



Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili Uygulamaları İçin Poli(Arilen Eter) Esaslı Membranların Hazırlanması

Proje No: 110T143

Prof.Dr. Atilla Güngör

Prof. Dr. Nilhan Kayaman Apohan

Doç. Dr. Tülay İnan

Merve Gürtekin Seden

Kasım 2012

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu çalışma, TÜBİTAK'ın 110T143 numaralı projesi kapsamında desteklenmiştir. Proje çalışmalarında, metanolle çalışan yakıt pili için proton iletkenliği ve kimyasal kararlılığı yüksek, metanol geçirgenliği düşük yeni bir polimerik membran geliştirilmesi hedeflenmiştir. Projenin amacı flor içeren yeni fosfin oksit monomerlerinin sentezi ve bu monomerlerden çıkılarak poli(arilen eter)'lerin sentezlenmesidir. Bu polimerlerden membran uygulamaları şartları için yeterli özelliklere sahip olanlara sülfonasyon işlemi uygulanmıştır. Ayrıca karışım ve hibrit membranlar hazırlanarak performansları araştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçları projede hazırlanan karışım DMYP ve PEMYP kullanılabilecek performansa sahip potansiyel aday malzemeler olduğunu göstermiştir. Öncelikle, projenin başarıyla sonuçlandırılabilmesi için gerek çalışma koşullarının oluşturulmasında sağladıkları desteklerden gerekse projede çalışan yüksek lisans ve doktora öğrencilerimize sağladıkları burs olanakları için TÜBİTAK ARDEB Başkanlığı'na, projenin yürütülmesi sırasında tüm satın alma işlemlerinde gösterdikleri özverili çalışmadan dolayı M.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı personeline teşekkürlerimi iletmek isterim.

Polimer karakterizasyonlarında TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya Enstitüsü'nde görevli Başuzman teknisyen Zekayi Korlu, Mustafa Candemir ve Nevin Bekir'e, Malzeme Enstitüsü'nde görevli Uzman teknisyen Cem Berk'e teşekkür ederim.

Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR

İÇİNDEKİLER

I. GİRİŞ	29
II. GENEL BİLGİLER	33
II.1. Yakıt Pili Özelliği	35
II.2. Yakıt Pillerinin Türleri	36
II.2.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)	42
II.3. Polimer Elektrolit Membranlar	46
II.3.1. Florlu Polimer Elektrolit Membranlar	46
II.3.2. Kısmi Florlu Polimer Elektrolit Membranlar	48
II.3.3. Hidrokarbon Membranlar	49
II.3.4. Aromatik Yapılı Polimer Elektrolit Membranlar	50
II.4. Karışım (Blend) Membranlar	58
II.4.1. Van-der-Waals / Dipol-Dipol Etkileşim Blend Membranları	65
II.4.2. Hidrojen Köprüsü Etkileşimine sahip Blend Membranlar	66
II.4.3. Asit- Baz Blend Membranlar	66
II.4.4. Çapraz Bağlı Asit – Baz Blend Membranlar	67
II.5. Sol-jel Yöntemi	71
III. GEREÇ VE YÖNTEM	75
III.1. KULLANILAN KİMYASALLAR	75
III.2. KULLANILAN CİHAZLAR	88
III.3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	93

III.3.1.	Proton İletkenlik Ölçümleri.....	93
III.3.2.	Su Tutma Testi.....	95
III.3.3.	Metanol Geçirgenliği	95
III.3.4.	Kimyasal Kararlılık Testi.....	97
III.3.5.	Gaz Geçirgenliği.....	100
III.4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	101
III.4.1.	Monomerlerin Sentezi	102
III.4.2.	Polimerlerin Sentezi	107
III.4.3.	Sentezlenen Polimerlerin Sülfonasyonu	121
III.4.4.	SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS Karışım Membranların Hazırlanması	139
III.4.5.	SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS Karışım Polimerleri ile Sol-jel Katkılı Hibrit Kompozit Membranların Hazırlanması.....	145
IV.	BULGULAR	157
IV.1.	Sentezlenen Monomerlerin Karakterizasyonları	157
IV.1.1.	BFPPO Monomerinin Karakterizasyonu	157
IV.1.2.	PFPPO Monomerinin Karakterizasyonu	160
IV.1.3.	PFPPO-OH Monomerinin Karakterizasyonu.....	164
IV.2.	Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonları	167
IV.2.1.	BFPPO ve Hidrokinon Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu.....	167

IV.2.2. BFPPO ve Sülfon Grubu İçeren Hidrokinon Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu	170
IV.2.3. BFPPO ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu.....	170
IV.2.4. Dekaflobifenil ve 6F Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu.....	174
IV.2.5. Dekaflobifenil ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu.....	183
IV.2.6. Dekaflobifenil ve Hidrokinon Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu.....	192
IV.2.7. PFPPO ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu.....	195
IV.2.8. PFPPO-OH ve DCDPS Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu.....	197
IV.2.9. PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Kopolimerin Karakterizasyonu	201
IV.2.10. PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Kopolimerin Karakterizasyonu	204
IV.3. Sülfonlanmış Polimerlerin Karakterizasyonları	207
IV.3.1. Dekaflobifenil ve 6F Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Sülfonlanmış Polimerin Karakterizasyonu	209
IV.3.2. Dekaflobifenil ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Sülfonlanmış Polimerin Karakterizasyonu	218
IV.3.3. Sülfonlanmış Polietereketon (SPEEK) Polimerin Karakterizasyonu.....	225

IV.4. SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS Karışım Membranların Karakterizasyonları	228
IV.4.1. SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS Karışım Membranlarının Karakterizasyonu.....	229
IV.4.2. SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım Membranlarının Karakterizasyonu.....	238
IV.4.3. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) Karışım Membranlarının Karakterizasyonu.....	246
IV.4.4. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) Karışım Membranlarının Karakterizasyonu.....	258
IV.5. SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS Karışım Polimerleri ile Sol-jel Katkılı Hibrit Kompozit Membranların Karakterizasyonları.	270
IV.5.1. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) Esaslı Karışım Hibrit Kompozit Membranlarının Karakterizasyonu	271
IV.5.2. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) Esaslı Hibrit Kompozit Membranlarının Karakterizasyonu	276
IV.5.3. SPEEK70/ (PFPPO-OH- BisA- DCDPS) Esaslı Hibrit Kompozit Membranlarının Karakterizasyonu	281
IV.5.4. SPEEK70/ (PFPPO-OH- 6F Bis A-DCDPS) Esaslı Hibrit Kompozit Membranlarının Karakterizasyonu	287
V. TARTIŞMALAR	293

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil I.1 Yakıt pili yapısı.....	30
Şekil I.2 Nafion® proton yer değiştirme membran	31
Şekil I.3 Dais® proton yer değiştir memembran	31
Şekil II.1 Geleneksel teknoloji ve yakıt pilinde enerji dönüşümü.	35
Şekil II.2 Yakıt pillerinin türleri, işletim sıcaklıkları ve önemli uygulamalar.....	40
Şekil II.3 Elektrolit sistemlerine göre ayrılan Y.P'lerinde meydana gelen reaksiyonlar.	41
Şekil II.4 Yakıt pil türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar.....	41
Şekil II.5 Nafion® membranının atomik yapısı.	42
Şekil II.6 Polimer elektrolit kullanılan yakıt pili; a) çalışma ilkesi, b) hücre modülü, c) hücrenin şematik gösterimi	43
Şekil II.7 Perfluorokarbon iyon değiştirici polimerlerin özellikleri.	44
Şekil II.8 Polimer türüne göre Polimer Elektrolit Membranların (PEM) sınıflandırılması.	47
Şekil II.9 BAM3G membranının kimyasal yapısı.	48
Şekil II.10 Sülfonlu SEBS blok kopolimerinin kimyasal yapısı.	49
Şekil II.11 Birçok olası poli(arilen eter) kimyasal yapısı.....	51
Şekil II.12 3,3'-Disülfonikası-bis [4-(3-aminofenoksi) fenil] sülfon'un sentezi	52
Şekil II.13 3,3'-Disülfonikası-bis[4-(3-aminofenoksi)fenil]sülfon esaslı poliimidlerin sentezi..	52
Şekil II.14 Sülfolanmış bis (3- aminofenil) fenil fosfin oksit'in sentezi.	53
Şekil II.15 Direkt kopolimerizasyon ile sülfolanmış poli(arilen eter sülfon) sentezi[28].....	54
Şekil II.16 %45 mol sülfolanmış difloro difenilsülfon içeren kopolimer. ⁶⁰	55
Şekil II.17 4,4'-Bis(floro fenil) fenil fosfinoksit'in (BFPPO) sülfonasyon reaksiyonu	56
Şekil II.18 Sülfolanmış 4,4'-bis(florofenil) fenil fosfinoksit esaslı kopolimer sentezi	56
Şekil II.19 Metalasyon yoluyla sülfolanmış polisülfon.....	57
Şekil II.20 Poli(arilen eter sülfon)un post-sülfonasyon reaksiyonu.	58
Şekil II.21 Dipolar aprotik çözücüler.....	61

Şekil II.22 Makromoleküller arasındaki etkileşimler ⁹⁶	64
Şekil II.23 İyonik çapraz bağlı asit-baz blend membranlar	68
Şekil II.24 Kovalent olarak çapraz bağlı blend membranlar ⁵⁴	69
Şekil II.25 Kovalent iyonik olarak çapraz bağlı membranlar ⁹⁶	70
Şekil II.26 TEOS yapısı.	72
Şekil II.27 TEOS'un Bazik Şartlardaki Hidroliz Mekanizması.	73
Şekil II.28 TEOS'un Bazik Şartlardaki Kondensasyon Mekanizması.....	73
Şekil II.29 TEOS un Bağlı Hidroliz Ve Kondensasyon Hızları Üzerine pH In Etkisi.	74
Şekil III.1 Otomatik Film Çekme Cihazı.	91
Şekil III.2 Proton iletkenlik test sistemi.	92
Şekil III.3 Ceketli difüzyon hücresi.	92
Şekil III.4 Membran iletkenlik hücresi ve membranın yerleştirildiği hücre	94
Şekil III.5 Difüzyon hücrsi şematik görünümü.	96
Şekil III.6 Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPPO) monomer sentezinin reaksiyon basamakları.....	102
Şekil III.7 1,2-bis((pentafloro)fenil)fenilfosfinoksit (PFPPPO) monomer sentezinin reaksiyon basamakları.....	104
Şekil III.8 Bis(p-hidroksi-tetrafloro)fenil fenil fosfinoksit (PFPPPO-OH) monomerin sentez basamakları.....	106
Şekil III.9 Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPPO) ve Hidrokinon monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	107
Şekil III.10 Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPPO) ve sülfon grubu içeren hidrokinon monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	109
Şekil III.11 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	110
Şekil III.12 Dekaflorbifenil ve 2,2-Bis (4-hidroksifenil) hekzaflorpropan (6F Bis A) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	111

Şekil III.13 Dekaflobifenil ve 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan'dan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	114
Şekil III.14 Dekaflobifenil ve benzen-1,4-diol (Hidrokinon) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	115
Şekil III.15 1,2-Bis((pentafloro)fenil)fenilfosfinoksit (PFPPPO) ve 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan'dan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	117
Şekil III.16 PFPPPO-OH Monomeri ve 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone' dan (DCDPS) çıkılarak hazırlanan polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	118
Şekil III.17 PFPPPO-OH , Bis A ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	119
Şekil III.18 PFPPPO-OH , 6F Bis A ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezine ait reaksiyon dizini.	121
Şekil III.19 Sülfonik katyonla aromatik halkanın sülfonasyonu.	122
Şekil III.20 Hidroliz reaksiyonu ile desülfonasyon.	122
Şekil III.21 Sülfonasyon sırasında çapraz bağlanma reaksiyonu.	122
Şekil III.22 Nafion'un nanoboyutta bölgeleri (A-Hidrofobik bölge -florokarbon fazı-: çözünmeyi ve gaz geçişini engeller, B-Arayüzey ve C-Hidrofilik bölge –iyonik kısım-: proton transferini sağlar).	124
Şekil III.23 PEM içinde iyon transfer mekanizması.	124
Şekil III.24 Dekaflobifenil ve 6F Bis A' dan çıkılarak elde edilen polimerin sülfonasyonu.	126
Şekil III.25 DFBP+6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄ sülfonasyon çalışmalarının şematik gösterimi	127
Şekil III.26 DFBP- 6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄ sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (5-25°C)	128
Şekil III.27 DFBP- 6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (5-25°C).....	128

Şekil III.28 DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄ sülfonasyonun optimizasyonu çalışmalarının şematik gösterimi	130
Şekil III.29 DFBP- 6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄ sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (20-30-40-60°C).	131
Şekil III.30 DFBP- 6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (20-30-40-60°C).	131
Şekil III.31 DFBP- 6F Bis A / Derişik H ₂ SO ₄ (%95-97) sülfonasyonun optimizasyonu çalışmalarının şematik gösterimi.	132
Şekil III.32 DFBP+6F Bis A/ der H ₂ SO ₄ (%95-97) sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) değişim grafiği (25°C).	133
Şekil III.33 DFBP+6F Bis A/ der H ₂ SO ₄ (%95-97) sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) değişim grafiği (25°C).....	133
Şekil III.34 Dekaflobifenil ve Bis A 'dan çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyonun sülfonasyonu.	134
Şekil III.35DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄ sülfonasyonun optimizasyonu çalışmalarının şematik gösterimi.	135
Şekil III.36 DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄ sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) değişim grafiği (25- 40- 60 °C).	136
Şekil III.37 DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) değişim grafiği (25- 40- 60 °C).	136
Şekil III.38 Derişik sülfürik asit ile gerçekleştirilen Victrex® PEEK sülfonasyon reaksiyonu	138
Şekil III.39 Derişik Sülfürik asit ile PEEK Sülfonasyon Düzeneği	139
Şekil III.40 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve SPEEK/ PFPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının artan florlu bileşik miktarına göre proton iletkenliğinin değişimi. (80 °C ve %100 bağıl nemde).....	142

Şekil III.41 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve SPEEK/ PFPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının artan florlu bileşik miktarına göre su tutma kapasitesindeki değişim grafiği.	143
Şekil III.42 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve SPEEK/ PFPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının artan florlu bileşik miktarına göre iyon değişim kapasitesi grafiği.	143
Şekil III.43 Organik –İnorganik membran hazırlanmasının şematik görüntüsü.	147
Şekil III.44 3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan silan ajanı kullanılarak hazırlanan Sol-jel reaksiyon dizini.	148
Şekil III.45 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel	150
Şekil III.46 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.	151
Şekil III.47 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.	152
Şekil III.48 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.	153
Şekil III.49 SPEEK70/ (PFPPO-OH-Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.	154
Şekil III.50 SPEEK70/ (PFPPO-OH-Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.	155
Şekil III.51 SPEEK70/ (PFPPO- 6F Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.	156
Şekil III.52 SPEEK70/ (PFPPO- 6F Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.	157
Şekil IV.1 BFPPO monomerine ait FTIR spektrumu.	158
Şekil IV.2 BFPPO monomerine ait ¹³ C-NMR Spektrumu	159
Şekil IV.3 BFPPO monomerine ait ³¹ P-NMR Spektrumu.....	159

Şekil IV.4 PFPPO monomerine ait FTIR spektrumu.	160
Şekil IV.5 BFPPO () ve PFPPO(----) monomerlerine ait karşılaştırmalı FTIR Spektrumları.....	161
Şekil IV.6 PFPPO monomerine ait MS Spektrumu.	162
Şekil IV.7 PFPPO monomerine ait ¹³ C-NMR Spektrumu	163
Şekil IV.8 PFPPO monomerine ait ³¹ P-NMR Spektrumu.....	164
Şekil IV.9 PFPPO monomeri (siyah) ve PFPPO-OH monomerine (mavi) ait FTIR Spektrumları.....	165
Şekil IV.10 PFPPO-OH Monomerine ait ¹ H-NMR Spektrumu	166
Şekil IV.11 PFPPO-OH Monomerine ait ¹³ C-NMR Spektrumu	166
Şekil IV.12 BFPPO ve hidrokinondan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı.	168
Şekil IV.13 BFPPO ve hidrokinondan çıkılarak hazırlanan polimerin TGA termogramı.	169
Şekil IV.14 BFPPO ve sülfon grubu içeren hidrokinondan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı.....	170
Şekil IV.15 BFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimere ait FTIR spektrumu.	171
Şekil IV.16 BFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimere ait TGA termogramı.....	173
Şekil IV.17 BFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimere ait DSC Termogramı.....	174
Şekil IV.18 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu, (N _A /N _B = 0.977).....	175
Şekil IV.19 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin ¹⁹ F-NMR Spektrumu.....	176
Şekil IV.20 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı, (N _A /N _B = 0.977).....	177

Şekil IV.21 Dekaflobifenil ve 6F Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.987$).....	178
Şekil IV.22 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin ¹⁹ F-NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.987$)	179
Şekil IV.23 Dekaflobifenil ve 6F Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.987$).....	180
Şekil IV.24 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.997$).....	180
Şekil IV.25 Dekaflobifenil ve 6F Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerin ¹⁹ F-NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.997$)	181
Şekil IV.26 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.997$).....	182
Şekil IV.27 Dekaflobifenil ve 6F Bis A polimerinin sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.977, 0.987, 0.997$ değerlerine karşın camsı geçiş sıcaklıkları sonuçları.	183
Şekil IV.28 Dekaflobifenil ve Bis A 'dan çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.967$).....	185
Şekil IV.29 Dekaflobifenil ve Bis'dan çıkılarak hazırlanan polimerin ¹⁹ F-NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.967$).....	186
Şekil IV.30 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.967$).....	187
Şekil IV.31 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.977$).....	187
Şekil IV.32 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin ¹⁹ F-NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.977$).....	188
Şekil IV.33 Dekaflobifenil ve Bis A 'dan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.977$).....	189

Şekil IV.34 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.987$).....	190
Şekil IV.35 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin ^{19}F -NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.987$).....	190
Şekil IV.36 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.987$).....	191
Şekil IV.37 Dekaflobifenil ve Bis A polimerinin sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.967, 0.977, 0.987$ değerlerine karşın camsı geçiş sıcaklıkları sonuçları.....	192
Şekil IV.38 Dekaflobifenil ve Hidrokinon 'dan çıkılarak sentezlenen polimerin MALDI MS Spektrumu.....	193
Şekil IV.39 Dekaflobifenil ve Hidrokinon'dan çıkılarak sentezlenen polimerin FTIR Spektrumu.....	194
Şekil IV.40 Dekaflobifenil ve Hidrokinon'dan çıkılarak sentezlenen polimerin DSC Termogramı.....	195
Şekil IV.41 PFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimerin ^{19}F -NMR Spektrumu.....	196
Şekil IV.42 PFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimerin DSC Termogramı.....	197
Şekil IV.43 PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait FTIR Spektrumu.	198
Şekil IV.44 PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait ^1H -NMR Spektrumu.	199
Şekil IV.45 PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait DSC Termogramı.	200
Şekil IV.46 PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait XRD patterni.....	201

Şekil IV.47 PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait FTIR Spektrumu.	202
Şekil IV.48 PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait ^1H -NMR Spektrumu.	203
Şekil IV.49 PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait DSC Termogramı.	204
Şekil IV.50 PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait FTIR Spektrumu.	205
Şekil IV.51 PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait ^1H -NMR Spektrumu.	206
Şekil IV.52 PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait DSC Termogramı.	207
Şekil IV.53 SPEEK polimerinin tekrarlanan birimi için aromatik protonların isimlendirilmesi.	207
Şekil IV.54 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 2 saat sülfonlanmış polimerin FTIR Spektrumu.	209
Şekil IV.55 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 4 saat sülfonlanmış polimerin FTIR Spektrumu.	210
Şekil IV.56 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 8 saat sülfonlanmış polimerin FTIR Spektrumu.	211
Şekil IV.57 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak elde edilen sülfonlanmış polimerin kullanımıyla hazırlanmış membranda SEM görüntüsü (10.000 büyütme/kesit)....	212
Şekil IV.58 DFBP- 6F Bis A/ %60 $\text{SO}_3 \text{H}_2\text{SO}_4$ sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) 30 °C zamana göre değişim grafiği.	212
Şekil IV.59 DFBP- 6F Bis A/ %20 $\text{SO}_3 \text{H}_2\text{SO}_4$ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) 30 °C zamana göre değişim grafiği.	213

Şekil IV.60 DFBP- 6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (20-30-40-60°C).	213
Şekil IV.61 DFBP- 6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄ polimerinin 40 ve 60 °C de farklı sürelerde sülfonasyonu sonucu DMAc ile çözülerek hazırlanan polimer çözeltilerinin jel görünümü...214	
Şekil IV.62 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 2 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı	216
Şekil IV.63 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 4 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı	217
Şekil IV.64 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 8 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı	217
Şekil IV.65 Dekaflobifenil ve Bis A monomerinden çıkılarak hazırlanan 2 saat sülfonlanmış polimerin FTIR Spektrumu.....	218
Şekil IV.66 Dekaflobifenil ve Bis A monomerinden çıkılarak hazırlanan 4 saat sülfonlanmış polimerin FTIR Spektrumu.....	219
Şekil IV.67 Dekaflobifenil ve Bis A monomerinden çıkılarak hazırlanan 8 saat sülfonlanmış polimerin FTIR Spektrumu.....	220
Şekil IV.68 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak elde edilen sülfonlanmış polimerden hazırlanmış membranda SEM görüntüsü (10.000 büyütme/kesit)	220
Şekil IV.69 DFBP+Bis A/ der H ₂ SO ₄ (%95-97) sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) 60 °C zamana göre değişim grafiği.	221
Şekil IV.70 DFBP+Bis A/ der H ₂ SO ₄ (%95-97) sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) 60 °C zamana göre değişim grafiği.	221
Şekil IV.71 DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) değişim grafiği (25- 40- 60 °C).	222
Şekil IV.72 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 2 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı.	223

Şekil IV.73 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 4 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı.	224
Şekil IV.74 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 8 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı.	225
Şekil IV.75 Vitrex-PEEK ve farklı sülfonasyon derecelerine (%SD) sahip SPEEK polimerlerinin FTIR Spektrumları.	226
Şekil IV.76 SPEEK70' in ¹ H-NMR Spektrumu.....	227
Şekil IV.77 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS oranı ile proton iletkenliği ve su tutma kapasitesindeki değişim.....	230
Şekil IV.78 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS oranı ile proton iletkenliği ve Fenton testi parçalanma süresindeki değişim.	231
Şekil IV.79 SPEEK70 polimeri, PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5) karışım membranlarına ait FTIR spektrumları.	232
Şekil IV.80 SPEEK70 polimeri, PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait TGA termogramları.	233
Şekil IV.81 SPEEK70 polimeri, PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait DSC spektrumları. ...	234
Şekil IV.82 a) SPEEK70 polimeri, b) SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5), c) SPEEK70(%90)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%10) ve d) SPEEK70(%80)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%20) karışım membranlarına ait kesit alanı SEM görüntüleri (10.000 büyütme).	235
Şekil IV.83 SPEEK70 polimeri, Nafion 117, SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5), SPEEK70(%90)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%10) ve SPEEK70(%80)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%20) karışım membranlarına ait metanol geçirgenlik değerleri.	236

Şekil IV.84 Nafion 112, SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5), karışım membranına ait gaz geçirgenlik değerleri.	237
Şekil IV.85 SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS oranı ile proton iletkenliği ve su tutma kapasitesindeki değişim.....	240
Şekil IV.86 SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS oranı ile proton iletkenliği ve Fenton testi parçalanma süresindeki değişim.	241
Şekil IV.87 SPEEK70 polimeri, PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait TGA termogramları.....	241
Şekil IV.88 SPEEK70 polimeri, PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait DSC spektrumları.	242
Şekil IV.89 a) SPEEK polimeri, b) SPEEK(%95)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5), c) SPEEK(%90)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%10) ve d) SPEEK(%80)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%20) karışım membranlarına ait kesit alanı SEM görüntüleri (10.000 büyütme). ..	243
Şekil IV.90 SPEEK70 polimeri, Nafion 117, SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5), SPEEK70(%90)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%10) ve SPEEK70(%80)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%20) karışım membranlarına ait metanol geçirgenlik değerleri.	244
Şekil IV.91 Nafion 112, SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5), karışım membranına ait gaz geçirgenlik değerleri.	245
Şekil IV.92 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A oranı ile proton iletkenliğindeki değişim.	249
Şekil IV.93 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A oranı ile su tutma kapasitesindeki değişim.....	249
Şekil IV.94 SPEEK70 ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5) (Mw= 14.000, 30.000, 62.282) karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A oranı ile Fenton testi parçalanma süresindeki değişim.	250

Şekil IV.95 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (14.000, 30.000, 62.282), (%5, 10 ve 20 w/w) karışım membranlarına ait TGA termogramları.....	251
Şekil IV.96 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (14.000, 30.000, 62.282), (%5 w/w) karışım membranlarına ait DSC termogramları.....	252
Şekil IV.97 a) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A(14.000), b) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (30.000), c) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (62.282) karışım membranlarına (5.000 büyütme), d)Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (1.000 büyütme) ve e) SPEEK70 polimeri (5.000 büyütme) ait kesit alanı SEM görüntüleri.	254
Şekil IV.98 Nafion 117, SPEEK70 polimeri, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(14.000), SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(30.000) ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(62.282) karışım membranlarına ait metanol geçirgenlik değerleri.....	255
Şekil IV.99 Nafion 112, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(14.000), SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(30.000) ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(62.282) karışım membranına ait gaz geçirgenlik değerleri.	257
Şekil IV.100 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP- Bis A oranı ile proton iletkenliğindeki değişim.	261
Şekil IV.101 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP- Bis A oranı ile su tutma kapasitesindeki değişim.....	261
Şekil IV.102 SPEEK70 ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (Mw= 18.227, 48.355, 91.471) karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP-Bis A oranı ile Fenton testi parçalanma süresindeki değişim.	262
Şekil IV.103 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-Bis A (18.227, 48.355, 91.471), (%5, 10 ve 20 w/w) karışım membranlarına ait TGA termogramları.....	263
Şekil IV.104 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (18.227, 48.355, 91.471), (%5 w/w) karışım membranlarına ait DSC termogramları.....	264

Şekil IV.105 a) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (18.227), b) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (48.355), c) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (91.471) karışım membranlarına (5.000 büyütme), d)Sülfonlanmış DFBP- Bis A (1.000 büyütme) ve e) SPEEK70 polimeri (5.000 büyütme) ait kesit alanı SEM görüntüleri.	266
Şekil IV.106 Nafion 117, SPEEK70 polimeri, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(18.227), SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(48.355) ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(91.471) karışım membranlarına ait metanol geçirgenlik değerleri.	267
Şekil IV.107 Nafion 112, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(18.227), SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (48.355) ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (91.471) karışım membranına ait gaz geçirgenlik değerleri.	268
Şekil IV.108 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.	272
Şekil IV.109 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.	273
Şekil IV.110 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) + %5 sol-jel katkı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (10.000 büyütme büyütme/kesit)	275
Şekil IV.111 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) + %10 sol-jel katkı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (10.000 büyütme büyütme/kesit)	276
Şekil IV.112 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) + %15 sol-jel katkı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit)	276
Şekil IV.113 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.	278
Şekil IV.114 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.	279
Şekil IV.115 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- BİS A) + %5 sol-jel katkı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit)	280

Şekil IV.116 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- BİS A) + %10 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit)	281
Şekil IV.117 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- BİS A) + %15 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (5.000 büyütme büyütme/kesit)	281
Şekil IV.118 SPEEK70/ (PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.	283
Şekil IV.119	284
Şekil IV.120 “Grotthuss” Proton Transfer Mekanizmaları	284
Şekil IV.121 SPEEK70/ (PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.	285
Şekil IV.122 SPEEK70/ PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS +%5 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (5.000 büyütme büyütme/kesit).	286
Şekil IV.123 SPEEK70/ PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS +%10 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (5.000 büyütme büyütme/kesit).	287
Şekil IV.124 SPEEK70/ PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS +%15 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (5.000 büyütme büyütme/kesit).	287
Şekil IV.125 SPEEK70/ (PFPPPO- 6F Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.	289
Şekil IV.126 SPEEK70/ (PFPPPO- 6F Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.	290
Şekil IV.127 SPEEK70/ PFPPPO-OH-6F Bis A-DCDPS +%5 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit).	292
Şekil IV.128 SPEEK70/ PFPPPO-OH-6F Bis A-DCDPS +%15 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit).	292

TABLO LİSTESİ

Tablo I.1 Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	30
Tablo II.1 Nafion 112 ve Nafion 117 membranlarının özellikleri	48
Tablo II.2 Blend Membranlarda, bileşenler arasında etkileşim ve özellikleri ⁹⁶	64
Tablo III.1 Bu çalışmada sentezlenen farklı polimerler için sülfonasyon derecesi bağıntıları.	99
Tablo III.2 DFBP+6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄ sülfonasyon koşulları ve elde edilen sonuçlar	127
Tablo III.3 DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄ sülfonasyon koşulları ve elde edilen sonuçlar.	130
Tablo III.4 DFBP+6F Bis A/ der H ₂ SO ₄ (%95-97) sülfonasyon koşulları ve sonuçları	132
Tablo III.5 DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄ sülfonasyon koşulları ve sonuçları.....	135
Tablo III.6 DFBP+Bis A/ sülfonlama ajanı sülfonasyon koşulları ve sonuçları	137
Tablo III.7 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS Karışım membranlarının test sonuçları.	141
Tablo III.8 SPEEK70/ PFPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının test sonuçları.	142
Tablo III.9 DFBP-6F Bis A polimerine ait molekül ağırlığı sonuçlarına göre sülfonasyon dataları.	144
Tablo III.10 DFBP- Bis A polimerine ait molekül ağırlığı sonuçlarına göre sülfonasyon dataları.	145
Tablo III.11 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.....	150
Tablo III.12 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.....	152
Tablo III.13 SPEEK70/ (PFPPO-OH-Bis A-DCDPS) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.....	154

Tablo III.14 SPEEK70/ (PFPPPO- 6F Bis A-DCDPS) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.....	156
Tablo IV.1 BFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimerle Udel® PSf polimerinin FTIR Spektrumlarının karşılaştırma tablosu.....	172
Tablo IV.2 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.977, 0.987, 0.997$ değerlerine sahip polimerlerin GPC ve camsı geçiş sıcaklığı sonuçları.	182
Tablo IV.3 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.967, 0.977, 0.987$ değerlerine sahip polimerlerin GPC ve camsı geçiş sıcaklığı sonuçları.....	191
Tablo IV.4 SPEEK70 örneğinin ^1H NMR spektrumunda öne çıkan sinyaller ve ait oldukları protonlar.....	227
Tablo IV.5 SPEEK70/PFPPO-OH-6F Bis A- DCDPS Karışım membranlarının test sonuçları.	230
Tablo IV.6 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranların mekanik özellikleri	238
Tablo IV.7 SPEEK70/ PFPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının test sonuçları.	239
Tablo IV.8 SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranların mekanik özellikleri	246
Tablo IV.9 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A Karışım membranlarının test sonuçları.	248
Tablo IV.10 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranların mekanik özellikleri	258
Tablo IV.11 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A Karışım membranlarının test sonuçları.	260

Tablo IV.12 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranların mekanik özellikleri	270
Tablo IV.13 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.	272
Tablo IV.14 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.....	277
Tablo IV.15 SPEEK70/ (PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.....	282
Tablo IV.16 SPEEK70/ (PFPPPO- 6F Bis A-DCDPS) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.....	288

ÖZET

Proton yerdeğiştirme membran yakıt pilleri hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sırasında açığa çıkan kimyasal enerjiyi, elektrik enerjisine çevirir. En yaygın kullanılan membran DuPont® tarafından üretilen Nafion®' dur. Nafion® mükemmel kimyasal ve mekanik kararlılığa ve yüksek proton iletkenliğine sahip olmasına rağmen, yüksek maliyeti ve yüksek metanol geçirgenliği endüstride uygulamasını kısıtlayarak dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle yüksek performanslı düşük maliyetli nanokompozit membranların alternatif malzeme olarak gerçekleştirilmesi fazlasıyla önemlidir.

Bilindiğı gibi nanokompozitlerin özelliklerini, klasik kompozitlerden ayıran özellik, artan yüzey alanı ve buna bağılı olarak yüzeyler arası etkileşimin artması ve nanoparçacıkların bulundukları ortamda gerçek kimyasal bağa yakın özellik göstermesi olarak özetlenebilir. Organik-inorganik nanokompozitler sol-jel tekniğı ile çapraz bağılı inorganik yapının, genellikle kovalent bağlarla organik yapıya bağlanması ile sentezlenmektedirler. Böylece, organik ve inorganik hibrid malzemeler, organik polimerlerin esneklik, düşük yoğunluk ve inorganik malzemelerin çizilme dayanımı, sertlik ve termal kararlılık özelliklerini bir araya toplamaktadır. Ayrıca, bu yöntemle yukarıdaki özelliklere ilave olarak yüksek proton iletkenliğine, düşük gaz geçirgenliğine sahip ve optik özellikleri iyileştirilmiş malzemelerin hazırlanabilmesi de mümkün olmaktadır.

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMFC), işletimlerinin kolay olması, yüksek enerji yoğunlukları, verimlerinin içten yanmalı motorlara göre çok yüksek olması ve zararlı emisyonlarının olmaması nedeniyle en fazla umut vaat eden güç kaynağı adaydır. PEMFC'nin kalbini proton değıştirici membran oluşturmaktadır. Günümüzde elektrolit olarak kullanımı en yaygın olan membranlar perfluoro sülfonik asit membranlardır. Ancak bu membranların yüksek sıcaklıkta proton iletkenliği düşüktür ve çok pahalıdır. Bu nedenle

alışmalar alternatif membranlar arayışı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu alışmada Nafion® içerikli membrana göre daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, hem organik hem de inorganik yapıyı bir arada bulunduran kompozit membran sentezi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, metanolle çalışan yakıt pili için proton iletkenliğı ve kimyasal kararlılığı yüksek, metanol geçirgenliğı düşük yeni bir polimerik membran geliştirilmesi hedeflenmiştir. Projenin amacı fosfin oksit ve perflorobifenil içerikli sülfolanmış poli(arilen eter) esaslı hibrit membranların hazırlanmasıdır. Sentezlenen membranlar su tutma kapasitesi, kalınlık ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, infrared spektrofotometresi (FT-IR), iyon değıştirme kapasitesi (IEC), termalgravimetrik analiz (TGA) ve elektrokimyasal empedans ölçümleri gibi karakterizasyon testleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer elektrolit membran, poli(arilen eter), yakıt pili, nanokompozit, fosfin oksit, sol-jel

SUMMARY

A proton exchange membrane fuel cell transforms the chemical energy liberated during the electrochemical reaction of hydrogen and oxygen to electrical energy. The most commonly used membrane is Nafion® by Du Pont®. Although Nafion® has excellent chemical and mechanical stability and high proton conductivity, it has some disadvantages that restrict its industrial applications such as high cost and high methanol permeability. Therefore, lower cost nanocomposite membranes with high performance are strongly desired as alternative materials.

Nanocomposite's properties appear to be quite different from those of the conventional composites mainly due to nanometer size of the mixed phases that dramatically increases the surface area available for interaction between phases. A typical organic-inorganic hybrid nanocomposite contains a crosslinked inorganic phase bound (often covalently) with an organic phase. Thus, organic-inorganic hybrids have combined properties of organic polymers (flexibility and low density) and inorganic materials (resistance to scratching, hardness and thermal stability) and also acquire some special properties like higher reinforcement, optical transparency, lower gas permeability and higher proton conductivity. The typical preparation method for the organic-inorganic nanocomposites is the so-called sol-gel technique.

Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) are the most promising energy source candidate due to their excellent properties such as ease of their operation and maintenance, having high energy density, having higher efficiency than the internal combustion engines and their non-toxic emission. Proton exchange membrane is regarded as the heart of the PEMFC. Today, perfluoro sulfonic acid membranes are the most widely used membranes. However proton conductivity of these membranes is very small at high temperatures and they are very expensive. Therefore studies have been focused on the

investigation of alternative membranes. In this study, it is aimed to synthesize an organic-inorganic composite membrane that has better properties than the Nafion® membrane.

The purpose of this research is the development of new polymer electrolyte membrane (PEM) having high proton conductivity and chemical stability but low methanol permeability for direct methanol PEM fuel cells. This project aims to synthesize hybrid membranes based on sulfonated poly (arylene ether) containing phosphine oxide and perfluorobiphenyl by using sol-gel method. Also these membranes were subject to the characterization experiments such as, determination of water uptake capacity and ion exchange capacity, thickness measurements, scanning electron microscope (SEM), FT-IR, thermogravimetric analysis and electrochemical impedance analysis (EIS).

Keywords: Polymer electrolyte membrane (PEM) , poly(arylene ether), fuel cell, nanocomposite, phosphine oxide, sol-gel

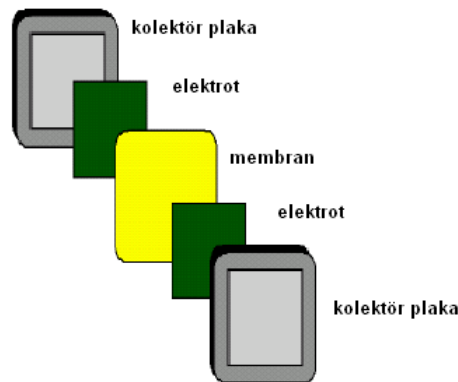
I. GİRİŞ

Son yirmi yıl içerisinde en önemli araştırma konuları arasında enerji sorununa çözüm getirecek projeler yer almaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olması ve çevresel yaptırımlar endüstriyel büyümeyi kısıtlamaktadır. Geleneksel enerji üretim metotlarına alternatif, düşük maliyette ve çevreyle dost bir enerji kaynaklarının bulunması zorunlu hale gelmiştir. Yakıt pili teknolojisi uzun zamandan beri bilinmekte, örneğin NASA 1950'lerden bu yana uzay programı içerisinde yakıt pillerini kullanmasına rağmen bu teknoloji alternatif bir enerji kaynağı olarak bilim çevrelerinde son zamanlarda kabul görebilmiştir. Yakıt olarak doğrudan hidrojeni ya da hidrokarbonları (metanol, etanol, vs.) kullanan yakıt pili, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihaz olarak tanımlanır. Yakıt pilleri, yüksek enerji verimleri, düşük emisyonları, yan ürünlerinin büyük oranda su ve ısı olması, farklı kapasitelerde çeşitli parçalarının olmaması ve buna bağlı olarak düşük bakım maliyetleri ve sessiz çalışmaları gibi birçok avantaja sahiptirler. Yakıt pilleri kullanılan elektrolitlere göre anılmakta olup, yaygın yakıt pili türleri şunlardır; Alkali yakıt pilleri (AYP, alkaline fuel cell), proton yer değiştirme membran yakıt pilleri (PEMYP, proton exchange membrane fuel cell), fosforik asit yakıt pilleri (PAYP, phosphoric acid fuel cell), Ergimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP, molten carbonate fuel cell) ve Katı oksit yakıt pilleri (KOYP, solid oxide fuel cell). Tablo I.1'de çeşitli yakıt pillerinin uygulama alanları ve özellikleri verilmiştir.

Yakıt Pili Çeşitleri	Elektrolit tipi	Yük Taşıyıcı	Yakıt Türü	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Verim(%)	Elektriksel Güç	Anot/Katot Reaksiyonları	Uygulama Alanları
AYP	Potasyum hidrosit	OH ⁻	H ₂	60-90	45-60	<20kW	H ₂ +2OH ⁻ →2H ₂ O+2e ⁻ 1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →2OH ⁻	Uzay Çalışmaları
EKYP	Lityum/Potasyum Karbonat	CO ₃ ²⁻	H ₂ hidrokarbon	650	45-60	>1MW	H ₂ +CO ₃ ²⁻ →H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻ 1/2O ₂ +CO ₂ +2e ⁻ →CO ₃	Elektrik Santralleri
KOYP	Seramik	O ₂ ²⁻	H ₂ hidrokarbon	1000	50-65	>200kW	H ₂ +O ₂ ²⁻ →H ₂ O+2e ⁻ 1/2O ₂ +2e ⁻ →O ₂	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri
FAYP	Fosforik asit	H ⁺	H ₂ hidrokarbon fosil yakıt	180-200	35-40	>50kW	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻ 1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →2OH ⁻	Ticari Uyg.
H ₂ PEMYP	Polimerik membran	H ⁺	H ₂	60-130	40-60	<250kW	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻ 1/2O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂ O	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler
DMYP	Polimerik membran	H ⁺	CH ₃ OH	30-130	40	<10kW	CH ₃ OH+H ₂ O→CO ₂ +6H ⁺ +6e ⁻ 6H ⁺ +6e ⁻ +O ₂ →3H ₂ O	Portatif Uyg.

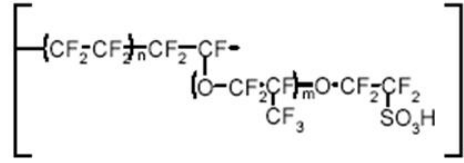
Tablo I.1 Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri ⁱ

Polimer elektrolit membranlı yakıt pillerinin (PEMYP) en önemli bileşeni olan polimerik membranların geliştirilmesi, günümüzde yakıt pilleri ile ilgili yapılan çalışmaların başında yer almaktadır. Proton yer değiştirme membran yakıt pilleri (PEMYP) (Şekil I.1) anot ve katot arasına iyonları iletebilen bir membranın sandviç şeklinde yerleştirilmesiyle hazırlanmaktadır. Anod ve katod gözenekli bir levha olup anot ve katodun bir yüzeyi platin esaslı elektro kataliz katman ile kaplanmış ve katalizör içeren yüzeyler, proton ileten membran ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Katalizör tabakası elektrokimyasal reaksiyonun hızını artırır ve ortaya çıkan elektronların yeterince hızlı ilerlemesine izin verir.

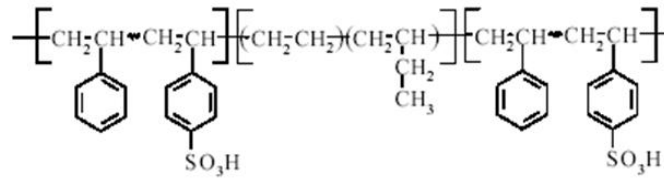


Şekil I.1 Yakıt pili yapısı

Endüstriyel boyutta üretim yapılan Nafion® ve Dais® ticari adlar altında pazarlanan iki çeşit proton değişim membran (PEM) bulunmaktadır. Bunlar maliyet gerek özellik ve gerekse malzeme yapılarına bağlı farklılıklar nedeni ile değişik pazar paylarına sahiptirler. Nafion® ise yüksek güç yoğunluğuna sahip, 80°C–100°C gibi nispeten yüksek sıcaklık aralığında operasyonların ihtiyaç duyulduğu otomotiv uygulamaları için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla beraber, bu malzemenin pahalı oluşu nedeniyle küçük uygulamalar ve konutlarda kullanımları maliyet açısından uygun olmamaktadır. Bu boşluğu, Dais® doldurmakta ve 35°C–70°C operasyon aralığına sahip olup maliyeti ise Nafion®’dan çok daha düşüktür. Dais® düşük güç uygulamaları ve taşınabilir elektronik aletler için kullanılmaktadır.



Şekil I.2 Nafion® proton yer değiştirme membran



Şekil I.3 Dais® proton yer değiştir memembran

Nafion® ve Dais®’in yakıt pili uygulamaları için seçilmesinin sebebi kimyasal yapılarından dolayı içerilerinden pozitif yüklü partikülleri seçici olarak geçirmektedirler.

Bunların her ikisi de iyon iletiminde anahtar rol oynayan sulfonik asit yan gruplarına sahiptirler. Nafion®'un en büyük dezavantajları 700 \$/m² gibi yüksek bir fiyatının olması, sadece sulu ortamda proton iletmesi ve bu nedenle nemlendirme cihazı gerektirmesi, üretiminde kullanılan tetrafloroetilen monomeri ile ilgili çevresel ve sağlık sorunlarının olması, yüksek sıcaklıkta toksik ve korozyon olan flor gazını açığa çıkmasıdır. Termal dayanımının düşük olması nedeniyle yakıt pilinin 100°C'nin üstünde çalışmasına engel olması ve böylece katalizörün dolayısıyla yakıt pilinin verimini düşürmesi diğer ciddi çözüm bekleyen sorunu oluşturur. Diğer yandan Nafion® membranlar doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılmaya uygun değildirler. İçerdikleri sülfonlanmış perfluoro matris nedeniyle metanol içinde kolaylıkla şişmekte ve bu durumda metanolün anoddan katoda doğru aktarılmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak pilin etkinliği düşmektedir.

2_3_4_5_6_7_8_9_10

Bu projede, hem membranın üretim maliyetlerini düşürmek, hem de membran performansını arttırmak amacıyla yeni tür poli(arilen eter) esaslı polielektrolit nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Sülfon ve flor gruplarına sahip monomerlerden sentezlenmiş olan nano-kompozit membranların metanol geçirgenliğinin en düşük seviyeye çekilmesi, proton iletkenliği ve malzeme dayanımının ise inorganik silikat matrisin katkısıyla artırılması hedeflenmiştir. Fosfin oksit esaslı poli(arilen eter)' ler yaklaşık on beş yıl önce keşfedilmiştir. Bu polimerler yüksek termal kararlılık, tokluk, iyi şekillendirilebilme ve iyi alev direnci gibi üstün özelliklerine sahiptir.^{11_12_13}

İncelenen literatürlerde sülfonlanmış fosfin oksit esaslı poli(arilen eter) içerikli membranların fosfin oksit grubunun etkisiyle yüksek termal dayanıma ve sülfonasyonun H-bağları vasıtasıyla sağladığı yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca yapısında perfluoro grupları bulunan membranların mükemmel elektrokimyasal dayanımları ve polimer elektrolit yakıt pili performansı gösterdikleri bilinmektedir.¹⁴

Bu projede sentezlenmesi planlanan yeni fosfin oksitli, florlu, sülfonlanmış monomer ve polimerlere inorganik matrisin katkısıyla iyi kimyasal ve fiziksel dayanıma, yüksek termal dayanıma ve proton iletkenliğine ve düşük metanol geçirgenliğine sahip membranların elde edilmesi amaçlanmaktadır. Kompozit membranların termal ve mekanik dayanımı artırma yönünde katkı yapması beklenmektedir. Sol-jel metodu ile membran yapısına Si-O-Si Ağ yapısının katılması, membranların su tutma, iyon değişim kapasitesi, proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği özelliklerinde önemli etki sağlaması amaçlanmaktadır.¹⁵

II. GENEL BİLGİLER

Yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisi olan yakıt hücrelerinin gücü, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar düşük ya da bir kente yetebilecek kadar yüksek oranda güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedirler.¹⁶ Yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesinin önündeki en büyük engellerden birisi uygun elektrolit sentezidir. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan elektrolitler, Nafion®'dur. Bu tip membranların en önemli dezavantajları, yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliklerinin önemli oranda azalmaları ve maliyetlerinin yüksekliğidir¹⁷. Bu nedenle, günümüzde yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmak üzere alternatif membran sentezi çalışmaları yoğun olarak sürdürülmektedir. Son yapılan araştırmalara bakıldığında poli (arilen eter) esaslı, florlu direkt monomeri sülfonlanmış veya post sülfonlanmış membran sentezi çalışmalarının büyük bir yoğunluk kazandığı görülmektedir^{18,19,20}. Poli (arilen eter) esaslı membranlar özellikle fosfin oksit içeren membranlar yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı oldukları ve proton köprüleri sayesinde yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu bilinmektedir²¹. Aynı zamanda kolay film oluşturabilmesi ve Nafion®' a göre düşük metanol geçirgenliğine sahip olmaları gibi özellikler membran malzemesi olarak tercih edilmelerine neden olmaktadır. Flor içeren membranların; yakıt pili olarak 15.000 saate kadar olan uygulamalarında mükemmel kimyasal dayanıma sahip olduğu bilinmektedir. Ancak pahalı

monomerlerden çıkılarak bu tür polimerlerin sentezlenmeleri ve daha sonra sülfonasyon işlemlerinde karşılaşılabilen sorunların olması karşılaşılan dezavantajlar arasındandır.²²⁻²³⁻²⁴⁻²⁵

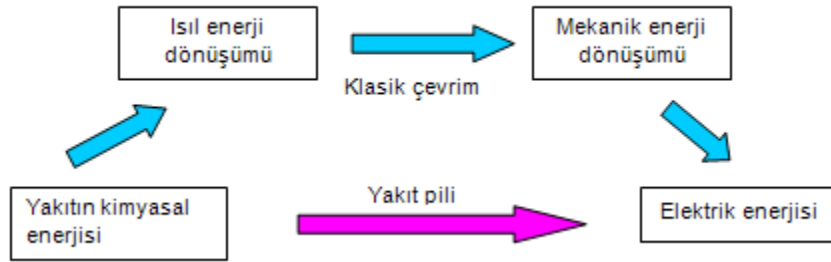
Bu projenin konusu yakıt pili uygulamaları için alternatif olacak, yüksek performanslı Poli(arilen eter) esaslı nanokompozit membranların geliştirmesidir. Bu bağlamda proje, monomer sentezinden başlayarak proton iletken kompozit membran hazırlamaya kadar geniş bir kapsama sahiptir. Bu proje için sentezi planlanan fosfin oksit içeren yeni tip monomer senteziyle hazırlanacak membranın özellikleri arasına termal ve alev dayanıklılık gibi özellikde katılmış olacaktır. Ayrıca fosfinoksit yapısının bulunduğu ortamda tam karışabilmeyi arttırdığı bilinmektedir. Membrana iletkenlik özelliği sülfonasyon işleminin hemen monomer sentezinin ardından veya polimer sentezinden sonra yapılacak olması ve ayrıca alkoksisilanlardan yararlanılarak hazırlanacak inorganik ağ yapının da polimere katılmasıyla nano kompozitlerin hazırlanacak olması membran özellikleri açısından (iletkenlik, metanol geçirgenliğinin önlenmesi ve mekanik dayanım) büyük ölçüde avantaj sağlayacaktır. Organik –inorganik kompozit membranların prensibi silika nano parçacıklarının (SiO_2) polimer içinde homojen dağılması ve böylece silikaların su tutucu olarak membranın içinde yer almasıdır ²⁶. Hibrit membranlarda, sol-jel yöntemi ile nano düzeydeki SiO_2 parçacıklarının polimerik yapıya etkisi, kırılabilirliğin azaltılması, membranın su tutma kapasitesinin belirgin bir şekilde artması yönündedir. Literatür çalışmalarında inorganik fazın proton iletimine katkıda bulunduğu, özellikle sıcaklığın 100°C üstünde olması durumunda ve düşük nemli koşullarda iletkenliğin inorganik faz tarafından artırıldığı görülmüştür.²⁷⁻²⁸

Günümüzde yakıt pillerinde elektrot olarak karbon destekli platin ve elektrolit olarak PEM (polimer elektrolit membran) ler kullanılmaktadır. Amaç kısmında da belirtildiği gibi polimer elektrolit membranlarının birçok alt gruba sahiptir.

II.1. Yakıt Piliin Özellikleri

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Yakıt pili, fosil yakıtlarının yakılması yerine, yakıt ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Yakıt pilleri, enerji dönüşüm cihazı olarak kullanılmalarını avantajlı kılan birçok özelliğe sahiptir. Bu özelliklerin en önemli iki tanesi yüksek verime sahip olmaları ve çevreye olan olumlu etkileridir.

Yakıt pilleri, Carnot çevriminin sınırlamasına bağlı olmaksızın, yakıtlardan doğrudan elektrik elde etmeye yarar. Klasik çevrim teknolojisinde, yakıtta kimyasal biçimde depolanan enerji yanma reaksiyonu ile ısıya ve ısı Rankin çevrimi ile mekanik enerjiye dönüştürülür. Bu dönüşüm sırasında hem Carnot çevrimi sınırı aşılamamakta, hem de mekanik enerji jeneratörle elektriğe dönüştürülürken yeni kayıplar oluşmaktadır. Böylece, verim düşmekte, kalabalık bir makina topluluğu gerekmekte ve çevre kirletilmektedir. Yakıt pillerinde ise Şekil II.1’de görüldüğü gibi kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmektedir.²⁹



Şekil II.1 Geleneksel teknoloji ve yakıt pilinde enerji dönüşümü.

Yakıt pil enerji üreteçleri elektrolit türüne bağlı olarak yaklaşık % 40-60 verime (yakıtın alt ısı değeri – LHV esas alınarak) sahiptir. Yüksek verime ek olarak, yakıt pilleri sabit sıcaklıkta işletilmektedirler ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu çıkan ısı kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilir. Bu durumda toplam verim % 80'e kadar artırılabilir. Buna karşın günümüzdeki fosil yakıtlı termik elektrik santrallerinin ortalama verimi % 30 düzeyinde kaldığından, yakıt pili santrale göre çok küçük boyutu ve yüksek verimi ile önem kazanmaktadır.

Yakıt pilleri ve yakıt pili sistemlerinin şöyle sıralanabilir;

Avantajları;

- Doğrudan enerjiye dönüşümü (yakma yok)
- Enerji dönüştürücüde hareketli parça olmaması
- Sessiz olması
- Düşük sıcaklık birimlerinin mümkün olması
- Yakıt esnekliği
- Düşük sıcaklık birimlerinin güvenilirliğini kanıtlaması
- Tasarım dışı yükte işletimde iyi performansa sahip olması
- Yüğü ve güvenilirliği uygun modüler kurulabilme özelliği
- Uzaktan işletim
- Ölçü/boyut esnekliği
- Hızlı yük takip edebilme yeteneği

Dezavantajları;

- Pazara giriş maliyeti yüksektir.
- Yüksek sıcaklık birimlerinin güvenilirliği gösterilememiştir.
- Güç üretim endüstrisi için tanıdık olmayan bir teknolojidir.
- Bazı yakıt türleri için (hidrojen, metanol vb.) bir dağıtım altyapısı bulunmamaktadır.

II.2. Yakıt Pillerinin Türleri

Yakıt pilleri türleri pek çok şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar; yakıt besleme biçimi, işletim sıcaklığı, işlenişi, yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında (external reforming) veya içinde (internal reforming) ve elektrolit tipi vb. gibi değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırması hücrenin içinde kullanılan

elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır ^{30_31_32_33_34_35}. Bu sınıflandırmaya göre 6 tür yakıt pili bulunmaktadır. Bunlar;

- 1) Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP): İşletim sıcaklığı 60 - 130°C arasındadır. Elektrolit katı iyon değiştirici bir membrandır. Çok yüksek akım yoğunluklarına çok hızlı ulaşır. Korozyon ve gaz geçişi minimumdur. Isı ve su yönetimi zordur. CO toleransı düşüktür (<100ppm). Yakıt olarak genellikle hidrojen ya da metanol kullanılır.
- 2) Alkalın Yakıt Pili (AYP): Yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Ag – esaslı katalizörler gibi düşük maliyetli katalizörlerin kullanımına elverişlidir. Buna karşılık, elektrolit olarak derişik potasyum hidroksit kullanımı karbondioksit karşı yakıt pilinin toleransını düşürür. Karbondioksit potasyum hidroksit ile potasyum karbonat oluşturarak gözenekleri tıkar. Yakıt ve oksidantın CO₂ içermemesi ve ürün olarak CO₂'in oluşmaması gerekir. Bu nedenle yakıt olarak saf hidrojen kullanılır ve uygulama alanı uzay çalışmaları ile kısıtlıdır.
- 3) Fosforik asit yakıt pili (FAYP): 200°C işletim sıcaklığında elektrolit olarak fosforik asidin (100%) kullanıldığı yakıt pilleridir. Derişik fosforik asidin kullanımı suyun buhar basıncını minimuma indirir. Böylece su yönetimi kolaylaşır. Karbondioksit karşı toleransı yüksektir. Diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında daha düşük verime sahip olması fosforik asit yakıt pilinin en büyük dezavantajıdır.
- 4) Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP): Elektrolit erime noktası yaklaşık 480°C olan seramik bir matris içinde alkali karbonattır. Yüksek sıcaklıkta (600 °C) alkali karbonatlar, yük taşıyıcı olarak karbonat iyonlarına sahip yüksek iletkenlikte erimiş tuzları oluşturur. Elektrolitin çok koroziv olması yakıt pili ömrünü kısaltır.
- 5) Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP): En yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilidir (1000°C). Elektrolit daima katı fazda olan gözeneksiz metal oksittir. Katı seramik yapısı korozyonu minimum yapar ve bir elektrottan diğerine gaz geçişini engeller. Şüphesiz yüksek sıcaklık malzeme seçimini kısıtlar ve üretim prosesini zorlaştırır. Yüksek

işletim sıcaklığı çok çeşitli karbonlu yakıtların kullanımını ve yüksek ısı eldesini mümkün kılar.

- 6) Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (DMYP): Elektrolit çeşitlerine göre sınıflandırılan 5 temel yakıt piline ilaveten elektrolit olarak polimer esaslı membranların, yakıt olarak ise metanolün kullanıldığđ doğrudan metanollü yakıt pilleri özellikle bilgisayar, cep telefonu gibi küçük ölçekli cihazlar için tercih edilmektedir. Bunun başlıca sebebi metanolün hidrojene karşı olan üstünlükleridir. Bütün bileşenleri (anot, katot, membran ve katalizörler) hidrojenle alışan PEMYP ile aynıdır. ^{36_37_38}

Bu yakıt pilleri işletim sıcaklıkları sıralamasına göre listelenmiştir ve sıcaklıklar PEMYP ve DMYP için ~80 C, AYP için ~100 C, FAYP için ~200 C, EKYP için ~650 C ve KOYP için ~800-1000 C'dir. Elektrot, elektrolit, i bağlantılar ve akım kollektörleri gibi hücre bileşenleri için kullanılan malzemenin fizikokimyasal ve ısıl-mekanik özellikleri hücrenin işletim sıcaklığını ve ömrünü belirler.

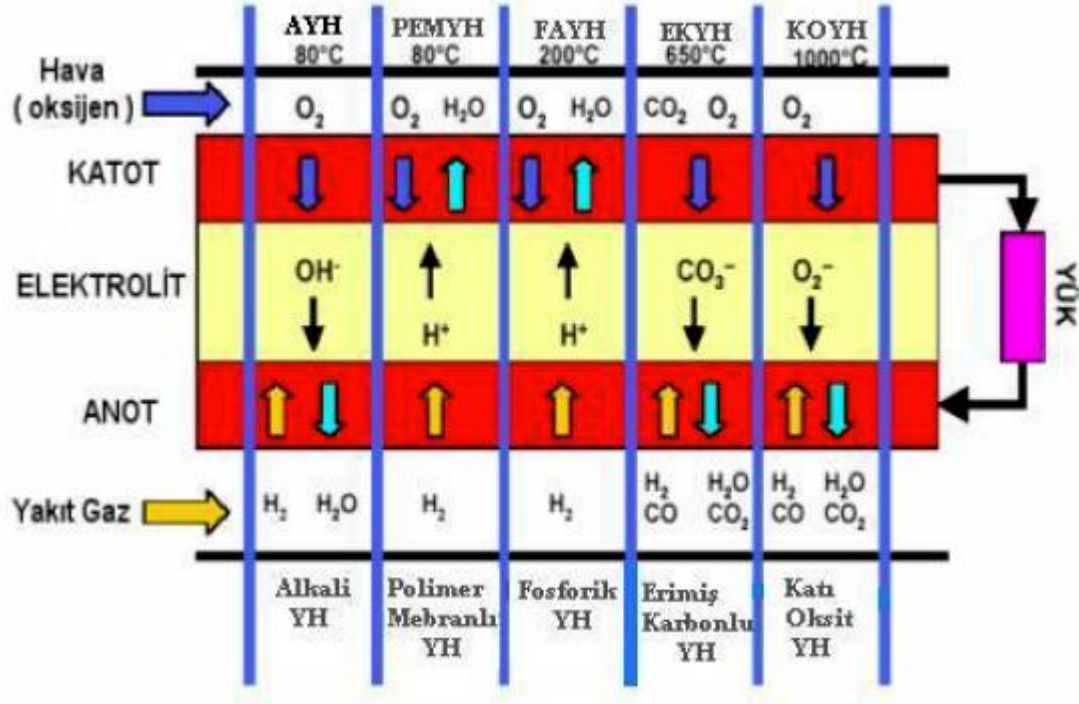
Elektrolit sistemlerine göre yakıt pillerini incelersek diğer ayırdığımız türleri de içinde barındırdığını göreceğiz. Yakıt pillerini elektrolit sistemlerine göre incelerken günümüzde en çok araştırılanları ve gelecekte söz sahibi olacakları ele alacağız. Bunlar yukarıda saydığımız 6 çeşit yakıt pilidir. Araştırmalar devam etmektedir ve farklı elektrolit kullanılan yakıt pilleri gelecek senelerde ortaya çıkacaktır.

şekil II.2'de yakıt pilleri, özellikleri ve bazı uygulama alanları, şekil II.4'de ise yakıt pili türüne bağlı olarak anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar topluca verilmektedir.

Yakıt pili	Elektrolit	İşletim sıcaklığı, [°C]	Güç verimi, [%]	Sistem verimi, [%]	Güç yoğunluğu, [mW/cm ²]	Önemli uygulamaları	Bazı geliştirici kuruluşlar
Alkali (AYP)	Potasyum hidroksit	50-100	40-50	26-31	100-200	Uzay, standby gücü*	International Fuel Cells
Polimer elektrolit membranlı (PEMYP)	Katı polimer	50-125	40-50	32-40	350	Uzay, taşıma, standby gücü*	Dow Chemical, H-Power, Electrochem
Fosforik asit (FAYP)	Ortofosforik asit	180-210	40-45	36-45	100	Kojenerasyon, sabit güç, taşıma	International Fuel Cells, Fuel Corp. of America
Erimiş karbonat (EKYP)	Lityum-potasyum karbonat	630-650	50-60	43-55	100	Kojenerasyon, sabit güç	M-C Power, International Corporation

Katı oksitli (KOYP)	Kararlı hale getirilmiş zirkon	900-1000	50-60	43-55	240	Kojenerasyon, sabit güç	Allied Signal Aerospace, Ztek Westinghouse,
Doğrudan metanol (DMYP)	Sülfürik asit veya polimer	50-120	30-40	~40	40	Taşıma, bilgisayar, cep telefonu	International Fuel Cells, National Renewable Energy Lab

Şekil II.2 Yakıt pillerinin türleri, işletim sıcaklıkları ve önemli uygulamalar.³⁹



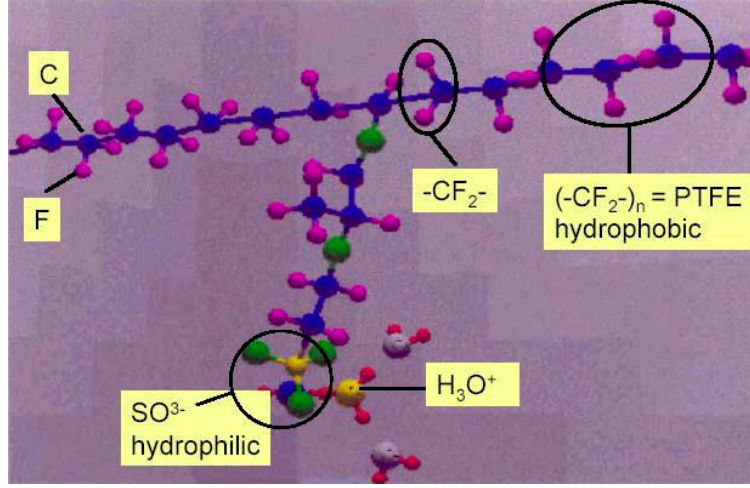
Şekil II.3 Elektrolit sistemlerine göre ayrılan Y.P'lerinde meydana gelen reaksiyonlar.⁴⁰

Yakıt pili	Anod reaksiyonu	Katod reaksiyonu
PEMYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
DMYP	$C_2H_5OH \rightarrow 5H^+ + CO_2 + 2e$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
AYP	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e$	$1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2(OH)^-$
FAYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$
EKYP	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e \rightarrow CO_3^{2-}$
KOYP	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e$	$1/2O_2 + 2e \rightarrow O^{2-}$

Şekil II.4 Yakıt pil türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar.

II.2.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

PEMYP’de elektrolit olarak iyi proton iletkenliğine sahip katı iyon değıştircili polimerik membran (Nafion, Aciplex, Dow yada florürlenmiş suflonik asit polimer veya diğ er benzer polimerler) kullanılır. Bu tür yakıt pili membranlarında korozyon sorunu minimumdadir, çünkü yapıdaki sıvı olan tek şey oluşan sudur.



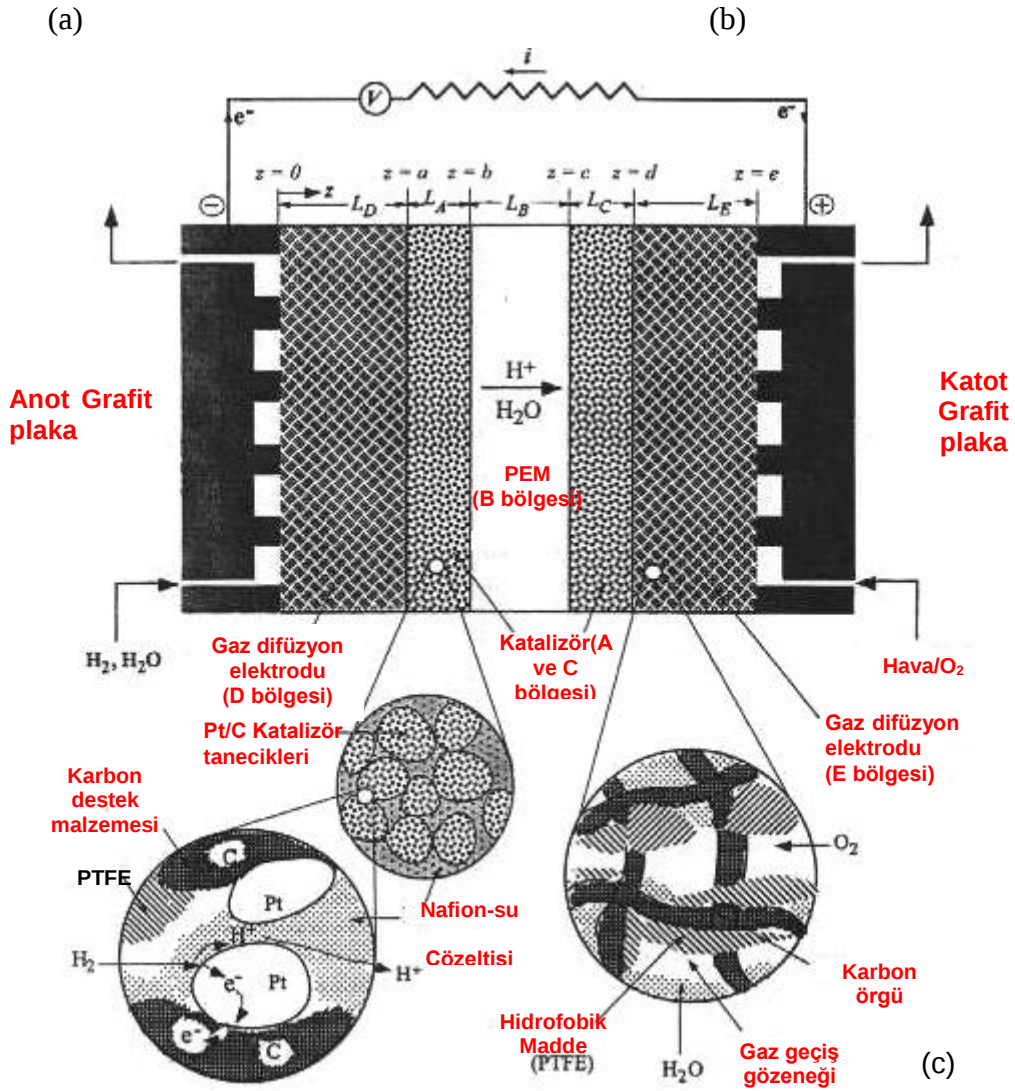
Şekil II.5 Nafion® membranının atomik yapısı.⁴¹

Son beş yıldır PEMYP’nin hem maliyetinde hem de performansında iyileşme sağlayacak çalışmalarda ciddi başarılar elde edilmiştir. Gelişmeler ticari pazarlar için güç uygulamalarının kabul edilebilir maliyetlerle başarılabileceği bir noktaya ulaşmıştır. Bu teknolojiye dikkate değer sonuçlar Ballard Power Systems tarafından elde edilmiş ve yayınlanmıştır. PEMYP’nin ortam basıncındaki işletiminde 6 hücre modülüyle, nemlendirme, kuvvetli hava akışı ve aktif soğutma olmaksızın 25 000 saatin üzerinde çalıştığı gösterilmiştir (Wilkinson ve Steck, 1997).

Örnek bir PEMYP hücresinin şemasında aşağıdaki başlıca bileşenler yer almaktadır;

- Polimer elektrolit membran (PEM)
 - Anot ve Katot elektrotları
 - Gaz difüzyon tabakası
 - Bipolar grafit tabakalar
- Membran-elektrot birimi (MEB)

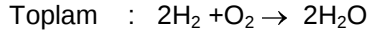
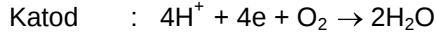
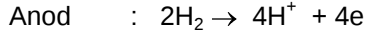
Polimer elektrolit kullanılan yakıt pili şeması aşağıdaki şekilde gösterildiği gibidir. ⁴²



Şekil II.6 Polimer elektrolit kullanılan yakıt pili; a) çalışma ilkesi, b) hücre modülü, c) hücrenin şematik gösterimi

MEB iki bipolar plaka (akım kollektörleri) arasında bulunmaktadır. Bu plakalar girdi gazları elektroda dağıtacak bir yapıya ve üretilen akımı bitişik hücreye geçirmeye yetecek kadar elektrik iletkenliğine sahiptir. Gaz difüzyon tabakaları (Şekil II.6 Polimer elektrolit kullanılan yakıt pili; a) çalışma ilkesi, b) hücre modülü, c) hücrenin şematik gösterimi, D ve E bölgesi), elektronları toplar ve sıvı su ile reaksiyon gazlarının geçişine olanak tanır.

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar ise aşağıda verilmektedir:



PEMYP'nde de diğer yakıt pillerinde olduğu gibi, yakıt pil modülü gaz geçirgenliği yüksek ve elektrolitle temasta olan iki elektroda sahiptir ve gaz yakıt anoddan sürekli olarak beslenirken oksitleyici gaz da katoddan sürekli olarak beslenmektedir. PEMYP elektrot reaksiyonlarında ise yakıttan gelen H_2 anotta H^+ 'ya dönüştürülür. H^+ polimer elektrolit membrandan (Şekil II.6 Polimer elektrolit kullanılan yakıt pili; a) çalışma ilkesi, b) hücre modülü, c) hücrenin şematik gösterimi, B bölgesi) geçerek katotta O_2 ile birleşir ve su üretilir. İşletim sıcaklığı 80°C civarındadır.

Membranın elektrolit olarak anod ile katod arasındaki iyonik iletişimi sağlamak ve reaksiyona giren iki gazı ayırmak olmak üzere iki görevi bulunmaktadır. Verimli yakıt pili işletimi için uygun su yönetimi ve membranın proton ve su aktarım özellikleri kritik noktalardır. Membranın kuruması proton iletkenliğini düşürmektedir. Suyun fazlası ise elektrotlarda su taşmasına neden olmaktadır. Bu durumda gaz difüzyon tabakaları su ile dolmakta ve hidrojen ile oksijenin katalizör tabakasına taşınmasına engel olmaktadır. Bu ise yakıt pil performansını düşürmektedir. Ayrıca reaksiyondan çıkan ısının uzaklaştırılarak modül içinde sıcaklığın sabit tutulması da gerekmektedir. Bu nedenle PEMYP için su ve ısı yönetimi halen üzerinde çok çalışılan bir konudur. Çalışmalarda genellikle kullanılan elektrolitler perfluorokarbon esaslı iyon değiştirici membranlardır. Çalışmalarda yaygın olarak kullanılan 3 çeşit membran bulunmaktadır (Şekil II.7)

Şekil II.7 Perfluorokarbon iyon değiştirici polimerlerin özellikleri.

Membran	Eşdeğer ağırlık, [g/molSO ₃]	Kuru kalınlık, [μm]	Su içeriği, [%]	İletkenlik, [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]
XUS 13204.10*	800	125	54	0.114
Aciplex®-S**	1 000	120	43	0.108
Nafion-115***	1 100	100	34	0.059

*Dow Chemical Corp.; ** Asahi Chem Ind. Co.; *** DuPont.

II.2.1.1. PEMYP'nin avantaj ve dezavantajları

PEMYP'nin başlıca avantajları şöyle özetlenebilir;

- hücreyi üretmek basittir,
- hücrenin içinde korozyona neden olacak serbest bir sıvı yoktur, malzeme korozyon sorunu minimumdur,
- uzun ömürlüdür,
- büyük basınç farklılıklarına karşı dayanıklıdır,
- düşük sıcaklıkta diğer yakıt pillerinden yüksek güç yoğunluğuna sahiptir (0.75 V tek modül potansiyelinde 400 A/ft²).

PEMYP'nin dezavantajları;

- CO toleransı zayıftır,
- yakıt dönüştürücü ile ısı entegrasyonunda zorluklar bulunmaktadır,
- membranda su yönetimi verimli işletim için kritik bir noktadır,
- uzun süreli, yüksek performanslı ve katalizör miktarı az olan elektrotların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır,
- fluorlu polimer elektrolitler genellikle pahalıdır ve hücre maliyeti yüksektir.

II.3. Polimer Elektrolit Membranlar

Smitha ve arkadaşlarına göre; membran PEMYP'nin çekirdeğini meydana getirmektedir.

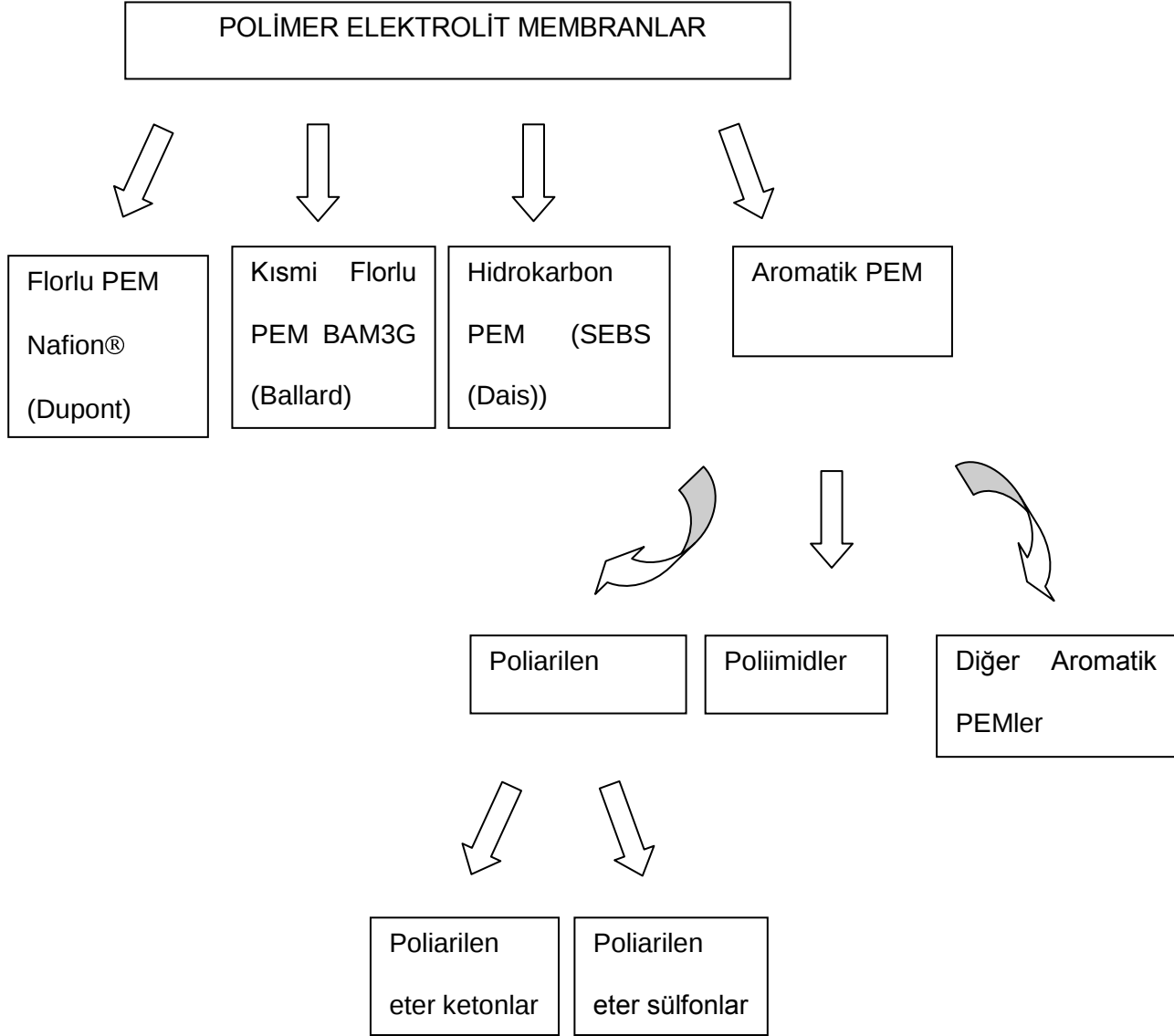
Membranın yüksek verimliliğe ulaşması için istenilen özellikler aşağıda sıralandığı gibidir; ⁴³

- İyi film özelliği göstermesi,
- Elektrotlara iyi temas edebilmesi,
- Elektron iletkenliğinin olmaması,
- Yüksek proton iletkenliğine sahip olması
- Yakıt pili çalışma koşullarında yüksek oksidatif ve hidrolitik kararlılığa sahip olması,
- Gaz ya da sıvı yakıtları geçirmemesi,
- Yakıt pili çalışma koşullarında ısıl ve yapısal kararlılığa sahip olması,
- Çalışma koşulları altında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olması,
- Nem kontrolü yapılabilir olması,
- Yaygın kullanılabilmesi için maliyetinin düşük olması.

Günümüze kadar yakıt pili sistemleri için geliştirilen membranlar Şekil II.8'de görüldüğü gibi sıralanmaktadır.

II.3.1. Florlu Polimer Elektrolit Membranlar

Bilim adamları 1940 yılların başında organik iyon değiştirici membranlar üzerine çalışmaya başladı. İyonomer adı verilen bu yeni iyon değiştirici polimerler kaplamalardan yakıt pili membranlarına kadar pek çok uygulama alanında kullanılmaya başlandı. İyonomer alanında en önemli dönüm noktası florokarbon esaslı polimerlerin geliştirilmesidir. Ticari olarak kullanılan flurokarbon esaslı iyonomer membranlar Nafion® (Dupont), Dow Membran® (Dow Chemicals, ABD), Flemion® (Asahi Glass Co) ve Aciplex-S®(Asahi Chemical Industry Co, Japonya)'dır. Bu membranlar arasında Dupont tarafından üretilen Nafion® yüksek proton iletkenliği, kimyasal kararlılığı ve mekanik dayanımı ile ön plana çıkmaktadır ⁴⁴⁻⁴⁵.



Şekil II.8 Polimer türüne göre Polimer Elektrolit Membranların (PEM) sınıflandırılması.

Nafion® 1960'ların sonunda Du Pont'ta Dr. Walter Grot tarafından Teflon®'un modifiye edilmesiyle geliştirildi. İyonik özelliklere sahip geliştirilen ilk sentetik polimer olan Nafion® "iyonomer" adı verilen yeni bir polimer sınıfının gelişmesine öncülük etmiştir ⁴⁶⁻⁴⁷.

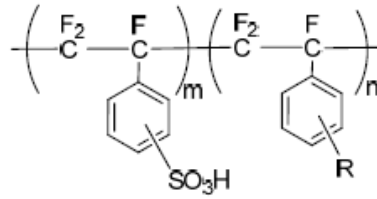
Nafion® politetrafloretilen (PTFE) ana zinciri ve ucunda sülfonat grupları bulunan perflorovinil eter yan zincirlerinden oluşur. Farklı uygulamalar için farklı kalınlıklarda üretilen Nafion® 112 ve Nafion® 117 membranlarının özellikleri Tablo II.1’de listelenmiştir. Hidrojenli PEM yakıt pillerinde proton iletkenliğinin yüksek olması için minimum kalınlıkta üretilen Nafion® 112 (51 µm) kullanılırken, DMYP’nde metanol geçirgenliğini düşürmek için daha kalın membran olan Nafion® 117(183 µm) tercih edilir.

Nafion Membran	Nafion 112	Nafion 117
Membran kalınlığı, µm	51	183
İyon değişim kapasitesi, meq/g	0,95	0,91
Su tutma kapasitesi, %	34	38
Proton iletkenliği, S/cm (80°C)	0,145	0,133
Metanol Difüzyon katsayısı, cm ² /s (80°C)	-	1,4x10 ⁻⁵

Tablo II.1 Nafion 112 ve Nafion 117 membranlarının özellikleri

II.3.2. Kısmi Florlu Polimer Elektrolit Membranlar

Teflon® (PTFE) esaslı membranların üretiminde karşılaşılan çeresel ve sağlık sorunları ve maliyetlerinin yüksek olması, serbest radikal ve diğer polimerizasyon yöntemleri ile kolaylıkla sentezlenebilen ve modifiye edilebilen stiren ve kısmi florlu türevlerinden elde edilen membranlara yönelmesine neden olmuştur.



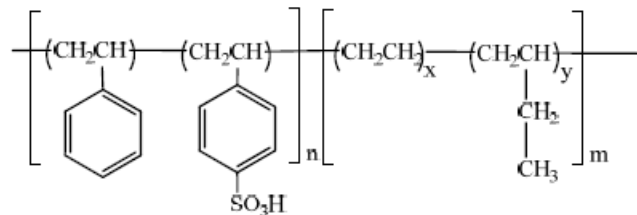
Şekil II.9 BAM3G membranının kimyasal yapısı.

BAM3G Polimerik Membranları (Ballard Advanced Materials 3rd Generation of Membranes) Ballard Güç Sistemleri (Kanada) tarafından geliştirilen α, β, β triflorostiren monomer esaslı

sülfonlu bir kopolimerdir (Şekil II.9)⁴⁸. Kopolimer üretim prosesinin ve sülfonasyonunun zor olması ve reaksiyon sonunda düşük sülfonasyon derecelerine sahip polimerlerin elde edilmesi en önemli dezavantajdır ⁴⁹.BAM membranı kullanılarak hidrojenli PEM yakıt pillerinde 0,6 A.cm-2'den daha yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır ⁵⁰.Yüksek su tutma kapasitesine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta nemlendirme yapılmaksızın kullanılabilir. Ancak, kuru halde performans ve mekanik dayanımı iyileştirilmelidir. Nemli halde boyutsal kararlılığı artırılmalıdır. Maliyeti azaltılmalıdır. Çapraz bağlı triflorostiren sülfonik membranlar 50°C'de ve düşük akım yoğunluğunda 3000 saate kadar çalışabilmektedir ⁵¹.

II.3.3. Hidrokarbon Membranlar

Hidrokarbon membranların florlu membranlara göre bazı avantajları vardır: daha ucuzdurlar, ticari olarak elde edilebilirler ve yapıları su tutma özelliklerini arttıran polar grupların eklenmesine uygundur. DAIS Membranları: DAIS şirketi (ABD) tarafından Sülfonlu Stiren – Etilen – Butadien – Stiren Triblok Kopolimerinden (SEBS) elde edilen membranlardır. (Şekil II.10). %100 nemli ortamda ölçülen proton iletkenlik değeri 0,07-0,1 S/cm arasındadır ⁵². Sülfonasyon derecesinin artmasıyla membran da aşırı şişme gözlenmiştir. Sülfonasyon derecesi %60 civarında ise, proton iletkenliği ve mekanik özellikler arasında iyi bir denge bulunur. DAIS membranlarının tahmin edilen kullanım süresi 60°C'de 2500 saat ve oda sıcaklığında 4000 saattir. Nafion'dan daha ucuzdur. Bu membranın düşük kararlılığı yüksek sıcaklık yakıt pillerinde kullanılma olasılığını düşürür.



Şekil II.10 Sülfonlu SEBS blok kopolimerinin kimyasal yapısı. ⁵³

II.3.4. Aromatik Yapılı Polimer Elektrolit Membranlar

Kimyasal yönden sentez kolaylığı, işleme kolaylığı, kimyasal bileşenlerindeki çeşitlilik ve yakıt pili işletim koşullarındaki dayanıklılığı tamamen aromatik yapıda olan yüksek performanslı polimerlerin, yakıt pili polimer elektrolit membran olarak kullanılabilecek aday malzemeler arasında ilk sıralarda yer almasındaki balışa nedenler arasında gösterilebilir. Son yıllarda, PEM yakıt pili kullanımı için özellikle poli(arileter keton) ve poli(arileter sülfon) türevlerin sentezlenmesi ve modifiye edilmesi yönünde yoğun çalışmalar yapılmaktadır ⁵⁴. Bu polimerlerin tercih edilmesinin başlıca sebebi oksidatif ve hidrolitik kararlılıklarının çok yüksek ve maliyetinin düşük olmasıdır. Her ne kadar bu polimerler proton iletkenliğine sahip değilsede; modifiye edilerek kolayca proton iletkenliği kazandırabilmektedir. Bu amaca yönelik çalışmalarda; modifikasyon kolaylığı ve yüksek proton iletkenliğine sahip olması nedeniyle tercih edilen proton iletken grup çoğunlukla sülfonat grubudur (-SO₃H). Farklı sülfolama yöntemleri vardır:

1. Sülfonat grubu içeren monomerin polimerizasyonu
2. Aşılama yöntemi
3. Polimer iskeletin doğrudan sülfolanması

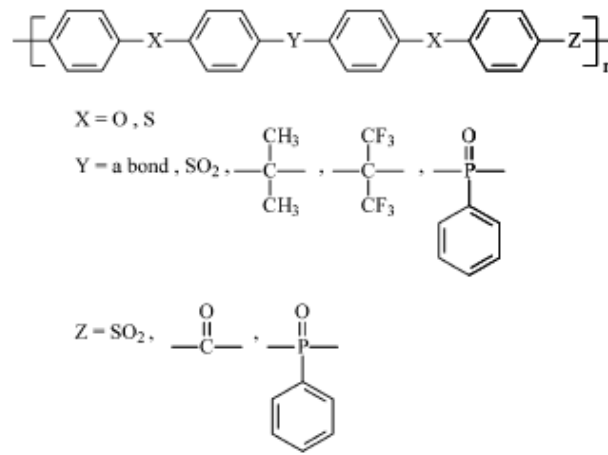
Yüksek performanslı polimerlerin sülfolanması proton iletkenlik özelliklerini önemli ölçüde arttırır.

Literatürde son yıllarda poli(arilen eter eter keton) (PEEK), poli(arilen eter sülfon) ve kopolimerleri üzerine önemli çalışmalar rapor edilmiştir. Kopolimerlerin ağır çalışma koşulları altında gösterdikleri üstün hidrolitik ve oksidatif kararlılıkları ayrıca çok farklı kimyasal yapıları ve bunların kısmı florlanabilmeleri nedeniyle PEM olarak kullanılabilmelerine imkan vermektedirler. Söz konusu yapılar şematik olarak şekil II.11' de gösterilmektedir.

Tamamıyla aromatik polimerler, kullanabilirliklerinden proses edilebilirliklerinden, kimyasal kompozisyonlarının yaygın çeşidi olmasından ve yakıt pili ortamında beklenen

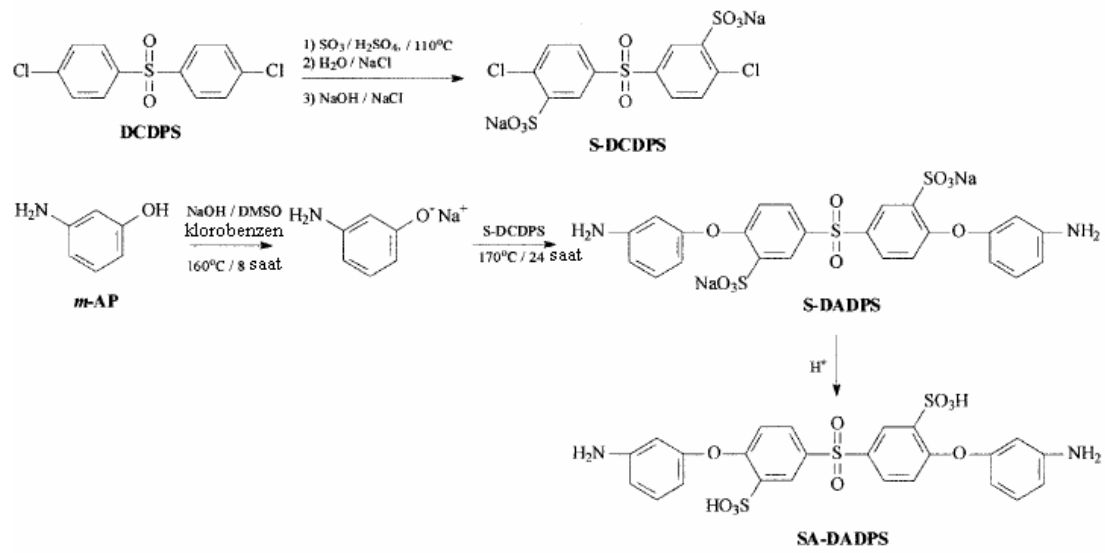
kararlılıklarından dolayı yüksek performanstaki PEM için umut verici olabilirler. Özellikle poli(arilen eter eter keton) (PEEK), poli(arilen eter sülfon) ve onların türevleri gibi poli(arilen eter) materyaller için birçok araştırmaya odaklanılmıştır ve bu materyallerin sentezi yaygın bir şekilde rapor edilmiştir.

Bu tür kopolimerlerin, ağır çalışma koşullar altında bile iyi bilinen hidrolitik ve oksidatif kararlılıkları ve birçok farklı kimyasal yapıları kısmı florlanmış materyallerden dolayı PEM de kullanılması için bir hayli dikkat çekicidir. Şekil II.11'de yapıları gösterilmektedir.⁵⁵

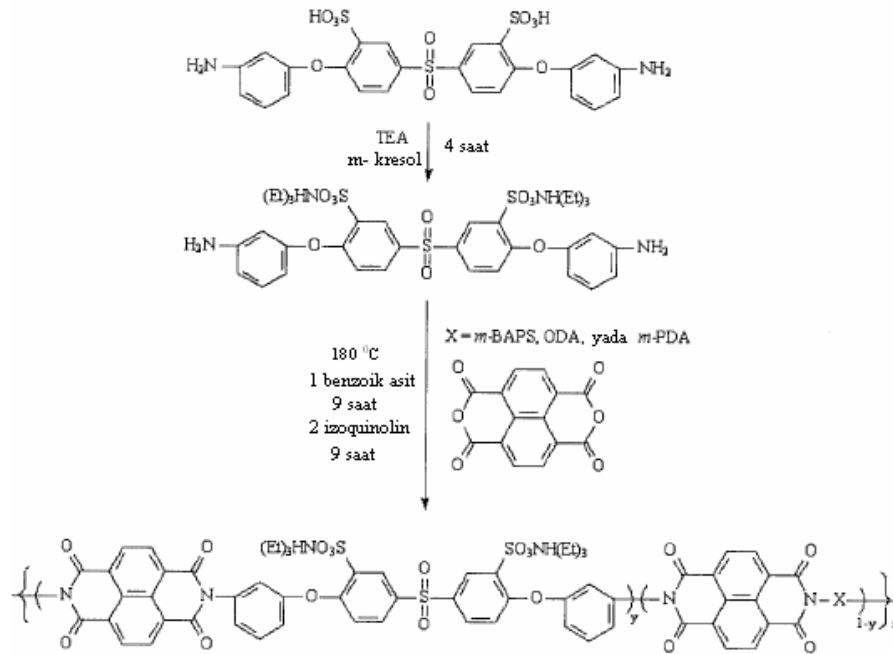


Şekil II.11 Birçok olası poli(arilen eter) kimyasal yapısı.

