



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi Dergisi  
<https://dergipark.org.tr/tr/pub/vyuyumfd>



## Proton Değişim Membranı olarak SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-Borik Asit Karışım Membranlar üzerine TEOS Katkısının Etkisi

Yavuz YAĞIZATLI<sup>a,\*</sup>, Alpay ŞAHİN<sup>b</sup>, İrfan AR<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, ORCID: 0000-0003-4926-3621

<sup>b</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, ORCID: 0000-0002-1091-4979

<sup>c</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, ORCID: 0000-0002-6473-9205

### ÖZET

Bu çalışmada, proton değişim membranı olarak farklı kütleli yüzdelerde (%1, %3 ve %5) TEOS katkı SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-borik asit karışım membranları çözelti döküm yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen membranlar FTIR, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, boyut değişimi ve iyon değişim kapasitesi deneyleri ile karakterize edilmiştir. FTIR analizleri sonucunda membran matrisinde bulunan SPEEK, PVA ve PVA-borik asit'in ana pikleri belirlenmiş ve katkı malzemesi olarak kullanılan TEOS'un yapıdaki kütleli yüzdesinin artması sonucu pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiş ve yapının başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir. Su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişimi deneyleri sonucunda yapının bir kısmının su içerisinde çözündüğü anlaşılmıştır. TEOS katkısı membranın su tutma kapasitesinin artmasını sağlamıştır. Bu durumun aksine membran matrisinde borik asitin bulunmasıyla su tutma kapasitelerinde azalmalar gözlemlenmiştir. TEOS katkısıyla birlikte su tutma kapasitesinde olduğu gibi iyon değişim kapasitelerinin de arttığı belirlenmiş ve en yüksek iyon değişim kapasitesi kütlece %5 TEOS katkı SPEEK-PVA-BA kodlu membran ile 1,97 meq/g olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PEMFC, PVA-borik asit, SPEEK, karışım membran

## Effect of TEOS Additive as Proton Exchange Membrane on SPEEK-PVA and SPEEK-PVA-Boric Acid Blend Membranes

Yavuz YAĞIZATLI<sup>a,\*</sup>, Alpay ŞAHİN<sup>b</sup>, İrfan AR<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Eng., Faculty of Engineering, Gazi University, Ankara, Turkey, ORCID: 0000-0003-4926-3621

<sup>b</sup> Department of Chemical Eng., Faculty of Engineering, Gazi University, Ankara, Turkey, ORCID: 0000-0002-1091-4979

<sup>c</sup> Department of Chemical Eng., Faculty of Engineering, Gazi University, Ankara, Turkey, ORCID: 0000-0002-6473-9205

### ABSTRACT

In this study, SPEEK-PVA and SPEEK-PVA-boric acid blend membranes doped with TEOS at different weight ratios (1%, 3%, and 5%) as proton exchange membranes were synthesized by the solution casting method. The synthesized membranes were characterized by FTIR, water uptake capacity, swelling property, size change, and ion exchange capacity experiments. As a result of FTIR analyses, the main peaks of SPEEK, PVA, and PVA-boric acid in the membrane matrix were determined, and an increase in peak intensities was observed as a result of the increase in the weight percentage of TEOS used as an additive material in the structure and determined that the structure was successfully synthesized. As a result of water uptake capacity, swelling, and size change experiments, it was understood that it was partially dissolved in water. TEOS additive increased the water uptake capacity of the membrane. In contrast, decreases in water uptake capacity were observed with the presence of boric acid in the membrane matrix. It was determined that ion exchange capacities increased with TEOS doping and water uptake capacity, and the highest ion exchange capacity was obtained as 1.97 meq/g with 5% TEOS doped SPEEK-PVA-BA coded membrane by weight.

**Keywords:** PEMFC, PVA-boric acid, SPEEK, blend membrane

## 1. Giriş

Teknolojinin gelişmesi ve dünyadaki nüfusun giderek artması sonucu enerjiye olan ihtiyaç da artmaktadır [1]. Günümüzde enerji üretimi için kullanılan kaynaklar fosil yakıtlardır [2]. Fosil yakıtlardan enerji elde edilmesi sırasında açığa çıkan gazlar hem çevreyi hem de insan sağlığını ciddi anlamda tehdit etmektedir. Sera gazlarının artışı asit yağmurlarının oluşumuna kadar birçok olumsuz etki yaratmaktadır. Bu nedenlerden dolayı yenilenebilir ve alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Hidrojen enerjisi teknolojilerinin, yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları arasında önemli bir yeri vardır [3]. Hidrojen enerjisi sistemleri içinde en dikkat çekici olanı yakıt hücreleridir. Yakıt pilleri hidrojeni elektrik enerjisine dönüştürmekte kullanılan, zararlı gaz üretmeyen ve atık oluşumuna sebep olmayan güvenilir bir teknolojidir [4, 5]. Verimli, ekonomik, sessiz ve çevreyle uyumlu yeni bir enerji üretim teknolojisi olan yakıt pilleri günümüzde birçok uygulamada kullanılmakta olup, gelecekte daha kapsamlı bir şekilde çoğu uygulamada kullanılacağı öngörülmektedir. Günümüzde farklı yakıt pili tiplerinin farklı amaçlara yönelik kullanımı mevcuttur. Farklı yakıt pili tipleri arasından proton değişim membranlı yakıt pili (PEMFC) yüksek güç yoğunluğu, düşük çalışma sıcaklığı, yüksek başlangıç hızı, sistemdeki değişikliklere hızlı tepki verebilmesi, şoklara ve titreşime dayanıklılığı nedeniyle en umut vaat edici yakıt pili olarak görülmektedir [6, 7].

Proton değişim membranlı yakıt pilinin temel bileşenlerinden biri olan membran, yakıt pilinin kalbi olarak adlandırılmaktadır [8, 9]. Hidrojen, yakıt pillerinin anot bölgesine beslenir. Yakıt pillerinin gaz difüzyon tabakasından transfer olan hidrojen membran elektrot tabakasındaki katalizör ile temas ederek proton ve elektronlarına parçalanır. Bu durum hidrojenin basit elementlerine ayrılma reaksiyonudur. Elektronlar, dış devre ile anot bölgesinden katot bölgesine transfer olur [10]. Elektrolitlerin ana görevi protonları anot bölgesinden katot bölgesine taşımaktır. Elektrolitlerin diğer görevleri ise, yakıt piline destek olarak anot ve katot bölgesindeki gazları birbirinden ayırmak, elektron yalıtımı ve iyonik iletkenliği sağlamaktır [11, 12]. PEMFC uygulamalarında kullanılacak bir membranda aranan özellikler yüksek proton iletkenliği, düşük yakıt geçişi, yüksek termal/mechanik dayanım ve düşük maliyettir [13]. Mevcut PEMFC uygulamalarında en çok tercih edilen ve referans olarak gösterilen membran Nafion'dur. Yüksek proton iletkenliğine, iyi kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda su kaybına bağlı olarak proton iletkenliğinin düşmesi, yüksek maliyeti ve yüksek yakıt geçirgenliği gibi sorunlar nedeniyle Nafion'a alternatif membran arayışları sürmektedir.

