir. Membran sentezi ve çapraz bağlama reaksiyonu ile ısıl dayanım davranışında değişiklik olmadığı ve sıcaklıkla oluşan ağırlık kaybı oranlarının da pek değişmediği gözlenmiştir. 50-100˚C sıcaklık aralığında yaklaşık % 10 ağırlık kaybının oluştuğu görülmüştür. PVA-Im/PK kompozit membrana göre daha düşük ısıl dayanım sergiledikleri belirlenmiştir.



Şekil 4.15: Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı membranın(PVA-QAm(M)) TG eğrisi.

4.5.2. Su Tutma Oranı ve Şişme Oranı Testi

PVA-QAm membranına uygulanan su tutma ve şişme oranı testlerinin sonucu Tablo 4.7'de yer almaktadır.

Tablo 4.7: PVA-QAm membranının su tutma ve şişme oranı değerleri.

	Su Tutma Oranı(g/g)	Şişme Oranı(%)
PVA-QAm	2,62	45

Membranın yüksek su tutma ve şişme oranı değerlerinin gözenekli PK destek kullanımıyla düşürüldüğü 4.6.2 bölümünde anlatılmıştır.

PVA-QAm/PK kompozit membranların daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu ve boyutsal kararlılığını koruduğu görülmüştür.

4.5.3. İyon Değişim Kapasitesi Tayini

PVA-QAm homojen membranın IEC değeri 2,4 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Gopi ve Bhat (2017) tarafından hazırlanan amonyum fonksiyonlu PVA esaslı ADMlerin IEC değerlerinin 0,3 mmol/g'dan 0,73 mmol/g'a kadar değişmekte olduğu belirtilmiştir[29]. PVA-QAm'nin daha yüksek IEC değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum iyonik iletkenlik açısından pozitif bir durum oluşturmaktadır. PVA-QAm/PK kompozit membranların daha düşük IEC değerine sahip olduğu görülmüştür.

4.5.4. İyonik İletkenlik Testi

Membranın 20˚C'deki iyonik iletkenliği 1 mS/cm olarak ölçülmüştür. Farklı sıcaklıklarda empedans analizi gerçekleştirilen membranın elde edilen iyonik iletkenlikleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8: PVA-QAm iyonik iletkenlik-sıcaklık değişimi.

Sıcaklık (˚C)	20	30	40	50	60
İletkenlik (mS/cm)	1,0	4,6	6,1	7,0	8,8

Beklenildiği gibi sıcaklık artışı ile iyonik iletkenlik artmıştır. PVA-Im/PK ile karşılaştırıldığında iletkenliklerin çok düşük kaldığı görülmektedir, bu durum imidazol fonksiyonlu PVA'ün daha yüksek azot içeriği dolayısıyla asetalizasyonla zincire bağlanan imidazolyum grubunun daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PVA-Qm/PK ile karşılaştırıldığında düşük sıcaklıklarda PVA-QAm homojen membranı daha düşük iletkenlik göstermiştir. Bu durumun homojen PVA-QAm membranının kalınlığının (90 μm), PK destek ile hazırlanan kompozit membranlarınkilerin ise ortalama 40μm olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İyonik iletkenlik hesabı için kullanılan denklemde kalınlık artışının ioynik iletkenliği negatif yönde etkilediği görülmektedir.

4.5.5. Metanol Geçirgenliği Testi

Kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı homojen membranın(PVA-QAm(M)) metanol geçirgenlik hızı Bölüm 4.3.4'de açıklandığı şekilde hesaplanmış ve $P=3,5 \times 10^{-8}$ cm^2/s olarak bulunmuştur. Xiong ve diğ.(2008), tarafından kuaternize amonyum fonksiyonlu çapraz bağlı PVA esaslı ADMler hazırlanmıştır. 30˚C'de metanol geçirgenlikleri test edilen membranlar

için bu değer (1-4,1) x 10^{-6} cm^2/s olarak ifade edilmiştir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen amonyum fonksiyonlu PVA esaslı membranların daha düşük metanol geçirgenlik hız değerine sahip olduğu görülmüştür[28].

4.5.6. Diğer Test Sonuçları

Hidrolitik dayanım testi sonucunda PVA-QAm homojen membranın 80˚C'deki suda kırılganlaştığı süre 48 saat olarak ölçülmüştür. Bu değerin 4.6.4 bölümündeki PVA-QAm/PK kompozit membranın değerinden (144 saat) düşük olması, kompozit membranı oluşturan PK destek yapısının hidrolitik dayanımı iyileştirildiğini göstermektedir.

Membranın oksidatif dayanım testi sonucu 48 saat olarak bulunmuştur. Bu sürenin 4.6.4 bölümünde verilen PVA-QAm/PK kompozit membranın değerinden (25 saat) daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun, PVA-QAm ve PK ile kompozit membran hazırlanması sonucu PK'ın zayıf oksidatif direncinin kompozit membranın oksidatif dayanımını düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Alkali ortam dayanıklılığı testi sonucunda, 15 gün sonunda membranın iyonik iletkenliğinde % 46 kayıp olduğu tespit edilmiştir. Bu değerin 4.6.4 bölümünde verilen PVA-QAm/PK değerinden (% 52) düşük olduğu görülmektedir. PVA-QAm homojen membranı alkali dayanım testi sürecinde 15. gün membran bütünlüğünü kaybederek yırtılmıştır. PVA-QAm/PK kompozit membran ise 19 gün süren test süresinde bütünlüğünü yapısını koruyarak, 19. gün sonunda % 52 oranında iletkenlik kaybı değerine ulaşmıştır. Aradaki farkın test süresinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