Literatür ışığında; (J.E. McGrath ve çalışma grubu) ⁵⁶ tarafından sentezlenen 3,3'-Disülfonikasit-bis [4-(3-aminofenoksi)fenil] sülfon'un sentez aşamaları Şekil II.12'de verilmiştir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan 4,4'-Diklorodifenil sülfon (DCDPS) dumanlı sülfürik asit ile azot atmosferi altında 110 °C sıcaklıkta sülfolanmıştır. Saflaştırma sonrası m-aminofenol üzerinden tuz formunda disülfonikasit-bis [4-(3-aminofenoksi) fenil] sülfon monomeri elde edilmiş ve HCl çözeltisi ile asit formuna dönüştürülmüştür. Ardından naftalik anhidrid ile reaksiyona sokularak altıgen halka yapısına sahip kopolimidler sentezlenmiştir (Şekil II.13)



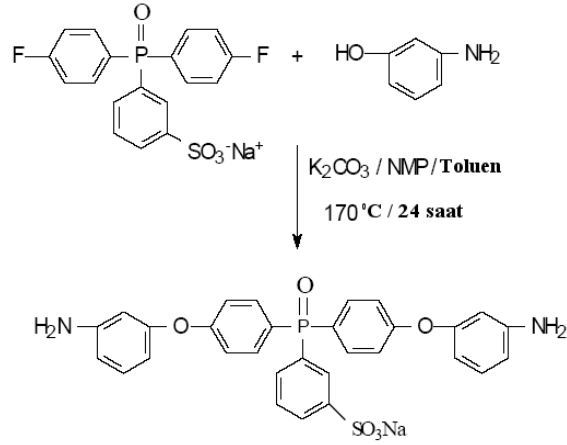
Şekil II.12 3,3'-Disülfonikasıit-bis [4-(3-aminofenoksi) fenil] sülfon'un sentezi



Şekil II.13 3,3'-Disülfonikasıit-bis[4-(3-aminofenoksi)fenil]sülfon esaslı poliimidlerin sentezi

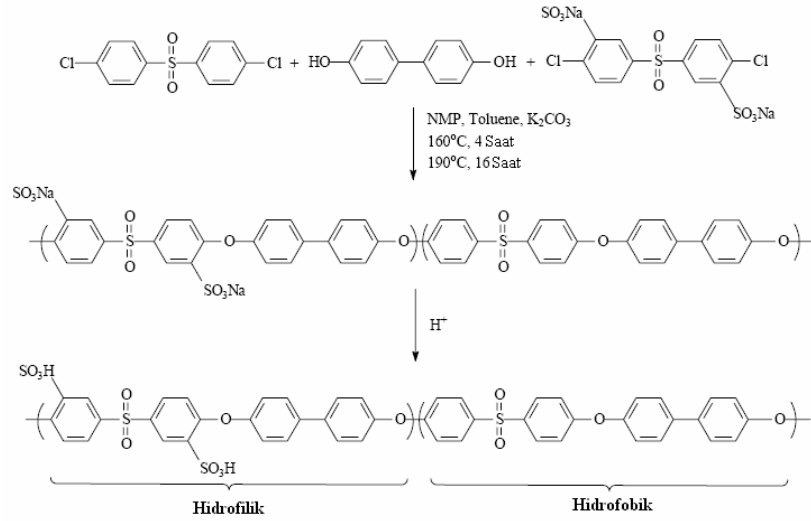
Diğer bir çalışmada, sülfolanmış bis (3-aminofenil) fenil fosfinoksit'den çıkılarak, sülfolanmış bis (3-aminofenil) fenil fosfinoksit sentezlenmiş ve bu diamin 6FDA ile ester asit yöntemi ile reaksiyona sokularak sülfolanmış poliimidler sentezlenmiştir (Şekil II.14). Elde

edilen yüksek moleküler ağırlıklı polimerin iyi su tutma özelliği ve iyi termal özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir.



Şekil II.14 Sülfolanmış bis (3- aminofenil) fenil fosfin oksit'in sentezi.

Direkt kopolimerizasyonun post-sülfonasyon reaksiyonuna göre bazı avantajları vardır. Direkt kopolimerizasyon reaksiyonunda sülfolanmış ve sülfolanmamış monomer oranlarını değiştirerek sülfonasyon derecesini ayarlamak mümkündür. Ayrıca post-sülfonasyonda meydana gelen degradasyonlar ve çapraz bağlanma bu yöntemde olmamaktadır [27]⁵⁷. Direkt kopolimerizasyon ile tuz formunda elde edilen kopolimerler film haline getirildikten sonra asit çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında ya da kaynatılarak sodyum sülfonat grupları sülfonik asit gruplarına dönüştürülmektedir (Şekil II.15).

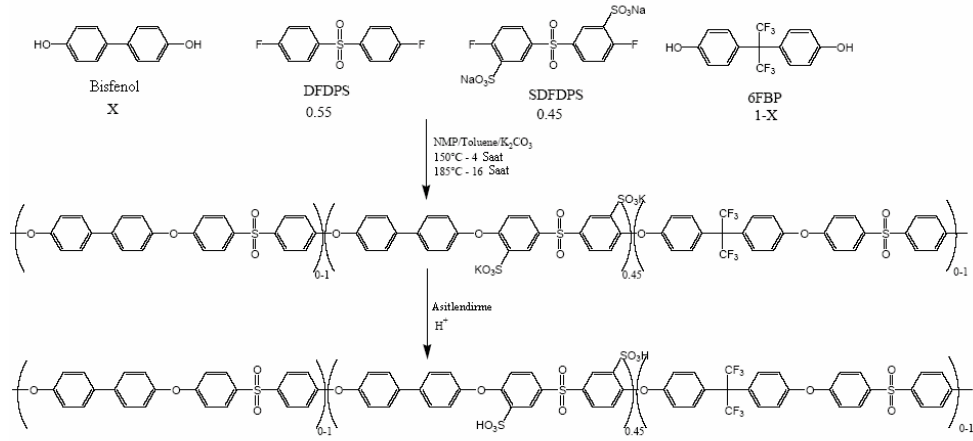


Şekil II.15 Direkt kopolimerizasyon ile sülfolanmış poli(arilen eter sülfon) sentezi[28]⁵⁸

Ueda 4,4'-dikloro difenil sülfonun, sülfonasyonu için genel reaksiyon koşullarını belirlemiş fakat bu monomerin potansiyel uygulama alanlarını belirtmemistir. Bu kopolimerlerin yakıt pillerinde proton yer değiştiren membran elektrolit olarak kullanılması üzerine yapılan çalışmalara McGrath ve çalışma grubu öncülük etmiştir. McGrath çalışma grubu sülfolanmış dikloro difenil sülfonu (SDCDPS) yüksek verimle sülfonlamış ve değişik bifenoller kullanarak aromatik sülfolanmış poli(arilen sülfon) kopolimerleri sentezlemişlerdir

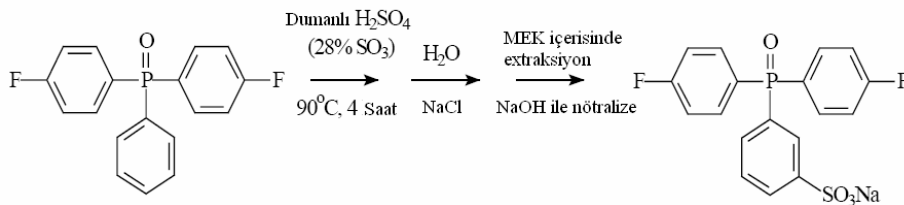
59

Ayrıca yüksek reaktiviteye sahip 4,4'-difloro difenil sülfonu kullanarak 3,3'-disülfonik asit 4,4'-difloro difenil sülfonu sentezlemiş ve yüksek moleküler ağırlıklı kopolimerler elde etmişlerdir.⁶⁰ (Şekil II.16) McGrath grubu tarafından yapılan diğer bir çalışma ise heteropoliasitlerle sülfolanmış poli(arilen eter sülfon)'nun kompozit membranlarını hazırlayarak yüksek sıcaklıklara dayanıklı membranlar geliştirmişlerdir.⁶¹⁻⁶²



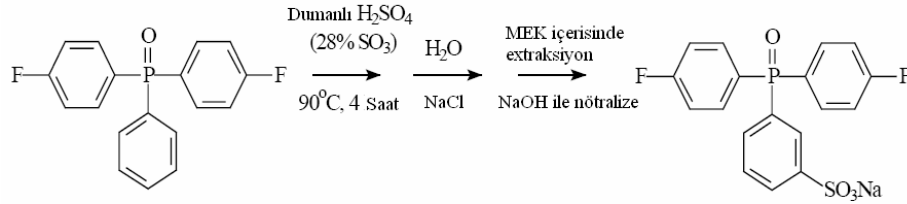
Şekil II.16 %45 mol sülfolanmış difloro difenilsülfon içeren kopolimer. ⁶⁰

Poli(arilen eter fosfin oksit)ler yapısal olarak polisülfonlara yakın özelliklere sahiptirler. Bilindiği gibi bu tür mühendislik termoplastikleri aynı zamanda mükemmel termal, oksidatif ve kimyasal kararlılığa da sahiptirler. Fosfin oksit grubu içeren polimerin çok farklı yapılarıdaki polimerlerle karışabilirliğini sağlamak ve ayrıca yüksek sıcaklıkta su tutma özelliğini de arttırmaktadır. Yukarıda vurguladığımız termal kararlılığının da iyi olması ve kolayca proses edilebilir olması ⁶³⁻⁶⁴ bu tür polimerlerin PEM yapısında potansiyel malzemeler arasında yer almasına neden olmaktadır. Sülfolanmış 4,4'-bis(flourofenil)fenil fosfinoksitin sentezi

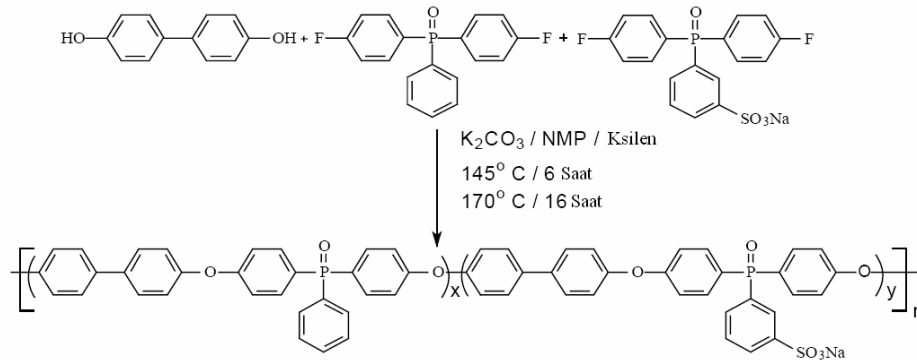


Şekil II.17'de gösterildiği gibi 4,4'-bis(flourofenil)fenil fosfinoksit (BFPPO) ile dumanlı H₂SO₄ sülfonasyon reaksiyonu yapılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım içerisinde di ve tri sülfolanmış ürünler değişik kristalizasyon yöntemleri uygulanarak ayrılarak saflaştırılmış ve daha sonra tuz formuna dönüştürülmüştür. Elde edilen sülfolanmış BFPPO ve 4,4'

bisfenilden Şekil II.18'de gösterildiği gibi farklı mol oranlarında, tamamen aromatik yapıli kopolimerler sentezlenmiştir ⁶⁵.



Şekil II.17 4,4'-Bis(flono fenil) fenil fosfinoksit'in (BFPPPO) sülfonasyon reaksiyonu

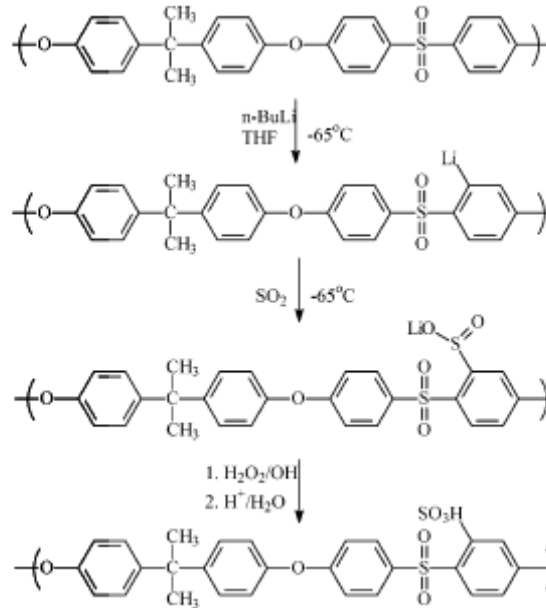


Şekil II.18 Sülfolanmış 4,4'-bis(flороfenil) fenil fosfinoksit esaslı kopolimer sentezi

TGA ve DSC çalışmaları ile bu polimerin yüksek termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu belirlenmiştir. Fakat proton iletkenliği poli(eter sülfon) ve ya poli(eter keton)larla kıyaslandığında düşük olduğu görülmektedir. Karşılaştırma yapılan polimerlerde tekrarlayan birim başına iki sülfonik asit grubu bulunmaktayken, sülfolanmış 4,4'-bis(flороfenil) fenil fosfinoksitten sentezlenen polimerlerde tekrarlayan birim başına tek sülfonik asit bulunmaktadır. Sentezlenen polimerin proton iletkenliğinin düşük olmasının

nedeni; tekrarlayan birim başına bir sülfonik asit grubunu bulundurmasından kaynaklanmaktadır.

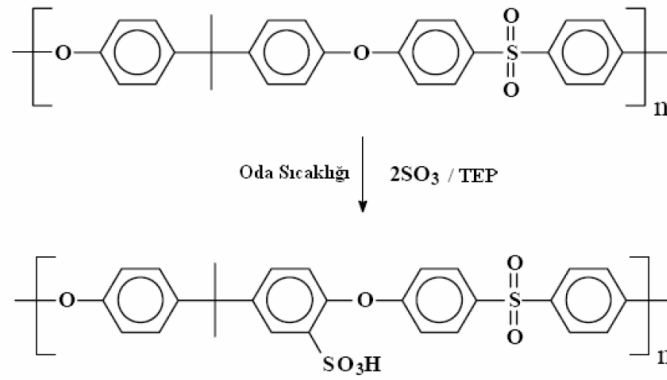
Poli(arilen eter keton)'lar (PEEK) aromatik yapıya sahiptir, yüksek performans gösterir, semikristalin polimerlerle birlikte yüksek termal dayanım, kimyasal kararlılık, elektriksel ve mekaniksel özellikler göstermektedir. Ancak bu polimerler de karşılaşılan sorun; kristalin olmalarından dolayı organik solventler de zor çözünmeleridir. Ticari olarak kullanılabilir olmaları için modifiye edilmeleri gerekir ²⁵. Buna örnek olarak PEEK karakterize polimerlerinin sülfonasyonu verilebilir. Ana zincire sülfonik asit gruplarının bağlanması ile kristalinitenin azaldığı ve çözünürlüğün de arttığı gözlenmiştir. Bu işlem sırasında, PEEK'in sülfonasyon oranı reaksiyon zamanını, sıcaklığı ve asit konsantrasyonunu değiştirerek kontrolü sağlanabilir. Birçok farklı sülfonasyon tekniği olmasına rağmen bunlardan bazılarının ticari kullanımları yüksek maliyet nedeni ile zordur. Örneğin Kerres ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada metalasyon yoluyla SO₂ gazı ile sülfonlanmış polisülfonlar sentezlenebilir.



Şekil II.19 Metalasyon yoluyla sülfonlanmış polisülfon

Bilindiği gibi poli (arilen eter sülfon)lar mükemmel mekanik mukavemet, iyi hidrolitik, oksidatif ve termal kararlılık gösteren yüksek performanslı mühendislik polimerleridir. Bu polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı da oldukça yüksektir. Genellikle polimer zinciri üzerinde rijit fenil grupları, esnek eter ve sülfon bağları yer almaktadır. Yukarıda belirtilen üstün fiziksel özelliklere sahip olması bu polimerleri, sülfonladıktan sonra da iyi bir polimer elektrolit membran adayı yapmaktadır.

Postsülfonasyon reaksiyonu aktive olmuş aromatik eter bağının orto pozisyonuna sülfonik asit grubunun bağlanmasıyla gerçekleşir. Bu yöntemle elde edilen polimerde Şekil II.20’de gösterildiği gibi tekrarlayan birim başına bir sülfonik asit bağlanmıştır.⁶⁶⁻⁶⁷⁻⁶⁸⁻⁶⁹



Şekil II.20 Poli(arilen eter sülfon)un post-sülfonasyon reaksiyonu.

II.4. Karışım (Blend) Membranlar

Son zamanlarda; pek çok araştırmacı, sülfonlanmış polimerlerin proton iletkenliğini ve membran özelliklerini geliştirmesi için araştırmalar yapmaktadır. Yapılan araştırmalarda sülfonlanmış polimerlerin katkıda bulunduğu karışım membranların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir. Bu amaçla pek çok karışım membran türleri hazırlanmıştır.

Polimerik malzemelerin özelliklerini modifiye etmek için fiziksel polimer karışımları uzun süredir basit bir yöntem olmuştur.⁷⁰⁻⁷¹ Pek çok kitap ve makale özetleri karışım polimerlerin hazırlanmalarını çeşitli yöntemlerle açıklamaktadır.⁷²⁻⁷³ Ancak, bilindiği üzere pek çok polimer iyi karışım oluşturmamaktadır. Polimer-polimer etkileşimi veya adhesyonu olmayan çoğu polimer sistemlerinde mikro ve/veya makro faz ayrımı olduğu gözlenmiştir.⁷⁴ Bununla birlikte fiziksel karıştırma ile bazı özellikler değiştirilebilir. Polimer elektrolit membranları (PEM) alanında, genel olarak polimer karışımların, mekanik dayanımları, su absorplama davranışı, metanol geçirgenliği ve proton iletkenliği gibi özelliklerini geliştirmek veya değiştirmek için incelenmiştir.

Çok sayıda araştırma grubu, PEMYP uygulamaları için bildirilen karışımların bir kısmı listesi; sülfonlanmış poli(eter sülfon) ile poli(eter sülfon), sülfonlanmış poli(eter sülfon) ile poli(eter keton)⁷⁵, sülfonlanmış poli(eter keton) ile poli(eter sülfon)⁷⁶⁻⁷⁷ ve sülfonlanmış poli(arilen eter) ile poli(benzimidazol)⁷⁸⁻⁷⁹⁻⁸⁰⁻⁸¹⁻⁸² gibi temel polimerler ile pek çok farklı çeşit mühendislik plastikler ile sülfonlanmış poli(arilen eter) karışımları araştırmaktadırlar. Bu deneylerdeki mantık, birincil fonksiyonu iyon değişim materyali olan sülfonlanmış karışım polimerin şişmesindeki düşüşte ve yapısal destek olma görevi üstlenen modifiye olmamış polimerler makul inancı yatmaktadır.⁸³

W.L. Gore tarafından önemli ticari karışım proton değişim membran sistemi geliştirilmiştir.⁸⁴ Gore-Select ticari adı altında pazarlanan, sülfonlanmış perflorlu polimerler dokuma polytetrafluorethylene (PTFE veya Teflon) desteklenir. Desteklenen benzer membranlar diğer endüstrilerde uygulanmaktadır.⁸⁵

Çeşitli araştırmacılar mikro takviyeli Gore-Select ürünü araştırmıştır.⁸⁶ Filmler iyi termal, kimyasal ve boyutsal kararlılık ile yarı saydam olarak karakterize edilir. Ancak, ön sonuçlar aynı su tutma kapasitesi ve iyonik iletkenliklerinin aynı ağırlıkta Nafion'dan daha düşük olduğunu göstermiştir⁸⁷. Güçlendirilmiş membranların bir avantajı, proton değişim membranlarının kalınlıklarında azalma olsada ve hala yakıt pili uygulamaları için yeterli mekanik dayanıma sahiptirler.⁸⁸ Gerçekten de, daha yüksek eşdeğer ağırlık (900) ile 12 µm

Gore –Select PEM filmler değerdendirilmiş ve iyi proton iletkenlikler göstermiştir, fakat bildirilen değerler hala kontrol materyallerinden daha düşüktür.

Blend (Karışım), ağırlıkça en az % 2 iki makromolekülün (polimer veya kopolimer) eritilerek veya ortak üzücü içinde karıştırılması ile elde edilmektedir. Blendlerin en önemli üstünlüğü ticari bir polimerin özelliklerinin daha ucuza kolaylıkla değiştirilebilmesine olanak sağlamasıdır. Literatür taramaları bölümünden de görülebileceği gibi son yıllarda, yüksek mekanik ve termal dayanım, düşük metanol geçirgenliği gibi üstün özelliklerin gerekliliği nedeniyle blend yakıt pili membranlarının kullanımına yönelik çalışmalar ivme kazanmıştır.⁸⁹ Yakıt Pili sisteminde değişik polimer-polimer karışım sistemleri denenmiş olup s lfone edilmiş polimerlerle s lfone edilmemiş polimerlerin karıştırılması sağlanarak daha iyi mekanik özellikler, su absorblama kapasitesi ve proton iletkenliği özelliklerinde membranlar elde edilmiştir ^{90_91_92}. Nafion GORE TEX türü değişik kompozit membranlar hazırlanmıştır ⁹³. Bu tür membranların hazırlanması sonrası membran mekanik özelliklerinde genel olarak bir iyileşme olmuştur.

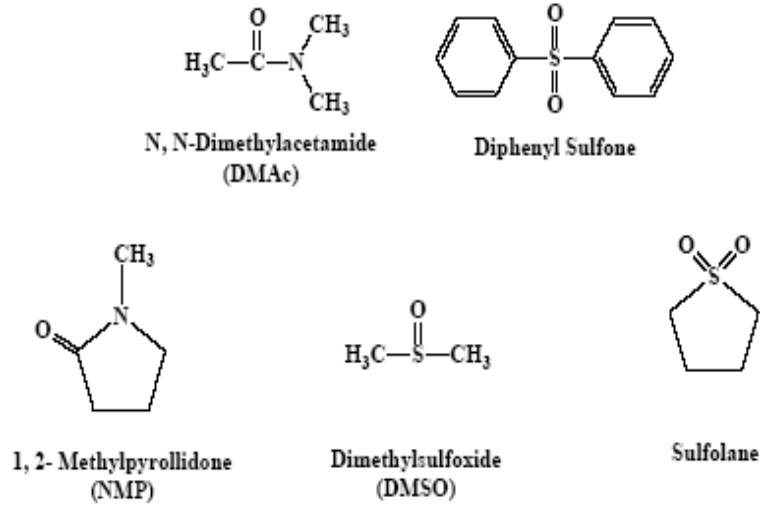
Karışımın serbest enerjisinin işaretine bağlı olarak polimer – polimer karışımları uyumlu (miscible) veya uyumsuz (immiscible) olabilir. Uyumluluk (Miscibility) iki polimerin kimyasal yapısı ile doğrudan ilgilidir ve polimerler arasındaki değişik etkileşimlere bağlı olarak moleküler seviyede homojen bir yapının olması anlamına gelmektedir.

Karıştırma (Blending) Yöntemleri:

Mekanik Karıştırma: Bu yöntemde karıştırılacak polimerler katı halde bir araya getirilir ve ekstrüzyon veya enjeksiyon kalıplama yöntemleri kullanılarak ısı yardımıyla karıştırılır, daha sonra kalıplanırlar. Ekonomik olması nedeni ile bu yöntem ticari olarak en fazla kullanılan yöntemdir ve karışımın son performansı düşünüldüğünde dağılan fazın (dispersed phase) tane boyutu ve bu boyutun optimizasyonu önemlidir.

Ko-çözücüde çözme ve film dökme: Karıştırılacak polimerler ortak çözücü içinde oda sıcaklığında çözülerek çözelti haline getirilir ve elde edilen polimer çözeltinin çözücüsünün buharlaştırılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem yakıt pili blend membran yapımında tercih edilen bir yöntemdir ve çözücü olarak genellikle aşağıda gösterilen dipolar aprotik çözücüler kullanılır (

Şekil II.21):



Şekil II.21 Dipolar aprotik çözücüler

Çöktürmeli karışım: Saf polimerler yine bir çözücü içinde çözülerek çözelti haline getirilir ve elde edilen çözelti polimerlerin çözülmediği düşük kaynama noktalı çözücü içinde çöktürülür, çöktürülen toz kurutulur.

Interpenetrating Networks (IPNs): iki polimerin ağ oluşumu sırasında birleştirilmesidir.

En az biri diğerinin varlığı altında sentezlenir ya da çapraz bağlanır. İki polimer arasında kovalent bağlanma olmaz.

Karışımlar (blend) yapılırken kullanılan polimerlerin uyumlu olmaması sonucunda faz ayrımı ve sonuçta da zayıf mekanik, kimyasal özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir. Bu nedenle, karışım yapılırken uyumluluğun sağlanması gerekir. Bu uyumun sağlanması için az miktarda uyumluluk sağlayan bir başka bileşen (compatibilizer) kullanılır ve bu bileşenin kullanılması sonucunda elde edilen karışıma ise *Polimer Alaşım (Alloy)* denir. Bazı durumlarda, küçük miktarlarda ana bileşenlerle uyumlu olan blok ya da graft kopolimerler de bu amaçla kullanılabilir.

Uyumluluğu Sağlama Yöntemleri (Compatibilization Method):

Polimer karışımları arasındaki özgül etkileşimler uyumluluğu sağlar. Termodinamik uyumluluk için;

$$\Delta G_{\text{blend}} = \Delta H_{\text{blend}} - T\Delta S_{\text{blend}} \text{ à } \Delta G_{\text{blend}} < 0 \text{ olmalıdır.}$$

Genellikle, polimer karışımları termodinamik olarak uyumlu değildirler ve bu tür polimerler çok fazlı karışmayan (heterojen) sistemler oluştururlar. Çok iyi dağılmış ve homojen karışımlar elde etmek ve blend bileşenleri arasında katı-hal adhezyonunu sağlamak için ara yüzey gerilimini azaltan üçüncü bir bileşen kullanılır. Bu üçüncü bileşen, ideal olarak, bloklardan en az biri blend bileşenleriyle uyumlu bir blok kopolimer olabilmektedir. Bu amaçla, takip edilen yöntemler aşağıda verilmektedir:

1. *Blok ya da graft kopolimer eklemek*: $A/B \text{ \& } A/C \rightarrow A/B/C$. Yakıt pili için blend membran üretiminde bileşenler arasında termodinamik uyumluluk yoksa uyumluluğu sağlamak için genellikle bu yöntem kullanılır.

- Blok kopolimerler graft kopolimerlerden daha etkilidir.
- Diblok kopolimerler triblok kopolimerlerden daha etkilidir.
- Tapered (konik) diblok kopolimerler saf diblok kopolimerlerden daha etkilidir.

2. *Fonksiyonel/reaktif kopolimer eklemek*: Uyumlaştırıcı olarak bileşenlerinden birine karşı biraz ilgisi (affinitesi) olan ve fonksiyonel gruplar içeren bir kopolimer eklenir.

Reaktif Karıştırma (Yerinde graft ya da polimerizasyon): Uyumlu termoplastik karışımları üretmek için yeni bir yöntemdir. ⁹⁴

$$\Delta G_{\text{karışım}} = \Delta H_{\text{karışım}} - T\Delta S_{\text{karışım}}$$

Polimerlerin kimyasal yapılarına göre karışımları ile ilgili bazı kurallar:

- Kimyasal yapıları benzer polimerler
- Kuvvetli iletişim (IA):
 - Elektrostatik IA
 - H-bağları
 - Dipole-Dipole-IA
- Kimyasal yapıları çok farklı polimerler
- Küçük IA
 - van-der-Waals-WW

Polimerler **karışabilir**

Polimer karışımında
homojen morfoloji
(Blend veya blok kopolimer)

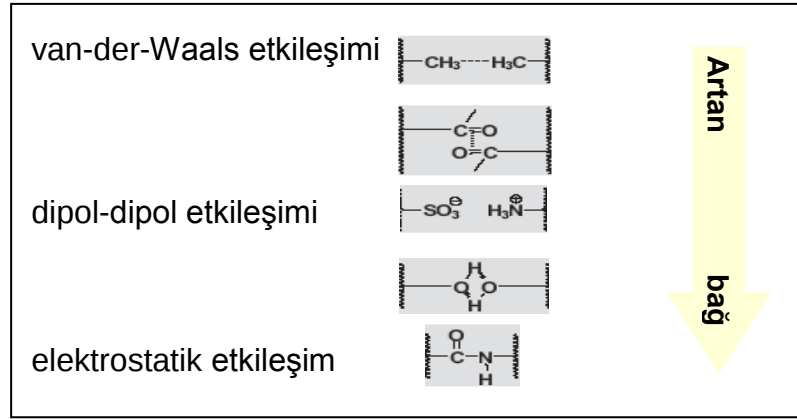
Polimerler **karışmaz**

Polimer karışımları **homojen değil**
(Blend veya blok kopolimer)
→ faz ayrımı

Polimerlerde farklı etkileşimler söz konusudur: Makromoleküller arasındaki van der Waals etkileşimi her polimerde mevcuttur ve elektrostatik etkileşimler her zaman hidrojen

köprüleri ve dipol-dipol etkileşimler ile birlikte yer alır. Makromoleküller arasında bulunan kimyasal bağlar polimer yapısında çok önemlidir çünkü makromoleküller arasındaki fiziksel etkileşimler bozulabilirken (örneğin, hidrojen köprüleri sıcaklık arttıkça çözülebilir), kovalent çapraz bağlar sabit polimer morfolojisine sahiptir⁹⁵. (Şekil II.22)

Yakıt Pili Membranları olarak blend şeklinde hazırlanan membranlarda farklı etkileşim kuvvetleri gösteren değişik iyonomer membranlar geliştirilmiştir. Tablo II.2’de şimdiye kadar geliştirilen blend membran bileşen çeşitleri ve aralarındaki etkileşimler verilmektedir.



Şekil II.22 Makromoleküller arasındaki etkileşimler⁹⁶

Tablo II.2 Blend Membranlarda, bileşenler arasında etkileşim ve özellikleri⁹⁶

Blend Bileşenleri arasındaki etkileşim	İyonomer sistemler	Gözlemler
Van-der-Waals / dipol-dipol etkileşim	Sülfolanmış PSU ve modifiye edilmemiş PSUdan blendler	Homojen olmayan morfoloji, Kabul edilemez yüksek şişme

Hidrojen köprüleri	Sülfolanmış PEEK ve PEI ya da PA den blendler	Kısmen homojen olmayan morfoloji, yüksek şişme
İyonik çapraz bağlanma/ hidrojen köprüleri	Sülfolanmış poli(eterketon)lar/ sülfolanmış poli(eter sülfon)lar ve bazik polimer karışımları	Birçok durumda homojen morfoloji, Yüksek sıcaklıkta kısmen yüksek şişme
Kovalent çapraz bağlanma	Sülfolanmış arilen ana-zincir polimerleri ve polisülfonatlar, poliarilensülfonat- sülfonatlıardan blendler ve dihalojen bileşenlerle çapraz bağlanma	Homojen morfoloji, Etkin olarak azaltılmış şişme

II.4.1. Van-der-Waals / Dipol-Dipol Etkileşim Blend Membranları

Bu tür membranlarda temel düşünce, modifiye edilmemiş (yani fonksiyonel gruba sahip olmayan) bir polimer ile sülfolanmış (modifiye edilmiş) bir iyonomerin kullanılması şeklindedir. Çünkü polimerler sülfolandığında ya da diğer modifikasyon reaksiyonlarına tabi tutulduklarında mekanik dayanımlarını önemli oranda kaybetmektedirler. Literatürde bu şekilde üretilmiş ve diğerlerine göre ucuz olması, iyi kimyasal ve mekanik kararlılık göstermesi ve farklı metotlarla kolay sülfolanması nedeniyle bazik polimer olarak, ticari PSU Udel tercih edilmiş ve bu kapsamda çalışmalar yapılmıştır. Modifiye edilmemiş PSU ve sülfolanmış PSU'nun ilk karışım denemeleri dipolar-aprotik bir çözücüde (NMP, DMAc ya da DMSO) çok kötü mekanik kararlılığa sahip homojen olmayan blend membranlar olarak ortaya çıkmıştır. Polimerler arasındaki uyumsuzluğun sebebi; sülfonik asit gruplarıydı. Üstelik iki polimer arasındaki Van der Waals ve dipol-dipol etkileşimler blend bileşenlerinin uyumluluğunu sağlamak için çok zayıf olmuştur. Bu nedenle, ikinci bir yaklaşım olarak, blendi oluşturan polimerlerin uyumluluğunu arttırmak için, polimerik sülfonik asidin iyonik olmayan

öncü yapısı ile modifiye edilmemiş PSU karıştırıldı. Bu amaçla, Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (2001), karışımı oluşturan polimerler arasında yalnızca fiziksel çapraz bağlanma olan modifiye edilmemiş PSU/sülfoklorinatlı PSU, PSU/PSU-SO₂OCH₃ ve PSU/PSU-SO₂NHC₃H₇ blendleri hazırlanmıştır. Ancak, modifiye edilmemiş PSU ile modifiye edilmiş sülfopolimerlerden hazırlanan bu membranlar istenmeyen özelliklere (homojen olmayan morfoloji, membranın suda aşırı şişmesi ve mekanik kararsızlık) sahip olmuştur. Dahası, polimer uyumsuzluğu yüzünden membrandan önemli miktarda PSU-SO₃H sızması gözlenmiştir. PSU/ PSU-SO₂NHC₃H₇ blend membranlarında SO₂NHC₃H₇ grupları, SO₃H gruplarına hidroliz edilememiştir. Bütün bu bahsedilen sebeplerden ötürü, van-der-Waals/Dipol-Dipol etkileşim blend membranları ilerisi için düşünülmemektedir.⁹⁶

II.4.2. Hidrojen Köprüsü Etkileşimine sahip Blend Membranlar

Hidrojen köprüsü oluşturabilen ve iyi kimyasal ve mekanik kararlılıklara sahip olan birçok polimer ticari olarak elverişlidir. Bu nedenle, sülfolanmış polimerdeki şişmeyi azaltmak için sülfolanmış bir iyonomer ile hidrojen köprüsü oluşturan bir polimerin karışımı maliyet açısından en uygun yoldur. Bu yüzden, sülfolanmış polietetereterketon (SPEEK), poliamid (PA, Trogamid P, üretici: Hüls) ve poli(eterimid) (PEI, Ultem) kullanılarak blend membranlar hazırlanmış olup sonuçta iyi proton iletkenlikleri elde edilmiştir. Blend membranda PEEK-SO₃H ile PA ya da PEI polimeri arasındaki hidrojen köprüsü etkileşimi, saf PEEK-SO₃H ile karşılaştırıldığında, hazırlanan blendin 5–15 K arasında artan camsı geçiş sıcaklığı ile belirlenmiştir. Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda hidrojen bağlı blend membranların şişme değerlerinin yüksek olması sonrası mesela 90°C’de bazı durumlarda membranlarda çözünme olmuştur. Üstelik blend membranlarda bazı faz ayrımları nedeniyle yakıt pili uygulamalarında mevcut asidik ortamda PA’in amid grupları ve PEI’in imid gruplarının düşük

hidroliz kararlılığı gösterdiği gözlenmiştir. Bu nedenlerden dolayı, bu konuyla ilgili olarak da çalışmalar artık yapılmamaktadır ⁹⁶⁻⁹⁷⁻⁹⁸.

II.4.3. Asit- Baz Blend Membranlar

II.4.1 ve II.4.2’de anlatılan iki blend membranların bazı özelliklerinin yetersiz olması nedeniyle daha güçlü etkileşimler gösteren blend bileşenleri araştırılmıştır. İyi mekanik ve termal kararlılık gösteren bazik polimerler ile sülfolanmış polimer karışımları yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşımda daha iyi mekanik ve termal kararlılığa sahip; yakıt pillerinde çok iyi performans gösteren asit-baz blend membranları geliştirilmiştir. Aynı polimer iskeletten seçilen asit ve baz polimerik malzemeler birbirleriyle uyumlu karışımlar oluşturmuşlardır. Polimerdeki asit ve bazik gruplarının etkileşimleri yüzünden blend bileşenleri arasında daha güçlü bir çekim kuvveti vardır. Asidik ve bazik blend bileşenleri arasındaki etkileşim kuvvetleri, daha çok hidrojen köprüsü ve elektrostatik etkileşimler şeklindedir.

Sülfonik asit grupları içeren asidik polimerlere örnek olarak sülfolanmış aromatik polimerler (polietereterketon, polieteretersülfon, poliamidler, polieterimidler, polibenzimidazoller, polibenzobisbenzaoller, polibenzothiazoller, polifenilenoksitler ve polifenilensülfid vb.) verilebilir.

En çok tercih edilen bazik polimerler sırasıyla polivinilpiridin (PVP), polibenzimidazol (PBI) ve polivinilimidazol (PVI)’dir. ⁹⁶

II.4.4. Çapraz Bağlı Asit – Baz Blend Membranlar

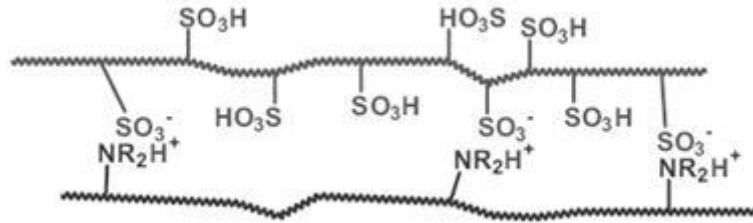
Son yıllarda yapılan çalışmalar özellikle membranın mekanik ve kimyasal kararlılığını arttırmak için çapraz bağlı membranların geliştirilmesine yöneliktir. İyonik olarak çapraz bağlı

blend membranlar: Sülfonatlı PSU ya da PEEK ile PBI yada diğer bazik polimerlerden hazırlanır. Kovalent-iyonik çapraz bağlı blend membranlar: sülfonatlı bir polimer ile sülfolanmış bir polimerin karışımı ya da aynı iskelet yapısı üzerinde hem sülfonat hem bazik grupların bulunduğu bir polimer ile sülfolanmış bir polimerin karışımı 1,4-diiodobütan ile çapraz bağlanmıştır.

Çapraz bağlı membranların birçoğu PEMFC ve DMFC’de denenmiştir ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle DMFC uygulamalarında arılan ana zincirli iyonomer membranların genel avantajı Nafion iyonomerine göre metanol geçirgenliğinin çok daha düşük olması olarak gösterilmiştir.

a. İyonik – Çapraz Bağlı Asit – Baz Blend Membranlar

İyonik olarak çapraz bağlı membranların avantajı SPEEK/PBI asit-baz blendlerinde olduğu gibi membranda şişmenin az olması ve çok iyi mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Metanol geçirgenliği düşüktür. Asit-baz polimerler arasında poli-tuz oluşumu iyonik çapraz bağlanma noktaları olarak rol oynar ve hidrolik kararlılığı artırır. Şekil II.23’de iyonik çapraz bağlı asit-baz blend membranı şematik olarak çizilmiştir.



Şekil II.23 İyonik çapraz bağlı asit-baz blend membranlar

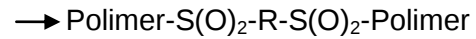
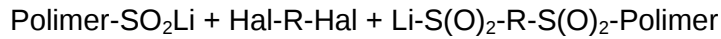
Bu tür membranların dezavantajı ise iyonik çapraz bağ dayanımının kullanılan polimerik bazın dayanımına bağlı olması ve 70-90°C’nin üstünde sulu ortamda elektrostatik etkileşimler ve hidrojen köprülerinin kırılması (suda istenmeyen şişme ve bunun sonucunda

yakıt pilinde membranın parçalanmasına sebep olan) nedeniyle mekanik kararsızlığıdır. Bu kararsızlığın üstesinden gelebilmek için, kovalent olarak çapraz bağlı blend membranlar geliştirilmiştir.^{96- 99}

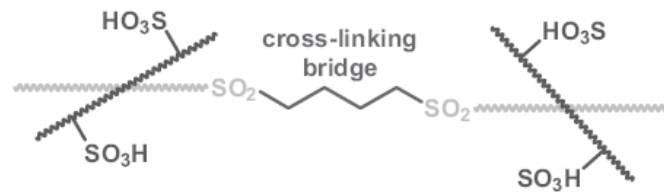
b. Kovalent – Çapraz Bağlı Asit-Baz Blend Membranlar

Literatürde yalnızca kısıtlı sayıda kovalent çapraz bağlı iyonomer membran çeşitleri bulunmakta olup bu sistemlerin kararlılığı hakkında literatürde bir bilgiye rastlanmamıştır.

Kerres ve arkadaşları tarafından 1998’de yeni bir çapraz bağlama metodu geliştirilmiş olup bu metod di-ya da oligohalojenalkanlar ya da – arilenler ile sülfonat gruplarının S-alkilasyonunu içerir.¹⁰⁰



Tercih edilen halojen alkanlar: a,w-dibromo- ya da a,w-diiodoalkanlar $\text{Br(I)}-(\text{CH}_2)_x-\text{Br(I)}$ ($x=3-12$) ve tercih edilen halojen arilenler ise bis(4-florofenilsülfon), bis(4-florofenilfenil) fosfinoksit, dekaflorobenzofenon ve dekaflorobifenildir. S-alkilasyonu ile yaratılan çapraz bağlar alkalın, nötr ve asidik koşullar altında sulu ortamda ve sıcak NMP ve DMAc gibi dipolar-aprotik çözücülerde kararludur. Dahası, bu membranlar iyi termal kararlılık gösterirler. İki farklı membran çeşidi Şekil II.24’de gösterilmektedir.



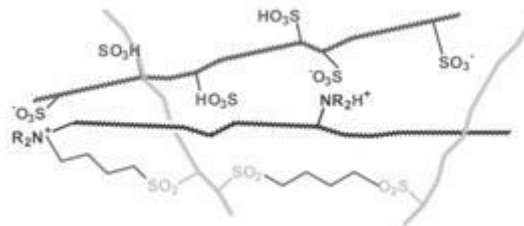
Şekil II.24 Kovalent olarak çapraz bağlı blend membranlar⁵⁴

Bu tür membranların avantajları kolay hazırlanabilmesi ve çok geniş bir özellik aralığına sahip olabilmesidir. Kovalent çapraz bağlı membranların dezavantajı kuru halde çok kırılkan olmalarıdır. Membranların kırılması, genellikle, transport uygulamalarında olduğu gibi belli işletim koşullarında çalışan yakıt pillerinde meydana gelir. Yakıt pili işletimi sırasında parçalanmış membranın yakıt ve oksijenle doğrudan teması yakıt pilinin tahrip olmasına neden olur⁹⁶.

c. Kovalent – İyonik Çapraz Bağlı Blend Membranlar

Hem iyonik çapraz bağlı membranlar (iyonik çapraz bağların 70-90°C'de kırılması) hem de kovalent çapraz bağlı membranlar (kovalent çapraz bağlı blend membranlardan sülfolanmış makromoleküllerin sızması, kuru membranların kırılkanlığı) bazı dezavantajlara sahiptirler. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için Kerres tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada üçlü blend iyonomer membranlar hazırlanmıştır. Bu sayede iyonik çapraz bağlı membranların avantajları (membranların esnekliği, iyonik çapraz bağların esnekliği ile sağlanan iyi mekanik özellikler vb.) ile kovalent çapraz bağlı membranların avantajları (hidroliz kararlılığı olan kovalent çapraz bağlar) birleştirilmiş ve kovalent – iyonik çapraz bağlı membranlar geliştirilmiştir:

- Alkilasyon altında hem sülfonat hem de üçlü amino gruplarıyla reaksiyona girebilen dihalojen bir çapraz bağlayıcının eklenmesi prensibine dayanmaktadır(Şekil II.25); Bunun için aşağıda verilen iki yöntem takip edilmektedir:



Şekil II.25 Kovalent iyonik olarak çapraz bağlı membranlar⁹⁶

- Dihalojen çapraz bağlayıcının eklenmesi ile üçlü amino ve sülfonat gruplarını taşıyan bir polimer ile bir polisülfonatın karışımı;
- Dihalojen çapraz bağlayıcının eklenmesiyle hem sülfonat hem sülfonat gruplarını içeren bir polimerin bir polibazla karışımı

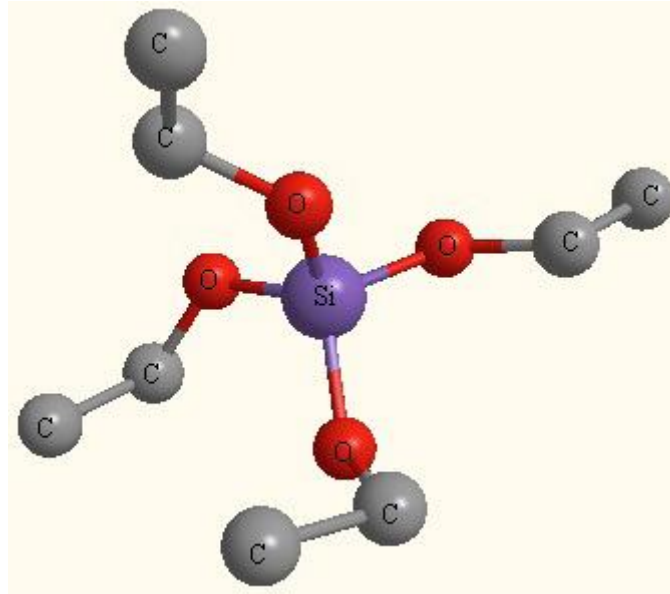
Birinci membranın dezavantajı polisülfonat ve poliamid arasındaki uyumsuzluktur. Bu uyumsuzluk nedeni ile oluşan faz ayrımı nedeniyle membranlar mekanik kararlılık göstermezler ve makroskopik faz ayrımı yüksek sıcaklıklarda membranda güçlü bir şişmeye neden olur. Yeterince açık olmamasına rağmen, sülfonat ve baz polimerlerin uyumsuzluğu, bazın tek elektronu ile sülfonat grubunun tek elektronunun birbirini itmesinden kaynaklanır.

Kerres tarafından 2004 yılında Lithiation reaksiyonu ile aynı iskelet yapısında bazik polimer ve sülfonat gruplarının yanında sülfonat gruplarını da taşıyan polimerlerden oluşan ikili kovalent-iyonik çapraz bağlı blend membranlar geliştirilmiştir. Bu membranlar homojen morfoloji göstererek membrandaki aşırı şişme probleminin önüne geçilebilmiştir. Seçilen üçlü kovalent-iyonik çapraz bağlı blend membranın 90°C'de su tutma yüzdesi %180 iken, ikili sistemlerde yalnızca %60'dır. Bu ikili blend aynı iskelette hem sülfonat hem de sülfonat gruplarını içeren PEEK ve bazik PSU bileşenlerinden oluşur. Çözücü olarak NMP ve çapraz bağlayıcı olarak da 1,4-diiodobütan kullanılmıştır. Bu yöntemle hazırlanan membranların bazı avantajları olmasına rağmen maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle tercih edilmezler¹⁰¹.

Kovalent-iyonik çapraz bağlı membranlarla şişme ve su tutma oranları iyonik çapraz bağlı membranlara göre önemli ölçüde düşürüldü. Hem kovalent hem de kovalent-iyonik çapraz bağlı membranların termal kararlılığı çapraz bağlı olmayan SPEEK membranlarla hemen hemen aynıdır. İyonik çapraz bağlı membranların termal kararlılığı diğerlerinden çok daha iyidir⁹⁶.

II.5. Sol-jel Yöntemi

Sol-jel prosesi; öncelikle sol hazırlanması, bu solün jelleşmesi ve çözücünün uçurulması yoluyla seramik malzemelerin sentezinde kullanılan bir yöntemdir. Bir sıvı içerisinde katı taneciklerin koloidal süspansiyonu olan sol, öncül bileşiklerden yola çıkılarak hazırlanır. Bu bileşikler çeşitli organik ligandlarla çevrelenmiş metaller ya da metalloidlerdir. Bu çalışmada bir metal alkoksit olan Tetraetoksisilan (TEOS, Şekil II.26), sol-jel prosesi ile silikaya dönüştürülmüştür.



Şekil II.26 TEOS yapısı.

TEOS, sol-jel prosesinde en çok kullanılan termal bileşiktir. Çünkü; TEOS'un hidroliz reaksiyonlarındaki düşük reaktivite, reaksiyonun izlenebilmesi ve kontrolünü mümkün kılmaktadır. Silikatlardan farklı olarak, Titanyum ve Zirkonyum gibi diğer metal alkoksitler, düşük elektronegativiteleri ve bu metal atomlarının birkaç farklı koordinasyon basamağı sergileyebilmeleri sebebiyle daha yüksek reaktiviteye sahiptirler. Ayrıca, ligandların boyutları da reaksiyonun yürüyüşünü oldukça etkilemektedir. Alkoksit grubu genişledikçe, sterik engellemeler daha çok olmakta ve sonuçta reaksiyon daha yavaş seyretmektedir.

Silisyum için oksidasyon basamağı: 4

Koordinasyon sayısı : 4

Silisyum, Titanyum ve Zirkonyum a göre daha elektropozitifdir:

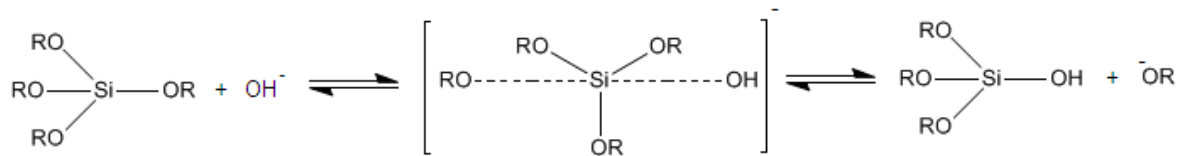
Tetraetoksi türevleri için: $\delta_{\text{Si}} + 0.32$

$\delta_{\text{Ti}} + 0.63$

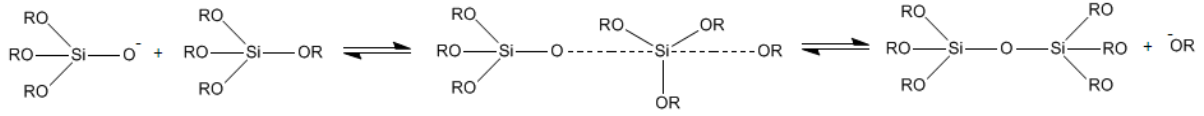
$\delta_{\text{Zr}} + 0.65$

Sonuçta; silisyum, nükleofilik saldırıya karşı daha az hassastır. Bu faktörler; hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının, diğer geçiş metallerine göre önemli derecede daha yavaş olmasını sağlamaktadır¹⁰².

Genellikle, silikon alkoksitlerin silikalar üzerinden polimerizasyonunun 3 aşamada gerçekleştiği düşünülür: monomerin küçük partikülleri oluşturmak üzere polimerizasyonu, partiküllerin büyümesi ve partiküllerin zincirlere bağlanması, ve jelin oluşması. Monomerlerin polimerizasyonu 2 aşamada tarif edilir: hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları. Her iki reaksiyon da denge reaksiyonlarıdır ve ortamın pH'ından etkilenirler. Asidik şartlarda(pH<2,5) hidroliz, hidronyum iyonunun alkoksi grupları üzerindeki oksijene olan saldırısı ile olmaktadır. Asidik şartlarda kondensasyon ise, 2 basamakta olmaktadır. İlk olarak, silikon atomunun elektrofilik karakterini arttırmak üzere silanol protone olur daha sonra bu protone silanol hidronyum iyonu açığa çıkartarak başka bir silanol grubuna bağlanır.



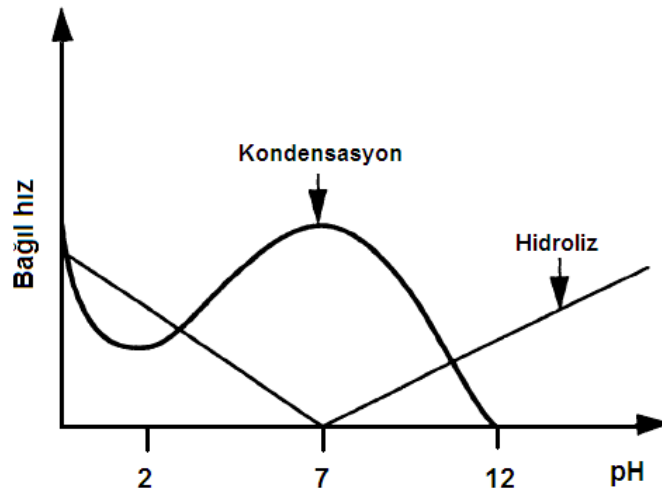
Şekil II.27 TEOS'un Bazik Şartlardaki Hidroliz Mekanizması.



Şekil II.28 TEOS'un Bazik Şartlardaki Kondensasyon Mekanizması.

Bazik ortamda hidroliz, bir hidroksil anyonunun bir silanol grubu oluşturmak üzere saldırısı ile gerçekleşir. Kondensasyon boyunca bazik şartlarda silanol grupları deprotone olur. Bu deprotone silanol grupları diğer silikon içermeyen moleküllere saldırırlar.

Yukarıda anlatılan reaksiyon mekanizmaları sonuçta silika oluşumunu sağlamaktadır. Hidroliz ve kondensasyonun hızı sistemin pH'ına bağlıdır. Asidik şartlarda hidroliz kondensasyondan hızlıdır, ancak bazik şartlarda kondensasyon hidrolizden hızlıdır. (Şekil II.29) İki basamaklı bir proses uygulanarak hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları ayrı ayrı çalışılmıştır. İlk basamakta asidik şartlar uygulanmıştır ve de çoğunlukla hidrolizle sonuçlanmıştır. İkinci basamakta ise bir baz katalizi kondensasyonu başlatmak üzere eklenmiştir. Bu iki basamaklı metod uygulanarak çeşitli parametrelerin sol-jel reaksiyonlarına olan etkileri (konsantrasyon, katalizörün seçimi ve çözücü sıcaklığı) belirlenmiştir.



Şekil II.29 TEOS un Bağıl Hidroliz Ve Kondensasyon Hızları Üzerine pH In Etkisi.

Oluşan sol partikülleri, partiküllerin büyümesi için çekirdek görevi yaparlar. Büyüme Ostwald olgunlaşma mekanizması ile gerçekleşir: küçük partiküller büyük partiküllerden daha hızlı çözünür ve böylece öncelikle küçük partiküller çözünür ve daha büyük olanların üzerine çöker. Çözünürlüğün partiküllerin büyüklüğüne bağlı olmasından dolayı bu etki sonuçta aynı boyutlara sahip partiküllerin oluşumunu sağlar. Yüksek pH larda küçük partiküllerin çözünürlüğü, düşük pH lardakinden daha yüksektir ve bu durum bazik şartlarda elde edilen partiküllerin, asidik şartlarda elde edilenlerden daha büyük olmasını beraberinde getirir. Bazik şartlarda partiküller negatif yüklüdürler ve birbirlerini iterler. Böylece, bu partiküller çarpışmamakta ve de bu şekilde kararlı kalmaktadırlar. Asidik şartlarda yüklerin birbirini itmesi, azalır ve dallanmış bir ağ yapısı oluşturan yığılma (agregatlaşma) gerçekleşir ¹⁰³.

Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, sol-jel prosesi, saf başlangıç maddeler kullanıldığı takdirde çok saf malzemelerin sentezlenebildiği, çok iyi kontrol edilebilir bir prosestir. Ayrıca, bu yöntemle seramik malzemelerin oda sıcaklığında dahi sentezlenebilmesine olanak vermektedir. Böylece; organik bileşiklerin varlığında silika sentezlenebilmekte ve organik-inorganik hibrid malzemeler geliştirilebilmektedir.

III. GEREÇ VE YÖNTEM

III.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Sentez sırasında kullanılan kimyasalların bazıları, yüksek saflıkta ürün elde edebilmek için, değişik saflaştırma işlemlerine tabii tutulurken bir kısmının saflığının yüksek olması nedeniyle reaksiyonlarda doğrudan kullanılmışlardır. Kullanılan kimyasallarda yapılan saflaştırma işlemleri aşağıda belirtilmiştir.

1-Brom-4-florbenzen

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	C ₆ H ₄ BrF
Yoğunluk (g/cm ³)	1,495
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-16
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	151
Molekül ağırlığı (Mw)	175,01
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

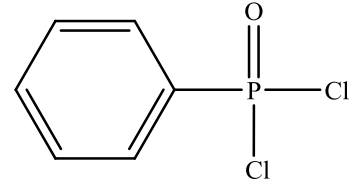


Magnezyum (Mg)

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	Mg
Yoğunluk (g/cm ³)	1,738
Erime noktası sıcaklığı (°C)	650
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	1091
Molekül ağırlığı (Mw)	24,31
Temin ediliş şekli	katı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı

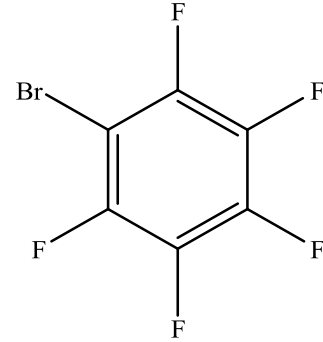
Diklorfenilfosfin oksit

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	$C_6H_5Cl_2PO$
Yoğunluk (g/cm ³)	1,375
Erime noktası sıcaklığı (°C)	3
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	258
Molekül ağırlığı (Mw)	194,98
Temin ediliş şekli	sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı



Brompentaflorbenzen

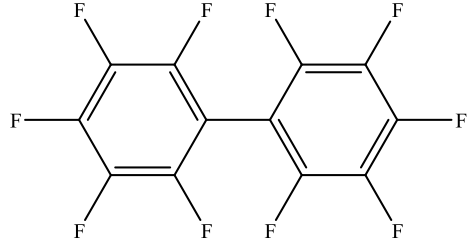
Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	C_6BrF_5
Yoğunluk (g/cm ³)	1,981
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-31
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	137
Molekül ağırlığı (Mw)	246,96
Temin ediliş şekli	sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı



Dekaflorobifenil

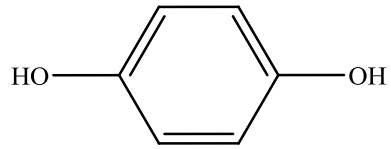
Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	$C_{12}F_{10}$

Yoğunluk (g/cm ³)	1,785
Erime noktası sıcaklığı (°C)	68-70
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	206
Molekül ağırlığı (Mw)	334,11
Temin ediliş şekli	katı
Kullanım şekli	Süblimleştirildi.



Hidrokinon

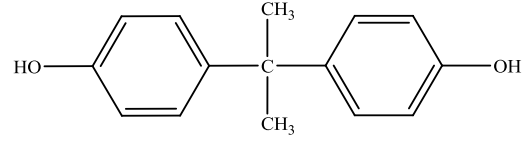
Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	C ₆ H ₆ O ₂
Yoğunluk (g/cm ³)	1,32
Erime noktası sıcaklığı (°C)	172-175
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	285
Molekül ağırlığı (Mw)	110,11
Temin ediliş şekli	Kristal toz
Kullanım şekli	Kristallendirildi.



Bisfenol A

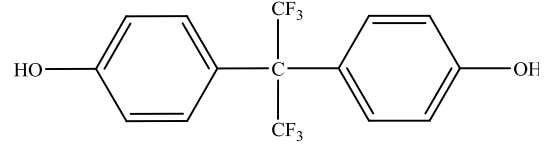
Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Yoğunluk (g/cm ³)	1,195

Erime noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	158-159
Kaynama noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	220
Molekül ağırlığı (Mw)	228,29
Temin ediliş şekli	katı
Kullanım şekli	Süblimleştirildi.



Bisfenol AF

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_2$
Yoğunluk (g/cm^3)	-
Erime noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	160-163
Kaynama noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	400
Molekül ağırlığı (Mw)	336,23
Temin ediliş şekli	Toz
Kullanım şekli	Süblimleştirildi.



Potasyum Karbonat

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	K_2CO_3
Yoğunluk (g/cm^3)	2,43
Erime noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	891
	K_2CO_3

Kaynama noktası sıcaklığı -

(°C)

Molekül ağırlığı (Mw) 138,21

Temin ediliş şekli Beyaz toz veya granül

Kullanım şekli Temin edildiği gibi kullanıldı.

Sodyum Karbonat

Sağlandığı firma Alfa Aesar

Kapalı formülü Na_2CO_3

Yoğunluk (g/cm^3) 2,540 Na_2CO_3

Erime noktası sıcaklığı (°C) 851

Kaynama noktası sıcaklığı 1600

(°C)

Molekül ağırlığı (Mw) 105,99

Temin ediliş şekli Katı

Kullanım şekli Temin edildiği gibi kullanıldı.

Sodyum Sülfat

Sağlandığı firma Alfa Aesar

Kapalı formülü Na_2SO_4

Yoğunluk (g/cm^3) 2,664

Erime noktası sıcaklığı (°C) 884 Na_2SO_4

Kaynama noktası sıcaklığı 1429

(°C)

Molekül ağırlığı (Mw) 142,04

Temin ediliş şekli Katı

Kullanım şekli Temin edildiği gibi
kullanıldı.

Paratoluensülfonik asit

Sağlandığı firma Alfa Aesar

Kapalı formülü $C_7H_8O_3S$

Yoğunluk (g/cm³) 1,24

Erime noktası sıcaklığı (°C) 38

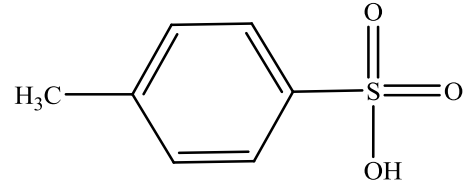
Kaynama noktası sıcaklığı 140

(°C)

Molekül ağırlığı (Mw) 172,20

Temin ediliş şekli Sıvı

Kullanım şekli Temin edildiği gibi
kullanıldı.



Tetraetoksisilan

Sağlandığı firma Alfa Aesar

Kapalı formülü $C_4H_{20}O_4Si$

Yoğunluk (g/cm³) 0,934

Erime noktası sıcaklığı (°C) -

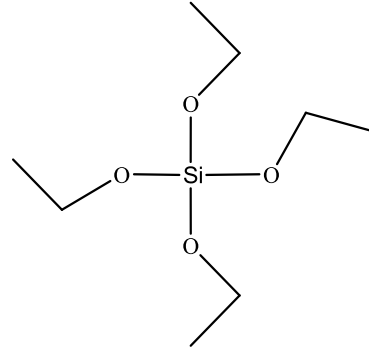
Kaynama noktası sıcaklığı 168

(°C)

Molekül ağırlığı (Mw) 208,30

Temin ediliş şekli Renksiz sıvı

Kullanım şekli Temin edildiği gibi
kullanıldı.



ÇÖZÜCÜLER VE DİĞER KİMYASALLAR:

Dimetilasetamid (DMac)

Sağlandığı firma Alfa Aesar

Kapalı formülü C_4H_9NO

Yoğunluk (g/cm³) 0,940

Erime noktası sıcaklığı (°C) -20

Kaynama noktası sıcaklığı (°C) 164-166

Molekül ağırlığı (Mw) 87,12

Temin ediliş şekli Sıvı

Kullanım şekli Destillendi.

Sülfürik Asit

Sağlandığı firma Alfa Aesar

Kapalı formülü H_2SO_4

Yoğunluk (g/cm ³)	1,830
Erime noktası sıcaklığı (°C)	10,37
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	338
Molekül ağırlığı (Mw)	98,08
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Tetrahidrofuran(THF)

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	C ₄ H ₈ O
Yoğunluk (g/cm ³)	0,889
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-108,4
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	66
Molekül ağırlığı (Mw)	72,11
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Toluen

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	C ₆ H ₅ CH ₃
Yoğunluk (g/cm ³)	0,867
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-93
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	110,6

Molekül ağırlığı (Mw)	92,14
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Destillendi.

Etanol

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	C ₂ H ₆ O
Yoğunluk (g/cm ³)	0,789
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-114
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	78
Molekül ağırlığı (Mw)	46,07
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Metanol

Sağlandığı firma	Aldrich Co.
Kapalı formülü	CH ₃ OH
Yoğunluk (g/cm ³)	0.7918
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-98--97
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	64.7
Molekül ağırlığı (Mw)	32.04
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Destile Su

Sağlandığı firma	-
Kapalı formülü	H ₂ O
Yoğunluk (g/cm ³)	1
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	100
Molekül ağırlığı (Mw)	18,01
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Destillendi.

Dietileter

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	C ₄ H ₁₀ O
Yoğunluk (g/cm ³)	0,713
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-116,3
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	34,6
Molekül ağırlığı (Mw)	74,12
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Tetrahidrofuran (THF)

Sağlandığı firma	Alfa Aesar
Kapalı formülü	C ₄ H ₈ O
Yoğunluk (g/cm ³)	0.8892
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-108.4

Kaynama noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	66 $^{\circ}\text{C}$
Molekül ağırlığı (Mw)	72.11
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Hidrojen peroksit

Sağlandığı firma	Riedel-de Haen
Kapalı formülü	H_2O_2
Yoğunluk (g/cm^3)	1.135
Erime noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	-0.43
Kaynama noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	150.2
Molekül ağırlığı (Mw)	34.0147
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Bromothymol Blue indikatör

Sağlandığı firma	Fluka Analytical Co.
Kapalı formülü	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$
Yoğunluk (g/cm^3)	1.25
Erime noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	202
Molekül ağırlığı (Mw)	624.38
Temin ediliş şekli	Sıvı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Sodyum hidroksit

Sağlandığı firma	Merk Co.
------------------	----------

Kapalı formülü	NaOH
Yoğunluk (g/cm ³)	2.13
Erime noktası sıcaklığı (°C)	318
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	1388
Molekül ağırlığı (Mw)	39.9971
Temin ediliş şekli	Katı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Sodyum klorür

Sağlandığı firma	Merk Co.
Kapalı formülü	NaCl
Yoğunluk (g/cm ³)	2.165
Erime noktası sıcaklığı (°C)	801
Kaynama noktası sıcaklığı (°C)	1413
Molekül ağırlığı (Mw)	58.44
Temin ediliş şekli	Katı
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

GAZLAR:

Azot Gazı

Sağlandığı firma	HABAŞ
Kapalı formülü	N ₂
Yoğunluk (g/cm ³)	0,001251
Erime noktası sıcaklığı (°C)	-210

Kaynama noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	-195
Molekül ağırlığı (Mw)	28
Temin ediliş şekli	Gaz
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

Argon Gazı

Sağlandığı firma	HABAŞ
Kapalı formülü	Ar
Yoğunluk (g/cm^3)	1,784
Erime noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	-189,35
Kaynama noktası sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	-185,85
Molekül ağırlığı (Mw)	39,95
Temin ediliş şekli	Gaz
Kullanım şekli	Temin edildiği gibi kullanıldı.

III.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrometresi:

Sentezlenen monomer, polimerlerin ve sülfonlanmış polimerlerin karakterizasyonları FTIR ile yapılmış olup Pelkin Elmer Pyris One marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Sıvı numuneler NaCl tablet üzerinde, toz numuneler ise ağırlıkça %5 örnek içeren KBr tabletler hazırlanarak analiz edilmiştir.

^1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

Sentezlenen monomer ve polimerlerin reaksiyonları ^{13}C NMR ve ^1H NMR spektroskopik yöntemleri ile takip edilmiştir. Bruker Marka AC 200L FT NMR Spektrometresi, 500 MHz NMR spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Örnekler CDCl_3 , aseton- d_6 , ve DMSO- d_6 gibi dötoro çözücülerde hazırlanmış ve bütün proton kimyasal kayma değerlerinde (δ) tetrametilsilan (TMS) iç referans olarak kullanılmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA):

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan hibrit ve blend membranların termo oksidatif kararlılıklarını belirlemek amacıyla, Pelkin Elmer Pyris One marka TGA cihazı kullanılmıştır. Ölçümler azot atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla, 20°C 'den 900°C ' ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC):

Sentezlenen monomer, polimer ve karışım, kompozit membranların camsı geçiş sıcaklıkları, kristal erime sıcaklıkları azot atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ve 10 ile 300°C sıcaklık aralığında Pelkin Elmer Pyris One marka DSC cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):

Hazırlanan karışım ve kompozit membranların yüzeylerinin ve ara kesit alanlarının mikroskopik analizi JEOL 6335F marka SEM cihazı ile yapılmıştır.

Gaz Kromatografisi (GC):

Reaksiyon sentezleri sırasında moleküllerin karakterizasyonları Pelkin Elmer Gaz Kromatografisi ile kromatografik olarak ölçülmüştür.

ESI Kütle Spektroskopisi (ESI-MS veya ESI-TOF MS):

Sentezlenen monomerler Bruker Daltonics marka MicroTOF II model ESI-TOF cihazı kullanılarak Nebulizer (0,4 Bar), kuru gaz (4,0 L/min) olarak azot kullanılmıştır. Metanol ile hazırlanan numune çözeltisi direct infusion yöntemi ile 180°C'de cihaza verilmiştir.

MALDI Kütle Spektroskopisi (MALDI-MS veya MALDI-TOF MS):

Sentezlenen monomer ve polimerler Bruker Daltonics marka Microflex LT model MALDI-TOF cihazı kullanılarak 20 mg/ml ditranol, 10 mg/ml numune ve 10 mg/ml NaTFA çözeltileri sırasıyla 10:2:1 oranında karıştırılarak, karışımın 0,5 µL'si MALDI plakasına damlatılarak ölçümler yapılmıştır.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):

Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıklarını refraktif indeks dedektörü kullanılarak Agilent 1100 Seri marka Jel Geçirgenlik Kromatografi cihazı ile kromatografik olarak yapılmıştır. Bu ölçümlerde kalibrasyon aralığı; $M_p = 2.500-270.000$ g/mol) lineer poli(metil metakrilat) standartları kullanılmıştır.

Germe-Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı:

Polimerik filmlerin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick Rolle markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı. Hazırlanmış olan membranların mekanik özellikleri kalınlıkları mikrometre ile, dört değişik noktadan ölçülerek ortalaması alındı. Çekme testine kopma anına kadar devam edilmiştir. Her bir örnek için 4 mekanik test uygulandı ve bunların ortalaması alınmıştır. Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ASTM D638¹⁰⁴ metoduna göre ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

Otomatik Film Çekme Cihazı:

Sentezlenen polimerle hazırlanan karışım ve kompozit membranlar farklı kalınlıklarda Erichsen marka, Coatmaster 509 MC model çekme hızı ayarlanabilir, otomatik film çekme aparatı ile hazırlanmıştır.



Şekil III.1 Otomatik Film Çekme Cihazı.

Membran İletkenlik Test Sistemi:

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan membranların proton iletkenlik ölçümleri farklı sıcaklık (oda sıcaklığı ile 120°C arasında) ve %10-100 bağıl nem değerleri programlanabilen BakkTech marka BT512 model proton iletkenliği test sisteminde ölçülmüştür.



Şekil III.2 Proton iletkenlik test sistemi.

Difüzyon hücresi:

Hazırlanan membranların metanol geçirgenliğini test etme amacıyla 2 adet 45 ml su-metanol kabine sahip manyetik karıştırıcılı, ölçme çapı 2 cm olan ısı ceketli difüzyon hücresi kullanılmıştır.



Şekil III.3 Ceketli difüzyon hücresi.

Mekanik karıştırıcı:

Polimerlerin sülfonasyon reaksiyonunda IKA –WERK, 60-500 rpm marka mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

Çalkalayıcı:

Hazırlanan membranların yıkanması amacıyla Spektral, 3005 marka çalkalayıcı kullanılmıştır.

Su banyolu çalkalayıcı:

Hazırlanan membranların Fenton test sisteminde ölçümlerinin yapılabilmesi amacıyla Spektral, Memmert marka sıcaklık ayarlı su banyolu çalkalayıcı kullanılmıştır.

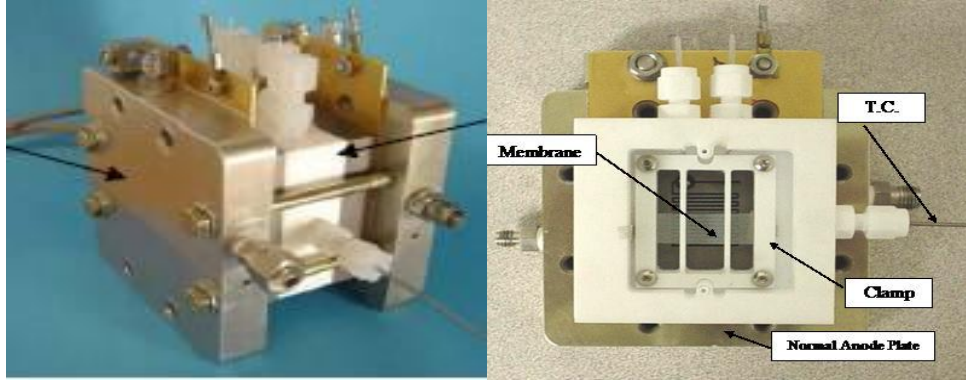
Vakumlu etüv:

Sentezlenen monomer ve polimerlerin, hazırlanan membranların kurutulmasında VacuCell marka vaküm etüvü kullanılmıştır.

III.3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

III.3.1. Proton İletkenlik Ölçümleri

Hazırlanan membranların proton iletkenlik ölçümleri BeckTech marka Membran İletkenlik Test sistemi kullanılarak tespit edilmiştir. Test sistemi içerisinde yer alan ve literatürde çoğunlukla tercih edilen 4 elektrot yöntemi ile membranda düzlemsel direnç ölçümleri yapılmıştır.



Şekil III.4 Membran iletkenlik hücresi ve membranın yerleştirildiği hücre

Uygulanan akıma karşılık elektrotlar arasındaki voltaj farkı ölçülür. Voltaj farkının akım farkına oranı direnci (R , ohm) verir;

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$

Bulk direnci (ohm.cm) ise malzemeye özgü bir özellik olup aşağıdaki eşitlikle hesaplanır;

$$\rho = \frac{R \times A}{L}$$

Burada L (cm): iyon akışına paralel olan membran uzunluğu ve A (cm²): proton akımına dik olan kesit alanıdır. Membranın genişliği W (cm) ve kalınlığı T (cm) olarak tanımlanırsa, kesit alanı $A = W \times T$ olur.

Bulk direncinin tersi bulk iletkenlik olarak ifade edilir ve iletkenliğin birimi S/cm'dir. S : Siemens olup 1/ohm olarak tanımlanır.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{R \times A}{L} = \frac{L}{R \times W \times T}$$

Programlanan bağıl nemin elde edilmesi için doygunlaştırıcıdan geçirilen gazının membranın içinde bulunduğu hücreden geçirilmesi ile farklı bağıl nemlerde ve sıcaklıklarda membranın direnç değerleri ölçülebilmektedir. Saniyede bir alınan direnç verileri bilgisayara aktarılarak LabView programı kullanan bir yazılım aracılığı ile değerlendirilir. Sonuç olarak programlanan sıcaklıklarda %20 ile 100 arasında değişen bağıl nemlerde membranın iletkenlik değeri ölçülür.

III.3.2. Su Tutma Testi

Hazırlanan membranların su tutma kapasiteleri ASTM D 570-81¹⁰⁵ standardına göre belirlenmiştir. Bu amaçla membran örnekleri önce vakum etüvünde 40 °C' de 24 saat şartlandırılarak, daha sonra 24 saat deiyonize su içerisinde bekletilir. Su tutma yüzdesi (%WU) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır;

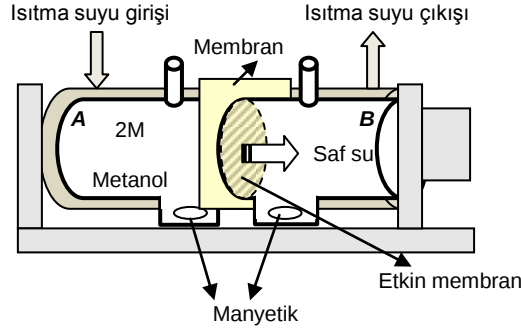
$$WU (\%) = \frac{(W_{\text{ıslak}} - W_{\text{kuru}})}{W_{\text{kuru}}} \times 100$$

$W_{\text{ıslak}}$, W_{kuru} sırasıyla ıslak ve kuru membranın ağırlıklarıdır.

III.3.3. Metanol Geçirgenliği

Hazırlanan membranların metanol geçirgenlikleri şekil X.'de şematik olarak gösterilen difüzyon hücresi kullanılarak tespit edilir. Difüzyon membranı iki cam bölümden oluşan metanol çözeltisi ve su çözeltisi arasına sıkıştırılır. Oda sıcaklığında (25 °C) hazırlanan 45 ml' lik 2M metanol sulu çözeltisi difüzyon hücresinin bir bölümüne, diğer bölümüne ise aynı hacimde saf su ilave edilir. Difüzyon hücreleri içerisinde manyetik karıştırıcılar bulunur.

Zamanla saf su hücresine ne kadar metanol çözeltisinden geçtiği saf su hücresinden alınan örneklerin gaz kromatografisi (GC) aracılığı ile kromatografik olarak takip edilerek bakılır.



Şekil III.5 Difüzyon hücresi şematik görünümü.

Membranın etkin difüzyon katsayısı (D_{MS} , cm^2/s) aşağıdaki eşitliğe ¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ göre hesaplanır.

$$-\ln \left(\frac{2C_A}{C_{A0}} - 1 \right) = \frac{2A_M D_{MS}}{V_0 \Delta x} t$$

C_A : A bölgesinde t süresinde metanol derişimi (M),

C_{A0} : A bölgesinde başlangıçtaki metanol derişimi (2 M),

t: difüzyon süresi (saniye),

A_M : etkin membran alanı ($4,15 \text{ cm}^2$)

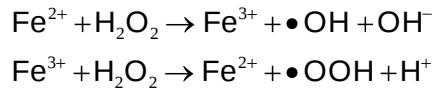
V_0 : başlangıçta M bölgesine konan metanol çözeltisinin hacmi (45 mL) ve

Δx : membranın kalınlığıdır (cm).

Membranın etkin difüzyon katsayısı eşitliğinde zamanla arasında doğrusal bir ilişki vardır ve doğrunun eğiminden membranın metanol difüzyon katsayısı (cm^2/s) hesaplanır.

III.3.4. Kimyasal Kararlılık Testi

Proton iletken membranların yakıt pillerindeki kimyasal bozunma mekanizması ile ilgili literatürde iki farklı yaklaşım bulunmaktadır. Bu iki yaklaşımda da membranın kimyasal olarak bozunmasının ana nedeni HO Ve HO radikallerinin oluşumundan kaynaklandığı ileri sürülmektedir.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹⁻¹¹⁰. Bu iki yaklaşımdan birincisi **“Fenton testi”**dir. Demir-iyon katalizli hidrojen peroksit bozulmasıyla radikallerin oluşum mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir:



Fenton testinde yakıt pili işletim koşulları sağlanamadığından tam olarak membranın yakıt pilinde kullanımı sırasında meydana gelebilecek degradasyonlar belirlenememektedir.

Diğer bir alternatif yaklaşım ise **“uzun dönem yakıt pili testi”**dir. Ancak bu yöntemle degradasyonun tayini için minimum yüzlerce saat gerekmektedir. Bu test sırasında diğer yakıt pili bileşenlerinin degradasyonları daha baskın olabileceğinden, pahalı ve pratik olmayan bu yöntem membranın kimyasal kararlılığının testinde tercih edilmemektedir. Bu nedenle literatürde şimdiye kadar yakıt pilinde kullanılan sülfonlu poliaromatik membranların uzun dönem kararlılığı ile ilgili kısıtlı bilgi bulunmaktadır. Belirtilen sebepler nedeni ile, bu çalışmada membranların kimyasal kararlılığının belirlenmesinde Fenton testi kullanılmıştır. Bu konudaki yayınlar incelendiğinde yakıt pili membranları için farklı Fenton test koşullarının kullanıldığı görülmektedir. Fenton Testi oda sıcaklığından yakıt pili işletim sıcaklığı olan 80 °C'ye kadar geniş bir aralıkta farklı sıcaklıklarda yapılabilmektedir. Genel olarak oda sıcaklığında yapılan deneylerde 30 ppm Fe⁺² içeren %30'luk H₂O₂ sulu çözeltisi kullanılırken, yüksek sıcaklıklarda 2 ila 4 ppm Fe⁺² içeren %3'lük H₂O₂ çözeltisi kullanılmıştır.

Bu çalışmada Fenton testi için aşağıdaki yöntem kullanılmıştır;

- Membranlar 60°C'de 12 saat boyunca vakum altında kurutulur. Başlangıç kuru membran ağırlığı ölçülür ve kaydedilir.
- Örnek 68°C'de karıştırılan 4 ppm Fe⁺² içeren %3'lük H₂O₂ çözeltisine daldırılır.¹¹¹

Fenton testi ile membranda meydana gelen degradasyon iki yöntemle tayin edilmiştir:

- Belirli sürelerde (2 ve/veya 6saat) çözeltiden alınan membran örnekleri degradasyon reaksiyonunu sonlandırmak için deiyonize su ile yıkanır ve 12 saat 60°C'de kurutulduktan sonra tartılır. Membrandaki ağırlık kaybı yüzdesi belirlenmiştir.
- Membranın fenton çözeltisinde parçalanma süresi (ruptured time) ölçülmüştür.

III.3.5.Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi

Bu çalışma kapsamında, sülfonlanmış polimerlerin İyon Değişim Kapasitelerini (IEC) ve bu değer kullanılarak Sülfonasyon Derecelerinin (% SD) hesaplanması potansiyometrik titrasyon yöntemi ile yapılmıştır.

İyon değişim kapasitesi (IEC- Ion Exchange Capacity), her bir gram polimer için reaktif – SO₃H eşdeğer ağırlığı (meq/g) anlamına gelmektedir. 0,2 g kuru polimer örneği 20mL'lik doygun NaCl çözeltisinde 50°C'de 24 saat bekletilir. Bu süre içinde polimerdeki SO₃H gruplarındaki H⁺ iyonlarının hepsi Na⁺ iyonları ile yer değiştirir. Polimer içeren çözelti 0,1 N NaOH çözeltisi ile “bromothymol blue” indikatörü kullanılarak titre edilir.¹¹²

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times F_{NaOH}}{W_p}$$

Burada; IEC: iyon değişim kapasitesi (meq/g)

V_{NaOH} : titrasyonda kullanılan NaOH hacmi (ml)

N_{NaOH} : Sodyum hidroksitin normalitesi (0,1 N)

F_{NaOH} : NaOH için düzeltme faktörü

W_P : Kuru polimer örneğin ağırlığı (0,2 g)

Geri titrasyon yöntemi ile belirlenen IEC değerleri kullanılarak sülfonasyon dereceleri (SD) hesaplanabilir.

$$SD = \frac{M_{\text{tekrarlanan ünite}}}{1000 - 102 \times IEC} \times 100$$

Burada SD: Sülfonasyon derecesi (%)

M_{Polimer} : Polimerin tekrarlanan ünitesinin sülfonlanmadan önceki molekül ağırlığı

Polimer	$M_{\text{tekrarlanan ünite}}$	Titrasyon yöntemi ile Sülfonasyon Derecesi (%)
DFBP-6F Bis A	630	$SD(\%) = \frac{630 \times IEC}{1000 - 102 \times IEC} \times 100$
DFBP- Bis A	522	$SD(\%) = \frac{522 \times IEC}{1000 - 102 \times IEC} \times 100$
SPEEK	288	$SD(\%) = \frac{288 \times IEC}{1000 - 102 \times IEC} \times 100$

Tablo III.1 Bu çalışmada sentezlenen farklı polimerler için sülfonasyon derecesi bağıntıları

III.3.5. Gaz Geçirgenliği

Bir membranın bir yüzeyinden diğeri yüzeyine hidrojenin taşınımı, hidrojen akısı olarak tanımlanmaktadır ve membran yüzeyinin birim alanı başına hidrojen geçiş hızı olarak ifade edilmektedir. Hidrojen taşınımında hız sınırlayıcı adımın hidrojen difüzyonu ve taşınımın tek yönde gerçekleştiğı varsayımları yapılırsa hidrojen taşınım hızı aşağıda verilen formül ile hesaplanabilmektedir.

$$N_{H_2} = -k \frac{(P_{H_2,ret}^{0.5} - P_{H_2,perm}^{0.5})}{X_M}$$

Formülde,

- N_{H_2} , hidrojen akısını,
- k , membranın hidrojen geçirgenliğini,
- X_M , membran kalınlığını,
- $P_{H_2,Ret}$, membranın diğeri yüzeyine geçmeyen hidrojenin kısmi basıncını,
- $P_{H_2, Per}$, membranın diğeri yüzeyine geçen hidrojenin kısmi basıncını ifade etmektedir.

Gaz geçirgenliğı ASTM D1434–82 no'lu standartta tarif edildiğı şekilde yapılmaktadır. Malzemenin kalınlığı boyunca gaz geçirgenliğı ölçülmektedir. Test metodu, film veya plaka halindeki plastiklerde ve kağıt veya kumaş üzerindeki plastik kaplamalarda gaz geçiş hızını belirleme amacına yönelik olarak hazırlanmıştır. Metot, gaz geçiş hızını ve malzemenin gaz geçirgenliğini ölçme yöntemini tarif etmektedir. Gaz geçiş hızı, manometrik ve hacimsel olmak üzere iki farklı yöntemle ölçülebilmektedir.

Test hücrelerine yerleştirilen plakanın alt ve üst kısımları uygun bir conta ile kapatılır. Plakanın alt ve üst kısmı bir basma kuvveti ile sıkıştırılarak plakanın hücrede doğru pozisyonda merkezlenmesi ve plakanın her noktasına kuvvetin eşit dağılması sağlanır. Plakanın bulunduğu hücrenin alt kısmı ve üst kısmı vakuma alınarak ve hücre tüm gün vakum altında tutulur. Hücre yeterince vakum altında tutulduktan sonra hücrenin üst kısmına sabit basınçta hidrojen uygulanır. Hücrenin alt kısmında basınç artışı zamana karşı kaydedilir. Gaz geçirgenliği, kütleli gaz akış hızı, malzeme kalınlığı, basınç farkı ve malzeme yüzey alanı kullanılarak mol. m/m².s.Pa biriminde hesaplanır.

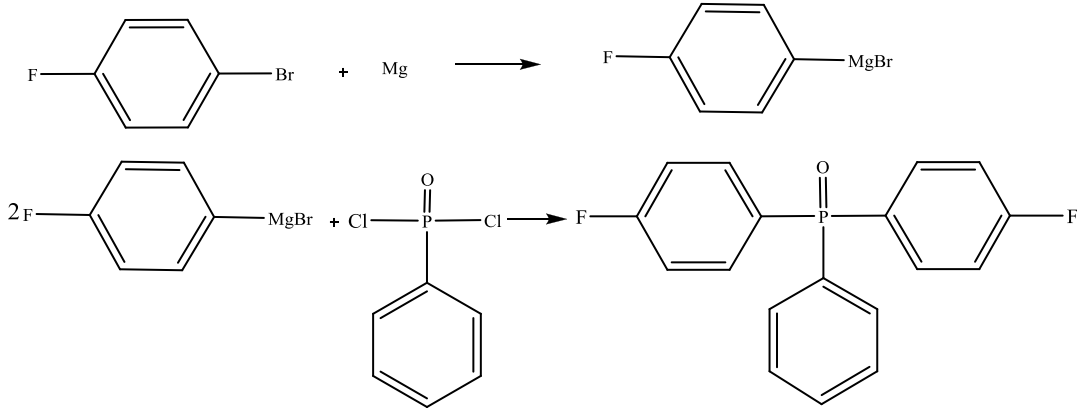
III.4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan deneysel çalışmalar genel olarak şu şekilde sıralanabilir;

- Monomerlerin sentezi ve karakterizasyonları,
- Polimerlerin sentezi (farklı molekül ağırlıklarında) ve karakterizasyonları,
- Sentezlenen polimerlerin sülfonasyon reaksiyonları (farklı sülfonlama ajanları ile) ve karakterizasyonları,
- Polietereter keton (PEEK) sülfonasyonu ve karakterizasyonu,
- Sülfonlanmış PEEK (SPEEK) ile sülfonlanmış ve sülfonlanmamış polimerlerin karışım membranlarının (farklı oranlardaki ve farklı molekül ağırlıklarında kompozisyonlarının) hazırlanması ve karakterizasyonları,
- Sol-jel tekniği kullanılarak (farklı formülasyonlarda) inorganik kısmın hazırlanması,
- Karışım membranlara farklı oranlarda sol-jel eklenerek organik-inorganik hibrit kompozit membranların hazırlanması ve karakterizasyonları.

III.4.1. Monomerlerin Sentezi

III.4.1.1. Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPO) monomerinin sentezi:



Şekil III.6 Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPO) monomer sentezinin reaksiyon basamakları.

Geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, damlatma hunisi ve azot gazı girişi ile donatılmış 1000 ml'lik üç boyunlu balona; önceden destile edilerek kurutulmuş 300 ml THF, bir gece önceden vakum etüvünde 105 °C 'de kurutulmuş 9 g (0.38 mol) Mg talaşı eklenirken, damlatma hunisine de 66.5g (0.38 mol) (%99 saflıkta) 4-floro bromo benzen yüklenir.

Reaksiyonun başlaması için 4-floro bromo benzenin 1/10'i hızlı olarak balona ilave edilerek karıştırma başlatılır. Reaksiyonun yeterli sıcaklığa ulaşması için arada ısı tabancasıyla (100 °C) balon ısıtılır ve ani ısı artışına karşın soğutma için buz banyosu hazır bekletilir. Reaksiyonun başladığı balonun sabit ısıya ulaşması ve açık gri rengin koyu griye dönüşmesinden anlaşılır. Reaksiyonun başladığı gözlemlendiğinde 4-floro bromo benzen ilavesi, damlatma 10 saniye de 1 damla olacak şekilde ayarlanır ve reaksiyon 2-3 saat içerisinde sonlandırılır.

Damlatma hunisindeki 4-floro bromo benzenin eklemesi tamamlandıktan sonra aynı damlatma hunisine 40.8 gr (0.185mol) (%90 saflıkta) dikloro fenil fosfin oksit konur ve 10

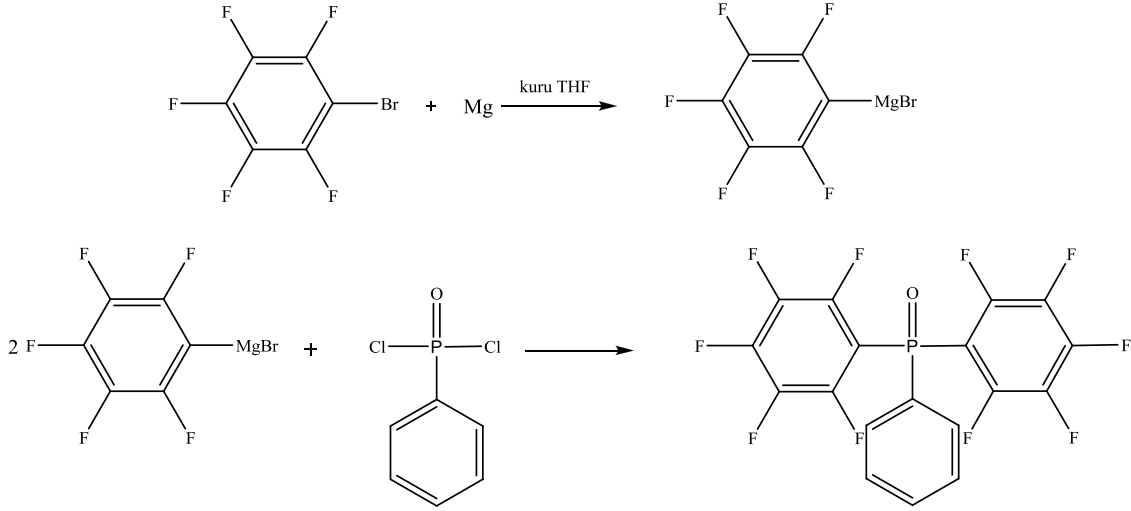
saniye de 1 damla olacak şekilde balona ilavesi yapılır. Dikloro fenil fosfin oksitin (DCDPPO) ilavesiyle reaksiyon sıcaklığında artma gözlenir ve tekrar sıcaklığı kontrol altına alabilmek için buz banyosu kullanılır. DCDPPO ilavesi yaklaşık 1-2 saat sürer ve daha sonra reaksiyon sistemi gece boyunca azot atmosferi altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.

12 saatlik karıştırma süresi sonunda reaksiyonun rengi açık sarı-griye dönüşür. Daha sonra damlatma hunisine 100 ml %7.5'lik H_2SO_4 ilave edilir ve reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek pH'ın asidik olması sağlanır. H_2SO_4 ilavesi tamamlandığında reaksiyonun rengi açık sarı olur ve damlatma bitince reaksiyonun ısısı da oda sıcaklığına düşer.

Balona 150 ml dietil eter ilave edilerek faz oluşması sağlanır. Tam faz ayrımının olabilmesi için sistem bir gece bu şekilde bekletilir. Daha sonra organik (üst) faz iki defa saf su (pH 6-7) ile yıkanır ve pH kontrolü yapılır. Ardından %5'lik 500 ml Na_2CO_3 çözeltisi hazırlanarak iki veya üç defa bu çözeltiyle yıkanır. pH baziktir (pH 7-8) ve bu bazikliği giderebilmek için söz konusu faz 2 veya 3 defa daha saf suyla yıkanır. Su fazı atıldıktan sonra geriye kalan organik faz erlene alınır ve bir miktar susuz $NaSO_4$ ilave edilerek az miktarda var olan suyun uzaklaştırılması sağlanır. Vakum altında döner buharlaştırıcı sistemde yaklaşık 80 °C de kuruluğa kadar konsantre edilir ve vakum altında kurutulur (100 °C).

Kurutulan monomer 250 ml'lik geri soğutucu takılmış tek boyunlu ve manyetik karıştırıcı içeren cam balona alınır ve toluen/hekzan (1/3 oranında 30ml/ 90ml) çözeltisinde kristallendirilir. Daha sonra süzülür ve vakum etüvünde (100°C)'de kurutulur. Erime noktası kontrolü ile 2. kez veya 3. kez kristallendirmenin gerekli olup olmayacağına karar verilir. Erime noktası 128-130 °C aralığındadır.¹¹³ Monomerin karakterizasyonu için FTIR spektrofotometresi ve NMR kullanılmıştır.

III.4.1.2. 1,2-Bis((pentafloro)fenil)fenilfosfinoksit (PFPPPO) monomerinin sentezi:



Şekil III.7 1,2-bis((pentafloro)fenil)fenilfosfinoksit (PFPPPO) monomer sentezinin reaksiyon basamakları.

Geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, damlatma hunisi ve azot gazı girişi ile donatılmış 1000 ml'lik üç boyunlu balona; destile edilerek kurutulmuş 200ml THF, bir gece önceden vakum etüvünde 105 °C 'de kurutulmuş 4,64 g (0.19 mol) Mg eklenir. Damlatma hunisine ise 50.00 g (0.20 mol) (%99 saflıkta) pentafluoro bromo benzen eklenir.

Reaksiyonun başlaması için pentafluoro bromo benzenin 1/10'i hızlı olarak balona ilave edilerek karıştırma başlatılır. Reaksiyonun yeterli sıcaklığa ulaşması için arada ısı tabancasıyla (100 °C) balon ısıtılır ve ani ısı artışına karşın soğutma için buz banyosu hazır bekletilir. Reaksiyonun başladığı balonun sabit ısıya ulaşması ve açık gri rengin koyu griye dönüşmesinden anlaşılır. Reaksiyonun başladığı gözlemlendiğinde pentafluoro bromo benzen ilavesi, damlatma 10 s'de 1 damla olacak şekilde ayarlanır ve reaksiyon 3 saat içerisinde sonlandırılır.

Damlatma hunisindeki pentafluoro bromo benzenin ilavesi tamamlandıktan sonra aynı damlatma hunisine 19,19 gr (0.096 mol) (%97 saflıkta) dikloro fenil fosfin oksit yüklenir ve 10

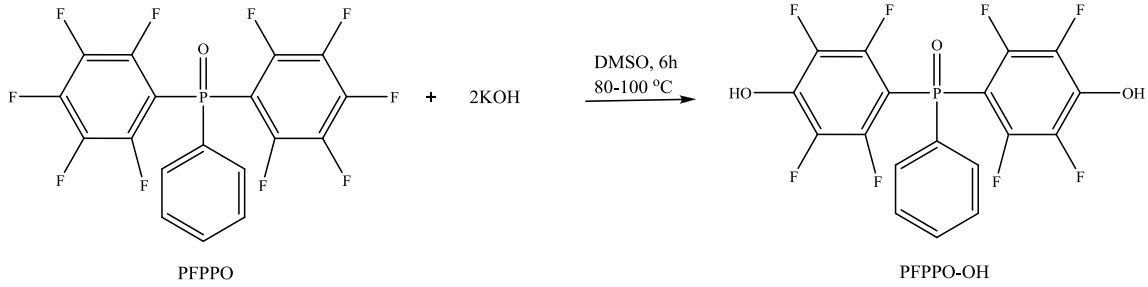
s de 1 damla olacak şekilde balona ilavesi yapılır. DCDPPO ilavesiyle reaksiyon sıcaklığında artma gözlenir ve tekrar sıcaklığı kontrol altına alabilmek için buz banyosu kullanılır. DCDPPO ilavesi yaklaşık 2 saat sürer ve daha sonra reaksiyon sistemi gece boyunca azot atmosferi altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.

12 saatlik karıştırma süresi sonunda reaksiyonun rengi açık sarı-griye dönüşür. Daha sonra damlatma hunisine 100 ml %7.5'lik H₂SO₄ ilave edilir ve reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek pH'ın asidik olması sağlanır. H₂SO₄ ilavesi tamamlandığında reaksiyonun rengi açık sarı olur ve damlatma bitince reaksiyonun ısısı da oda sıcaklığına düşer.

Balona 200-250 ml dietil eter ilave edilerek faz ayrımı sağlanır. Tam faz ayrımının olabilmesi için sistem bir gece bu şekilde bekletilir. Daha sonra organik (üst) faz iki defa saf su (pH 6-7) ile yıkanır ve pH kontrolü yapılır. Ardından %5'lik 500 ml Na₂CO₃ çözeltisi hazırlanarak iki veya üç defa bu çözeltiyle yıkanır. pH baziktir (pH 7-8) ve bu bazikliği giderebilmek için söz konusu faz 2 veya 3 defa daha saf suyla yıkanır. Su fazı atıldıktan sonra geriye kalan organik faz erlene alınır ve bir miktar susuz NaSO₄ ilave edilerek az miktarda var olan suyun uzaklaştırılması sağlanır. Vakum altında döner buharlaştırıcı sistemde yaklaşık 65-70 °C'de kuruluğa kadar konsantre edilir ve vakum altında kurutulur (100°C). Monomerin karakterizasyonu FTIR spektrofotometresi, NMR, DSC ve MS kullanılarak yapılmıştır.¹¹⁴

Vakum altında kurutulan monomer çeşitli solventler denenerek (toluen, hekzan, eter, alkoller...) solvente çözülüp-çöktürme metodu, süblümleştirerek saflaştırma ve TLC (Thin layer chromatography) metodu ile saflaştırılmaya çalışıldı ancak bu işlemler kondenzasyon polimerizasyonunda kullanılabilmesi için yeterli olmamıştır. Bu nedenle PFPPO para pozisyonunda bulunan -F'ların yerine -OH grubu takılarak çalışmalara devam edilmiş, bu yolla safsızlıklar nispetedn elimine edilmiştir. Reaksiyon, Bölüm III.4.1.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

III.4.1.3. Bis(p-hidroksi-tetrafloro)fenil fenil fosfinoksit (PFPPPO-OH)
monomerinin sentezi:



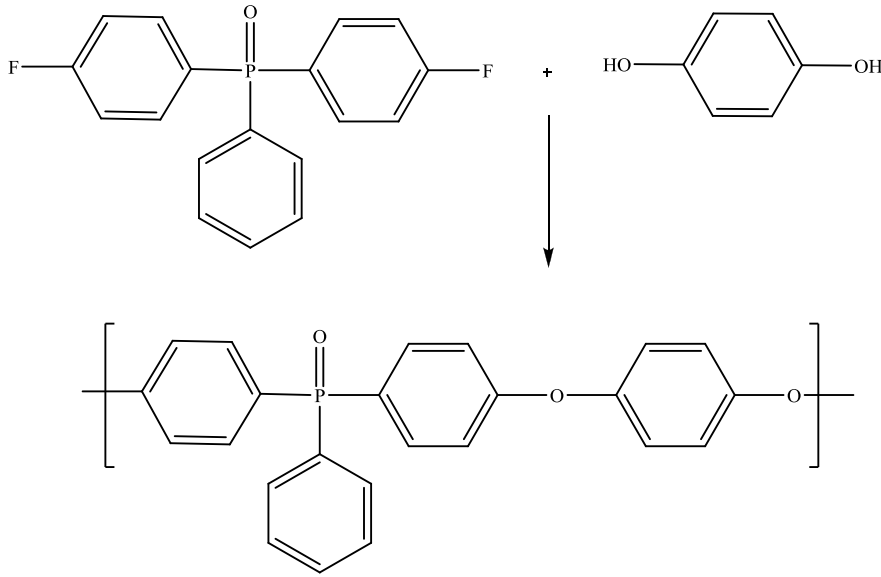
Şekil III.8 Bis(p-hidroksi-tetrafloro)fenil fenil fosfinoksit (PFPPPO-OH) monomerin sentez basamakları.

Manyetik karıştırıcı, geri soğutucu ve azot gazı girişi ile donatılmış 250 ml'lik üç boyunlu balona; 12.09 g (0.03 mol) PFPPPO monomeri, 80.61 ml 2N KOH çözeltisi, 80.61 ml DMSO ilave edilir. Reaksiyon önce 80°C de 2 saat ardından 100°C de 6 saat azot atmosferi altında gerçekleştirilir. Reaksiyon ortamının rengi koyu sarı-karamel rengi olacak şekilde değişir. Daha sonra 200 ml saf su ilave edilerek ortam oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 12 saat gece boyunca bekletilir, dibe çöken kısımdan çözelti filitre edilerek ayrılır. Üst kısımdaki çözelti santrifüjlenir ve üstteki kısım dekante edilir. Üst kısımdaki karışım balık yardımıyla hızla karıştırılırken damla damla 0.01 N'lik HCl ilave edilerek sarı renkte maddenin çökmesi sağlanır. Çöktürülen ürün daha sonra vakum altında süzülür ve elde edilen madde 70°C' de 8 saat kurutulur. Kuruyan madde agar havanda öğütüldükten sonra MS ve FTIR ile karakterize edilmiştir.

III.4.2. Polimerlerin Sentezi

III.4.2.1. Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPPO) ve Hidrokinon monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezi:

1,2-bis((pentafloro)fenil)fenilfosfinoksit (PFPPPO) monomerinin bishidroksil bileşikleri ile polimerleştirme reaksiyonları öncesinde yapı benzerliği yönünden polimer sentezine ışık tutması amacıyla Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPPO) ve hidrokinondan, sülfon grubu içeren hidrokinon ve 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak polimerler sentezlenmiştir.

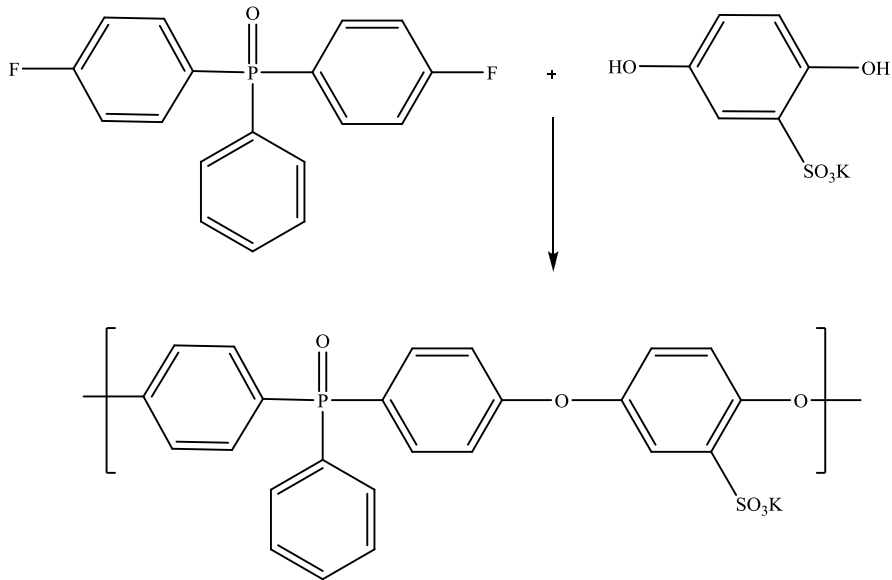


Şekil III.9 Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPPO) ve Hidrokinon monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

Geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, dean stark, damlatma hunisi ve azot gazı girişi ile donatılmış 1000 ml'lik üç boyunlu balona 27.66g (0.09mol) BFPPPO, 9.69 g (0.09mol) hidrokinon, 15.97g (0.12mol) K_2CO_3 ve 116 ml DMAc, 43 ml toluen (trap/tuzak hacmi kadar

daha ~20ml toluen balona eklenmiştir) ilave edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, kademeli olarak ilk 2 saat 140 °C'de ardından 2 saat 170°C'de, 2 saatin sonunda ise 180 °C'de ve toplam reaksiyon süresi 24 saat olacak şekilde tutulmuştur. Reaksiyon sonunda reaksiyon ortamında bulunan tolueenin tamamı tuzak içerisine toplanarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon bittiğinde polimer gözenek boyutu 3 veya 4 mikron olan cam nüçe süzgeçten süzölmüştür. İçerisindeki DMAc konsatrasyonu azaltmak için bir miktar DMAc'de polimer çözeltisinden uzaklaştırılarak polimer çözeltisinin metanol/su ortamında daha kolay çöktürölmesi amaçlanmıştır. Ardından oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi düşük hızdaki blender içerisinde 8:1 oranında metanol:su kullanılarak çöktürölmüştür. Polimerler nüche erlenden süzöldükten sonra içerisindeki hapsolmuş DMAc'den tamamen kurtulabilmek için vakum etöväünde 140-150°C'de kurutulmuştur.¹¹⁵⁻¹¹⁶

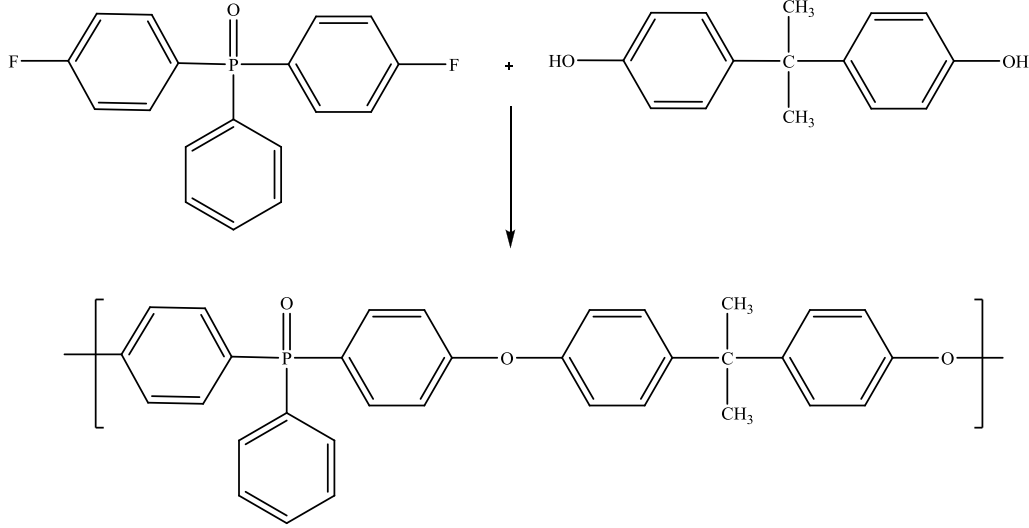
III.4.2.2. Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPÖ) ve sülfon grubu içeren hidrokinon monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezi:



Şekil III.10 Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPO) ve sülfon grubu içeren hidrokinon monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

Geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, dean stark, damlatma hunisi ve azot gazı ile donatılmış 1000 ml'lik üç boyunlu balona 27.66g (0.088mol) bis(4-florfenil)fenilfosfin oksit, 23.034 g (0.094 mol) sülfon grupları içeren hidrokinon (Molekül ağırlığı kontrollü $N_A/N_B = 0.9332$), 17.14 g (0.124 mol) K_2CO_3 ve 158 ml DMAc , 59 ml toluen (trap hacmi kadar daha ~20ml toluen balona eklenmiştir) ilave edilir. Reaksiyon sıcaklığını kademeli olarak ilk 2 saat 140°C' de ardından 2 saat 170°C' de, 2 saatin sonunda da 180°C' de ve toplam reaksiyon süresi 24 saat olacak şekilde tutulmuştur. Reaksiyon sonunda reaksiyon ortamında bulunan toluenin tamamı tuzak içerisine toplanarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon bittiğinde polimer gözenek boyutu 3 veya 4 mikron olan cam nüçe süzgeçten süzölmüştür. İçerisindeki DMAc konsantrasyonu azaltmak için bir miktar DMAc'de polimer çözeltisinden uzaklaştırılarak polimer çözeltisinin metanol/su ortamında daha kolay çöktürülmesi amaçlanmıştır. Ardından oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi 1000 ml erlende ve metanol kullanılarak ayrıca, iki ila üç spatül $CaCl_2$ eklenerek karıştırılır. Polimer çözeltisi metanol çözeltisine damla damla eklenir. Erlende bulunan metanol $CaCl_2$ karışımının rengi değişmeye başladıkça (sarı bir renk alır ve bulanma gözlenir) yeni metanol $CaCl_2$ çözeltisi hazırlanır. Yaklaşık 100 ml olan polimer çözeltisi, 3000 ml metanol- $CaCl_2$ çözeltisi içinde çöktürölür. Polimerlerin ince kum taneleri gibi çöktüğü gözlemlendi. Daha sonra polimerler gözenek boyutu 4 mikron olan cam nüçe süzgeçten vakum altında süzölür. Polimerler vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar 140-150°C'de kurutulur.

III.4.2.3. Bis(4-florfenil)fenilfosfin oksit ve 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezi:



Şekil III.11 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

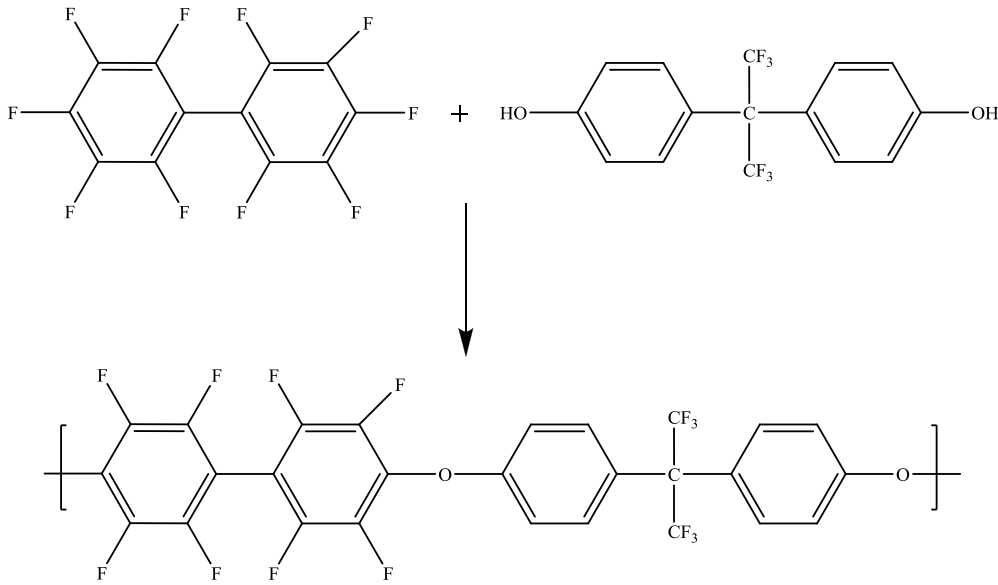
Geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, dean stark, damlatma hunisi ve azot gazı girişi ile donatılmış 1000 ml'lik üç boyunlu balona 27.66g (0.09mol) bis(4-florfenil)fenilfosfin oksit, 21.48 g (0.09 mol) 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan (Bis A) ($N_A/N_B = 0.935$), 17.14 g (0.12 mol) K_2CO_3 ve 152 ml DMAc, 57 ml tolüen (trap hacmi kadar daha ~15 ml tolüen balona eklenmiştir) ilave edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, kademeli olarak ilk 2 saat 80 °C'de ardından 2 saat 140 °C'de, 2 saatin sonunda ise 180 °C'de ve toplam reaksiyon süresi 24 saat olacak şekilde tutulmuştur. Reaksiyon sonunda reaksiyon ortamında bulunan tolüenin tamamı tuzak içerisine toplanarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon bittiğinde koyu sarı-karamel ürün elde edilmiş olup oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi 4000 ml buz-su karışımında beyaz polimerler elde edilecek şekilde çöktürülmüştür. Ph kontrolu yapılarak bol

suyla yıkanmıştır. Daha sonra gözenek boyutu 3 veya 4 mikron olan cam nüçe süzgeçten süzölmüştür. Kurutulduktan sonra karakterize edilmiştir.

1,2-bis((pentafloro)fenil)fenilfosfinoksit (PFPPÖ) monomeri ve Bis(4-florofenil) fenil fosfin oksit (BFPPÖ), hidrokinondan, sülfon grubu içeren hidrokinon, 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan (Bis A) monomerleri ile sentezlenen polimer çalışmalardan sonra projede sentezlenmesi hedeflenen diğör polimerlerin sentezine geçilmiştir.

III.4.2.4. Dekaflorbifenil ve 2,2-Bis (4-hidroksifenil) hekzaflorpropan (6F

Bis A) monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezi:



Şekil III.12 Dekaflorbifenil ve 2,2-Bis (4-hidroksifenil) hekzaflorpropan (6F Bis A) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

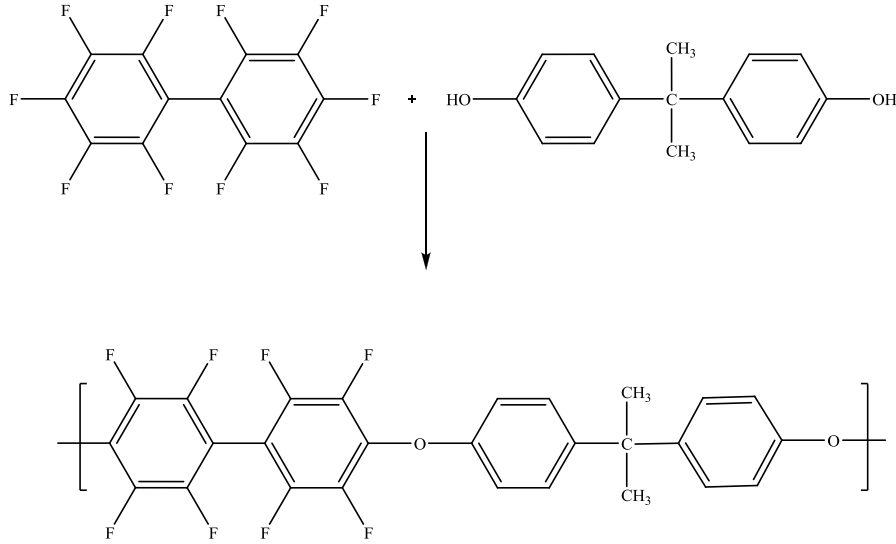
Dekaflorbifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimer için literatürde yer alan çeşitli sentez metodları kullanılmıştır. Bu metodlar aşağıda verilmiştir;

- **Kerres et al. : Partially Fluorinated Arylene Polyethers and Their Ternary Blend Membranes-Fuel cells ,2008,No:3-4,175-187** makalesi referans alınarak sentezlenmiştir. Molekül ağırlığı kontrol edebilmek amacıyla ($N_A/N_B = 0.997$) Carothers Eşitliği kullanılarak sentezlenmiş olup GPC ile yapılan molekül büyüklüğü tayini sonucunda polimerin $M_n = 1300$ olarak tespit edilmiştir.
- **James E. Mc Grath et al. “Influence of chemical composition and Sequence Length on the Transport Properties of Proton Exchange Membranes” –Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, Vol.44, 2226-2239 (2006) ve F.W. Mercer et al. “Synthesis and Characterization of Fluorinated Polyetherketones Prepared from Decafluorobenzophenone” - Polymer Vol. 38 No:8 1989-1995 , (1997)** makaleleri referans alınarak sentezlenmiştir. Yöntem denenmiş olup molekül ağırlığı kontrolü tam olarak yapılamamış ve polimerizasyon bulk halini almıştır.
- **Kerres et al. “Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers”- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 (2006).**Makalesi referans alınarak sentezlenmiştir, diğer sentez yönteminden farkı olarak damlatma hunisi kullanılarak Decafluorobiphenyl+DMAc çözeltisini reaksiyon ortamına yavaş yavaş eklendi. Ancak GPC ile yapılan molekül büyüklüğü tayininde $M_n = 1800$ molekül büyüklüğüne sahip olduğu tespit edilmiştir.
- **Kerres et al. “Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers”- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 (2006)** makalesi referans alınarak sentezlenmiştir.Temel olarak bu makale referans olarak kabul edilmiş olması beraberinde sentez sırasında ve florlu polimerleri temizleme esnasında yeni optimizasyonlar yapılmıştır. Bu optimize edilen yöntemle istenilen farklı molekül ağırlıklarında polimerler sentezlenebilmiştir. Polimerler aşağıda anlatıldığı şekilde sentezlenmiştir.

Reaksiyona başlamadan önce dekaflorobifenil ve 6F Bis A süblime edilerek saflaştırılmıştır. Çözücü olarak kullanılan Dimetilasetamit (DMAc) ise posfor penta oksit üzerinden destile edilerek kurutulmuştur. Tüm katı girdiler (dekaflorobifenil, 6F Bis A ve K_2CO_3) $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 12 saat kurutulmuştur. Reaksiyon balonu kimyasallar yüklenmeden önce azot atmosferi altında alevle kurutulmuştur. Reaksiyonda girdilerin mol oranları Carothers eşitliği kullanılarak hesaplanmış olup, sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.977, 0.987, 0.997$ oranlarında polimerler sentezlenmiştir.

Manyetik karıştırıcı ve argon gazı girişi ile donatılmış 250 ml'lik üç boyunlu balona; 6.0092 g (0.017985 mol) Dekaflobifenil, 5.9059 g (0.017565 mol) 2,2-Bis (4-hidroksifenil) hekzaflorpropan (6F Bis A) ($N_A/N_B = 0.977$), 6.7723 g (0.049 mol) K_2CO_3 ve 90 ml DMAc ilave edilir. Reaksiyon, önce 23 saat $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, 2 saat $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 2 saat $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de olacak şekilde argon atmosferi altında gerçekleştirilir. Reaksiyon balonu sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Bu sırada dibe çöken tuzdan polimer çözeltisi dekante edilir. Oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi, hacimce 1:1 oranında diklormetanla karıştırılır, %1 glasiyel asetik asit içeren suda çöktürülür. Beyaz renkli polimerler elde edilir. Elde edilen polimerler blender yardımıyla daha küçük tane boyutuna getirilerek içlerinde hapsolmuş olası çözücüden kurtulması sağlanır. Elde edilen küçük taneli polimerler, suda yıkanır, süzülür ve $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ de vakum etüvünde kurutulur.

III.4.2.5. Dekaflobifenil ve 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan'dan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezi:



Şekil III.13 Dekaflobifenil ve 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan'dan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

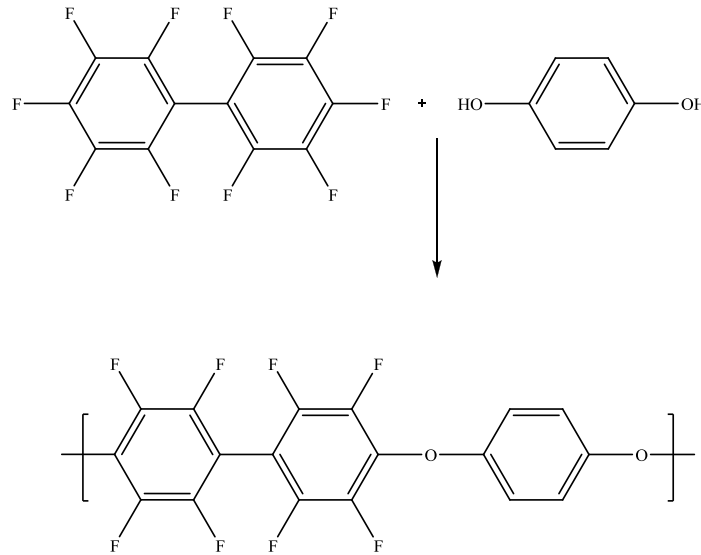
Keres et al. "Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers"- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 makalesi referans alınarak sentezlenmiştir. Reaksiyonda girdilerin mol oranları Carothers eşitliği kullanılarak hesaplanmış olup, sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.967, 0.977, 0.987$ oranlarında polimerler sentezlenmiştir.

Reaksiyona başlamadan önce dekaflorbifenil süblime edilerek, Bis A ise kristallendirilerek saflaştırılmıştır. DMAc çözücüsü destile edilerek kurutulmuştur. Tüm katı girdiler (dekaflorbifenil, Bis A ve K_2CO_3) $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 12 saat kurutulmuştur. Reaksiyon balonu kimyasallar yüklenmeden önce alevle kurutulmuştur. Reaksiyonda girdilerin mol oranları Carothers eşitliği kullanılarak hesaplanmış olup, sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.967$ olarak alınmıştır.

Manyetik karıştırıcı ve argon gazı girişi ile donatılmış 250 ml'lik üç boyunlu balona; 6.07 g (0.0181 mol) Dekaflobifenil, 4.0099g (0.0176 mol) 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan (BİS A) ($N_A/N_B = 0.967$), 6.77 g (0.049 mol) K_2CO_3 ve 90 ml DMAc ilave edilir. Reaksiyon, 23

saat 80 °C, 2 saat 90 °C ve 2 saat 90 °C olacak şekilde ve argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandığında reaksiyon balonu sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Bu sırada dibe çöken tuzdan polimer çözeltisi dekante edilir. Oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi hacimce 1:1 oranında diklormetanla karıştırılır ve %1 glasiyel asetik asit içeren suda çöktürülür. Beyaz renkli polimerler elde edilir, Elde edilen polimerler blender yardımıyla daha küçük tane boyutuna getirilerek içlerinde hapsolmuş olası çözücünden kurtulması sağlanır. Elde edilen küçük taneli polimerler, suda yıkanır, süzülür ve 80 °C de vakum etüvünde kurutulur.

III.4.2.6. Dekaflorbifenil ve benzen-1,4-diol (Hidrokinon) monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezi:



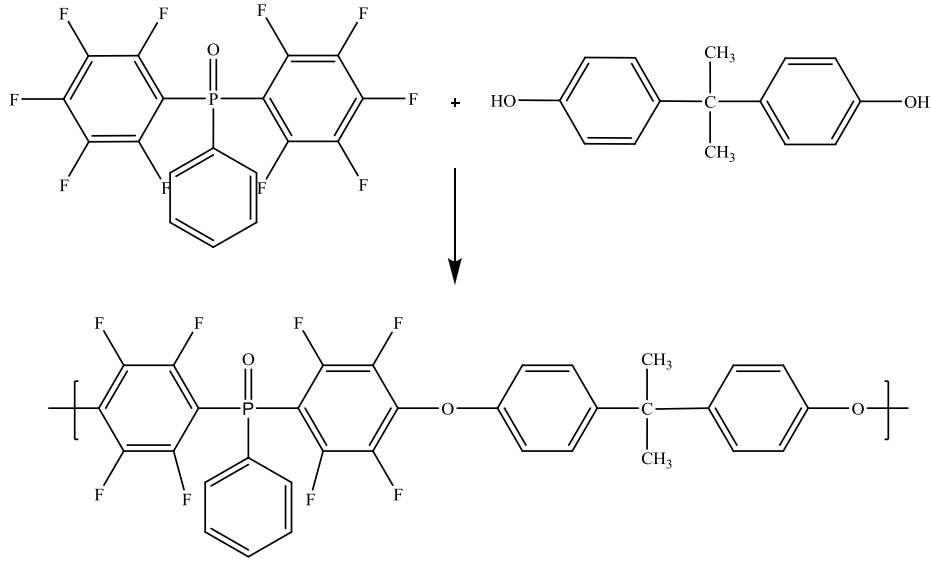
Şekil III.14 Dekaflorbifenil ve benzen-1,4-diol (Hidrokinon) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

Reaksiyona başlamadan önce dekaflorbifenil ve hidrokinon süblime edilerek saflaştırılmıştır. DMAc çözücüsü destile edilerek kurutulmuştur. Tüm katı girdiler (dekaflorobifenil, hidrokinon ve K_2CO_3) 60 °C' de 12 saat kurutulmuştur. Reaksiyon balonu kimyasallar yüklenmeden önce alevle kurutulmuştur. Reaksiyonda girdilerin mol oranları

Carothers eşitliği kullanılarak hesaplanmış olup, sitokiyometrik oran (r) $r = N_A/N_B = 0.977$ alınarak sentezlenmiştir.

Manyetik karıştırıcı ve argon gazı girişi ile donatılmış 250 ml'lik üç boyunlu balona; 6.0092 g (0.017985 mol) Dekaflobifenil, 1.9340 g (0.017565 mol) benzene-1,4-diol (Hidrokinon) ($N_A/N_B = 0.977$), 6.7723 g (0.049 mol) K_2CO_3 ve 90 ml DMAc ilave edilir. Reaksiyon, 23 saat 80 °C, 2 saat 90 °C ve 2 saat 90 °C'de argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandığında reaksiyon balonu sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Bu sırada dibe çöken tuzdan polimer çözeltisi dekante edilir. Oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi hacimce 1:1 oranında diklormetanla karıştırılır ve %1 glasiyel asetik asit içeren suda çöktürülmeye çalışılmıştır. Ancak polimer, her iki monomerinde bükülmez (rijid) bir yapıya sahip olmasından dolayı, molekül ağırlığı kontrollü de sentezlense zincir büyümesi gerçekleştirilememiştir. Su ve asetik asit karışımında polimer çökme eğilimi gösterse de büyük molekül ağırlığına sahip olmadığı için toz bulutu şeklinde çökmektedir. Çok ince tanecikler şeklinde çöken polimer çözeltisi 5000 rpm dönme hızına sahip santrifüjde çöktürülmüş, üstünde kalan su+ asetik asit dekante edilmiş ve polimer 80 °C' de vakum etüvünde kurutulmuştur.

III.4.2.7. 1,2-Bis((pentafloro)fenil)fenilfosfinoksit (PFPPO) ve 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan'dan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezi:

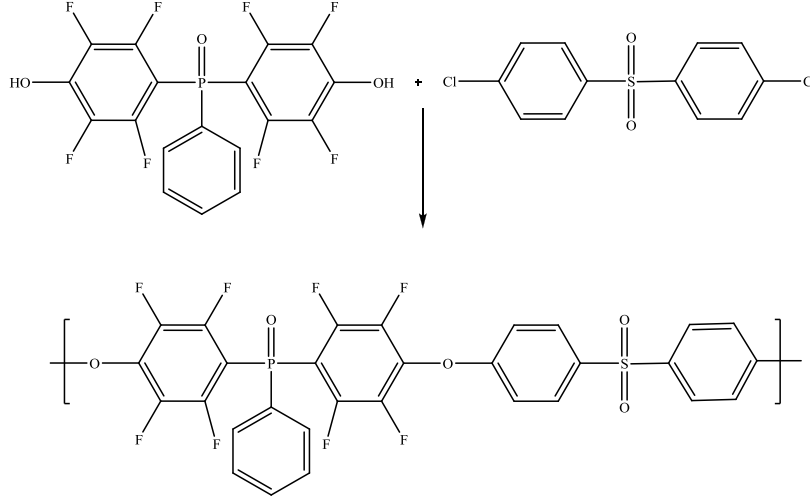


Şekil III.15 1,2-Bis((pentafloro)fenil)fenilfosfinoksit (PFPPPO) ve 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan'dan (Bis A) monomerlerinden çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

Geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, dean stark, damlatma hunisi ve azot gazı girişi ile donatılmış 500 ml'lik üç boyunlu balona 7.50 g (0.016mol) PFPPPO, 3.74 g (0.016 mol) Bis A, 2.92g (0.02mol) K_2CO_3 ve 35 ml DMAc, 13 ml tolüen (trap/tuzak hacmi kadar daha ~15ml tolüen balona eklenmiştir) ilave edilir. Reaksiyon kademeli olarak 2 saat 80 °C'de, ardından 2 saat 110 °C'de ve 12 saatin sonunda da 120 °C'de sürdürülür. Toplam reaksiyon süresi 23 saattir. Reaksiyon sonunda reaksiyon ortamında bulunan tolüenin tamamı tuzak içerisine toplanır ve reaksiyon ortamından uzaklaştırılır. Reaksiyon bittiğinde polimer süzülür. Ardından oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi buz-su karışımında çöktürülür.¹¹⁷

PFPPPO ile sentezlenen polimerin molekül ağırlıklarının büyümediği karakterizasyon işlemleri sonrasında tespit edilmiş olup, kondenzasyon polimerizasyonu için daha saf ürün elde edilebileceği ve polimerizasyonun molekül ağırlığının büyümesine pozitif etki edebileceği düşünülerek bis (p-hidroksi- tetrafloro)fenil fenil fosfinoksit (PFPPPO-OH) monomeri sentezleniş ve bu monomerden homopolimer ve kopolimer sentezleri gerçekleştirilmiştir.

III.4.2.8. Bis (p-hidroksi- tetrafloro)fenil fenil fosfinoksit (PFPPPO-OH) ve 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone (DCDPS) monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezi:



Şekil III.16 PFPPPO-OH Monomeri ve 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone' dan (DCDPS) çıkılarak hazırlanan polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

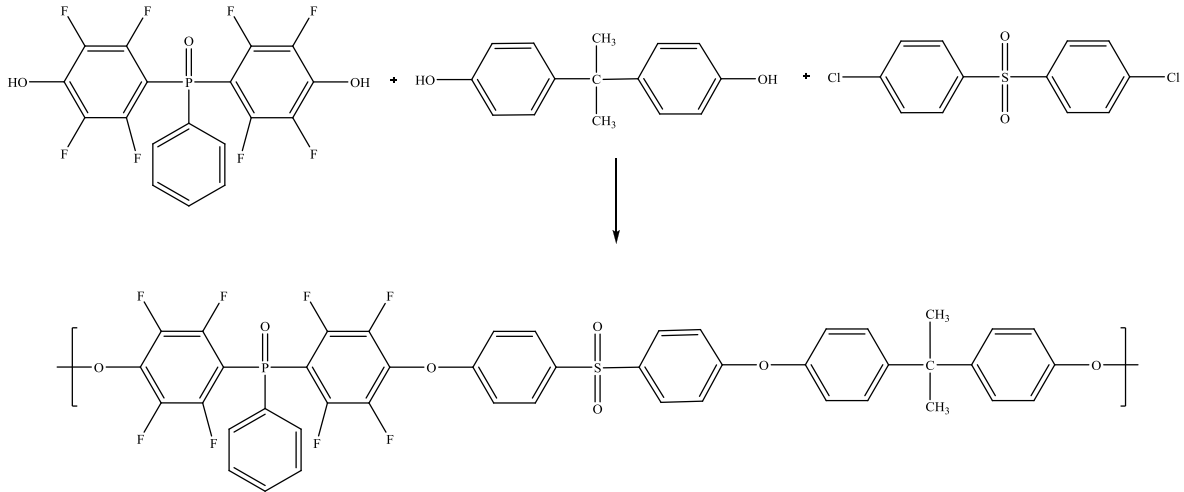
Reaksiyona başlamadan önce PFPPPO-OH monomeri ve 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone (DCDPS) saflaştırılmıştır. Çözücü olarak kullanılan Dimetilasetamit (DMAc) ise fosfor penta oksit üzerinden destile edilerek kurutulmuştur. PFPPPO-OH monomeri girdisi 30 °C' de 12 saat , DCDPS ve K₂CO₃ girdileri ise 105 °C' de kurutulmuştur. Reaksiyon balonu kimyasallar yüklenmeden önce azot atmosferi altında alevle kurutulmuştur. Reaksiyonda girdilerin mol oranları sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 1$ alınarak sentezlenmiştir.

Manyetik karıştırıcı ve argon gazı girişi ile donatılmış 100 ml'lik üç boyunlu balona; 2.0 g (0.00439 mol) PFPPPO-OH, 1.26 g (0.00439 mol) DCDPS, 1.66 g (0.01203 mol) K₂CO₃ ve 30 ml DMAc ilave edilir. Reaksiyon, önce 23 saat 80 °C'de, 2 saat 90 °C'de ve 2 saat 100 °C'de olacak şekilde argon atmosferi altında gerçekleştirilir. Reaksiyon balonu sıcaklığının oda sıcaklığına geldikten sonra bu sırada dibe çöken tuzdan polimer çözeltisi dekante edilir. Reaksiyon balonu sıcaklığının oda sıcaklığına geldikten sonra bu sırada dibe

Çöken tuzdan polimer çözeltisi dekante edilir. Oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi, 2000 ml içerisinde CaCl_2 içeren deiyonize su içerisinde öktürölür. Elde edilen küçük taneli polimerler, suda yıkanıp, süzölüp ve 50 °C de vakum etölünde kurutulup ve karakterize edilmiştir.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonrasında PFPPO monomerinde bulunan safsızlıkların bazılarında arındığı gözlenmiş olup molekül ağırlığının daha fazla büyümesi amaçlanarak kopolimer sentezleri yapılmıştır.

III.4.2.9. Bis (p-hidroksi- tetrafloro)fenil fenil fosfinoksit (PFPPO-OH), 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan'dan (Bis A) ve 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone (DCDPS) monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezi:



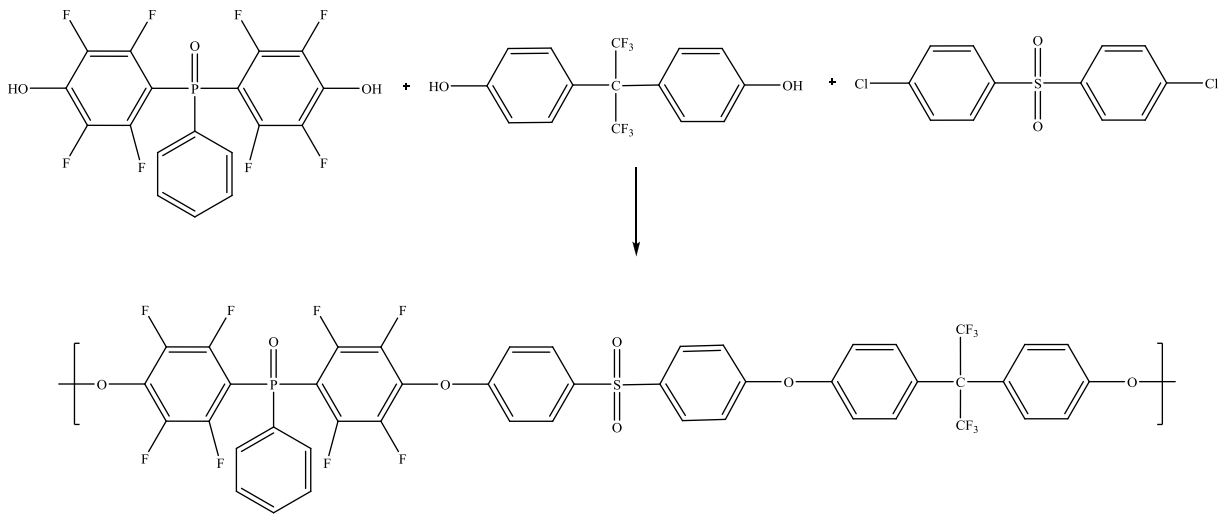
Şekil III.17 PFPPO-OH , Bis A ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

Reaksiyona başlamadan önce PFPPO-OH , Bis A ve DCDPS monomerleri saflaştırılmıştır. özölçü olarak kullanılan Dimetilasetamit (DMAc) ise fosfor penta oksit üzerinden destile edilerek kurutulmuştur. PFPPO-OH monomeri girdisi 30 °C' de 12 saat , DCDPS ve K_2CO_3 girdileri ise 105 °C' de kurutulmuştur. Reaksiyon balonu kimyasallar

yüklenmeden önce azot atmosferi altında alevle kurutulmuştur. Reaksiyonda girdilerin mol oranları, sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 1$ alınarak sentezlenmiştir.

Manyetik karıştırıcı ve argon gazı girişi ile donatılmış 250 ml'lik üç boyunlu balona; 2.97 g (6.53×10^{-3} mol) PFPPO-OH, 4.47 g (0.026 mol) 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan'dan (Bis A) , 7.50 g (0.026 mol) DCDPS, 9.92 g (0.072 mol) K_2CO_3 ve 110 ml DMAc ilave edilir. Reaksiyon, önce 23 saat 80 °C' de, 2 saat 90 °C' de ve 2 saat 100 °C' de olacak şekilde argon atmosferi altında gerçekleştirilir. Reaksiyon balonu sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi, 2N KOH içeren çözelti içine pH 5 oluncaya kadar glacial asetik asit eklenmesiyle hazırlanan sulu çözelti içerisine damla damla ilave edilerek çöktürülür. Elde edilen küçük taneli polimerler, suda yıkanıp, süzülüp ve 50 °C de vakum etüvünde kurutulup, karakterize edilmiştir.

III.4.2.10. Bis (p-hidroksi- tetrafloro)fenil fenil fosfinoksit (PFPPO-OH), 2,2-Bis (4-hidroksifenil) hekzaflorpropan (6F Bis A) ve 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone (DCDPS) monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezi:



Şekil III.18 PFPPO-OH , 6F Bis A ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer sentezine ait reaksiyon dizini.

Reaksiyona başlamadan önce PFPPO-OH , 6F Bis A ve DCDPS saflaştırılmıştır. Çözücü olarak kullanılan Dimetilasetamit (DMAc) ise destile edilerek kurutulmuştur. PFPPO-OH monomeri girdisi 30 °C' de 12 saat , DCDPS ve K₂CO₃ girdileri ise 105 °C' de kurutulmuştur. Reaksiyon balonu kimyasallar yüklenmeden önce azot atmosferi altında alevle kurutulmuştur. Reaksiyonda girdilerin mol oranları, sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 1$ alınarak sentezlenmiştir.

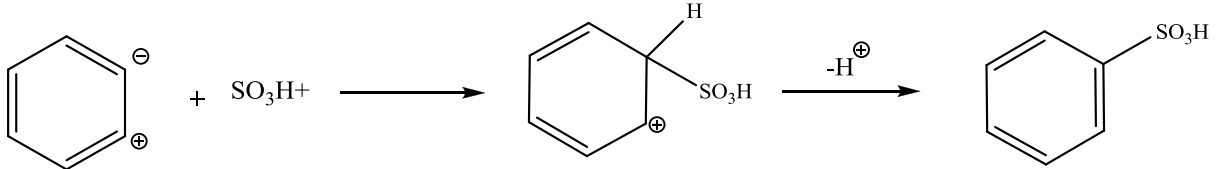
Manyetik karıştırıcı ve argon gazı girişi ile donatılmış 250 ml'lik üç boyunlu balona; 2.77 g (0.024 mol) PFPPO-OH, 6.15 g (0.018 mol), 2,2-Bis (4-hidroksifenil) hekzaflorpropan (6F Bis A) , 7.0 g (0.024 mol) DCDPS, 9.26 g (0.067 mol) K₂CO₃ ve 100 ml DMAc ilave edilir. Reaksiyon, önce 23 saat 80 °C'de, 2 saat 90 °C'de ve 2 saat 100 °C'de olacak şekilde argon atmosferi altında gerçekleştirilir. Reaksiyon balonu sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Oda sıcaklığına gelen polimer çözeltisi, 2N KOH içeren çözelti içine Ph 5 oluncaya kadar glacial asetik asit eklenmesiyle hazırlanan sulu çözelti içerisine damla damla ilave edilerek çöktürülür. Elde edilen küçük taneli polimerler, suda yıkanıp, süzülüp ve 50 °C de vakum etüvünde kurutulup, karakterize edilmiştir.

III.4.3. Sentezlenen Polimerlerin Sülfonasyonu

Sülfonasyon Reaksiyonları

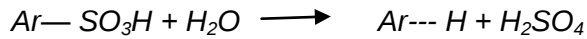
Sülfonasyon elektrofilik bir değişim reaksiyonudur. -SO₃H grubu organik moleküldeki karbon atomu ile kimyasal bağ oluşturur. Genellikle sülfürik asit, dumanlı sülfürik asit (H₂SO₄+SO₃) ve klorosülfonik asit sülfonasyon ajanı olarak kullanılır. Çok sık olmamakla beraber, florosülfonik asit, sülfür dioksit, sülfidler ve N – piridinyum sülfonik asit de kullanılabilir. Alifatik ve aromatik maddelerin sülfonasyon mekanizmaları arasında farklılıklar

vardır. Aromatiklerde C-H bağının dissosiyasyon enerjisi alifatiklerinkine göre daha yüksek olmasına rağmen aromatiklerin sülfonasyonu daha kolaydır. Aromatik halkada elektron yoğunluğunu arttırdıklarından Cl-, NH₂-, OH-, SH- gibi grupların varlığı sülfonasyon reaksiyonunu kolaylaştırır. Diğer taraftan, elektron yoğunluğunu azaltan =NR₂= gibi grupların varlığı sülfonasyonu zorlaştırır ¹¹⁸.



Şekil III.19 Sülfonik katyonla aromatik halkanın sülfonasyonu.

Şekil III.19'da aromatik halkanın genel sülfonasyon reaksiyonu verilmiştir. Aromatik bileşiklerin sülfonasyonu tersinir bir reaksiyon olduğundan çok karmaşık olabilir. Desülfonasyon (-SO₃H grubunun hidrolizi) sülfonasyonun ters reaksiyonudur. Sülfonasyon sırasında hidrolizin minimum seviyede tutulabilmesi için derişik asit kullanılır ve polimer reaksiyon önce kurutulur. ¹¹⁹



Şekil III.20 Hidroliz reaksiyonu ile desülfonasyon.

Yüksek reaktif -SO₃H gruplarının varlığında, sülfonlu polimerlerin arasında Şekil III.21'da gösterildiği gibi çapraz bağlanma olabilir. Sülfonasyon sırasında gerçekleşen çapraz bağlanma ile ilgili literatürde çok fazla bilgi olmasa da reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çapraz bağlanma hızının arttığı bilinmektedir ¹²⁰.



Şekil III.21 Sülfonasyon sırasında çapraz bağlanma reaksiyonu.

Sülfonasyon reaksiyonu koşullarının seçiminde üç önemli faktör vardır:

- Sülfonasyon seviyesi (aromatik halkaya katılan –SO₃H grubu sayısı)
- Oluşan izomerlerin çeşidi
- Sülfonik asit verimi (desülfonasyonun minimum seviyede tutulması)

Literatürde tanımlanan sülfonasyon reaksiyonları geniş bir sıcaklık aralığında (-20 ile 300°C) arasında gerçekleştirilmiştir. Özellikle yüksek sülfonasyon dereceleri elde etmek istendiğinde yüksek sıcaklıklarda sülfonasyon verimi daha yüksektir. Buna karşılık, sülfon oluşumu (çapraz bağlanma) reaksiyon sıcaklığının artışıyla artar. Ayrıca sülfonasyon ajanı olarak kullanılan sülfürik asit ya da dumanlı sülfürik asidin derişimi de sülfonasyon reaksiyonunu etkiler. Reaksiyon ortamında suyun bulunması desülfonasyona neden olduğundan sülfonasyon ajanı yüksek derişimlerde kullanılır ¹²¹.

Spesifik bir polimer için en iyi sülfonasyon ajanının belirlenmesinde; sülfonlu polimerin mekanik dayanımının yanı sıra film oluşturma özelliği ve sülfonasyon ajanının polimerle uyumluluğu esas alır ¹²².

Poli(eter eter keton)un sülfonasyonu 25-60°C arasında derişik sülfürik asit ile homojen reaksiyon ortamında gerçekleştirilir¹²³. Reaksiyon sırasında çapraz bağlanma gözlenmez. Bazı polimerlerin derişik sülfürik asit ile sülfonasyonu çok hızlı gerçekleştiğinden reaksiyon hızı kontrol edilemeyebilir ¹²⁴.

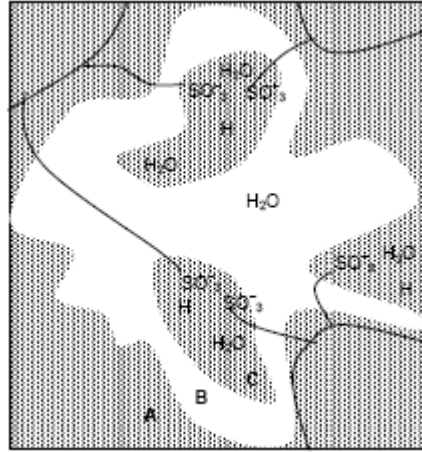
Polifenilen oksit ¹²⁵⁻¹²⁶ ve polieter sülfonun ¹²⁷ sülfonasyonunda klorosülfonik asit kullanılır. Sülfonasyon hızı ve derecesi kontrol edilebilir. Aşırı sülfonasyonda sülfonlu polimer suda şişer ama çözünmez. Elde edilen sülfonlu polimerlerin film oluşturabilme özelliği ve mekanik dayanımı yüksektir.

Polistirenin sülfonasyonunda ise asetik anhidrid, sülfürik asit ve 1,2-dikloroetan kullanılarak hazırlanan asetil sülfat kullanılır. Asetil sülfat 0°C'de hazırlanır ve sülfonasyon reaksiyonu 30-60°C arasında – çoğunlukla 55°C'de – gerçekleştirilir [Carrette, L., Friedrich,

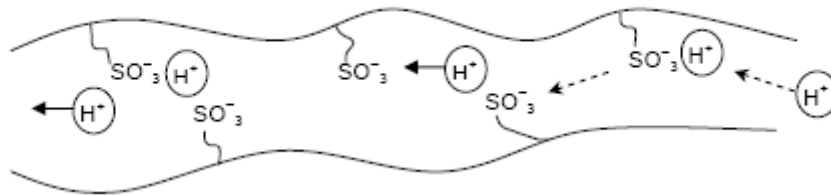
K.A., Stimming, U. Fuel Cells: Principles, types and applications . Chemical Physics. 2000, 1, s. 162]. SEBS gibi stirenli kopolimerlerin sülfonasyonu da aynı yöntemle yapılır (Barra, 2004).

Proton Transfer Mekanizması

Nafion'da iyonik gruplarla polimer iskeleti arasındaki etkileşimleri tanımlayabilmek için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bunlar arasında en çok kabul gören Yeager – Steck's Modelidir. Bu modele göre polimerik membran; florokarbon fazı, ara yüzey ve iyonik kısım olmak üzere 3 farklı bölgeye sahiptir (Şekil III.22). Nafion için florokarbon fazı – PTFE – iskeleti kimyasal kararlılığı sağlarken büyük oranda sülfonat grupları tarafından absorblanan suyu içeren iyonik kısım ise membrana proton iletkenliği özelliğini kazandırır. Ara yüzey ise yan zincirler, su ve sülfonat gruplarından oluşur¹²⁸.



Şekil III.22 Nafion'un nanoboyutta bölgeleri (A-Hidrofobik bölge -florokarbon fazı-: çözünmeyi ve gaz geçişini engeller, B-Arayüzey ve C-Hidrofilik bölge –iyonik kısım-: proton transferini sağlar).

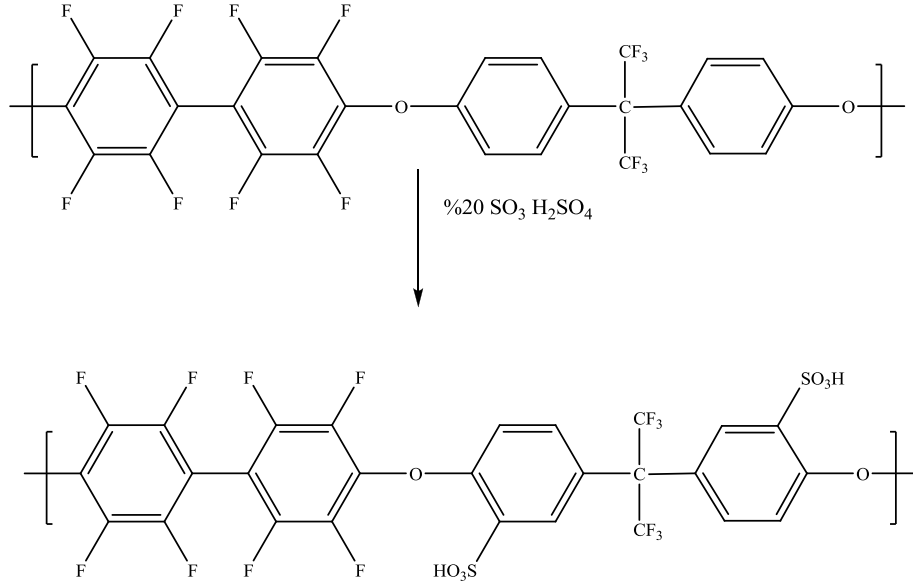


Şekil III.23 PEM içinde iyon transfer mekanizması.

Proton iletken membranlarda (PEM) proton transfer mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak yaygın görüş, suyun da yardımı ile hidrofilik yan gruplar ($-\text{SO}_3\text{H}$ grupları) sayesinde membranda oluşan kanallarda H^+ iyonları $-\text{SO}_3^-$ iyonları üzerinden iletilirler (Şekil III.23). Membranın sülfonasyon derecesi ($-\text{SO}_3\text{H}$ grubu sayısı) ne kadar yüksekse proton aktarımı da o kadar hızlı olmaktadır.

Polimerleri sülfonlamadaki temel amaç; sülfon grupları (SO_3H) üzerinden iletilen H^+ iyonları sayesinde proton iletkenliklerinin ölçülebilmesi olduğundan, sentezlenen polimerlerin yakıt pili membranları olarak kullanılabilmeleri için iletkenlik değerlerinin belli bir düzeyin üzerinde olması gerekmektedir. Yapılan sülfonasyon işlemlerinde sülfon grubu kaynağı olan ve literatürde bahsedilen sülfonlama ajanları kullanılmıştır. Polimerlerin sülfonasyon işlemlerinde hızı ve derecesini kontrol edebilmek için; sülfonasyon ajanına, sülfonasyon reaksiyonu sıcaklığına ve süresine dayanmaktadır. Literatürde yer alan polimerlerin sülfonasyon reaksiyonları incelendiğinde, her bir polimerin karakteristik yapısı itibari ile sülfonasyon reaksiyonlarında farklı optimum süre ve sıcaklık değerlerine sahip oldukları gözlenir. Optimum değerinden fazla sülfonlanan polimerlerde yan reaksiyonlar ve/veya çapraz bağlanma gözlenir. Çapraz bağlanma olan sülfonlanmış polimerlerde iletkenlik ölçümleri yapılabilmesi için gerekli olan suda şişme gözlenir ancak H^+ iyonunun iletilebileceği kanalların tam olarak oluşmadığı düşünüldüğünden test edilememişlerdir.

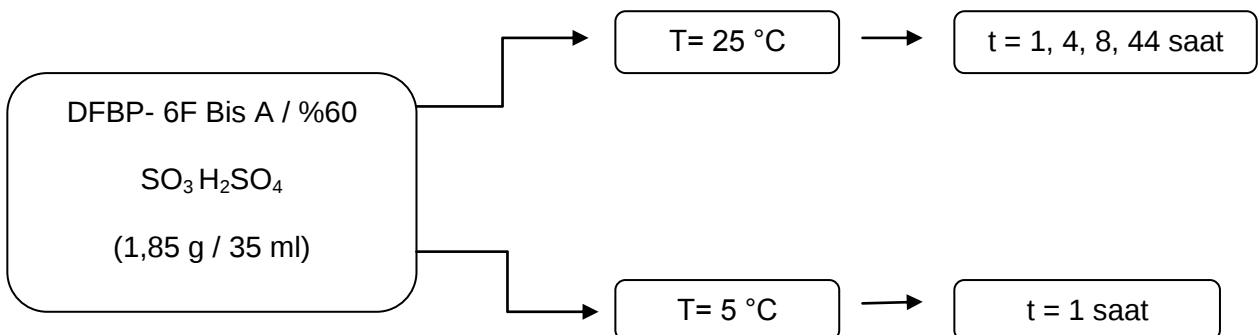
III.4.3.1. Dekaflobifenil (DFBP) ve 2,2-Bis (4-hidroksifenil) hekzaflorpropan'dan (6F Bis A) çıkılarak sentezlenen polimerin sülfonasyon sentezleri



Şekil III.24 Dekaflobifenil ve 6F Bis A' dan çıkılarak elde edilen polimerin sülfonasyonu.

Dekaflobifenil ve 6F Bis A' dan çıkılarak elde edilen polimerin sülfonasyon reaksiyonları farklı sülfonlama ajanları kullanılarak farklı sürelerde yapılmış ve optimize edilmiştir. Sülfonasyon reaksiyonların da kritik olan parametre İyon Değişim Kapasiteleri' nin (IEC) ve bu değerden yola çıkarak Sülfonasyon Dereceleri'nin (%SD) hesaplanmasıdır.

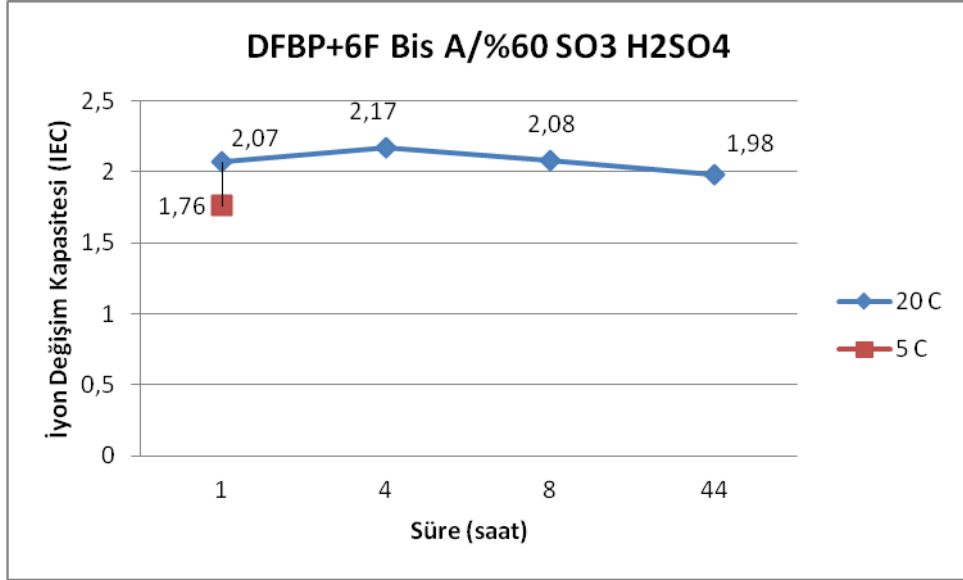
- DFBP- 6F Bis A polimerinin %60 SO₃ H₂SO₄ sülfonlama ajanı ile sülfonasyonu



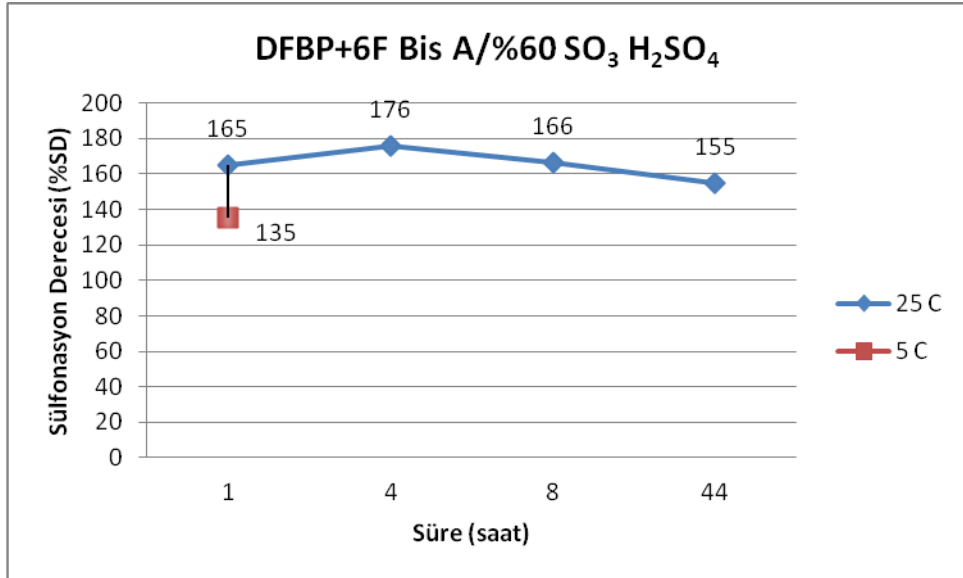
Şekil III.25 DFBP+6F Bis A/ %60 SO₃ H₂SO₄ sülfonasyon çalışmalarının şematik gösterimi

Polimer	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	IEC	SD (%)
DFBP+6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄	25	1	2.07	165
DFBP+6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄	25	4	2.17	176
DFBP+6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄	25	8	2.08	166
DFBP+6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄	25	44	1.98	155
DFBP+6F Bis A/ %60 SO ₃ H ₂ SO ₄	5	1	1.76	135

Tablo III.2 DFBP+6F Bis A/ %60 SO₃ H₂SO₄ sülfonasyon koşulları ve elde edilen sonuçlar



Şekil III.26 DFBP- 6F Bis A/ %60 $\text{SO}_3 \text{H}_2\text{SO}_4$ sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (5-25°C)



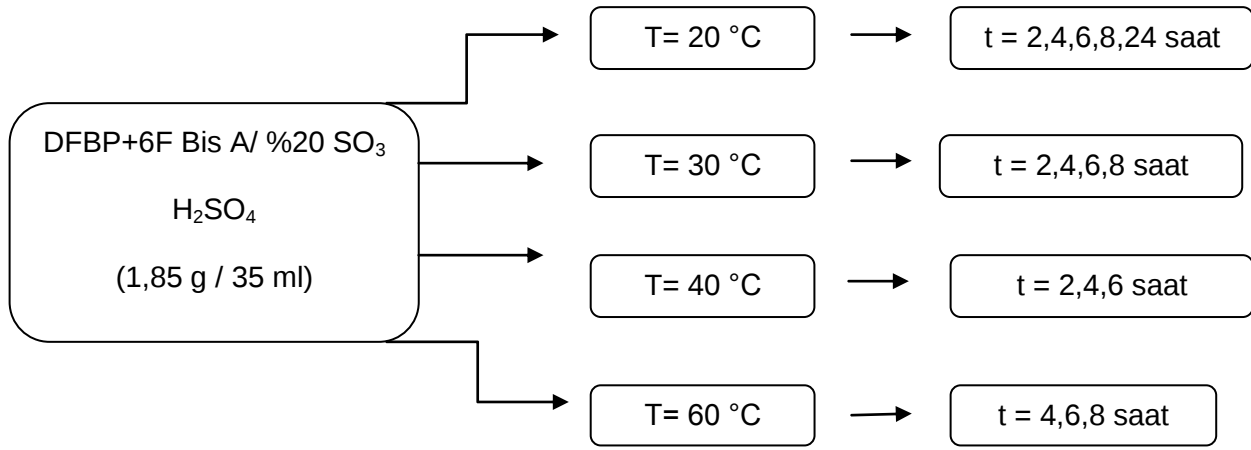
Şekil III.27 DFBP- 6F Bis A/ %60 $\text{SO}_3 \text{H}_2\text{SO}_4$ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (5-25°C).

- **DFBP - 6F Bis A polimerinin %20 $\text{SO}_3 \text{H}_2\text{SO}_4$ sülfonlama ajanı ile sülfonasyonu**

%20 SO₃ içeren dumanlı sülfürik asit kullanılarak süre ve sıcaklık yönünde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şema 1). Ayrıca farklı sitokiyometrik oranlara ($r = N_A/N_B = 0.977, 0.987, 0.997$) sahip dekaflorbifenil ve 6F Bis A'dan çıkılarak elde edilen polimerin %20 SO₃ kullanımı ile yapılan sülfonasyon reaksiyonu çalışmaları sonucunda sitokiyometrik oranların iyon değişim kapasitelerinde (IEC) ve sülfonasyon derecelerinde (%SD) hissedilir bir farklılığa neden olmadığı gözlenmiştir. Tüm sülfonasyon reaksiyonları aşağıda anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyona başlamadan önce, sentezlenen polimer 12 saat boyunca 105 °C' de sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde kurutulur. Sülfonasyon için sentezlenen polimerlerden sitokiyometrik imbalansı ($r = N_A/N_B = 0.977$) olan polimer örneği seçilmiştir.

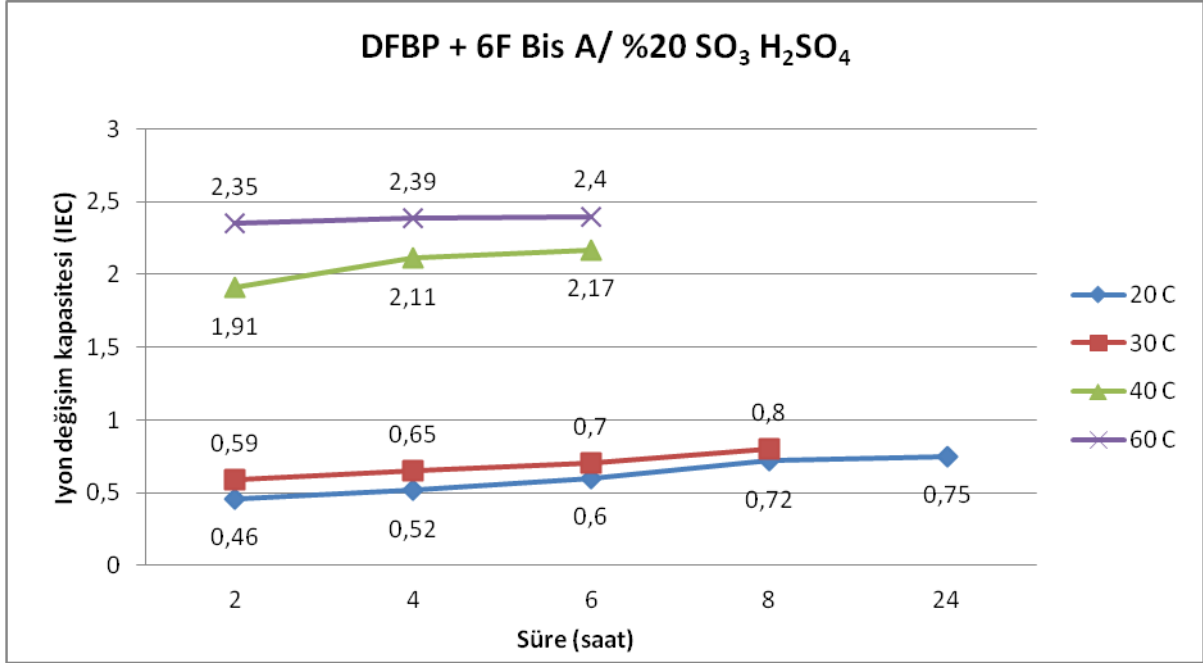
Mekanik karıştırıcı ve azot gazı girişi ile donatılmış 100 ml'lik üç boyunlu balona; 2 g polimer, 40 ml %20 SO₃ içeren dumanlı sülfürik asit yüklenmiştir. Reaksiyon karışımı 265 rpm karıştırma hızıyla karıştırılmaktadır. Sülfonasyon çalışmaları, 20, 30, 40 ve 60 °C' de farklı sürelerde denenmiştir. Reaksiyon başlangıcında beyaz renkli olan polimerler reaksiyon sırasında zamanla krem rengini almışlar ancak %60 SO₃ içeren dumanlı sülfürik asit kullanılan sülfonasyon reaksiyonlarında olduğu gibi polimer parçacıklarında belirgin bir küçülme gözlenmemiştir. Reaksiyonlarda maksimum 24 saat süresi denenmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde sülfonlanan 40 ml' lik polimer örnekleri 1 kg' lık buz küpleri içeren suda çöktürülmüştür. İçinde asit hapsetmiş parçacık halinde çöken sülfonlu polimerler vakum altında cam filtre ve nüçe erleni kullanılarak bol saf su ile yıkanır. Yıkama suyunun pH değişimi, polimerlerin yıkama suyu nötr oluncaya kadar saf suyla yıkanmaya devam edilmiştir. Asitten tamamen arındırılan polimer parçacıkları, vakum etüvünde oda sıcaklığından başlayarak 100°C'ye kadar aşamalı olarak kurutulmuştur.



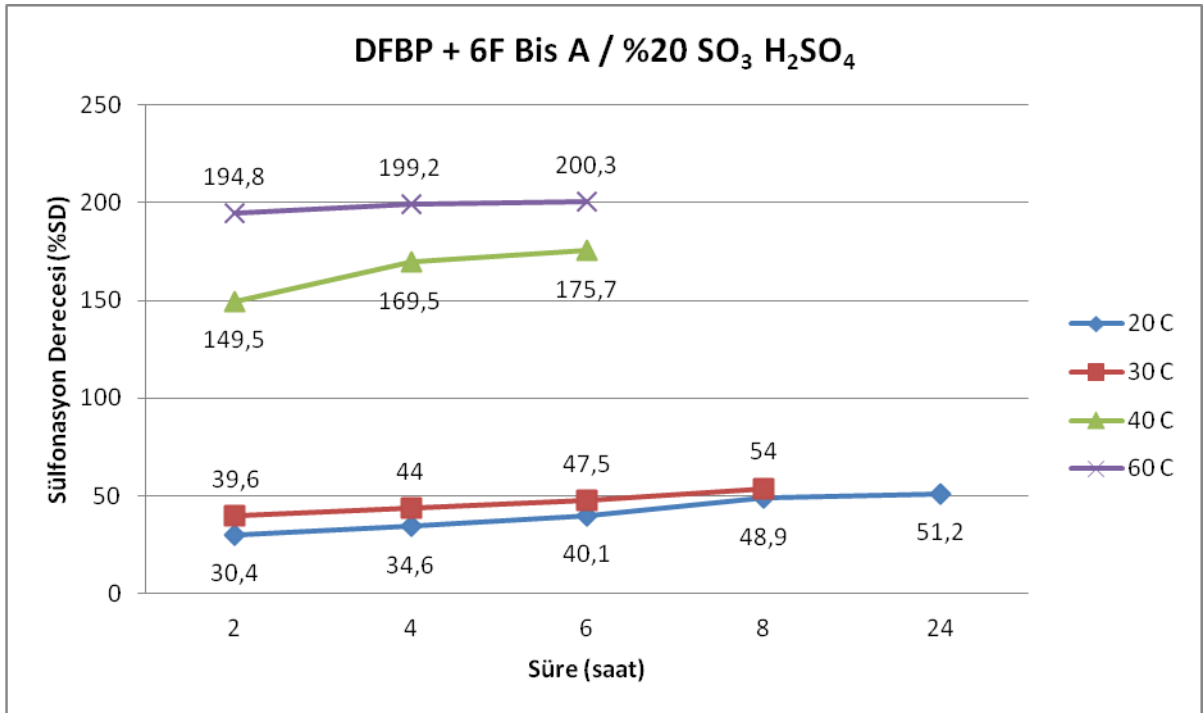
Şekil III.28 DFBP+6F Bis A/ %20 SO₃ H₂SO₄ sülfonasyonun optimizasyonu çalışmalarının şematik gösterimi

Polimer	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	IEC	SD (%)
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	20	2	0,46	30,4
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	20	4	0,52	34,6
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	20	6	0,6	40,1
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	20	8	0,72	48,9
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	20	24	0,75	51,2
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	30	2	0,59	39,6
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	30	4	0,65	44
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	30	6	0,7	47,5
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	30	8	0,8	54
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	40	2	1,91	149,5
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	40	4	2,11	169,5
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	40	6	2,17	175,7
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	60	4	2,35	194,8
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	60	6	2,39	199,2
DFBP+6F Bis A/ %20 SO ₃ H ₂ SO ₄	60	8	2,4	200,3

Tablo III.3 DFBP+6F Bis A/ %20 SO₃ H₂SO₄ sülfonasyon koşulları ve elde edilen sonuçlar.



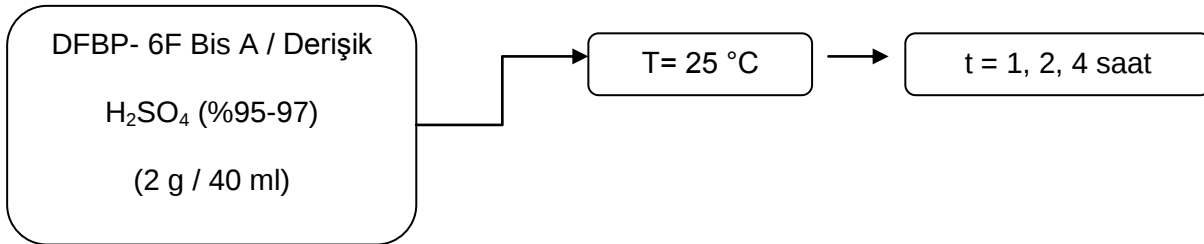
Şekil III.29 DFBP- 6F Bis A / %60 SO₃ H₂SO₄ sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (20-30-40-60°C).



Şekil III.30 DFBP- 6F Bis A / %20 SO₃ H₂SO₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (20-30-40-60°C).

- **DFBP- 6F Bis A polimerinin Derişik H_2SO_4 (%95-97) sülfonlama ajanı ile sülfonasyonu**

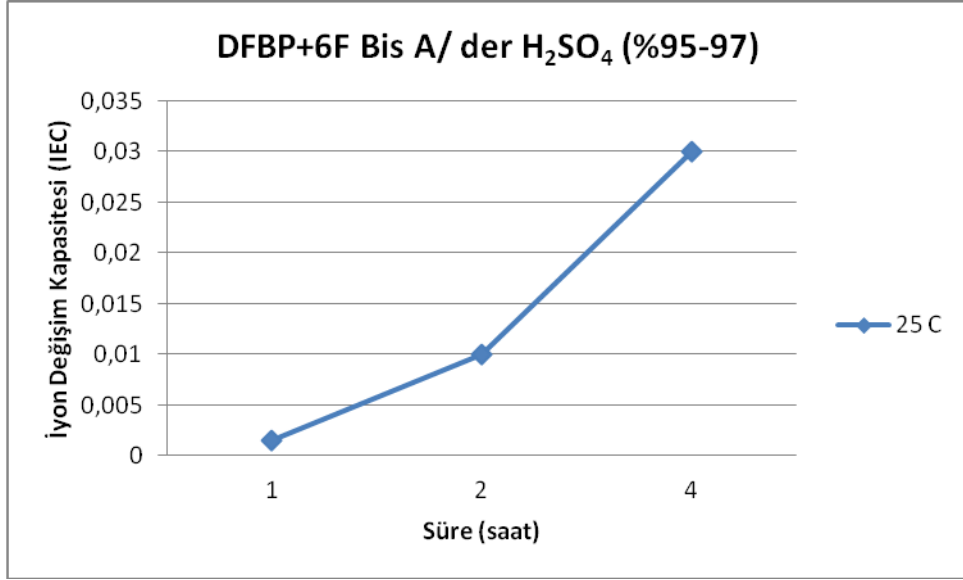
%20 ve %60 SO_3 içeren dumanlı sülfürik asit gibi kuvvetli asitler kullanıldıktan sonra temini daha kolay olan derişik H_2SO_4 (%95-97) sülfonlama ajanı ile DFBP- 6F Bis A polimerinin sülfonlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



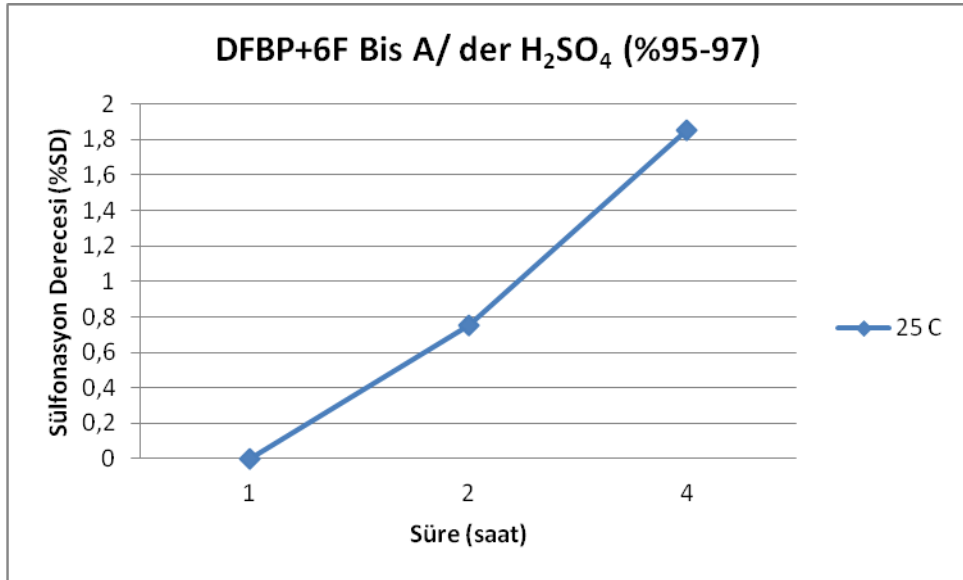
Şekil III.31 DFBP- 6F Bis A / Derişik H_2SO_4 (%95-97) sülfonasyonun optimizasyonu çalışmalarının şematik gösterimi.

Polimer	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	IEC	SD (%)
DFBP+6F Bis A/ der H_2SO_4 (%95-97)	25	1	0.0015	-
DFBP+6F Bis A/ der H_2SO_4 (%95-97)	25	2	0.01	0.75
DFBP+6F Bis A/ der H_2SO_4 (%95-97)	25	4	0.03	1.85

Tablo III.4 DFBP+6F Bis A/ der H_2SO_4 (%95-97) sülfonasyon koşulları ve sonuçları



Şekil III.32 DFBP+6F Bis A/ der H₂SO₄ (%95-97) sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) değişim grafiği (25°C).

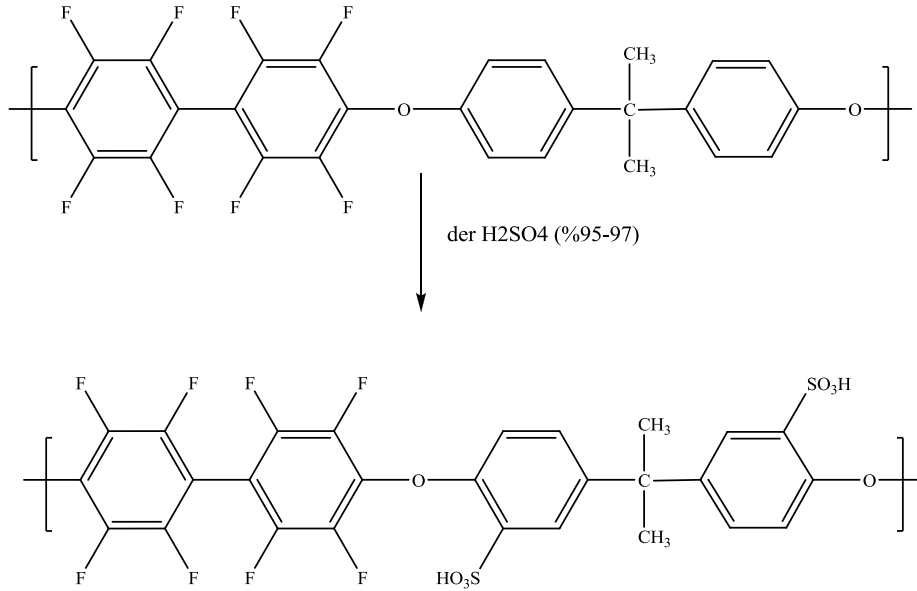


Şekil III.33 DFBP+6F Bis A/ der H₂SO₄ (%95-97) sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) değişim grafiği (25°C).

III.4.3.2. Dekaflorbifenil (DFBP) ve 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropan'dan

(Bis A) çıkılarak sentezlenen polimerin sülfonasyon sentezleri

- **DFBP- Bis A polimerinin Derişik H_2SO_4 (%95-97) sülfonlama ajanı ile sülfonasyonu**

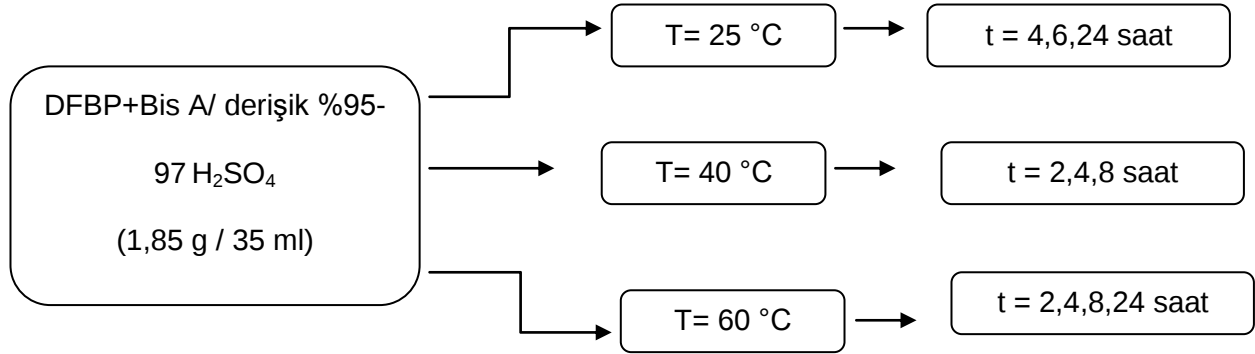


Şekil III.34 Dekaflorbifenil ve Bis A 'dan çıkılarak polimer sentezine ait reaksiyonun sülfonasyonu.

Reaksiyona başlamadan önce, sentezlenen polimer 12 saat boyunca $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde kurutulur. Sülfonasyon için sentezlenen polimerlerden sitokiyometrik oranı (r) $r = N_A/N_B = 0.977$ olan polimer örneği seçilmiştir.

Mekanik karıştırıcı ve azot gazı inletli ile donatılmış 100 ml'lik üç boyunlu balona; 2 g polimer, 60 ml der H_2SO_4 (%95-97) sülfürik asit kullanılmıştır. Mekanik karıştırıcı ortalama 265 rpm karıştırma hızıyla karıştırmaktadır. Sülfonasyon çalışmaları, oda sıcaklığında (25°C) denenmiştir. Reaksiyonda maksimum 24 saatlik bir süre denenmiştir. Farklı süre ve sıcaklıklarda sülfonlanan 60 ml' lik polimer örnekleri 1 kg' lık buzlu suda çöktürülmüştür. İçinde asit hapsetmiş parçacık halinde çöken sülfonlu polimerler vakum altında cam filtre ve

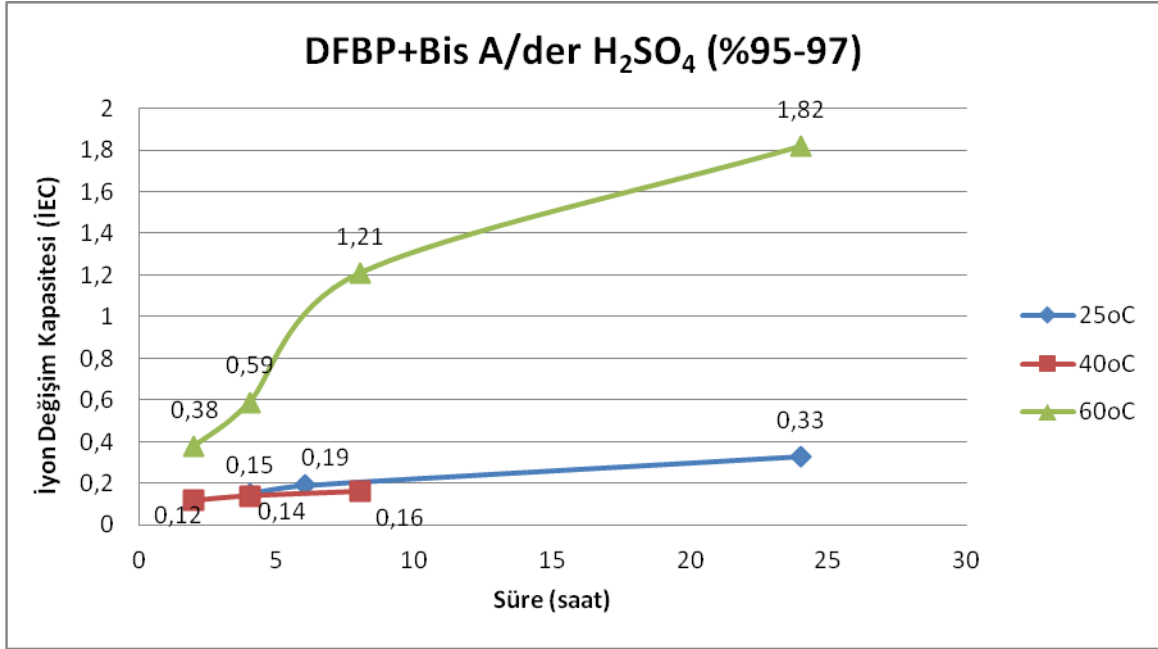
nuçe erleni kullanılarak bol saf su ile yıkanmıştır. Yıkama suyunun pH değişimi, polimerlerin yıkama suyu nötr oluncaya kadar saf suyla yıkanmaya devam edilmiştir. Asitten tamamen arındırılan polimer parçacıkları, vakum etüvünde oda sıcaklığından başlayarak 100°C'ye kadar aşamalı olarak kurutulmuştur.



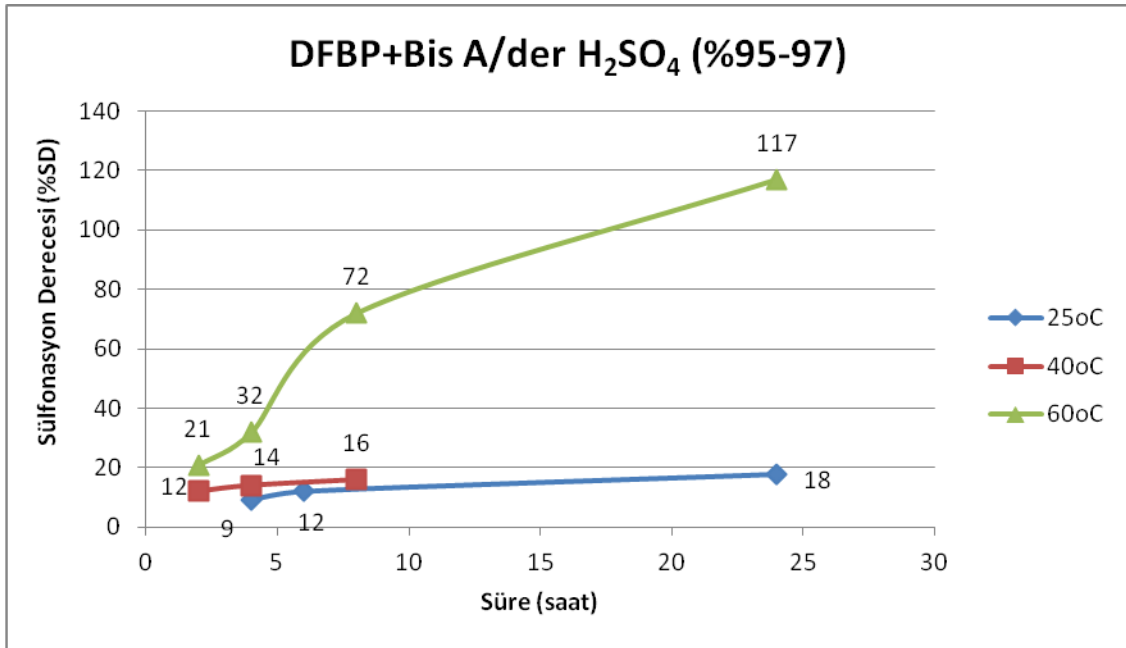
Şekil III.35DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H₂SO₄ sülfonasyonun optimizasyonu çalışmalarının şematik gösterimi.

Polimer	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	IEC	SD (%)
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	25	4	0,15	9
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	25	6	0,19	12
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	25	24	0,33	18
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	40	2	0,12	12
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	40	4	0,14	14
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	40	8	0,16	16
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	60	2	0,38	21
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	60	4	0,59	32
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	60	8	1.21	72
DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H ₂ SO ₄	60	24	1.82	117

Tablo III.5 DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H₂SO₄ sülfonasyon koşulları ve sonuçları



Şekil III.36 DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H₂SO₄ sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) değişim grafiği (25- 40- 60 °C).



Şekil III.37 DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H₂SO₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) değişim grafiği (25- 40- 60 °C).

- DFBP- Bis A polimerinin sülfonlama ajanı hazırlanarak yapılan sülfonasyon çalışması

Literatürde yapılan incelemeler neticesinde Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimerin sülfonasyonunu asetil sülfat kullanarak gerçekleştirilmiştir. Sülfonasyon reaksiyonunda kullanılacak olan asetil sülfat çözeltisi taze olarak hazırlanır. Bunun için buz banyosu içine yerleştirilmiş iki boyunlu balona 15.3 gr (0.15 mol) asetik anhidrid ilave edilir. Damlatma hunisine %98'lik 15 gr konsantre sülfürik asit damla damla yarım saat sürede ilave edilir. Reaksiyon 6 saat boyunca 0 °C' de azot atmosferi altında karışmaya devam eder.

Geri soğutucu, damlatma hunisi ve azot gazı girişi ile donatılmış olan üç boyunlu 100 ml lik balona 1.5 gr polimer ve üzerine 35 ml THF ilave edilir, polimerle çözülür. Damlatma hunisine hazırlanan sülfonlama ajanı (asetil sülfat çözeltisi) ilave edilir. Çözünen polimere damla damla ilave edilir ve 60 °C'de 4 saat boyunca sülfonasyon devam eder. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına gelen polimer üzerine aşırı etanol (240 ml) ilave edilir ve polimer çöktürülür. Polimerler suyla yıkanır yıkama suyu pH'ı nötr oluncaya kadar yıkanma işlemi devam eder.¹²⁹

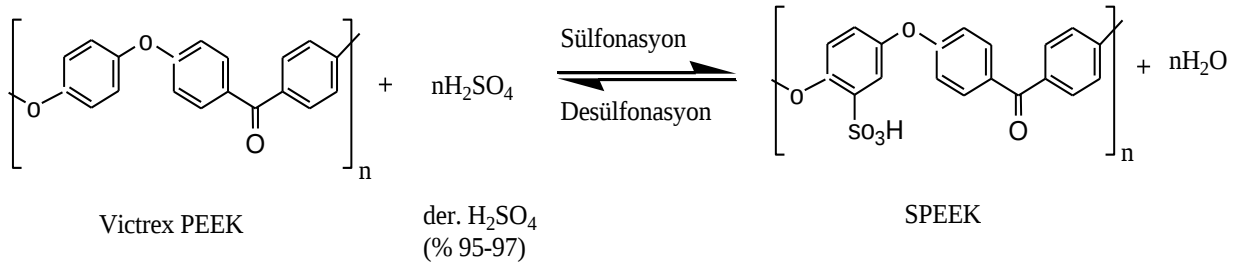
Polimer	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	IEC	SD (%)
DFBP+Bis A/ sülfonlama ajanı	60	4	0.06	3.2

Tablo III.6 DFBP+Bis A/ sülfonlama ajanı sülfonasyon koşulları ve sonuçları

Sülfonasyon çalışmalarında çıkan sonuçlar değerlendirildiğinde; Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimerin sülfonasyonu için derişik H₂SO₄ (%95-97) sülfonasyonunun daha iyi sonuçlar verdiği optimum sıcaklık ve süre değerleri elde edildiğinde istenilen miktarda sülfonasyonun gerçekleştirildiği IEC ve SD(%) sonuçlarından gözlenmiştir.