Yapılan çalışmalarda birçok farklı membran bileşimi Nafion'a alternatif olarak değerlendirilmiştir. En umut vaat eden seçenek ise farklı iki polimerin üstün özelliklerinin bir arada toplandığı karışım membranları olmuştur. Karışım membranını oluşturan polimer matrisi sülfolanmış polieter eter keton (SPEEK) [14, 15], polivinil alkol (PVA) [16, 17], polieter sülfon (PES) [18, 19], polisülfon (PS) [20, 21], polivinil diflorür (PVDF) [22, 23], poliaryl eter keton (PAEK) [24, 25] gibi birçok farklı polimerlerden oluşabilmektedir. Bu polimerler içerisinde SPEEK sülfonasyon derecesine göre ayarlanabilir proton iletkenliği ve yüksek mekanik dayanımı ile ön plana çıkmaktadır. Sülfonasyon derecesinin artması sonucu proton iletkenliği artan SPEEK'in mekanik dayanımında azalmalar meydana gelmektedir. Bunun önüne geçilebilmesi bakımından PVA oldukça önemli bir seçenektir. Yapısında aktif grup bulundurmamasına rağmen, iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasının yanı sıra yapısında bulunan OH gruplarının varlığı ile kolayca modifiye edilebilmesi PVA'yı alternatif bir polimer haline getirmektedir. Bununla birlikte ticari olarak bulunan ve PVA'nın zayıf özelliklerini geliştirmek amacıyla üretilen PVA-borik asit (PVA-BA) hem PVA'nın özelliklerine sahip olması hem de borik asitin mekanik dayanım ve proton iletimi üzerine olan katkısıyla kompakt bir alternatiftir. Bu nedenle SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA karışım membranlarının iyi bir sinerji oluşturacağı düşünülmektedir.

Karışım membranların zayıf özelliklerini geliştirmek amacıyla başvurulan diğer bir yöntem yapıya katkı malzemesinin eklenmesidir. Katkı malzemesi olarak grafen oksit [26, 27],  $CePO_4$  [28, 29],  $TiO_2$  [30, 31], bor fosfat [32, 33], karbon nanotüp [34, 35],  $SiO_2$  [36, 37] gibi birçok inorganik malzeme seçeneği mevcuttur. Gerçekleştirilen çalışmalarda  $SiO_2$  katkı malzemesinin kullanımıyla membran özelliklerinin oldukça geliştiği görülmektedir. Özellikle  $SiO_2$ 'in yüksek hidrofilik özelliği, su moleküllerinin inorganik malzemedeki iyonlara güçlü hidrojen bağlarıyla bağlanmasını sağlamaktadır. Membran içerisindeki proton iletkenliğinin de su molekülleri yardımıyla gerçekleştiği düşünüldüğünde,

iyi bir sinerji yaratılarak SiO<sub>2</sub> katkı malzemesinin membran özelliklerini arttırabileceği ön görülmektedir. Yang ve ark. gerçekleştirmiş oldukları çalışmada MMT katkısının doğrudan elektrokimyasal özellikleri etkilediğini belirtmiş ve membranın performansının katkı malzemesi ile arttığını rapor etmişlerdir [38]. SiO<sub>2</sub> katkı malzemesinin membran üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada Rodgers ve ark. SiO<sub>2</sub> katkısı ile membranın şişme özelliğinin iyileştiğini ileri sürmüşlerdir [39]. Silika, zeolit 4A ve zeolit beta gibi inorganik katkı maddelerinin Nafion membranın proton iletkenliği üzerine etkisini inceleyen Baç ve ark. tüm bu inorganik katkıların Nafion membranın proton iletkenliğini arttırdığını belirtmişlerdir [14]. Farklı bir çalışmada boron fosfat, katkı malzemesi olarak kullanılmış ve bu katkı malzemesinin membranın proton iletkenliğini arttırdığı vurgulanmıştır [40]. Şahin ve ark. sülfolanmış ve fosfolanmış PVA bazlı kompozit membranlara borik asit ve boron fosfat katkılamışlar, yapılan çalışma sonucunda boron fosfat katkılı membranların daha yüksek performans sergilediğini rapor etmişlerdir [33]. Boron fosfat katkısının kompozit membran üzerine etkisinin incelendiği farklı bir çalışmada Wen ve ark. boron fosfat miktarının artmasıyla oksidatif kararlılığın ve proton iletkenliğinin arttığını belirtmişlerdir [41].

Bu çalışmada, bir SiO<sub>2</sub> kaynağı olan TEOS katkı malzemesi ile SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA karışım membranları sentezlenmiştir. Elde edilen membranlar, farklı kütle oranlarında (kütlece %1, %3 ve %5) TEOS içermektedir. Membranlarla yakıt piline yönelik su tutma kapasitesi, şişme özelliği, boyut değişimi ve iyon değişim kapasitesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen membranların yapısal özelliklerinin ve sentez başarısının belirlenmesi amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizi yapılmıştır. Sentezlenen membranların yüksek su tutma kapasitesinin yanı sıra, düşük şişme ve boyut değişim özellikleri sergilemesi beklenmektedir. Ayrıca proton iletkenliğinin bir ölçütü olan iyon değişim kapasitesinin de yüksek olması beklenmektedir. Literatür incelendiğinde genelde iyon değişim kapasitesi değerlerinin 0.6 ila 2.5 meq/g arasında değiştiği görülmüş ve sentezlenen membranların da bu aralıkta olması beklenmektedir. FTIR analizleri sonucunda ise yapıda bulunan SPEEK, PVA ve/veya PVA-BA ve TEOS'un ana piklerinin gözlemlenmesi beklenilmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

Membran matrisi olarak polioksi-1,4-fenilenoksi-1,4-fenilen karbonil-1,4 fenilen (PEEK, Aldrich, M<sub>w</sub>: 20800), polivinil alkol (PVA, Aldrich, %99, M<sub>w</sub>: 85000-124000) ve polivinil alkol-borik asit (PVA-BA, Sigma, M<sub>n</sub>:54000), sülfonasyon ajanı olarak sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Aldrich, %96), çözücü olarak dimetil sülfoksit (DMSO, Sigma-Aldrich, >%99) ve katkı maddesi olarak ise tetraetil ortosilikat (TEOS, Sigma, %99) kullanılmıştır.