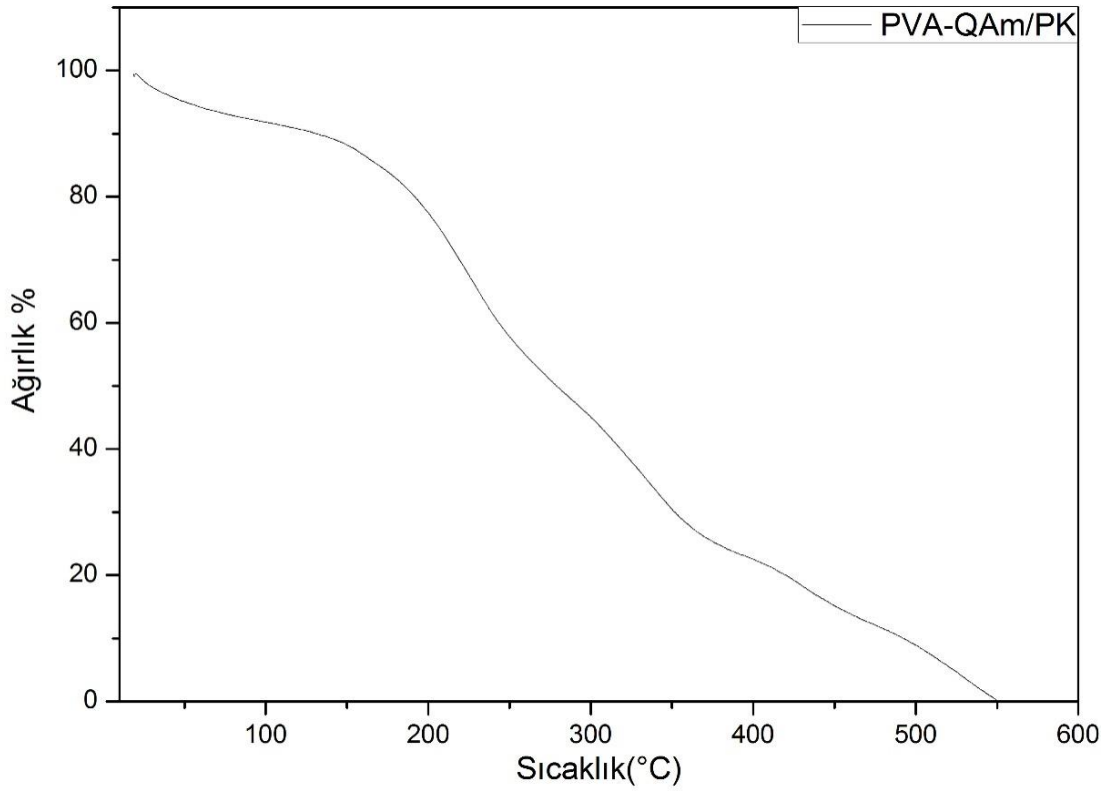
Temas açısı ölçümleri sonucunda, PVA-QAm membranın yüzey temas açısı 42,6˚ olarak bulunmuştur. Bu açı bölüm 4.6.4'te PVA-QAm/PK kompozit membranının temas açısından (44,2˚) daha küçüktür. Kompozit yapı sonucu hidrofilitenin çok az değiştiği görülmüştür.

4.6. PVA-QAM/PK MEMBRAN ÇALIŞMALARI

Sentezlenen amonyum fonksiyonlu PVA ile membran hazırlanmış ve ilgili karakterizasyon testleri 4.5 başlığında anlatılmıştır. Bu bölümde PVA-QAm ve gözenekli PK destek kullanılarak hazırlanan PVA-QAm/PK kompozit membranın karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

4.6.1. Termogravimetrik Analiz(TGA)

Hazırlanan PVA-QAm/PK kompozit membranın ısıl dayanımı TG analizi ile karakterize edilmiştir. Analiz sonucu Şekil 4.16'da verilmiştir. Kompozit membranın üç adımda bozunduğu görülmüştür. İlk adım 10-150˚C sıcaklık aralığını kapsamaktadır ve membranda bulunan serbest suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci adım 150-350˚C arasındaki bölgede gerçekleşmiştir ve yaklaşık %60'lık ağırlık kaybını oluşturmaktadır. Bu kısımda kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA'nın bozunduğu düşünülmektedir. Üçüncü adım 350-550˚C bölgesinde meydana gelmiştir ve ağırlık kaybının polikarbonat membranın bozunmasından dolayı oluştuğu düşünülmektedir. Yang ve diğ.(2011) tarafından hazırlanan kuaternize PVA/kuaternize SiO_2 anyon değişim kompozit membranın üç adımda bozunduğunu rapor edilmiştir[62]. İlk adımın 80-150˚C sıcaklık aralığında serbest ve bağlı suyun buharlaşmasından, ikinci 250-290˚C aralığında PVA fim yapısının bozulması sonucu % 70 ağırlık kaybnının oluştuğu, 410˚C üzerinde de PVA ana zincirinin kırılması sonucu ağırlık kayıplarının oluştuğu rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada, Liao ve diğ.(2015) tarafından rapor edilen TG analizi sonuçlarında 215˚C de kuaternize PVA yapısının bozunması sonucu ağırlık kaybının oluştuğu belirtilmektedir[61]. Tez kapsamında hazırlanan PVA-QAm/PK kompozit membranında TG analiz sonuçlarının literatürle ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.16: PVA-QAm/PK TG eğrisi.