III.4.3.3. Polietereter keton (PEEK) Sülfonasyonu

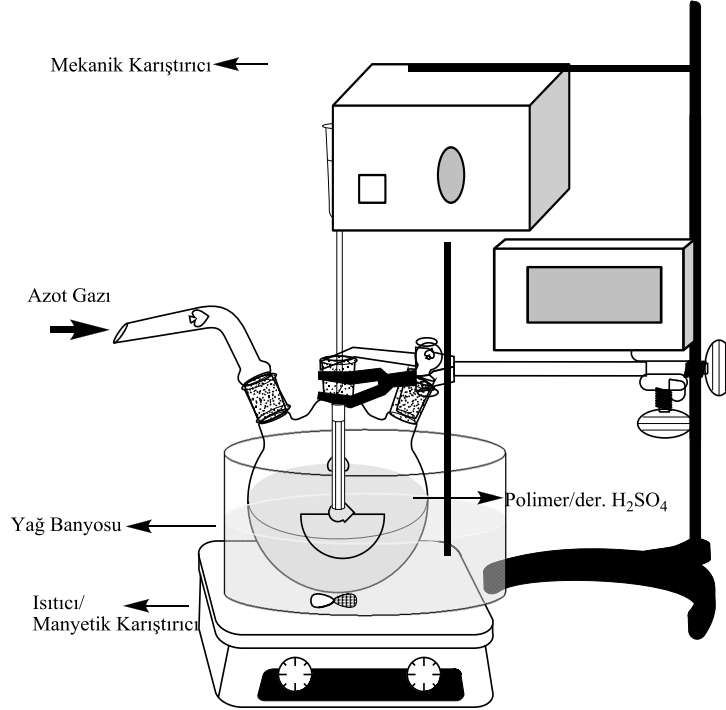
Literatürde, polieter eter ketonun sülfonasyonu için farklı sülfonasyon ajanları (derişik sülfürik asit, klorosülfonik asit, dumanlı sülfürik asit vs.) kullanılmıştır.^{130,131} Bu çalışmada Vitrex® ticari adıyla bilinen PEEK ($M_w = 38.300$, tane boyutu 25μ) kullanılarak sülfonasyon işlemi gerçekleştirilmiş olup kolay temin edilebilmesi ve nispeten daha ucuz olması nedeniyle de sülfonasyon ajanı olarak derişik sülfürik asit (%95-97) tercih edilmiştir. İlgili reaksiyona ait sülfonasyon reaksiyonu mekanizması Şekil III.38'de verilmektedir.



Şekil III.38 Derişik sülfürik asit ile gerçekleştirilen Vitrex® PEEK sülfonasyon reaksiyonu

Polietereter keton sülfonasyon reaksiyonu öncesi vakum altında 100°C 'de en az 6 saat kurutulduktan sonra Şekil III.39'da görülen mekanik karıştırıcı ve azot gazı girişi ile donatılmış 250 ml'lik sistemin kullanımı ile sülfonasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sabit tartıma getirilmiş PEEK polimeri 5gr ve 100 ml derişik H_2SO_4 (%95-97) sisteme konur. 60°C 'de 4 saat 500 rpm karışma hızıyla reaksiyon gerçekleştirilir. Elde edilen sülfonlanmış polimer daha sonra 4 litrelik buz küpleri üzerinde çöktürülür ve filtre edilir. pH 6-7 olana kadar deiyonize suyla yıkanır. Önce oda sıcaklığında vakumda ardından da vakum etüvünde 60°C de 12 saat kurutulur.¹³² Daha sonra "Potansiyometrik Titrasyon" yöntemi kullanılarak sülfonlanan polimerin İyon Değişirme Kapasitesi (IEC) ve Sülfonasyon Derecesi (%SD) değerleri hesaplanır. 60°C ' de 4 saat sülfonasyon reaksiyonu gerçekleştirilen PEEK

polimerinin IEC=2.02 ve %SD= ~70 olarak hesaplanmıştır. Sülfonasyon derecesi %70 olan SPEEK polimeri SPEEK70 olarak isimlendirilmiştir.



Şekil III.39 Derişik Sülfürik asit ile PEEK Sülfonasyon Düzeneği

III.4.4. SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS Karışım Membranların Hazırlanması

SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS karışım membranların hazırlanmasında genel izlenen yol şöyledir:

- Membranlar hazırlanmadan önce 105°C'ye kadar kurutulularak SPEEK70 ve sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A, DFBP- Bis A) ve sülfonlanmamış (PFPPO-OH -6F Bis

A- DCDPS, PFPPO-OH - Bis A- DCDPS) polimerlerinin nemi uzaklaştırılır ve sabit tartımı alınır.

- DMAc çözücüsünde %15'lik (g/mL) SPEEK70 çözeltisi hazırlanır. Polimer tamamen çözününceye kadar (1 gün) çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılır ve olası kirlilikleri uzaklaştırmak için kaba filtre kağıdı ile süzülür.
- Diğer taraftan, DMAc çözücüsünde %15'lik (w/v) sülfonlanmış ve sülfonlanmamış polimer çözeltisi hazırlanır ve polimer tamamen çözününceye kadar 1gün manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılır.
- Farklı sitokiyometrik oranlarda SPEEK70 (%95, 90, 80) ve sülfonlanmış, sülfonlanmamış (%5, 10, 20) çözeltileri homojen bir karışım elde edilinceye kadar oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır.
- %15 (g/mL) derişime sahip nihai polimer çözeltileri 1000 µm'lik film çekme aparatı ile cam yüzeye çekilir. Bu çalışmada bütün membranlar çözücülü dökme ("solvent-casting") yöntemi ile N,N-dimetil asetamid (DMAc) çözücüsü kullanılarak hazırlanmıştır.
- Film önce 40 °C' deki vakum etüvünde 2-3 saat ardından 60 °C de 2-3 saat ve 80 °C de 3-4 saat aşamalı olarak kurutulduktan sonra saf suya daldırılarak yüzeyden sıyrılır, iki gün çalkalayıcıda saf suyla yıkanır ve 100°C'de 6 saat kurutulur.

III.4.4.1. SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS Karışım Membranların Hazırlanması

Molekül ağırlığı 4.673 g/mol PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri bölüm III.4.2.10.'da bahsedildiği şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimere herhangi bir sülfonasyon işlemi yapılmadan direkt kullanılmıştır. Sentezlenen kopolimer ile bölüm III.4.3.3.'de bahsedildiği şekilde sülfonlanan SPEEK70 polimeri belli sitokiyometrik oranlarda

kariştırılıp karişım membranlar elde edilmiştir. Hazırlanan bu karişım membranlara ait test ve karakterizasyon sonuçları tabloda verilmektedir.

SPEEK70 Ağırlıkça %		PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS Ağırlıkça %	Membranın İyon Değişim Kapasitesi IEC _m (meq/g)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi – saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH) σ (mS/cm)
T(°C)	t(h)					
60	4					
100		0	1.46	41.0	2.0	156.1
95		5	1.02	21.9	6.0	44.4
90		10	0.89	17.4	6.0	36.9
80		20	0.74	15.8	6.0	30.5

T(°C): SPEEK polimerinin sülfonasyon sıcaklığı.

t(h): SPEEK polimerinin sülfonasyon süresi.

Tablo III.7 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS Karişım membranlarının test sonuçları.

III.4.4.2. SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS Karişım Membranların Hazırlanması

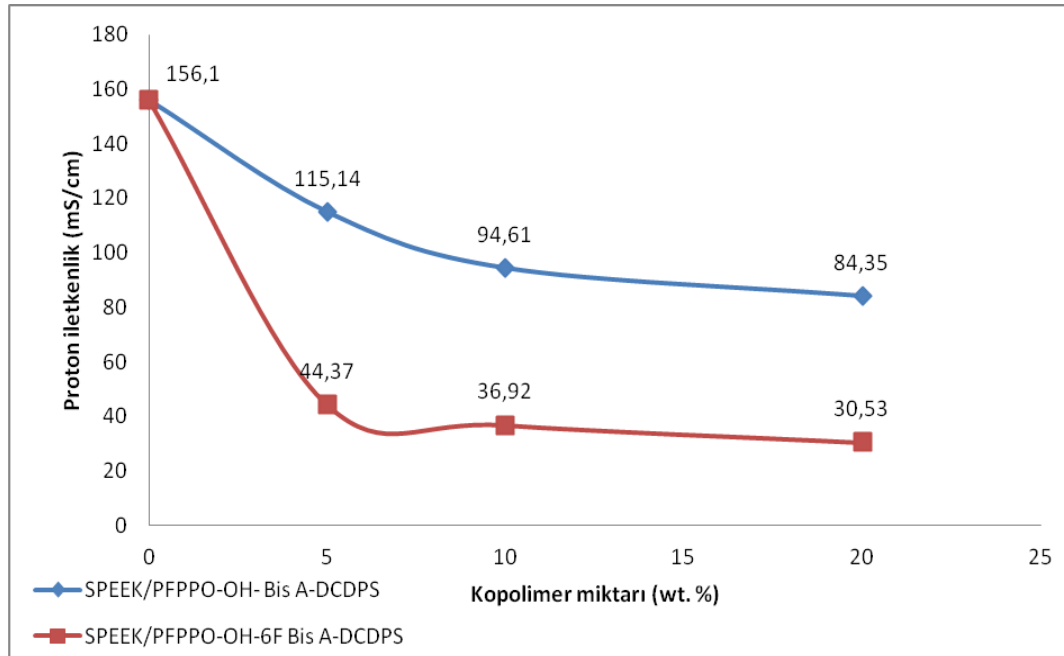
Molekül ağırlığı 3.715 g/mol PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri bölüm III.4.2.10.'da bahsedildiği şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimere herhangi bir işlem yapılmadan direkt kullanılmıştır. Sentezlenen kopolimer ile bölüm III.4.3.3.'de bahsedildiği şekilde sülfonlanan SPEEK70 polimeri belli sitokiyometrik oranlarda kariştırılıp karişım membranlar elde edilmiştir. Hazırlanan bu karişım membranlara ait test ve karakterizasyon sonuçları tabloda verilmektedir.

SPEEK70 Ağırlıkça %		PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS Ağırlıkça %	Membranın İyon Değişim Kapasitesi IEC _m (meq/g)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi – saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH) σ (mS/cm)
T(°C)	t(h)					
60	4					
100		0	1.46	41.0	2.0	156.1
95		5	1.24	21.6	6.5	115.1
90		10	0.93	20.0	6.5	94.6
80		20	0.85	19.1	6.5	84.4

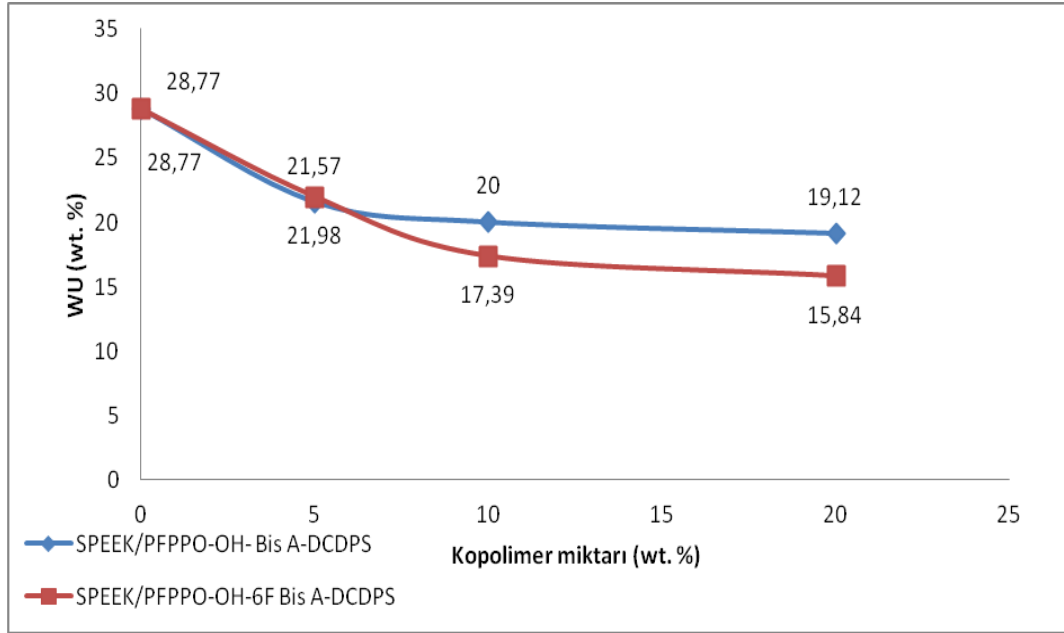
T(°C): SPEEK polimerinin sülfonasyon sıcaklığı.

t(h): SPEEK polimerinin sülfonasyon süresi.

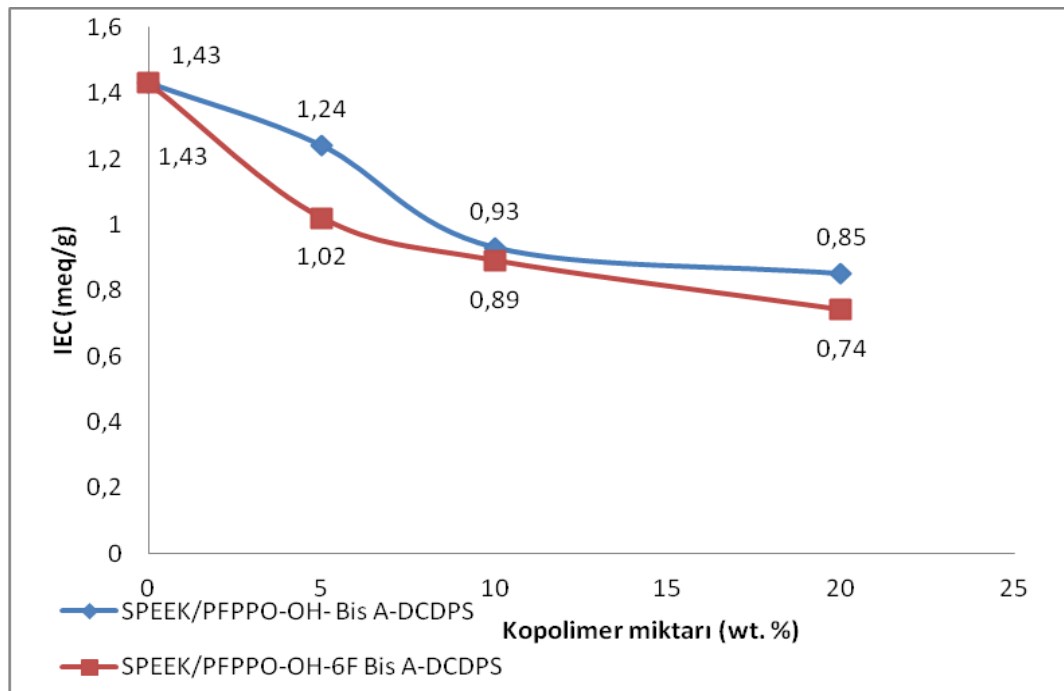
Tablo III.8 SPEEK70/ PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının test sonuçları.



Şekil III.40 SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve SPEEK/ PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının artan florlu bileşik miktarına göre proton iletkenliğinin değişimi. (80 °C ve %100 bağıl nemde)



Şekil III.41 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve SPEEK/ PFPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının artan florlu bileşik miktarına göre su tutma kapasitesindeki değişim grafiği.



Şekil III.42 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve SPEEK/ PFPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının artan florlu bileşik miktarına göre iyon değişim kapasitesi grafiği.

III.4.4.3. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) Karışım Membranların Hazırlanması

Çalışmanın bu bölümünde farklı molekül ağırlıklarına ($M_w = 14.000, 30.000, 62.282$) sahip DFBP-6F Bis A homopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimerler; III.4.3.1. “DFBP - 6F Bis A polimerinin %20 $SO_3 H_2SO_4$ sülfonlama ajanı ile sülfonasyonu” bölümünde anlatıldığı şekliyle sülfonlanmıştır. Bu sülfonlu polimerlere ait IEC ve SD (%) değerleri

Tablo III.9’de verildiği gibidir.

Polimer	M_n g/mol	M_w g/mol	M_z g/mol	Polidispersite İndeksi (PDI)	IEC (meq/g)	SD (%)
DFBP-6F Bis A						
$N_A/N_B = 0.959$	14.000	32.951	56.726	2.35	0.684	46.3
$N_A/N_B = 0.979$	30.000	59.548	112.780	1.98	0.691	46.8
$N_A/N_B = 0.990$	62.282	126.850	210.510	2.03	0.698	47,4

Tablo III.9 DFBP-6F Bis A polimerine ait molekül ağırlığı sonuçlarına göre sülfonasyon dataları.

Sülfonlanan DFBP-6F Bis A polimerleri ile SPEEK70 polimeri belli sitokiyometrik oranlarda karıştırılıp karışım membranlar elde edilmiştir. Hazırlanan bu karışım membranlara ait test ve karakterizasyon sonuçları Tablo IV.9’da verilmektedir.

III.4.4.4. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) Karışım Membranların Hazırlanması

Farklı molekül ağırlıklarına ($M_w = 18.227, 48.355, 91.471$) sahip DFBP- Bis A homopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimerler; III.4.3.2 “DFBP- Bis A polimerinin Derişik H_2SO_4 (%95-97)

sülfonlama ajanı ile sülfonasyonu” bölümünde anlatıldığı şekliyle sülfonlanmıştır. Bu sülfonlu polimerlere ait IEC ve SD (%) değerleri

Tablo III.10’de verildiği gibidir.

Polimer	Mn	Mw	Mz	Polidispersite	IEC	SD (%)
DFBP- Bis A	g/mol	g/mol	g/mol	İndeksi (PDI)	(meq/g)	
$N_A/N_B = 0.973$	18.227	32.668	52.073	1.79	0.590	31.1
$N_A/N_B = 0.989$	48.355	106.240	189.880	2.19	0.611	34.0
$N_A/N_B = 0.994$	91.471	176.580	275.430	1.93	0.598	33.2

Tablo III.10 DFBP- Bis A polimerine ait molekül ağırlığı sonuçlarına göre sülfonasyon dataları.

Sülfonlanan DFBP- Bis A polimerleri ile SPEEK70 polimeri belli sitokiyometrik oranlarda karıştırılıp karışım membranlar elde edilmiştir. Hazırlanan bu karışım membranlara ait test ve karakterizasyon sonuçları **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**’de verilmektedir.

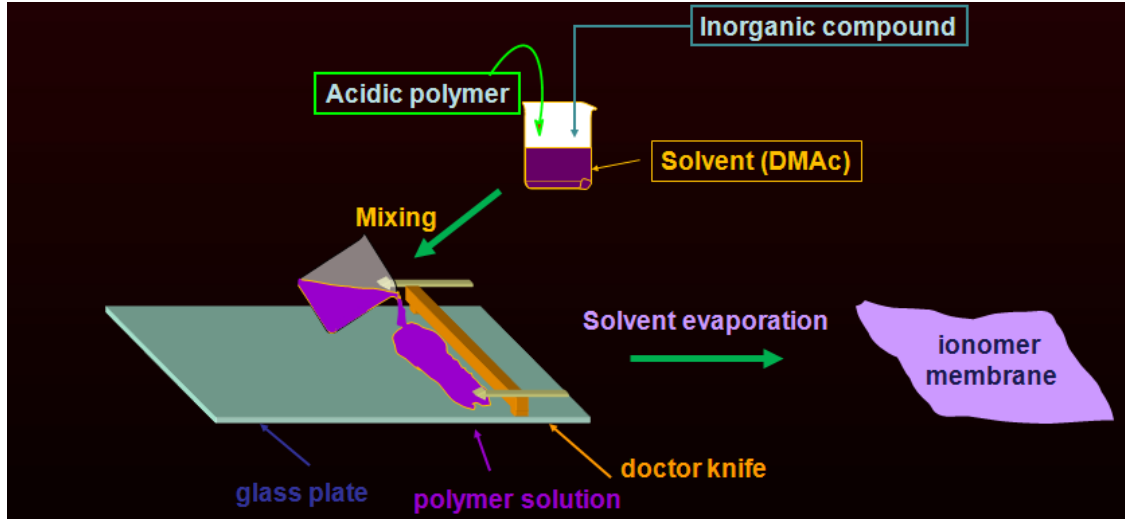
III.4.5. SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS Karışım Polimerleri ile Sol-jel Katkılı Hibrit Kompozit Membranların Hazırlanması

SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS karışım polimerleri ile Sol-jel katkıli organik-inorganik hibrit kompozit membranların hazırlanmasında izlenen genel yol şöyledir:

- Membranlar hazırlanmadan önce 105°C’ye kadar kurutularak SPEEK70 ve sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A, DFBP- Bis A) ve sülfonlanmamış (PFPPO-OH -6F Bis

A- DCDPS, PFPPO-OH - Bis A- DCDPS) polimerlerinin nemi uzaklaştırılır ve sabit tartımı alınır.

- DMAc çözücüsünde %15'lik (g/mL) SPEEK70 çözeltisi hazırlanır. Polimer tamamen çözününceye kadar (1 gün) çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılır ve olası kirlilikleri uzaklaştırmak için kaba filtre kağıdı ile süzülür.
- Diğer taraftan, DMAc çözücüsünde %15'lik (w/v) sülfonlanmış ve sülfonlanmamış polimer çözeltisi hazırlanır ve polimer tamamen çözününceye kadar 1gün manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılır.
- %95 (ağırlıkça) SPEEK70 ve %5 sülfonlanmış, sülfonlanmamış (ağırlıkça) polimer çözeltileri homojen bir karışım elde edilinceye kadar oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır.
- %95 SPEEK70 ve % 5 sülfonlanmış, sülfonlanmamış karışım polimer karışımına toplam katı madde ağırlığının yüzde oranı (%5, 10, 15) hazırlanan sol-jel sistematik olarak farklı oranlarda eklenir ve 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır.
- %15 (g/mL) derişime sahip nihai polimer çözeltileri 1000 µm'lik film çekme aparatı ile cam yüzeye çekilir. Bu çalışmada bütün membranlar çözücülü dökme ("solvent-casting") yöntemi ile N,N-dimetil asetamid (DMAc) çözücüsü kullanılarak hazırlanmıştır.
- Film önce 40 °C' deki vakum etüvünde 2-3 saat ardından 60 °C de 2-3 saat ve 80 °C de 3-4 saat aşamalı olarak kurutulduktan sonra saf suya daldırılarak yüzeyden sıyrılır, iki gün çalkalayıcıda saf suyla yıkanır ve 100°C'de 6 saat kurutulur.

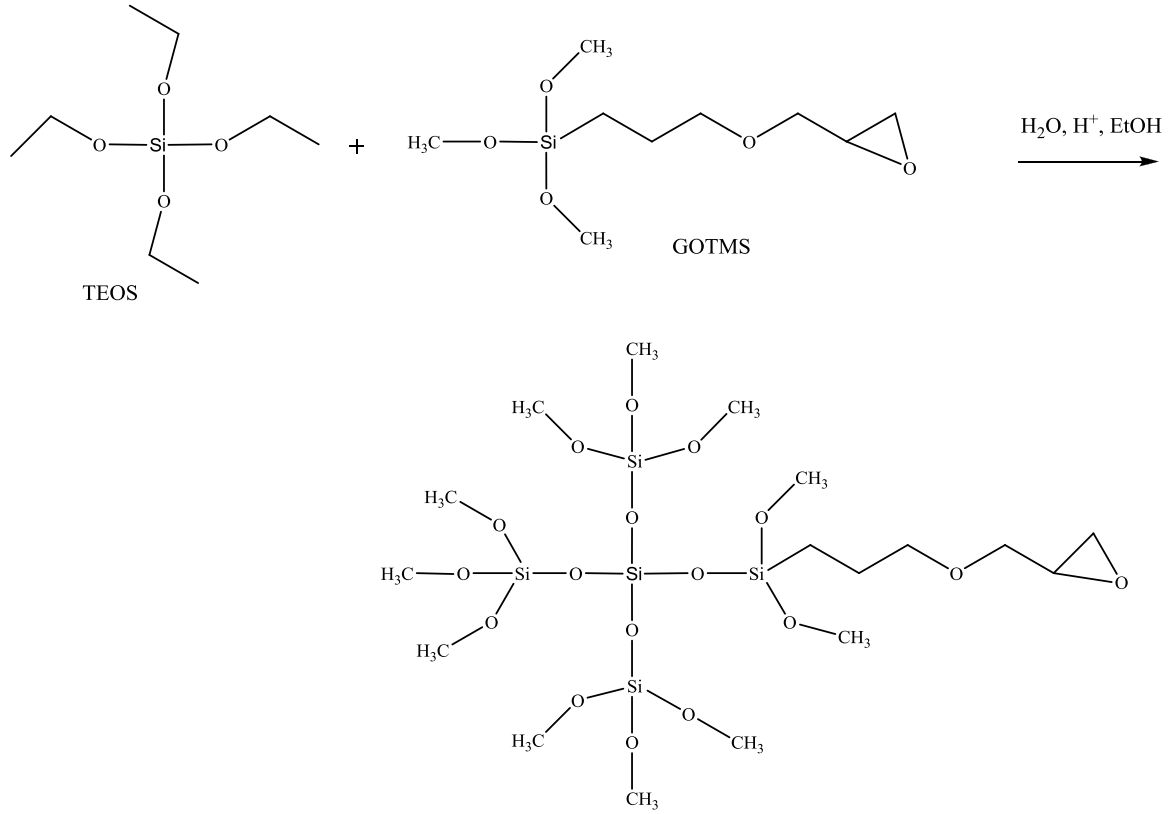


Şekil III.43 Organik –İnorganik membran hazırlanmasının şematik görüntüsü.

Sol-jel Hazırlanması

3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GOTMS) birleştirme ajanı içeren Sol-Jel hazırlanması:

Reaksiyon dizini Şekil III.44'te verilen Sol-jel aşağıda anlatıldığı şekilde ve oranlarda hazırlanmış olup karışım polimerlere belli oranlarda sistematik bir şekilde eklenmiştir.



Şekil III.44 3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan silan ajanı kullanılarak hazırlanan Sol-jel reaksiyon dizini.

- 8.7 g (0.0418 mol) tetraetil orthosilikat (TEOS)
- 2.25 g, (0.0095 mol) 3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GOTMS)
- 2.25 g, (0.05 mol) etanol (EtOH)
- 1.763 g, (0.098 mol) su
- 0.075 g HCl (asit katalizörü)

TEOS, GOTMS, etanol ve su cam şişeye alınır, üzerine damla damla HCl ilave edilir, şeffaf bir çözelti meydana gelir ve oda sıcaklığında 12 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır.¹³³

Proje kapsamında, molekül ağırlığı farklı büyüklüklerde olan sülfonlanmış DFBP-6F Bis A, DFBP- Bis A esaslı poliarileneterler sentezlenmiştir. Sol-jel katkılı hibrit membranların hazırlanması çalışmaları için; 30.000 g/mol molekül ağırlığına sahip DFBP-6F Bis A ve 20.000 g/mol molekül ağırlığına sahip DFBP- Bis A polimerleri beraberinde molekül ağırlığı

4.673 g/mol PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve moleköl ağırlığı 3.715 g/mol PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri kullanılmıştır. Bu çalışmada, TEOS ve GOTMS' den hazırlanan sol-jel'in SPEEK70 karışım membranının yapısına katılması ile organik-inorganik hibrit kompozit membranlar hazırlanmıştır. İnorganik Si-O-Si ağ yapısının membranların özelliklerini nasıl değiştirdiği araştırılmıştır.^{134,135}

III.4.5.1. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) Esaslı Hibrit Kompozit

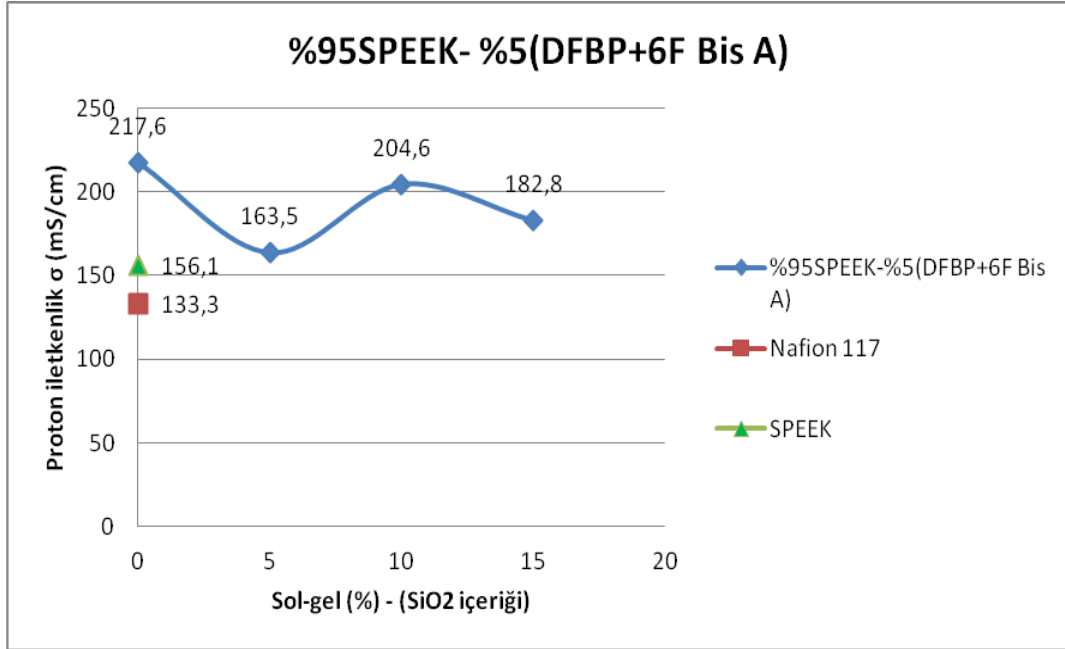
Membranların Hazırlanması

Karışım polimerleri ile sol-jel katkılı organik-inorganik hibrit kompozit membranların hazırlanmasında izlenen genel yöntemde anlatıldığı gibi membranlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça, %95 SPEEK70 ve %5 sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) polimerleri karışım polimerleri hazırlanması bölümünde bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Bu karışım polimerine %5, 10, 15 (ağırlıkça) oranlarında hazırlanan sol-jel karışımından ilave edilmiş ve hibrit kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlarına ait karakterizasyon sonuçları Tablo III.11'de verilmektedir.

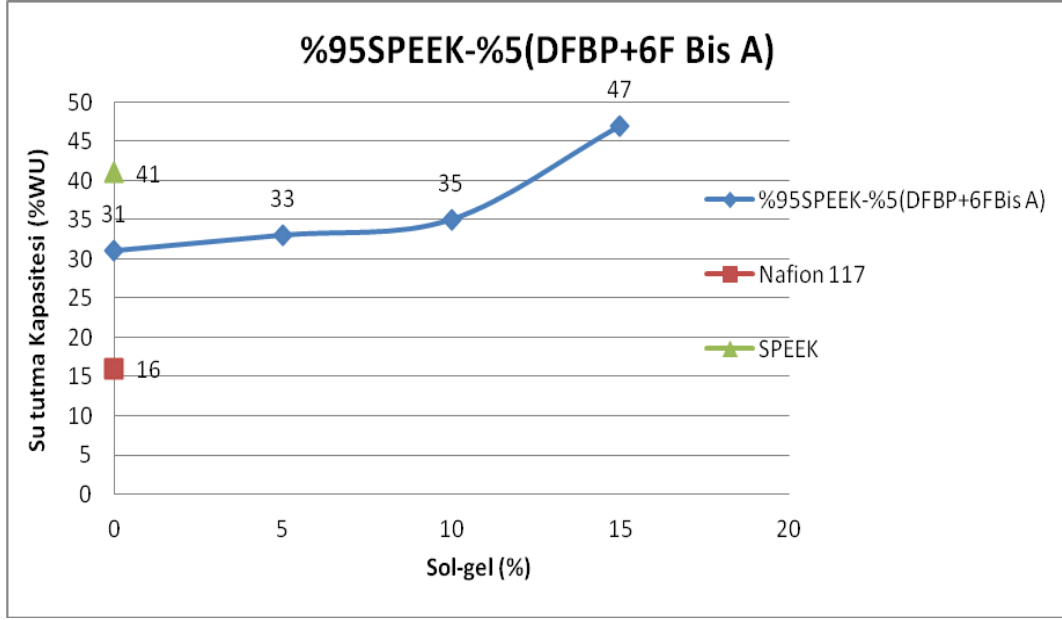
SPEEK70 Ağırlıkça %		Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A Ağırlıkça %		Sol- jel (%)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi - saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH)		
T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)				L	σ	σ/σ_{Nafi}
60	4	30	8				(μm)	(mS/cm)	on 117
95		5		0	31	1/2	74	217.6	1.6
95		5		5	33	1	93	163.5	1.2
95		5		10	35	1	90	204.6	1.5
95		5		15	47	1	85	182.8	1.3
SPEEK					41	2	126	156.1	1.2

Nafion 117 (Dupont)	16	>1 Hafta	180	133.3	1.0
---------------------	----	----------	-----	-------	-----

Tablo III.11 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.



Şekil III.45 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.



Şekil III.46 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.

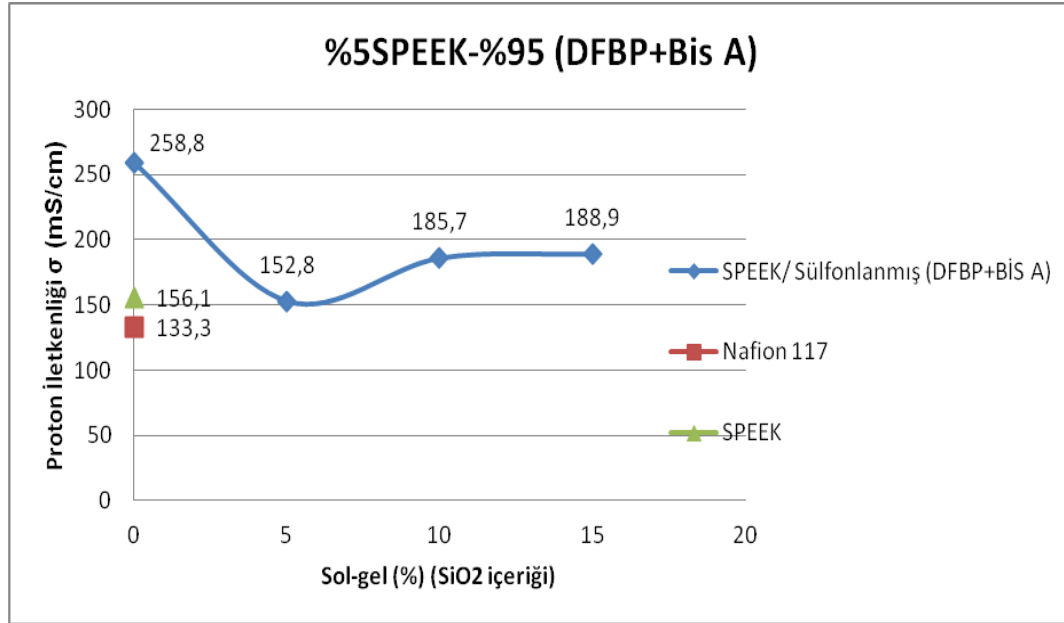
III.4.5.2. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) Esaslı Hibrit Kompozit Membranların Hazırlanması

Karışım polimerleri ile sol-jel katkılı organik-inorganik hibrit kompozit membranların hazırlanmasında izlenen genel yöntemde anlatıldığı gibi membranlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça, %95 SPEEK70 ve %5 sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerleri karışım polimerleri hazırlanması bölümünde bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Bu karışım polimerine %5, 10, 15 (ağırlıkça) oranlarında hazırlanan sol-jel karışımından ilave edilmiş ve hibrit kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlarına ait karakterizasyon sonuçları

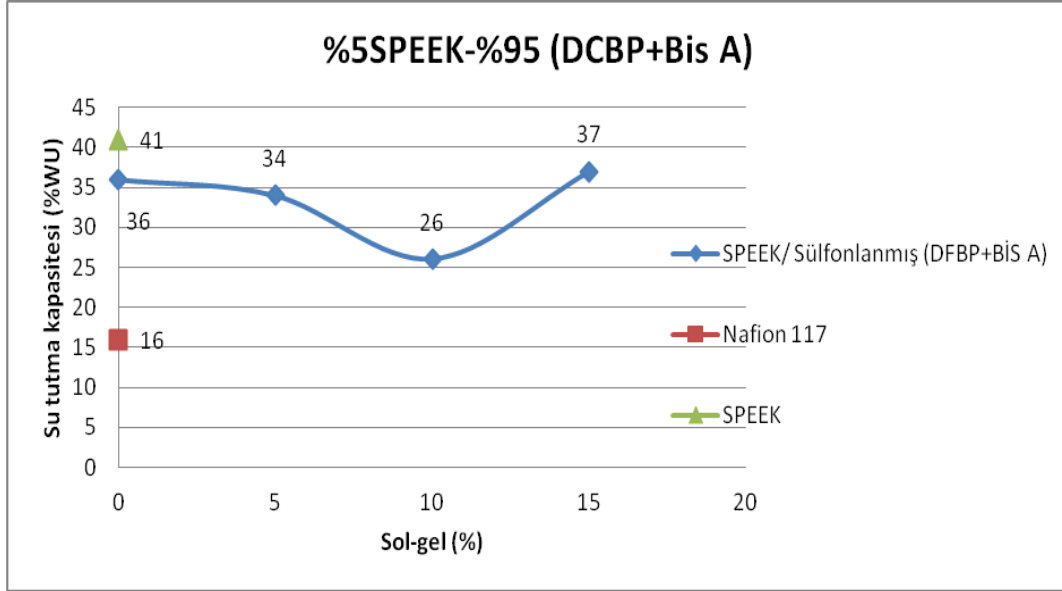
Tablo III.12'de verilmektedir.

SPEEK70 Ağırlıkça %		Sülfonlanmış DFBP- Bis A Ağırlıkça %		Sol-jel (%)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi - saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH)		
T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)				L (µm)	σ (mS/cm)	σ/σ _{Nafion} 117
60	4	60	4						
95		5		0	36	5	43	258.8	1.9
95		5		5	34	5.5	145	152.8	1.2
95		5		10	26	5.5	115	185.7	1.0
95		5		15	37	4	42	188.9	1.4
SPEEK					41	2	126	156.1	1.2
Nafion 117 (Dupont)					16	>1 Hafta	180	133.3	1.0

Tablo III.12 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.



Şekil III.47 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.



Şekil III.48 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.

III.4.5.3. SPEEK70/ (PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS) Esaslı Hibrit Kompozit Membranların Hazırlanması

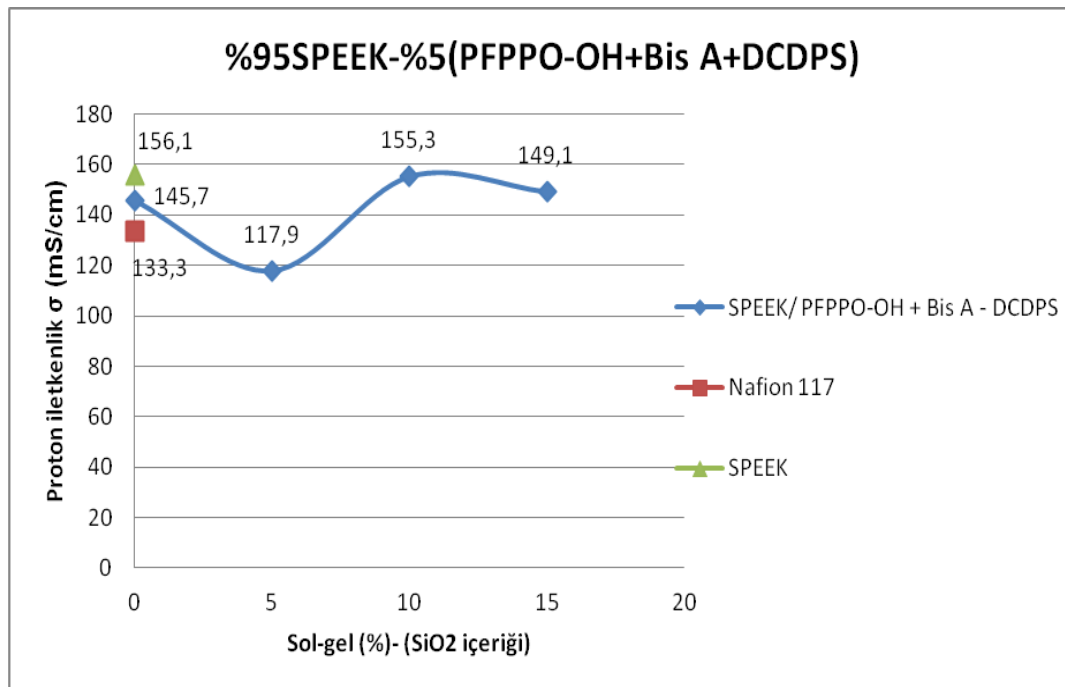
Karışım polimerleri ile sol-jel katkılı organik-inorganik hibrit kompozit membranların hazırlanmasında izlenen genel yöntemde anlatıldığı gibi membranlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça, %95 SPEEK70 ve %5 (PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS) polimerleri karışım polimerleri hazırlanması bölümünde bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Bu karışım polimerine %5, 10, 15 (ağırlıkça) oranlarında hazırlanan sol-jel karışımından ilave edilmiş ve hibrit kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlarına ait karakterizasyon sonuçları

Tablo III.13'de verilmektedir.

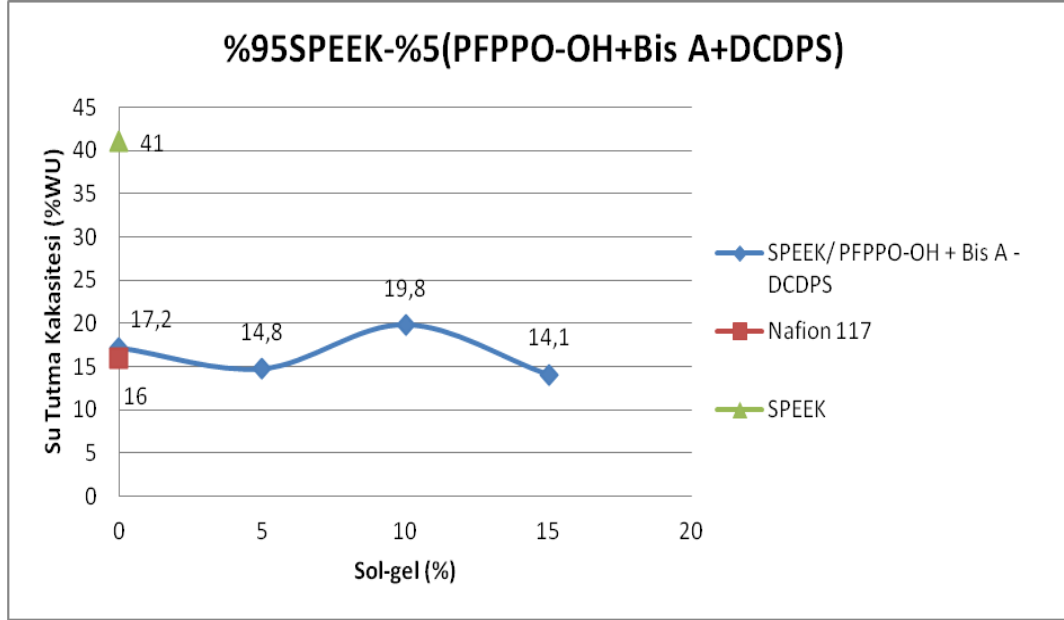
SPEEK70 Ağırlıkça %		PFPPPO-OH + (Bis A) +(DCDPS) Ağırlıkça %	Sol-jel (%)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi -	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH)		
T(°C)	t(h)					L (µm)	σ (mS/cm)	σ/σ _{Nafion} 117
60	4							

					saat)			
95	5	0	17.2	5	57	145.7	1.1	
95	5	5	14.8	5	73	117.9	0.9	
95	5	10	19.8	5	80	155.3	1.2	
95	5	15	14.1	5	61	149.1	1.1	
SPEEK			41.0	2	126	156.1	1.2	
Nafion 117 (Dupont)			16.0	>1 Hafta	180	133.3	1.0	

Tablo III.13 SPEEK70/ (PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.



Şekil III.49 SPEEK70/ (PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.



Şekil III.50 SPEEK70/ (PFPPO-OH-Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.

III.4.5.4. SPEEK70/ (PFPPO-OH- 6F Bis A-DCDPS) Esaslı Hibrit Kompozit Membranların Hazırlanması

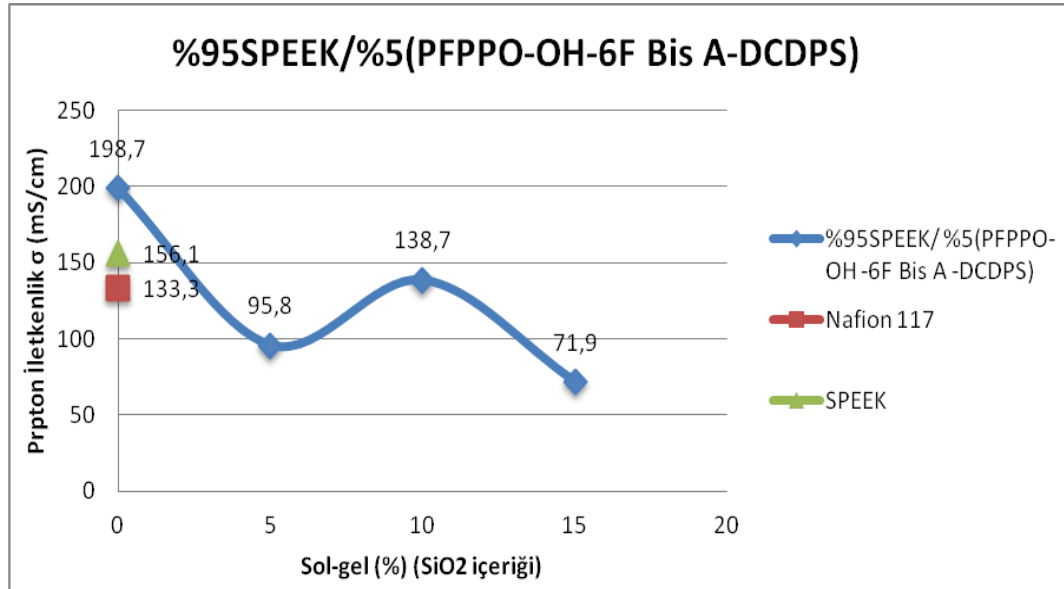
Karışım polimerleri ile sol-jel katkılı organik-inorganik hibrit kompozit membranların hazırlanmasında izlenen genel yöntemde anlatıldığı gibi membranlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça, %95 SPEEK70 ve %5 (PFPPO- 6F Bis A-DCDPS) polimerleri karışım polimerleri hazırlanması bölümünde bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Bu karışım polimerine %5, 10, 15 (ağırlıkça) oranlarında hazırlanan sol-jel karışımından ilave edilmiş ve hibrit kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlarına ait karakterizasyon sonuçları

Tablo III.14'da verilmektedir.

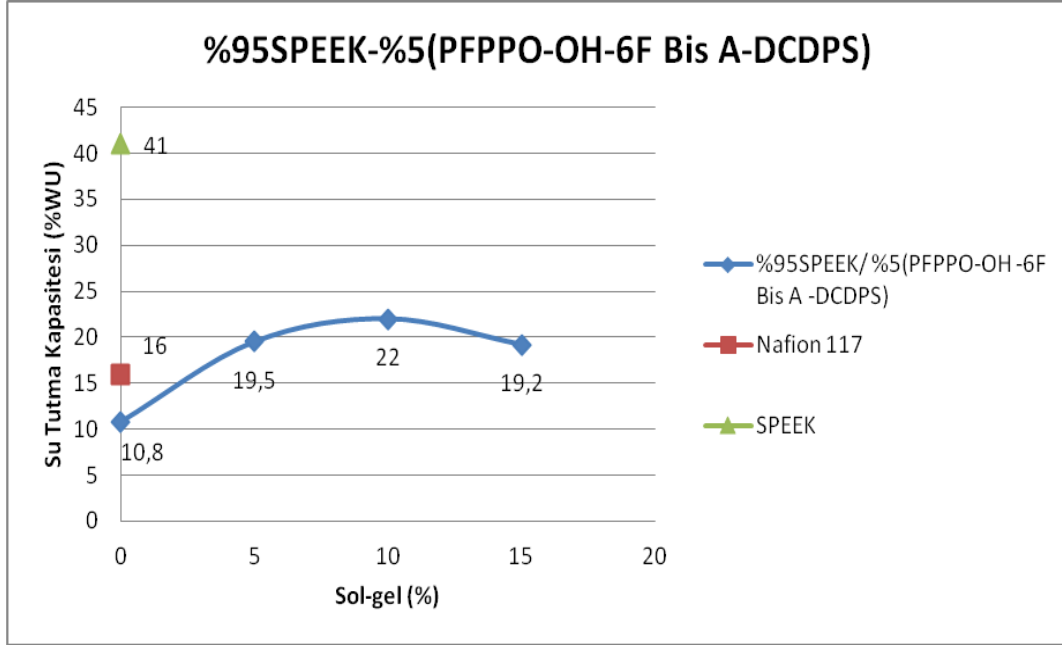
SPEEK70 Ağırlıkça %		PFPPO-OH + (6F Bis A) +(DCDPS)	Sol-jel (%)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH)		
T(°C)	t(h)					L	σ	$\sigma/\sigma_{\text{Nafion}}$

60	4	Ağırlıkça %			süresi - saat)	(µm)	(mS/cm)	117
95		5	0	10.8	5,5	97	198.7	1.5
95		5	5	19.5	5,5	94	95.8	0.7
95		5	10	22.0	4,5	83	138.7	0.7
95		5	15	19.2	5	87	71.9	0.5
SPEEK				41.0	2	126	156.1	1.2
Nafion 117 (Dupont)				16.0	>1 Hafta	180	133.3	1.0

Tablo III.14 SPEEK70/ (PFPPPO- 6F Bis A-DCDPS) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.



Şekil III.51 SPEEK70/ (PFPPPO- 6F Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.



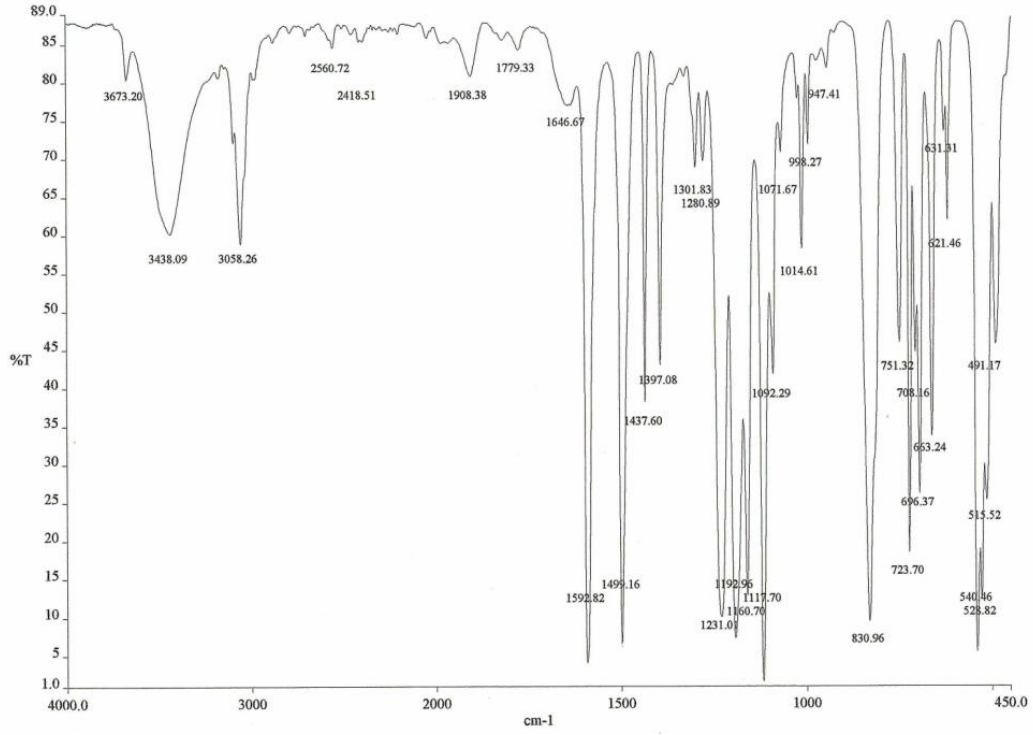
Şekil III.52 SPEEK70/ (PFPPPO- 6F Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.

IV. BULGULAR

IV.1. Sentezlenen Monomerlerin Karakterizasyonları

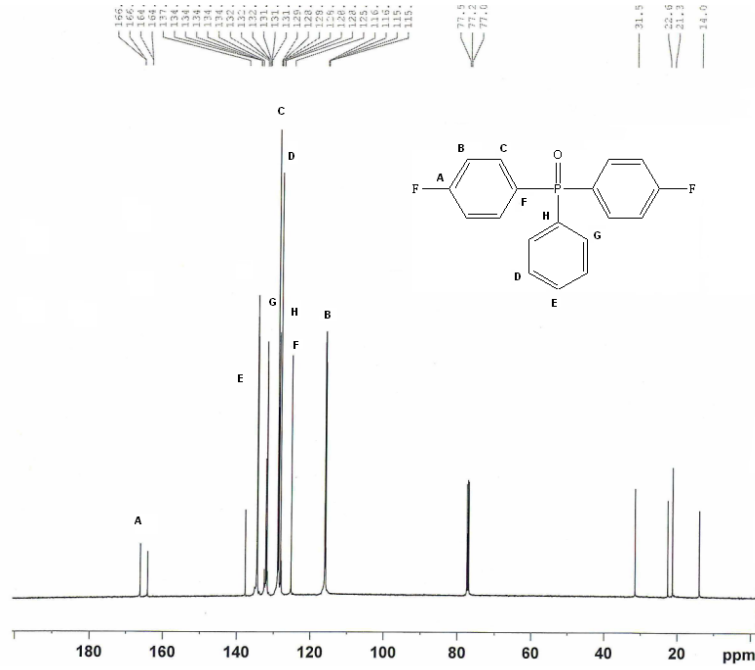
IV.1.1. BFPPO Monomerinin Karakterizasyonu

BFPPO monomerinin karakterizasyonu için FTIR spektrofotometresi ve NMR kullanılmış olup söz konusu monomere ait FTIR, ^{13}C -NMR, ve ^{31}P -NMR spektrumları aşağıda Şekil IV.1 ve Şekil IV.2’de verilmektedir.

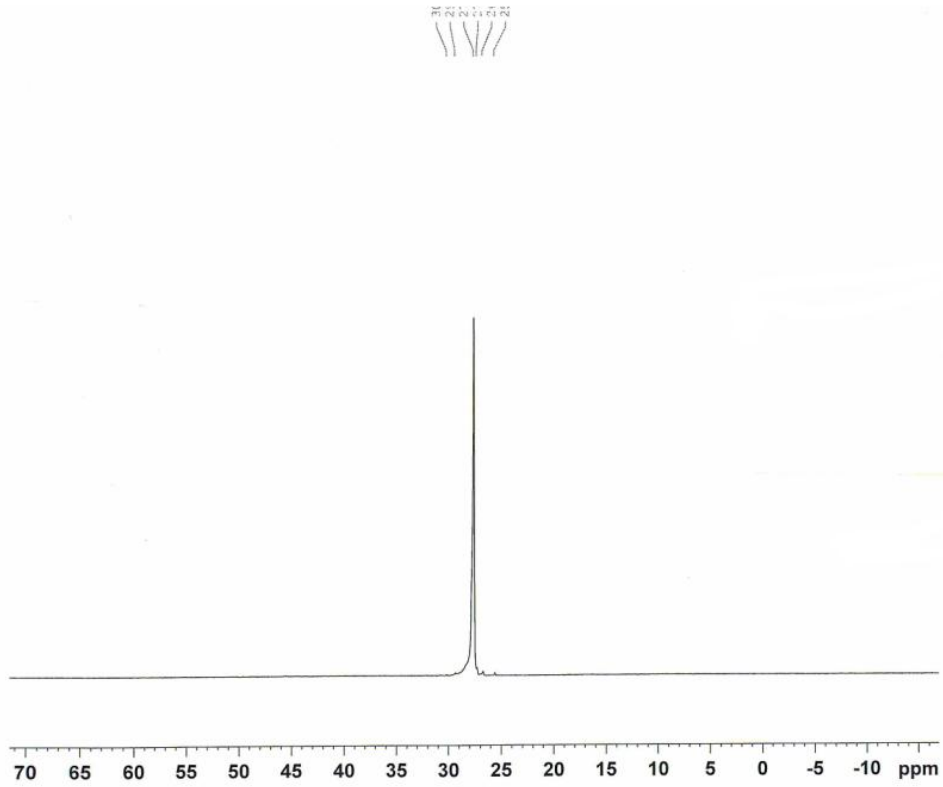


Şekil IV.1 BFPPO monomerine ait FTIR spektrumu.

Şekil IV.1’de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, 1499-1592 cm⁻¹’de C=C gerilme bandı, 1190 cm⁻¹ (-P=O) ve 1434-1437 cm⁻¹ (P-Ph)’deki pikler ise fenil fosfinoksit yapısının varlığını göstermektedir. 1231.01 cm⁻¹’de (C-F), 3058.26 cm⁻¹’de ise aromatik (-CH) titreşim bandlarının varlığını ıspatlamaktadır.



Şekil IV.2 BFPPO monomerine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

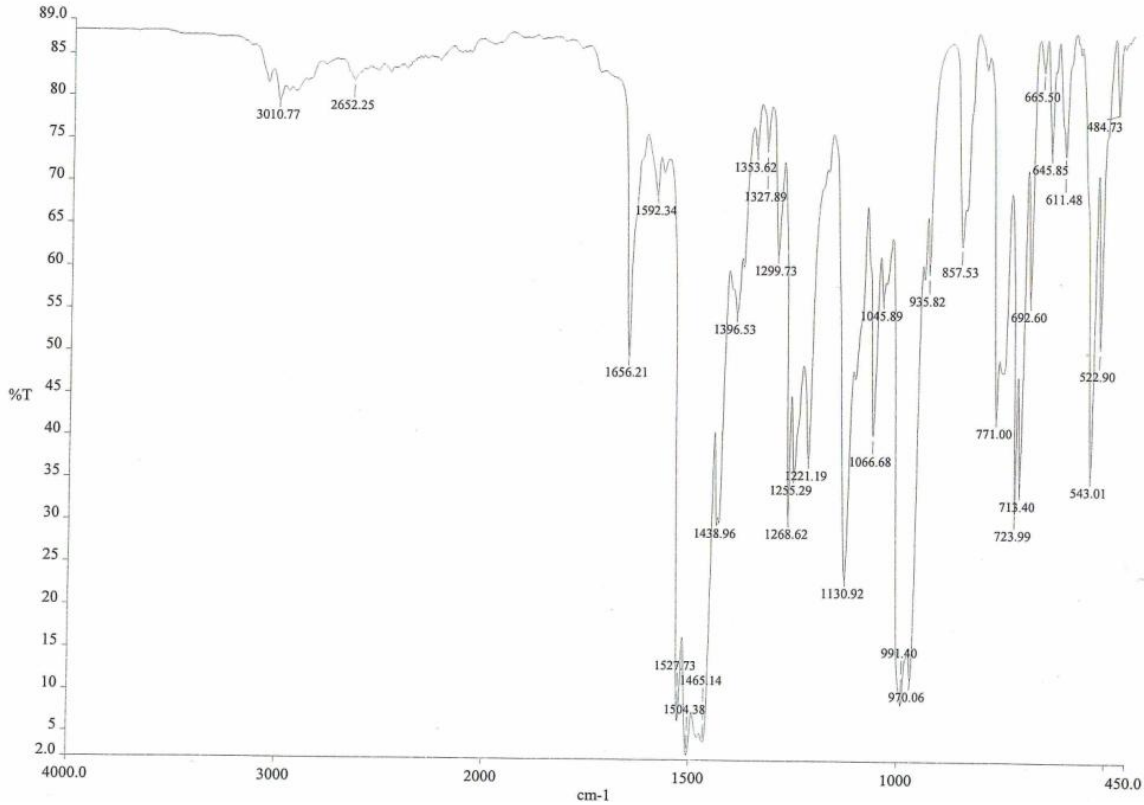


Şekil IV.3 BFPPO monomerine ait ^{31}P -NMR Spektrumu

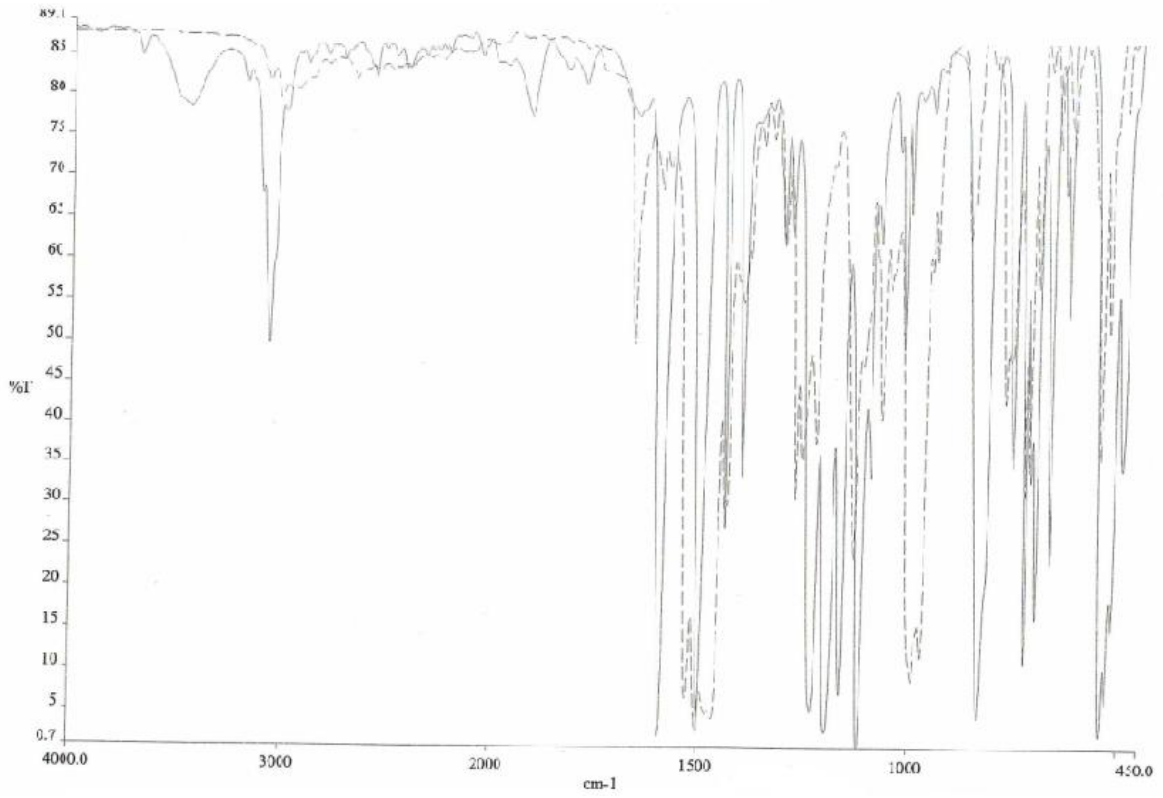
Şekil IV.2 ve Şekil IV.3'de ilgili monomere ait ^{13}C -NMR, ve ^{31}P -NMR spektrumları görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda görülen pikler BFPPO monomeri yapısıyla örtüşmektedir. Ayrıca ^{31}P -NMR spektrumunda görülen tek pik, yapıda tek bulunan $\text{P}=\text{O}$ grubundan kaynaklanan piktir. Elde edilen karakterizasyon sonuçları sentezlenmesi planlanan BFPPO monomerinin sentezlendiğinin birer kanıtıdır.

IV.1.2. PFPPO Monomerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen PFPPO monomerinin karakterizasyonu için FTIR spektrofotometresi, NMR, DSC ve MS kullanılmış olup söz konusu monomere ait FTIR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, ^{19}F -NMR, ve MS spektrumları ile DSC termogramı aşağıda Şekil IV.4 - Şekil IV.6. aralığında verilmektedir.

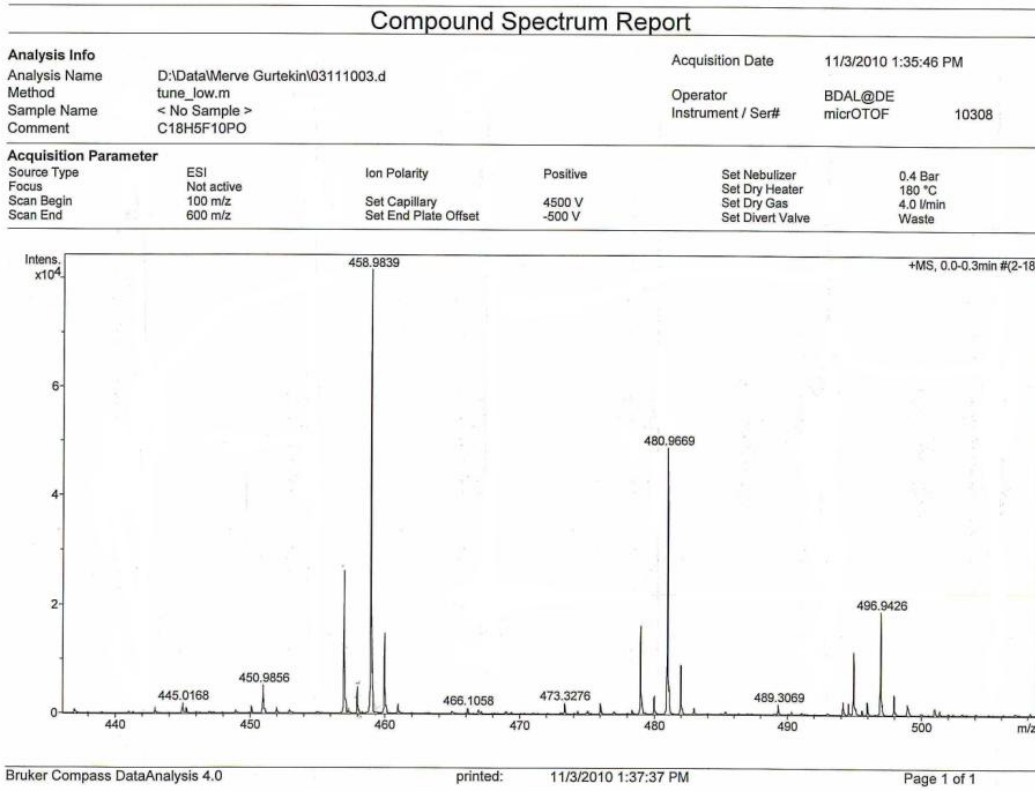


Şekil IV.4 PFPPO monomerine ait FTIR spektrumu.



Şekil IV.5 BFPPO (—) ve PFPPO(-----) monomerlerine ait karşılaştırmalı FTIR Spektrumları.

BFPPO monomerinin FTIR spektrumu ile karşılaştırmalı verilen PFPPO monomerinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1396.53 cm⁻¹'de (P=O), 1268.62 cm⁻¹'de (C-F), 3010.77 cm⁻¹'de aromatik (-CH) ve 1465-1592 cm⁻¹ civarında aromatik (C=C) gerilme piklerinin varlığı görülmektedir.

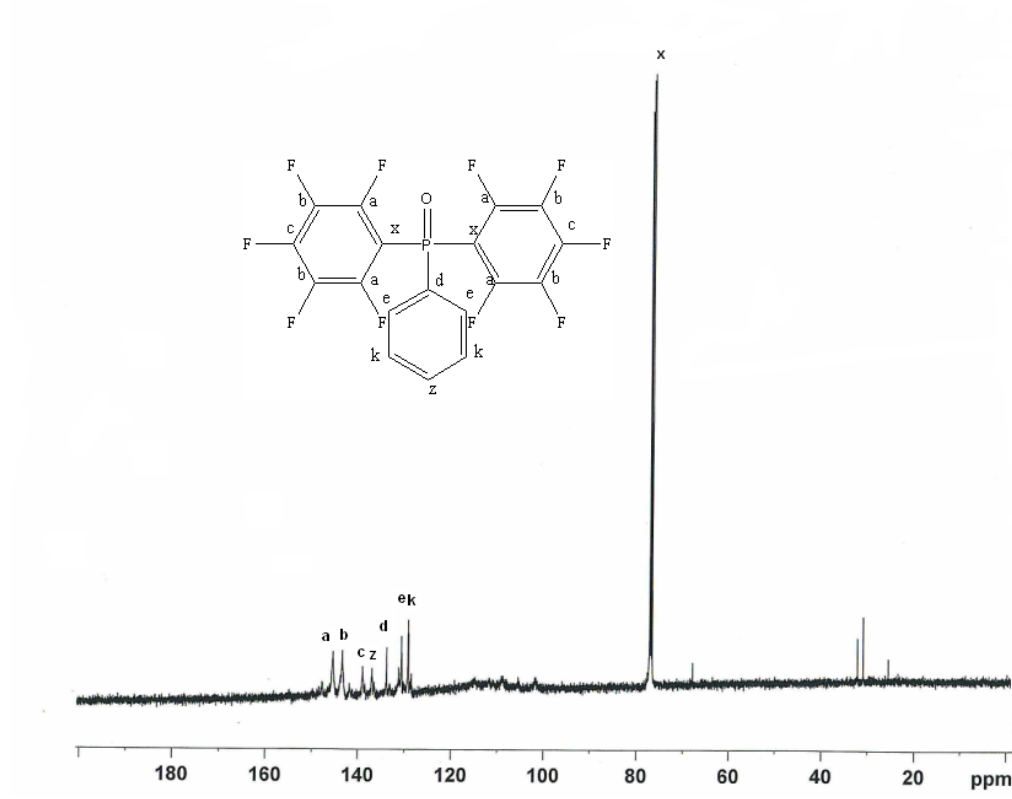


Şekil IV.6 PFPPO monomerine ait MS Spektrumu.

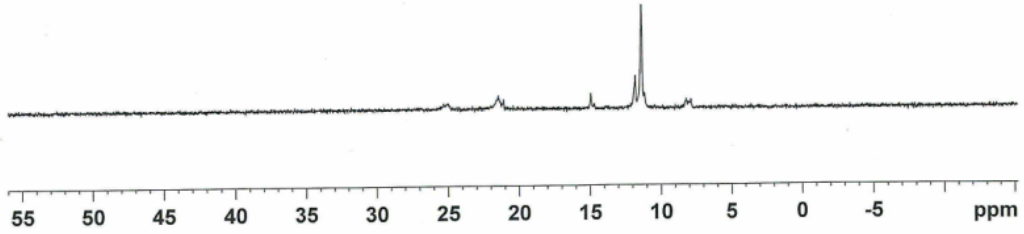
PFPPO monomerinin yapı aydınlatma analizleri sırasında yapılan MS analizi sonucunda; 458,98 olarak tespit edilen pikin varlığını PFPPO monomerinin molekül ağırlığını ($M_w = 458$ g/mol) göstermekte olup, Na (480,96) ve K (496,94)'da tespit edilen piklerin varlığı ise monomerin MS'e hazırlanış tekniğinin bir sonucu olarak Na ve K eklenmiş molekül ağırlığına ait pikleri göstermektedir.

Literatürde olmayan ve ilk defa grubumuz tarafından sentezlenen PFPPO monomerinin ^{31}P -NMR ^{13}C -NMR spektrumları şekillerinde monomer yapısı üzerinde gösterildiği şekilde karakterize edilmiştir. NMR spektrumlarından da görüldüğü gibi sentez sonrasında yapıda safsızlıklarda yer almaktadır. Bu safsızlıkları yok edebilmek amacıyla çeşitli yöntemler denenmiş ancak istenilen sonuç tam olarak elde edilememiştir. PFPPO monomerine ait ^{13}C -NMR Spektrumu incelendiğinde (Şekil IV.7) söz konusu safsızlıkların 20-70 ppm aralığında varlığı açıkça görülmektedir. Kondenzasyon polimerizasyonu yöntemi

kullanılarak sentezlenen polimerlerde safsızlık molekül büyüklüğü artması yönünde negatif bir etkiye sebep olduğundan PFPPO monomeri kullanılarak sentezlenen polimerlerde molekül ağırlığı kontrolü yapılamamıştır. Bu nedenle PFPPO-OH monomeri sentezlenmiştir.



Şekil IV.7 PFPPO monomerine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil IV.8 PFPPPO monomerine ait ³¹P-NMR Spektrumu

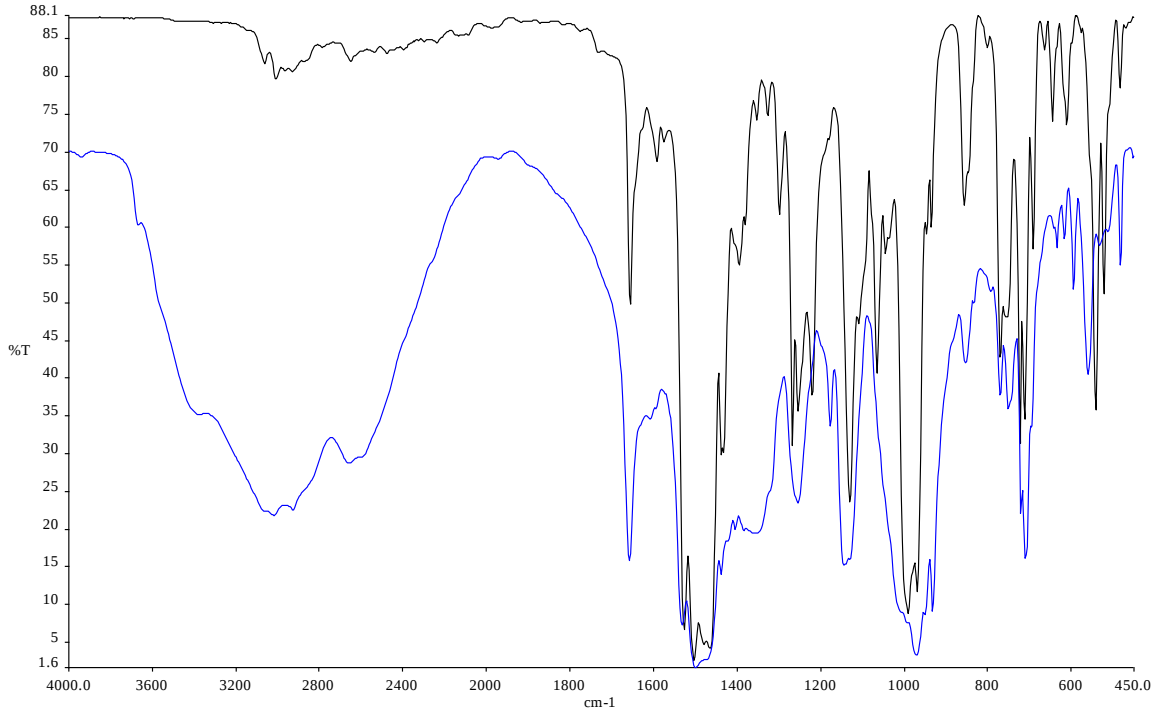
Şekil IV.8’de görüldüğü gibi 12 ppm civarında görülen pik PFPPPO monomerinin yapısında bulunan P=O bağındaki –P grubundan gelmektedir.

Literatürde yeni senetzelenen PFPPPO monomerinin erime sıcaklığı üzerine bilgi bulunmamaktadır. Erime noktası tayini yapılarak yeni monomerin erime noktası 85 °C olarak tespit edilmiştir.

IV.1.3. PFPPPO-OH Monomerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen PFPPPO-OH monomerinin karakterizasyonu için FTIR spektrofotometresi, NMR, DSC ve MS kullanılmış olup söz konusu monomere ait FTIR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR ve MS spektrumları ile DSC termogramı sonuçları şekillerde verilmektedir.(Şekil IV.9 - **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**)

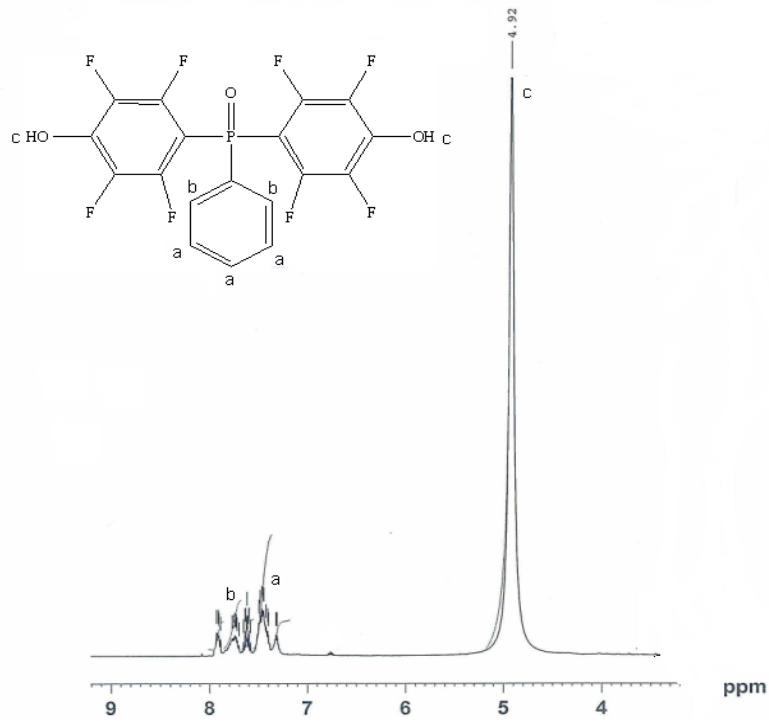
Sentezlenen PFPPPO monomeri ve PFPPPO-OH monomerinin karşılaştırılmalı FT-IR spektrumları Şekil IV.9’da yer almaktadır.



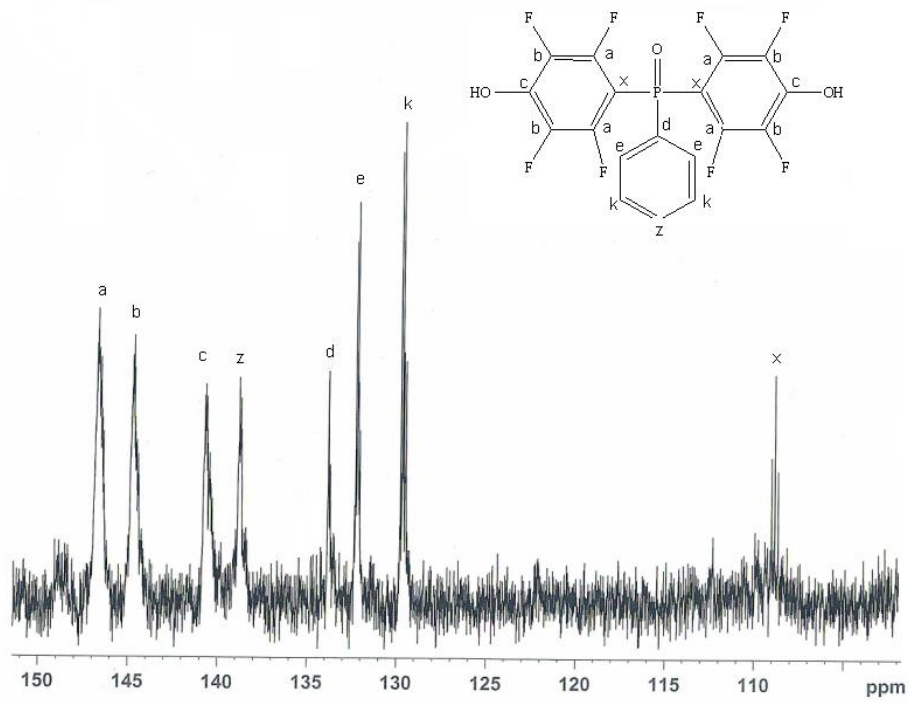
Şekil IV.9 PFPPO monomeri (siyah) ve PFPPO-OH monomerine (mavi) ait FTIR Spektrumları.

PFPPO monomerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 1396.53 cm^{-1} 'de ($\text{P}=\text{O}$), 1268.62 cm^{-1} 'de (C-F), 3010.77 cm^{-1} 'de aromatik ($-\text{CH}$) ve $1465\text{-}1592\text{ cm}^{-1}$ civarında aromatik ($\text{C}=\text{C}$) gerilme pikleri sentezlenen yapının varlığını kanıtlamaktadır. Sentezlenen PFPPO-OH monomerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde benzer yapıların bulunduğu ancak yapıya yeni katılan $-\text{OH}$ gerilme piklerinin 3019.14 cm^{-1} geniş bandın da yer aldığı görülmektedir.

Sentezlenen PFPPO-OH monomerinin $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum şekilleri monomer yapısı üzerinde gösterildiği şekilde karakterize edilmiştir.



Şekil IV.10 PFPPO-OH Monomerine ait ^1H -NMR Spektrumu



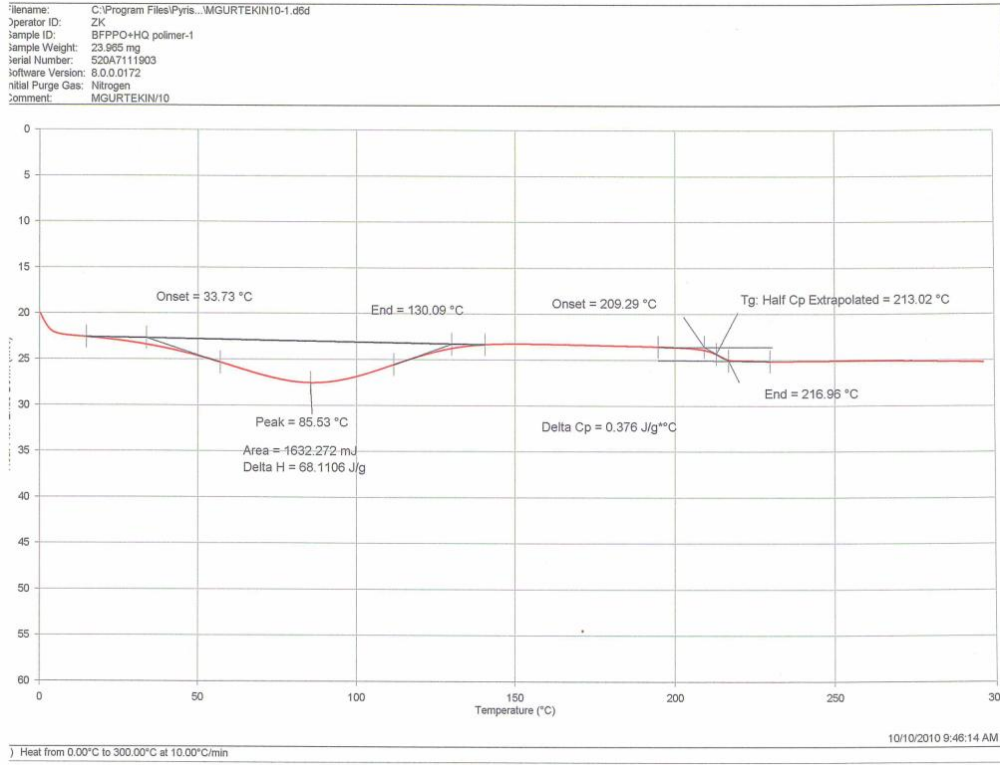
Şekil IV.11 PFPPO-OH Monomerine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

PFPPPO-OH monomerine ait elde edilen karakterizasyon sonuçları incelendiğinde monomer sentezinden kaynaklanan safsızlıkların PFPPPO monomerine göre nispeten daha azaldığı tespit edilmiş olup polimer sentezinde kullanılmıştır.

IV.2. Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonları

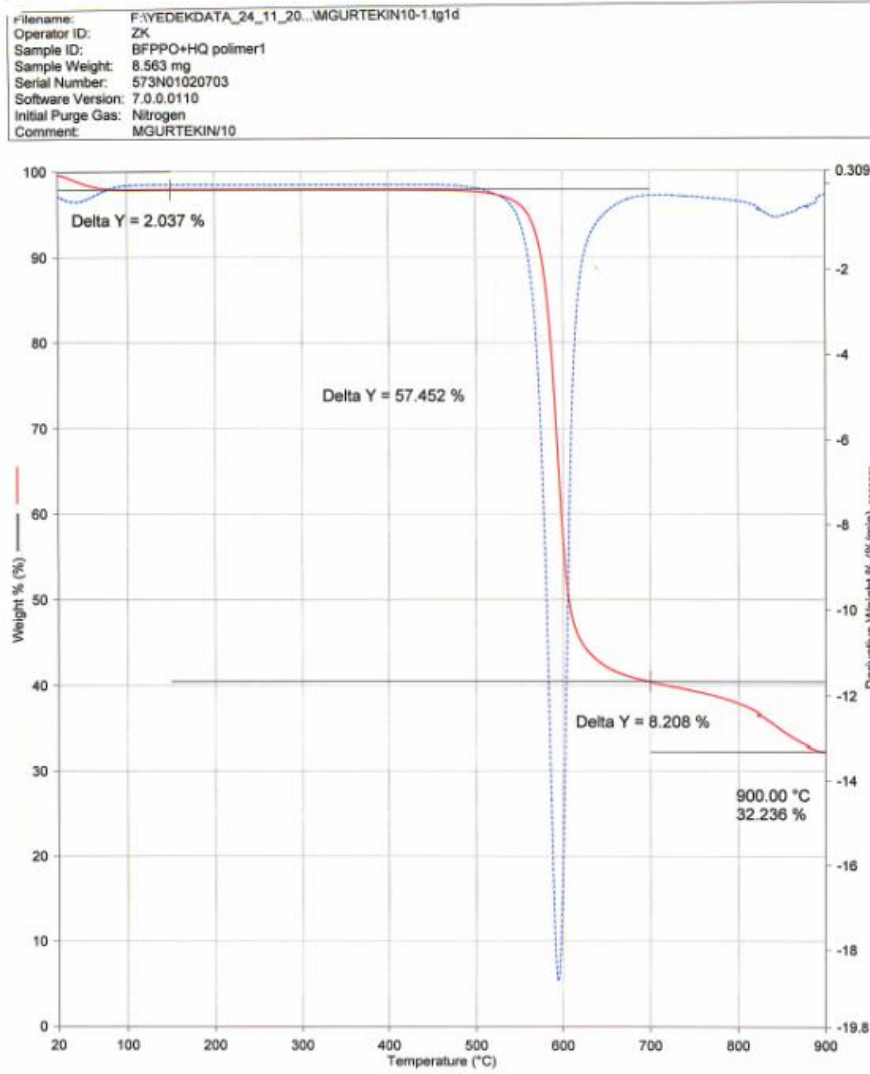
IV.2.1. BFPPO ve Hidrokinon Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu

Sentezlenen BFPPO monomeri kullanılarak hidrokinon monomeri ile polimer sentezi; varolan yapılardan yola çıkarak bu konudaki deneysel alt yapının oturtulması ve tekrarlanabilirliklerin elde edilmesinde etkili olana değişik parametrelerin belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir. Böylece, sentezlenen PFPPPO-OH monomeri kullanarak yeni yapılarda poliarilen eter esaslı polimerler için bilgi alt yapısı oluşturulmuştur. BFPPO ve hidrokinon monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin karakterizasyonu DSC ve TGA termogramları ile gerçekleştirilmiştir. (Şekil IV.12 - Şekil IV.13)



Şekil IV.12 BFPPO ve hidrokinondan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı.

Molekül ağırlığı kontrolsüz olarak BFPPO ve hidrokinondan sentezlenen polimerin camsı geçiş sıcaklığı $T_g = 213\text{ °C}$ olarak hesaplanmıştır. DSC termogramında, 50-100 °C aralığındaki gözlenen yayvan termal geçiş ise polimer yapısında kalan su ve DMAC solventlerinden kaynaklanmaktadır.

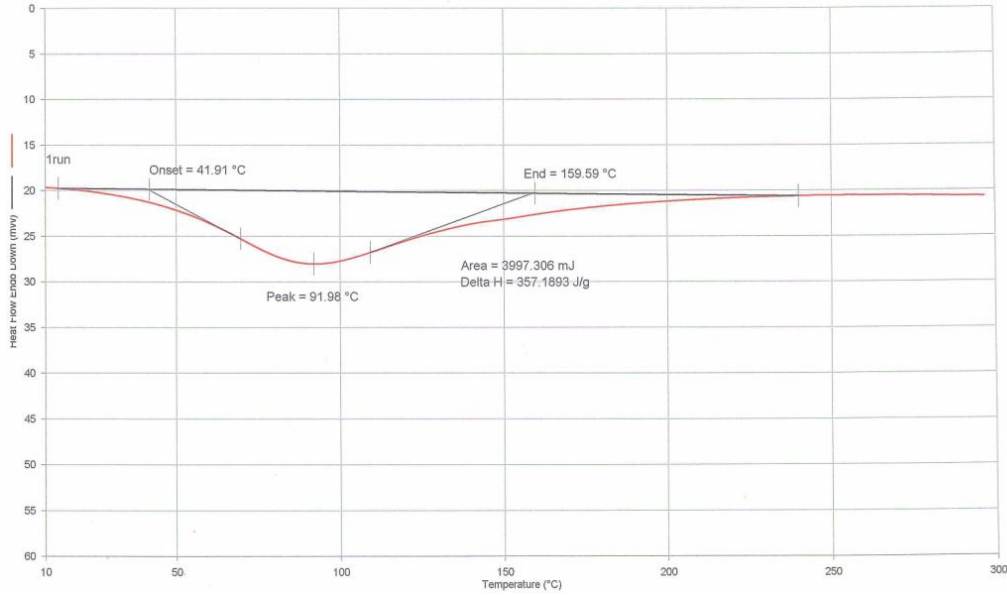


Şekil IV.13 BFPPO ve hidrokinondan çıkılarak hazırlanan polimerin TGA termogramı.

Şekil IV.13'te BFPPO ve hidrokinondan çıkılarak hazırlanan polimerin azot atmosferinde çekilen TGA termogramından görülebileceği gibi polimer içinde hapsolan nem nedeniyle 100 °C'ye kadar az miktarda bir kütle kaybı söz konusudur. 550-650 °C sıcaklıkları arasında %57,5'luk bir kütle kaybı görülmektedir. Ayrıca 650 °C de başlayıp 800 °C civarında son bulan ikinci bir bozunma ile ana polimer iskeleti bozunurken, 900°C'de %32.2 gibi yüksek oranda kalıntı elde edilmiştir. BFPPO'nin molekül yapısında bulunan P=O grubu nedeniyle söz konusu polimer aynı zamanda yanma geciktirici özelliğine sahiptir ve bu nedenle TGA'da tespit edilen kalıntı miktarı yüksektir.

IV.2.2. BFPPO ve Sülfon Grubu İçeren Hidrokinon Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu

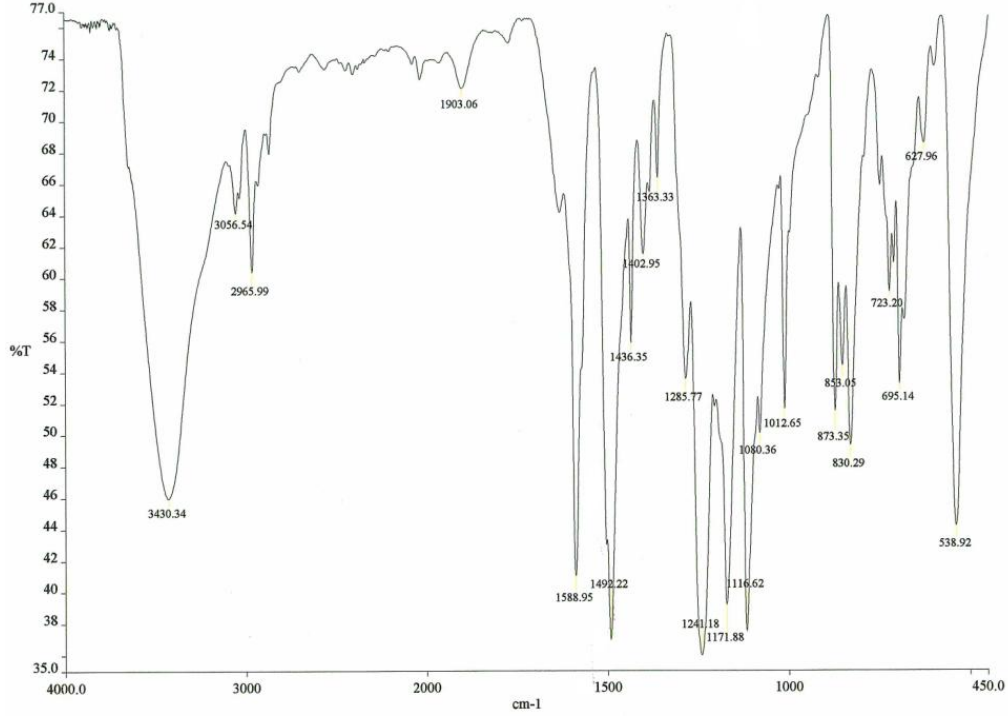
Sentezlenen BFPPO monomeri kullanılarak sülfon grubu içeren hidrokinon monomeri ile polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu polimeri sentezlemekteki amaç; ileride sülfonlu monomerlerle yapılacak polimerizasyonların reaksiyon şartlarının tespitinde yol gösterici olmasıdır. BFPPO ve sülfon grubu içeren hidrokinon monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin karakterizasyonu DSC termogramı ile gerçekleştirilmiştir. (Şekil IV.14) Çözücü ve sudan kaynaklanan pikin çok yayvan olması nedeniyle 200°C'lerin üstünde beklenen T_g geçişi gözlenememiştir. Sülfonik asit gruplarının artan moleküllerarası etkileşimler nedeniyle polimer segmentlerinin hareketliliğini engellediği ve bu durumun polimerin camsı geçiş sıcaklığının artmasına neden olduğu bilinmektedir.¹³⁶



Şekil IV.14 BFPPO ve sülfon grubu içeren hidrokinondan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı.