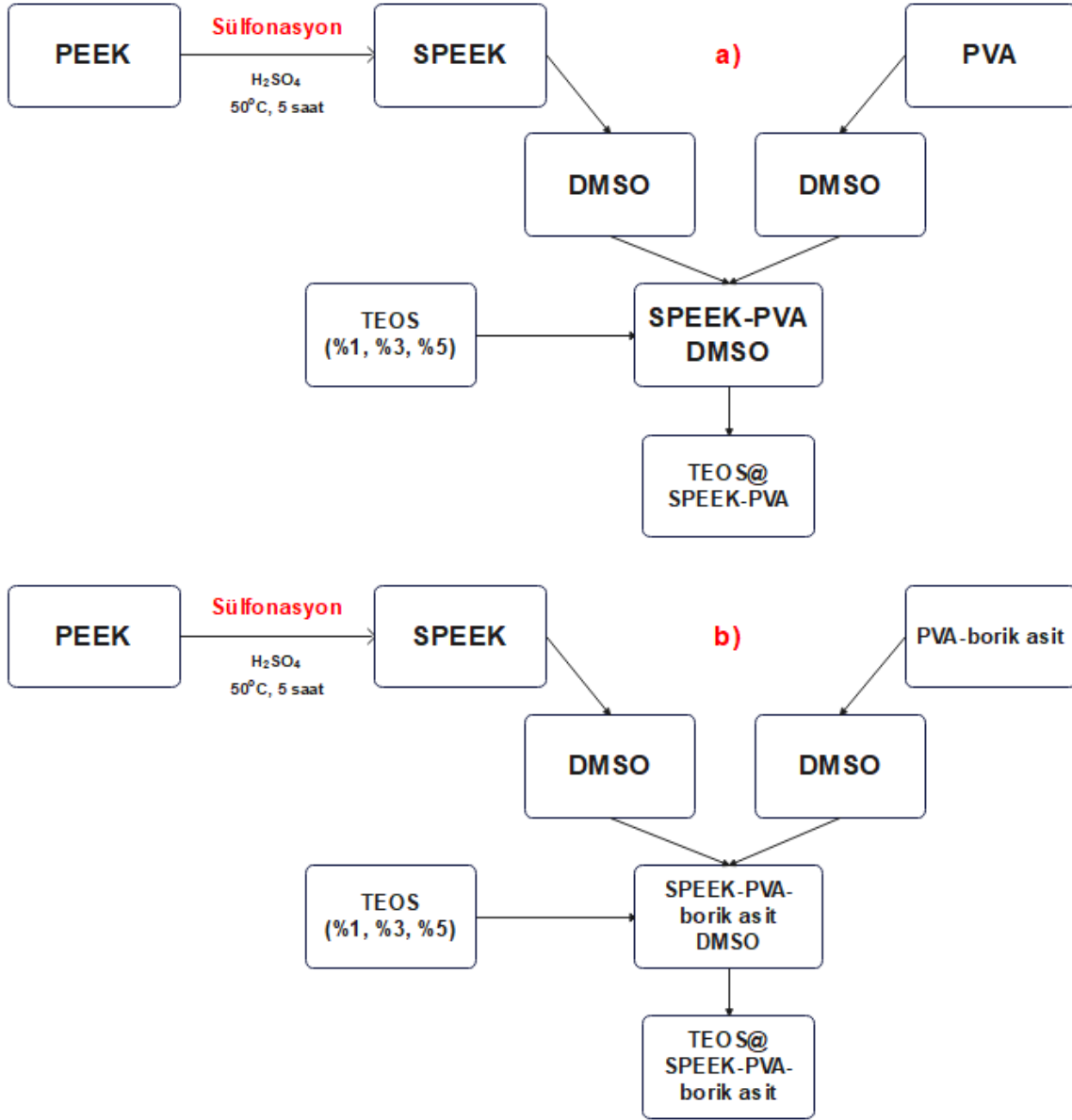
### 2.1. SPEEK sentezi

SPEEK sentezinde ilk olarak PEEK peletleri yapısındaki nemin uzaklaştırılması amacıyla etüvde kurutulmuştur. Kurutulan PEEK peletleri 50°C sıcaklıktaki derişik sülfürik asit içerisinde tane tane atılarak sülfonasyon işlemi başlatılmıştır. Yaklaşık 5 saat sonunda elde edilen homojen çözelti, sülfonasyon reaksiyonunun durdurulması amacıyla şeritler halinde buz içerisinde dökülmüştür. Kırmızı renkten beyaz renge dönene kadar süren karıştırma işleminden sonra pH nötr olana kadar sürekli olarak yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SPEEK şeritleri 24 saat boyunca 60°C etüvde kurutulmuştur. Elde edilen SPEEK polimerinin sülfonasyon derecesi yaklaşık olarak %57'dir. Sülfonasyon derecesi çok yüksek tutulmayarak mekanik dayanımdan ödün vermesi istenmemiştir.