4.6.2. Su Tutma Oranı ve Şişme Oranı Testi

Hazırlanan kompozit membran için su tutma ve şişme oranı değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Literatür taramasında kuaternize amonyum fonksiyonlu homojen membranların %25'e varan şişme oranı değerlerine sahip olduğu görülmüştür[29]. Buna karşın Cao ve diğ.(2012) tarafından gerçekleştirilen çalışmada kuaternize polivinil benzil klorür(qPVB/OH^-) esaslı ADM ile hazırlanan PTFE/ qPVB/OH^- kompozit membranın %7 gibi oldukça düşük şişme değeri sergilediği raporlanmıştır[54]. PVA-QAm/PK kompozit membranının su tutma ve şişme oranı değerlerinin PVA-QAm homojen membranın değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum tez çalışmamız kapsamında ve literatürde yer alan Cao ve diğ. tarafından sentezlenen kompozit yapıların su tutmayı engellediği ve boyutsal kararlılığı arttırdığı görülmüştür.

Tablo 4.9: PVA-QAm/PK kompozit membran su tutma ve şişme oranı değerleri.

	Su Tutma Oranı(g/g)	**Şişme Oranı(%)**
PVA-QAm/PK	2,02	0

4.6.3. İyon Değişim Kapasitesi Tayini

Hesaplama sonucunda PVA-QAm/PK kompozit membranının IEC 1.7 mmol/g olarak bulunmuştur. Yang C.C. tarafından yapılan bir çalışmada hazırlanan kuaternize amonyum PVA/PECH kompozit membranların gösterdiği en yüksek IEC değerinin 0,64 mmol/g olduğu kaydedilmiştir[55]. Hazırlanan PVA-QAm/PK kompozit membranın IEC değerinin bu değerin yaklaşık 3 katı olduğu görülmüştür. PVA-QAm homojen membranın 2,4 mmol/g IEC değeri kompozit membran hazırlanmasıyla 1,7 mmol/g'a düşmüştür. Bu durm PK ile kompozit yapı hazırlanması sonucu birim ağırlık başına düşen PVA-QAm miktarının daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

4.6.4 İyonik İletkenlik Test Sonuçları

İyonik iletkenlik testine göre membranın 20˚C'deki iyonik iletkenliği 5,9 mS/cm olarak ölçülmüştür. Kompozit membran hazırlanmasıyla PVA-QAm'nin sahip olduğu iyonik iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda empedans analizi gerçekleştirilen membranın elde edilen iyonik iletkenlikleri Tablo 4.10'da verilmiştir. Değerler incelendiğinde tez kapsamında hazırlanan diğer membranlarda olduğu gibi sıcaklık artışı ile iletkenliğin arttığı görülmüştür.

Tablo 4.10: PVA-QAm/PK iyonik iletkenlik-sıcaklık değişimi.

Sıcaklık (˚C)	20	30	40	50	60
İletkenlik (mS/cm)	5,9	6,1	6,2	7,2	7,6

4.6.5. Diğer Test Sonuçları

Alkali ortam dayanıklılığı testi için 2M KOH çözeltisinde bekletilen membranda 19 gün sonra %52 oranında iyonik iletkenlik düşüşü saptanmıştır. Bu değerin 4.5.4'te yer alan değerden yüksek olduğu görülmüştür. PVA-QAm homojen membranı alkali dayanım testi sürecinde 15. gün membran bütünlüğünü kaybederek yırtılmıştır. PVA-QAm/PK kompozit membran ise 19 gün süren test süresinde bütünlüğünü yapısını koruyarak, 19. gün sonunda % 52 oranında iletkenlik kaybı değerine ulaşmıştır. Aradaki farkın test süresinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

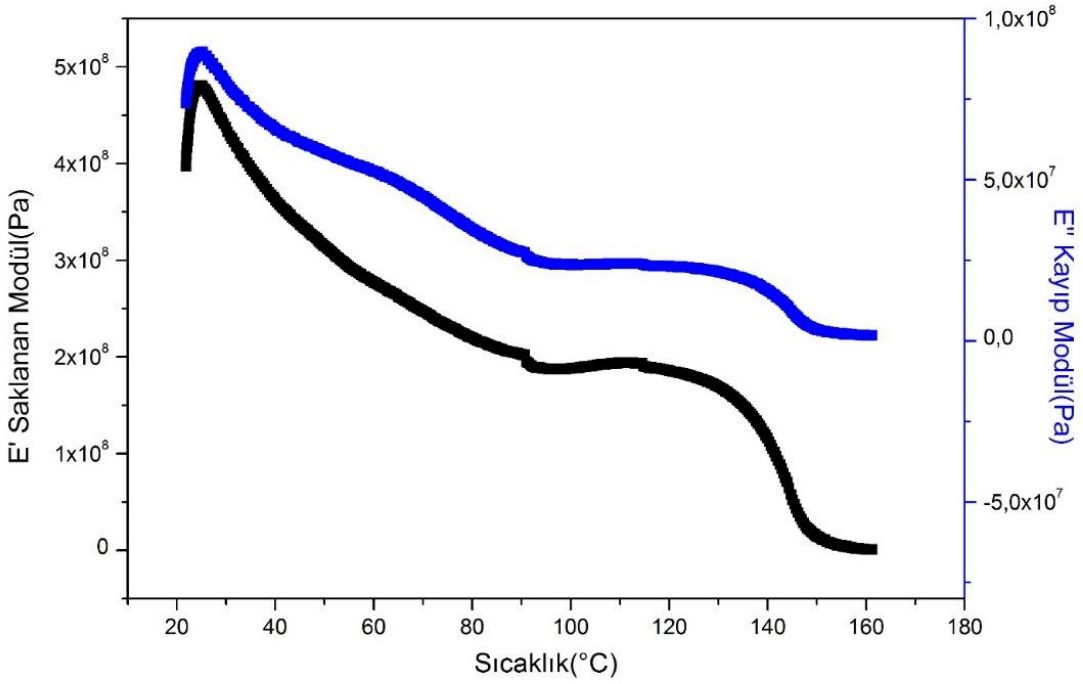
Hidrolitik dayanım test sonucunun 144 saati aştığı gözlemlenmiştir. Bu sürenin 4.5.6 bölümünde verilen PVA-QAm membranın hidrolitik dayanımınından (48 saat) yüksek olup, kompozit yapı oluşması ile hidrolitik dayanımın arttığı tespit edilmiştir