IV.2.3. BFPPO ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu

Sentezlenen BFPPO monomeri kullanılarak Bis A monomeri ile polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. BFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin karakterizasyonu FTIR spektrofotometresi ve DSC, TGA kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Şekil IV.15 - Şekil IV.17)



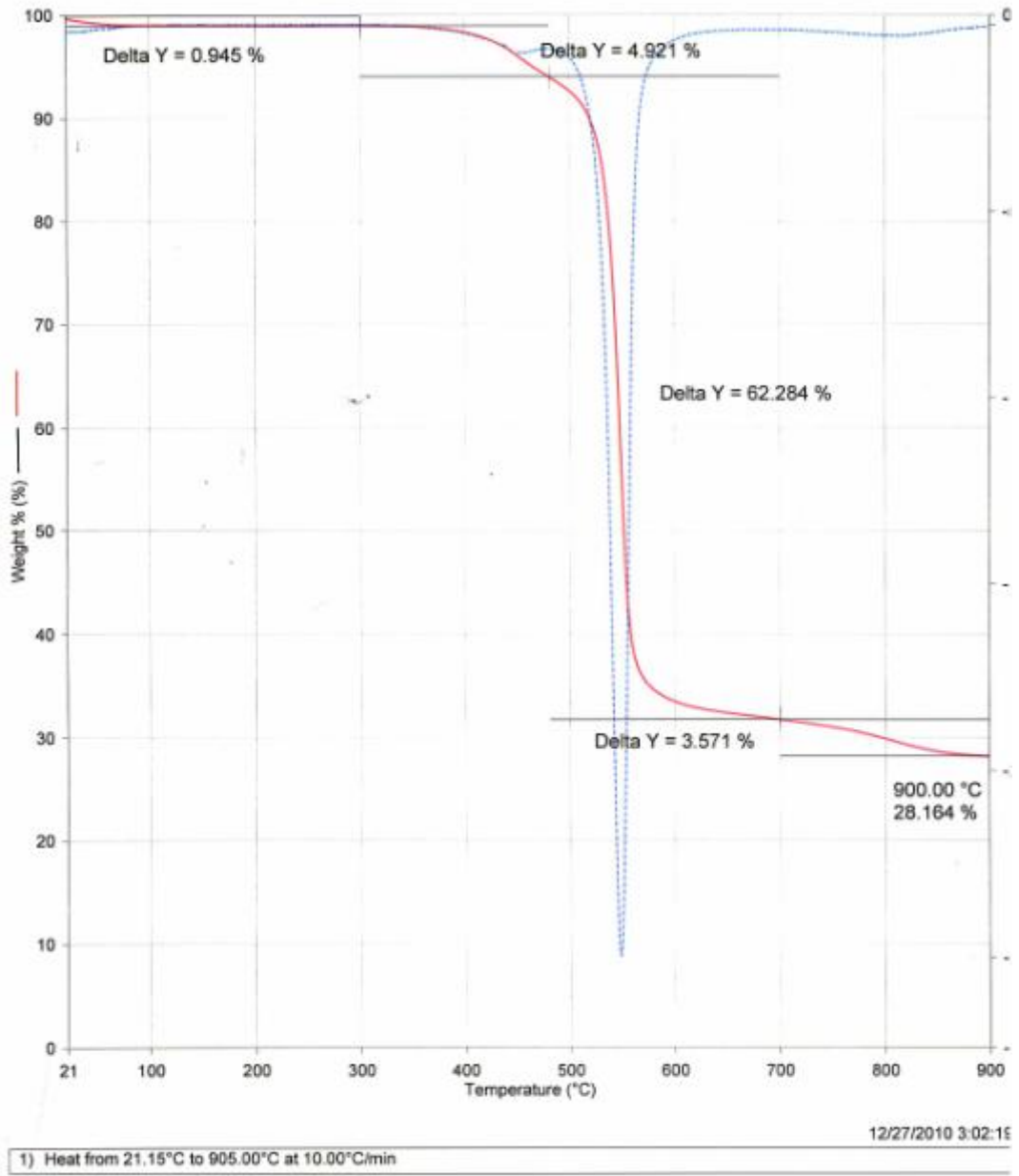
Şekil IV.15 BFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimere ait FTIR spektrumu.

BFPPO ve Bis A dan çıkılarak sentezlenen polimere ait FTIR spektrumu ticari bir ürün olan Udel®¹³⁷ PSf polimerine ait spektrumla kıyaslandığında: 3056,54 cm^{-1} de aromatik C-H piki, 1588,95-1492,22 cm^{-1} de C=C pikleri, 1436,35 cm^{-1} de aromatik C-P piki , 1241,18 cm^{-1} de aromatik C-O-C piki, 1171,88 cm^{-1} de P=O piki, 723 cm^{-1} de ise C-P piki olduğu gözlenmiştir (Tablo IV.1).

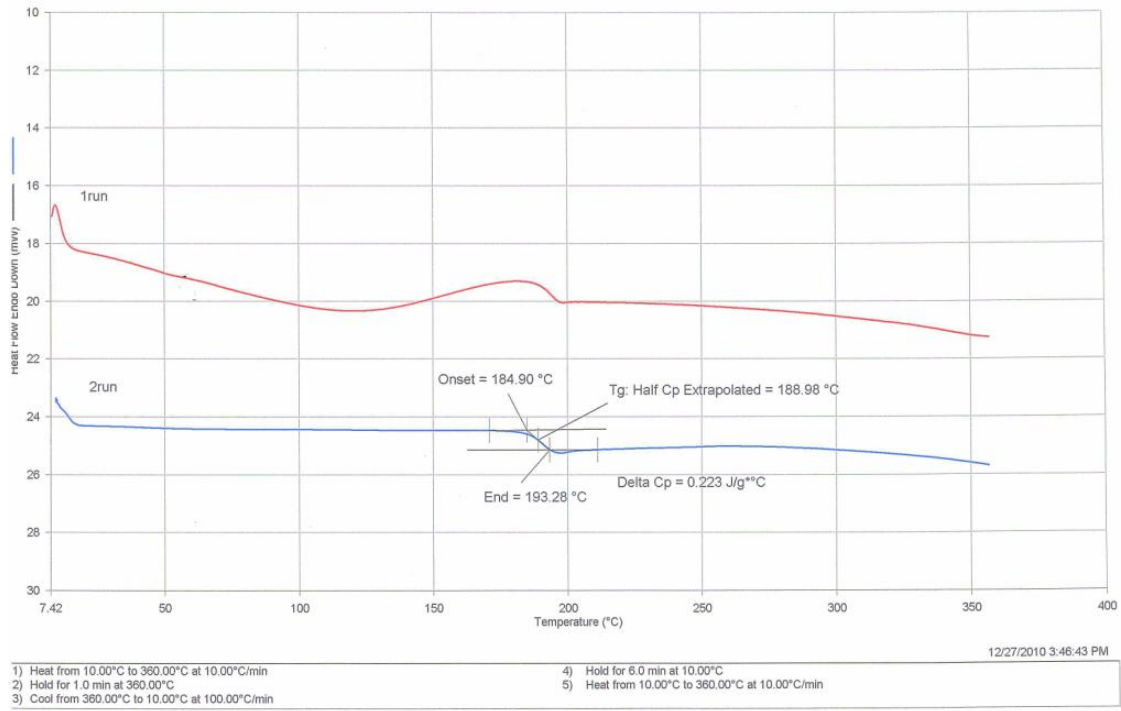
BFPPO ve Bis A polimeri (cm^{-1})	UDEL PSf (cm^{-1})	BFPPO ve Bis A polimerine ait pikler	UDEL PSf polimerine ait
---	-------------------------------	---	-------------------------------

			pikler
3056	3061	Arom. C-H	Arom. C-H
1588, 1492	1586, 1505	Arom. C=C	Arom. C=C
1436	----	Arom. C-P	----
----	1324	----	O=S=O ASYM.
1241	1242	Arom. C-O-C	Arom. C-O-C
1171	----	P=O	----
----	1150	----	O=S=O SYM.
723	----	C-P	----

Tablo IV.1 BFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimerle Udel® PSf polimerinin FTIR Spektrumlarının karşılaştırma tablosu.



Şekil IV.16 BFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimere ait TGA termogramı.



Şekil IV.17 BFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimere ait DSC Termogramı

BFPPO ve Bis A dan çıkılarak sentezlenen polimerin TGA analizi sonucunda % 5 kütle kaybındaki sıcaklık değeri 490 °C' dir. Polimere ait maksimum ağırlık kaybı 550°C'de gözlenmiştir. Kalıntı miktarı ise yine yapısında bulunan fosfor nedeniyle yüksek ve % 28.16'dır (Şekil IV.16). Aynı polimerin camsı geçiş sıcaklığı ise literatürde yer alan Mc Grath ve grubunun da benzer polimer sentezinde elde ettiği sonuçlarla örtüşmektedir. (Tg=188,98°C) (Şekil IV.17)

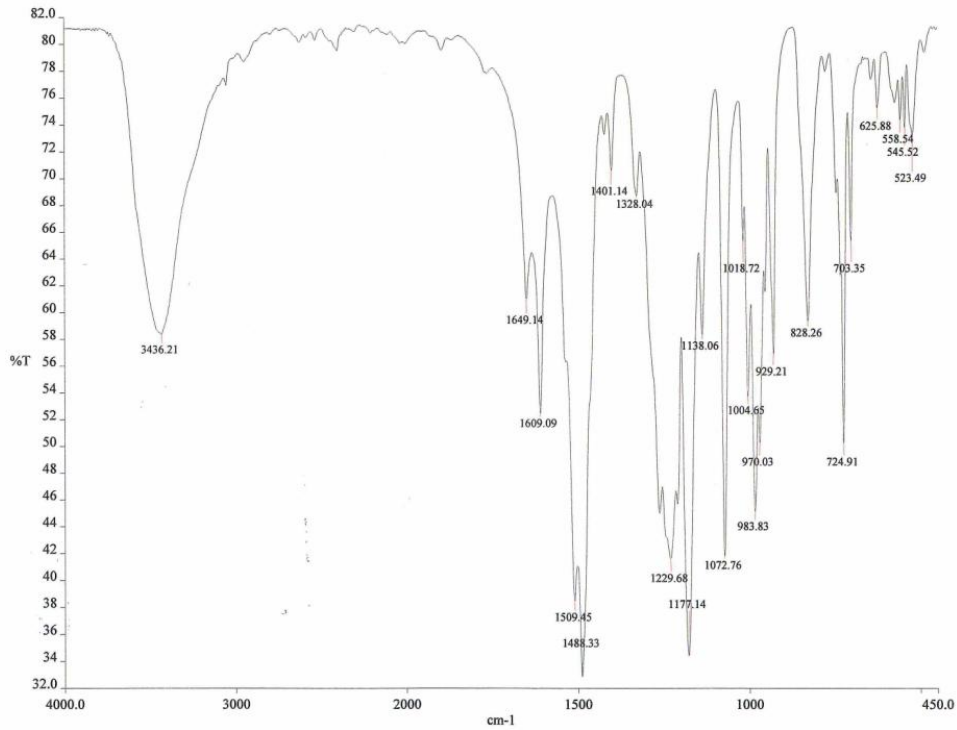
IV.2.4. Dekaflobifenil ve 6F Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu

Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimeri J. A. Kerres ve grubunun "Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers- Journal of Polymer

Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 (2006)” makalesi esas alınarak sentezlenmiş ve uygun modifikasyonlar yapılmıştır.

İlgili makale ışığında farklı molekül ağırlıklarına sahip ($N_A/N_B = 0.977, 0.987, 0.997$) Dekaflobifenil ve 6F Bis A esaslı polimerler sentezlenmiştir. Bu polimerlerde yapılan karakterizasyon işlemleri benzer nitelikte olup ilgili polimerlere ait FTIR, ^{19}F -NMR, GPC ve DSC ile karakterizasyon sonuçları bulunmaktadır.

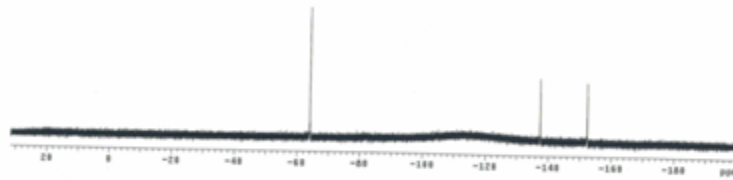
Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.977$ değerine sahip polimerin karakterizasyon sonuçları Şekil IV.18 - Şekil IV.20 aralığında verilmektedir.



Şekil IV.18 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu, ($N_A/N_B = 0.977$).

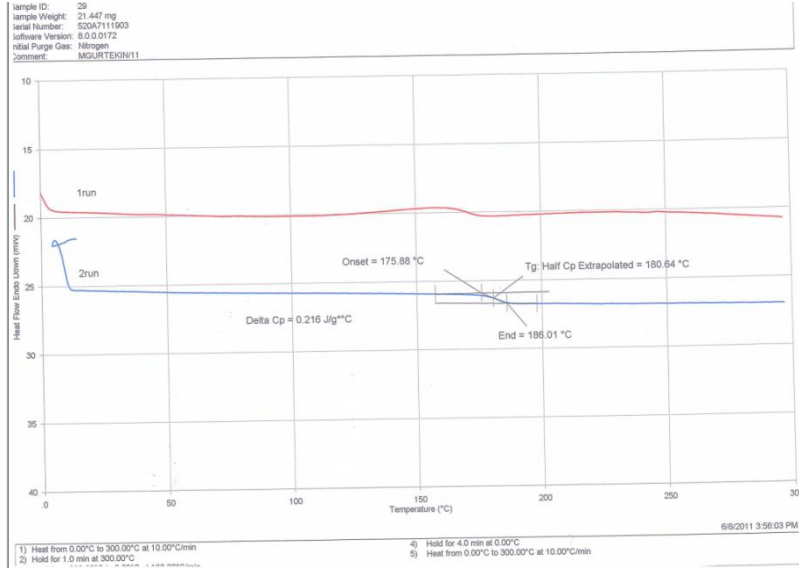
Dekaflobifenil ve 6F Bis A polimerine ait FTIR Spektrumu Şekil IV.18'de verilmekte olup, 1004.65 cm^{-1} de Ar-O-Ar benzen halkası-eter-benzen halkası'na ait gerilme pikleri,

929.21 cm^{-1} de alifatik flor pikleri ($-\text{CF}_3$), 1509.45-1488.33 cm^{-1} de Dekaflobifenil' e ait olan bifenil pikleri görülmektedir. Ayrıca, 6F Bis A'in yapısında bulunan $-\text{OH}$ grubuna ait pik 3436.21 cm^{-1} de, C-F titreşimine ait pikler 1229.68 ve 1177.14 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil IV.19 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin ^{19}F -NMR Spektrumu.

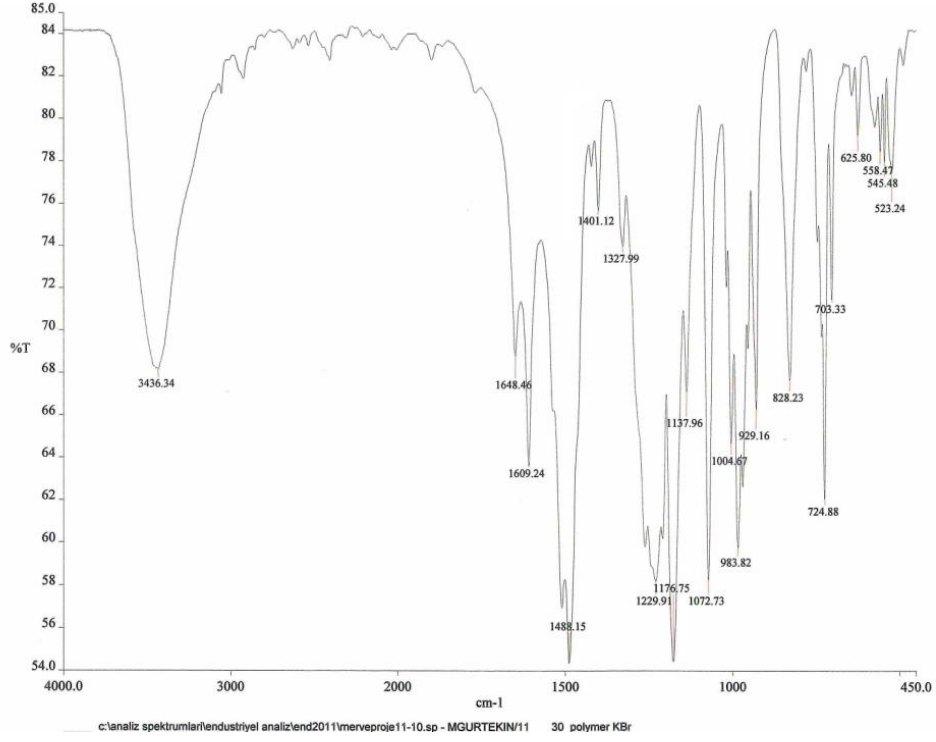
Dekaflobifenil ve 2,2-Bis (4-hidroksifenil) hekzaflorpropan (6F BİS A) polimerine ait ^{19}F -NMR Spektrumu Şekil IV.19'de verilmiş olup, ilgili spektrum incelendiğinde (THF, 600 MHz) -152.69 ppm (s, -4F) ve -137.78 ppm (s, -4F) dekaflorbifenil'e ait olan flor yapıları tespit edilmiştir. Ayrıca yapıda bulunan 6F BİS A' e ait 6F -64.33 ppm (s, -6F) de NMR spektrumunda gözlenmiş olup elde edilen polimerin yapısını doğrulamaktadır.¹³⁸



Şekil IV.20 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı, ($N_A/N_B = 0.977$).

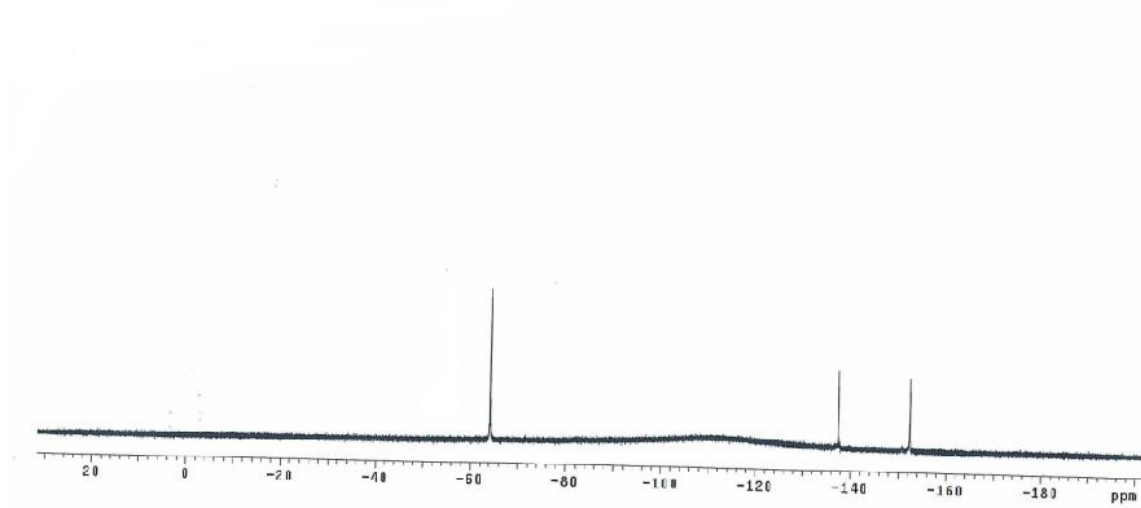
İlgili polimere ait DSC termogramı Şekil IV.20'te verilmekte olup, elde edilen polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 180 °C olarak oldukça yüksek bir değer elde edilmiştir. Polimerik yapıda yer alan flor gruplarının çokluğu beklenildiği gibi bu değer yüksek çıkmasını sağlamıştır. Termal özelliklerin üstün olması ilgili polimerin yüksek sıcaklık PEM membranı olarak da kullanılabilmesine olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.987$ değerine sahip polimerin karakterizasyon sonuçları Şekil IV.21 - Şekil IV.23 aralığında verilmektedir.



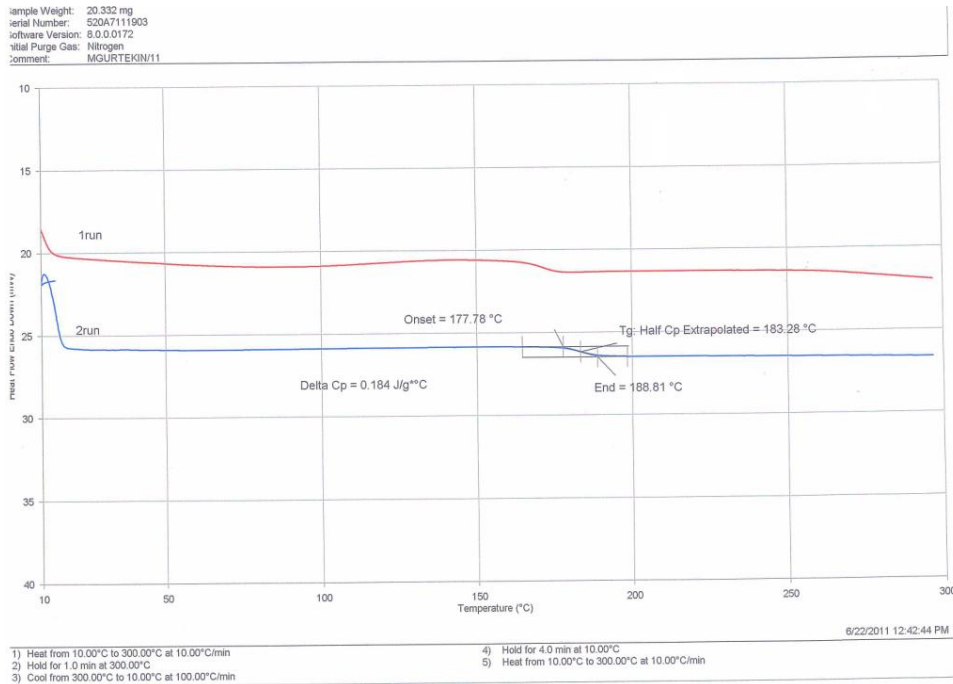
Şekil IV.21 Dekaflobifenil ve 6F Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.987$)

Dekaflobifenil ve 6F Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerine ($N_A/N_B = 0.987$) ait FTIR spektrumu Şekil IV.21'de verilmekte olup ilgili polimerin sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.977$ olan FTIR spektrumu ile benzer olması benzer yapıların elde edildiğinin ayrıca göstergesidir.



Şekil IV.22 Dekaflorbifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin ^{19}F -NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.987$)

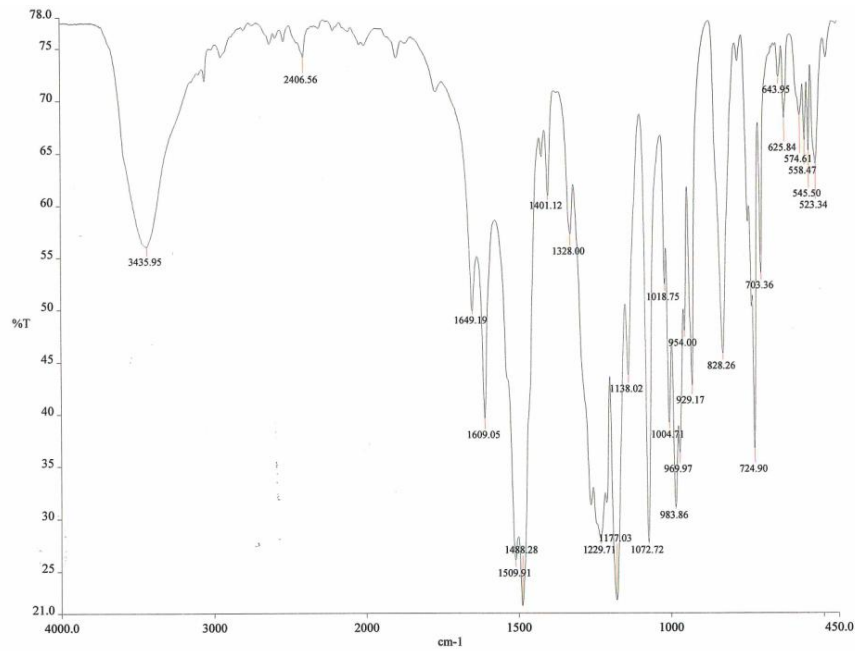
Dekaflorbifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan ve sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.987$ olan polimerin ^{19}F -NMR spektrumu incelendiğinde, dekaflorbifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan ve sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.977$ olan polimerle benzer yapıda olduğu görülmüştür.



Şekil IV.23 Dekaflobifenil ve 6F Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.987$)

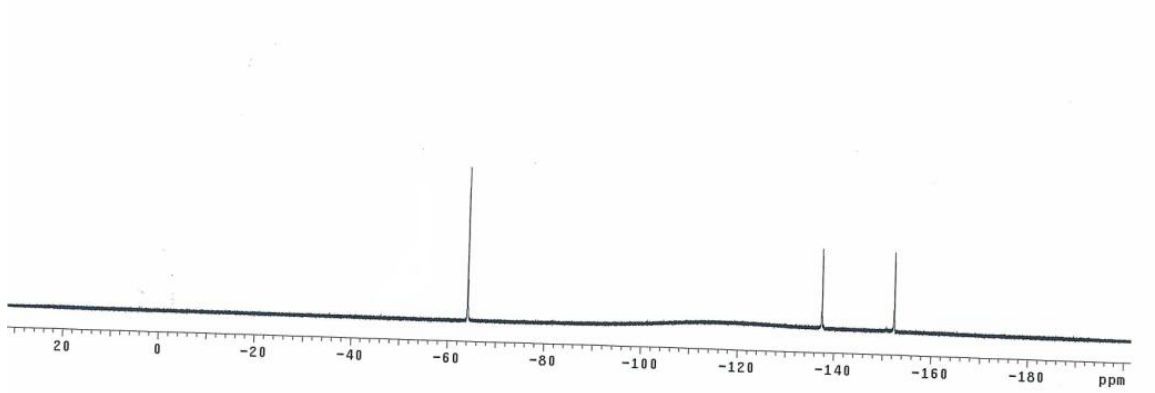
Dekaflobifenil ve 6F Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerin sitokiyometrik N_A/N_B oranının 0.977'den, 0.987' ye yükseltilmesi sonucunda elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarında artış olmuş ve sonucunda da camsı geçiş sıcaklıkları yükselmiştir (Şekil IV.20 - Şekil IV.23) . N_A/N_B oranı 0.977 iken (Şekil IV.20).Tg değeri 180 °C iken N_A/N_B oranı 0.987 olduğunda Tg değeri 184 °C (Şekil IV.23) olarak elde edilmiştir. Termal özelliklerde beklenildiği şekilde molekül ağırlığının artışına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığı da artmıştır.

Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.997$ değerine sahip polimerin karakterizasyon sonuçları Şekil IV.24 - Şekil IV.26 aralığında verilmektedir.



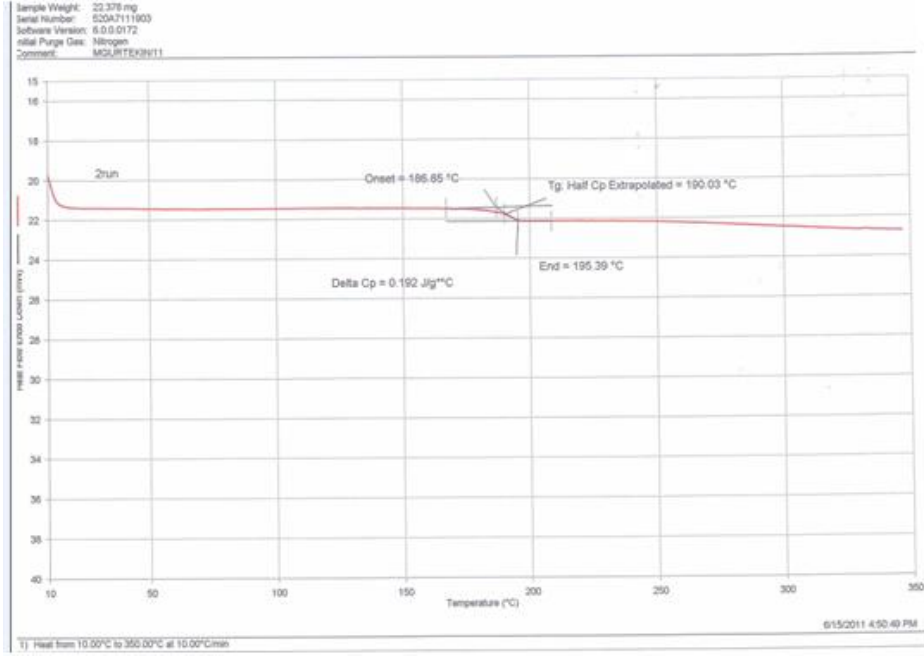
Şekil IV.24 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.997$)

Dekaflorbifenil ve 6F Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerine ($N_A/N_B = 0.997$) ait FTIR spektrumu Şekil IV.24'da verilmekte olup ilgili polimerin sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.977$ ve 0.987 olan FTIR spektrumları ile benzer nitelik göstermektedir.



Şekil IV.25 Dekaflobifenil ve 6F Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerin ^{19}F -NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.997$)

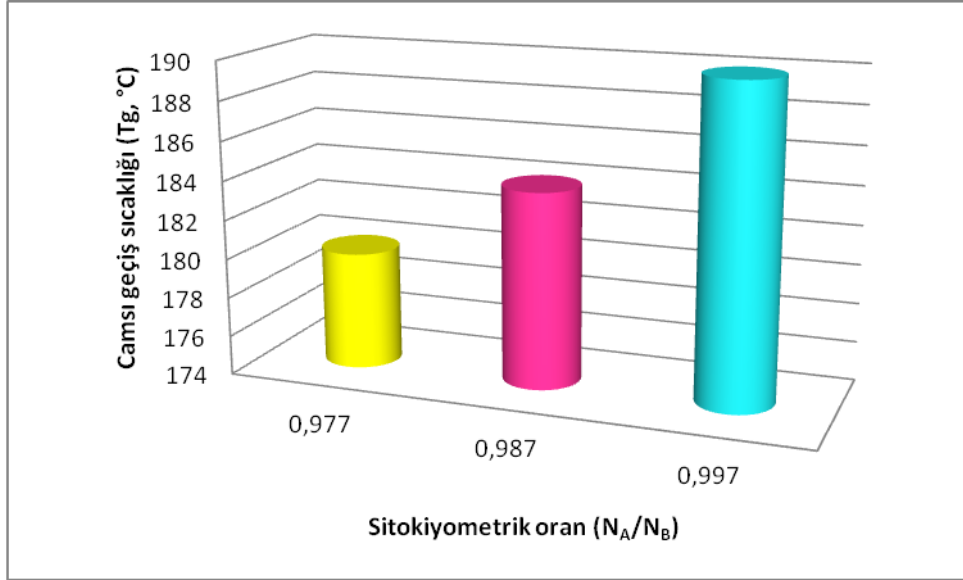
Dekaflorbifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan ve sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.997$ olan polimerin ^{19}F -NMR spektrumu incelendiğinde, dekaflorbifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan ve sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.977$ ve 0.987 olan polimerlerle benzer yapıda olduğu görülmüştür.



Şekil IV.26 Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.997$)

Polimer	Mn g/mol	Mw g/mol	Mz g/mol	Polidispersite İndeksi (PDI)	Camsı geçiş sıcaklığı (T_g , °C)
Dekaflobifenil +6F Bis A ($N_A/N_B = 0.977$)	30.009	59.548	112.780	1.98	180
Dekaflobifenil +6F Bis A ($N_A/N_B = 0.987$)	32.941	82.977	183.190	2.52	184
Dekaflobifenil +6F Bis A ($N_A/N_B = 0.997$)	54.160	126.930	262.235	2.34	190

Tablo IV.2 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.977, 0.987, 0.997$ değerlerine sahip polimerlerin GPC ve camsı geçiş sıcaklığı sonuçları.



Şekil IV.27 Dekaflobifenil ve 6F Bis A polimerinin sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.977, 0.987, 0.997$ değerlerine karşın camsı geçiş sıcaklıkları sonuçları.

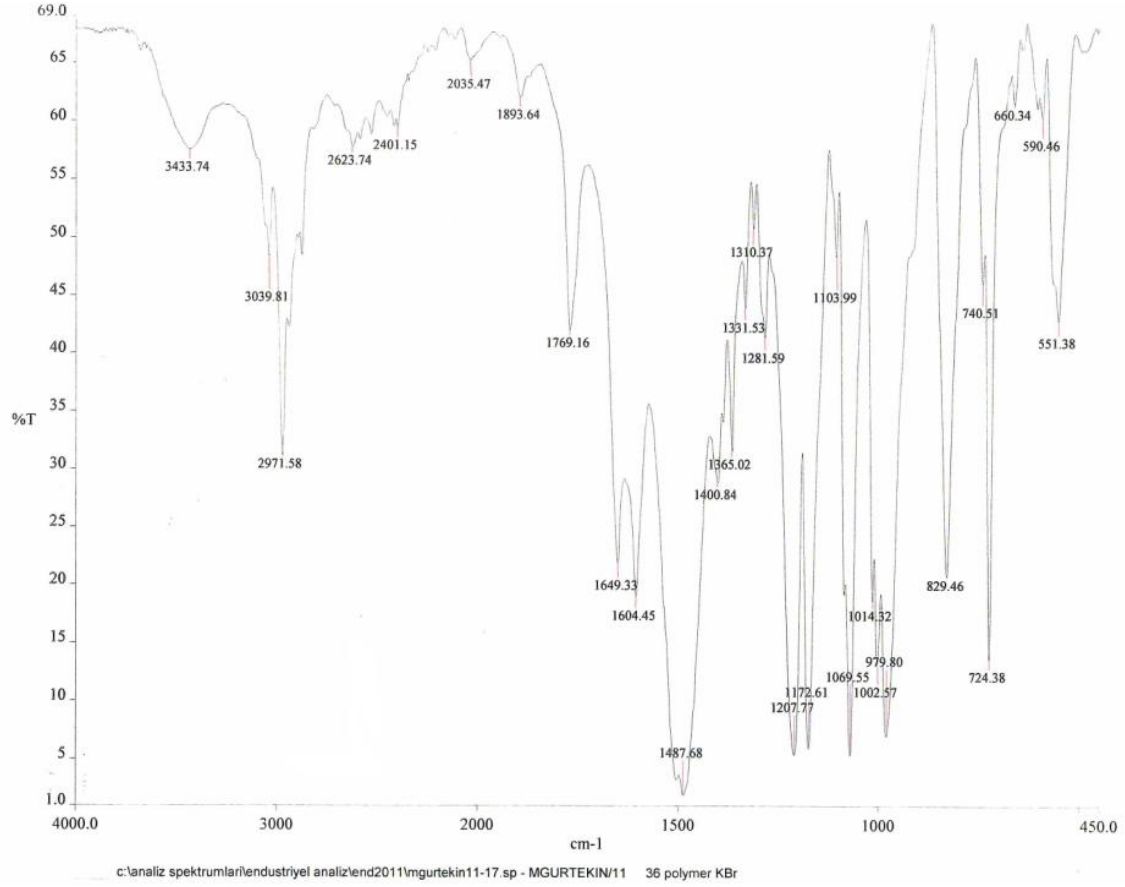
Dekaflobifenil ve 6F Bis A'den çıkılarak hazırlanan polimerlerin DSC termogramları incelendiğinde $r=0.977$ sitokiyometrik oranına sahip polimerin camsı geçiş sıcaklığı 180°C 'de görölmekteyken, $r=0.987$ sitokiyometrik oranına sahip polimerin camsı geçiş sıcaklığı 184°C görölmektedir. Molekül ağırlık değerlerinin, sitokiyometrik oranın ($r = N_A/N_B$) arttırılmasıyla arttığı ve polimerin camsı geçiş sıcaklığının da buna bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir. $r = 0.997$ sitokiyometrik oranına sahip polimerin DSC termogramı incelendiğinde T_g geçişi 190°C değerinde olduğu görölmektedir. Molekül ağırlıklarının artışı, F grupları miktarında da artışa neden olduğundan ilgili polimerlerin termal özelliklerde de iyileşme gözlenmiştir. (Şekil IV.27)

IV.2.5. Dekaflobifenil ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu

Dekaflorbifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimeri J. A. Kerres ve grubunun “Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 (2006)” makalesi esas alınarak sentezlenmiş ve uygun modifikasyonlar yapılmıştır.

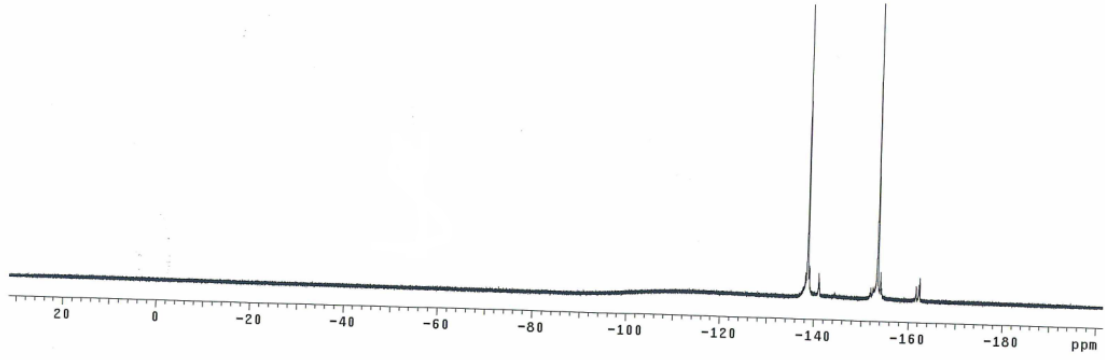
İlgili makale ışığında farklı molekül ağırlıklarına sahip ($N_A/N_B = 0.967, 0.977, 0.987$) Dekaflorbifenil ve Bis A esaslı polimerler sentezlenmiştir. Bu polimerlerde yapılan karakterizasyon işlemleri benzer nitelikte olup ilgili polimerlere ait FTIR, ^{19}F -NMR, GPC ve DSC ile karakterizasyon sonuçları bulunmaktadır.

Dekaflorbifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.967$ değerine sahip polimerin karakterizasyon sonuçları Şekil IV.28- Şekil IV.30 aralığında verilmektedir.



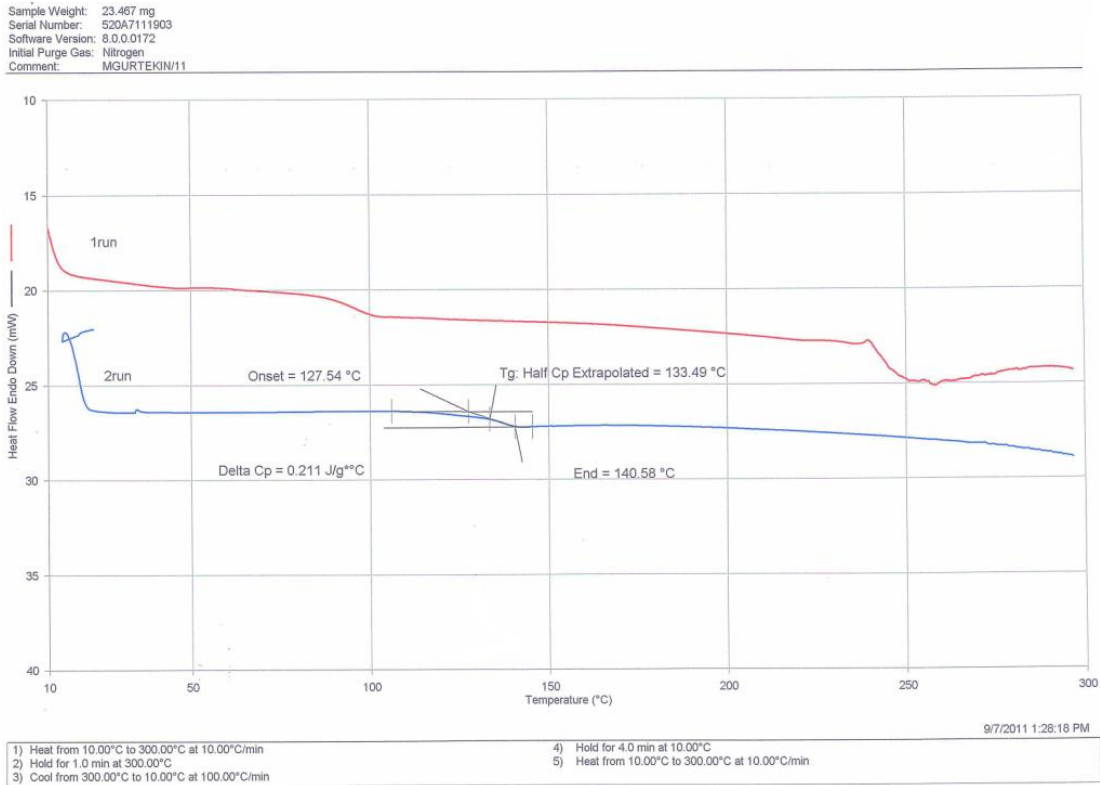
Şekil IV.28 Dekaflobifenil ve Bis A 'dan çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.967$)

Dekaflobifenil ve Bis A polimerine ait FTIR Spektrumu Şekil IV.28'da verilmekte olup, 1002.57 cm^{-1} de Ar-O-Ar benzen halkası-eter-benzen halkası'na ait gerilme pikleri, 1649.33 - 1604.45 cm^{-1} de Dekaflobifenil' e ait olan bifenil pikleri görülmektedir. Ayrıca Bis A'in yapısında bulunan -OH grubuna ait pik 3433.74 cm^{-1} de, -CH₃ eğilme ait pikler 1365.02 - 1400.84 cm^{-1} , C-H gerilmesine ait pikler 2980 ve 2971.58 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil IV.29 Dekaflorobifenil ve Bis'dan çıkılarak hazırlanan polimerin ^{19}F -NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.967$)

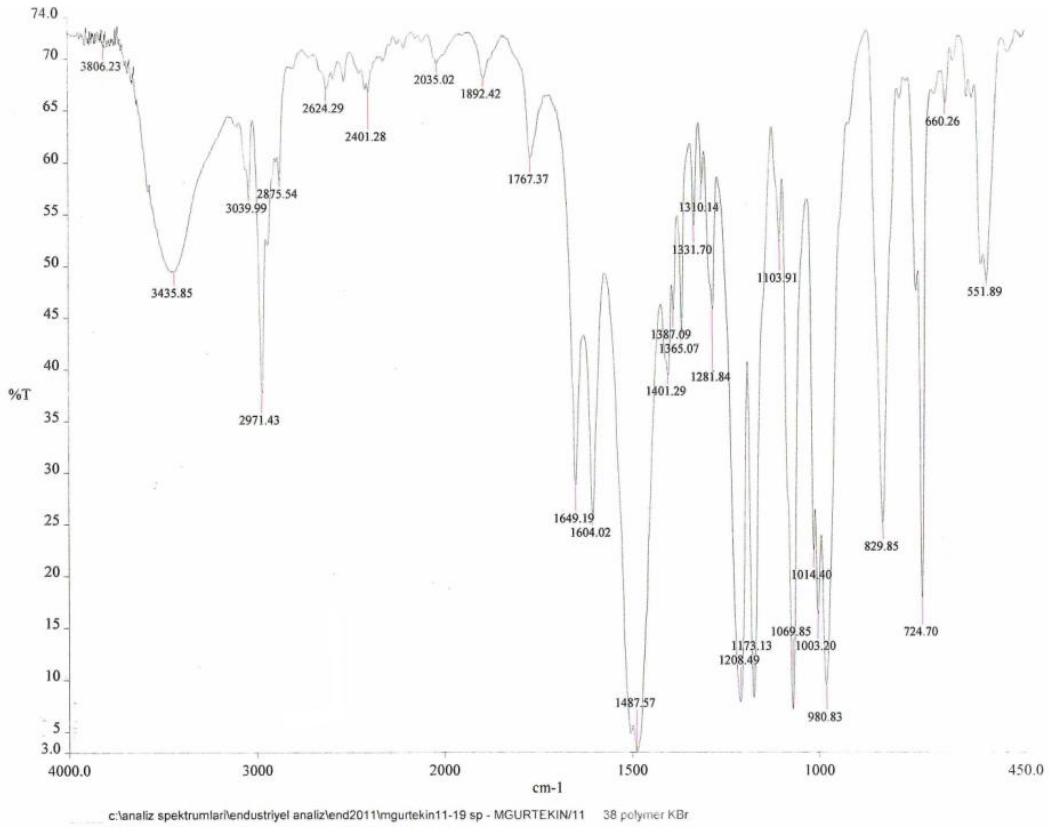
Dekaflorobifenil ve Bis A polimerine ait ^{19}F -NMR Spektrumu Şekil IV.29'de verilmiş olup, ilgili spektrum incelendiğinde (THF, 600 MHz) -154.28 ppm (s, -4F) ve -138.02 ppm (s, -4F) dekaflorobifenil'e ait olan flor yapıları tespit edilmiştir.



Şekil IV.30 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.967$)

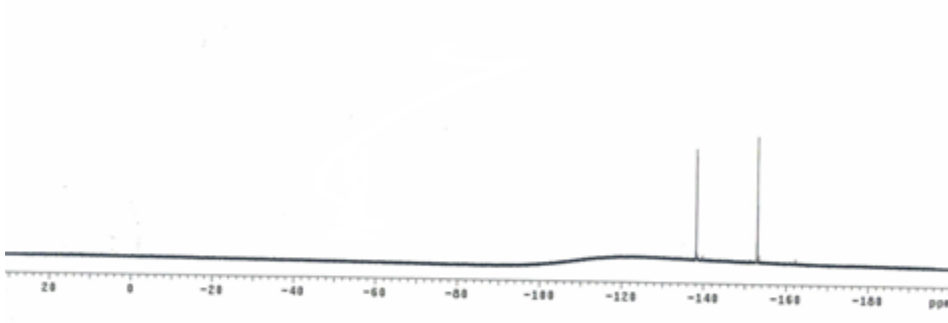
Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerlerin DSC termogramları incelendiğinde $r=0.967$ sitokiyometrik oranına sahip polimerin molekül ağırlığı $M_w = 20.870$ g/mol, camsı geçiş sıcaklığı ise 133°C olarak elde edilmiştir.

Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.977$ değerine sahip polimerin karakterizasyon sonuçları Şekil IV.31 - Şekil IV.33 aralığında verilmektedir.



Şekil IV.31 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.977$)

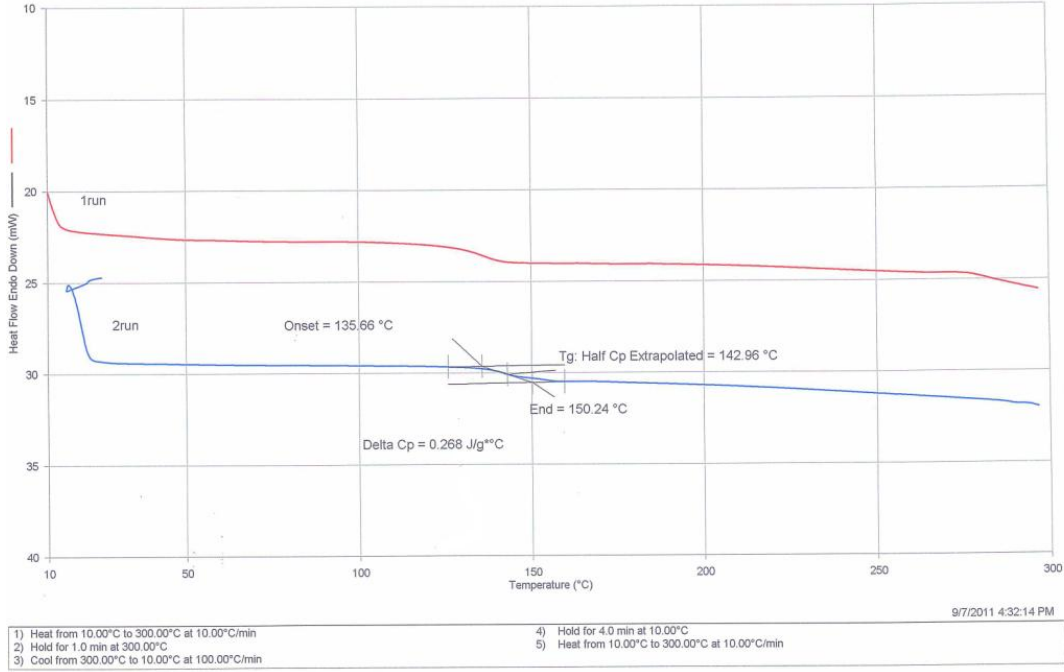
Dekaflorbifenil ve Bis A 'den çıkılarak hazırlanan polimerine ($N_A/N_B = 0.977$) ait FTIR spektrumu Şekil IV.31'de verilmekte olup ilgili polimerin sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.967$ olan FTIR spektrumu ile benzer nitelik göstermektedir.



Şekil IV.32 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin ^{19}F -NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.977$)

Dekaflorbifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan ve sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.977$ olan polimerin ^{19}F -NMR spektrumu incelendiğinde, dekaflorbifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan ve sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.967$ olan polimerle benzer yapıda olduğu görülmüştür.

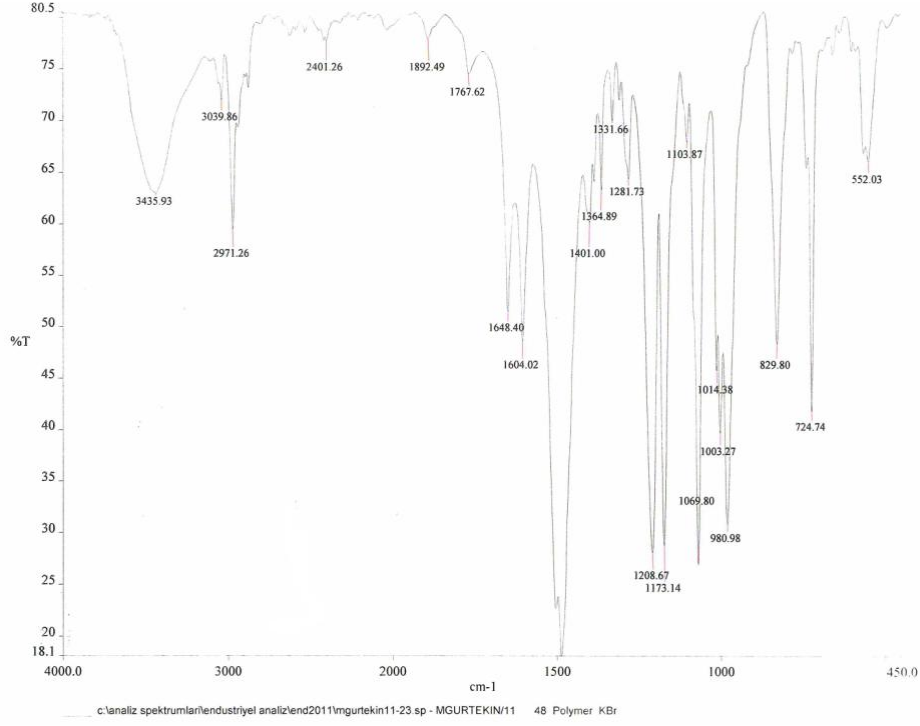
Sample Weight: 20.865 mg
Serial Number: 520A7111903
Software Version: 8.0.0.0172
Initial Purge Gas: Nitrogen
Comment: MGURTEKIN/11



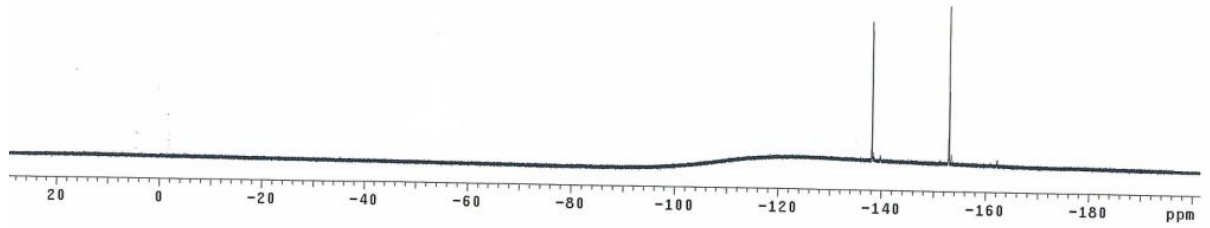
Şekil IV.33 Dekaflobifenil ve Bis A 'dan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.977$)

Dekaflobifenil ve Bis A 'dan çıkılarak hazırlanan polimerin sitokiyometrik N_A/N_B oranının 0.967'den, 0.977' ye yükseltilmesi sonucunda elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarında artış olmuş ve sonucunda da camı geçiş sıcaklıkları yükselmiştir (Şekil IV.30 ve Şekil IV.33). N_A/N_B oranı 0.967 iken (Şekil IV.30) Tg değeri 133 °C iken N_A/N_B oranı 0.977 olduğunda Tg değeri 143 °C (Şekil IV.33) olarak elde edilmiştir. Termal özelliklerdeki artış molekül ağırlığının artışına bağlı bir artıştır.

Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.987$ değerine sahip polimerin karakterizasyon sonuçları Şekil IV.34 - Şekil IV.36 aralığında verilmektedir.



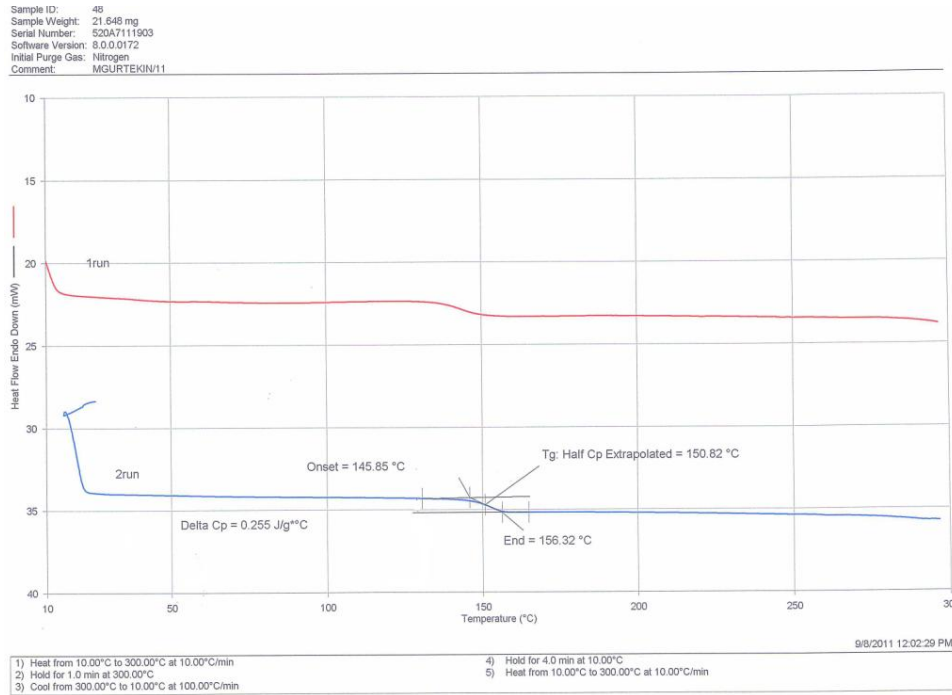
Şekil IV.34 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin FTIR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.987$)



Şekil IV.35 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin ^{19}F -NMR Spektrumu ($N_A/N_B = 0.987$)

Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan ve sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.987$ olan polimerin ^{19}F -NMR spektrumu incelendiğinde, dekaflorbifenil ve Bis A'dan çıkılarak

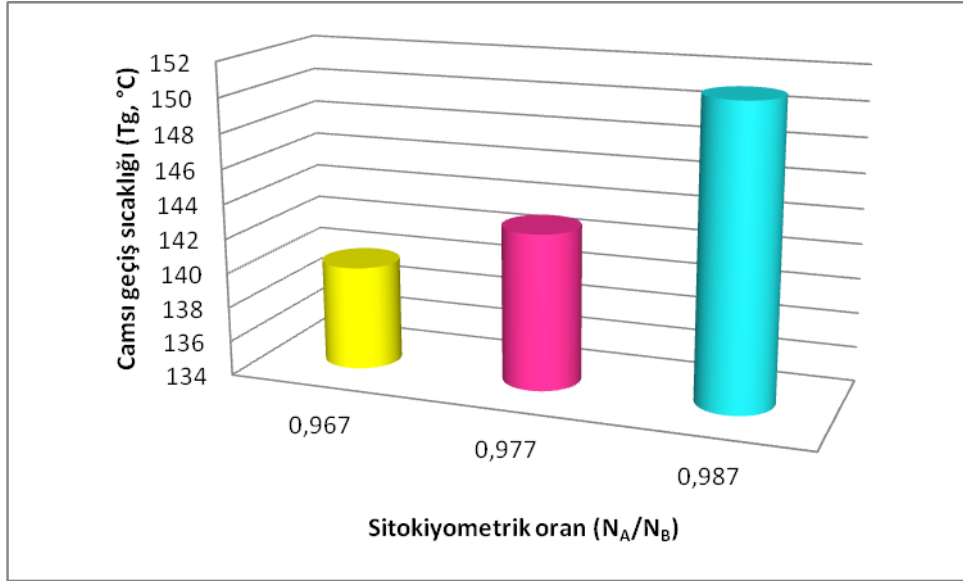
hazırlanan ve sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.967$ ve 0.977 olan polimerlerle benzer yapıda olduğu görülmüştür.



Şekil IV.36 Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerin DSC termogramı ($N_A/N_B = 0.987$)

Polimer	Mn g/mol	Mw g/mol	Mz g/mol	Polidispersite İndeksi (PDI)	Camsı geçiş sıcaklığı (T_g , °C)
Dekaflobifenil +Bis A ($N_A/N_B = 0.967$)	12.435	20.870	32.972	1.68	133
Dekaflobifenil +Bis A ($N_A/N_B = 0.977$)	20.157	31.881	48.792	1.58	143
Dekaflobifenil +Bis A ($N_A/N_B = 0.987$)	34.635	110.430	276.870	3.18	151

Tablo IV.3 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.967, 0.977, 0.987$ değerlerine sahip polimerlerin GPC ve camsı geçiş sıcaklığı sonuçları.



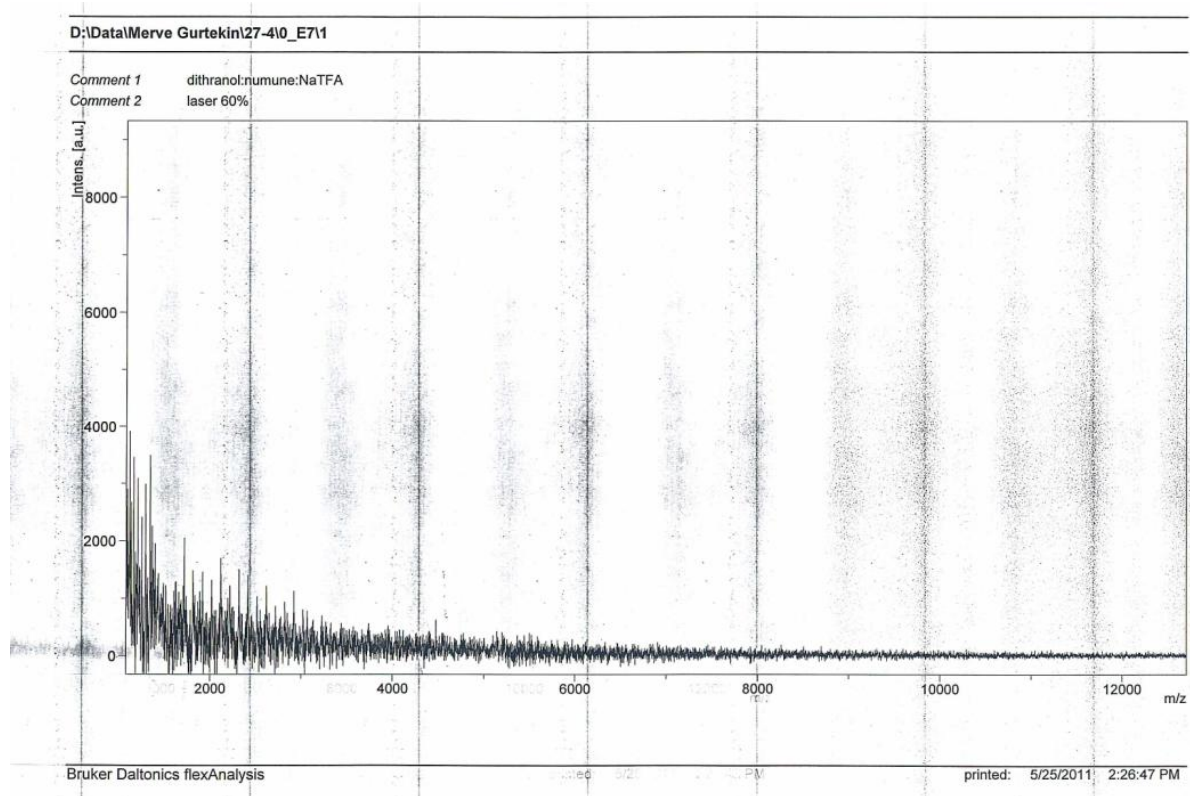
Şekil IV.37 Dekaflobifenil ve Bis A polimerinin sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.967, 0.977, 0.987$ değerlerine karşın camsı geçiş sıcaklıkları sonuçları.

Dekaflobifenil ve Bis A'dan çıkılarak hazırlanan polimerlerin DSC termogramları incelendiğinde $r=0.967$ sitokiyometrik oranına sahip polimerin camsı geçiş sıcaklığı $133\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de görülmekteyken, $r=0.977$ sitokiyometrik oranına sahip polimerin camsı geçiş sıcaklığı $143\text{ }^{\circ}\text{C}$ görülmektedir. Molekül ağırlık değerlerinin, sitokiyometrik oranın ($r = N_A/N_B$) arttırılmasıyla arttığı ve polimerin camsı geçiş sıcaklığının da buna bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir. $r = 0.987$ sitokiyometrik oranına sahip polimerin DSC termogramı incelendiğinde T_g geçişi $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerinde olduğu görülmektedir. Termal dayanımlarında da molekül ağırlıklarında görülen artışa bağlı olarak artış meydana gelmiştir. (Şekil IV.37).

IV.2.6. Dekaflobifenil ve Hidrokinon Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu

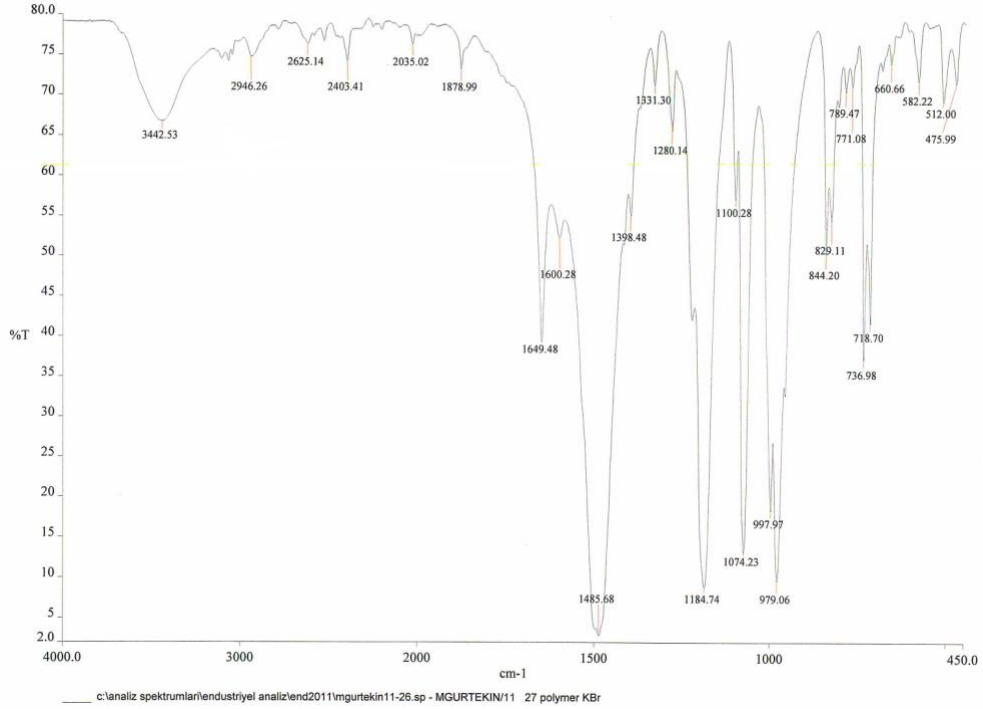
Dekaflorbifenil ve Hidrokinon monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimeri J. A. Kerres ve grubunun “Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 (2006)” makalesi esas alınarak sentezlenmiş ve uygun modifikasyonlar yapılmıştır.

İlgili makale ışığında sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 0.977$ molekül ağırlıklarına sahip Dekaflorbifenil ve Hidrokinon esaslı polimer sentezlenmiştir. Ancak; polimer sentezi sonrası çöktürme işlemi sırasında, su ve asetik asit karışında çöktürülen polimer toz şeklinde çökmüştür. Bu karakteristik yapı polimer sentezi sırasında polimerin hedeflenen molekül ağırlığına ulaşamadığının sinyalini vermektedir. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonrasında yapı aydınlatması gerçekleştirilmiştir. İlgili polimerin molekül ağırlığı ölçümü GPC’de gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle Maldi MS ve diğer karakterizasyon işlemleri içinde FTIR ve DSC kullanılmıştır.



Şekil IV.38 Dekaflorbifenil ve Hidrokinon ‘dan çıkılarak sentezlenen polimerin MALDI MS Spektrumu

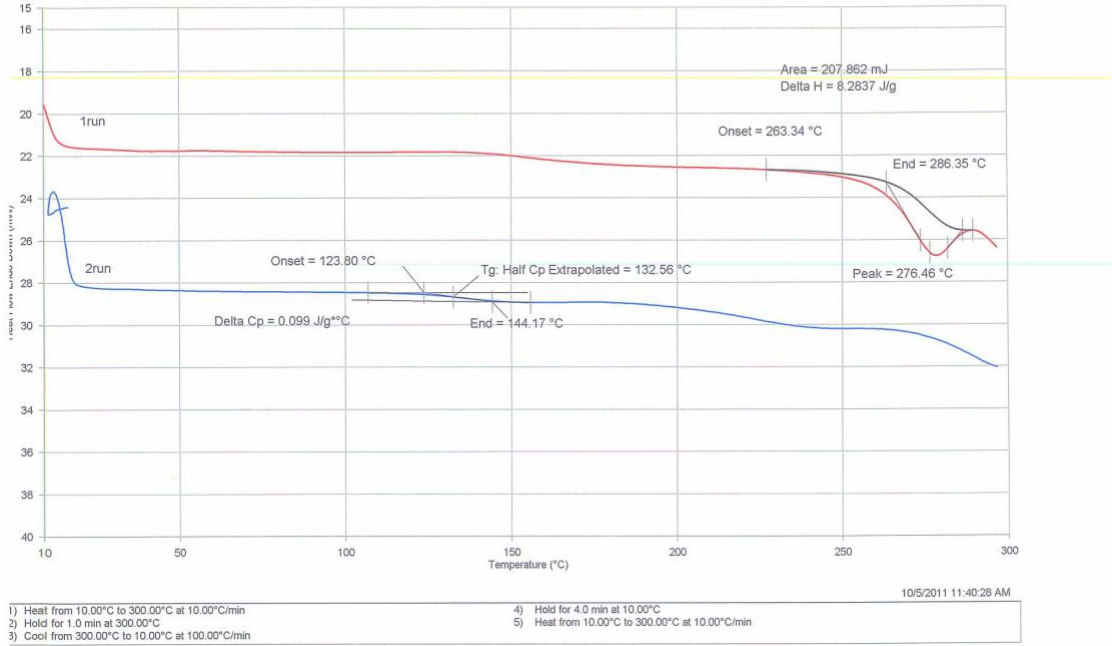
Dekaflorbifenil ve Hidrokinon'dan çıkılarak sentezlenen polimerin MALDI MS Spektrumu incelendiğinde (Şekil IV.38) polimerin molekül ağırlığının 2000-4000 g/mol ortalama boyutlarda olduğu düşünülmektedir.



Şekil IV.39 Dekaflobifenil ve Hidrokinon'dan çıkılarak sentezlenen polimerin FTIR Spektrumu.

Dekaflorobifenil ve Hidrokinon polimerine ait FTIR Spektrumu incelendiğinde Ar-O-Ar (benzen halkası-eter-benzen halkası) 1100.28 cm^{-1} de, Dekaflobifenil' e ait olan bifenil pikleri 1485.68 cm^{-1} de, Hidrokinon'un yapısında bulunan -OH piki 3442.53 cm^{-1} de, C-F pikleri $997.97-979.06 \text{ cm}^{-1}$ de, $718.70-736.98 \text{ cm}^{-1}$ de, ve 582.22 cm^{-1} de görülmektedir.

Sample Weight: 25.093 mg
Serial Number: 520A7111903
Software Version: 8.0.0.0172
Initial Purge Gas: Nitrogen
Comment: MGURTEKIN/11



Şekil IV.40 Dekaflobifenil ve Hidrokinon'dan çıkılarak sentezlenen polimerin DSC Termogramı

Polimerlerin DSC termogramı incelendiğinde ise $r=0.977$ sitokiyometrik oranına sahip polimerin camsı geçiş sıcaklığının ise 132 °C olduğu tespit edilmiştir (Şekil IV.40).

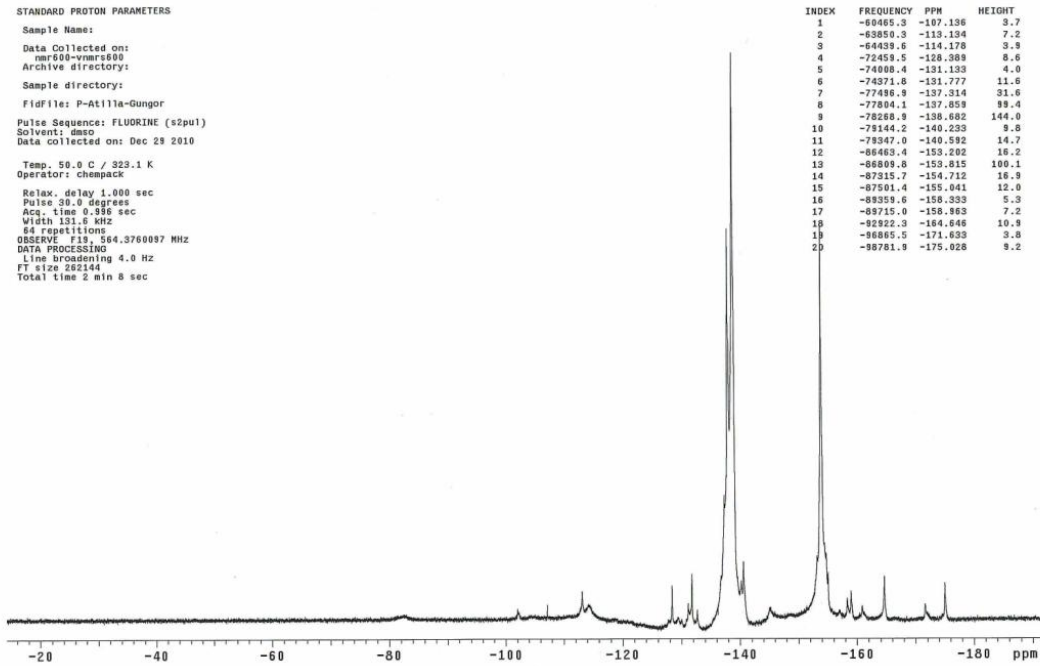
Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda Dekaflobifenil ve Hidrokinon monomerleri kullanılarak hazırlanan polimerlerin yeterince yüksek molekül ağırlıklı olmadığına karar verilmiştir.

IV.2.7. PFPPO ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu

PFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer, James E. Mc Grath ve F.W. Mercer gruplarının "Influence of chemical composition and Sequence Length on the Transport Properties of Proton Exchange Membranes" –Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol.44, 2226-2239 (2006) ve Synthesis and Characterization of Fluorinated

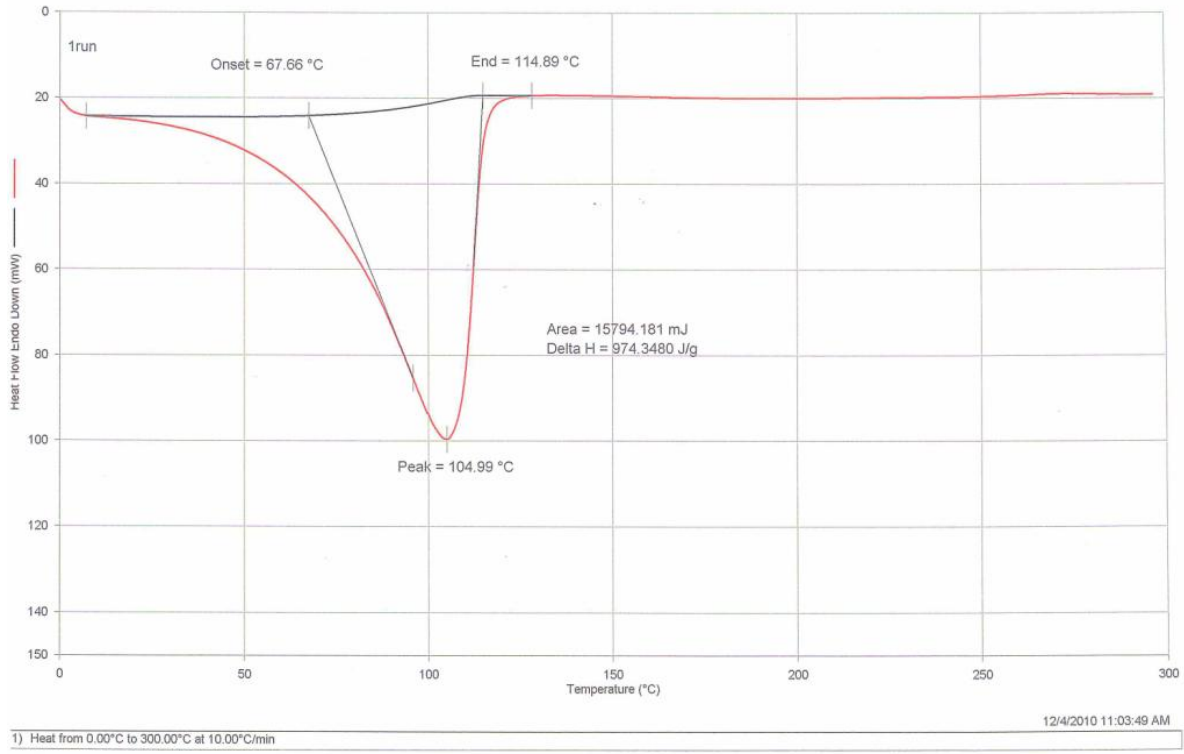
Polyetherketones Prepared from Decafluorobenzophenone” - Polymer Vol. 38 No:8 1989-1995 , (1997)” makaleleri esas alınarak sentezlenmiş ve uygun modifikasyonlar yapılmıştır.

İlgili makaleler ışığında sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 1$ molekül ağırlıklarına sahip PFPPO ve Bis A esaslı polimer sentezlenmiştir. PFPPO ve Bis A esaslı polimer sentezi sonrasında ^{19}F -NMR ile yapılan karakterizasyon işlemleri sırasında, proje kapsamında yeni sentezlenen PFPPO monomerinden kaynaklanan safsızlık pikleri gözlenmiştir. Bu safsızlıklardan dolayı sentezlenmesi planlanan poliarilen eter istenilen molekül ağırlığında sentezlenememiş ve GPC ile molekül ağırlığı tespit edilememiştir.



Şekil IV.41 PFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimerin ^{19}F -NMR Spektrumu.

Yeni sentezlenen ilgili polimerin DSC ile yapılan termal analizi sonucunda 105 °C’de erime noktası tespit edilmiştir (Şekil IV.42). Polimerin kristalin yapısı nedeniyle düşük çözünürlüğü GPC ile molekül ağırlığı tayinini mümkün kılmamıştır.



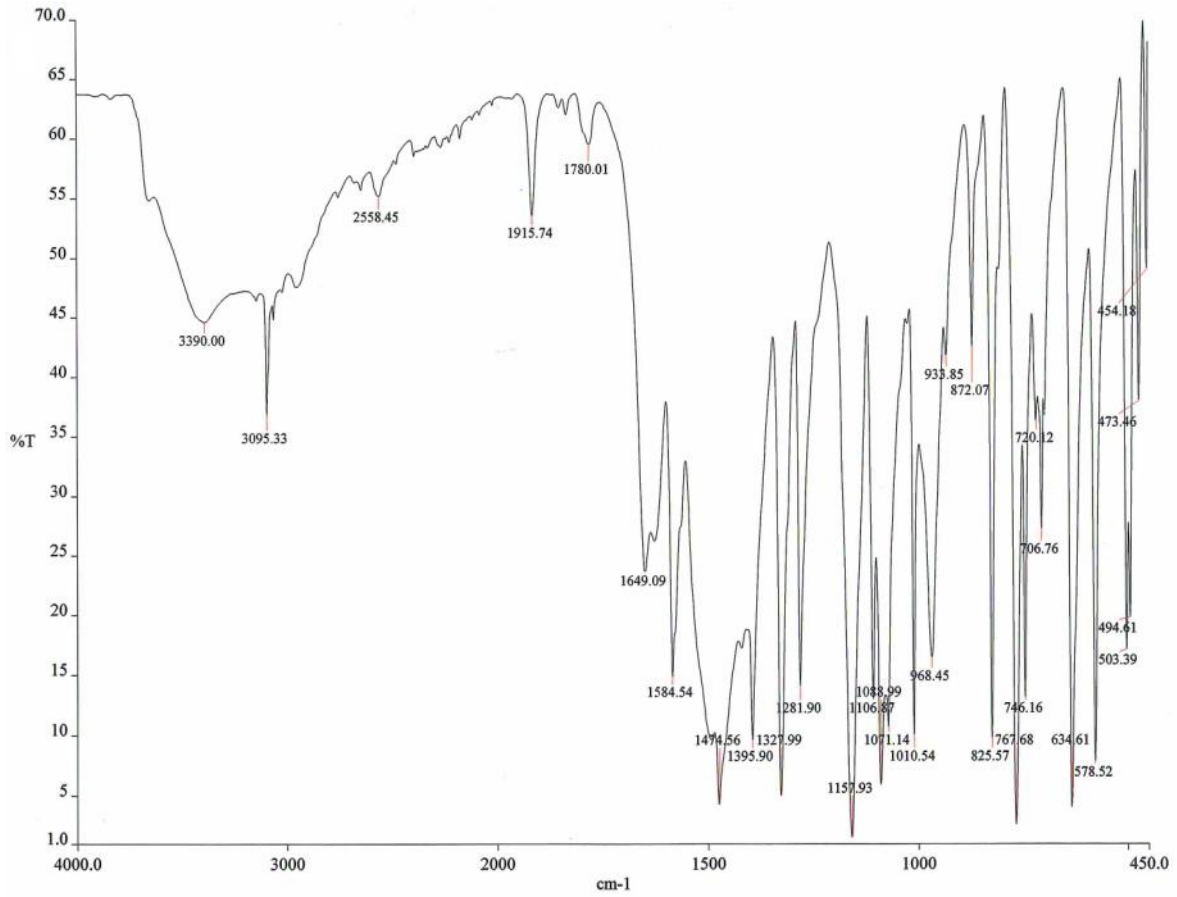
Şekil IV.42 PFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimerin DSC Termogamı

IV.2.8. PFPPO-OH ve DCDPS Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Polimerin Karakterizasyonu

PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimeri J. A. Kerres ve grubunun “Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 (2006)” makalesi esas alınarak sentezlenmiş ve uygun modifikasyonlar yapılmıştır.

İlgili makale ışığında sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 1$ molekül ağırlıklarına sahip PFPPO-OH ve DCDPS esaslı polimer sentezlenmiştir. İlgili polimerin karakterizasyon işlemleri FTIR, $^1\text{H-NMR}$, DSC ve XRD kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

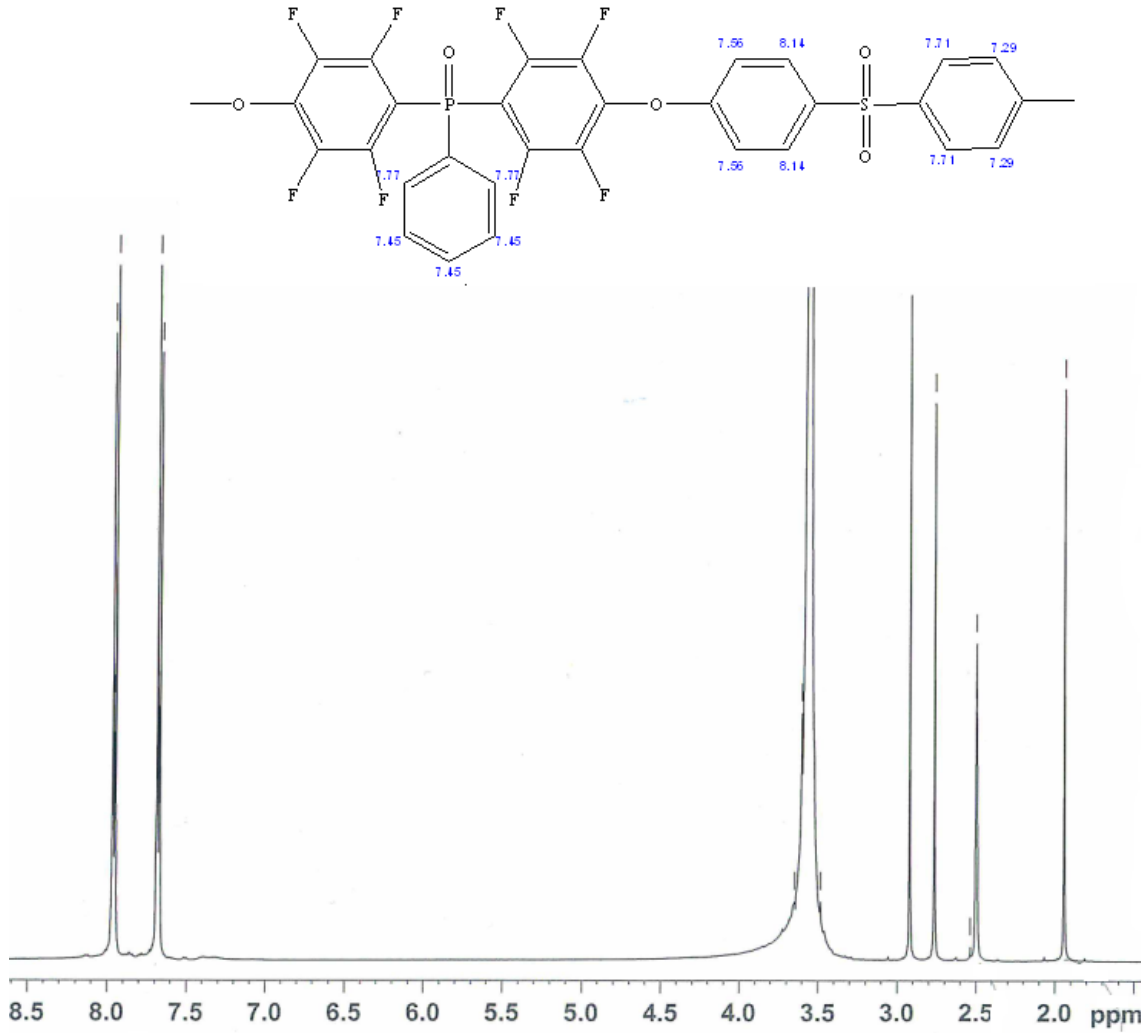
PFPPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait yapı aydınlatılması FTIR spektroskopisi ile yapılmış olup FTIR spektrumu incelendiğinde; 1395.90 cm^{-1} 'de (P=O), 1281.90 cm^{-1} 'de (C-F), 3095.33 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) ve 1584-1649 cm^{-1} civarında aromatik (C=C) gerilme pikleri, 1010.54 cm^{-1} S=O simetrik, 1088.99 cm^{-1} S=O asimetrik, 1157.93 cm^{-1} S=O sülfon pikleri sentezlenen yapının varlığını kanıtlamaktadır (Şekil IV.43).



Şekil IV.43 PFPPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait FTIR Spektrumu.

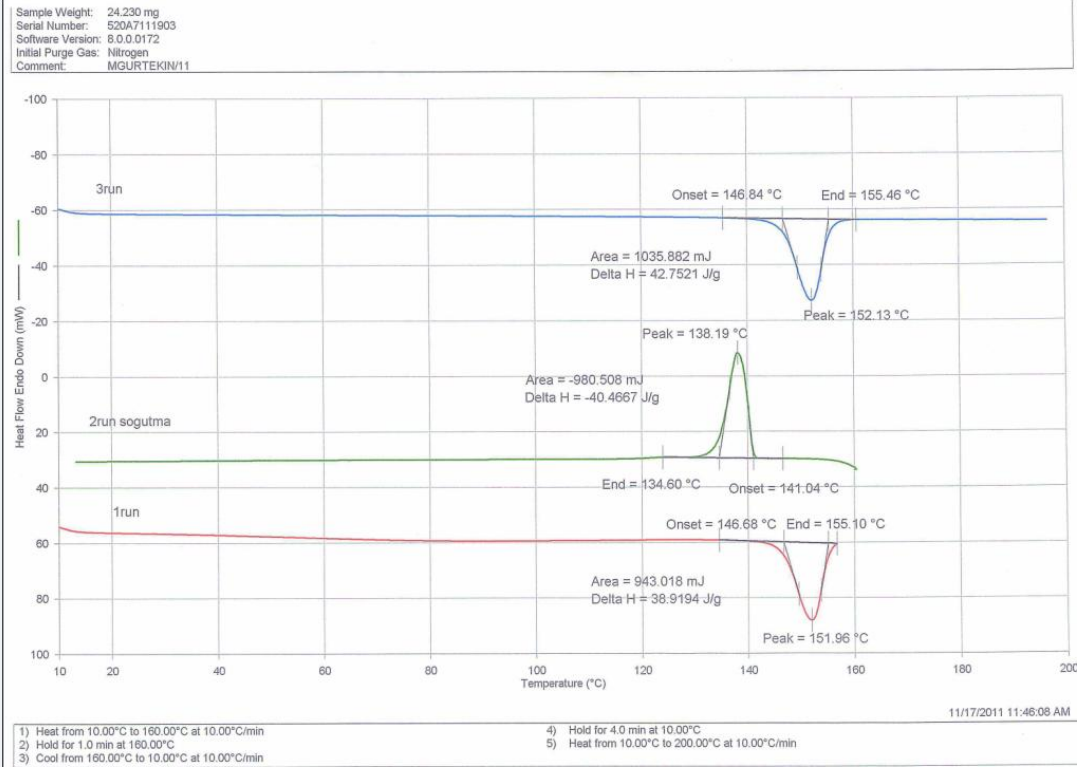
Şekil IV.44'da yer alan ^1H -NMR Spektrumu incelendiğinde PFPPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin yapısında bulunan aromatik halkaya bağlı – H gruplarının değerlikleri şekilde belirtildiği gibi çıkması beklenir. Ayrıca DMSO ve

DMAc'den kaynaklanan solvent pikleri polimerin iyi kurutulamadığını göstermektedir.



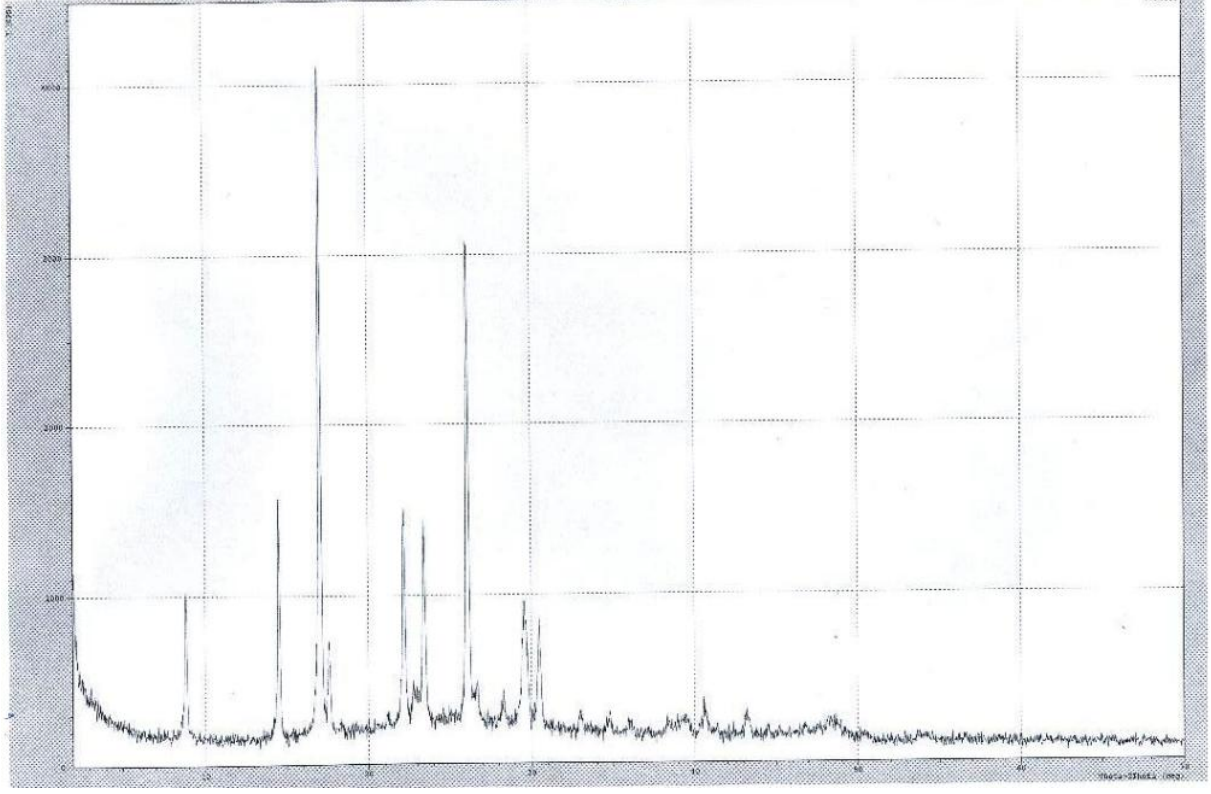
Şekil IV.44 PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait ¹H-NMR Spektrumu.

PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait termal karakterizasyon sonucu Şekil IV.45'de verilmektedir. 3 aşamalı olarak gerçekleştirilen termal analiz çalışmasının ilk aşamasında gerçekleştirilen ısıtma sonrasında 151,96 °C'de erime piki gözlenmiş olup, şok soğutma sonrası gerçekleştirilen ikinci aşama, sonrasında gerçekleştirilen 3. Aşamada ise 152 °C' de erime piki gözlemlenmiştir. Soğutma aşamasında ise ayrıca 138 °C' de polimerin kristal piki verdiği görülmüştür.



Şekil IV.45 PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait DSC Termogramı.

DSC termogramında tespit edilen kristalin pikinin varlığından sonra ilgili polimerde XRD analizi gerçekleştirilmiş olup elde edilen spektrum ise Şekil IV.46'de verilmektedir. Termal analizler ve XRD analizi sonucunda PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin kristalin yapıda bir polimer olduğu tespit edilmiştir.



Şekil IV.46 PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sentezine ait XRD patterni.

PFPPO-OH ve DCDPS monomerlerinden çıkılarak hazırlanan homopolimer yüksek kristalinitesi ve düşük çözünürlüğü nedeniyle molekül ağırlığı tayini yapılamamıştır. Bu nedenle çözünürlüğü ve molekül ağırlığını kontrol etmek amacıyla PFPPO-OH monomer oranı azaltılarak, Bis A ve 6F Bis A monomerleri komonomer olarak kullanılarak kopolimer sentezleri gerçekleştirilmiştir.