### 2.2. TEOS katkılı SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA membranlarının sentezi

Karışım membranlar çözelti döküm yöntemiyle sentezlenmiştir. Kütlece %90 SPEEK ve %10 PVA olacak şekilde SPEEK ve PVA (veya PVA-BA) polimerleri ayrı ayrı çözücü olarak kullanılan DMSO içerisinde homojen bir çözelti oluşana kadar 80°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Elde edilen homojen PVA çözeltisi (veya PVA-BA çözeltisi) SPEEK çözeltisi üzerine ilave edilmiş ve 24 saat boyunca 80°C sıcaklıkta karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından belirlenen miktarda (kütlece %1, %3 ve %5) TEOS membran matris çözeltisi üzerine ilave edilmiş ve çözelti homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen homojen çözelti petri kaplarına alınmış 1 gün 40°C ertesi gün 60°C sıcaklıkta etüvde

kurutulmuş ve membranlar elde edilmiştir. TEOS katkılı SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA membran sentezlerinin şematik gösterimi Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. TEOS katkılı membran sentezlerinin şematik gösterimi

### 2.3. FTIR analizi

Membran yapısını ve yapıdaki fonksiyonel grupları tanımlamak için, Bruker Vertex marka FTIR cihazı kullanılarak geçirgenliğe karşı dalga sayısı verileri elde edilmiştir. FTIR analizi 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

### 2.4. Su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişim deneyleri

PEMFC’de kullanılacak olan bir membranın su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişimleri en önemli özelliklerdendir. Membran içerisinde proton iletimi su molekülleri yardımıyla gerçekleştiğinden dolayı su tutma kapasitesinin belirli bir orana kadar yüksek olması istenmektedir. Yüksek oranlarda membranların şişme ve boyut değişimleri de buna paralel olarak artacağı için ilave kütle transfer dirençleri oluşmakta ve proton iletimi azalmaktadır.

Su tutma, şişme ve boyut değişimi deneylerinden önce membranlar 2 x 2 cm boyutlarında kesilmiş ve yüzeydeki nemin giderilmesi amacıyla etüvde kurutulmuştur. Ardından membranın ağırlığı hassas terazi yardımıyla, kalınlığı SHEEN marka kalınlık ölçer ile ve boyutu dijital kumpas ile ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Değerleri ölçülen membran 50 mL saf su içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Saf su içerisinden çıkartılan membranın yüzeyindeki su giderildikten sonra ağırlığı, kalınlığı ve boyutu tekrar ölçülmüştür. Aşağıdaki denklemler yardımıyla membranların su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişimleri belirlenmiştir.

$$\text{Su tutma kapasitesi (\%)} = \frac{\text{yaş ağırlık} - \text{kuru ağırlık}}{\text{kuru ağırlık}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Kalınlık değişimi (\%)} = \frac{\text{yaş kalınlık} - \text{kuru kalınlık}}{\text{kuru kalınlık}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Boyut değişimi (\%)} = \frac{\text{yaş alan} - \text{kuru alan}}{\text{kuru alan}} \times 100 \quad (3)$$

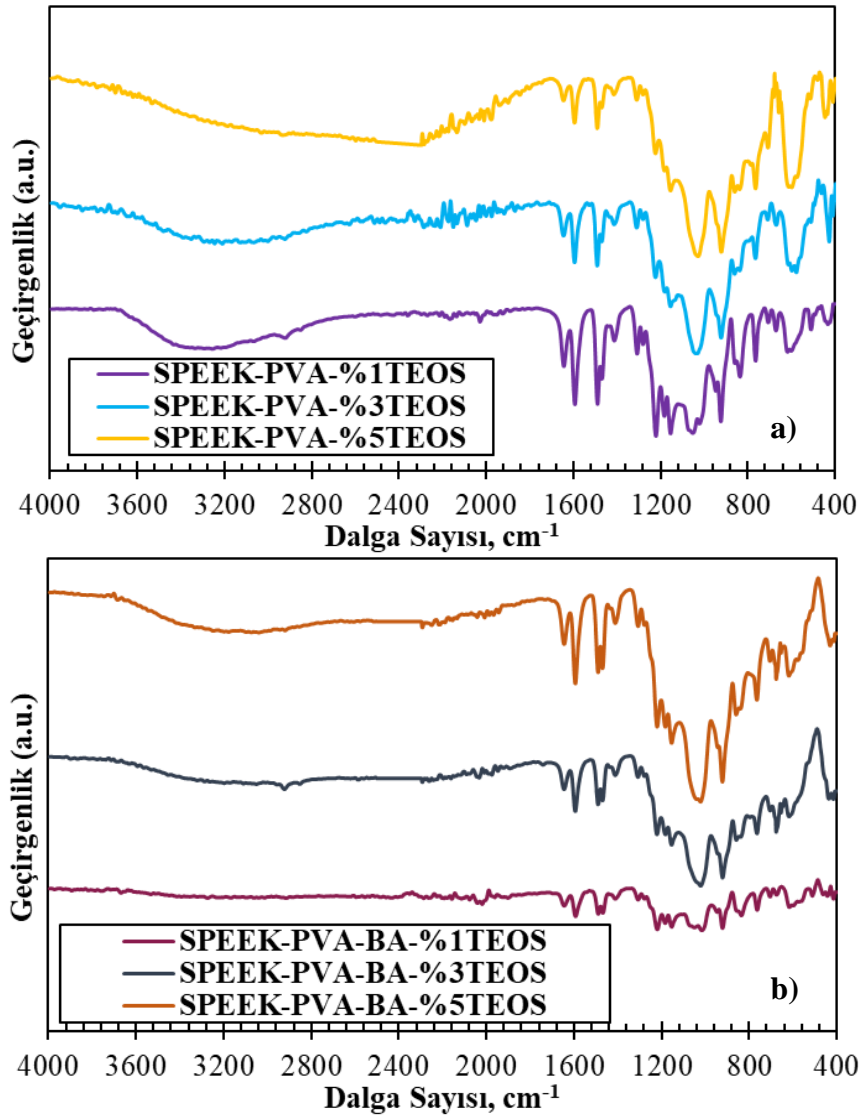
### 2.5. İyon değişim kapasitesi

Membran matrisindeki iyon değiştirilebilir grupların varlığını tespit etmek ve proton iletkenliği için fikir edinmek amacıyla sentezlenen membranlarla iyon değişim kapasitesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. İyon değişim kapasitesi deneylerinden önce membranlar eşit boyutlarda kesilmiştir. Eşit boyutta kesilen membranların hassas terazi yardımıyla kuru ağırlıkları ölçülmüştür. Ardından membranlar 1 gün H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde, ertesi gün de saf su içerisinde bekletilerek protonlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Protonlama işleminden sonra membranlar NaCl çözeltisi içerisinde 48 saat boyunca bekletilmiştir. 48 saat boyunca Na<sup>+</sup> iyonları ile H<sup>+</sup> protonları yer değiştirmektedir. NaCl çözeltisi içerisinden membranlar çıkarıldıktan sonra NaOH ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve harcanan titrant miktarları kaydedilip her bir membranın iyon değişim kapasiteleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{İyon değişim kapasitesi (meq/g)} = \frac{\text{Harcanan titrant} \times \text{Titrant molaritesi}}{\text{Kuru membran ağırlığı}} \quad (4)$$

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

TEOS katkılı membranlar sentezlendikten sonra ilk olarak FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile membran yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi, TEOS katkısıyla yapıdaki değişimler ve sentez başarısının belirlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen membranlarla gerçekleştirilen FTIR analizi sonrası elde edilen spektrumlar karşılaştırmalı olarak Şekil 2’de verilmiştir.