Oksidatif dayanım test sonucunun 25 saat olduğu gözlemlenmiştir. Bu sürenin PVA-QAm homojen membranın 48 saat olan değerinden daha düşüktür. Kompozit membranda destek olarak kullanılan PK'ın oksidatif dayanımının düşük olmasından dolayı PVA-QAm ile hazırlanan kompozit membranların oksidatif dayanımlarının zayıfladığı görülmüştür.

Gerçekleştirilen temas ölçümü sonucunda, PVA-QAm/PK kompozit membranın yüzey temas açısı 44,2˚ olarak bulunmuştur. Temas açısının 90˚'den küçük olması membranların hidrofilik özelliğe sahip olduğunu göstemektedir.

Membranın metanol geçirgenlik hızı $P=9,2\times10^{-8}$ cm^2/s olarak bulunmuştur.

Membrana uygulanan Dinamik Mekanik Analiz(DMA) sonucunda elde edilen Sıcaklık-Saklanan Modül(E')/ Kayıp Modül(E") değişimleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17: PVA-QAm/PK kompozit membran DMA sonucu.

Şekil 4.17 incelendiğinde yaklaşık 88˚C'de bir değişim olduğu fark edilmektedir. Bu sıcaklık PVA'nın camsı geçiş sıcaklığı olup, bu sıcaklıktan sonra polimer molekülleri hareket etmeye başlamaktadır[62]. Camsı geçiş sıcaklığından önceki kısımda(camsı bölge) her iki modül değerinin de düşük bir miktar azaldığı, 88-115˚C'ye arasında sıcaklıktan etkilenmediği görülmüştür. Membranın camsı geçiş sıcaklığında olduğu gibi, 20-130˚C aralığında da 10^8'den büyük saklanan ve kayıp modül değerlerinin olduğu görülmüş ve membranın düşük sıcaklık yakıt hücreleri uygulamaları için alternatif olabileceği düşünülmüştür.

Vinodh ve diğ.(2010) tarafından gerçekleştirilen çalışmada Polistiren Etilen Bütilen Polistiren(PSEBS) polimer matrisine kuaternize amonyum grupları eklenerek ADMler hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlara DMA yapılmış ve sıcaklık arttıkça E' değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Kuaternize ADMnin 120˚C'de $3x10^6$ Pa E' değerine olduğu rapor edilmiştir. Tez çalışması kapsamında PVA-QAm/PK kompozit ADM hazırlanması ile E' değerinin 120˚C'deki $18,5x10^8$ Pa olarak ölçülmüştür. Sentezlenen PVA-QAm/PK kompozit membranın mekanik dayanımının PSEBS esaslı membrandan daha yüksek olduğu anlaşılmıştır[63].

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasında ADMYH uygulamaları için literatürde yer almayan imidazolyum fonksiyonlu PVA esaslı ADM hazırlanması amaçlanmıştır. Bu nedenle öncelikle imidazol fonksiyonlu PVA sentezi yapılmıştır. Aldehit grubu içeren 1-metil-2-imidazol-karbosaldehit ile PVA'ün asetalizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonucundan elde edilen azot içeriği ile asetalizasyon derecesi belirlenmiştir. Asetalizasyon derecesi PVA zincirine katılan imidazol grubunu göstermekte olup, iyonik iletkenliği sağlayacak birimlerdir. PVA zincirine fazla miktarda imidazol grubunun katılması iyonik iletkenliğin artmasını sağlayacaktır. Asetalizasyon reaksiyonu için optimum koşullarının 1:0.5 PVA:İmidazol mol oranı, 70˚C ve 48 saat olduğu belirlenmiş, yaklaşık % 13 asetalizasyon derecesine ulaşılabilmiştir. İmidazol gruplarının kuaternizasyonu gerçekleştirilerek katyonik grup olan imidazolyum grupları elde edilebilmektedir. Elde edilen imidazol fonksiyonlu PVA'ün kuaternizasyonu gerçekleştirilerek imidazolyum fonksiyonlu PVA (PVA-Im) yapıları başarılı bir şekilde sentezlenebilmiştir. PVA-Im'ün sulu çözeltisi ile çözelti döküm tekniği kullanılarak membran yapısı oluşturulmaya çalışılmıştır. Farklı koşullarda yapılana denemelerde polimer çözeltisinin membran formunu almadığı, sert ve kırılgan bir film oluşturduğu görülmüştür. Bu nedenle gözenekli polimerik destek (Polikarbonat-PK) ile birlikte imidazolyum fonksiyonlu PVA/PK kompozit membran (PVA-Im/PK) sentezlenmiş ve hem mekanik dayanımı yüksek hem de karbonat gruplarının elektrofilik yapısı sayesinde alkali dayanımı iyileştirilmiş membranlar elde edilmesi hedeflenmiştir.