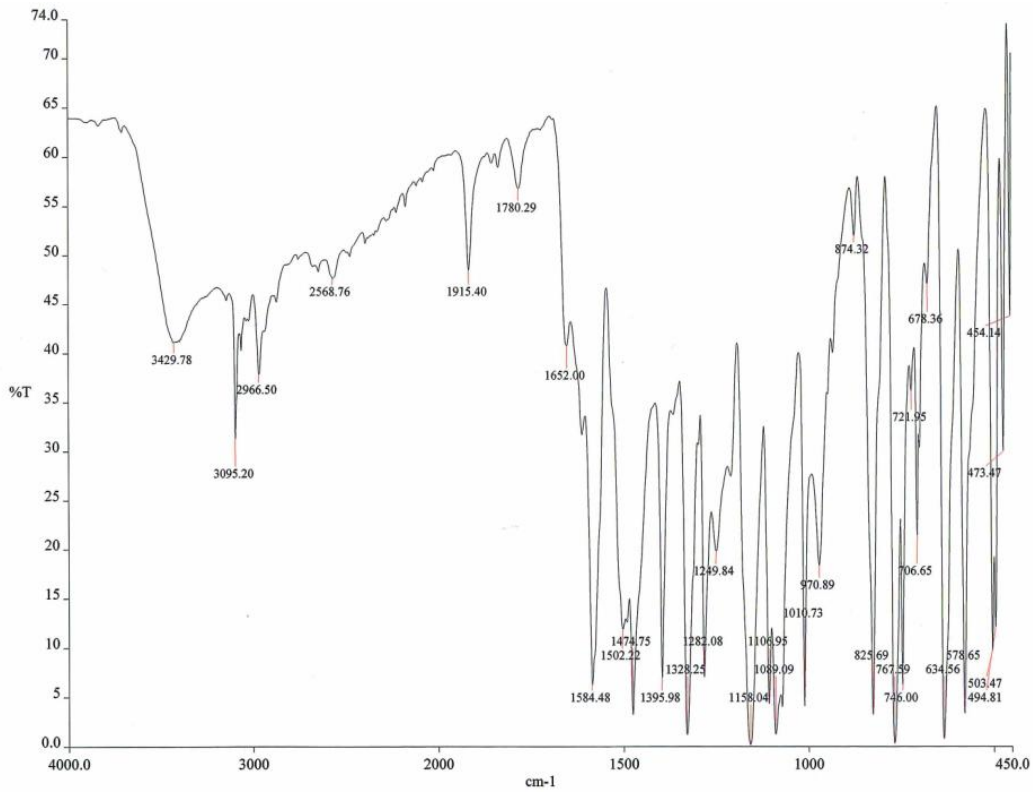
IV.2.9. PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Kopolimerin Karakterizasyonu

PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimeri, J. A. Kerres ve grubunun “Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers- Journal of Polymer

Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 (2006)” makalesi esas alınarak sentezlenmiş ve uygun modifikasyonlar yapılmıştır.

İlgili makale ışığında sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 1$ molekül ağırlıklarına sahip PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A esaslı kopolimer sentezlenmiştir. İlgili kopolimerin karakterizasyon işlemleri FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve DSC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca GPC ile yapılan molekül ağırlığı tayininde ilgili polimerin ortalama molekül ağırlığı 3.715 g/mol olarak ölçülmüştür.

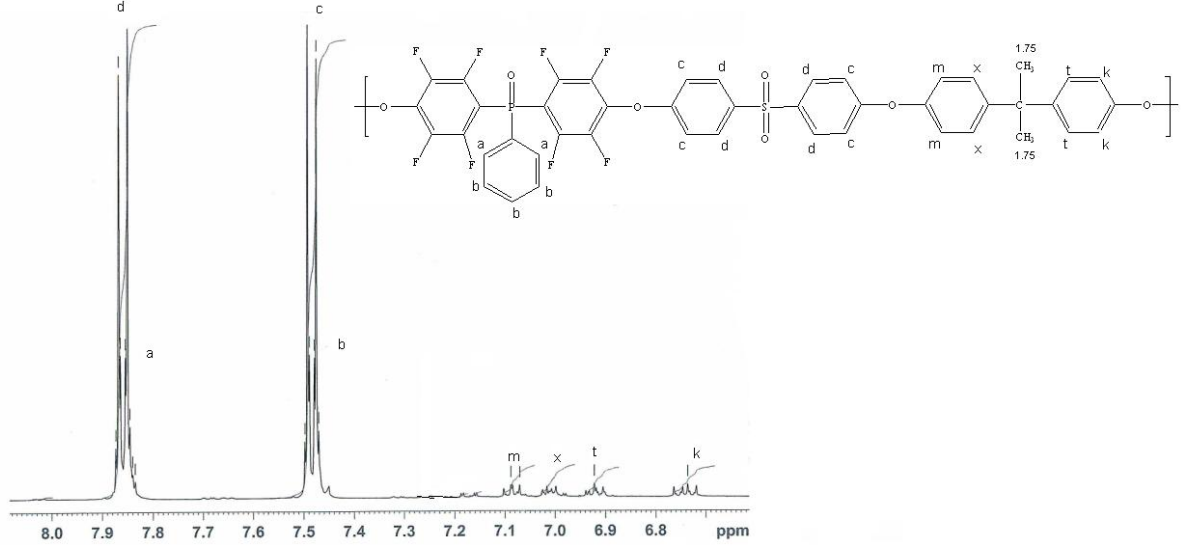
PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait yapı aydınlatılması FTIR spektroskopisi ile yapılmış olup FTIR spektrumu incelendiğinde; 1395.98 cm^{-1} 'de (P=O), 1282.08 cm^{-1} 'de (C-F), 3095.20 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) ve $1584\text{--}1652\text{ cm}^{-1}$ civarında aromatik (C=C) gerilme pikleri, 1010.73 cm^{-1} S=O simetrik, 1089.09 cm^{-1} S=O asimetrik, 1158.04 cm^{-1} S=O sülfon, 1249.84 cm^{-1} C-O-C pikleri sentezlenen yapının varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil IV.47 PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine

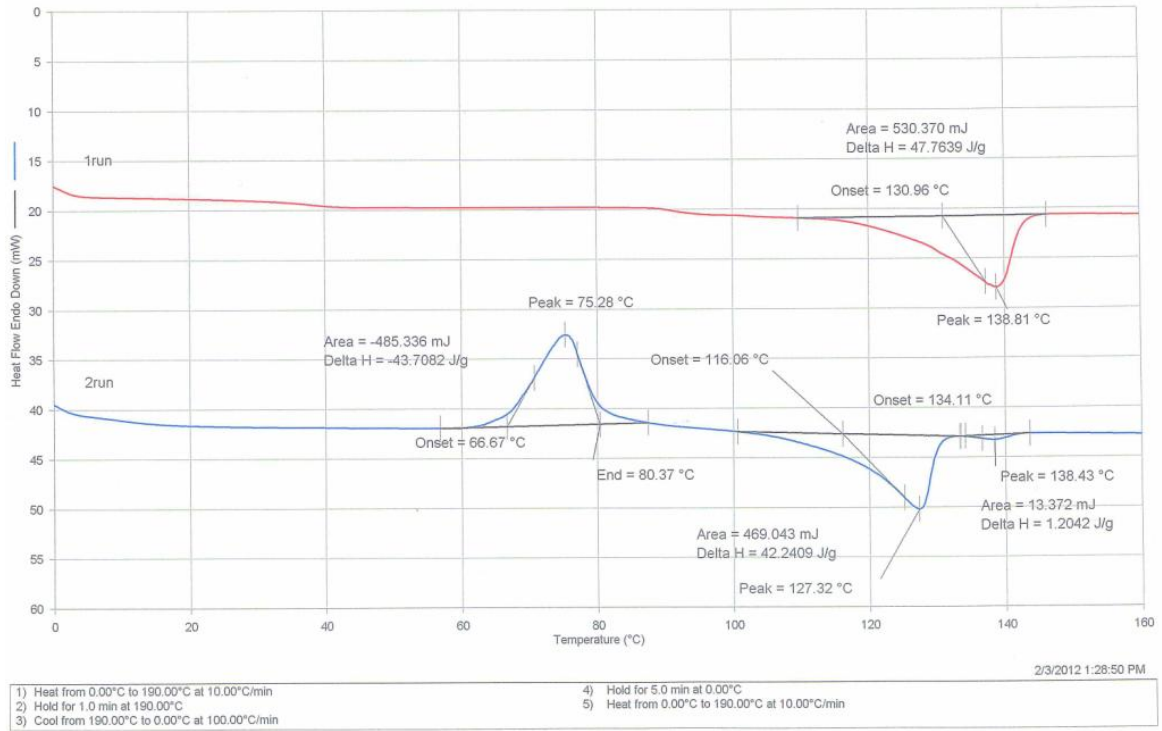
ait FTIR Spektrumu.

Şekil IV.48'de yer alan ^1H -NMR Spektrumu incelendiğinde PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimerin yapısında-H gruplarının değerlikleri şekilde belirtildiği gibi çıkmaktadır.



Şekil IV.48 PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait ^1H -NMR Spektrumu.

PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait termal karakterizasyon sonucu Şekil IV.49'de verilmektedir. DSC ile gerçekleştirilen termal analiz çalışmasında 138 °C' de erime, 75 °C de ise kristalin yapı varlığı tespit edilmiştir.



Şekil IV.49 PFPPO-OH, DCDPS ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait DSC Termogramı.

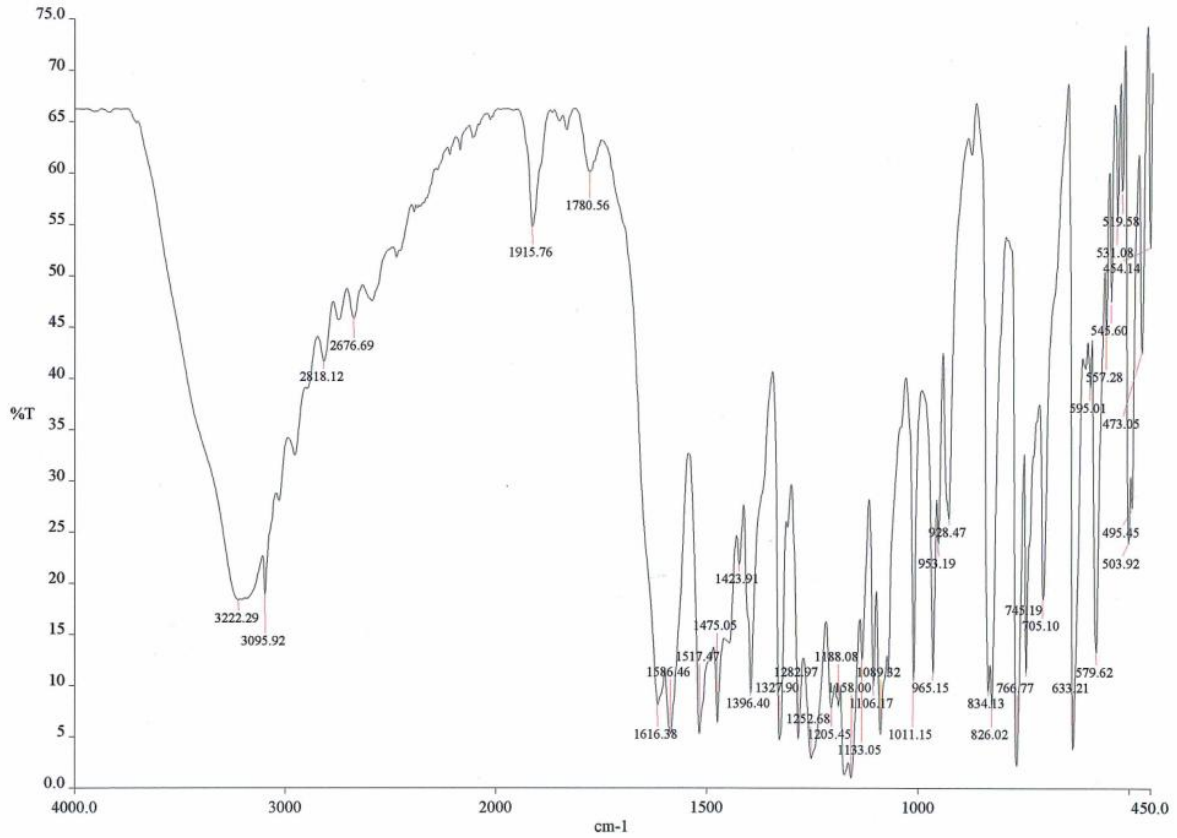
IV.2.10. PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Kopolimerin Karakterizasyonu

PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimeri, J. A. Kerres ve grubunun “Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 (2006)” makalesi esas alınarak sentezlenmiş ve uygun modifikasyonlar yapılmıştır.

İlgili makale ışığında sitokiyometrik oranı $N_A/N_B = 1$ molekül ağırlıklarına sahip PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A esaslı kopolimer sentezlenmiştir. İlgili kopolimerin karakterizasyon işlemleri FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve DSC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca GPC

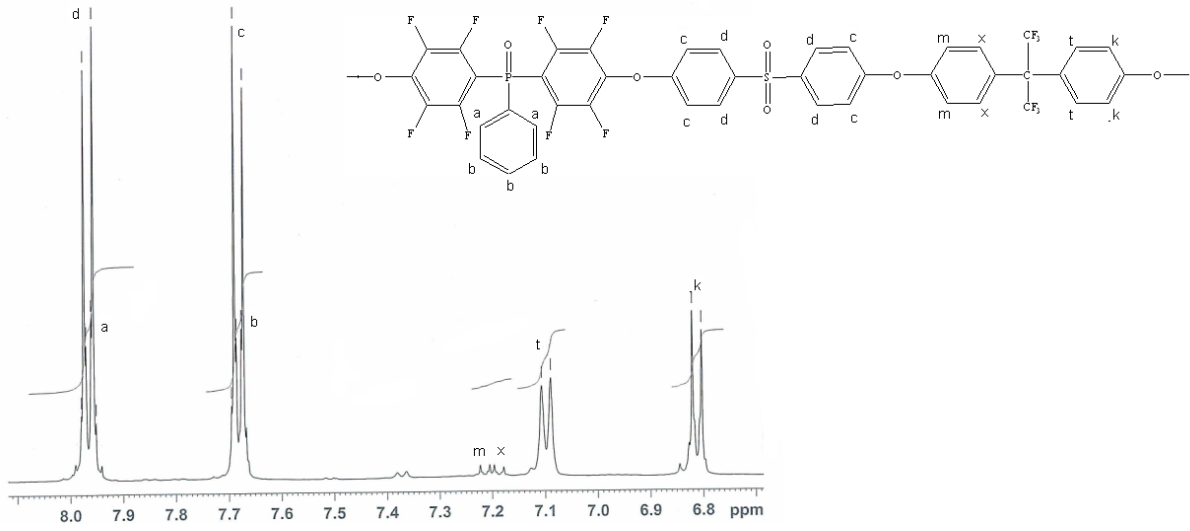
ile yapılan molekül ağırlığı tayininde ilgili polimerin ortalama molekül ağırlığı 4.673 g/mol olarak ölçülmüştür.

PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait yapı aydınlatılması FTIR spektroskopisi ile yapılmış olup FTIR spektrumu incelendiğinde; 1396.40 cm^{-1} 'de (P=O), 1282.97 cm^{-1} 'de (C-F), 3095.92 cm^{-1} 'de aromatik (-CH) ve 1586-1616 cm^{-1} civarında aromatik (C=C) gerilme pikleri, 1011.15 cm^{-1} S=O simetrik, 1089.32 cm^{-1} S=O asimetrik, 1158.00 cm^{-1} S=O sülfon, 1252.68 cm^{-1} C-O-C pikleri sentezlenen yapının varlığını kanıtlamaktadır.



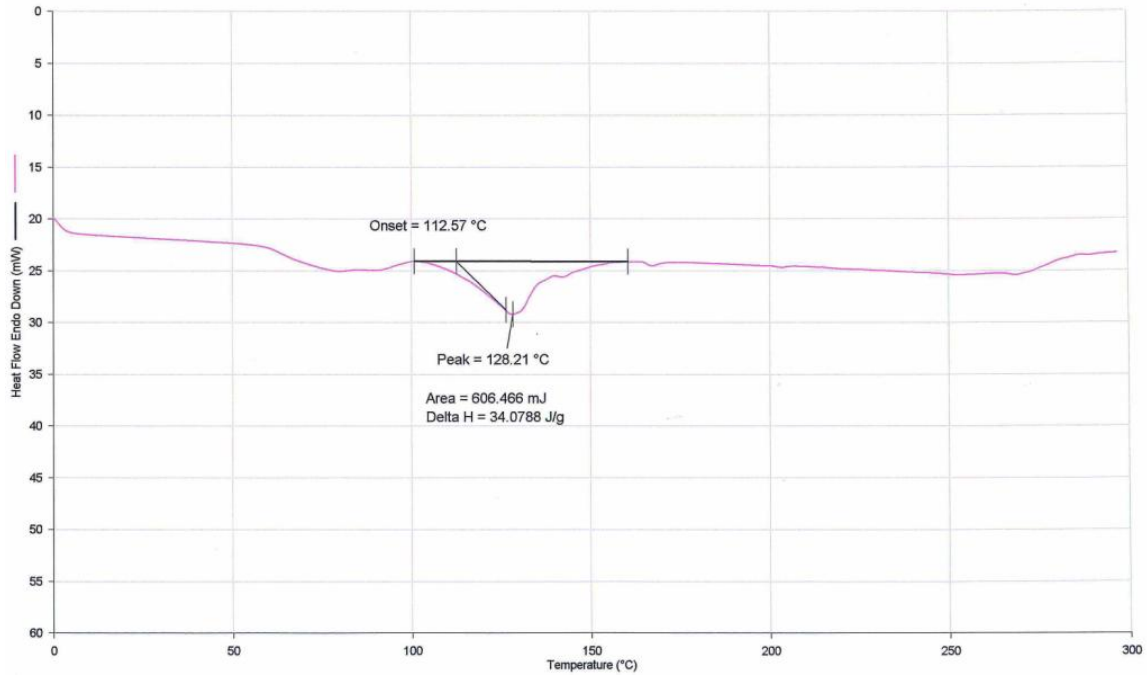
Şekil IV.50 PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait FTIR Spektrumu.

Şekil IV.51'de yer alan ^1H -NMR Spektrumu incelendiğinde PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimerin yapısında-H gruplarının değerlikleri şekilde belirtildiği gibi çıkmaktadır.



Şekil IV.51 PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait ^1H -NMR Spektrumu.

PFPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait termal karakterizasyon sonucu Şekil IV.52'de verilmektedir. DSC ile gerçekleştirilen termal analiz çalışmasında 128 °C'de erime piki gözlenmiştir.



Şekil IV.52 PFPPPO-OH, DCDPS ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan kopolimer sentezine ait DSC Termogramı.

IV.3. Sülfonlanmış Polimerlerin Karakterizasyonları

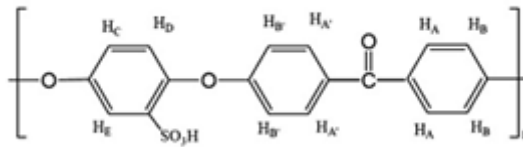
Bu proje kapsamında, sülfonlanmış polimerlerin kimyasal yapısındaki değişimler FTIR ve NMR yöntemi ile ısı özelliklerindeki değişimler ise Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemleri ile incelenmiştir. Potansiyometrik titrasyon ile iyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir. Kullanılan bu yöntemler aşağıda belirtildiği gibidir.

FTIR Yöntemi

Polimerlerin infrared spektrumları, Perkin Elmer Pyris One FTIR Spektrofotometresi kullanılarak çekilmiştir. Proje kapsamında sentezlenen polimerlerin sülfonasyon reaksiyonları ve SPEEK örnekleri KBr tabletleri yapılarak hazırlanmıştır.

NMR Yöntemi

Sülfonlu polimerlerin sülfonasyon dereceleri ^1H -NMR spektrumlarından tayin edilebilir. ^1H -NMR Spektroskopisinde SPEEK polimeri için aromatik protonların isimlendirilmesi Şekil IV.53'de verilmiştir.



Şekil IV.53 SPEEK polimerinin tekrarlanan birimi için aromatik protonların isimlendirilmesi.

Her bir SO₃H grubu E pozisyonundadır ve H_E sinyalinin boyu -SO₃H miktarına bağlıdır. H_E sinyalinin pik alanı ile tekrarlanan birimdeki diğer protonların sinyallerinin pik alanlarına oranı aşağıdaki gibidir:

$$\frac{n}{12 - 2n} = \frac{AH_E}{\sum AH_{A,A',B,B',C,D}} \quad (0 \leq n \leq 1)$$

Burada n; E pozisyonundaki proton sayısı, bir başka deyişle, -SO₃H grubunun sayısıdır. Böylece sülfonasyon derecesi aşağıdaki denklemdeki gibi tanımlanır.

$$DS = \%100 \times n$$

Potansiyometrik titrasyon yöntemi

Bu yöntem ile İyon Değişim Kapasitesi (IEC) ve Sülfonasyon Derecesi (%SD) uygulama ve hesaplama yöntemleri “III.3.5.Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi” bölümünde anlatıldığı şekliyle gerçekleştirilmiştir.

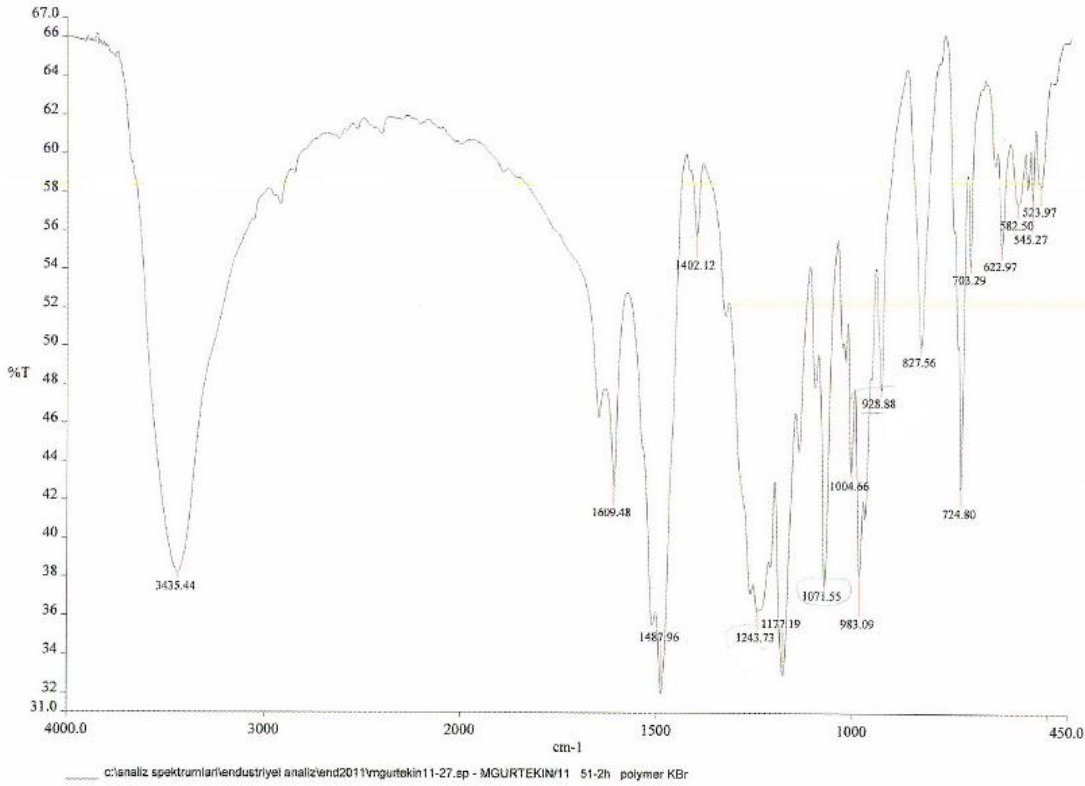
Bu projede sülfonasyon derecesinin saptanmasında; NMR yöntemiyle kıyaslandığında daha kesin sonuçlar verdiğinden titrasyon yöntemi tercih edilmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

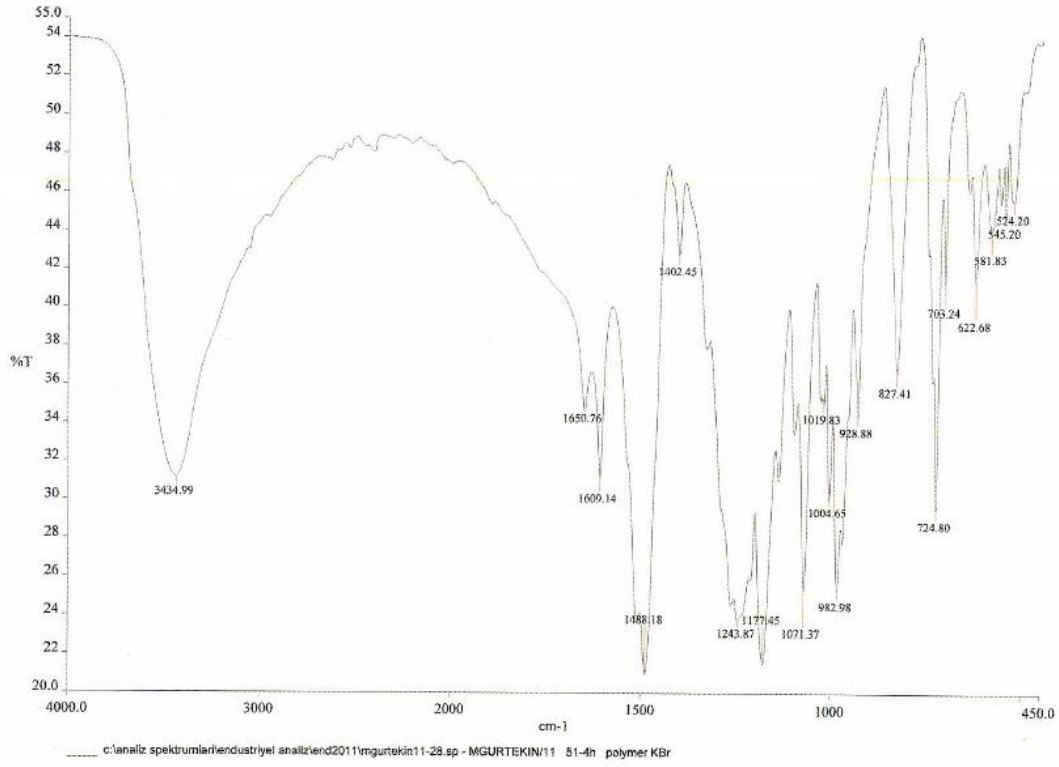
Sülfonlanan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve/veya erime sıcaklıkları (T_m) Perkin Elmer Pyris 1 Model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. DSC ölçümleri azot atmosferi altında, 10°C/dak ısıtma hızı uygulanarak yapılmıştır.

IV.3.1. Dekaflobifenil ve 6F Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Sülfolanmış Polimerin Karakterizasyonu

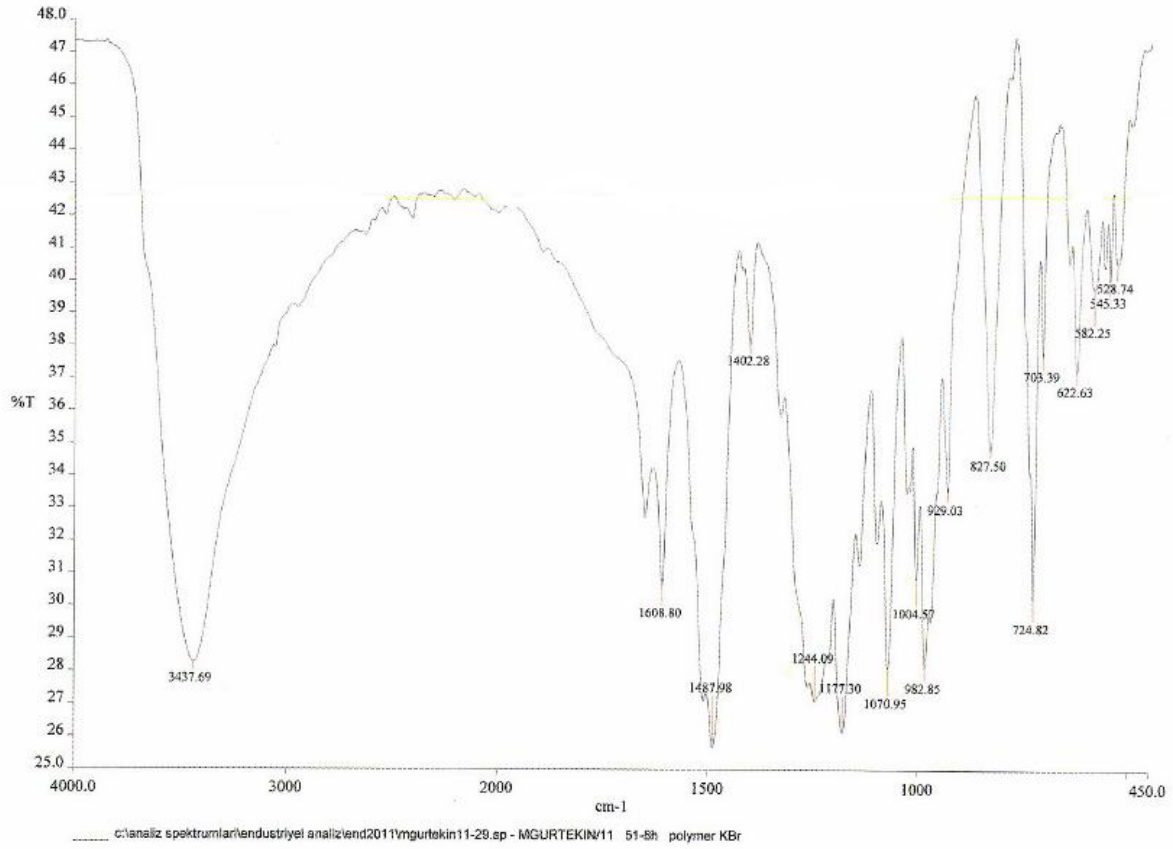
Sitokiyometrik imbalans değeri $r = NA/NB = 0.977$ olan Dekaflobifenil ve 6F Bis A' dan çıkılarak elde edilen polimerin sülfolasyon reaksiyonları farklı sülfolama ajanları kullanılarak farklı sürelerde ve sıcaklıklarda yapılmış ve optimize edilmiştir. Yapılan optimizasyon sonunda %20 SO_3 içeren dumanlı sülfürik asit sülfolama ajanı IEC ve SD (%) değerleri göz önüne alınarak seçilmiştir. Bu polimerin karakterizasyon işlemleri, FTIR, SEM, IEC, SD(%) ve DSC kullanılarak yapılmıştır.



Şekil IV.54 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan **2 saat sülfolanmış** polimerin FTIR Spektrumu.

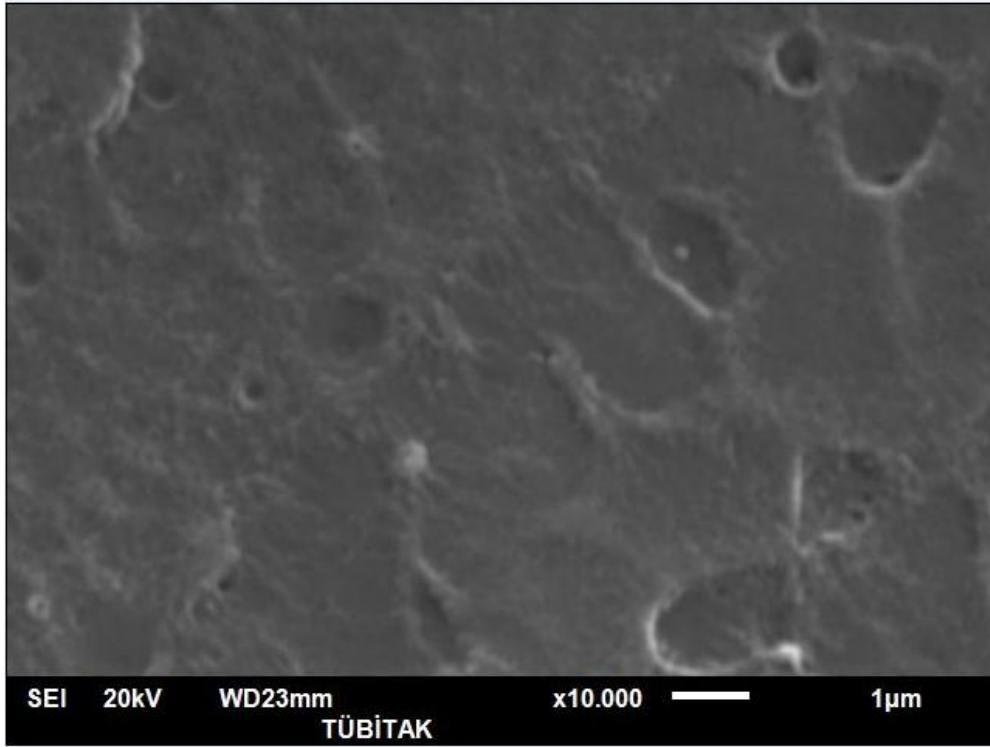


Şekil IV.55 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan **4 saat sülfonlanmış** polimerin FTIR Spektrumu.

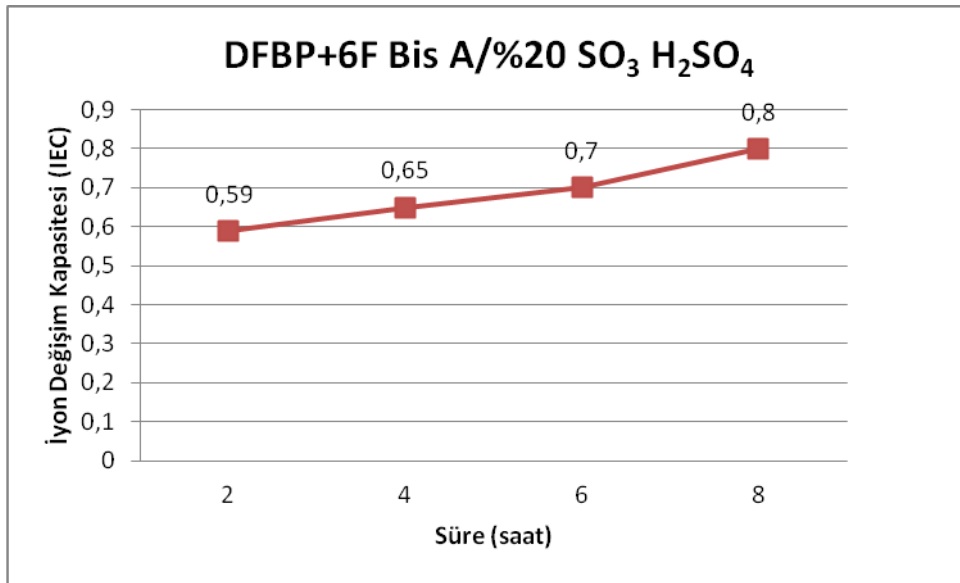


Şekil IV.56 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan **8 saat sülfonlanmış** polimerin FTIR Spektrumu.

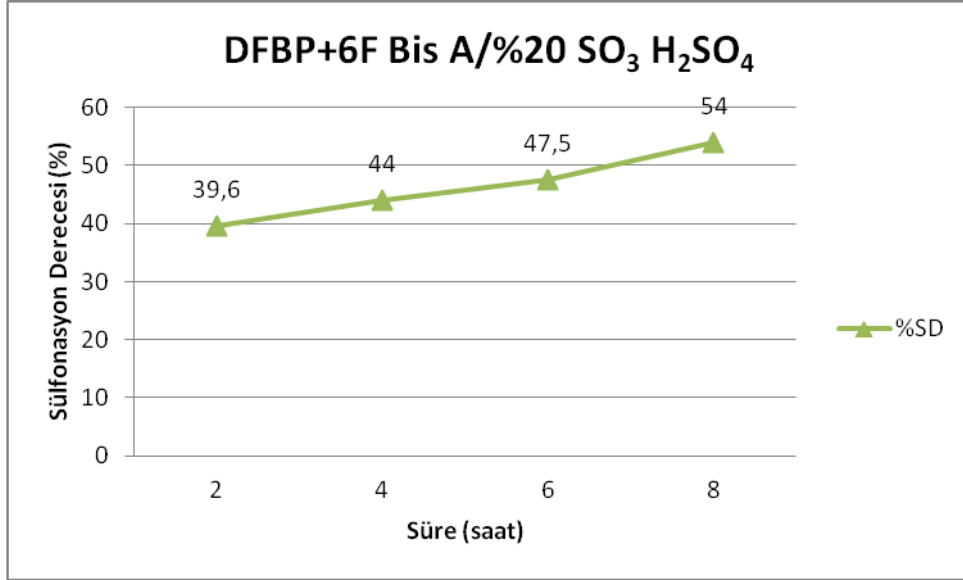
Dekaflobifenil ve 6F BİS A polimerine ait FTIR Spektrumu incelendiğinde polimerik ana zincire ait Ar-O-Ar (benzen halkası-eter-benzen halkası) pikleri 1004.57 cm^{-1} , alifatik flor pikleri ($-\text{CF}_3$) 929.03 cm^{-1} civarında görülmektedir. Tüm spektrumlarda $1244.09\text{-}1177.30 \text{ cm}^{-1}$ aralığında SO_3 grubunun simetrik-asimetrik streching pikleri görülmektedir. Bu durum sülfonasyonun gerçekleştiğini kanıtlayan bulgulardan biridir. Ancak sülfonasyon miktarını FTIR den hesaplamak çok doğru sonuç vermediği için titrasyon metodu kantitatif analiz için tercih edilmiştir. (Şekil IV.54 - Şekil IV.56).



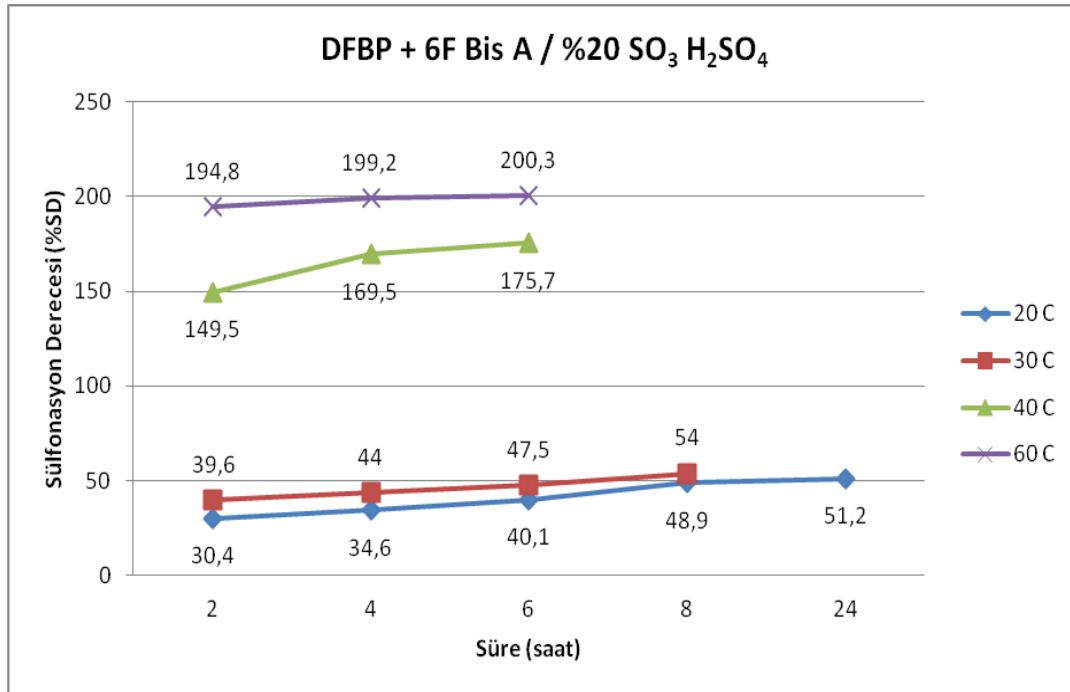
Şekil IV.57 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak elde edilen sülfonlanmış polimerin kullanımıyla hazırlanmış membranda SEM görüntüsü (10.000 büyütme/kesit)



Şekil IV.58 DFBP- 6F Bis A/ %60 SO₃ H₂SO₄ sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) 30 °C zamana göre değişim grafiği.



Şekil IV.59 DFBP- 6F Bis A / %20 SO₃ H₂SO₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) 30 °C zamana göre değişim grafiği.



Şekil IV.60 DFBP- 6F Bis A / %20 SO₃ H₂SO₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) farklı sıcaklıklarda zamana göre değişim grafiği (20-30-40-60°C).

Dört farklı sıcaklıkta (20 °C, 30 °C, 40 °C ve 60°C) %20 SO₃ sülfürik asit ile farklı sürelerde gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonları sonunda %30 ile 200 arasında sülfonasyon derecesine (SD) sahip DFBP- 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer elde edilmiştir. % 200 lük sülfonasyon değeri polimerin her bir tekrarlanan ünitesinde 2 adet sülfon grubu olduğunu ifade eder. Her bir sülfonasyon sıcaklığı için reaksiyon süresi ile DFBP- 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerinin sülfonasyon derecesindeki değişim

Şekil IV.60'de gösterilmiştir. Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen sülfonasyonlarda reaksiyon süresi arttıkça sülfonasyon derecesi de artar. %55- 60'ın üstünde SD değerine sahip sülfonlu polimerler nötralizasyon aşamasında fazla sülfonlandıklarından dolayı suda çözünürler ve bu durum membran olarak kullanımını engeller. Bu nedenle membran uygulamaları için SD değeri %54 olan 30 °C' de 8 saat sülfonasyon koşulları seçilmiştir. 40 ve 60 °C sıcaklıklarda elde edilen yüksek sülfonasyon değerlerine sahip polimerlerin %15 Dimetil asetamid (DMAc) çözücüsünde hazırlanan çözeltilerinde, Şekil IV.61'de görüldüğü gibi aşırı sülfonasyondan dolayı çapraz bağlanma ve sonucunda jelleşme gözlenmiştir.

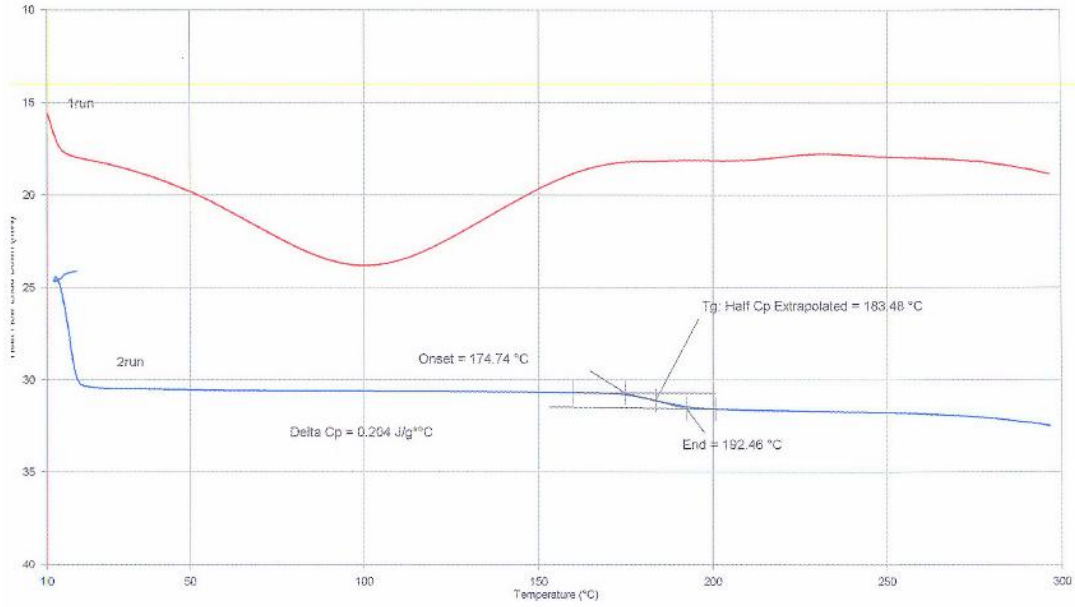


Şekil IV.61 DFBP- 6F Bis A/ %60 SO₃ H₂SO₄ polimerinin 40 ve 60 °C de farklı sürelerde sülfonasyonu sonucu DMAc ile çözülerek hazırlanan polimer çözeltilerinin jel görünümü.

Diğer taraftan, yüksek sıcaklıklarda sülfonasyon hızı artmaktadır. 60 °C'de yaklaşık 2 saatte polimerin % 195'i sülfolanırken, 30°C'de bu değere 24 saatin sonunda bile ulaşılamamaktadır. 30°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sülfonasyon reaksiyonunun çok hızlı gerçekleşmesi, reaksiyonun kontrol edilememesine ve istenilenin çok üzerinde sülfonasyon derecelerine sahip polimerlerin elde edilmesine neden olur. Öte yandan sülfonasyon sıcaklığı düştükçe, sülfonasyon hızı da düşer. 30°C'nin altındaki sıcaklıklarda sülfonasyon daha kontrollü gerçekleştirilebilir. Örneğin, 20°C'de 8 saatte SD değeri %49 iken 24 saatte bu değer %51'e yaklaşır. Böylece geniş bir aralıkta farklı sülfonasyon derecelerine sahip polimerler elde edilebilir. Reaksiyon süresinin çok uzatılması ile daha yüksek SD değerine erişilebilir fakat bu membranın üretim prosesi açısından uygulanabilir değildir. 20°C'de %20 SO₃ sülfürik asitte yaklaşık 2 saatte tamamen çözülebilmekte ve bu süre içerisinde %30'luk sülfolanma derecesine ulaşılabilir. Bu durumda seçilen koşullarda 20°C'de elde edilebilecek en düşük SD değeri %30 dur.

Sülfonasyon işleminde bir diğer önemli konu, polimerin sülfonasyon sırasında sıcaklık ve kuvvetli asit nedeniyle bozunmasının gerçekleşmeyeceği koşulların optimize edilmesidir. Poli(arilen eter)' ler özellikle poli(arilen eter sülfon)' lara ve poli(arilen eter keton)' lara kıyasla sülfonasyon ortamında çok daha kolay bozunurlar. $r = N_A/N_B = 0.977$ değerine sahip DFBP-6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin 30 °C' de farklı sürelerde sülfonasyonu sonrasında DSC ile termal davranışları incelenmiştir.

Sample Weight: 24.531 mg
 Serial Number: 520A7111903
 Software Version: 8.0.0.0172
 Initial Purge Gas: Nitrogen
 Comment: MGLURTEKIN/11

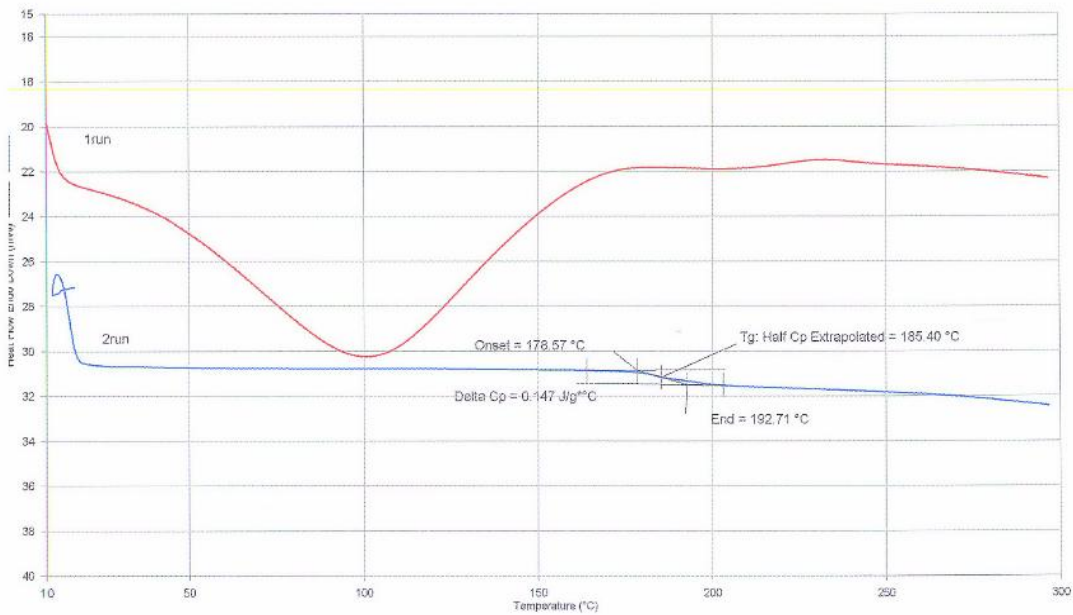


- 1) Heat from 10.00°C to 300.00°C at 10.00°C/min
- 2) Hold for 1.0 min at 300.00°C
- 3) Cool from 300.00°C to 10.00°C at 100.00°C/min
- 4) Hold for 4.0 min at 10.00°C
- 5) Heat from 10.00°C to 300.00°C at 10.00°C/min

10/5/2011 1:31:10 PM

Şekil IV.62 Dekaflorobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 2 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı

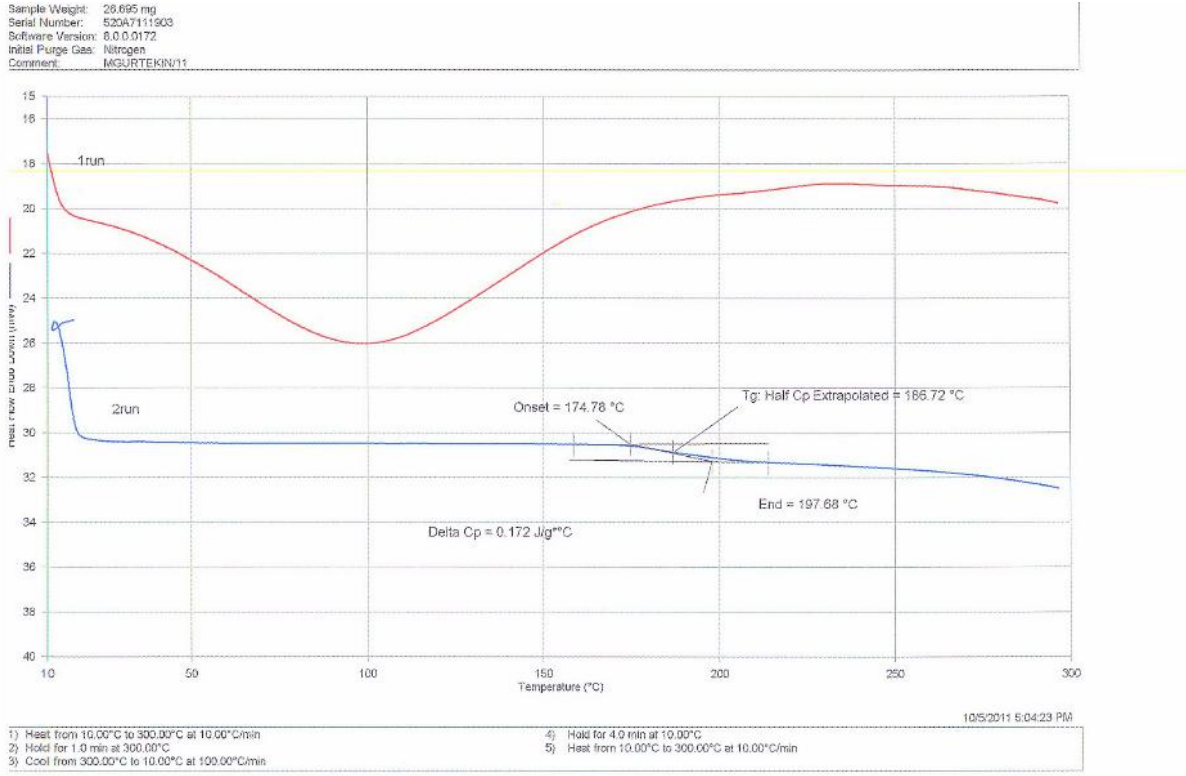
Sample Weight: 25.616 mg
 Serial Number: 520A7111903
 Software Version: 8.0.0.0172
 Initial Purge Gas: Nitrogen
 Comment: MGLURTEKIN/11



- 1) Heat from 10.00°C to 300.00°C at 10.00°C/min
- 2) Hold for 1.0 min at 300.00°C
- 3) Cool from 300.00°C to 10.00°C at 100.00°C/min
- 4) Hold for 4.0 min at 10.00°C
- 5) Heat from 10.00°C to 300.00°C at 10.00°C/min

10/5/2011 3:48:09 PM

Şekil IV.63 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 4 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı



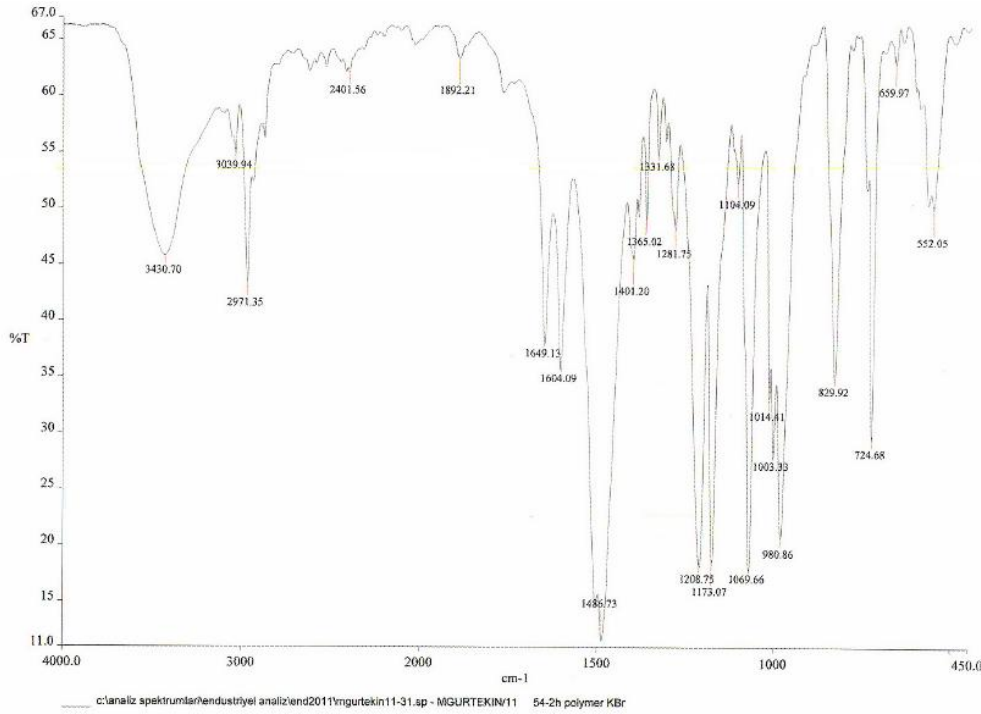
Şekil IV.64 Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 8 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı

Farklı sürelerde gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonlarında sülfonlu polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarındaki değişim sırasıyla a Şekil IV.62, Şekil IV.63 ve Şekil IV.64'da gösterilmiştir.

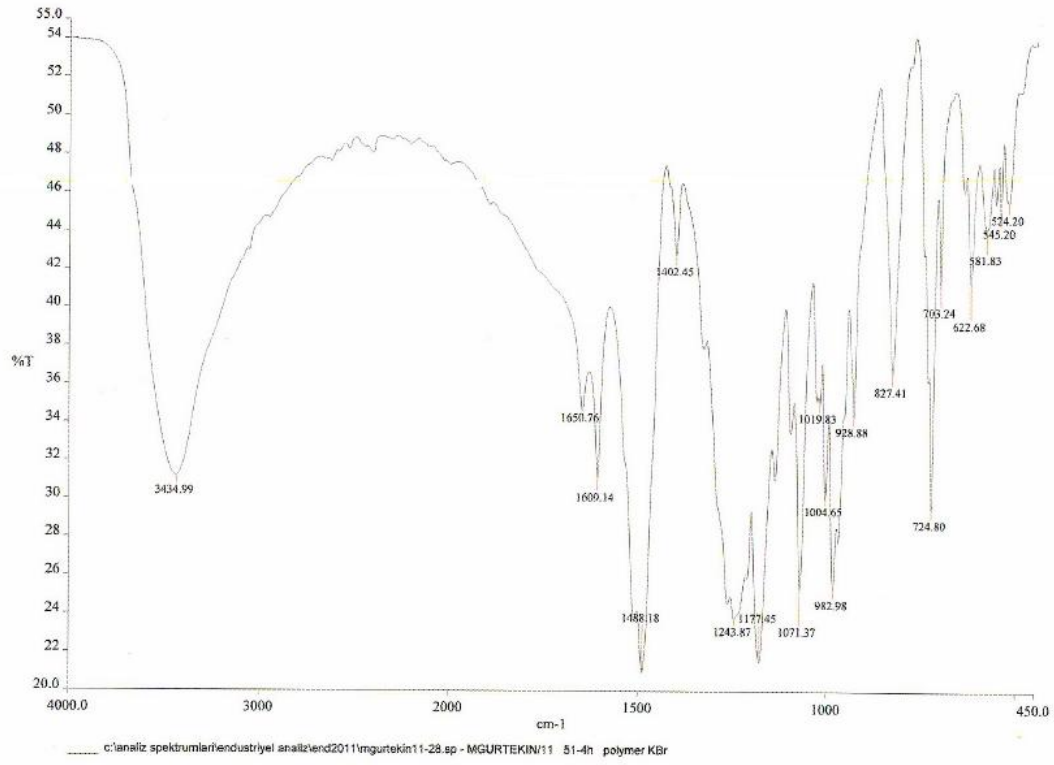
Sülfonlanmamış dekaflorobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin camsı geçiş sıcaklığı değeri 180 °C iken, 2 saat sülfonlanan polimerin camsı geçiş sıcaklığı 183 °C, 4 saat 185 °C ve 8 saat ise bu değer 187 °C' ye yükselmiştir. Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan sülfonlanmış polimerlerin DSC termogramlarına bakıldığında sülfonasyon süresi ve sülfonlama derecesi (%SD) arttıkça polimerlerin termal dayanımları $-SO_3H$ grubunun bağlanmasına bağlı olarak polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin artması nedeniyle arttığı gözlenmektedir.

IV.3.2. Dekaflobifenil ve Bis A Monomerlerinden Çıkılarak Hazırlanan Sülfonlanmış Polimerin Karakterizasyonu

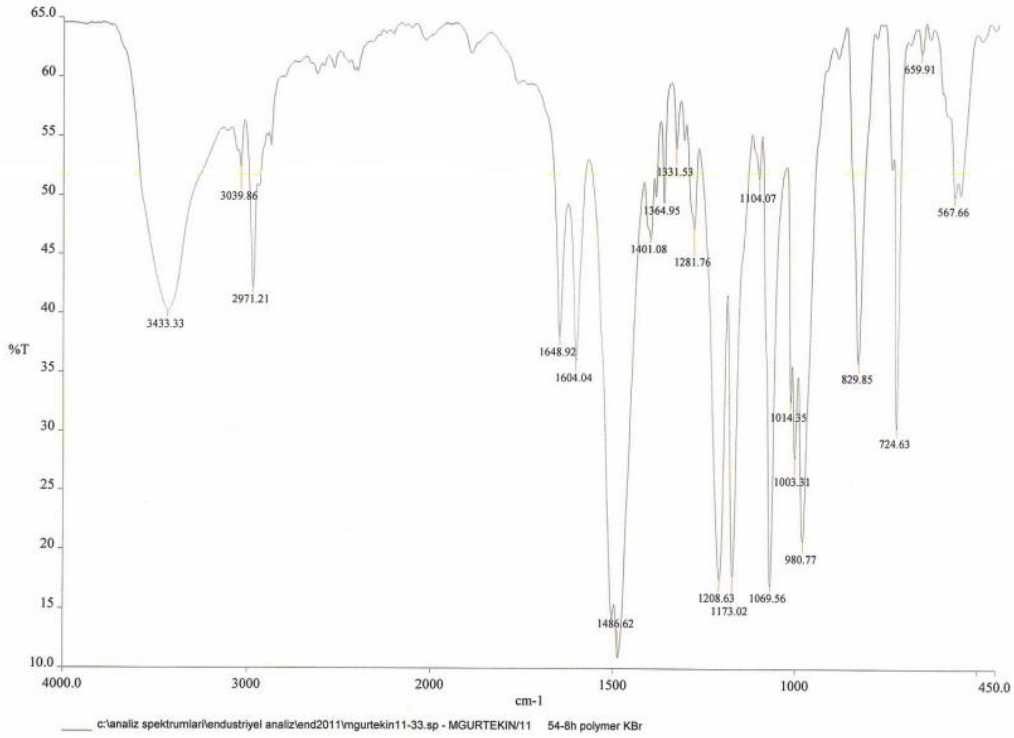
Dekaflobifenil ve Bis A' dan çıkılarak sentezlenen ve sitokiyometrik imbalans değeri $r = NA/NB = 0.977$ olan polimer sülfonlanmış ve polimerin sülfonasyon reaksiyonları farklı sülfonlama ajanları kullanılarak farklı sürelerde ve sıcaklıklarda yapılmış ve optimize edilmiştir. Yapılan optimizasyon sonunda bu polimer için derişik sülfürik asit (%95-97) IEC ve SD (%) değerleri göz önüne alınarak en iyi sülfonlama ajanı olarak seçilmiştir. Bu polimerin karakterizasyon işlemleri FTIR, SEM, IEC, SD(%) ve DSC kullanılarak yapılmıştır.



Şekil IV.65 Dekaflobifenil ve Bis A monomerinden çıkılarak hazırlanan **2 saat sülfonlanmış** polimerin FTIR Spektrumu.

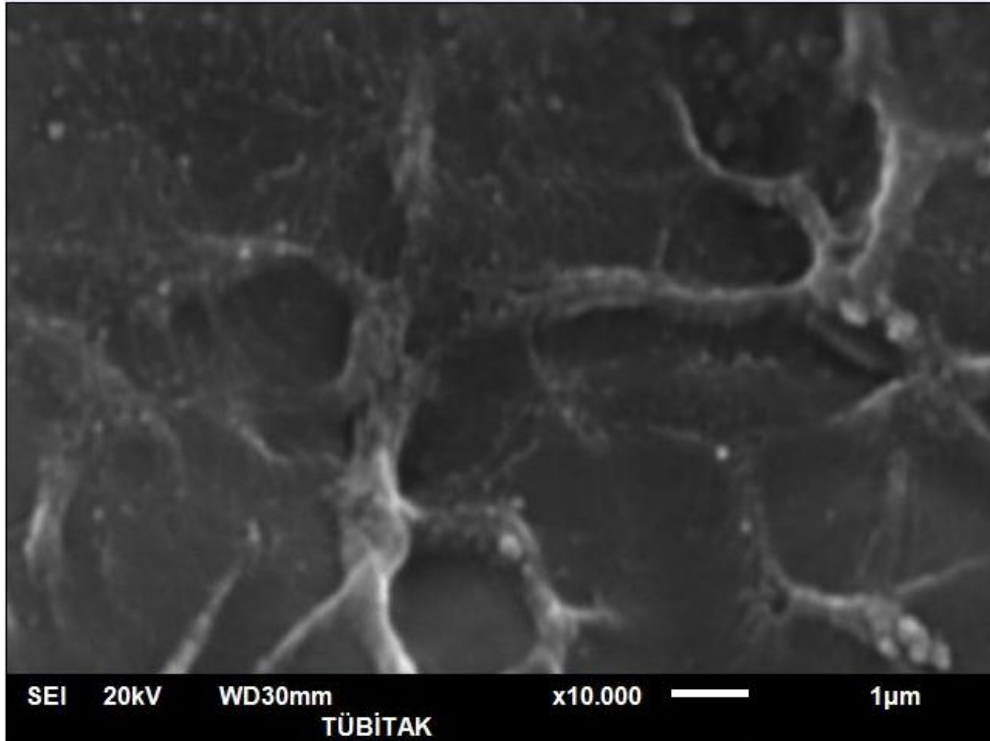


Şekil IV.66 Dekaflobifenil ve Bis A monomerinden çıkılarak hazırlanan **4 saat sülfonlanmış** polimerin FTIR Spektrumu.

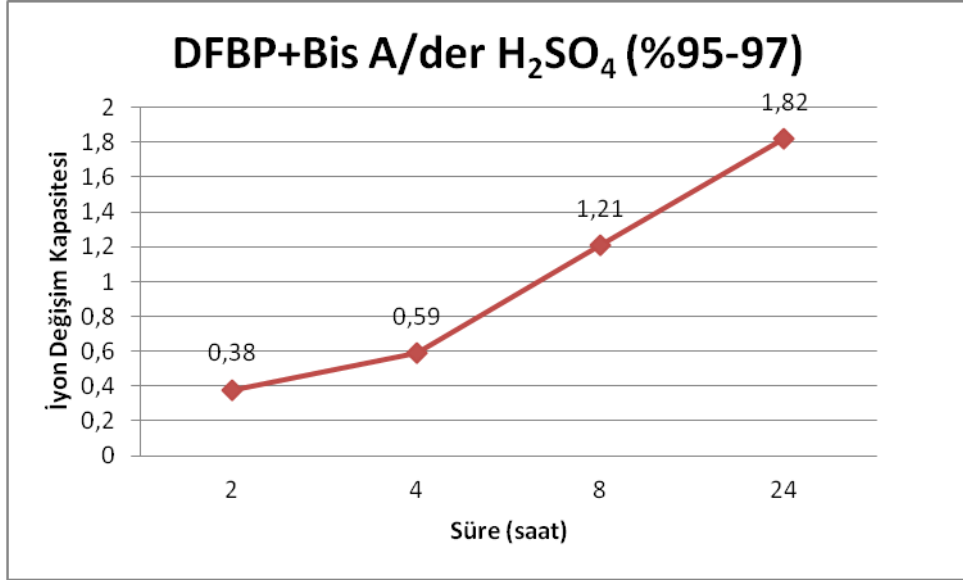


Şekil IV.67 Dekaflobifenil ve Bis A monomerinden çıkılarak hazırlanan **8 saat sülfonlanmış** polimerin FTIR Spektrumu.

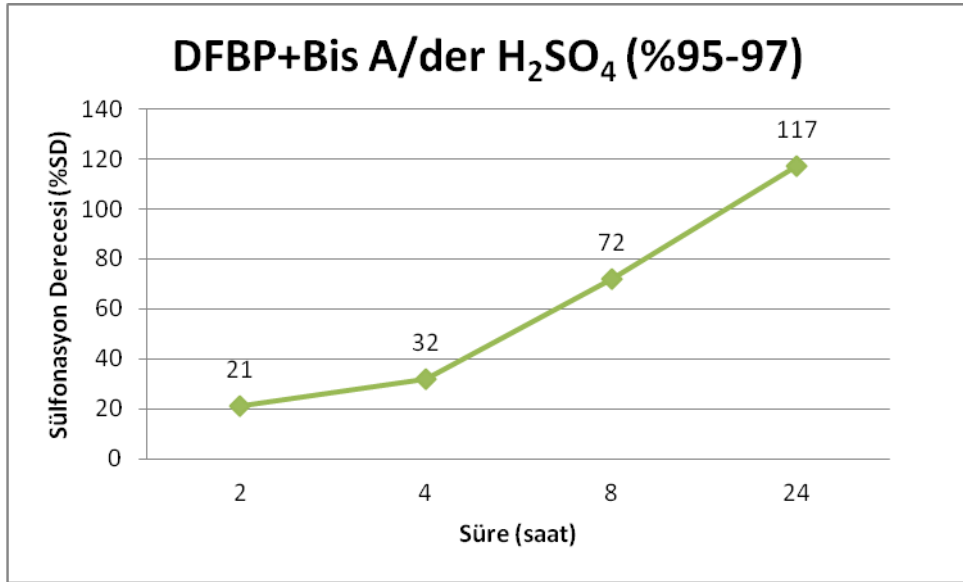
Sülfonlanmış Dekaflobifenil-Bis A polimerine ait FTIR Spektrumu incelendiğinde polimerik ana zincire ait Ar-O-Ar (benzen halkası-eter-benzen halkası) pikleri 1003.33 cm^{-1} , Bis A'in yapısında bulunan -OH grubuna ait pik 3430.70 cm^{-1} de, -CH₃ eğilme ait pikler $1365.02\text{-}1401.20\text{ cm}^{-1}$ civarında görülmektedir. Bu piklerin şiddetinin azalması sülfonasyon derecesinin (%SD) artış gösterdiğinin bir kanıtıdır. $1208.75\text{-}1173.07\text{ cm}^{-1}$ aralığında SO₃ grubunun simetrik-asimetrik streching pikleri görülmektedir. Sülfonasyon derecesi (%SD) arttıkça SO₃ grubunun streching piklerinin şiddetlerinin arttığı gözlenmektedir (Şekil IV.65 - Şekil IV.67).



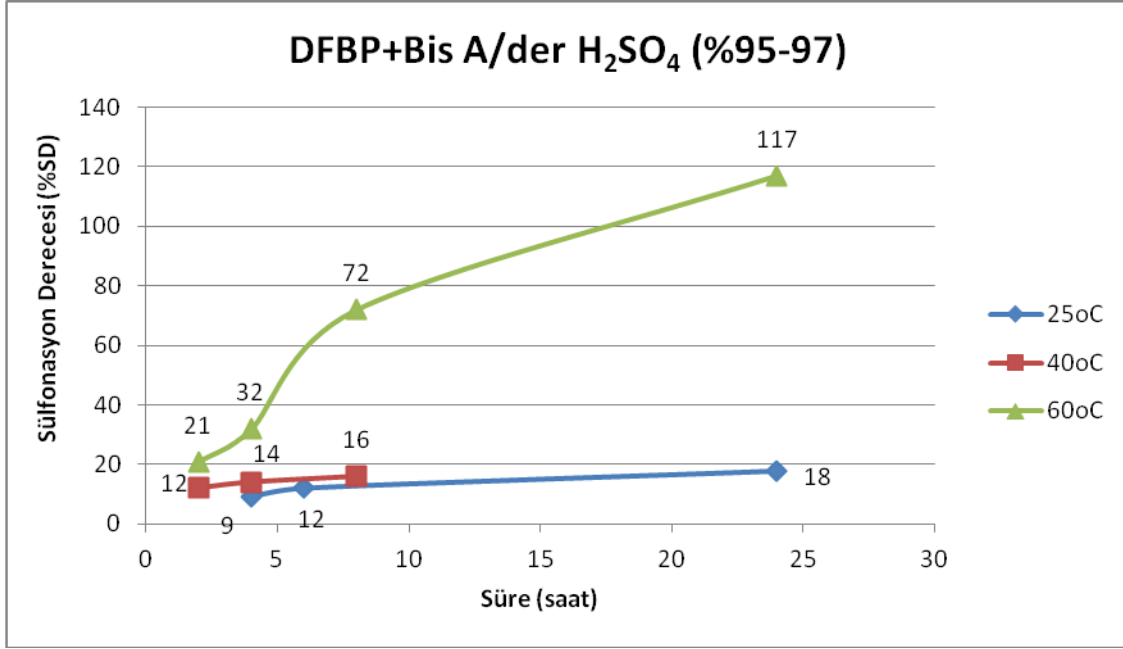
Şekil IV.68 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak elde edilen sülfonlanmış polimerden hazırlanmış membranda SEM görüntüsü (10.000 büyütme/kesit)



Şekil IV.69 DFBP+Bis A/ der H₂SO₄ (%95-97) sülfonlanmış polimerinin iyon değişim kapasitesinin (IEC) 60 °C zamana göre değişim grafiği.



Şekil IV.70 DFBP+Bis A/ der H₂SO₄ (%95-97) sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) 60 °C zamana göre değişim grafiği.

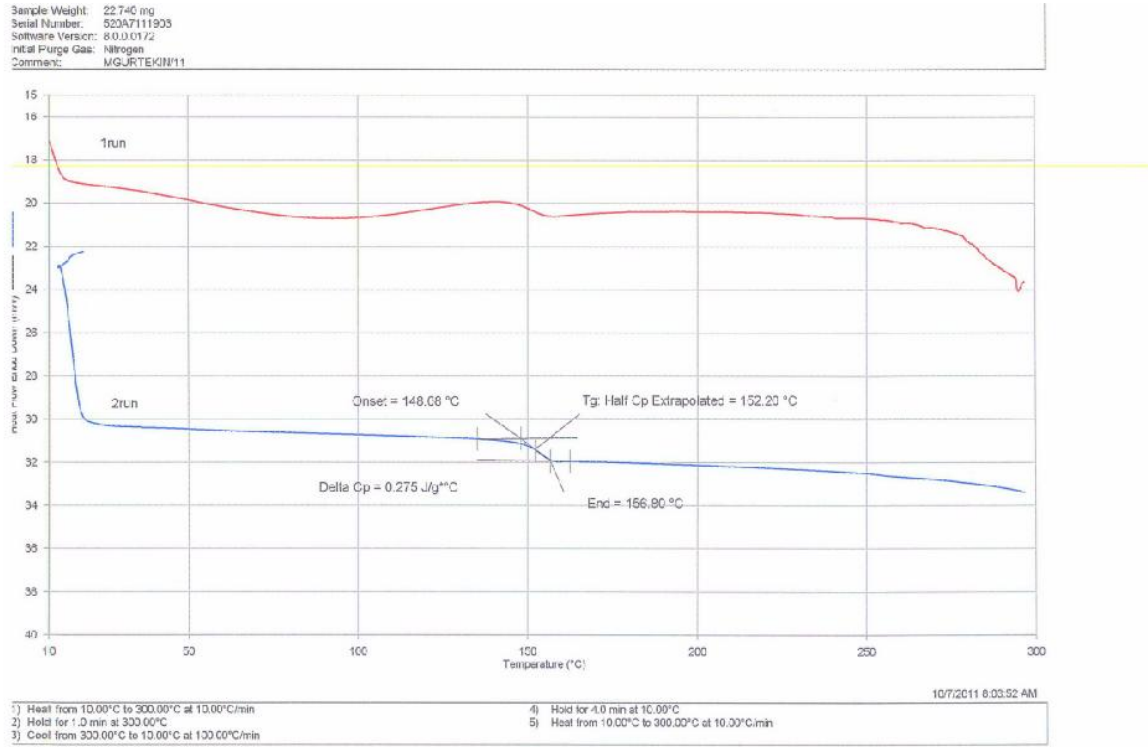


Şekil IV.71 DFBP- Bis A/ derişik %95-97 H₂SO₄ sülfonlanmış polimerinin sülfonasyon derecesinin (%SD) değişim grafiği (25- 40- 60 °C).

Üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 40 °C ve 60°C) derişik (%95-97) sülfürik asit ile farklı sürelerde gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonları sonunda %9 ile 117 arasında sülfonasyon derecesine (SD) DFBP- Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer elde edilmiştir. Her bir sülfonasyon sıcaklığı için reaksiyon süresi ile DFBP- Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerinin sülfonasyon derecesindeki değişim Şekil IV.71.'de gösterilmiştir. Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen sülfonasyonlarda reaksiyon süresi arttıkça sülfonasyon derecesi de artar. %72 nin üstünde SD değerine sahip sülfonlu polimerler suda çözürlü ve membran uygulamaları için uygun değildirler. Bu nedenle membran çalışmaları için 60 °C' de 4 saat sülfonasyona tabi tutulan ve SD değeri %32 olan polimer seçilmiştir.

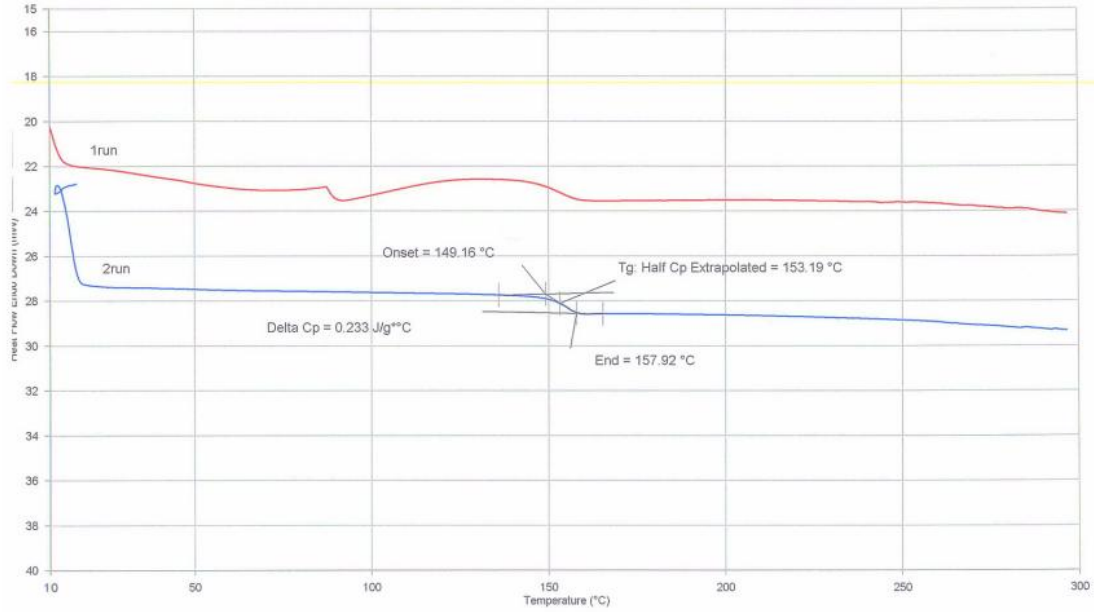
Yüksek sıcaklıklarda sülfonasyon hızı artar. 60°C'de belli süreden sonra sülfonasyon reaksiyonunun çok hızlı olması, reaksiyonun kontrol edilememesine ve polimerin sülfonasyon derecesinin istenenden çok yüksek olmasına neden olur. DFBP-Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimer için elde edilebilecek en düşük sülfonasyon derecesi ise 25°C'de

elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta polimer derişik (%95-97) sülfürik asitte yaklaşık 4 saatte tamamen çözünür ve bu sürede polimerin yaklaşık %10'u sülfolanmış olur. Derişik (%95-97) sülfürik asit, DFBP- 6 F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sülfonlama ajanı olan %20 SO₃ H₂SO₄ 'e göre daha zayıf bir asit olduğundan kısa süre ve düşük sıcaklıklarda polimerlerin SD değeri daha düşük olur. Sülfonlanmış polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları DSC cihazı ile yapılan ölçümlerle belirlenmiştir.



Şekil IV.72 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 2 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı.

Sample Weight: 22.261 mg
 Serial Number: 520A7111903
 Software Version: 8.0.0.0172
 Initial Purge Gas: Nitrogen
 Comment: MGURTEKIN/11

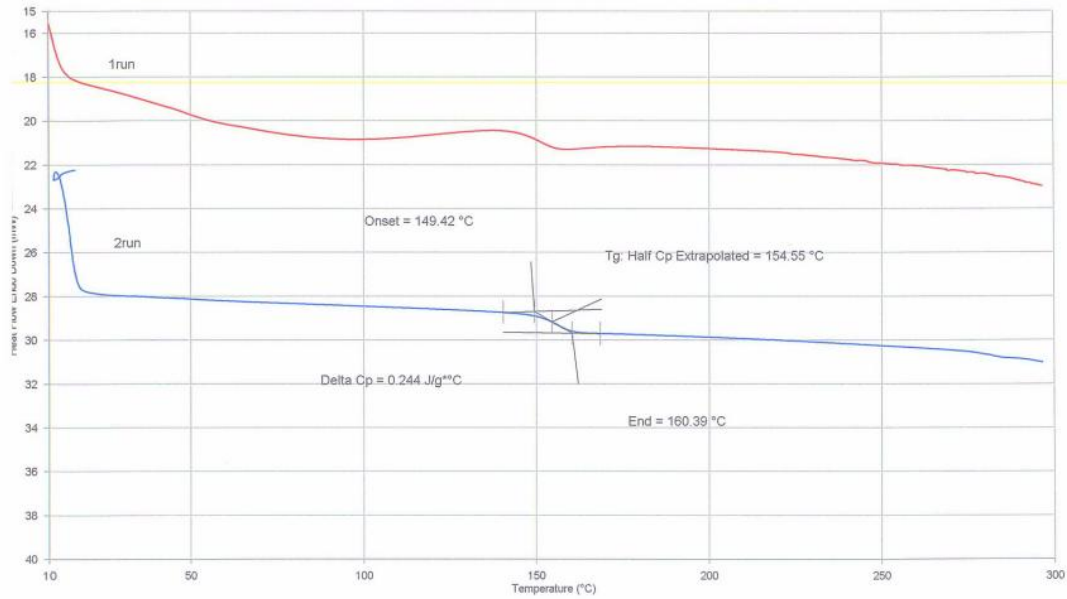


- 1) Heat from 10.00°C to 300.00°C at 10.00°C/min
- 2) Hold for 1.0 min at 300.00°C
- 3) Cool from 300.00°C to 10.00°C at 100.00°C/min
- 4) Hold for 4.0 min at 10.00°C
- 5) Heat from 10.00°C to 300.00°C at 10.00°C/min

10/6/2011 4:53:37 PM

Şekil IV.73 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 4 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı.

Sample Weight: 24.632 mg
 Serial Number: 520A7111903
 Software Version: 8.0.0.0172
 Initial Purge Gas: Nitrogen
 Comment: MGURTEKIN/11



- 1) Heat from 10.00°C to 300.00°C at 10.00°C/min
- 2) Hold for 1.0 min at 300.00°C
- 3) Cool from 300.00°C to 10.00°C at 100.00°C/min
- 4) Hold for 4.0 min at 10.00°C
- 5) Heat from 10.00°C to 300.00°C at 10.00°C/min

10/7/2011 9:42:42 AM

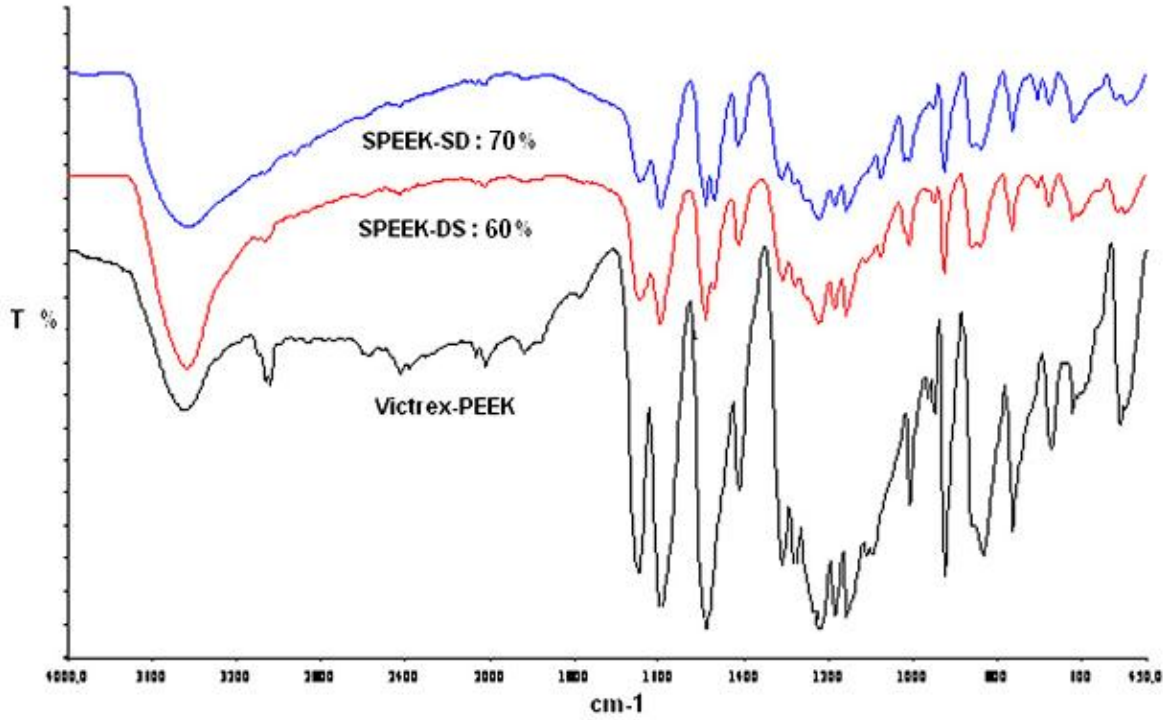
Şekil IV.74 Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan 8 saat sülfonlanmış polimerin DSC termogramı.

Farklı sürelerde gerçekleştirilen sülfonasyon reaksiyonlarında; sülfonlu polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarındaki değişim sırasıyla Şekil IV.72, Şekil IV.73 ve Şekil IV.74'da gösterilmiştir.

Sülfonlanmamış dekaflorobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin camsı geçiş sıcaklığı değeri 143 °C iken, 2 saat sülfonlanan polimerin camsı geçiş sıcaklığı 152 °C, 4 saat 153 °C ve 8 saat ise bu değer 155 °C' ye yükselmiştir. Sülfonasyon süresi ve sülfonlama derecesinin (%SD) artması, polimer zincirindeki –SO₃H grublarının iyonik etkileşimlerinden dolayı camsı geçiş sıcaklığını arttırmıştır.

IV.3.3. Sülfonlanmış Polietereketon (SPEEK) Polimerin Karakterizasyonu

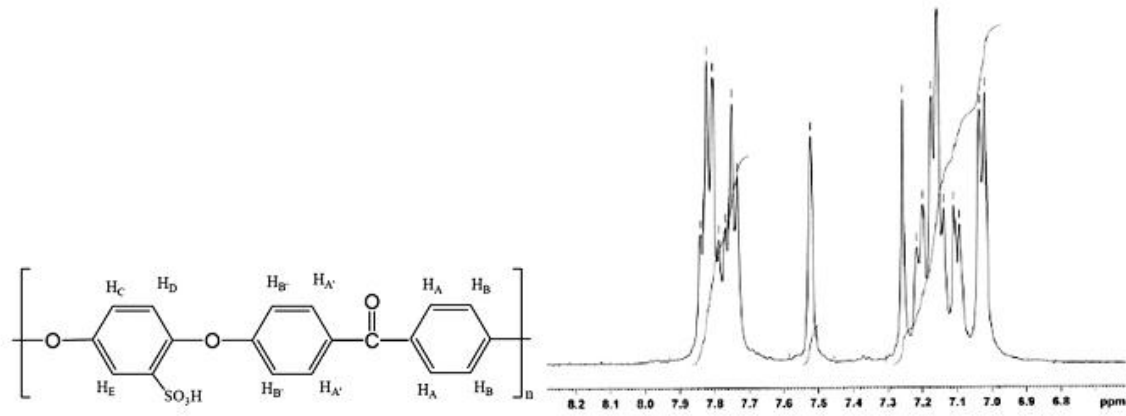
Molekül ağırlığı 38.300 g/mol ve tane boyutu 25 µ olan ticari Vitrex marka PEEK polimeri derişik sülfürik asit (%95-97) sülfonlama ajanı ile literatürde yer alan optimum sülfonasyon sıcaklığı ve süreleri göz önüne alınarak 60 °C'de 4 saat sülfonasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil IV.75 Victrex-PEEK ve farklı sülfonasyon derecelerine (%SD) sahip SPEEK polimerlerinin FTIR Spektrumları.

PEEK ve farklı sülfonasyon derecelerine sahip SPEEK70 polimerlerinin FTIR spektrumları Şekil IV.75'de karşılaştırılmalı olarak sunulmaktadır. Ayrıca SPEEK70 polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil IV.76'de verilmektedir.

60 °C'de 3 saat sülfonasyon reaksiyonu sonunda sülfonasyon derecesi %60 olan SPEEK polimeri elde edilmiştir. FTIR spektrumunda da görüldüğü gibi 3434 cm^{-1} deki bandın genişlemesi SO_3H grupları ile su molekülleri arasındaki etkileşimden kaynaklanan O-H titreşimini gösterir. Sülfonasyon derecesi arttıkça bu bandın yoğunluğu da artar. $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ simetrik titreşim piki 1080 cm^{-1} 'de, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ ve $\text{S}-\text{O}$ gerilmeleri ise sırasıyla 1255 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} görülmektedir.



Şekil IV.76 SPEEK70' in ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR spektroskopisi için sülfonlu polimer örneği oda sıcaklığında deütro dimetil sülfoksitte (DMSO- d_6) çözülerek hazırlanmıştır. SPEEK70 polimerinin ^1H -NMR spektrumu Şekil IV.76' de verilmekte iken, ^1H -NMR spektrumunda öne çıkan sinyaller ve ait oldukları protonlar

Tablo IV.4'de listelenmiştir. H_E sinyalinin yoğunluğu SO_3H grubunun miktarına dolayısıyla sülfonasyon derecesine bağlıdır. H_E sinyali 7.52 ppm'de singlet olarak çıkar. SPEEK'in sülfonasyon derecesi H_E bandın bağıl integrasyonundan hesaplanabilir.

ppm	Proton kodları
7.7-7.8	$H_A, H_{A'}$
7.52	H_E
6.95	H_C
7.2-7.3	$H_B, H_{B'}$
7.0	H_D

Tablo IV.4 SPEEK70 örneğinin ^1H NMR spektrumunda öne çıkan sinyaller ve ait oldukları protonlar.

IV.4. SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), SPEEK70/Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO- OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS Karışım Membranların Karakterizasyonları

SPEEK70 esaslı proton iletken membranların hazırlanmasında iletkenlik özelliğini en az etkileyen çözücü olan dimetil asetamid (DMAc) kullanılmıştır. Film kalınlıkları polimer çözeltilerinin derişimi değıştirilerek ve/veya farklı kalınlıklarda boşluklara sahip film çekme cihazı kullanılarak kontrol edilmiştir.

DMAc çözücüsünde SPEEK70 çözeltisinin optimum derişimi % 15 (g/mL) olarak belirlenmiş ve çalışma kapsamında yapılan bütün membranlar bu optimum derişimde hazırlanmıştır. Cam yüzey ile film çekme cihazı arasındaki boşluk ise 1000 µm sabit değerde tutulmuştur.

Film cam yüzeye döküldükten sonra kurutma işlemi –SO₃H grupları arasında ya da bu gruplarla DMAc arasında olası çapraz bağlanma reaksiyonlarını en aza indirmek için aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Membranın kimyasal kararlılığını etkilememesi için membran su yardımıyla cam yüzeyden ayrıldıktan sonra içinde kalan az miktarda DMAc de iki gün çalkalayıcıda günde birkaç defa değıştirilen suyla yıkanarak uzaklaştırılır.

Membran hazırlama aşamasında sülfonil gruplarında değışim olup olmadığını anlamak için membranların iyon değışim kapasiteleri (IEC_m) saptanmıştır.

Bu şekilde hazırlanan filmin kuru kalınlığı 80 ila 100 µm arasındadır. Ancak SPEEK70 çözeltisine eklenen farklı derişim ve viskozite değerlerine sahip polimer çözeltileri (Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), Sülfonlanmış (DFBP- Bis A), PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, PFPPO-OH -Bis A- DCDPS) membranın kalınlığını azaltabilir ya da arttırabilir.

IV.4.1. SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS Karışım Membranlarının Karakterizasyonu

SPEEK70 esaslı proton iletken membranların kimyasal kararlılığını arttırmak için sentezlenen PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri karışım membranlar hazırlanmıştır. SPEEK ile karışım membranların hazırlanması yeni bir yöntem değildir, ancak bu projede ilk kez sentezlenen PFPPO-OH-6F Bis A-DCDPS kopolimeriyle SPEEK polimerinin blend membranları literatür açısından yeni bir çalışmadır. PFPPO-OH-6F Bis A-DCDPS kopolimeri ile SPEEK70 polimerinin blend içindeki oranları ağırlıkça 0:100, 5:95, 10:90 ve 20:80 olacak şekilde karıştırılmıştır.

SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranları Bölüm III.4.4.1’de bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 4.673 g/mol olan PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri ile hazırlanan SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranların özellikleri Tablo IV.5’de gösterilmiştir. PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimer oranı arttıkça membranın iyon değişim kapasitesi azalır (sülfonasyon derecesi azalır) ve buna bağlı olarak su tutma yüzdesi (WU) ve proton iletkenliği (σ) düşer. Buna karşılık, membranların Fenton testine dayanımı iki saatten altı saate uzar yani oksidatif parçalanma süresi uzar. Bu sonuç blend membranın yakıt pili işletim koşullarında daha iyi bir kimyasal kararlılığa sahip olduğunu gösterir.