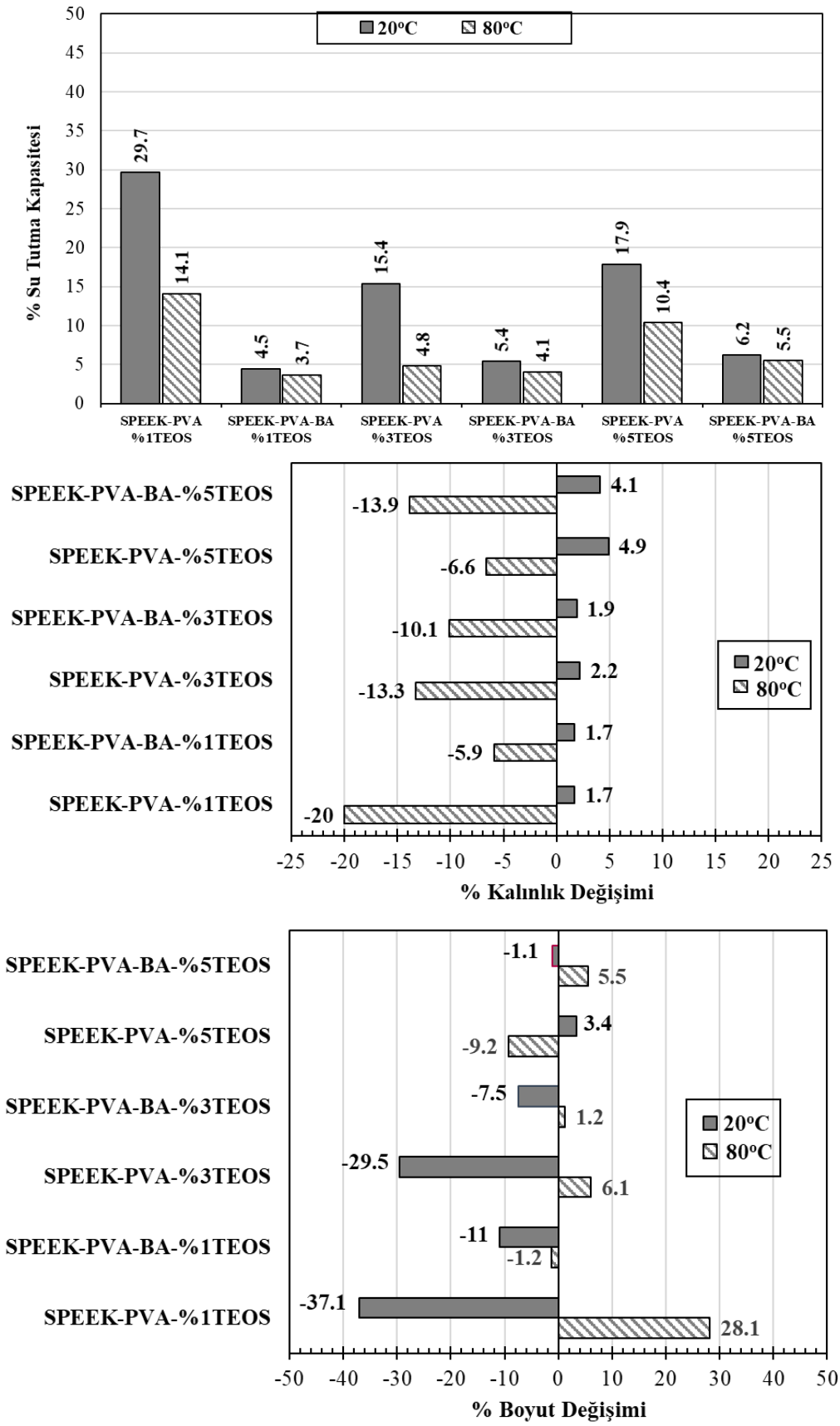


Şekil 2. Sentezlenen membranların FTIR spektrumları (a)SPEEK-PVA-TEOS, b)SPEEK-PVA-BA-TEOS)

Her iki FTIR spektrumunda da, TEOS katkısının membran matrisi içerisindeki oranının artmasıyla birlikte pik şiddetlerinde belirgin artışlar görülmektedir. Yaklaşık 1640, 1255, 1080, 1020 ve 845 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında bulunan piklerin SPEEK'ten ileri geldiği ve 1640 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin C=O omurga karbonil gruplarını, 1255, 1080 ve 1020 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin O=S=O gerilme titreşimini ve 845 cm<sup>-1</sup>'deki pikin ise aromatik halkada izole edilmiş hidrojeni temsil ettiği belirlenmiştir [42, 43]. Bunun yanı sıra, PVA'dan ileri gelen 3280, 2910 cm<sup>-1</sup>'deki pikler OH gerilme titreşiminden, 1690 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=O karbonil gerilmesinden ve 1324 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik ise C-H deformasyon titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [44]. TEOS katkısıyla birlikte daha önceden de belirtildiği gibi pik şiddetleri artmış ancak 1120, 830 ve 610 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında bulunan pik şiddetlerindeki artışın diğerlerine oranla daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu pikler, TEOS'un ana pikleridir ve Si-O, Si-O-C titreşimlerinden ileri gelmektedir [45]. Ayrıca Şekil 2b'de borik asitin membran matrisinde olması sonucu, borik asite ait olan yaklaşık 1400, 1190 ve 645 cm<sup>-1</sup> merkezli pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler B-O, B-O-C ve B-O-B bağlarından kaynaklanmaktadır [33, 46]. Gerçekleştirilen FTIR analizleri sonucunda yapının istenildiği gibi başarılı bir şekilde oluşturulduğu belirlenmiştir.

FTIR analizlerinden sonra sentezlenen membranlarla su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişim özelliklerinin belirlenmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, şişme ve boyut değişim deneyleri sonucu Şekil 3'de verilmiştir.