İmidazolyum gruplarının ADMnin özellikleri üzerine etkisini görebilmek için kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA esaslı ADMler (PVA-QAm(M)) tez kapsamında hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Aynı zamanda kuaternize amonyum fonksiyonlu ve gözenekli polimerik destek(PK) kullanılarak kuaternize amonyum fonksiyonlu PVA/PK kompozit membranlar da (PVA-QAm/PK) hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar hem PVA-QAm(M) hem de PVA-Im/PK ile karşılaştırılmıştır.

Literatürde yer alan imidazolyum fonksiyonlu ADMlerde %48'den %93'e kadar değişen miktarlarda su tutma ve %25'e kadar çıkabilen şişme oranlarının mevcut olduğu görülmüştür[24][20]. Cao ve diğ.(2012) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada bisfenol karbonat esaslı ADM ve bu ADM ile hazırlanan kompozit membran karşılaştırıldığında,

kompozit membranla birlikte su tutma oranında %30 ve ve şişme oranında %14 düşüş yaşandığı rapor edilmiştir. Literatürle uyumlu olarak PVA-QAm/PK kompozit membran hazırlanmasıyla PVA-QAm(M)'nin su tutma değerinin %60 ve şişme değerinin %45 oranında düştüğü ve böylece mekanik dayanım ile boyutsal kararlılığın iyileştirildiği tespit edilmiştir. Bu durumun polikarbonat destek sayesinde gerçekleştiği düşünülmektedir.

Literatürde hem Ran ve diğ.(2012) tarafından hazırlanan imidazolyum fonksiyonlu PFO esaslı ADMlerin hem de Yang(2012) tarafından hazırlanan kuaternize PVA/PECH esaslı ADMlerin iyonik iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla birlikte arttığı raporlanmıştır[23][55]. Literatürle uyumlu olarak tez kapsamında sentezlenen tüm membranların iyonik iletkenliklerinin sıcaklıkla arttığı gözlemlenmiştir. 20˚C'de PVA-QAm/PK kompozit membranın iyonik iletkenliğinin hem PVA-QAm homojen membranın hem de PVA-QAm/PK kompozit membranından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 60˚C'de PVA-Im/PK kompozit membranın iletkenliğinin 16 mS/cm'ye ulaştığı görülmüştür. PVA-Im/PK kompozit membranı (7,8 mS/cm) PVA-QAm/PK kompozit membrana (5,9 mS/cm) göre yüksek iyonik iletkenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. İmidazolyum gruplarının kuaternize amonyum gruplarına göre daha iyi iletim gösterdiği düşünülmektedir. Chen ve diğ.(2012) tarafından yapılan çalışmada imidazolyum fonksiyonlu Poliflorenil Eter Keton Sülfon(PFEKS) esaslı ADMlerin amonyum fonksiyonlu PFEKS esaslı membranlara göre daha yüksek iletkenlik sergiledikleri rapor edilmiş olup, tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar ile uyumlu oldukları görülmektedir[24]. Alkali ortam dayanım testleri değerlendirildiğinde PVA-Im/PK kompozit membranın PVA-QAm/PK membrana göre daha düşük iletkenlik kaybına uğradığı tespit edilmiştir. Qui ve diğ.(2012) tarafından yapılan bir çalışmada imidazolyum ve amonyum fonksiyonlu ADMlerin 1M KOH çözeltisinde bekletilerek gerçekleştirilen alkali dayanım testlerinde imidazolyum fonksiyonlu membranların iletkenliklerini uzun süre koruyabildikleri, amonyum fonksiyonluların ise hızlı bir şekilde bozunarak yüksek iyonik iletkenlik kaybına uğradıkları rapor edilmiştir[64]. Tez kapsamında elde edilen imidazolyum fonksiyonlu ADMlerin kuaternize amonyum fonksiyonlu membranlara göre alkali ortamda karalılıklarının daha yüksek olduğu literatür ile uyumlu olarak tespit edilmiştir[65]. PVA-Im ile elde edilen membranın daha yüksek kararlılık göstermesinin, konjuge imidazol halkasının rezonans etkisi sonucu katyonun pozitif yük yoğunluğunu düşürmesi ve bunun sonucunda nükleofilik hidroksil saldırısına neden olan OH ile

etkileşimin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Jang ve diğ.(2015) tarafından hazırlanan ve 1M KOH çözeltisinde 5 gün süreyle bekletilen imidazolyum fonksiyonlu bisfenol polikarbonat esaslı ADMlerin iyonik iletkenliğinde %28 oranında düşüş rapor edilmiştir[57]. PVA-Im/PK'nın iyonik iletkenliğinde aynı süre için %22 düşüş gerçekleşmesi, tez kapsamında hazırlanan kompozit membranın literatüre göre daha yüksek kararlılık sergilediğini göstermektedir. PVA-Im/PK'nin su tutma ve metanol geçirgenlik hızı değerlerinin PVA-QAm/PK'ya göre düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun imidazolyum fonksiyonlu PVA zincirlerininda daha hacimli imidazol halkasının serbest hacmi düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. DMA analizlerinden her iki kompozit membranında düşük sıcaklıklarda yeterli mekanik dayanım gösterdikleri tespit edilmiştir.