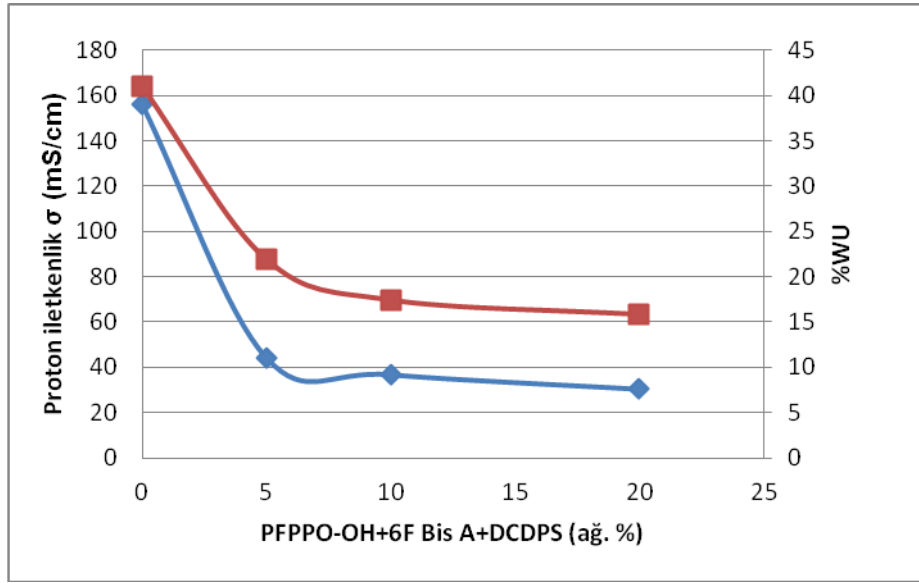
SPEEK70 Ağırlıkça %		PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS Ağırlık %	Membranın İyon Değişim Kapasitesi IEC _m (meq/g)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi – saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH) σ (mS/cm)
T(°C)	t(h)					
60	4					
100		0	1.46	41.0	2.0	156.1

95	5	1.02	21.9	6.0	44.4
90	10	0.89	17.4	6.0	36.9
80	20	0.74	15.8	6.0	30.5

T(°C): SPEEK polimerinin sülfonasyon sıcaklığı.

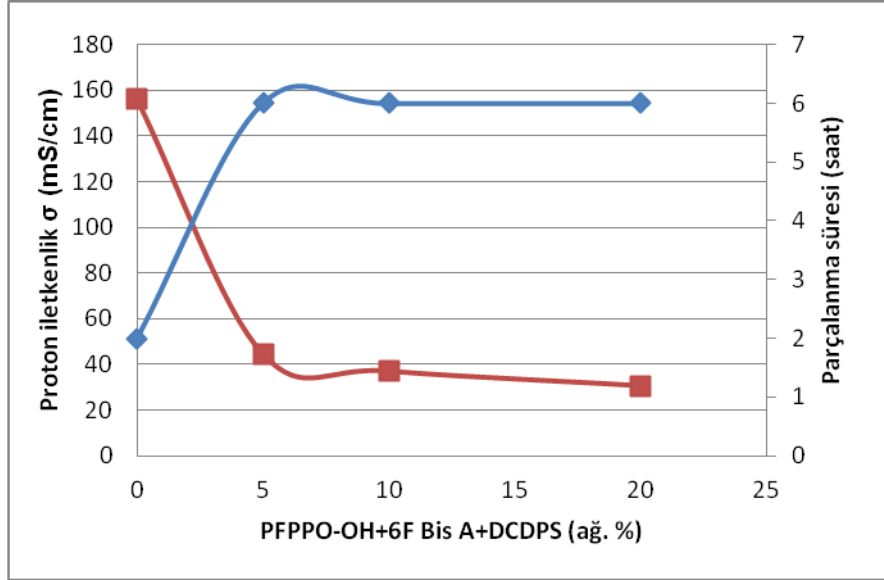
t(h): SPEEK polimerinin sülfonasyon süresi.

Tablo IV.5 SPEEK70/PFPPO-OH-6F Bis A- DCDPS Karışım membranlarının test sonuçları.



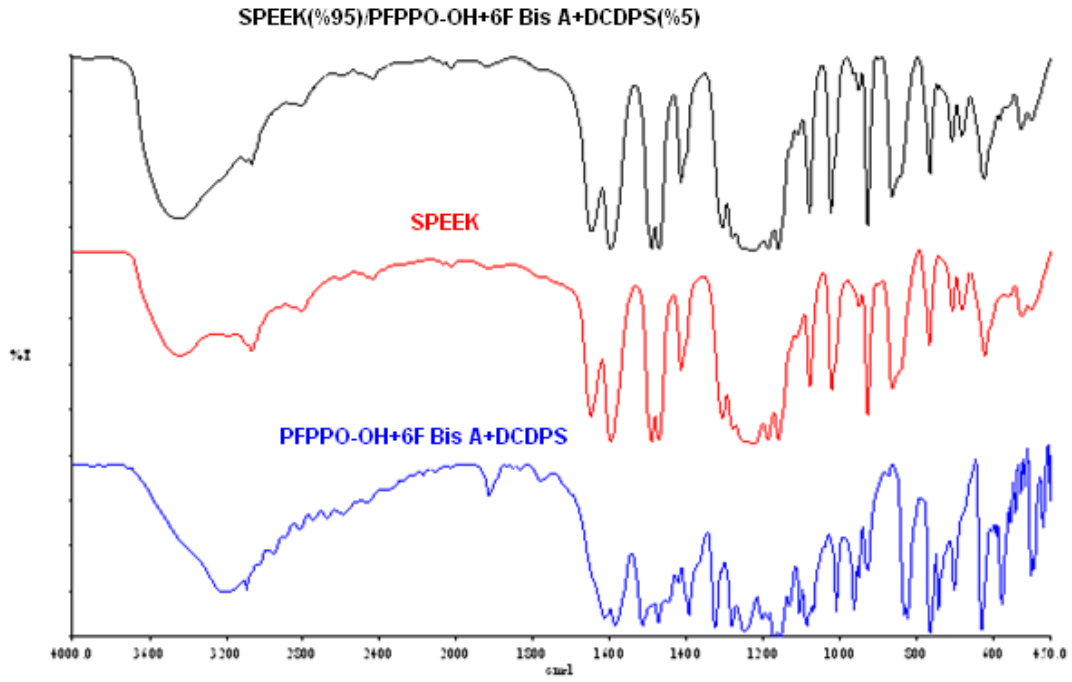
Şekil IV.77 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS oranı ile proton iletkenliği ve su tutma kapasitesindeki değişim.

Ağırlıkça 0:100, 5:95, 10:90 ve 20:80 oranlarında hazırlanan PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS/SPEEK70 karışım membranların 80°C'de %100 bağıl nemde ölçülen proton iletkenlikleri ve Fenton testinde parçalanma sürelerindeki değişim Şekil IV.77'de gösterilmiştir. Ağırlıkça %5 oranında PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri içeren membranların kimyasal kararlılıklarının SPEEK'e göre üç kat arttığı tespit edilmiş ancak proton iletkenlik değerlerinin de önemli oranda düşmeye başladığı gözlenmiştir.



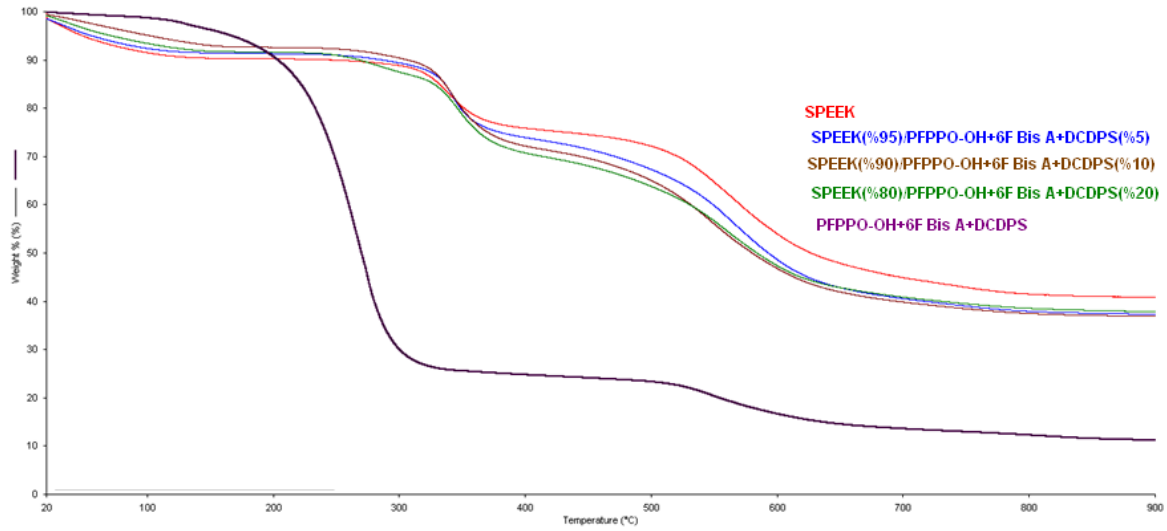
Şekil IV.78 SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS oranı ile proton iletkenliği ve Fenton testi parçalanma süresindeki değişim.

%5 oranında PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri içeren membrana ait FTIR spektrumu Şekil IV.78'de verilmektedir. FTIR spektrumları incelendiğinde; 1600 ile 1450 cm^{-1} bantlarında aromatik halkadan kaynaklanan pikler ve 1242 cm^{-1} bandında SPEEK70 polimerinin Ar-O-Ar absorpsiyon piki gözlenmektedir. 3343 cm^{-1} 'de yer alan geniş band SPEEK polimerinin aromatik halkasında yer alan C-H titreşim pikine aittir. 1255, 1070, 1020 cm^{-1} SPEEK polimerinin yapısında bulunan sülfonik asit grubuna ait piklerdir. 1396 ve 1282 cm^{-1} 'de yer alan güçlü absorpsiyon pikleri kopolimerde bulunan P=O ve C-F asimetrik gerilmeye ait piklerdir. Aromatik C-H gerilme pikleri 3095 cm^{-1} 'de, aromatik C=C bandı 1584-1652 cm^{-1} 'de ve simetrik S=O 1011 cm^{-1} 'de, asimetrik S=O 1090 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Ayrıca CF_3 grubuna ait simetrik gerilme-titreşim pikleri 929 cm^{-1} yer alırken, karakteristik akrilik bandı 1721 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir.



Şekil IV.79 SPEEK70 polimeri, PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5) karışım membranlarına ait FTIR spektrumları.

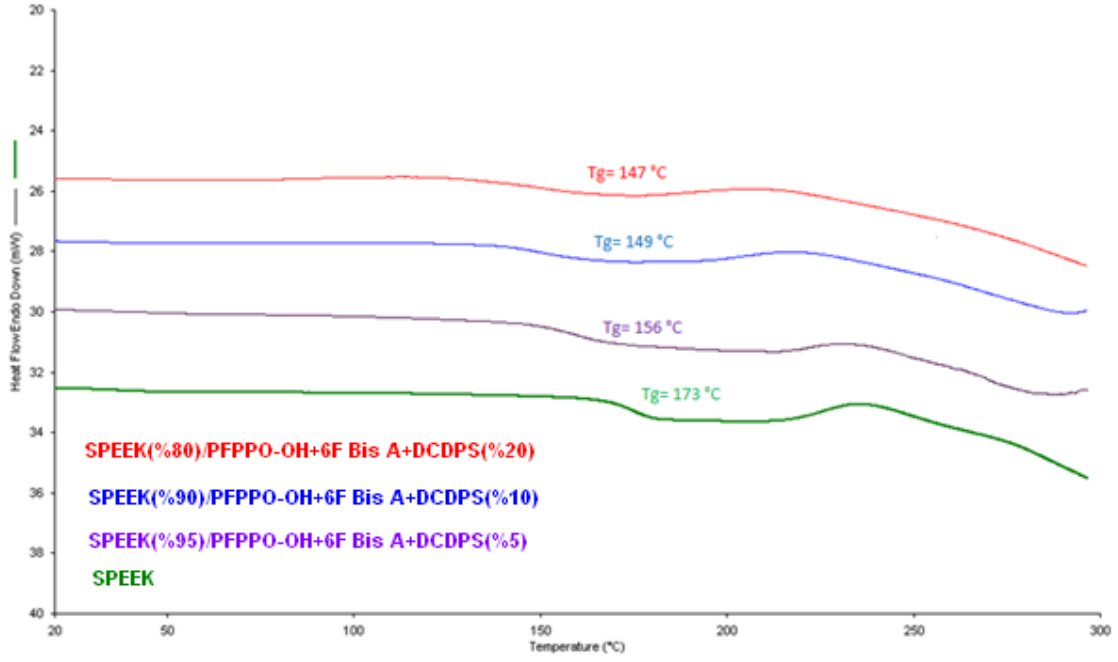
SPEEK70 polimeri, PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri ve bu polimerlerden farklı oranlarda hazırlanan karışım membranların termogravimetrik analizlerine ait TGA termogramları Şekil IV.80'de ve kalorimetrik analizlerine ait DSC termogramları Şekil IV.81'de verilmiştir.



Şekil IV.80 SPEEK70 polimeri, PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait TGA termogramları.

Tüm membranlar TGA ve DSC ölçümleri yapılmadan önce 105 °C'ye kadar vakum etüvünde kurutulmuşlardır. Buna rağmen SPEEK70 ve SPEEK70 esaslı karışım membranların yapılarında bulunan $-\text{SO}_3\text{H}$ grubundan dolayı su tutma eğilimine sahiptir. SPEEK70 polimerinde ve SPEEK70 esaslı karışım membranlarında, 315 ile 365 °C arasından $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun polimerik ana zincirinden kopmasından dolayı ilk bozunma meydana gelir. SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranları iki parçalanma sıcaklığına sahiptir. Bunlardan ilki PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimerinin yapısında bulunan sülfonik asit grupları diğeri ise polimer ana zinciridir.

300 ile 400 °C arasında gerçekleşen ağırlık kaybından polimerin sülfonasyon derecesi hakkında bir fikir edinmek mümkündür. Bazı çalışmalarda TGA spektrumları kullanılarak sülfonasyon derecesinin tayini yapılmışsa da gerek titrasyon yönteminin daha kesin sonuç vermesi gerekse polimerin çok su tutmasından ötürü TGA'daki ağırlık kayıplarının böyle bir hesaplamada kullanılmasının hatalı olacağı öngörüldüğünden bu çalışmada bu yöntem kullanılmamıştır.

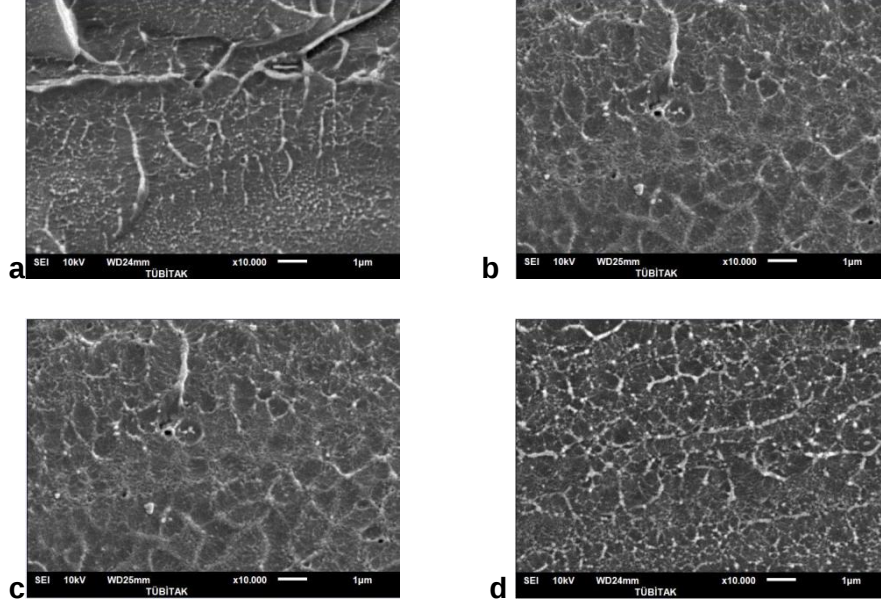


Şekil IV.81 SPEEK70 polimeri, PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait DSC spektrumları.

Yakıt pili membranlarının camsı geçiş sıcaklık değerleri (T_g) ve termal dayanımları önem teşkil etmektedir. SPEEK70 polimerinin T_g değeri 173 °C'dir. Şekil IV.54'de verilen DSC termogramında görüldüğü gibi PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı 70 °C'dir. Hazırlanan karışım membranlarında ağırlıkça SPEEK70 polimerinin oranı fazla olduğundan blenlerin camsı geçiş sıcaklığı iki polimerin T_g değerlerinin arasında tek bir T_g değeri olarak ancak SPEEK70'e yakın değerlerde bulunmuştur. Blenddeki PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimer oranı arttıkça (%5-%20) blendin T_g değerlerinde düşme gözlenmiştir. DSC spektrumlarında elde edilen bu sonuçlar termogravimetik (TGA) sonuçları ile uyum içersindedir.

Karışım membranların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile detaylı olarak incelenmiştir. SPEEK70 polimeri ve farklı oranlarda PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri içeren SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranların

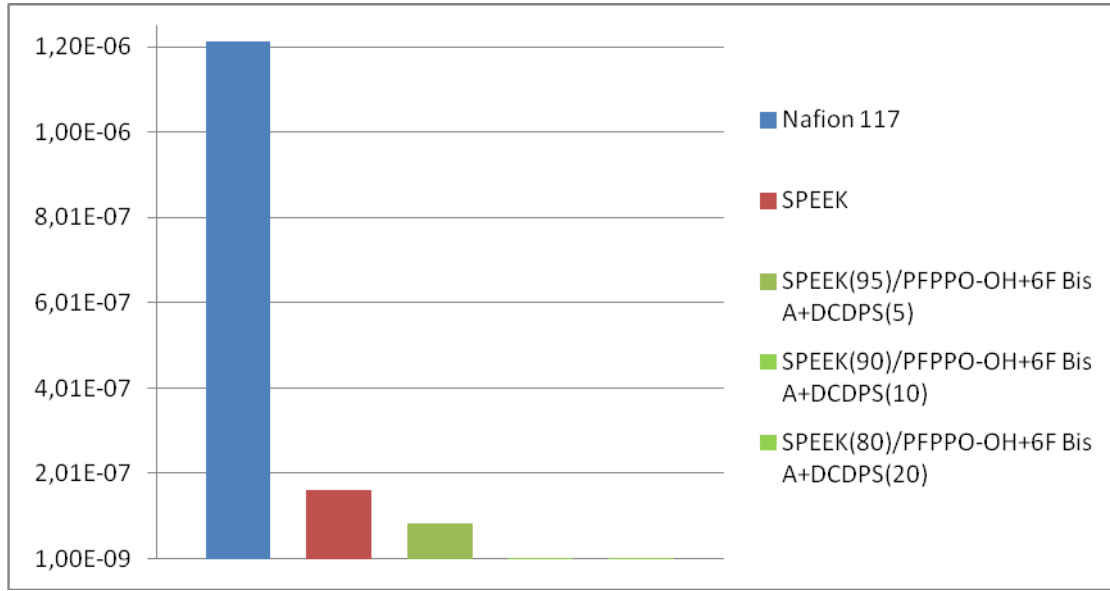
SEM görüntüleri Şekil IV.82'da gösterilmiştir. 10kV'la çekilen SEM görüntüleri Ağırlıkça %5, %10 ve %20 PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimer içeren karışım membranlar Nafion ve SPEEK70 membranları gibi homojen, düz ve gözeneksiz bir yüzeye sahiptirler.



Şekil IV.82 a) SPEEK70 polimeri, b) SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5), c) SPEEK70(%90)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%10) ve d) SPEEK70(%80)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%20) karışım membranlarına ait kesit alanı SEM görüntüleri (10.000 büyütme).

Proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği yakıt pili membran türlerinden Direkt Metanol Yakıt Pili (DMYP) için önemli iki parametredir. Proton iletkenlik değeri yüksekken metanol geçirgenlik değerinin düşük olması beklenir. Bu çalışma kapsamında Nafion 117, SPEEK70 polimerleri ile farklı oranlarda karışımları hazırlanan SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarının metanol geçirgenlik ölçümleri yapılmış olup, ilgili datalar Şekil IV.83'de verilmiştir. Bu ölçümler bölüm III.3.3.'de bahsedildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda; SPEEK70 polimerinin metanol geçirgenlik değeri 1.6×10^{-7} ölçülmüş olup, hazırlanan SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimer oranı arttıkça

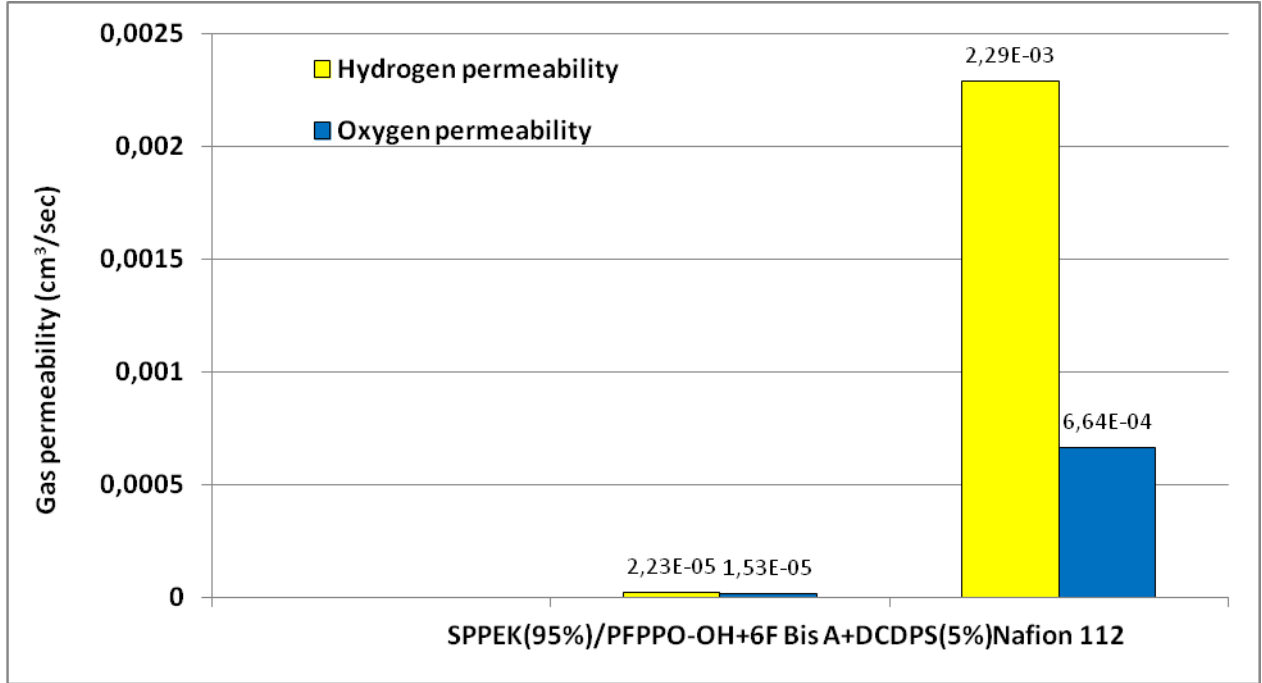
metanol geçirgenlik değerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 8.46×10^{-8} , SPEEK70(%90)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%10) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 1.19×10^{-9} ve SPEEK70(%80)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%20) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 1.3×10^{-9} olarak hesaplanmıştır.



Şekil IV.83 SPEEK70 polimeri, Nafion 117, SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5), SPEEK70(%90)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%10) ve SPEEK70(%80)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%20) karışım membranlarına ait metanol geçirgenlik değerleri.

Yakıt pillerinde polielektrolit membranın yakıt olarak kullanılan hidrojeni geçirmemesi ve protonu iletmesi önemli bir konudur. Hazırlanan karışım membranların gaz geçirme özelliklerini test etmek amacıyla bölüm III.3.5 'de gaz geçirgenliği bölümünde anlatıldığı şekliyle H_2 ve O_2 gazları geçirgenlik testleri yapılmıştır. SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5) karışım ve Nafion 112 membranlarına ait gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları Şekil IV.84.'da verilmiştir. Hazırlanan SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $2.23 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ olarak ölçülmüş olup, Nafion 112

membranına ait bu değerler H_2 gaz geçirgenliği $2.29 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ ve O_2 gaz geçirgenliği 6.64×10^{-4} olarak ölçülmüştür. SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- 6F Bis A-DCDPS(%5) karışım membranının aynı koşullarda gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları Nafion 112 membranına kıyasla oldukça düşük elde edilmiştir.



Şekil IV.84 Nafion 112, SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5), karışım membranına ait gaz geçirgenlik değerleri.

SPEEK70 polimeri ve farklı oranlarda PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri içeren SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranların mekanik özellikleri Bölüm III.2.'de anlatıldığı gibi ASTM D638 yöntemi kullanılarak ölçülmüş olup bu değerler Tablo IV.6'da verilmiştir. SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait tüm çekme kopma testleri; ön yük 5N, ön yük hızı 5 mm/dak ve test hızı 3 mm/dak olacak şekilde yapılmıştır. Tablodaki değerlerdende görüldüğü gibi karışım membranlardaki PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimer miktarı arttıkça Tensile modülünde artma gözlenirken kopma uzama yüzdesinde orantılı olarak azalma meydana gelmektedir. Tensile modülü

değerlerinden de görüldüğü gibi SPEEK70 polimerine hazırlanan kopolimer eklendikçe mekanik özelliklerinde belirgin bir iyileştirme meydana getirmiş olmasının sebebi, karışım yapısında rijit aromatik yapının artması dolayısıyla dayanıklılığın artmasıdır.

Karışım membranlar	Tensile Modul (MPa)	Çekme mukavemeti (MPa)	Kopma uzama (%)
SPEEK70	482.32 ± 6.2	14.11 ± 4.9	19.33 ± 4.3
SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5)	707.53 ± 4.7	7.09 ± 4.4	7.98 ± 0.6
SPEEK70(%90)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%10)	739.34 ± 5.2	7.51 ± 2.6	4.75 ± 1.2
SPEEK70(%80)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%20)	1332.80 ± 6.1	30.48 ± 8.0	3.74 ± 2.1

Tablo IV.6 SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranların mekanik özellikleri

IV.4.2. SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım Membranlarının Karakterizasyonu

PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimerinden ve SPEEK70 polimerinden farklı oranlarda (%5, 10 ve 20 w/w) hazırlanan karışım membranların özellikleri incelenmiştir.

SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranları bölüm III.4.4.2'de bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım membranlara ait test ve karakterizasyon sonuçları Tablo IV.7'de verilmektedir.

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 3.715 g/mol olan PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri ile farklı SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS oranlarında hazırlanan karışım

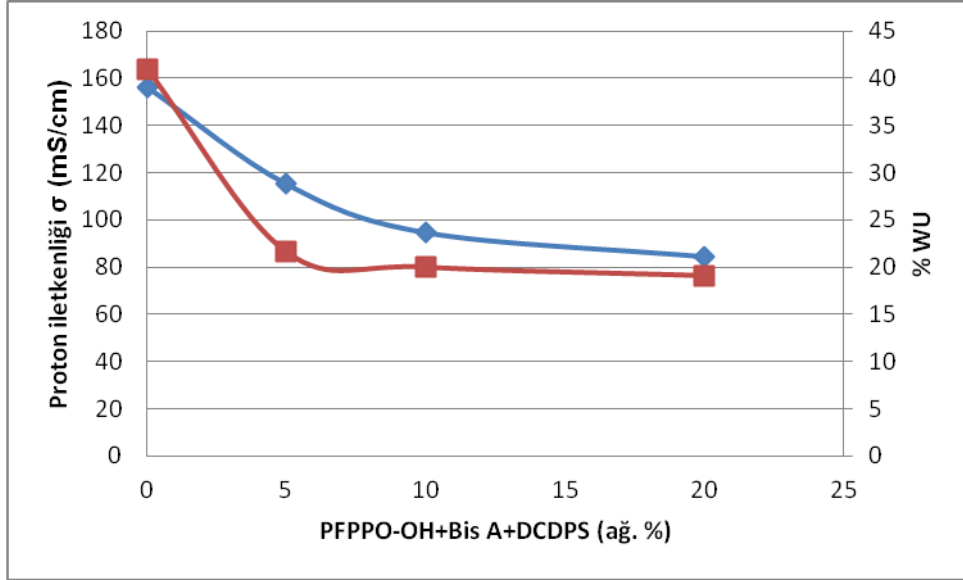
membranların özellikleri Tablo IV.7’de gösterilmiştir. PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimer oranı artıkça membranın iyon değişim kapasitesi azalır (sülfonasyon derecesi azalır) ve buna bağlı olarak su tutma yüzdesi (WU) ve proton iletkenliği (σ) düşer. Buna karşılık, Fenton testinde membranın iki saatteki ağırlık kaybı azalır ve parçalanma süresi uzar yani yakıt pili işletim koşullarındaki kimyasal kararlılığı oldukça artar.

SPEEK70 Ağırlıkça %		PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS Ağırlıkça %	Membranın İyon Değişim Kapasitesi IEC _m (meq/g)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi – saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH) σ (mS/cm)
T(°C)	t(h)					
60	4					
100		0	1.46	41.0	2.0	156.1
95		5	1.24	21.6	6.5	115.1
90		10	0.93	20.0	6.5	94.6
80		20	0.85	19.1	6.5	84.4

T(°C): SPEEK polimerinin sülfonasyon sıcaklığı.

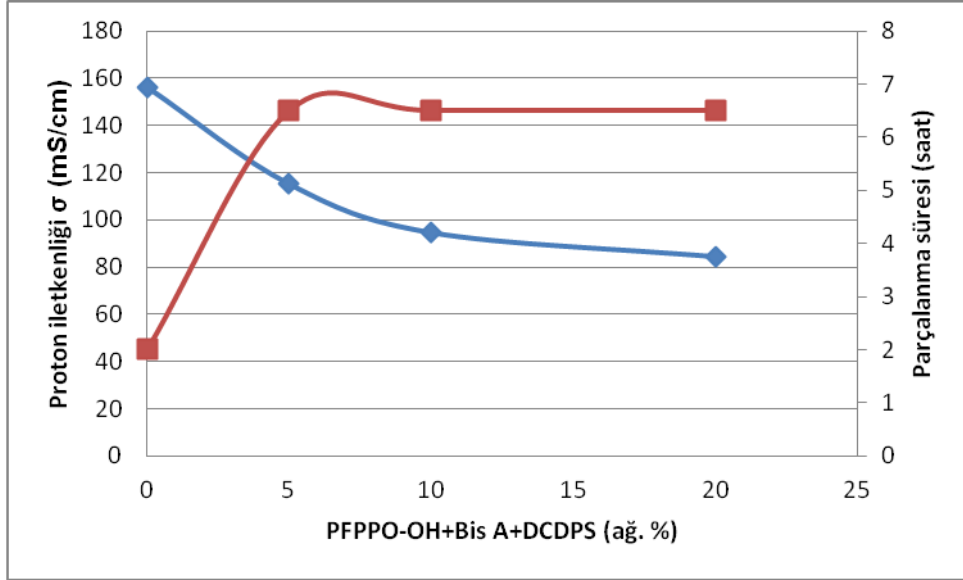
t(h): SPEEK polimerinin sülfonasyon süresi.

Tablo IV.7 SPEEK70/ PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS Karışım membranlarının test sonuçları.



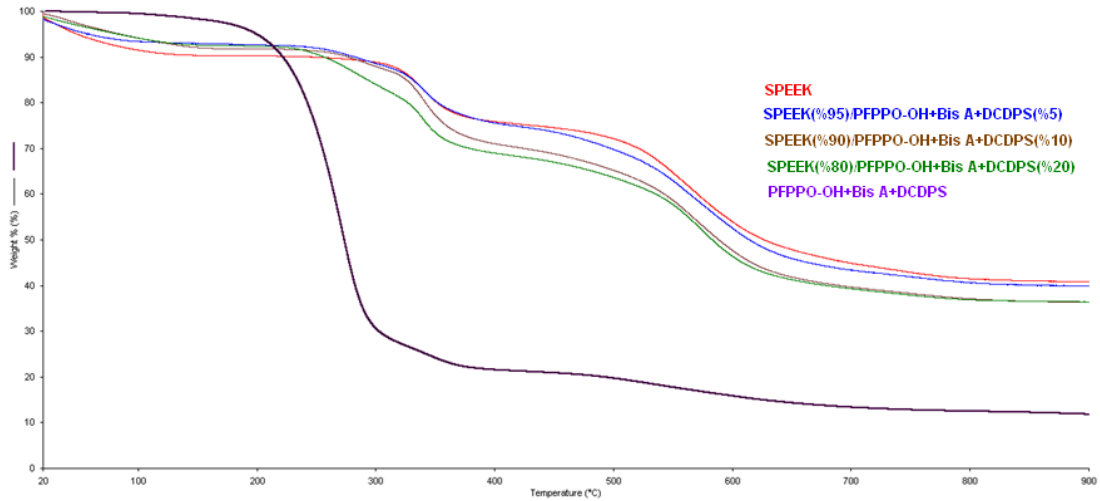
Şekil IV.85 SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPO-OH- Bis A- DCDPS oranı ile proton iletkenliği ve su tutma kapasitesindeki değişim.

PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimerinin % 5 ila 20 arasında farklı oranlarda hazırlanan SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranların 80°C'de %100 bağıl nemde ölçülen proton iletkenlikleri ve Fenton testinde parçalanma sürelerindeki değişim Şekil IV.86'de gösterilmiştir. %5 (%w) oranında PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri eklendiğinde bile membranlarda kimyasal kararlılıklarının SPEEK70'e göre üç katından fazla arttığı tespit edilmiş olup ve proton iletkenlik değerinde düşmeye başladığı gözlenmiştir.



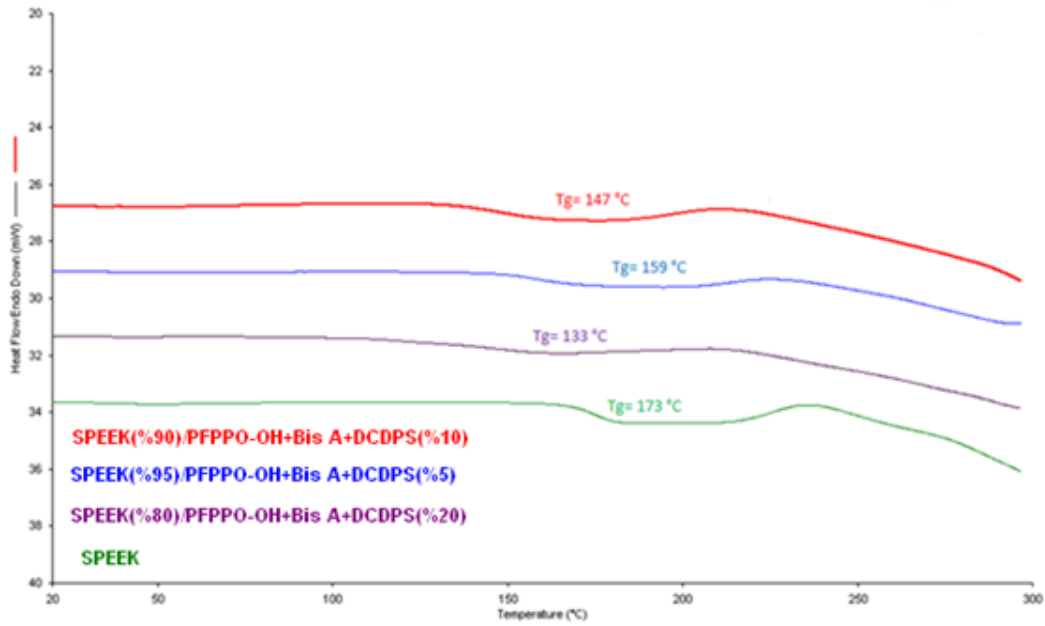
Şekil IV.86 SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS oranı ile proton iletkenliği ve Fenton testi parçalanma süresindeki değişim.

SPEEK70 polimeri, PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimeri ve bu polimerlerden farklı oranlarda hazırlanan karışım membranların TGA termogramları Şekil IV.87'da ve DSC termogramları Şekil IV.88'da verilmiştir.



Şekil IV.87 SPEEK70 polimeri, PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait TGA termogramları.

Tüm membranlar TGA ve DSC ölçümleri yapılmadan önce 105 °C'ye kadar vakum etüvünde kurutulmuşlardır. Buna rağmen SPEEK70 ve SPEEK70 esaslı karışım membranlar yapılarında bulunan $-\text{SO}_3\text{H}$ grubundan dolayı su tutma eğilimine sahiptir. SPEEK70 polimerinde ve SPEEK70 esaslı karışım membranlarında, 315 ile 365 °C arasından $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun polimerik ana zincirinden kopmasından dolayı ilk bozunma meydana gelir. SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranları iki parçalanma sıcaklığına sahiptir. Bunlardan ilki PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimerinin yapısında bulunan sülfonik asit grupları diğeri ise polimer ana zinciridir.

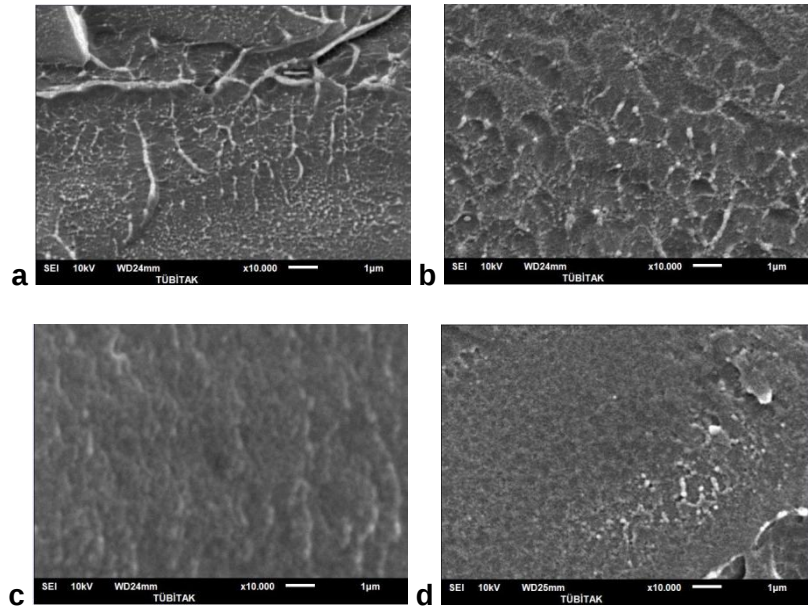


Şekil IV.88 SPEEK70 polimeri, PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri ve SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait DSC spektrumları.

SPEEK70 polimerinin Tg değeri 173 °C'dir. SPEEK70 polimerine PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri eklendikçe (%5-%20) Tg değerlerinde düşme gözlenmiştir. DSC

spektrumlarında elde edilen bu sonuçlar termogravimetik (TGA) sonuçları ile uyum içerisinde.

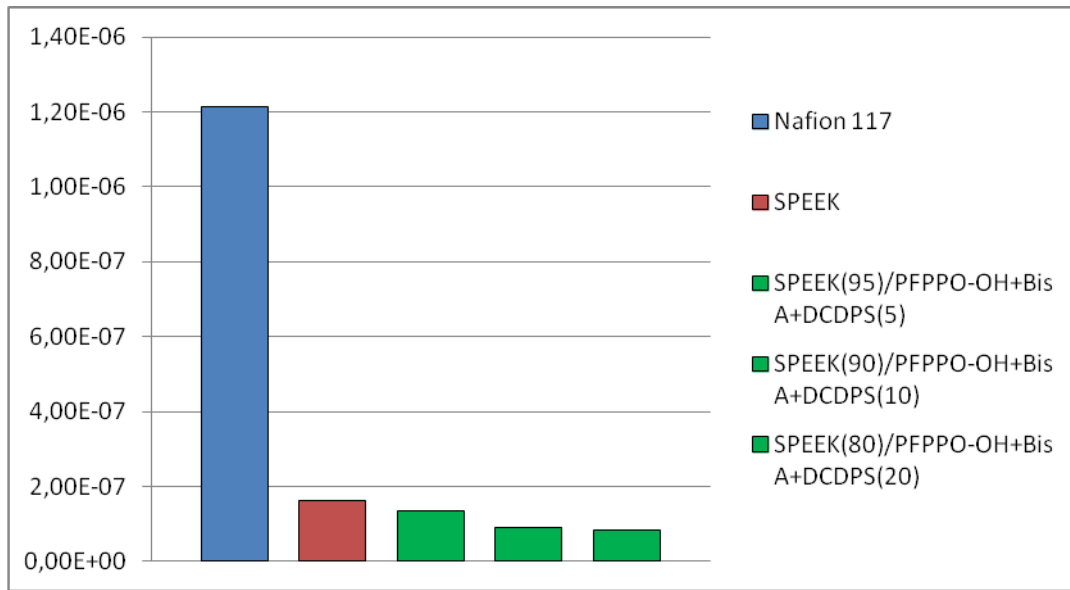
Karışım membranların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile detaylı olarak incelenmiştir. SPEEK70 polimeri ve farklı oranlarda PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri içeren SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranların SEM görüntüleri Şekil IV.89'de gösterilmiştir. 10kV'la çekilen SEM görüntüleri Ağırlıkça %5, %10 ve %20 PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimer içeren karışım membranlar Nafion ve SPEEK70 membranları gibi homojen, düz ve gözeneksiz bir yüzeye sahiptirler.



Şekil IV.89 a) SPEEK polimeri, b) SPEEK(%95)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5), c) SPEEK(%90)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%10) ve d) SPEEK(%80)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%20) karışım membranlarına ait kesit alanı SEM görüntüleri (10.000 büyütme).

Bu çalışma kapsamında Nafion 117, SPEEK polimerleri ile farklı oranlarda karışımları hazırlanan SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarının metanol geçirgenlik ölçümleri yapılmış olup, ilgili datalar Şekil IV.90'de verilmiştir. Bu ölçümler bölüm III.3.3'de bahsedildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar

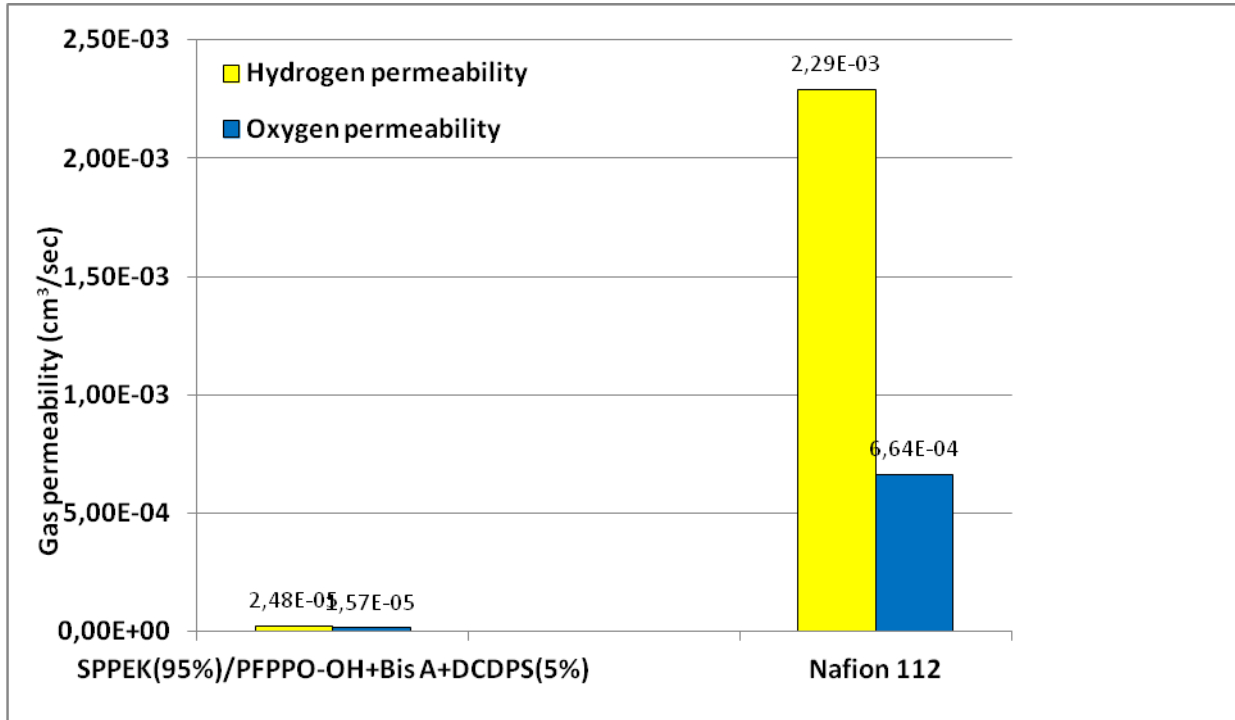
sonucunda; SPEEK polimerinin metanol geçirgenlik değeri 1.6×10^{-7} ölçülmüş olup, hazırlanan SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimer oranı arttıkça metanol geçirgenlik değerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 1.34×10^{-7} , SPEEK70(%90)/PFPPO-OH-Bis A- DCDPS(%10) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 9.11×10^{-8} ve SPEEK70(%80)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%20) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 8.24×10^{-8} olarak hesaplanmıştır.



Şekil IV.90 SPEEK70 polimeri, Nafion 117, SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5), SPEEK70(%90)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%10) ve SPEEK70(%80)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%20) karışım membranlarına ait metanol geçirgenlik değerleri.

Hazırlanan karışım membranların gaz geçirme özelliklerini test etmek amacıyla bölüm III.3.5 gaz geçirgenliği bölümünde anlatıldığı şekliyle H_2 ve O_2 gazları geçirgenlik testleri yapılmıştır. SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5) karışım ve Nafion 112 membranlarına ait gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları Şekil IV.91'de verilmiştir. Hazırlanan SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik

değeri $2.48 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ H}_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.57 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ H}_2(\text{STP})/\text{saniye}$ olarak ölçülmüş olup, Nafion 112 membranına ait bu değerler H_2 gaz geçirgenliği $2.29 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ H}_2(\text{STP})/\text{saniye}$ ve O_2 gaz geçirgenliği 6.64×10^{-4} olarak ölçülmüştür. SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5) karışım membranının aynı koşullarda gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları Nafion 112 membranına kıyasla oldukça düşük elde edilmiştir.



Şekil IV.91 Nafion 112, SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5), karışım membranına ait gaz geçirgenlik değerleri.

SPEEK70 polimeri ve farklı oranlarda PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS kopolimeri içeren SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranların mekanik özellikleri Bölüm III.2.'de anlatıldığı gibi ASTM D638 yöntemi kullanılarak ölçülmüş olup bu değerler Tablo IV.8'de verilmiştir. SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarına ait tüm çekme kopma testleri; ön yük 5N, ön yük hızı 5 mm/dak ve test hızı 3mm/dak olacak şekilde yapılmıştır. Tablodaki değerlerdende görüldüğü gibi karışım membranlardaki PFPPPO-OH-

Bis A- DCDPS kopolimer miktarı arttıkça Tensile modülünde artma gözlenirken kopma uzama yüzdesinde orantılı olarak azalma meydana gelmektedir. Tensile modülü değerlerinden de görüldüğü gibi SPEEK70 polimerine hazırlanan kopolimer eklendikçe mekanik özelliklerinde belirgin bir iyileştirme meydana getirmiş olmasının sebebi, karışım yapısının rijitidenin artması dolayısıyla dayanıklılığın artmasıdır.

Karışım membranlar	Tensile Modul (MPa)	Çekme mukavemeti (MPa)	Kopma uzama (%)
SPEEK70	482.32 ± 6.2	14.11 ± 4.9	19.33 ± 4.3
SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5)	560.87± 5.1	11.67 ± 2.2	7.33 ± 1.9
SPEEK70(%90)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%10)	732.13 ± 6.8	14.06± 2.1	6.02 ± 0.8
SPEEK70(%80)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%20)	1057.11 ± 5.4	14.39 ± 1.3	5.65 ± 2.2

Tablo IV.8 SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranların mekanik özellikleri

IV.4.3. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) Karışım Membranlarının Karakterizasyonu

SPEEK70 esaslı proton iletken membranların kimyasal kararlılığını, mekanik dayanımlarını, proton iletkenliği gibi değerlerini arttırmak amacıyla Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) ile karışım membranlar hazırlanmıştır. Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) polimerlerle hazırlanan karışım membranların kullanımı literatürde yeni bir yöntem değildir. Ancak bu

çalışmada kullanılan flourlu polimerin yapısının yeni ve farklı molekül ağırlıklarında olması elde edilen polimerlerin kullanımı ile elde edilen membranların yakıt pili açısından önemli olan performans özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir. Farklı ortalama molekül ağırlığına sahip sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) ($M_w = 14.000, 30.000, 62.282$) polimerleri ve SPEEK70 polimeri ile farklı oranlarda (%5, 10 ve 20 w/w) hazırlanan karışım membranlarının özellikleri incelenmiştir.

SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranları bölüm III.4.4.1’de bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Farklı molekül ağırlıklarına $M_w = 14.000, 30.000, 62.282$ g/mol sahip olan sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) polimerleri ile farklı oranlarında hazırlanan SPEEK70/ sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) karışım membranların özellikleri Tablo IV.9’ da gösterilmiştir. Karışım membranları içerisinde farklı molekül ağırlıklarına sahip sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) polimer oranı arttıkça, yapı içinde bulunan ve yeni sentezlenen sülfonlu polimerin sülfonlama düzeyine bağlı olarak membranın iyon değişim kapasitesi azalır (sülfonasyon derecesi azalır) ve buna bağlı olarak genellikle su tutma yüzdesi (%WU) ve proton iletkenliği (σ) düşer. Buna karşılık, Fenton testinde membranın iki saatteki ağırlık kaybı azalır ve parçalanma süresi uzar, yani yakıt pili işletim koşullarındaki kimyasal kararlılığı inter ve intramoleküler kuvvetler nedeniyle olabileceği düşünülen bir artış söz konusudur.

SPEEK70 (g/ml)(%)		Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (g/ml)(%)		Membranın İyon Değişim Kapasitesi IEC_m (meq/g)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalan ma süresi – saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH) σ (mS/cm)
T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)				
60	4	30	8				
100		0		1.46	41.0	2.0	156.1
95		5 ($M_n = 14.000$ g/mol)		1.42	33.9	2.5	138.85

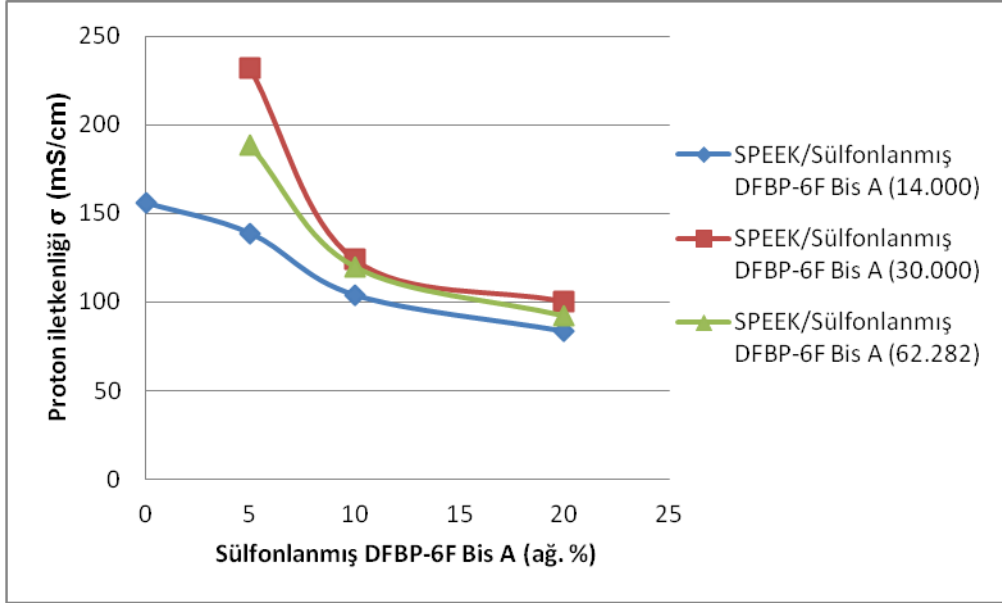
90	10 (Mn= 14.000 g/mol)	1.31	32.2	2.5	104.01
80	20 (Mn= 14.000 g/mol)	1.23	29.1	2.5	83.72
95	5 (Mn= 30.000 g/mol)	1.67	46.4	3.0	232.15
90	10 (Mn= 30.000 g/mol)	1.37	35.8	3.0	123.87
80	20 (Mn= 30.000 g/mol)	1.30	31.8	3.0	100.03
95	5 (Mn= 62.282 g/mol)	1.56	43.7	2.5	188.35
90	10 (Mn= 62.282 g/mol)	1,35	34.2	2.5	119.86
80	20 (Mn= 62.282 g/mol)	1.28	30.3	2.5	92.14

T(°C): SPEEK ve DFBP-6F Bis A polimerinin sülfonasyon sıcaklığı.

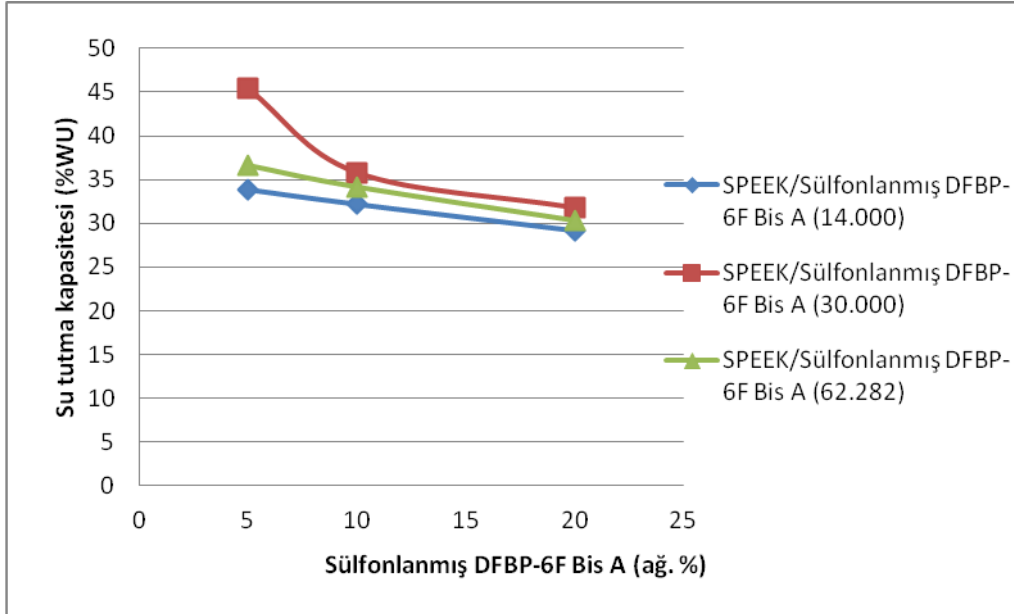
t(h): SPEEK ve DFBP-6F Bis A polimerinin sülfonasyon süresi.

Tablo IV.9 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A Karışım membranlarının test sonuçları.

Hazırlanan sülfonlanmış DFBP-6F Bis A esaslı karışım membranlarının proton iletkenlik test sonuçlarından da görüldüğü gibi; SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A(%5)(30.000) karışım membranına ait 232.15 mS/cm değeri literatürde şimdiye kadar ölçülen en yüksek değerdir. Bu değere orantılı olarak su tutma kapasitesi değerinin de yüksek olması bu veriyi desteklemektedir. Ayrıca ilgili karışım membranları içerisinde ölçülen ikinci en iyi değer SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A(%5)(62.282) 188.35 mS/cm'dir. Hazırlanan karışım membranlarında proton iletkenlik ölçümleri sonucunda elde edilen genel trend; molekül ağırlığı attıkça proton iletkenliği değerinin arttığı, karışım membranları içerisindeki Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A miktarı arttıkçada proton iletkenlik değerinin azaldığıdır. Söz konusu eğilim, farklı molekül ağırlıklarında eklenen sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimerlerinin sülfolanma düzeyleri, kimyasal yapısı ve inter intramoleküler kuvvetler ile yakından ilgilidir.

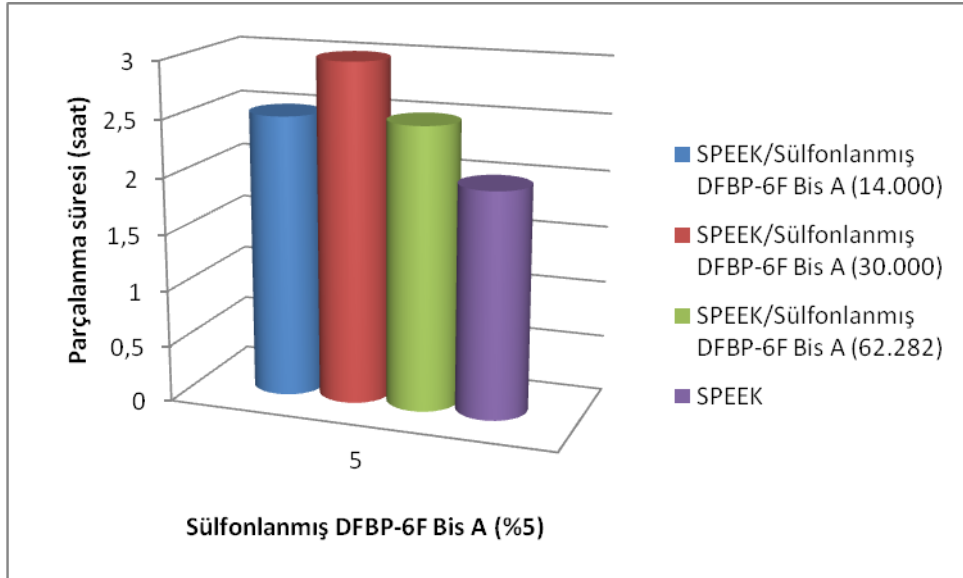


Şekil IV.92 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A oranı ile proton iletkenliğindeki değişim.



Şekil IV.93 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A oranı ile su tutma kapasitesindeki değişim.

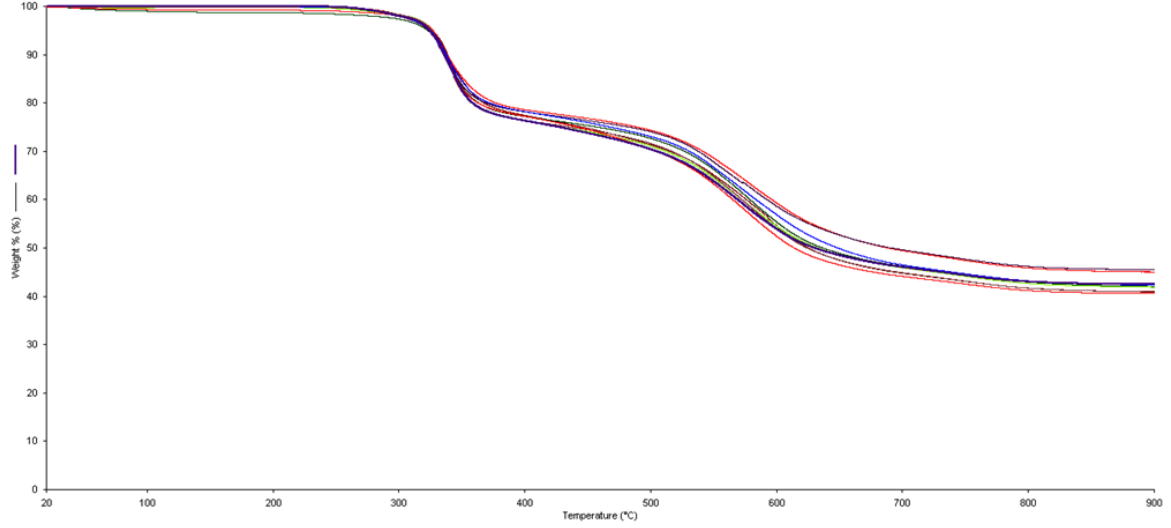
Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimerinin % 5 ile 20 arasında farklı oranlarda ve farklı moleköl ağırlıklarında hazırlanan SPEEK/Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranların 80°C’de %100 bağıl nemde ölçülen Fenton testinde parçalanma sürelerindeki değişim Şekil IV.94’da gösterilmiştir. %5 (%w) oranında Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimeri eklendiğinde bile membranlarda kimyasal kararlılığında iyileşme gözlenmiştir. Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A esaslı karışım membranları serisinde en iyi değer; SPEEK/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (62.282) (%5, 10, 20) karışım membranlarında gözlenmiş olup kimyasal dayanımları 3 saattir. Söz konusu eğilim, farklı moleköl ağırlıklarında eklenen sülfonlanmış DFBP-6F BisA polimerlerinin sülfolanma düzeyleri, kimyasal yapısı ve inter intramoleküler kuvvetler ile yakından ilgilidir.



Şekil IV.94 SPEEK70 ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5) (Mw= 14.000, 30.000, 62.282) karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A oranı ile Fenton testi parçalanma süresindeki değişim.

Farklı moleköl ağırlığına (14.000, 30.000, 62.282) sahip sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimeri ile farklı oranlarda (%5, 10, 20) hazırlanan SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A

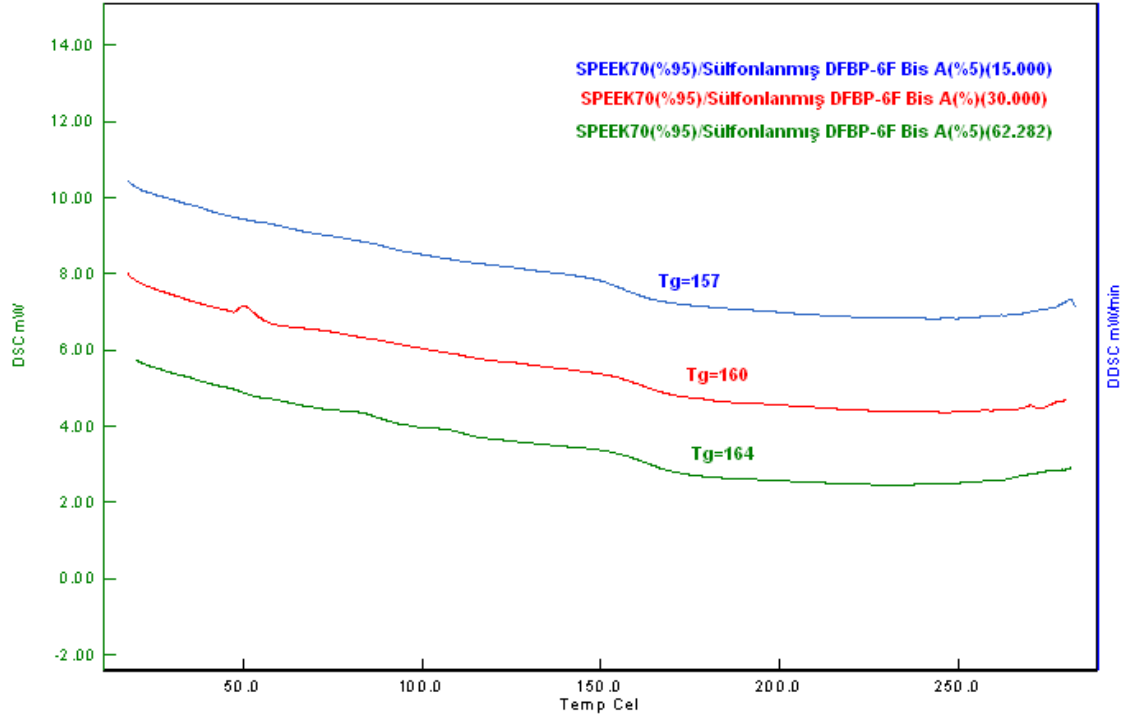
karışım membranlarına ait TGA termogramları Şekil IV.95 'de ve DSC termogramları Şekil IV.95'de verilmiştir.



Şekil IV.95 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (14.000, 30.000, 62.282), (%5, 10 ve 20 w/w) karışım membranlarına ait TGA termogramları.

SPEEK/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (14.000, 30.000, 62.282), (%5, 10 ve 20 w/w) karışım membranlarının ilk kütle kaybı 300 ile 400 °C arasında sülfonik asit gruplarının ayrılmasıyla (desülfonasyon) meydana gelmektedir. İkinci kütle kaybı 500 ile 600 °C arasında DFBP-6F Bis A polimerinin dekompozisyonu ile oluşmaktadır. Sonunda, üçüncü kütle kaybıda 600 ile 900 °C arasında SPEEK70 polimerinin dekompozisyonu sonucu oluşmuştur. SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranları, farklı molekül ağırlıklarında Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A ve SPEEK70 ile farklı karışım oranları içerir şekilde olmalarıyla birlikte TGA termogramları benzer sonuçları içermektedir. Bu SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranları 300 °C'nin üzerinde termal olarak stabil durumdadır ki bu sıcaklık PEMYP (yaklaşık 30-80 °C) ve DMYP (yaklaşık 90-120 °C) yakıt pili uygulamaları için uygun bir sıcaklıktır. Bu termal sonuçlar göstermiştir ki; SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-

6F Bis A karışım membranları PEMYP ve DMYP yakıt pili sistemlerinde uygulanması yüksek öncelik taşımaktadır.

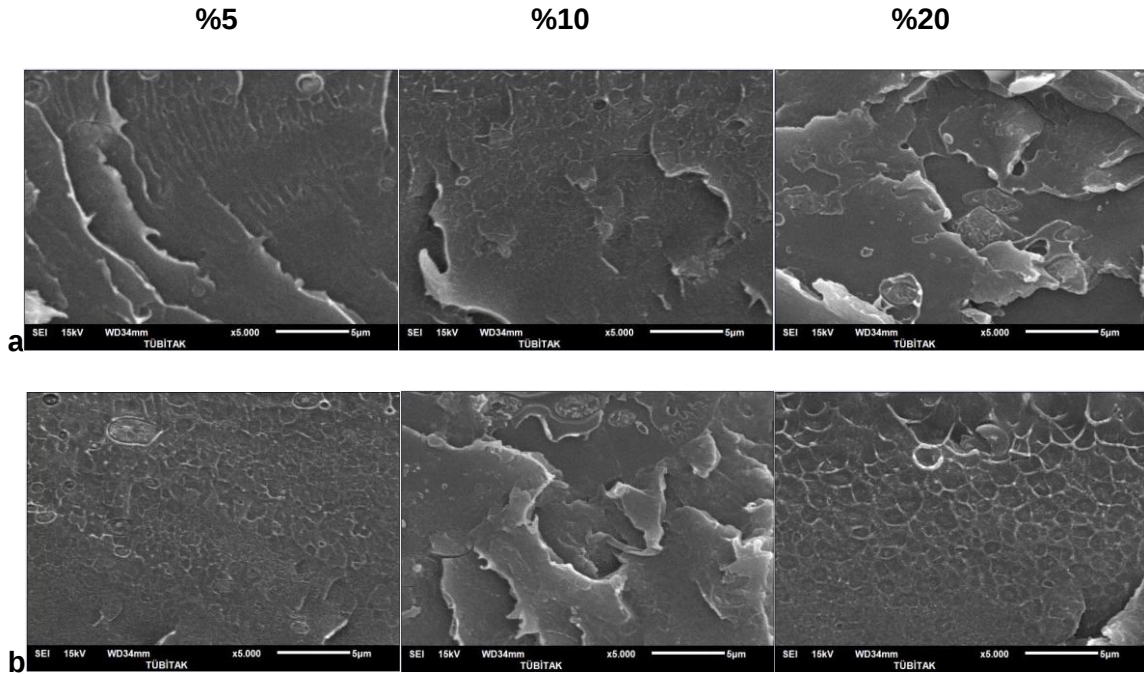


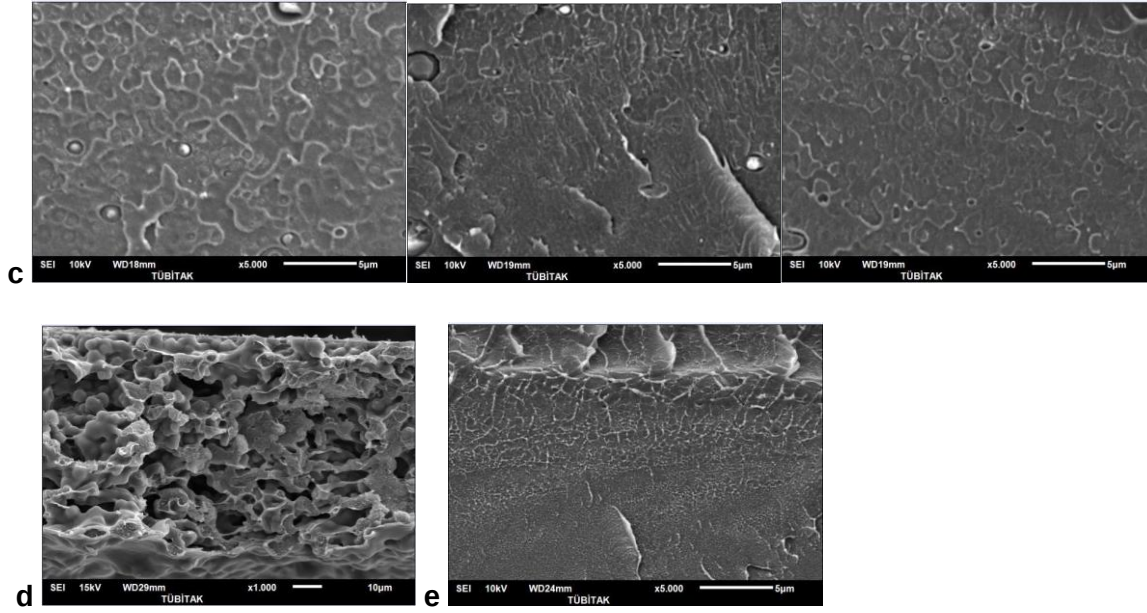
Şekil IV.96 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (14.000, 30.000, 62.282), (%5 w/w) karışım membranlarına ait DSC termogramları.

Yakıt pili membranlarının camsı geçiş sıcaklık değerleri (Tg) ve termal dayanımları önem teşkil etmektedir. SPEEK70 polimerinin Tg değeri 173 °C'dir. Hazırlanan karışım membranlarında ağırlıkça SPEEK70 polimerinin oranı fazla olduğundan camsı geçiş sıcaklıklarının trendinide SPEEK70 belirlemektedir. Bu nedenle SPEEK70 polimerine farklı molekül ağırlıklarına sahip (14.000, 30.000, 62.282) Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimeri

eklendikçe (%5) Tg değerlerinde düşme gözlenmiştir. DSC termogramlarından elde edilen bu sonuçlar termogravimetik (TGA) sonuçları ile de uyum içerisindedir.

Karışım membranların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile detaylı olarak incelenmiştir. SPEEK70 polimeri ve farklı oranlarda Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimeri içeren SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranların SEM görüntüleri Şekil IV.97'da gösterilmiştir. 15 kV'la çekilen SEM görüntüleri Ağırlıkça %5, %10 ve %20, farklı molekül ağırlıklarında (14.000, 30.000, 62.282) Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimeri içeren karışım membranlar SPEEK membranları gibi homojen, düz ve gözeneksiz bir yüzeye sahiptirler.

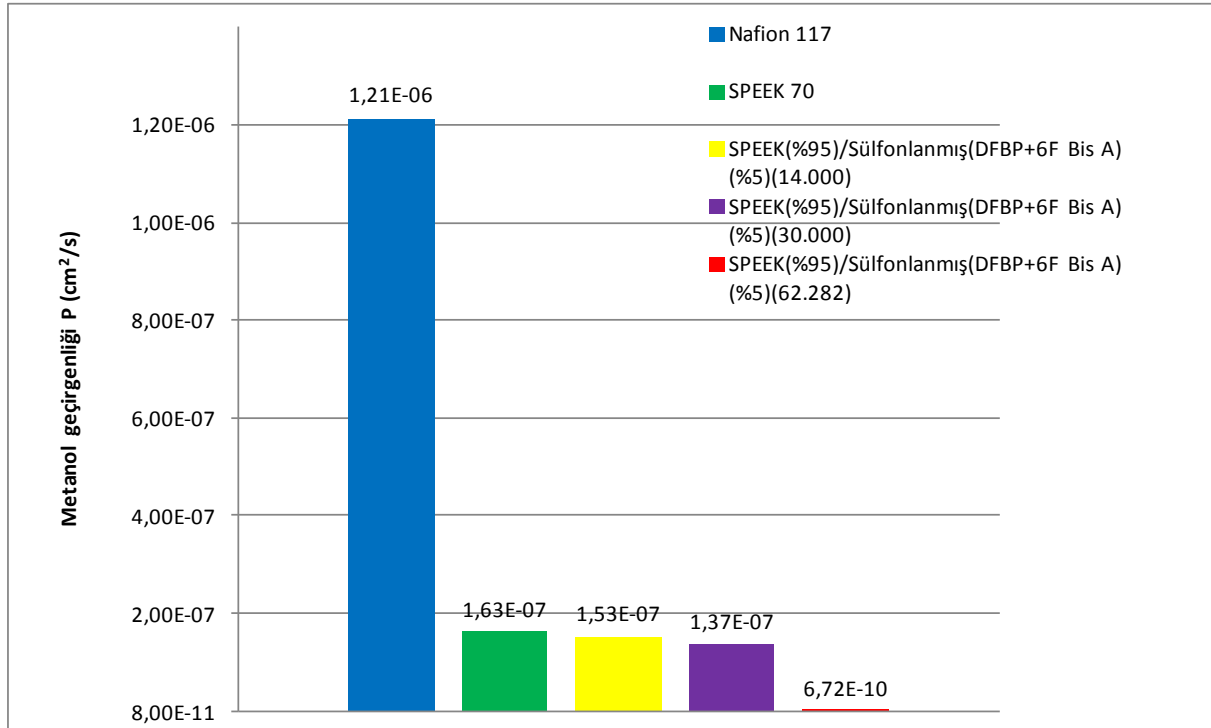




Şekil IV.97 a) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A(14.000), b) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (30.000), c) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (62.282) karışım membranlarına (5.000 büyütme), d)Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (1.000 büyütme) ve e) SPEEK70 polimeri (5.000 büyütme) ait kesit alanı SEM görüntüleri.

Bu çalışma kapsamında Nafion 117, SPEEK70 polimerleri ile farklı oranlarda karışımları hazırlanan SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarının metanol geçirgenlik ölçümleri yapılmış olup, ilgili sonuçlar Şekil IV.98' de verilmiştir. Bu ölçümler bölüm III.3.3'de bahsedildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda; SPEEK70 polimerinin metanol geçirgenlik değeri 1.6×10^{-7} ölçülmüştür. Hazırlanan sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimer esaslı karışım membranlarında farklı molekül ağırlığına sahip (14.000, 30.000, 62.282) Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimerinin SPEEK70 polimerine ağırlıkça %5 eklenmiş ve metanol geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Karışım membranlarındaki; aynı orandaki Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimerinin molekül ağırlığı arttıkça metanol geçirgenlik değerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(14.000) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 1.53×10^{-7} , SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A

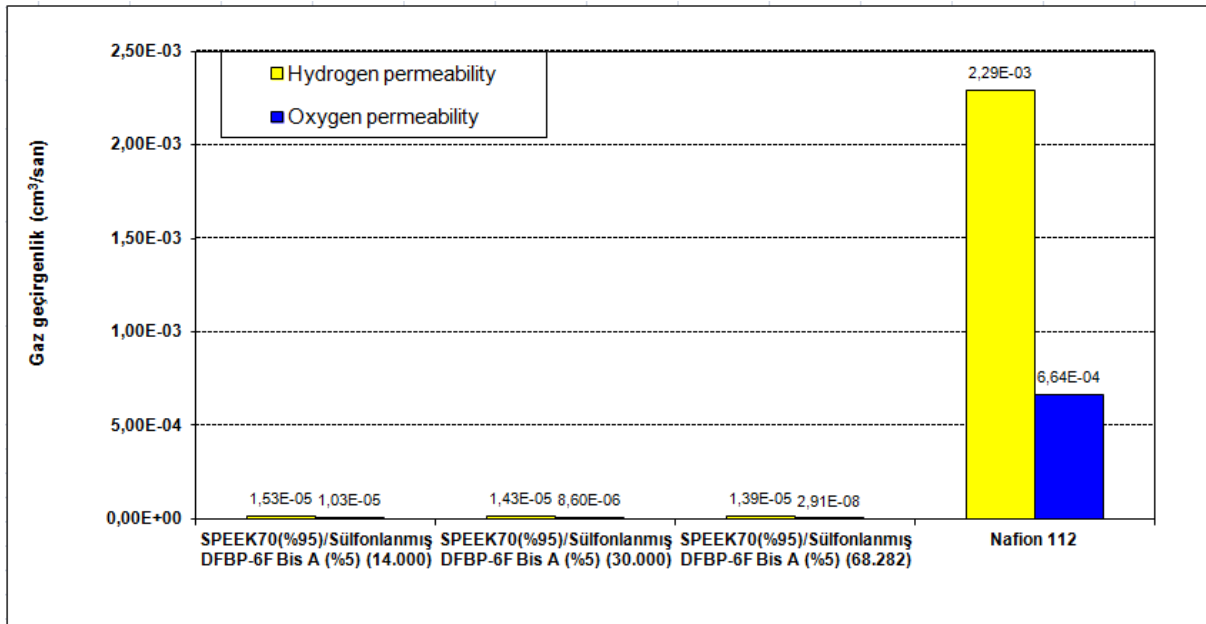
(%5)(30.000) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 1.37×10^{-7} ve SPEEK(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(62.282) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 6.72×10^{-10} olarak hesaplanmıştır.



Şekil IV.98 Nafion 117, SPEEK70 polimeri, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(14.000), SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(30.000) ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(62.282) karışım membranlarına ait metanol geçirgenlik değerleri.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan karışım membranların gaz geçirme özellikleri membranın PEMYP veya DMYP'de kullanılıp kullanılamayacağını göstereceğinden bu özelliğin bilinmesi yakıt pili uygulamaları açısından kritiktir. Elde edilen sonuçlar bölüm III.3.5 gaz geçirgenliği bölümünde anlatıldığı şekliyle H₂ ve O₂ gazları geçirgenlik testleri yapılmıştır. SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(14.000), SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(30.000), SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(62.282)

karışım ve Nafion 112 membranlarına ait gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları Şekil IV.99'de verilmiştir. Hazırlanan SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(14.000) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(30.000) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $8.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(62.282) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.39 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $2.92 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ olarak ölçülmüş olup, Nafion 112 membranına ait bu değerler H_2 gaz geçirgenliği $2.29 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ ve O_2 gaz geçirgenliği 6.64×10^{-4} olarak ölçülmüştür. SPEEK70 (%95)/ Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A (%5) farklı molekül ağırlıklarına sahip karışım membranlarında, Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimerinin karışım membranları içinde molekül ağırlığı değeri arttıkça, hidrojen ve oksijen geçirgenlik değerlerinin Nafion 112 membranına kıyasla oldukça düşük elde edilmiş olduğu gözlenmiştir. Molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak yapıda artan –F miktarının da artışı gaz geçirgenliğini düşürmüştür.



Şekil IV.99 Nafion 112, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(14.000), SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(30.000) ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(62.282) karışım membranına ait gaz geçirgenlik değerleri.

SPEEK70 polimeri ve farklı oranlarda, farklı molekül ağırlıklarına sahip Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimeri içeren SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranların mekanik özellikleri Bölüm III.2.'de anlatıldığı gibi ASTM D638 yöntemi kullanılarak ölçülmüş olup bu değerler Tablo IV.10'da verilmiştir. SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarına ait tüm çekme kopma testleri; ön yük 3N, ön yük hızı 2 mm/dak ve test hızı 10 mm/ dak olacak şekilde yapılmıştır. Tablodaki değerlerden de görüldüğü gibi karışım membranlardaki Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimer miktarı ve ortalama molekül ağırlığı arttıkça Tensile modülünde artma gözlenirken kopma uzama yüzdesinde orantılı olarak azalma meydana gelmektedir. Tensile modülü değerlerinden de görüldüğü gibi SPEEK70 polimerine hazırlanan kopolimer eklendikçe mekanik özelliklerinde belirgin bir iyileştirme meydana getirmiş olmasının sebebi, karışım yapısının rijitidenin artması dolayısıyla dayanıklılığın artmasıdır.

Karışım membranlar	Tensile Modül (MPa)	Çekme mukavemeti (MPa)	Kopma uzama (%)
SPEEK70	482.32 ± 6.2	14.11 ± 4.9	19.33 ± 4.3
SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5) (14.000 g/mol)	580.51 ± 4.1	28.63 ± 3.4	36.40 ± 2.3
SPEEK70(%90)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%10) (14.000 g/mol)	617.22 ± 5.1	30.12 ± 1.2	14.57± 1.8
SPEEK70(%80)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%20) (14.000 g/mol)	729.15 ± 4.4	38.32 ± 2.2	9.77 ± 0.9

SPEEK70(%95)/ Sülfolanmış DFBP-6F Bis A (%5) (30.000 g/mol)	594.19 ± 3.8	29.55 ± 3.5	36.86 ± 4.1
SPEEK70(%90)/ Sülfolanmış DFBP-6F Bis A (%10) (30.000 g/mol)	714.61 ± 2.7	36.89 ± 2.8	21.59 ± 2.4
SPEEK70(%80)/ Sülfolanmış DFBP-6F Bis A (%20) (30.000 g/mol)	754.56 ± 4.8	41.67 ± 1.7	19.12 ± 3.7
SPEEK70(%95)/ Sülfolanmış DFBP-6F Bis A (%5) (62.282 g/mol)	630.77 ± 6.1	33.40 ± 4.9	35.74 ± 1.8
SPEEK70(%90)/ Sülfolanmış DFBP-6F Bis A (%10) (62.282 g/mol)	773.79 ± 5.2	42.88 ± 1.6	29.18 ± 4.8
SPEEK70(%80)/ Sülfolanmış DFBP-6F Bis A (%20) (62.282 g/mol)	848.88 ± 6.4	49.21 ± 2.1	22.58 ± 5.3

Tablo IV.10 SPEEK70/ Sülfolanmış DFBP-6F Bis A karışım membranların mekanik özellikleri

IV.4.4. SPEEK70/ Sülfolanmış (DFBP- Bis A) Karışım Membranlarının Karakterizasyonu

SPEEK70 esaslı proton iletken membranların kimyasal kararlılığını, mekanik dayanımlarını, proton iletkenliği gibi değerlerini arttırmak amacıyla Sülfolanmış (DFBP- Bis A) ile karışım membranlar hazırlanmıştır. Sülfolanmış (DFBP- Bis A) polimerlerle hazırlanan karışım membranların kullanımı literatürde yeni bir yöntem değildir. Ancak bu çalışmada kullanılan florlu polimerin yapısının yeni ve farklı molekül ağırlıklarında olması elde edilen polimerlerin kullanımı ile elde edilen membranların yakıt pili açısından önemli olan performans özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir. Farklı ortalama molekül ağırlığına sahip sülfolanmış (DFBP- Bis A) ($M_w = 18.227, 48.355, 91.471$) polimerleri ve SPEEK70

polimeri ile farklı oranlarda (%5, 10 ve 20 w/w) hazırlanan karışım membranların özellikleri incelenmiştir.

SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranları bölüm III.4.4.1’de bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Farklı molekül ağırlıklarına $M_w = 18.227, 48.355, 91.471$ g/mol sahip olan sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerleri ile farklı oranlarında hazırlanan SPEEK70/ sülfonlanmış (DFBP- Bis A) karışım membranların özellikleri Tablo IV.11’de gösterilmiştir. Karışım membranları içerisinde farklı molekül ağırlıklarına sahip sülfonlanmış (DFBP-Bis A) polimer oranı arttıkça, yapı içinde bulunan ve yeni sentezlenen sülfonlu polimerin sülfolanma düzeyine bağlı olarak membranın iyon değişim kapasitesi azalır (sülfonasyon derecesi azalır) ve buna bağlı olarak genellikle su tutma yüzdesi (%WU) ve proton iletkenliği (σ) düşer. Buna karşılık, Fenton testinde membranın iki saatteki ağırlık kaybı azalır ve parçalanma süresi uzar, yani yakıt pili işletim koşullarındaki kimyasal kararlılığı inter ve intramoleküler kuvvetler nedeniyle olabileceği düşünülen bir artış söz konusudur.

SPEEK70 Ağırlıkça %		Sülfonlanmış DFBP- Bis A Ağırlıkça %		Membranın İyon Değişim Kapasitesi IEC_m (meq/g)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalan ma süresi – saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH) σ (mS/cm)
T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)				
60	4	60	4				
100		0		1.46	41.0	2.0	156.1
95		5 (Mn= 18.227 g/mol)		1.31	36.7	3.0	132.28
90		10 (Mn= 18.227 g/mol)		1.24	32.5	3.0	96.71
80		20 (Mn= 18.227 g/mol)		1.19	29.1	3.0	75.99
95		5 (Mn= 48.355 g/mol)		1.54	47.5	4.0	238.85
90		10 (Mn= 48.355 g/mol)		1.48	41.4	4.0	171.21

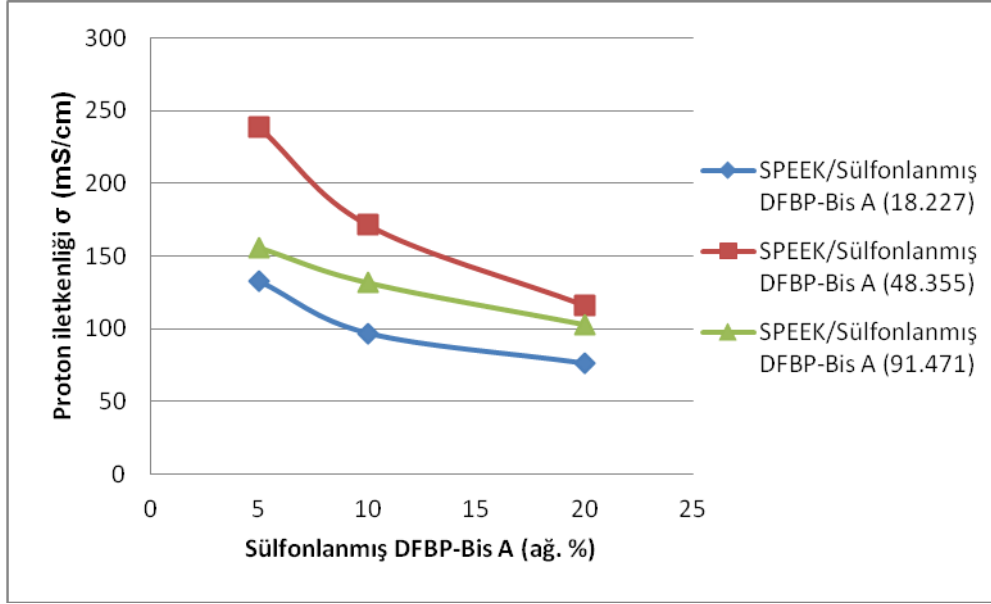
80	20 (Mn= 48.355 g/mol)	1.29	34.2	4.0	115.51
95	5 (Mn= 91.471 g/mol)	1.46	39.1	3.5	156.01
90	10 (Mn= 91.471 g/mol)	1.31	35.6	3.5	131.80
80	20 (Mn= 91.471 g/mol)	1.25	33.8	3.5	102.79

T(°C): SPEEK ve DFBP-Bis A polimerinin sülfonasyon sıcaklığı.

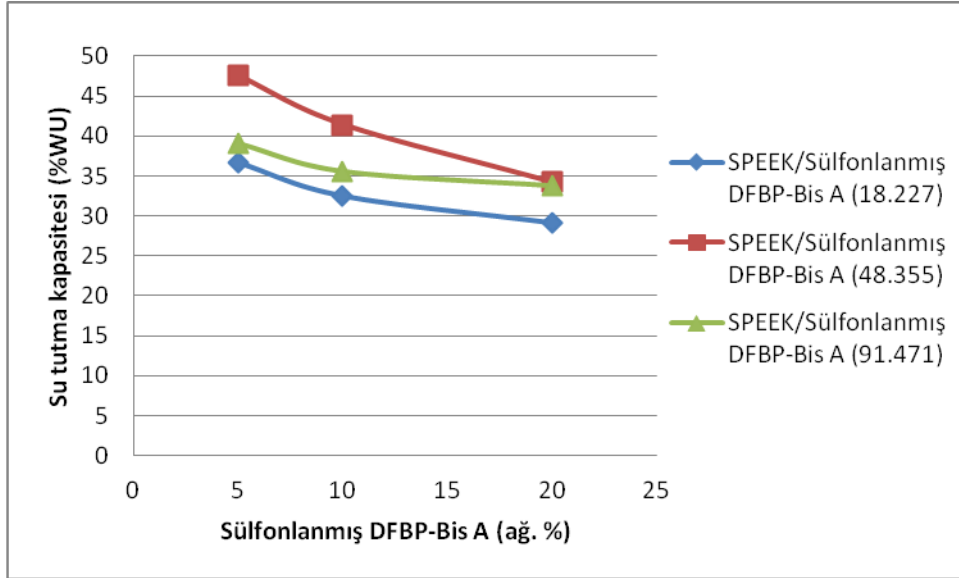
t(h): SPEEK ve DFBP-Bis A polimerinin sülfonasyon süresi

Tablo IV.11 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A Karışım membranlarının test sonuçları.

Hazırlanan sülfonlanmış DFBP-Bis A esaslı karışım membranlarının proton iletkenlik test sonuçlarından da görüldüğü gibi; SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A(%5)(48.355) karışım membranına ait 238.85 mS/cm değeri, sülfonlanmış DFBP-Bis A esaslı karışım membranları içerisinde en yüksek iletkenlik değeridir. Bu değere orantılı olarak su tutma kapasitesi değerinde yüksek olması bu veriyi desteklemektedir. Ayrıca ilgili karışım membranları içerisinde ölçülen ikinci en iyi değer SPEEK70(%90)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A(%5)(48.355) 171.21 mS/cm'dir. Sülfonlanmış DFBP-Bis A esaslı karışım membranlarında proton iletkenlik değeri anlamında en iyi sonuçlar ortalama molekül ağırlığı 48.355 g/mol olan karışım membranlarında elde edilmiştir. Hazırlanan karışım membranlarında proton iletkenlik ölçümleri sonucunda elde edilen genel trend; molekül ağırlığı attıkça proton iletkenliği değerinin arttığı, karışım membranları içerisindeki Sülfonlanmış DFBP-Bis A miktarı arttıkçada proton iletkenlik değerinin azaldığıdır. Söz konusu eğilim, farklı molekül ağırlıklarında eklenen sülfonlanmış DFBP-BisA polimerlerinin sülfolanma düzeyleri, kimyasal yapısı ve inter intramoleküler kuvvetler ile yakından ilgilidir.



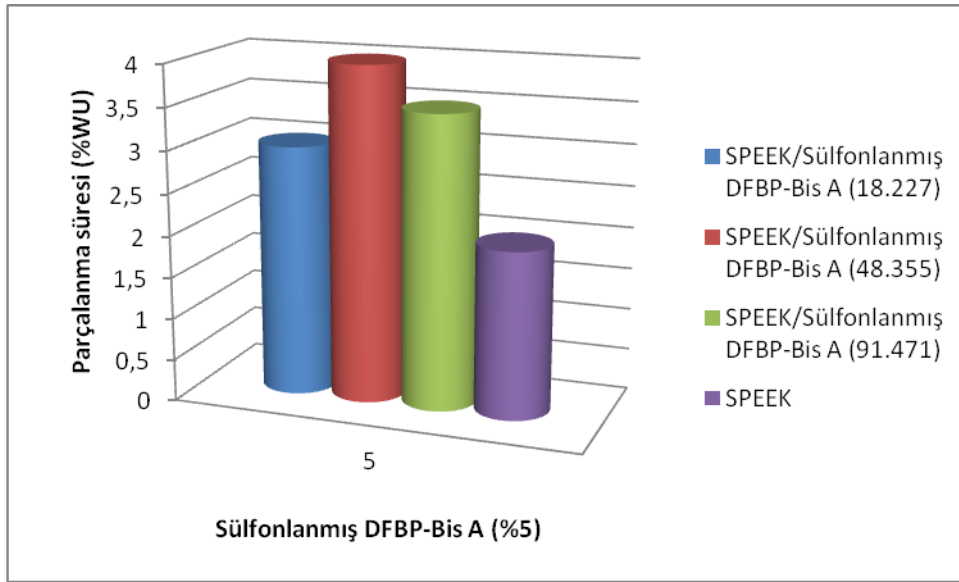
Şekil IV.100 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP- Bis A oranı ile proton iletkenliğindeki değişim.



Şekil IV.101 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP- Bis A oranı ile su tutma kapasitesindeki değişim.