Şekil 3. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, kalınlık ve boyut değişimleri

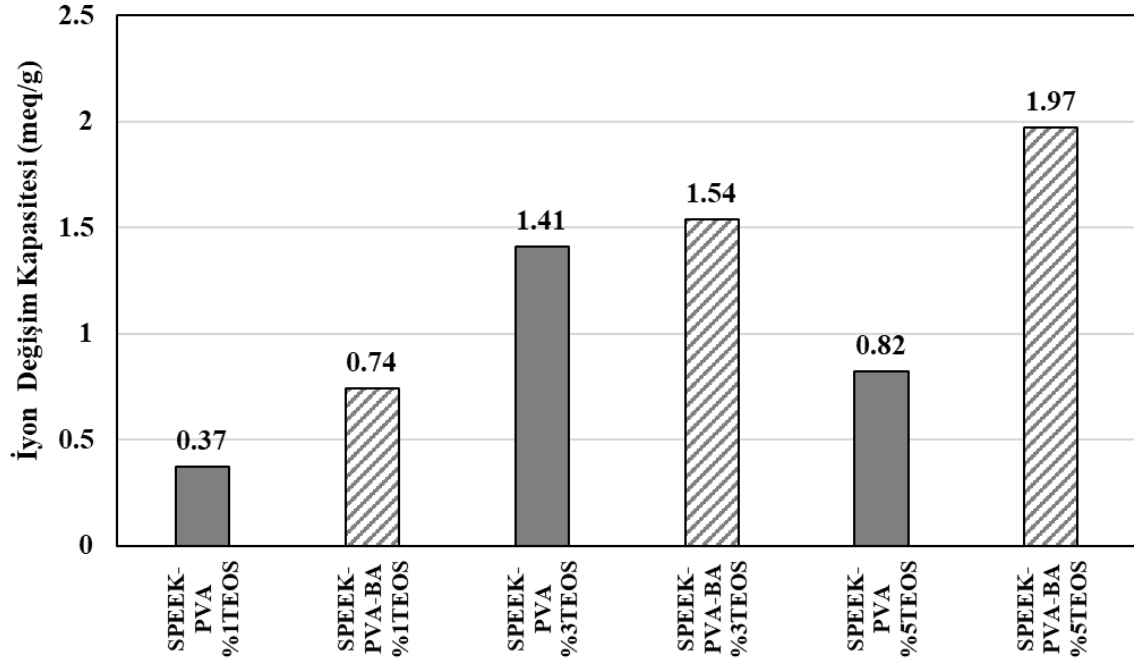
Membranlardaki en önemli proton taşıyıcıları su molekülleri olduğu için membranların belirli bir miktarda su tutması gerekmektedir. Ancak tutulan su nedeniyle membranların kalınlığının artması membran içindeki difüzyon direncini artıracak ve membranın mekanik dayanıklılığını azaltacaktır ki bu istenmeyen bir özelliktir [47]. Aşırı su tutmanın bir diğer önemli dezavantajı ise membrandaki aşırı suyun özellikle katot tarafında kirlenmeyi artırıcı etkisidir. Bilindiği gibi taşma, oksijen difüzyonu üzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle yakıt pili veriminin düşmesine neden olan önemli faktörlerden biridir. Sonuç olarak membran proton taşımına olumlu etkisinden dolayı belli bir miktar su tutmalı ancak tutulan su membranda şişmeye neden olmamalı ve taşmaya katkı sağlamamalıdır. Membran yapısındaki iyileştirmelerle şişme bir dereceye kadar önlenirse de, taşmayı önlemek için çalışma koşullarının değiştirilmesi gerekir, bu da yakıt pilinin verimliliğinde bir düşüşe yol açabilir.

Elde edilen su tutma kapasitesi verileri incelendiğinde, membran matrisine borik asitin girmesiyle birlikte su tutma kapasitesinde azalmalar görülmektedir. Bu durum temelde borik asitin hidrofobik doğasından kaynaklanmaktadır. Higroskopik özelliklerinden dolayı TEOS katkısıyla birlikte membranların su tutma kapasitelerinde artış beklenmektedir [45]. SPEEK-PVA-BA membranı içerisinde TEOS oranının artmasıyla birlikte su tutma kapasitesinde beklenildiği gibi artış yaşanmıştır. SPEEK-PVA membranında ise kütlece %3 katkı oranına kadar bir azalma yaşanırken daha yüksek oranda artış gözlemlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla birlikte membranın esnekliği ve iyonik hareketliliği artmaktadır. Bunların sonucunda ise daha yüksek su tutma kapasitelerinin elde edilmesi beklenmektedir. Ancak sıcaklığın artmasıyla birlikte membranların su tutma kapasitelerinde azalmalar gözlemlenmiştir. Diğer bir taraftan, 80°C sıcaklıkta membranların kalınlık değişimlerinin negatif yönlü olduğu görülmektedir. Aynı negatif yöndeki değişimler boyut değişiminde de söz konusudur. Tüm bu durumlar birlikte değerlendirildiğinde, membranların bir kısmının suda çözündüğü ve özellikle sıcaklıkla birlikte bu çözünürlüğün arttığı belirlenmiştir. SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA karşılaştırıldığında ise yapıda bulunan borik asitin bu çözünmeyi bir nebze olsa da engellediği tespit edilmiştir.

Su tutma kapasitelerinden sonra membranların proton iletkenlikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla iyon değişim kapasitesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen iyon değişim kapasiteleri Şekil 4'de verilmiştir.

İyon değişim kapasitesi, iyon transferini kolaylaştırmak için membranda bulunan fonksiyonel grupların sayısına bağlıdır. PEMFC'de kullanılacak bir membranın yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olması arzu edilmektedir ve özellikle protonların ( $H^+$  iyonların) değişimi için mevcut alanların sayısını ifade etmektedir. Proton değişim membranlarında iyon değişim kapasitesi membranın protonları etkili bir şekilde taşıma kabiliyetini belirler. Daha yüksek bir iyon değişim kapasitesi genellikle daha iyi proton iletimi ile sonuçlanır. Bunun yanı sıra, iyon değişim kapasitesi membranın su tutma kapasitesini etkiler ve yakıt pili içindeki suyun yönetilmesinde rol oynar. Optimum bir iyon değişim kapasitesi, verimli çalışma için doğru su dengesinin korunmasına yardımcı olur. İyon değişim kapasitesi, yakıt pilinin elektrokimyasal performansını da etkiler. Daha yüksek bir iyon değişim kapasitesi tipik olarak güç çıkışı ve verimlilik açısından daha iyi yakıt pili performansına yol açar. Ancak, aşırı yüksek iyon değişim kapasitesi değerleri su alımının artmasına ve şişmeye yol açarak potansiyel olarak membran bozulmasına neden olabileceğinden bir denge kurmak çok önemlidir.