PVA-QAm/PK kompozit membranın özellikleri PVA-QAm homojen membran ile karşılaştırılarak kompozit yapının etkisi belinlenmeye çalışılmıştır. Kompozit membranın homojen membrana göre daha yüksek iyonik iletkenlik ve alkali ortam dayanımına, daha düşük su tutma ve şişme oranına sahip olduğu görülmüştür. Kompozit yapıda membran hazırlanması ile görülen iyonik iletkenlik artışının, homojen PVA-QAm membranının kalınlığının (90 μm), PK destek ile hazırlanan kompozit membranlarınkilerin ise ortalama 40μm olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İyonik iletkenlik hesabı için kullanılan denklemde kalınlık artışının ioynik iletkenliği negatif yönde etkilediği görülmektedir. Alkali ortam iyonik iletkenlik kararlılık testi sırasında 15. günde membran bütünlüğünü kaybederek yırtılmasına karşılık, PVA-QAm/PK kompozit membran bütünlüğünü korumuştur. Bu durum kompozit yapı ile membranın kimyasal dayanımının arttırıldığını göstermektedir.

Sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde; (i) imidazolyum gruplarının iyonik iletkenliklerinin amonyum gruplarından daha yüksek olduğu, (ii) imidazolyum gruplarının alkali ortam kararlılıklarının daha yüksek olduğu, (iii) kompozit membran hazırlanması ile su tutma oranının düşürüldüğü, (iv) kompozit yapı ile boyutsal kararlılığın sağlanabildiği ve (v) kompozit yapı ile kimyasal dayanımın arttığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1]. Bıyıkoğlu, A., 2003, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3), 523-542

[2]. http:www.inovasyon.org/pdf/euva.bolum4.pdf

[3]. Çelik, S., Alkan, M., 2018, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(2), 966-978

[4]. Yılmaz, A., Ünvar, S., Aydın, S., Ekmen, M., 2017, *Technological Applied Sciences*, 12(4), 185-192

[5]. İçingür, Y., Kireç, L., 2011, Bir Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilinde Kullanılmak Üzere Gaz Akış Plakaları Tasarımı ve Denenmesi, *Politeknik Dergisi*, 14(1), 31-37

[6]. http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/yakitpilleri/cev346-yakit-pilleri.pdf

[7]. Dekel, D.R., 2018, Review of Cell Performance in Anion Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 375, 158-169

[8]. Merle, G., Wessling, M., Nijmeijer, K., 2011, Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells: A Review, *Journal of Membrane Science*, 377(1-2), 1-35

[9]. Albayrak Arı, G., Iojoiu, C., Sanchez, J., 2016, Synthesis and Characterization of Stable Anion Exchange Membranes: The Addition of Electron-withdrawing Group, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 20(3), 442-447

[10]. Couture, G., Alaaedine, A., Boschet, F., Ameduri, B., 2011, Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells, *Progress in Polymer Science*, 36(11), 1521-1527

[11]. Gopi, K.H., Peera S.G., Bhat, S.D., Sridhar, P., Pitchumani, S., 2014, Preparation and characterization of quaternary ammonium functionalized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) as anion exchange membrane for alkaline polymer electrolyte fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(6), 2659-2668

[12]. Wang, G., Weng, Y., Chu, D., Chen, R., Xie, D., 2009, Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity, *Journal of Membrane Science*, 332(1-2), 63-68

[13]. Tuan, C.M., Kim, D., 2016, Anion-exchange membranes based on poly(arylene ether ketone) with pendant quaternary ammonium groups for alkaline fuel cell application, *Journal of Membrane Science*, 511, 143-150

[14]. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/imidazolium#section=Top

[15]. Özdemir, S., 2009, *Naftilimid İmidazolyum Tuzlarının Sentezi ve Karakterizasyonları*, Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

[16]. Price, S.C., Williams, K.S., Beyer, F.L., 2014, Relationships between structure and alkaline stability of imidazolium cations for fuel cell membrane applications, *ACS Macro Letters*, 3(2), 160-165

[17]. Si, Z., Qiu, L., Dong, H., Gu, F., Li, Y., Yan, F., 2014, Effects of substituents and substitution positions on alkaline stability of imidazolium cations and their corresponding anion exchange membranes, *ACS Applied Materials&Interfaces*, 6(6), 4346-4355

[18]. Wang, Z., Parrondo, J., Ramani, V., 2016, Alkaline Stability of Poly(Phenylene Oxide) Based on Anion Exchange Membranes Containing Imidazolium Cations, *Journal of The Electrochemical Society,* 163(8), F824-F831

[19]. Rao, A.H.N., Nam, S.Y., Kim, T.H., 2015, Comb-shaped alkyl imidazolium-functionalized poly(arylene ether sulfone)s as high performance anion-exchange membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 8571–8580

[20]. Zhang, F., Zhang, H., Qu, C., 2011, Imidazolium functionalized polysulfone anion exchange membrane for fuel cell application, *Journal of Materials Chemistry,* 21(34), 12744–12752

[21]. Hao, Z., Na, Z., Wen-jia, M., Cheng-ji, Z., Hui, N., 2013, Preparation of Anion Exchange Membrane Based on Imidazolium Functionalized Poly(arylene ether ketone), *Chemical Research in Chinese Universities*, 29(4), 811—815