Şekil 4. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasiteleri

Membran yapısındaki TEOS oranının artmasıyla iyon değişim kapasitelerinin arttığı belirlenmiştir. En yüksek iyon değişim kapasitesi kütlece %5 TEOS katkılı SPEEK-PVA-BA membranı ile elde edilmiştir. Ayrıca SPEEK-PVA-BA membranlarının TEOS katkısıyla birlikte iyon değişim kapasitelerindeki artış SPEEK-PVA membranlarına kıyasla daha belirgindir ve daha doğrusal bir ilişki göstererek %1'den %5 TEOS'a kadar düzenli olarak artmıştır. SPEEK-PVA matrisine borik asit eklenmesinin aynı TEOS konsantrasyonları gibi genel olarak daha yüksek iyon değişim kapasitelerine yol açtığı açıktır. Bu nedenden dolayı en yüksek proton iletkenliğine sahip olabilecek olan membranın kütlece %5 TEOS katkılı SPEEK-PVA-BA olabileceği düşünülmektedir.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, proton değişim membranı olarak farklı kütle oranlarında TEOS katkılı SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA membranları çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlarla yakıt pili uygulamasına yönelik su tutma kapasitesi, şişme, boyut değişim özelliği ve iyon değişim kapasitesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen membranların sentez başarısının ve yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri yürütülmüştür. FTIR analizi sonucunda yapının istenildiği gibi başarılı bir şekilde sentezlendiği, TEOS katkı oranının artması sonucu pik şiddetlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Su tutma kapasitesi, kalınlık ve boyut değişim deneylerinde membranın su içerisinde kısmi olarak çözündüğü görülmüştür. Membran matrisine hidrofobik borik asitin girmesi sonucu su tutma kapasitelerinde azalmalar meydana gelmiştir. Ancak proton iletkenliği hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlan iyon değişim kapasitesi deneylerinde, borik asitin iyon değişim kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir. Yapıdaki borik asitin membranın asiditesini arttırdığı ve bunun sonucu olarak da iyon değişim kapasitesinin arttığı sonucuna varılmıştır. TEOS katkısıyla birlikte membranların su tutma kapasitelerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu artış TEOS'un hidrofilik doğasından kaynaklanmakta olup, proton iletkenliği bakımından olumlu bir gelişmedir. Buna paralel olarak su tutma kapasitesinin artışıyla birlikte özellikle PVA-BA bazlı membranda TEOS katkısıyla iyon değişim kapasiteleri düzenli olarak artmaktadır. Su tutma kapasitesinin artışı yeni proton iletim kanallarının oluştuğu sonucunu göstermektedir.

## Kaynaklar

- [1] D. Uysal, H. Öztan, A. Gafur, Ö. Doğan, (2022). Himmetoğlu ve Seyitömer Bitümlü Şeylleri ile Plastik Şehir Atıklarının Kabarcıklı Akışkan Yataklı Reaktörde Gazlaştırılması, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi/Journal of Thermal Science and Technology. 42(2).
- [2] İ. Koçyiğit Çapoğlu, D. Uysal, Ö.M. Doğan, (2023). Mass Transfer studies for CO<sub>2</sub> absorption into carbitol acetate as an effective physical absorbent using a laboratory-scale packed column, Heat and Mass Transfer, 1-13.
- [3] Ö. Yörük, M.G. Yıldız, D. Uysal, Ö.M. Doğan, B.Z. Uysal, (2023). Experimental investigation for novel electrode materials of coal-assisted electrochemical in-situ hydrogen generation: Parametric studies using single-chamber cell, International Journal of Hydrogen Energy. 48(11), 4173-4181.
- [4] U. Lucia, (2014). Overview on fuel cells, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 30, 164-169.
- [5] J. Larminie, A. Dicks, M.S. McDonald, (2003). Fuel cell systems explained, (Cilt 2), J. Wiley Chichester, UK.
- [6] T. Maiyalagan, S. Pasupathi, (2010). Components for PEM fuel cells: An overview. Materials science forum, s. 143-189.
- [7] V. Mehta, J.S. Cooper, (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, Journal of power sources. 114(1), 32-53.
- [8] M.A. Nikouei, M. Orouzadeh, S. Mehdipour-Ataei, (2017). The PROMETHEE multiple criteria decision making analysis for selecting the best membrane prepared from sulfonated poly (ether ketone) s and poly (ether sulfone) s for proton exchange membrane fuel cell, Energy. 119, 77-85.
- [9] Y. Yağızatlı, B. Ulas, A. Sahin, I. Ar, (2022). Investigation of sulfonation reaction kinetics and effect of sulfonation degree on membrane characteristics for PEMFC performance, Ionics. 28(5), 2323-2336.
- [10] A. Kirubakaran, S. Jain, R. Nema, (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 13(9), 2430-2440.
- [11] F.C. Handbook, (2004). EG&G technical services, Inc., Albuquerque, NM, DOE/NETL-2004/1206, 1-10.
- [12] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy. 35(17), 9349-9384.
- [13] S.J. Zaidi, (2009). Research trends in polymer electrolyte membranes for PEMFC, Polymer membranes for fuel cells, 7-25.
- [14] E. Şengül, H. Erdener, R.G. Akay, H. Yücel, N. Baç, İ. Eroğlu, (2009). Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance, International Journal of Hydrogen Energy. 34(10), 4645-4652.
- [15] P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes, Journal of Membrane Science. 229(1-2), 95-106.
- [16] S. Mollá, V. Compañ, E. Gimenez, A. Blazquez, I. Urdanpilleta, (2011). Novel ultrathin composite membranes of Nafion/PVA for PEMFCs, International Journal of Hydrogen Energy. 36(16), 9886-9895.
- [17] K. Divya, M.S.S.A. Saraswathi, S. Alwarappan, A. Nagendran, D. Rana, (2018). Sulfonated poly (ether sulfone)/poly (vinyl alcohol) blend membranes customized with tungsten disulfide nanosheets for DMFC applications, Polymer. 155, 42-49.
- [18] H.Y. Lee, H.K. Hwang, S.S. Park, S.W. Choi, Y.G. Shul, (2010). Nafion impregnated electrospun polyethersulfone membrane for PEMFC, Membrane Journal. 20(1), 40-46.
- [19] K. Hooshyari, M. Javanbakht, P. Salarizadeh, A. Bageri, (2019). Advanced nanocomposite membranes based on sulfonated polyethersulfone: influence of nanoparticles on PEMFC performance, Journal of the Iranian Chemical Society. 16, 1617-1629.
- [20] R. Vinodh, R. Atchudan, H.J. Kim, M. Yi, (2022). Recent advancements in polysulfone based membranes for fuel cell (PEMFCs, DMFCs and AMFCs) applications: A critical review, Polymers. 14(2), 300.
- [21] Y. Devrim, S. Erkan, N. Bac, I. Eroğlu, (2009). Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy. 34(8), 3467-3475.
- [22] W.G. Jang, J. Hou, H.s. Byun, (2011). Preparation and characterization of PVdF nanofiber ion exchange membrane for the PEMFC application, Desalination and water treatment. 34(1-3), 315-320.

- [23] P. Gode, J. Ihonen, A. Strandroth, H. Ericson, G. Lindbergh, M. Paronen, F. Sundholm, G. Sundholm, N. Walsby, (2003). Membrane durability in a PEM fuel cell studied using PVDF based radiation grafted membranes, *Fuel Cells*. 3(1-2), 21-27.
- [24] D. Liu, Y. Xie, S. Li, X. Han, H. Zhang, Z. Chen, J. Pang, Z. Jiang, (2019). High dimensional stability and alcohol resistance aromatic poly (aryl ether ketone) polyelectrolyte membrane synthesis and characterization, *ACS Applied Energy Materials*. 2(3), 1646-1656.
- [25] K.H. Lee, J.Y. Chu, A.R. Kim, D.J. Yoo, (2019). Effect of functionalized SiO<sub>2</sub> toward proton conductivity of composite membranes for PEMFC application, *International Journal of Energy Research*. 43(10), 5333-5345.
- [26] N. Üregen, K. Pehlivanoğlu, Y. Özdemir, Y. Devrim, (2017). Development of polybenzimidazole/graphene oxide composite membranes for high temperature PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(4), 2636-2647.
- [27] A. Cali, Y. Yağızatlı, A. Sahin, İ. Ar, (2020). Highly durable phosphonated graphene oxide doped polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45(60), 35171-35179.
- [28] A. Sahin, H.M. Tasdemir, İ. Ar, (2019). Improved performance and durability of sulfonated polyether ether ketone/cerium phosphate composite membrane for proton exchange membrane fuel cells, *Ionics*. 25, 5163-5175.
- [29] X. Huang, G. Wang, M. Huang, Y. Deng, M. Fei, C. Xu, J. Cheng, (2017). Ce<sup>3+</sup> doped CeP2O<sub>7</sub> Ceramic Electrolyte for high temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *International Journal of Electrochemical Science* 12, 2731-2740.
- [30] M. Amjadi, S. Rowshanzamir, S. Peighambaroust, M. Hosseini, M. Eikani, (2010). Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35(17), 9252-9260.
- [31] Y. Yagizatli, B. Ulas, A. Cali, A. Sahin, I. Ar, (2020). Improved fuel cell properties of Nano-TiO<sub>2</sub> doped Poly (Vinylidene fluoride) and phosphonated Poly (Vinyl alcohol) composite blend membranes for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45(60), 35130-35138.
- [32] M. Mamlouk, K. Scott, (2015). A boron phosphate-phosphoric acid composite membrane for medium temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*. 286, 290-298.
- [33] A. Şahin, İ. Ar, (2015). Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly (vinyl alcohol) based composite membranes, *Journal of Power Sources*. 288, 426-433.
- [34] Y. Chen, J. Wang, X. Meng, Y. Zhong, R. Li, X. Sun, S. Ye, S. Knights, (2013). Pt-SnO<sub>2</sub>/nitrogen-doped CNT hybrid catalysts for proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC): Effects of crystalline and amorphous SnO<sub>2</sub> by atomic layer deposition, *Journal of power sources*. 238, 144-149.
- [35] N.G. Moreno, D. Gervasio, A.G. García, J.F.P. Robles, (2015). Polybenzimidazole-multiwall carbon nanotubes composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*. 300, 229-237.
- [36] Y. Cheng, J. Zhang, S. Lu, H. Kuang, J. Bradley, R. De Marco, D. Aili, Q. Li, C.Q. Cui, (2018). High CO tolerance of new SiO<sub>2</sub> doped phosphoric acid/polybenzimidazole polymer electrolyte membrane fuel cells at high temperatures of 200–250 C, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43(49), 22487-22499.
- [37] Y. Devrim, H. Devrim, I. Eroglu, (2016). Polybenzimidazole/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41(23), 10044-10052.
- [38] C.C. Yang, Y.J. Lee, J.M. Yang, (2009). Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes, *Journal of Power Sources*. 188(1), 30-37.
- [39] M.P. Rodgers, Z. Shi, S. Holdcroft, (2008). Transport properties of composite membranes containing silicon dioxide and Nafion®, *Journal of Membrane Science*. 325(1), 346-356.
- [40] S. Mikhailenko, S. Zaidi, S. Kaliaguine, (2001). Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes, *Catalysis Today*. 67(1-3), 225-236.
- [41] S. Wen, C. Gong, W.C. Tsen, Y.C. Shu, F.C. Tsai, (2009). Sulfonated poly (ether sulfone)(SPES)/boron phosphate (BPO<sub>4</sub>) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34(21), 8982-8991.

- [42] M. Othman, A. Ismail, A. Mustafa, (2007). Physico-chemical study of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell application, *Malaysian Polymer Journal*. 2(1).
- [43] J.M. Song, J. Shin, J.Y. Sohn, Y.C. Nho, (2011). Preparation and characterization of SPEEK membranes crosslinked by electron beam irradiation, *Macromolecular Research*. 19, 1082-1089.
- [44] A. Kharazmi, N. Faraji, R.M. Hussin, E. Saion, W.M.M. Yunus, K. Behzad, (2015). Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS-PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach, *Beilstein journal of nanotechnology*. 6(1), 529-536.
- [45] A. Sahin, (2018). The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*. 271, 127-136.
- [46] D. Peak, G.W. Luther III, D.L. Sparks, (2003). ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(14), 2551-2560.
- [47] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, (1994). Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, *Journal of the Electrochemical Society*. 141(6), 1493.