[22]. Yang, C., Wang, S., Ma, W., Jiang, L., Sun, G., 2015, Comparison of alkaline stability of quaternary ammonium- and 1,2-methylimidazolium-based alkaline anion exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 487, 12–18

[23]. Ran, J., Wu, L., Varcoe, J.R., Ong, A.L., Poynton, S.D., Xu, T., 2012, Development of imidazolium-type alkaline anion exchange membranes for fuel cell application, *Journal of Membrane Science*, 415–416, 242–249

[24]. Chen, D., Hickner, M.A., 2012, Degradation of Imidazolium- and Quaternary Ammonium Functionalized Poly(fluorenyl ether ketone sulfone) Anion Exchange Membranes, *ACS Applied Materials&Interfaces*, 4(11), 5775−5781

[25]. Patachia, S., Valente, A.J.M., Papanceaa, A., Lobo, V.M.M., 2009, *Poly(Vinyl Alcohol) PVA Based Membranes*, Nova Science Publishers Inc., New York, ISBN: 978-1-61470-598-7

[26]. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-642-40872-4_514-1.pdf

[27]. Yang, Y., Gao, H., Lu, F., Zheng, L., 2014, Preparation and characterization of directional conducting and lower methanol permeable ultrathin membrane based on poly (vinyl alcohol) and imidazolium compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30), 17191-17200

[28]. Xiong, Y., Fang, J., Zeng, Q.H., Liu, Q.L., 2008, Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 311(1-2), 319–325

[29]. Gopi, K.H., Bhat, S.D., 2017, Anion exchange membrane from polyvinyl alcohol functionalized with quaternary ammonium groups via alkyl spacers, *Ionics*, 24(4), 1097-1109

[30]. Fu, J., Qiao, J., Wang, X., Ma, J., Okada, T., 2010, Alkali doped poly(vinyl alcohol) for potential fuel cell applications, *Synthetic Metals*, 160(1-2), 193–199

[31]. Wu, Y., Luo, J., Yao, L., Wu, C., Mao, F., Xu, T., 2012, PVA/SiO_2 anion exchange hybrid membranes from multisilicon copolymers with two types of molecular weights, *Journal of Membrane Science*, 399–400, 16–27

[32]. Gong, Y., Liao, X., Xu, J., Chen, D., Zhang, H., 2016, Novel anion-conducting interpenetrating polymer network of quaternized polysulfone and poly(vinyl alcohol) for alkaline fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(13) 5816-5823

[33]. Lu, S., Xiu, R., Xu, X., Liang, D., Wang, H., Xiang, Y., 2014, Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly(ethersulphone)–poly (vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly(ethersulphone)–poly (vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 464, 1–7

[34]. Hu, J., Wan, D., Zhu, W., Huang, L., Tan, S., Cai, X., Zhang, X., 2014, Fabrication of a High-Stability Cross-Linked Quaternized Poly(epichlorolydrin)/PTFE Composite Membrane via a Facile Route, *ACS Applied Materials&Interfaces*, 6(7), 4720-4730

[35]. Guo, T.Y., Zeng, Q.H., Zhao, C.H., Liu, Q.L., Zhu, A.M., Broadwell, I., 2011, Quaternized polyepichlorohydrin/PTFE composite anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 371(1-2), 268–275

[36]. Jung, H., Fujii, K., Tamaki, T., Ohashi, H., Ito, T., Yamaguchi, T., 2011, Low fuel crossover anion exchange pore-filling membrane for solid-state alkaline fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 373(1-2), 107–111

[37]. Stoica, D., Ogier, L., Akrour, L., Alloin, F., Fauvarque, J-F., 2007, Anionic membrane based on polyepichlorhydrin matrix for alkaline fuel cell: Synthesis, physical and electrochemical properties, *Electrochimica Acta*, 53(4), 1596–1603

[38]. Kim, K.H., Ahn, S.Y., Oh, I.H., Ha, H.Y., Hong, S.A., Kim, M.S., Lee, Y., Lee, Y.C., 2004, Characteristics of the Nafion®-impregnated polycarbonate composite membranes for PEMFCs, *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 577–581

[39]. Gohil, J.M., Karamanev, D.G., 2015, Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol Polyelectrolyte-Based Membrane-Anode Assembly for Hybrid Fe^{3+}/H_2 Redox Flow Microbial Fuel Cell, *Chemical Engineering Journal*, 259, 25-33

[40]. Deligöz, H., Yılmaztürk, S., Yılmazoğlu, M., Damyan, H., 2010, The effect of self-assembled multilayer formation via LbL technique on thermomechanical and transport properties of Nafion®112 based composite membranes for PEM fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 351, 131-140.

[41]. Deligöz, H., Vatansever, S., Koç, S.N., Öksüzömer, F., Özgümüş, S., Gürkaynak, M.A., 2008, Preparation of Sulfonated Copolyimides Containing Aliphatic Linkages as Proton-Exchange Membranes for Fuel Cell Applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 1216–1224

[42]. Gümüşoğlu T., Albayrak Arı, G., Deligöz, H., 2011, Investigation of salt addition and acid treatment effects on the transport properties of ionically cross-linked polyelectrolyte complex membranes based on chitosan and polyacrylic acid, *Journal of Membrane Science*, 376(1-2), 25–34

[43]. Ye, L., Zhai,L., Fang, J., Liu, J., Li, C., Guan, R., 2013, Synthesis and characterization of novel cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes based on morpholine for anion exchange membranes, *Solid State Ionics*, 240, 1–9

[44]. Zarrin, H., Jiang, G., Lam, G.Y.Y., Fowler, M., Chen, Z., 2014, High performance porous polybenzimidazole membrane for alkaline fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(32), 18405-18415

[45]. Hu, Q., Shang, Y., Wang, Y., Xu, M., Wang, S., Xie, X., Liu, Y., Zhang, H., Wang, J., Mao, Z., 2012, Preparation and characterization of fluorinated poly(aryl ether oxadiazole)s anion exchange membranes based on imidazolium salts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17), 12659-12665

[46]. Guo, M., Fang, J., Xu, H., Li, W., Lu, X., Lan, C., Li, K., 2010, Synthesis and characterization of novel anion exchange membranes based on imidazolium-type ionic liquid for alkaline fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 362(1-2), 97–104

[47]. Tsai C., Lin C., Hwang B., 2010, A novel crosslinking strategy for preparing poly(vinyl alcohol)–based proton-conducting membranes with high sulfonation, *Journal of Power Sources*, 195, 2166-2173

[48]. Mansur H.S., Sadahira C.M., Souza, A.N., Mansur A.A.P., 2008, FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, Material Science&Engineering, 28, 539-548

[49]. Holland, B.J., Hay, J.N., 2001, The thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Polymer*, 42(16), 6775-6783

[50]. Thomas P.S., Guerbois J.P. Russell G.F., Briscoe B.J., 2001, FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 501-508

[51]. Yang, Y., Wang, J., Zheng, J., Li, S., Zhang, S., 2014, A stable anion exchange membrane based on imidazolium salt for alkaline fuel cell, *Journal of Membrane Science*, 467, 48-55

[52]. Lu, W., Shao, Z.G., Zhang, G., Zhao, Y., Li, J., Yi, B., 2013, Preparation and characterization of imidazoliumfunctionalized poly(ether sulfone) as anion exchange membrane and ionomer for fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9285-9296

[53]. Ye, Y.S., Cheng, M.Y., Xie, X.L., Huang, Y.J., Chang, F.C., Hwang, B.J., 2013, Alkali doped polyvinyl alcohol/graphene electrolyte for direct methanol alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources*, 239, 424-432.

[54]. Cao, Y.-C., Scott, K., Wang, X., 2012, Preparation of polytetrafluoroethylene porous membrane based composite alkaline exchange membrane with improved tensile strength and its fuel cell test, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17), 12688-12693

[55]. Yang, C-C., 2012, Alkaline direct methanol fuel cell based on a novel anion-exchange composite polymer membrane, *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(5), 305-317

[56]. Jang., H., Hossain, M.A., Lee, S., Ha, J., Yoo, J., Kim, K., Kim, W., 2015, Synthesis and Characterization of Imidazolium Linear Bisphenol Polycarbonate Hydroxides for Anion Exchange Membrane, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(11), 8842-8848

[57]. Yang, C.-C., Chiu, S.-S., Kuo, S.-C., Liou, T.-H. 2012, Fabrication of anion-exchange composite membranes for alkaline direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 199, 37-45

[58]. Fatehi, P., Singh, R., Ziaee Z., Xiao, H., Ni, Y., 2011, Preparation and characterization

of cationic poly vinyl alcohol with a low degree of substitution, *European Polymer Journal*, 47(5), 997–1004

[59]. Wang, Y., Xie, W., 2010, Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid, *Carbohydrate Polymers*, 80(4), 1172–1177

[60]. Shi, M.-J., Wei, X., Xu, J., Chen, B.-J., Zhao, D.-Y., Cui, S., Zhou, T., 2017, Carboxymethylated degraded polysaccharides from Enteromorpha prolifera: Preparation and in vitro antioxidant activity, *Food Chemistry*, 215, 76–83

[61]. Liao, G.-M., Yang, C.-C., Hu, C.-C., Pai, Y.-L., Lue, S.J., 2015, Novel quaternized polyvinyl alcohol/quaternized chitosan nano-composite as an effective hydroxide-conducting electrolyte, *Journal of Membrane Science*, 485, 17-29

[62]. Yang, C.-C., Li, Y.J., Liou, T.-H., 2011, Preparation of novel poly(vinyl alcohol)/SiO_2 nanocomposite membranes by a sol–gel process and their application on alkaline DMFCs, *Desalination*, 276(1-3), 366–372

[63]. Vinodh, R., Ilakkiya, A., Elamathi, S., Sangeetha, D., 2010, A novel anion exchange membrane from polystyrene (ethylene butylene) polystyrene: Synthesis and characterization, *Materials Science and Engineering B*, 167(1), 43–50

[64]. Qui, B., Lin, B., Qiu, L., Yan, F., 2012, Alkaline imidazolium- and quaternary ammonium-functionalized anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1040-1045

[65]. Guirguis, O.W., Moselhey, M.T.H., 2012, Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends, *Natural Science*, 04(01), 57-67

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Öykü ŞİMŞEK
Doğum Yeri	Üsküdar
Doğum Tarihi	04.01.1995
Uyruğu	✓T.C.❒ Diğer:
Telefon	0531 302 80 10
E-Posta Adresi	oykusimsekiu@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2017

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğtim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı

Makale ve Bildiriler
Albayrak Ari G., Şimşek Ö., Gamsız S., 2018, Asetalizasyon Reaksiyonu Üzerinden İmidazolyum Fonksiyonlu Polivinil Alkollerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, VII. Uluslararası Katılımlı Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 9-12 Eylül 2018, Eskişehir, 129-129