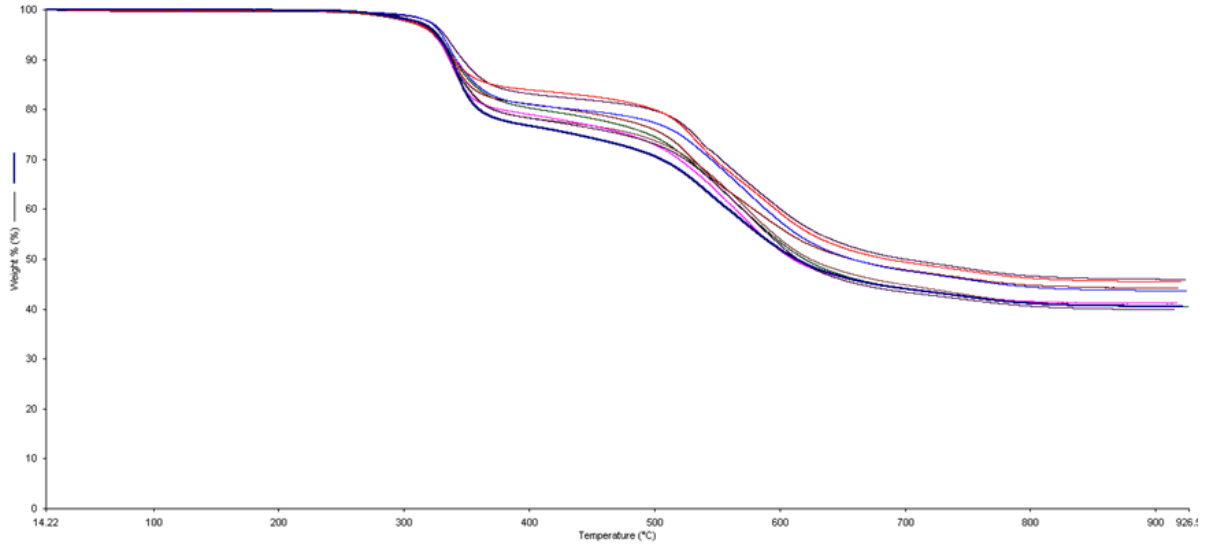
Sülfonlanmış DFBP-Bis A polimerinin % 5 ile 20 arasında farklı oranlarda ve farklı molekül ağırlıklarında hazırlanan SPEEK70/Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranların 80°C'de %100 bağıl nemde ölçülen Fenton testinde parçalanma sürelerindeki değişim Şekil

IV.102’de gösterilmiştir. %5 (%w) oranında Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimeri eklendiğinde bile membranlarda kimyasal kararlılığında iyileşme gözlenmiştir. Sülfonlanmış DFBP-Bis A esaslı karışım membranları serisinde en iyi değer; SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-Bis A (48.355) (%5, 10, 20) karışım membranlarında gözlenmiş olup kimyasal dayanımları 4 saattir. Söz konusu eğilim, farklı molekül ağırlıklarında eklenen sülfonlanmış DFBP-BisA polimerlerinin sülfolanma düzeyleri, kimyasal yapısı ve inter intramoleküler kuvvetler ile yakından ilgilidir.



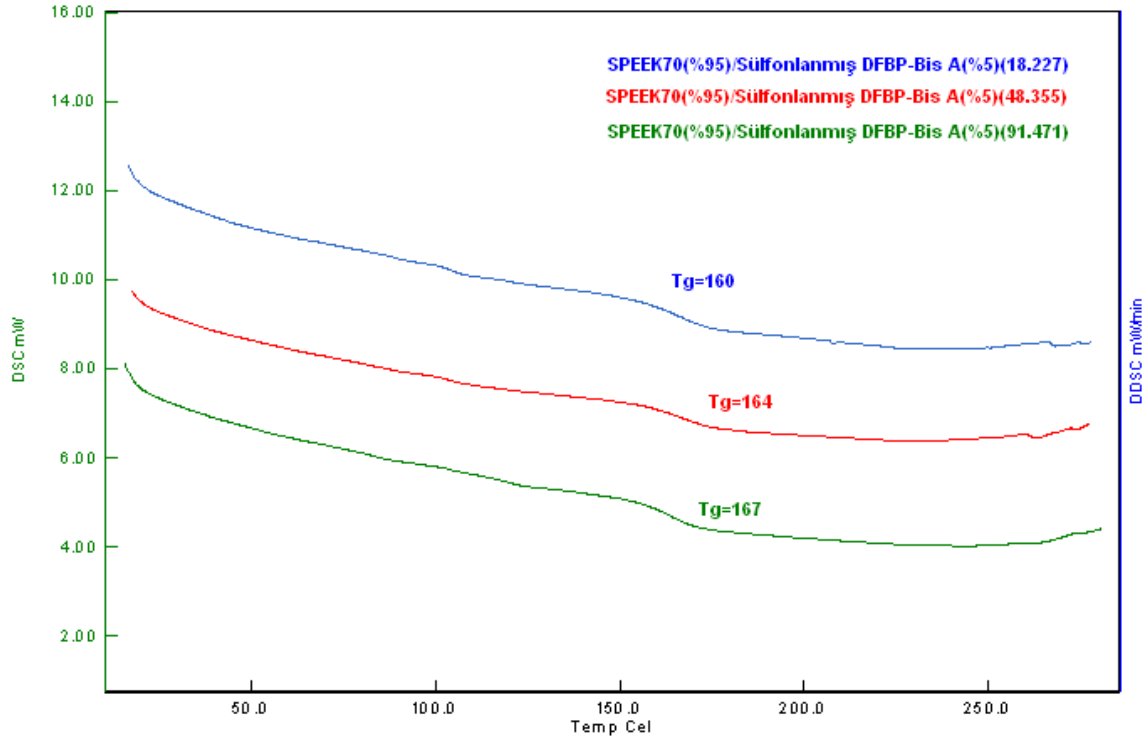
Şekil IV.102 SPEEK70 ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (Mw= 18.227, 48.355, 91.471) karışım membranlarında Sülfonlanmış DFBP-Bis A oranı ile Fenton testi parçalanma süresindeki değişim.

Farklı molekül ağırlığına (18.227, 48.355, 91.471) sahip sülfonlanmış DFBP- Bis A polimeri ile farklı oranlarda (%5, 10, 20) hazırlanan SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranlarına ait TGA termogramları Şekil IV.103 'de ve DSC termogramları Şekil IV.104'da verilmiştir.



Şekil IV.103 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-Bis A (18.227, 48.355, 91.471), (%5, 10 ve 20 w/w) karışım membranlarına ait TGA termogramları.

SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (18.227, 48.355, 91.471), (%5, 10 ve 20 w/w) karışım membranlarının ilk kütle kaybı 300 ile 400 °C arasında sülfonik asit gruplarının ayrılmasıyla (desülfonasyon) meydana gelmektedir. İkinci kütle kaybı 500 ile 600 °C arasında DFBP- Bis A polimerinin dekompozisyonu ile oluşmaktadır. Sonunda, üçüncü kütle kaybıda 600 ile 900 °C arasında SPEEK70 polimerinin dekompozisyonu sonucu oluşmuştur. SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarında da, farklı molekül ağırlıklarında Sülfonlanmış DFBP- Bis A ve SPEEK70 ile farklı karışım oranları içerir şekilde olmalarıyla birlikte TGA termogramları benzer sonuçları içermektedir. Bu SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranları 300 °C'nin üzerinde termal olarak stabil durumdadırlar. Bu termal sonuçlar göstermiştir ki; SPEEK/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranları SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A membranları gibi PEMYP ve DMYP yakıt pili sistemlerinde uygulanabilirler.

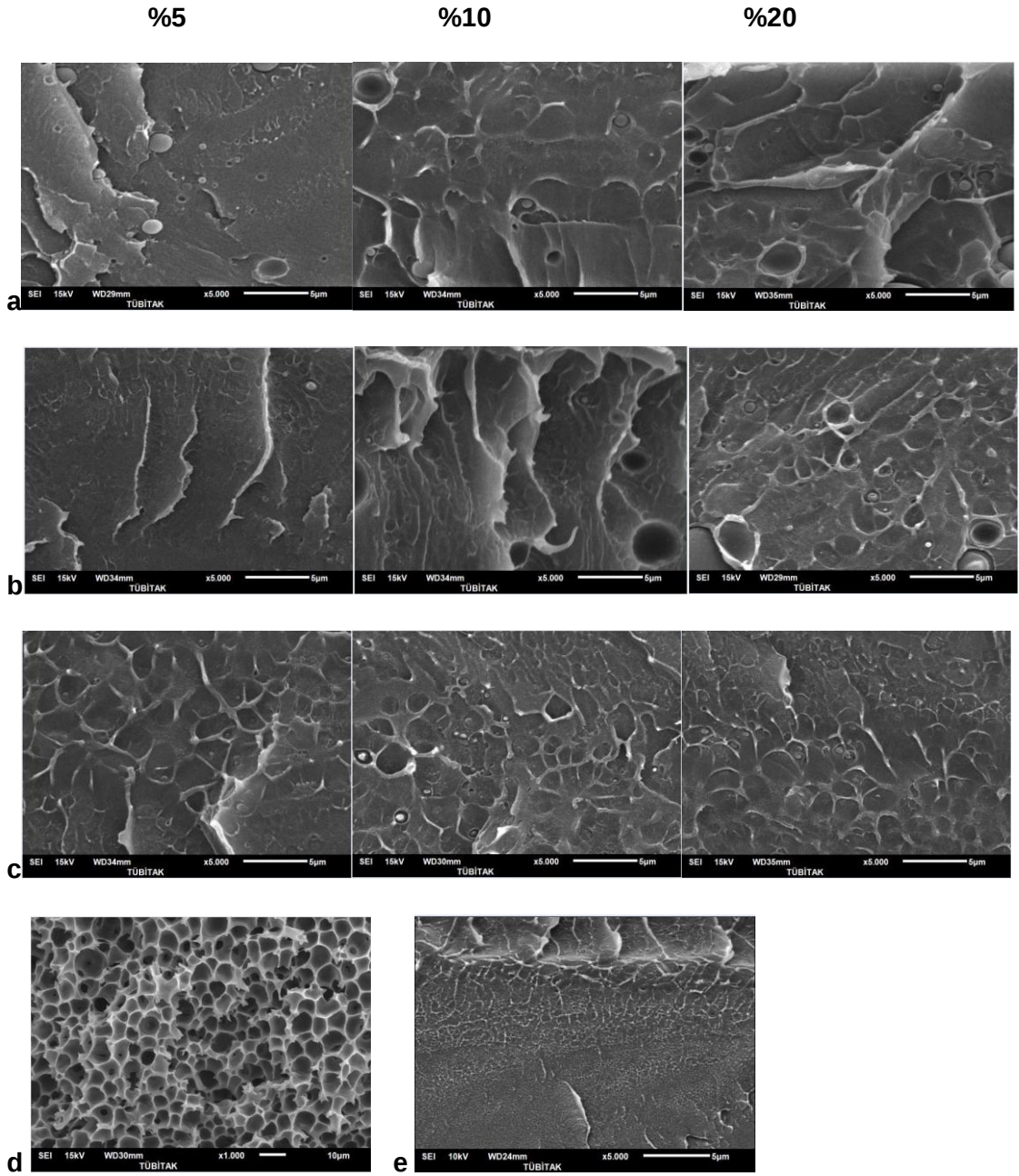


Şekil IV.104 SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (18.227, 48.355, 91.471), (%5 w/w) karışım membranlarına ait DSC termogramları.

Yakıt pili membranlarının camsı geçiş sıcaklık değerleri (Tg) ve termal dayanımları önem teşkil etmektedir. SPEEK70 polimerinin Tg değeri 173 °C'dir. Hazırlanan karışım membranlarında ağırlıkça SPEEK70 polimerinin oranı fazla olduğundan termal dayanımlarının trendinde SPEEK70 belirlemektedir. Bu nedenle SPEEK70 polimerine farklı molekül ağırlıklarına sahip (18.227, 48.355, 91.471) Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimeri eklendikçe (%5) Tg değerlerinde düşme gözlenmiştir. DSC spektrumlarında elde edilen bu sonuçlar termogravimetik (TGA) sonuçları ile de uyum içersindedir.

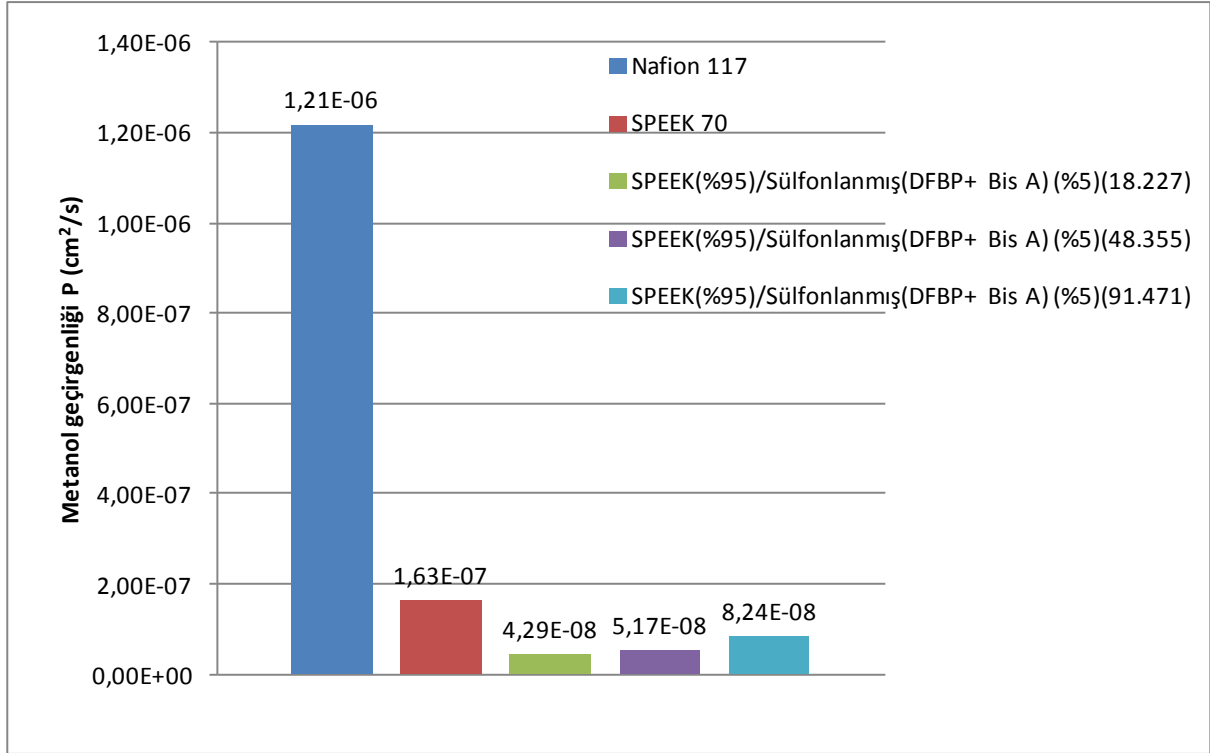
Karışım membranların morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile detaylı olarak incelenmiştir. SPEEK70 polimeri ve farklı oranlarda Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimeri içeren SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranların SEM görüntüleri Şekil IV.105'de gösterilmiştir. 15 kV'la çekilen SEM görüntüleri Ağırlıkça %5, %10 ve %20,

farklı molekül ağırlıklarında (18.227, 48.355, 91.471) Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimeri içeren karışım membranlar SPEEK70 membranları gibi homojen, düz ve gözeneksiz bir yüzeye sahiptirler. Sülfonlanmış DFBP- Bis A (91.471) polimerinin tek başına gözenekli olan yapısını, SPEEK'in gözenekleri doldurarak inter intramoleküler kuvvetlerin etkisiyle kimyasal kararlılığa katkı sağladığı söylenebilir.



Şekil IV.105 a) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (18.227), b) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (48.355), c) SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (91.471) karışım membranlarına (5.000 büyütme), d) Sülfonlanmış DFBP- Bis A (1.000 büyütme) ve e) SPEEK70 polimeri (5.000 büyütme) ait kesit alanı SEM görüntüleri.

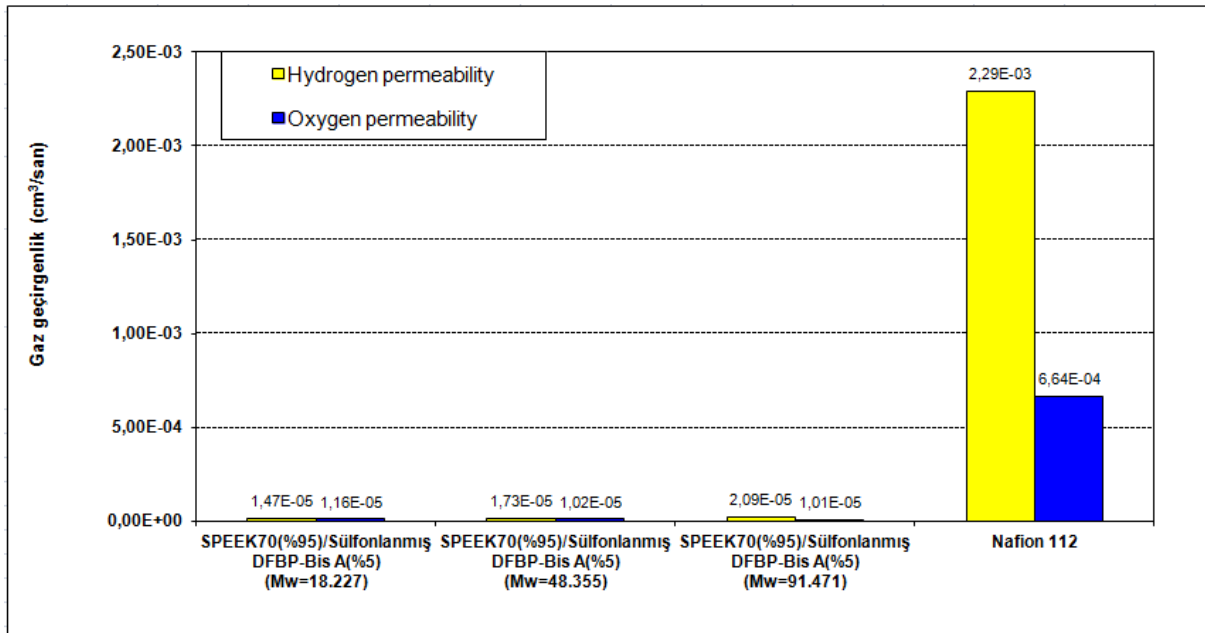
Bu çalışma kapsamında Nafion 117, SPEEK polimerleri ile farklı oranlarda karışımları hazırlanan SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranlarının metanol geçirgenlik ölçümleri yapılmış olup, ilgili datalar Şekil IV.106' de verilmiştir. Bu ölçümler bölüm III.3.3'de bahsedildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda; SPEEK70 polimerinin metanol geçirgenlik değeri 1.6×10^{-7} ölçülmüştür. Hazırlanan sülfonlanmış DFBP- Bis A polimer esaslı karışım membranlarında farklı molekül ağırlığına sahip (18.227, 48.355, 91.471) Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimerinin SPEEK70 polimerine ağırlıkça %5 eklenmiş, metanol geçirgenlik değerleri ölçülmüş ve sonucunda önemli düşüş gözlenmiştir. Karışım membranlarındaki; aynı orandaki Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimerinin molekül ağırlığı arttıkça metanol geçirgenlik değerinde yükselme meydana gelmiş olsada SPEEK70 polimerinden ve Nafion 117'den çok daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(18.227) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 4.29×10^{-8} , SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(48.355) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 5.17×10^{-8} ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(91.471) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 8.24×10^{-8} olarak hesaplanmıştır.



Şekil IV.106 Nafion 117, SPEEK70 polimeri, SPEEK70(%95)/ Sulfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(18.227), SPEEK70(%95)/ Sulfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(48.355) ve SPEEK70(%95)/ Sulfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(91.471) karışım membranlarına ait metanol geçirgenlik değerleri.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan karışım membranların gaz geçirme membranları olarak kullanılıp kullanılamayacaklarını test etmek amacıyla bölüm III.3.5 gaz geçirgenliği bölümünde anlatıldığı şekliyle H_2 ve O_2 gazları geçirgenlik testleri yapılmıştır. SPEEK70(%95)/ Sulfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (18.227), SPEEK70(%95)/ Sulfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (48.355), SPEEK70(%95)/ Sulfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (91.471) karışım ve Nafion 112 membranlarına ait gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları Şekil IV.107’da verilmiştir. Hazırlanan SPEEK70(%95)/ Sulfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (18.227) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.47 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.16 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, SPEEK70(%95)/ Sulfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (48.355) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.73 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.02 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ ve SPEEK70(%95)/ Sulfonlanmış

DFBP- Bis A (%5) (91.471) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $2.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ olarak ölçülmüş olup, Nafion 112 membranına ait bu değerler H_2 gaz geçirgenliği $2.29 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ ve O_2 gaz geçirgenliği 6.64×10^{-4} olarak ölçülmüştür. SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A(%5) farklı molekül ağırlıklarına sahip karışım membranlarında, Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimerinin karışım membranları içinde molekül ağırlığı değeri arttıkça, hidrojen geçirgenlik değerinin arttığı ancak oksijen geçirgenlik değerinin azaldığı görülmüştür. Aynı koşullarda ilgili karışım membranlarının gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları Nafion 112 membranına kıyasla oldukça düşük elde edilmiştir.



Şekil IV.107 Nafion 112, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(18.227), SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (48.355) ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (91.471) karışım membranına ait gaz geçirgenlik değerleri.

SPEEK70 polimeri ve farklı oranlarda, farklı molekül ağırlıklarına sahip Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimeri içeren SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranların mekanik özellikleri Bölüm III.2.'de anlatıldığı gibi ASTM D638 yöntemi kullanılarak ölçülmüş

olup bu değerler Tablo IV.12'de verilmiştir. SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranlarına ait tüm çekme kopma testleri; ön yük 3N, ön yük hızı 2 mm/dak ve test hızı 10 mm/ dak olacak şekilde yapılmıştır. Tablodaki değerlerdende görüldüğü gibi karışım membranlardaki Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimer miktarı ve ortalama molekül ağırlığı arttıkça Tensile modülünde artma gözlenirken kopma uzama yüzdesinde orantılı olarak azalma meydana gelmektedir. Tensile modülü değerlerindende görüldüğü gibi SPEEK70 polimerine hazırlanan kopolimer eklendikçe mekanik özelliklerinde belirgin bir iyileştirme meydana getirmiştir.

Karışım membranlar	Tensile Modül (MPa)	Çekme mukavemeti (MPa)	Kopma uzama (%)
SPEEK70	482.32 ± 6.2	14.11 ± 4.9	19.33 ± 4.3
SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (18.227 g/mol)	569.98 ± 3.2	24.09 ± 2.2	32.08 ± 1.2
SPEEK70(%90)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%10) (18.227 g/mol)	646.23 ± 6.4	29.63 ± 1.8	22.58 ± 2.6
SPEEK70(%80)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%20) (18.227 g/mol)	738.52 ± 2.7	32.37 ± 3.5	10.40 ± 2.1
SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (48.355 g/mol)	647.06 ± 5.9	12.95 ± 0.9	21.91 ± 3.3
SPEEK70(%90)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%10) (48.355 g/mol)	695.03 ± 3.8	27.51 ± 4.1	13.02 ± 0.8
SPEEK70(%80)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%20) (48.355 g/mol)	770.76 ± 7.1	32.95 ± 3.2	8.70 ± 1.9
SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (91.471 g/mol)	747.67 ± 2.9	24.01 ± 6.4	22.48 ± 0.5

SPEEK70(%90)/ Sülfolanmış DFBP- Bis A (%10) (91.471 g/mol)	870.87 ± 4.8	37.08 ± 1.2	18.53 ± 3.8
SPEEK70(%80)/ Sülfolanmış DFBP- Bis A (%20) (91.471 g/mol)	934.34 ± 5.3	43.62 ± 3.6	12.42 ± 0.3

Tablo IV.12 SPEEK70/ Sülfolanmış DFBP- Bis A karışım membranların mekanik özellikleri

IV.5. SPEEK70/Sülfolanmış (DFBP- 6F Bis A),

SPEEK70/Sülfolanmış (DFBP- Bis A) ve SPEEK70/PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, SPEEK70/PFPPO-OH -Bis A- DCDPS Karışım Polimerleri ile Sol-jel Katkılı Hibrit Kompozit Membranların Karakterizasyonları

SPEEK70 esaslı proton iletken membranların dökülerek hazırlanmasında iletkenlik özelliğini en az etkileyen çözücü olan dimetil asetamid (DMAc) kullanılmıştır. Film kalınlıkları polimer çözeltilerinin derişimi değıştirilerek ve/veya farklı kalınlıklarda boşluklara sahip film çekme cihazı kullanılarak kontrol edilmiştir.

DMAc çözücüsünde SPEEK70 çözeltilsinin optimum derişimi % 15 (g/mL) olarak belirlenmiş ve çalışma kapsamında yapılan bütün membranlar bu optimum derişimde hazırlanmıştır. Cam yüzey ile film çekme cihazı arasındaki boşluk ise 1000 µm sabit değerde tutulmuştur.

Film cam yüzeye döküldükten sonra kurutma işlemi –SO₃H grupları arasında ya da bu gruplarla DMAc arasında olası çapraz bağlanma reaksiyonlarını en aza indirmek için aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Membranın kimyasal kararlılığını etkilememesi için membran su

yardımıyla cam yüzeyden ayrıldıktan sonra içinde kalan az miktarda DMAc de iki gün çalkalayıcıda günde birkaç defa değiştirilen suyla yıkanarak uzaklaştırılır.

Bu şekilde hazırlanan filmin kuru kalınlığı 80 ila 100 µm arasındadır. Ancak SPEEK70 çözeltisine eklenen farklı derişim ve viskozite değerlerine sahip polimer çözeltileri (Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A), Sülfonlanmış (DFBP- Bis A), PFPPO-OH -6F Bis A- DCDPS, PFPPO-OH -Bis A- DCDPS) membranın kalınlığını azaltabilir ya da arttırabilir.

IV.5.1. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) Esaslı Karışım Hibrit Kompozit Membranlarının Karakterizasyonu

Karışım polimerleri ile sol-jel katkılı organik-inorganik hibrit membranların hazırlanmasında bölüm III.4.5 genel yöntem izlenmiş ve buna uygun olarak membranlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça, %95 SPEEK70 ve %5 sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) polimerleri karışım polimerleri hazırlanması bölümünde bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Bu polimer karışım polimere %5, 10, 15 (ağırlıkça) oranlarında hazırlanan sol-jel karışımından ilave edilmiş ve hibrit kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlarına ait karakterizasyon sonuçları Tablo IV.13'da verilmektedir.

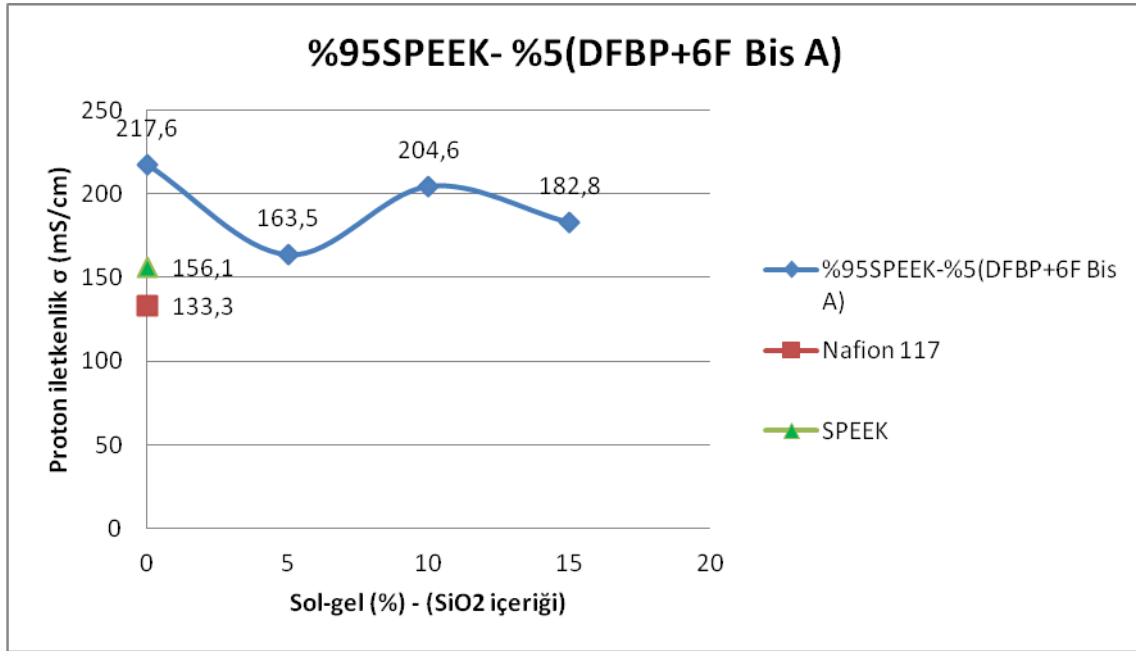
SPEEK70 Ağırlıkça %		Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A Ağırlıkça %		Sol-jel (%)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi - saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH)		
T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)				L	σ	σ/σ _{Nafi}
60	4	30	8				(µm)	(mS/cm)	on 117
95		5		0	31	1/2	74	217.6	1.6
95		5		5	33	1	93	163.5	1.2
95		5		10	35	1	90	204.6	1.5

95	5	15	47	1	85	182.8	1.3
SPEEK			41	2	126	156.1	1.2
Nafion 117 (Dupont)			16	>1 Hafta	180	133.3	1.0

T(°C): SPEEK ve DFBP- 6F Bis A polimerlerinin sülfonasyon sıcaklığı.

t(h): SPEEK ve DFBP- 6F Bis A polimerlerinin sülfonasyon süresi.

Tablo IV.13 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.

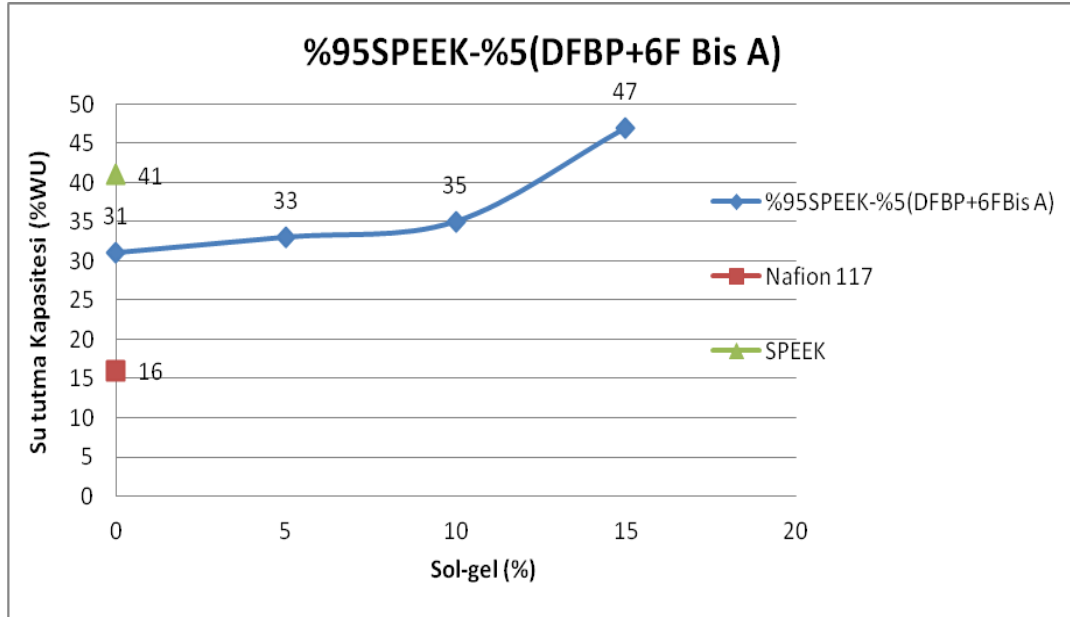


Şekil IV.108 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.

Sol-jel eklenmemiş sadece %95 SPEEK70/ %5 Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A dan meydana gelen karışım membranının proton iletkenlik değeri ile % 5, 10, 15 sol-jel eklenmiş hibrit membranların proton iletkenlik değerleri Şekil IV.108'de verilmektedir. Sol-jel eklenmesi durumunda proton iletkenlik değerleri yapı içindeki sülfonlu polimerlerin azalmasına bağlı olarak bir miktar düşüş göstermiş olsa da sol-jel katkılı hibrit membranların kendi içindeki değişimleri dikkate alındığında iletkenliklerin 164-180 mS/cm bandında ve Nafyon' dan daha yüksek değerler elde edildiği ve %10 değerinin kritik bir oran gibi görüldüğü söylenebilir. Sol-jel yüzdesi % 5'den %10 değerine çıktığında proton iletkenlik değerinde önemli bir artış

meydana gelirken bunun üstü değerlerde düşüş görülmektedir. Proton iletkenliğindeki doğrusal olmayan bu değişimin hibrit kompozit membranlarının blend polimeri oranı sabit olduğundan sol-jel oranındaki değişimden, kimyasal yapı nedeniyle kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmalarda kullanılan formülasyonlarda sülfonlu polimerlerin oranı sabit olmakla birlikte ortama eklenen sol-jel nedeniyle yapı içindeki hidrofobik –F oranı ve hidrofilik -SO₃H oranı göreceli olarak azalmakta buna karşın –Si-O ve CH₃ gruplarının miktarı karışım içinde göreceli olarak artmaktadır. Su tutumu değerlerine bakıldığında sol-jel eklenmesi ile su absorpsiyonu değerlerinde artış söz konusu olmuştur. Buna paralel olarak da iletkenlik değerleri artmıştır. Fenton testi sonucunda ise en fazla 1 saat süreyle membranların dayandığı görülmekte olup SPPEK esaslı literatür verileri ile karşılaştırıldığında uygun değer elde edildiği söylenebilir.

Ayrıca %15 sol-jel içeren hibrit blend membranlarda SEM ile yapılan morfolojik inceleme sonucunda da belirgin bir faz ayrımı görülmektedir. (Şekil IV.112). Proton iletkenliğindeki düşüş bu faz ayrımı nedeniyle gerçekleşmiş olabilir.

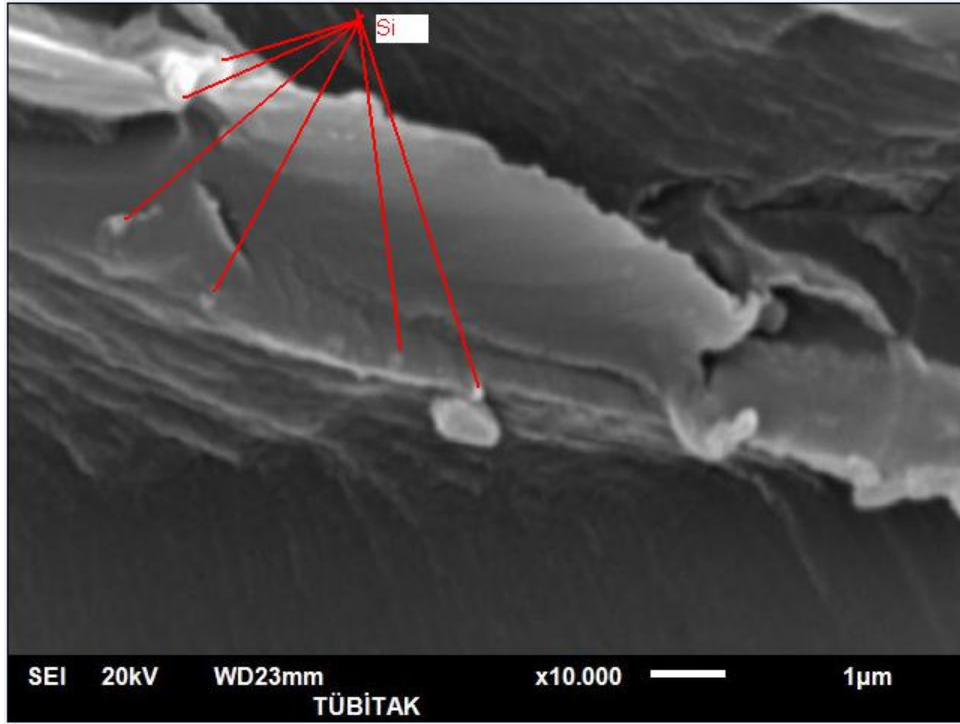


Şekil IV.109 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.

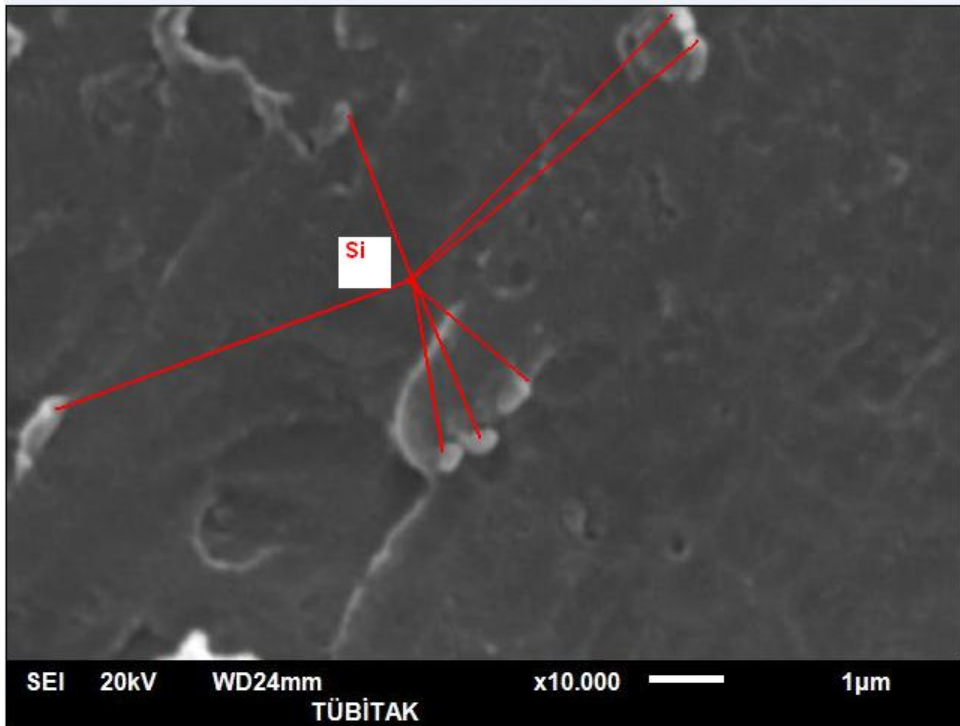
Proton iletken membranlar için su tutma yüzdesi (water uptake, WU%) proton iletkenliğini ve mekanik özelliklerini etkileyen kritik bir özelliktir. Sülfonlu polimerlerin tekrarlanan biriminde sülfonil gruplarının sayısı (sülfonasyon derecesi) arttıkça membranın hidrofilik özelliği, dolayısıyla su tutma yüzdesi de artar. Düşük ve orta sıcaklık yakıt pili uygulamalarında proton iletken membranlarda proton transfer mekanizması kesin olarak bilinmese de proton transferinde suyun etkisi tartışılmazdır. Ortamdaki su miktarı arttıkça membranların proton iletkenliği de artar. Ancak membranın kimyasal ve mekanik kararlılığında düşme gözlenir. Düşük sıcaklık (60-80°C) proton iletken membranlı yakıt pillerinde (PEMYP) su yönetimi önemli bir konudur. Bu nedenle, hazırlanan bütün SPEEK70 membranlarda ve kompozit membranlarında su tutma yüzdesi ölçülmüştür.

Membranların su tutma kapasitesi sol-jel ilavesi ile artmaktadır. Her ne kadar inorganik ağ yapının su tutma kapasitesini düşürmesi beklense de, kondenzasyon reaksiyonlarına girmeyen hidroksil grupları hibrit membranların su ile etkileşimini arttırmış olduğu düşünülmektedir.

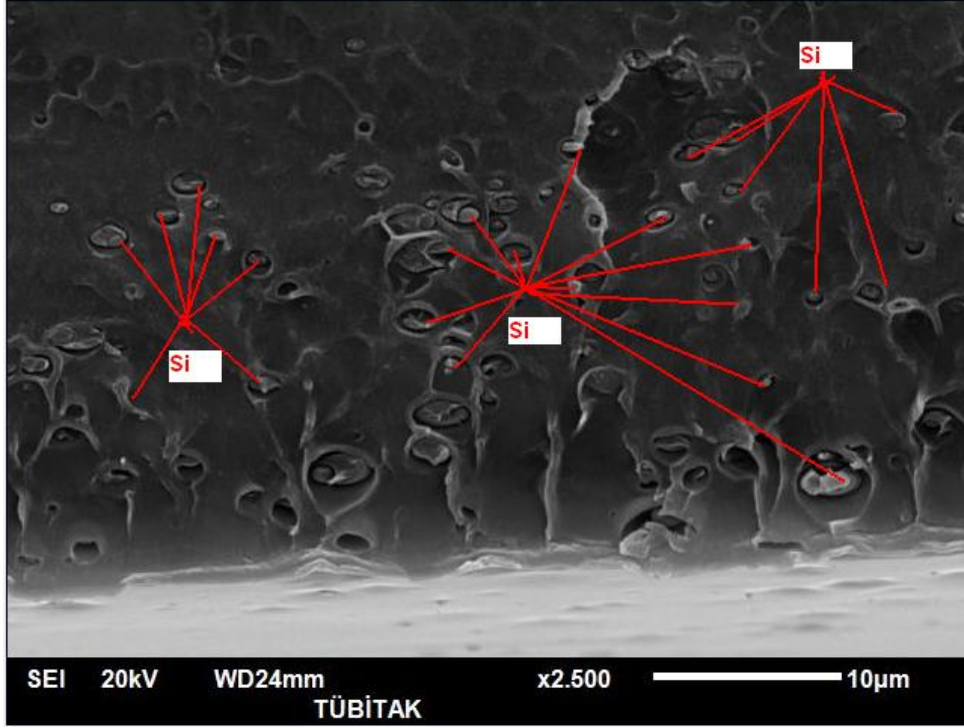
% 5, 10, 15 sol-jel katkılı hibrit kompozit membranların SEM görüntüleri Şekil IV.110, Şekil IV.111 ve Şekil IV.112'de verilmiştir. Görüldüğü gibi sol-jel miktarının artması ile birlikte yapı içinde SiO_2 partikülleri artmakta ve belli bir konsantrasyondan sonra (%10'dan sonra) belirgin faz ayrımı gözlenmektedir.



Şekil IV.110 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP-6F Bis A) + %5 sol-jel katkı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (10.000 büyütme büyütme/kesit)



Şekil IV.111 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) + %10 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (10.000 büyütme büyütme/kesit)



Şekil IV.112 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- 6F Bis A) + %15 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit)

IV.5.2. SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) Esaslı Hibrit Kompozit Membranlarının Karakterizasyonu

Karışım polimerleri ile sol-jel katkılı organik-inorganik hibrit membranların hazırlanmasında bölüm III.4.5. genel yöntem izlenmiş ve buna uygun olarak membranlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça, %95 SPEEK70 ve %5 sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerleri karışım polimerleri hazırlanması bölümünde bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Bu polimer karışım polimere %5, 10, 15 (ağırlıkça) oranlarında hazırlanan sol-jel karışımından ilave

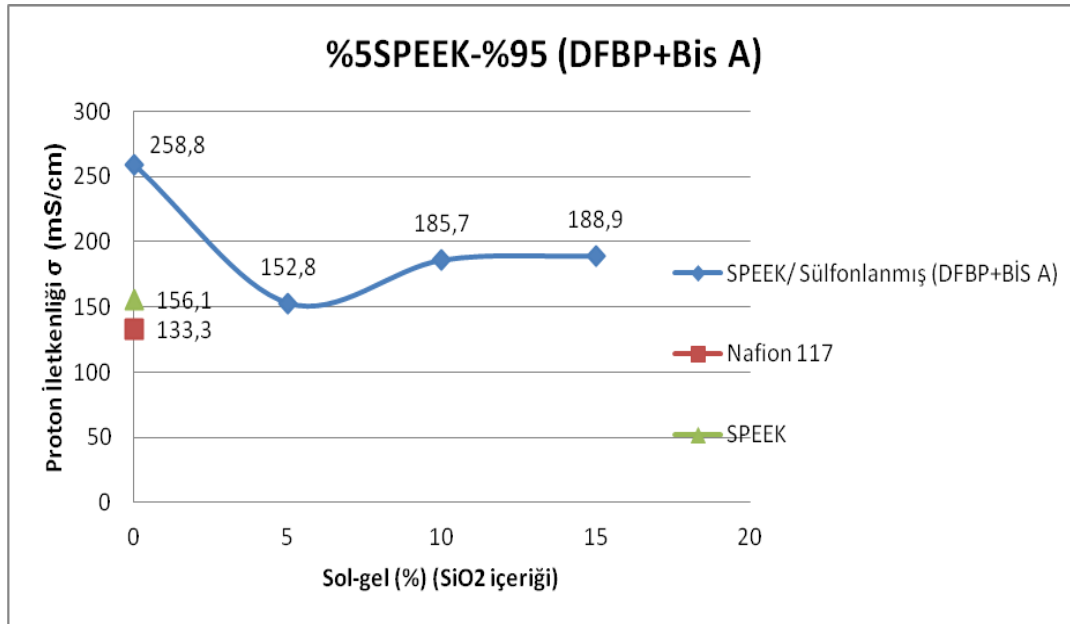
edilmiş ve hibrit kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlarına ait karakterizasyon sonuçları Tablo IV.14'de verilmektedir.

SPEEK70 Ağırlıkça %		Sülfonlanmış DFBP- Bis A Ağırlıkça %		Sol-jel (%)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi - saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH)		
T(°C)	t(h)	T(°C)	t(h)				L	σ	$\sigma/\sigma_{\text{Nafion}}$
60	4	60	4				(μm)	(mS/cm)	117
95		5		0	36	5	43	258.8	1.9
95		5		5	34	5.5	145	152.8	1.2
95		5		10	26	5.5	115	185.7	1.0
95		5		15	37	4	42	188.9	1.4
SPEEK					41	2	126	156.1	1.2
Nafion 117 (Dupont)					16	>1 Hafta	180	133.3	1.0

Tablo IV.14 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.

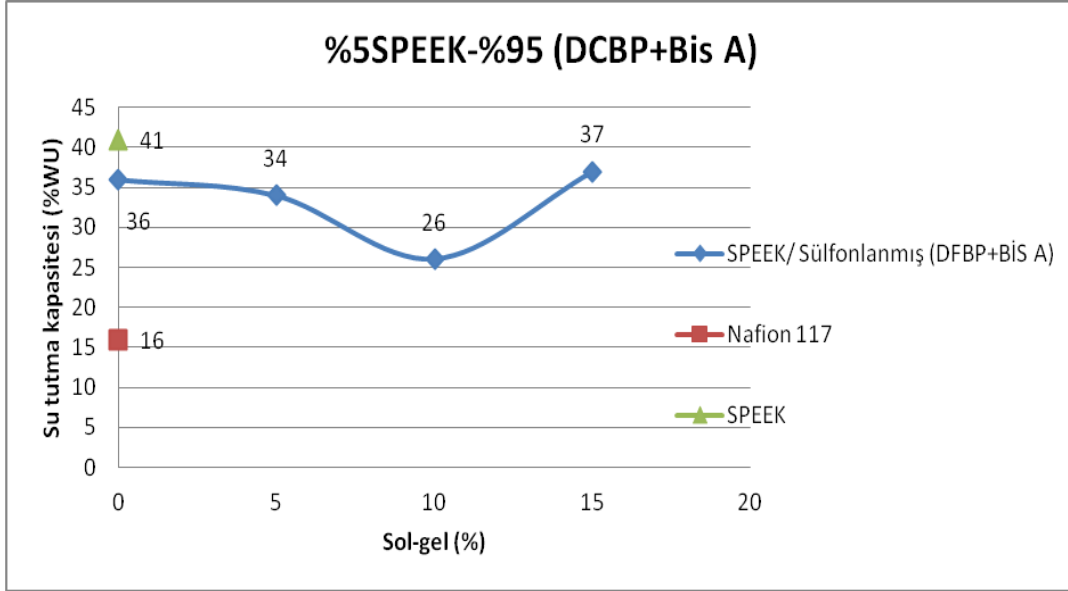
Sol-gel eklenmemiş sadece %95 SPEEK70/ %5 Sülfonlanmış DFBP- Bis A dan meydana gelen karışım membranının proton iletkenlik değeri ile % 5, 10, 15 sol-jel eklenmiş hibrit membranların proton iletkenlik değerleri Şekil IV.113'da verilmektedir. Sol-jel eklenmesi durumunda proton iletkenlik değerleri yapı içindeki sülfonlu polimerlerin azalmasına bağlı olarak bir miktar düşüş göstermiş olsa da sol-jel katkılı hibrit membranların kendi içindeki değişimleri dikkate alındığında iletkenliklerin 133-189 mS/cm bandında değişim gösterdiği ve Nafion'dan daha yüksek değerler elde edildiği söylenebilir. Sol-jel yüzdesi % 5'den %10 değerine çıktığında proton iletkenlik değerinde önce düşüş daha sonra % 15 değerine çıkarken de bir artış olduğu görülmektedir. Proton iletkenliğindeki doğrusal olmayan bu değişimin hibrit kompozit membranlarının karışım polimeri oranı sabit olduğundan kullanılan

polimerlerin molekül ağırlığının yanı sıra kimyasal yapı farklılığının ve dolayısıyla da uzayda kapladığı alanla bağlantılı olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmalarda kullanılan formülasyonlarda sülfonlu polimerlerin oranı sabit olmakla birlikte ortama eklenen sol-jel nedeniyle yapı içindeki hidrofobik –F oranı ve hidrofilik –SO₃H oranı göreceli olarak azalmakta buna karşın hidrofobik –Si-O ve CH₃ gruplarının miktarı karışım içinde göreceli olarak artmaktadır.



Şekil IV.113 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.

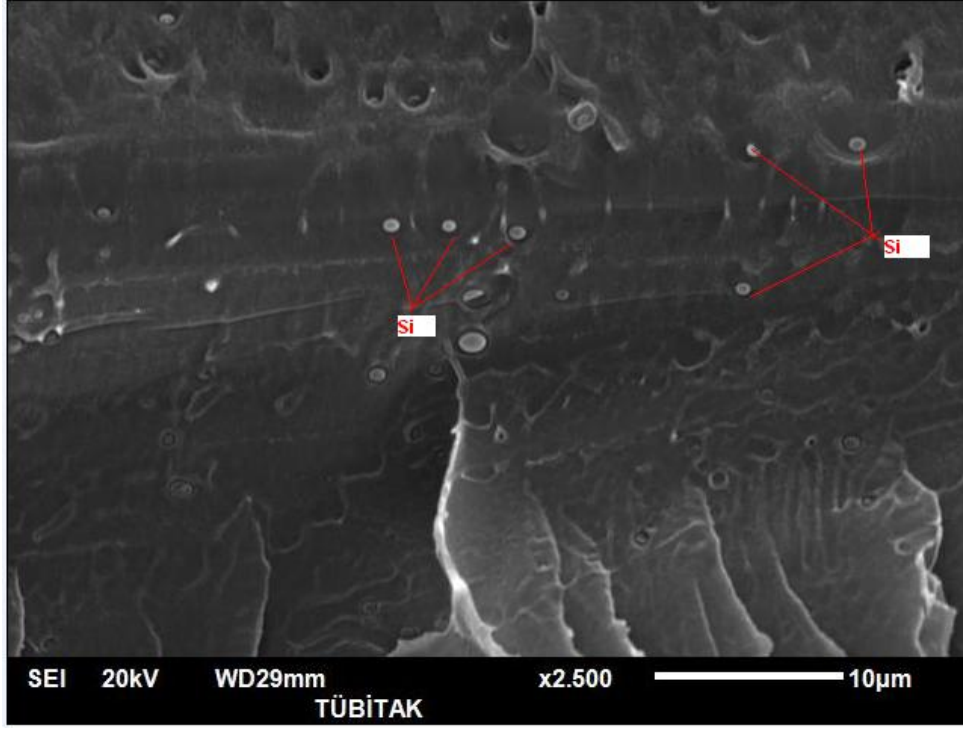
Yine belirtilen nedenlerden dolayı su tutumu değerlerine bakıldığında sol-jel eklenmesi ve bu oranın %5 ile % 15 arasında değişmesi ile su absorpsiyonu değerlerinin paralel olmadığı iletkenlik değerlerinin de salınım gösterdiği görülmüştür. Fenton testi sonucunda ise oldukça tatminkar sonuçlar elde edilmiştir.



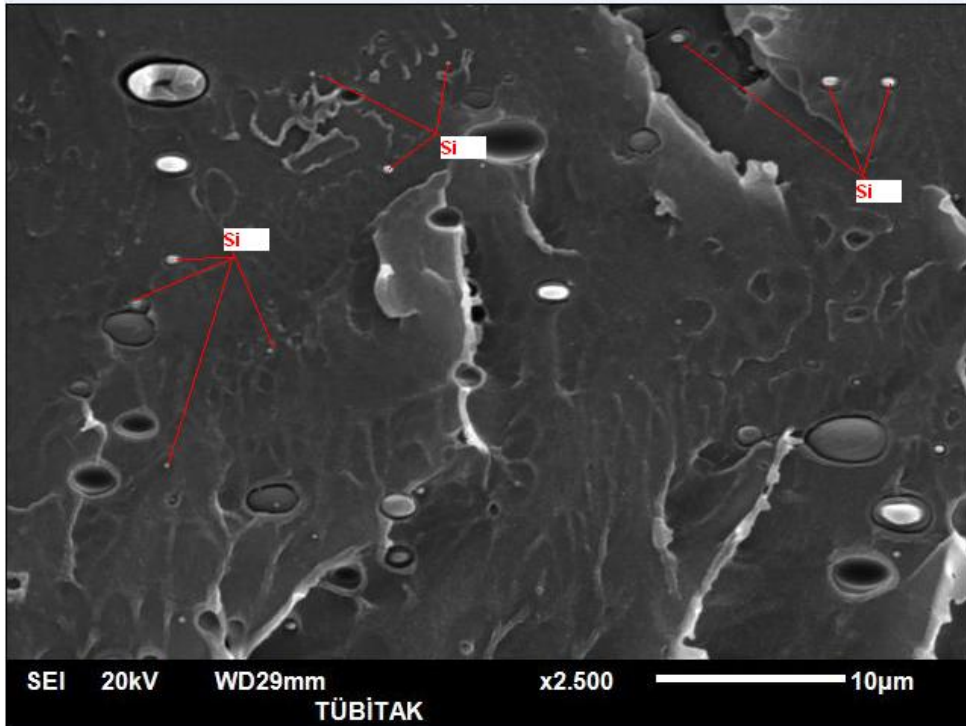
Şekil IV.114 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- Bis A) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.

Hazırlanan SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP-Bis A)+ %5, 10, 15 sol-jel katkılı hibrit kompozit membranlarda 2.500 ve 10.000 büyütme ile kesitten gerçekleştirilen SEM çekimleri incelendiğinde, karışım formülasyonu içerisinde sol-jel miktarının artışına bağlı olarak yapı içerisindeki TEOS ve 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GOTMS)'ın oranının da artması nedeniyle Si partikülleri artmakta dolayısıyla da oran artışına bağlı olarak bu partiküllerde de artış görülmüştür (Şekil IV.115, Şekil IV.116 ve Şekil IV.117).

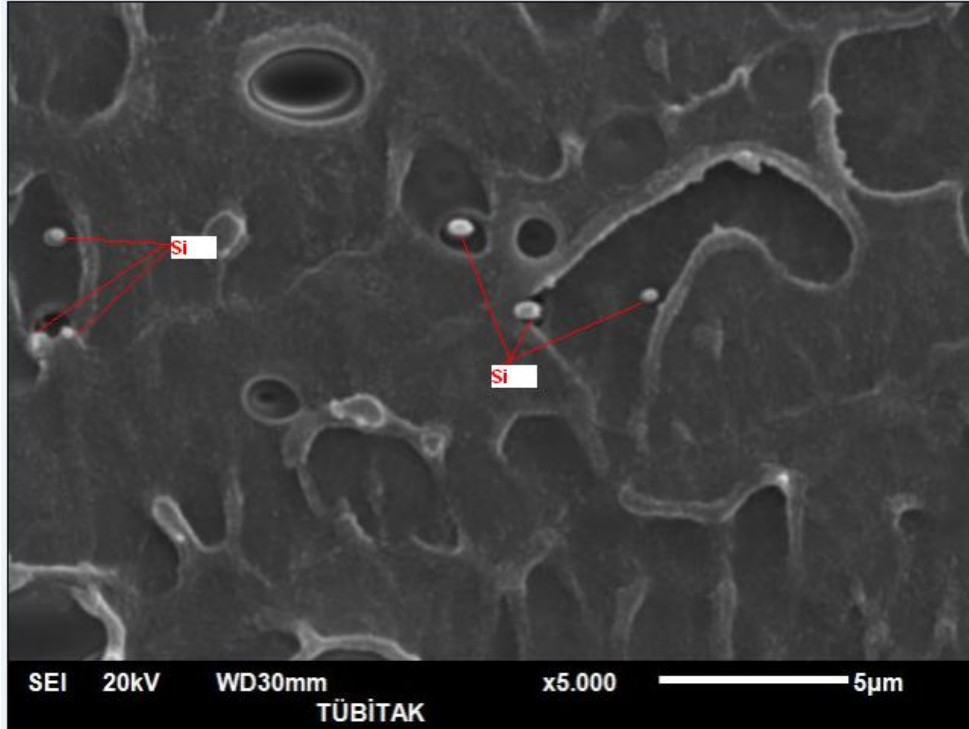
% 5, 10, 15 sol-jel katkılı hibrit blend membranların SEM görüntüleri Şekil IV.115 - Şekil IV.117'de verilmiştir. Sol-jel miktarı arttıkça, SiO₂ partiküllerinin cam yüzeyine dökülerek aplikatörle serilen membranlarda kuruma esnasında dibe çöktüğü ve hibrit kompozit membran içerisinde SiO₂ oranı arttıkça çökmenin ve faz ayrımının daha belirgin olduğu gözlenmiştir.



Şekil IV.115 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- BİS A) + %5 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda
SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit)



Şekil IV.116 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- BİS A) + %10 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit)



Şekil IV.117 SPEEK70/ Sülfonlanmış (DFBP- BİS A) + %15 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (5.000 büyütme büyütme/kesit)

IV.5.3. SPEEK70/ (PFPPPO-OH- BisA- DCDPS) Esaslı Hibrit Kompozit Membranlarının Karakterizasyonu

Karışım polimerleri ile sol-jel katkılı organik-inorganik hibrit membranların hazırlanmasında bölüm III.4.5. genel yöntem izlenmiş ve buna uygun olarak membranlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça, %95 SPEEK70 ve %5 PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS polimerleri karışım polimerleri hazırlanması bölümünde bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Bu polimer karışım polimere %5, 10, 15 (ağırlıkça) oranlarında hazırlanan sol-jel karışımından ilave edilmiş ve hibrit kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlarına ait karakterizasyon sonuçları

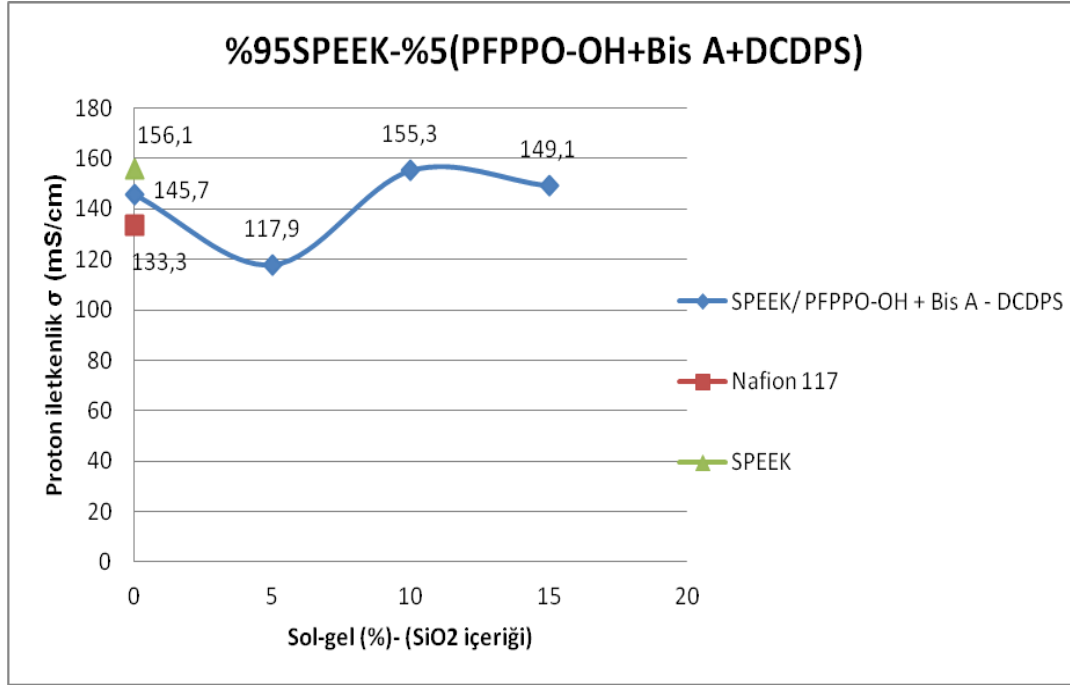
Tablo IV.15'de verilmektedir.

SPEEK70		PFPPPO-OH + (Bis A) +(DCDPS) Ağırlıkça %	Sol-jel (%)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi - saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH)		
T(°C)	t(h)					L (µm)	σ (mS/cm)	σ/σ _{Nafion} 117
60	4							
95		5	0	17.2	5	57	145.7	1.1
95		5	5	14.8	5	73	117.9	0.9
95		5	10	19.8	5	80	155.3	1.2
95		5	15	14.1	5	61	149.1	1.1
SPEEK				41.0	2	126	156.1	1.2
Nafion 117 (Dupont)				16.0	>1 Hafta	180	133.3	1.0

Tablo IV.15 SPEEK70/ (PFPPPO-OH-Bis A-DCDPS) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.

Yapılan çalışmalar sonunda elde edilen SPEEK70/ fosfin oksit esaslı polietereter sülfon (PFPPPO-OH- Bis A-DCDPS) membranların proton iletkenlik değerleri Nafion'un (133 ms/cm) iletkenlik değerinin üstünde elde edilmiş olup Fenton testi ile ölçülen kimyasal kararlılıkları Nafion'un kimyasal kararlılığının (1 hafta) altında olmakla birlikte oldukça tatminkardır (5 saat). Sol-jel eklenmemiş SPEEK70/fosfin oksit esaslı polietereter sülfon (PFPPPO-OH- Bis A-DCDPS) esaslı blend membran ve % 5, 10, 15 sol-jel eklenmiş hibrit membranların proton iletkenlik değerleri Şekil IV.118'de verilmektedir. Sol-jel eklenmesi durumunda proton iletkenlik değerleri 117-150 mS/cm bandında ve Nafion'a yakın veya daha yüksek değerler elde edilmiştir. Sol-jel yüzdesi % 5'den %10 değerine çıktığında proton iletkenlik değerinde bir artış meydana gelirken bunun üstü değerlerde düşüş görülmektedir. Proton iletkenliğindeki doğrusal olmayan bu değişimin hibrit kompozit membranlarının karışım polimeri oranı sabit olduğundan sol-jel oranındaki değişimden, kimyasal yapı

nedeniyle kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmalarda kullanılan formülasyonlarda sülfonlu polimerlerin oranı sabit olmakla birlikte ortama eklenen sol-jel nedeniyle yapı içindeki hidrofobik –F oranı ve hidrofilik -SO₃H oranı göreceli olarak azalmakta buna karşın –Si-O ve CH₃ gruplarının miktarı karışım içinde göreceli olarak artmaktadır.

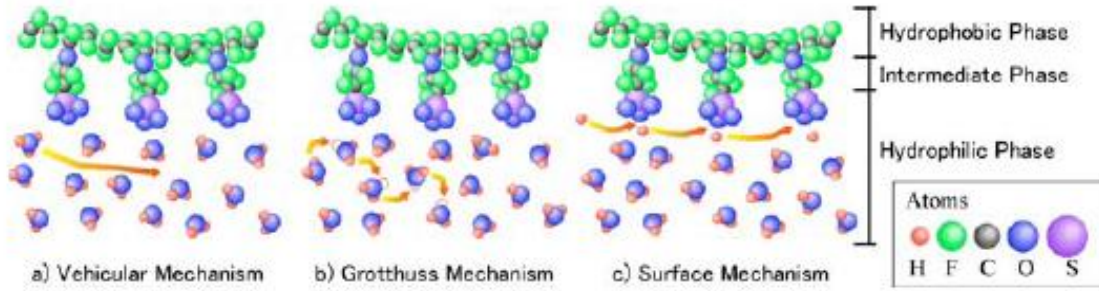


Şekil IV.118 SPEEK70/ (PFPPO-OH-Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.

Su tutumu değerlerine bakıldığında sol-jel eklenmesi ile su absorpsiyonu değerlerinde de iletkenlik değerlerine paralel bir salınım söz konusudur. % 10 sol-jel katkılı hibrit kompozit membranının su tutma kapasitesi diğer hibrit kompozit membranlarına göre maksimum çıkmaktadır.

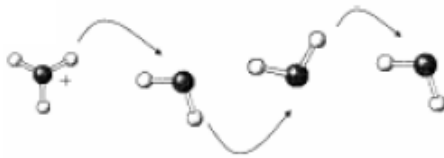
Su tutma kapasitelerinin düşük olması yani membranlarının şişme eğiliminde olmaması membranlarda proton transferi sırasında yakıt olarak gönderilen H₂ veya metanol'ün Anotta Pt katalizörü ile karşılaştıktan sonra nasıl katoda geçtiği konusunda öne

sürülen değişik mekanizmalarla açıklanabilir. Öne sürülen bu mekanizmalarla ilgili şekiller aşağıda verilmektedir;



Şekil IV.119

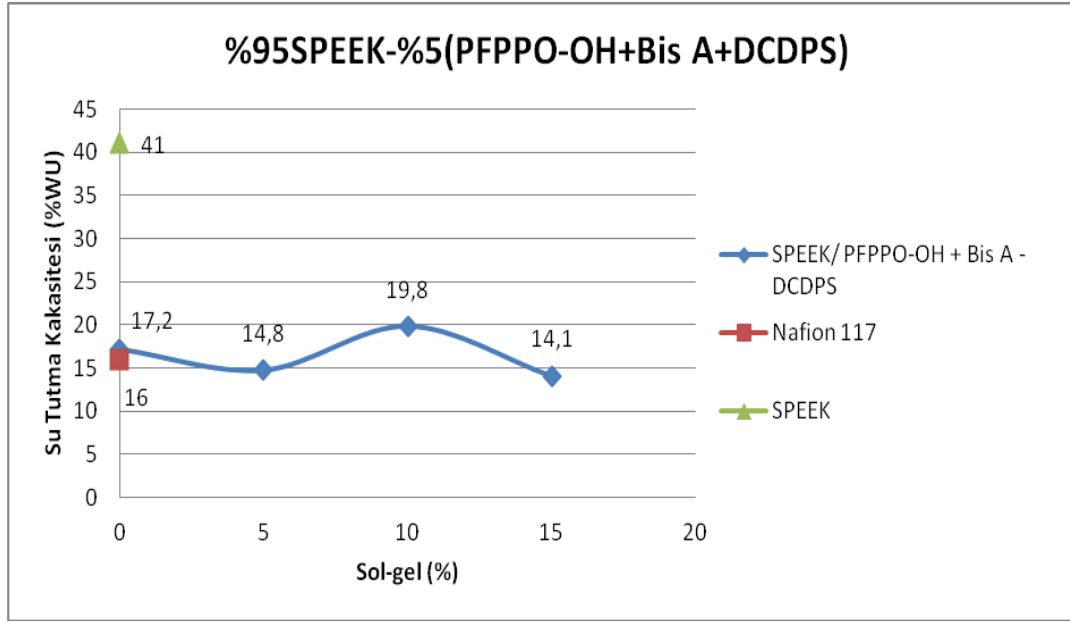
Bu mekanizmalardan en öne çıkanı ise b seçeneğinde verilen “Grotthuss” mekanizmasıdır. “Vehicular” mekanizmasında, birer su ve protondan oluşan hidronyum iyonunun kanalda ilerlemesi önerilmiştir. Ancak, protonun hidronyumdan daha hızlı hareket ettiğini göz önünde bulundurulursa, önerilen Vehicular mekanizması geçerli değildir. “Grotthuss” mekanizmasında ise hidronyum iyonlarının suda difüzyonundan daha hızlı olan, protonlar bir su molekülünden diğer su molekülüne atlarlar. Protonun bir su molekülünden diğerine geçişi ise hidrojen bağlarının oluşması ve kırılması ile olmaktadır. “Surface” mekanizmasında ise, protonların iletilmesi sülfonik asitler tarafından, protonun anyondan diğer anyona atlaması şeklinde olduğu öne sürülmektedir. Literatürde önerilen bu mekanizmadan en çok üzerinde durulan “Grotthuss” mekanizmasıdır¹³⁹



Şekil IV.120 “Grotthuss” Proton Transfer Mekanizmaları

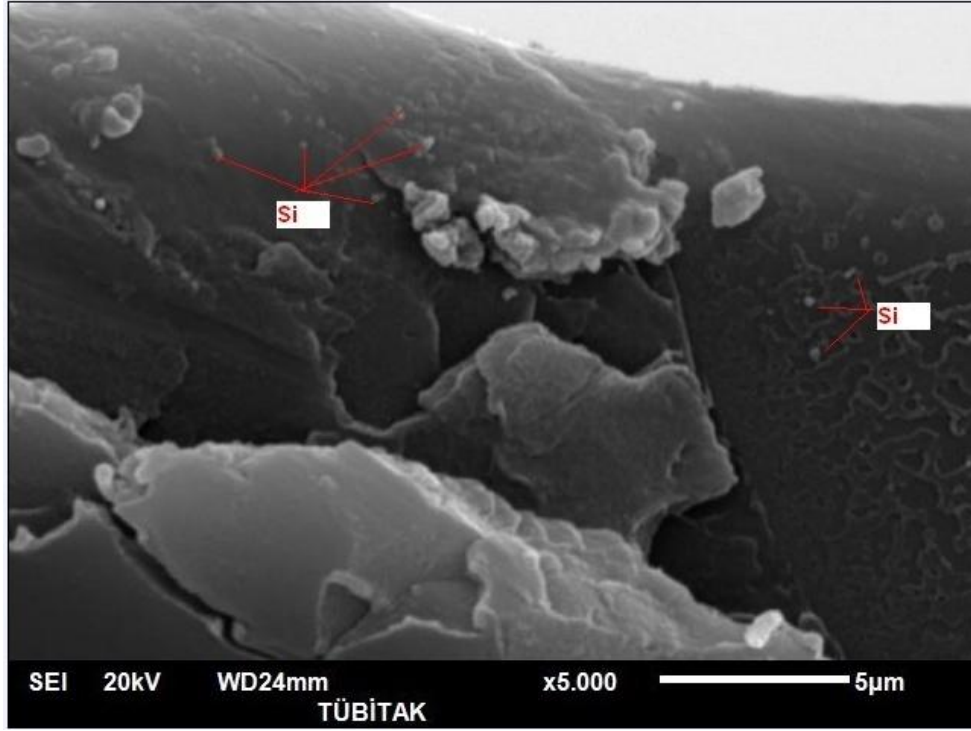
Hibrit blend membranların proton iletkenliği “Grotthuss” Proton Transfer Mekanizmaları’na göre açıklanırsa, hazırlanan membranların düşük sıcaklık uygulamasında

(80C, %100 nem) yeterli düzeyde şişmesi sağlanarak protonların iletilebileceği kanalların meydana geldiği ve dolayısıyla da proton iletkenlik sonuçlarının yüksek çıktığı söylenebilir.

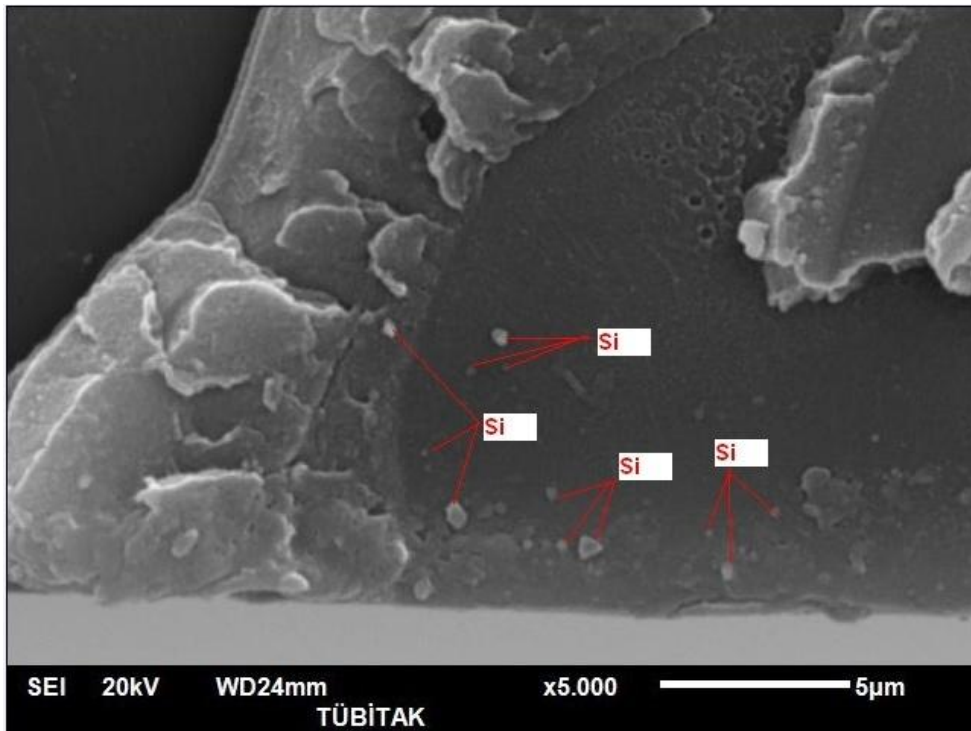


Şekil IV.121 SPEEK70/ (PFPPO-OH-Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.

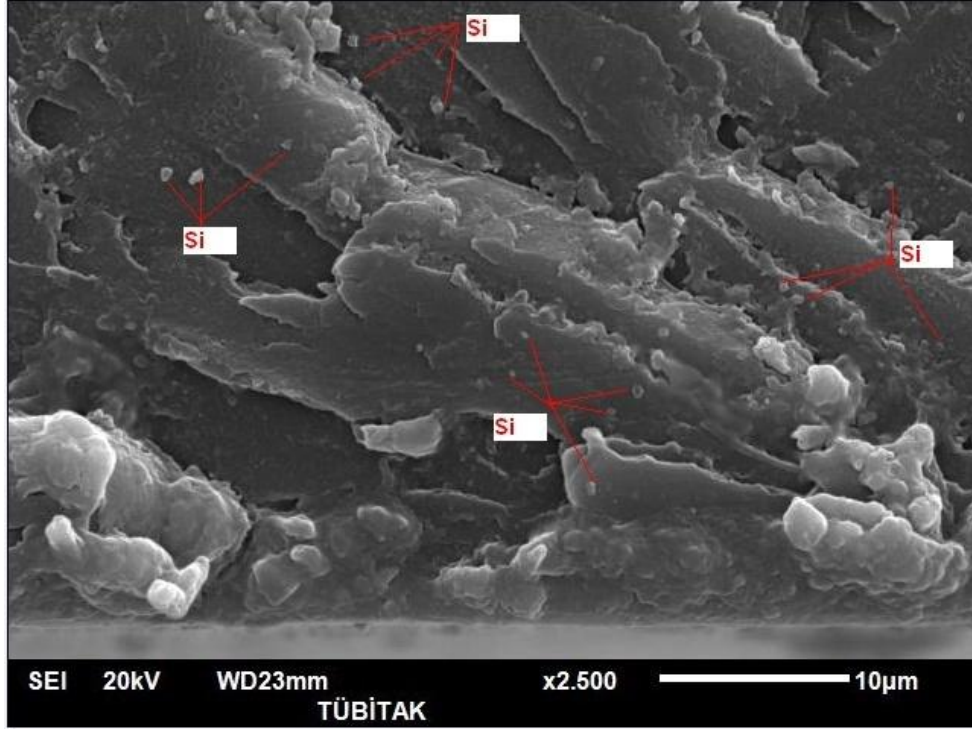
5.000 ve 2.500 büyütme ile çekilen %5, 10, 15 sol-jel katkılı SPEEK70/ fosfin oksit esaslı polietereter sülfon (PFPPO-OH-Bis A-DCDPS) hibrit kompozit polimerlerinin SEM görüntüleri Şekil IV.122 - Şekil IV.124'da görülmektedir. Sol-jel miktarı arttıkça yapı içerisinde bulunan TEOS ve 3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GOTMS)'ın oranının artışına bağlı olarak SiO₂ partiküllerinin hibrit kompozit membran içerisinde arttığı tespit edilmiş olup, SiO₂ partiküllerinin hibrit membran içerisinde oranı arttıkça çökme eğiliminde olduğu gözlenmiştir.



Şekil IV.122 SPEEK70/ PFPPO-OH-Bis A-DCDPS +%5 sol-jel katkıli hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (5.000 büyütme büyütme/kesit).



Şekil IV.123 SPEEK70/ PFPPO-OH-Bis A-DCDPS +%10 sol-jel katkı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (5.000 büyütme büyütme/kesit).



Şekil IV.124 SPEEK70/ PFPPO-OH-Bis A-DCDPS +%15 sol-jel katkı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (5.000 büyütme büyütme/kesit).

IV.5.4. SPEEK70/ (PFPPO-OH- 6F Bis A-DCDPS) Esaslı Hibrit Kompozit Membranlarının Karakterizasyonu

Karışım polimerleri ile sol-jel katkılı organik-inorganik hibrit membranların hazırlanmasında bölüm III.4.5'de genel yöntem izlenmiş ve buna uygun olarak membranlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça, %95 SPEEK70 ve %5 PFPPO-OH- 6F Bis A-DCDPS polimerleri karışım polimerleri hazırlanması bölümünde bahsedildiği şekilde hazırlanmıştır. Bu polimer karışım polimere %5, 10, 15 (ağırlıkça) oranlarında hazırlanan sol-jel karışımından ilave

edilmiş ve hibrit kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlarına ait karakterizasyon sonuçları Tablo IV.16'de verilmektedir.

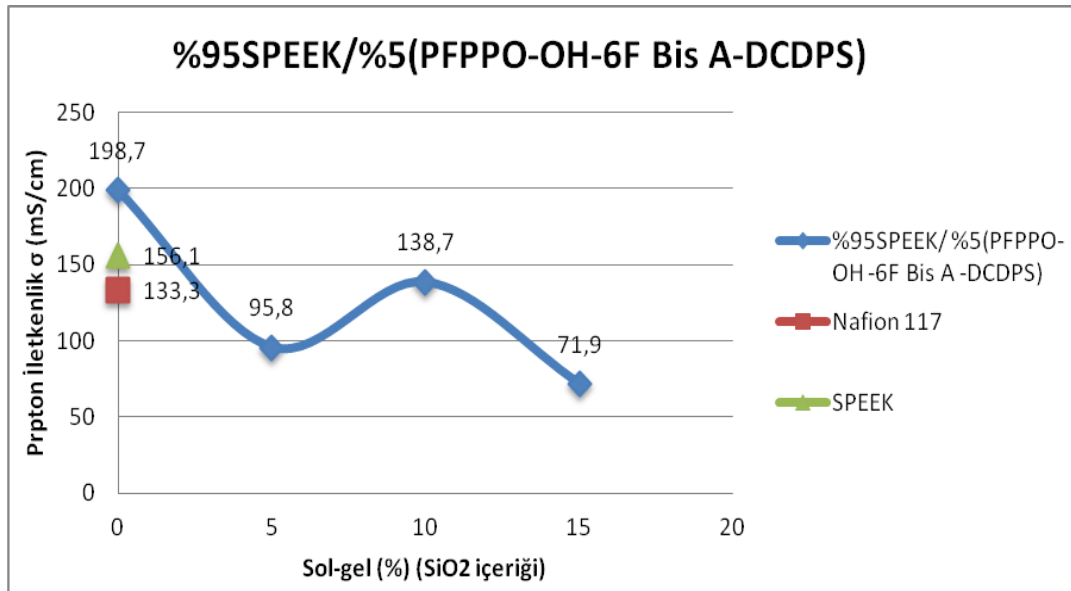
SPEEK70		PFPPPO-OH + (6F Bis A) +(DCDPS) Ağırlıkça %	Sol-jel (%)	Su tutma kapasitesi (%WU)	Fenton testi (68°C) (Parçalanma süresi - saat)	Proton iletkenlik (80°C, %100 RH)		
T(°C)	t(h)					L (µm)	σ (mS/cm)	σ/σ _{Nafion} 117
60	4							
95		5	0	10.8	5,5	97	198.7	1.5
95		5	5	19.5	5,5	94	95.8	0.7
95		5	10	22.0	4,5	83	138.7	0.7
95		5	15	19.2	5	87	71.9	0.5
SPEEK				41.0	2	126	156.1	1.2
Nafion 117 (Dupont)				16.0	>1 Hafta	180	133.3	1.0

Tablo IV.16 SPEEK70/ (PFPPPO- 6F Bis A-DCDPS) esaslı hibrit kompozit membranlara ait test sonuçları.

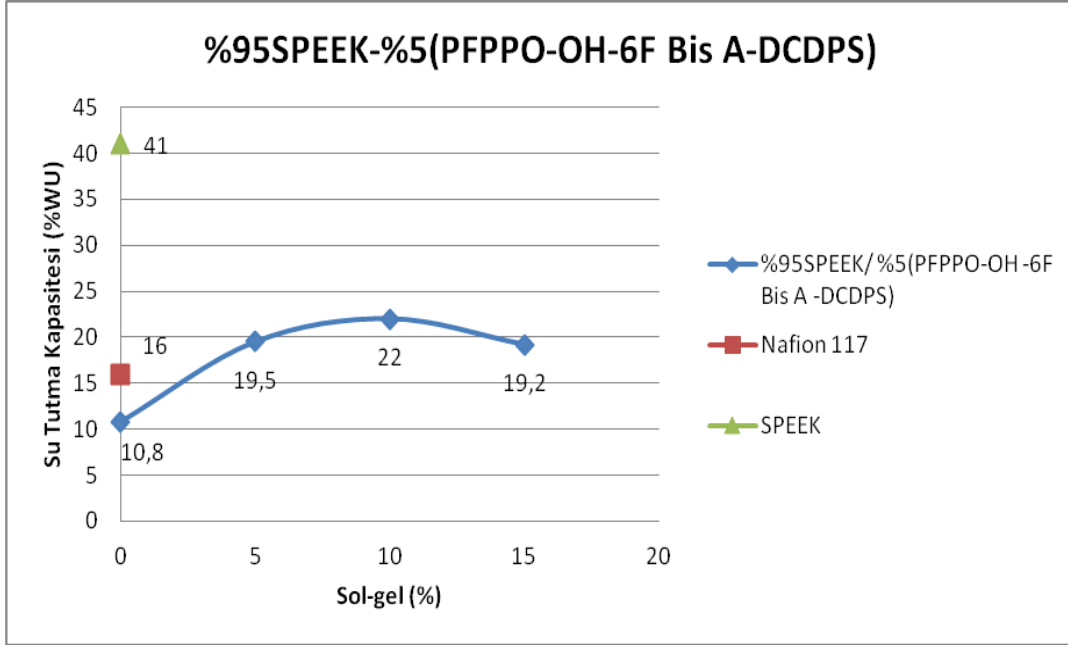
Yapılan çalışmalar sonunda elde edilen SPEEK/ fosfin oksit esaslı polietere ter sülfon (PFPPPO-OH- 6FBis A-DCDPS) membranların proton iletkenlik değerleri Nafion'un (133 ms/cm)iletkenlik değerinin üstünde elde edilmiş olup Fenton testi ile ölçülen kimyasal kararlılıkları Nafion'un kimyasal kararlılığının (1 hafta) altında olmakla birlikte tatminkar sonuçlar elde edilmiştir.(ortalama 5 saat).

Sol-jel eklenmemiş SPEEK70/fosfin oksit esaslı polietere ter sülfon (PFPPPO-OH-6F Bis A-DCDPS) esaslı blend membran ve % 5, 10, 15 sol-jel eklenmiş hibrit membranların proton iletkenlik değerleri Şekil IV.125'de verilmektedir. Sol-jel eklenmesi durumunda proton iletkenlik değerleri 72-138 mS/cm bandında ve Nafyon'a yakın veya daha yüksek değerler elde edilmiştir. Sol-jel yüzdesi % 5'den %10 değerine çıktığında proton iletkenlik değerinde

bir artış meydana gelirken bunun üstü değerlerde düşüş görülmektedir. Proton iletkenliğindeki doğrusal olmayan bu değişimin hibrit kompozit membranlarının hibrit polimeri oranı sabit olduğundan sol-jel oranındaki değişimden, kimyasal yapı nedeniyle kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmalarda kullanılan formülasyonlarda sülfonlu polimerlerin oranı sabit olmakla birlikte ortama eklenen sol-jel nedeniyle yapı içindeki hidrofobik –F oranı ve hidrofilik -SO₃H oranı göreceli olarak azalmakta buna karşın –Si-O ve CH₃ gruplarının miktarı karışım içinde göreceli olarak artmaktadır. Su tutumu değerlerine bakıldığında sol-jel eklenmesi ile su absorpsiyonu değerlerinde de iletkenlik değerlerine paralel bir salınım söz konusudur. % 10 sol-jel katkılı blend hibrit membranının su tutma kapasitesi diğer hibrit kompozit membranlarına göre maksimum çıkmaktadır. Hibrit blend membranların proton iletkenliği “Grotthuss” Proton Transfer Mekanizmaları’na göre açıklanabilirken, SPEEK70(%95)/ PFPPO-OH-Bis A-DCDPS(%5) hibrit kompozit membranları ile benzer sonuçlar vermektedir.



Şekil IV.125 SPEEK70/ (PFPPO- 6F Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı 80 °C ve %100 bağıl nemde proton iletkenliğinin değişimi.



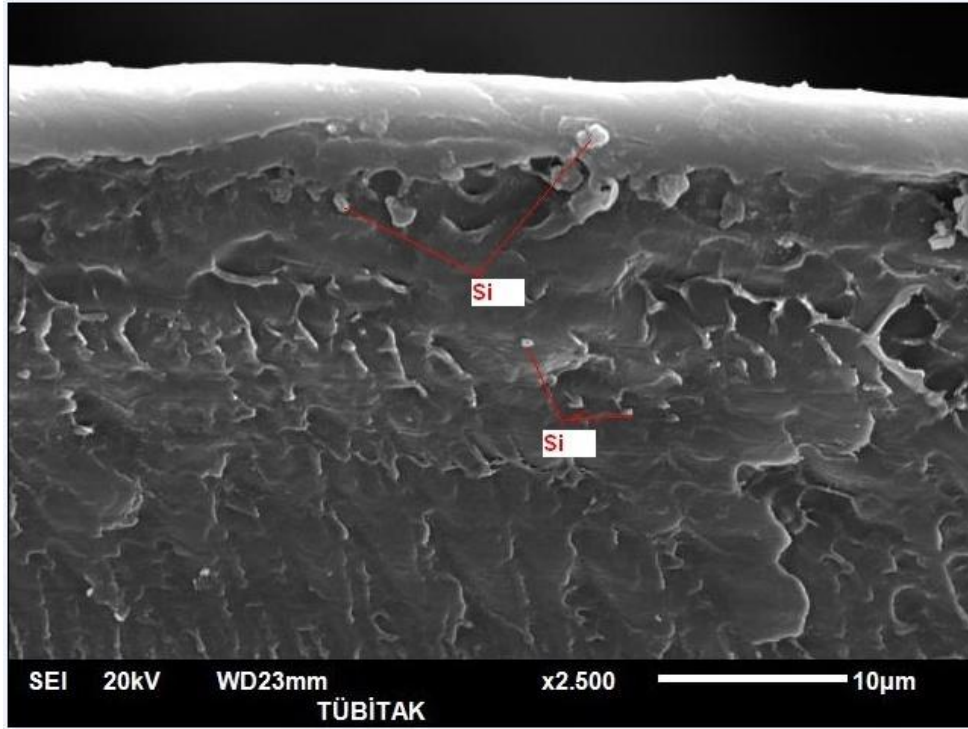
Şekil IV.126 SPEEK70/ (PFPPO- 6F Bis A-DCDPS) polimerlerin hibrit membranlarının sol-jel yüzdesine karşı su tutma kapasitesi değişimi.

Bis A ile sentezlenen SPEEK70(%5)/ PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%95) sol jel katkıli hibrit kompozit membranları ile 6F- Bis A ile sentezlenen SPEEK70(%5)/ PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%95) sol jel katkıli hibrit kompozit membranları test sonuçları kıyaslandığında, 6F Bis A içeren hibrit kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinin (198.7 mS/cm), Bis A içeren hibrit kompozit membranların proton iletkenlik değerlerinden daha yüksek (145.7 mS/cm) sonuçlar veridiği görülmüştür. Bu durum 6F Bis A yapısındaki Flor atomlarının iletkenlik üzerine olumlu etki yaptığını göstermektedir. Ancak sol-jel katkısıyla (%5, 10 ve 20) her iki polimerde de iletkenlikler düşmektedir. 6F Bis A içeren polimer sistemine sol-jel katkısı ile hazırlanan hibrit membranlarında iletkenlik düşüşü daha belirgindir. Yapıdaki florların silika ağ yapısı itmesi ve faz ayrımı ile ayrı kanallar oluşturması gerekçe olarak düşünülebilir. Yapıdaki artan sol-jel oranı ile Silika partiküller kendi aralarında toplanmaktadır. Hibrit membranda bulunan Silika partiküllerin faz ayrılması ile kendi içinde toplanması membranın kendi yapısında bulunan ve proton iletkenliği sağlayan kanalları kapattığı ve protonun yol alacağı serbest alanı sınırladığı, dolayısıyla da

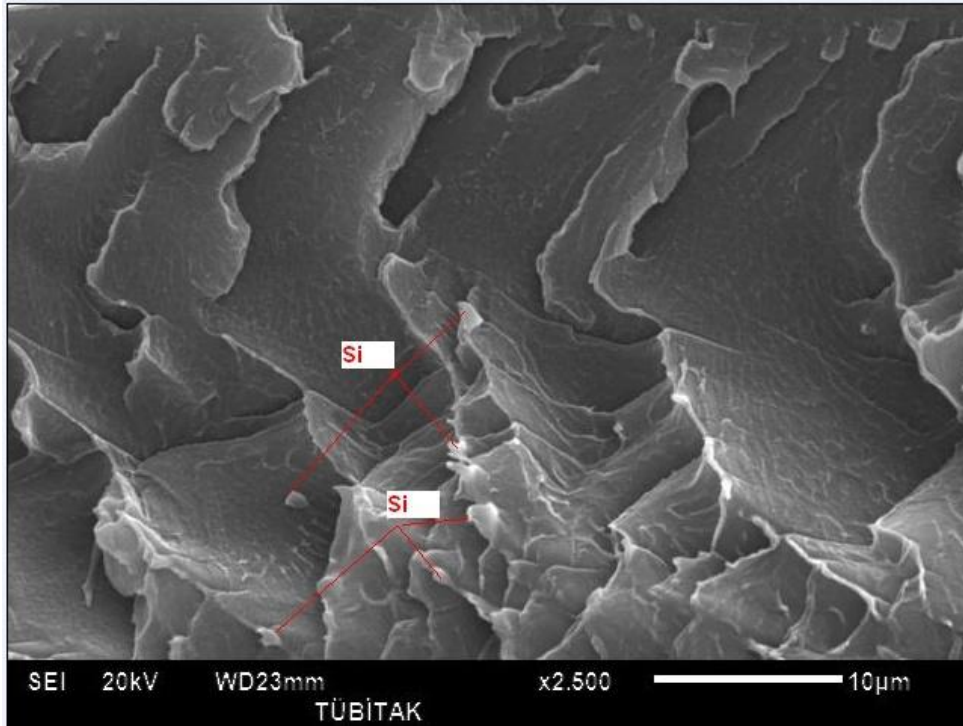
iletkenlik değerlerinde düşüşe sebep olduğu düşünülmektedir.¹⁴⁰ Her ne kadar su tutma kapasitesi yüzdesinde sol-jel katkısı arttıkça yükselme gözlemlense de bu durumun faz ayırımından dolayı iletkenliğe katkı sağlamadığı düşünülmektedir. Bu nedenlerden dolayı proje içerisinde farklı içerikli sol-jel hazırlanmamış ve farklı yüzdelerde karışım membranlar (%90 ve/veya %80 SPEEK içeren) hazırlanmamış ve sol-jel ilaveli sonuçları incelenmemiştir.

Sentezlenen polimerlerin (DFBP+Bis A, DFBP+6F Bis A, PFPPO-OH+Bis A+DCDPS ve PFPPO-OH+6F Bis A+DCDPS) proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, kimyasal kararlılığı (Fenton), mekanik özellikleri ve diğer özelliklerini geliştirmek, iyileştirmek amacıyla PEEK polimeri literatürde kullanılan yöntemlere göre sülfonlanmış ve SPEEK70 ile sentezlenen sülfonlu ve sülfonsuz polimerlerin kullanımı ile sol-gel kullanılarak kompozit membranlar hazırlanmıştır. Ancak, hazırlanan polimerlerin molekül ağırlığı ve yapıları düşünüldüğünde, sol-jel' in ağ yapısının sentezlenen kompozit polimerin uç gruplarında olan fonksiyonel gruplara sol-jel'in aktif grubundan bağlanma olasılığı olduğu görülmektedir. Ancak eklenen oranlar ve reaksiyona girecek olan fonksiyonel grupların oranının azlığı sol-jel katkılı hibrit membranlarda sol-jel'in tam olarak kompozit membran yapısına bağlanamadığı ve faz ayrımı yaptığı SEM görüntüleri ile de tespit edilmiş olup, istenilen kimyasal ve mekanik performansın tam olarak elde edilememesine sebep olmuştur.

Şekil IV.127 ve Şekil IV.128'de görüldüğü gibi 2.500 büyütmede %5 ve %15 sol-jel içeren 6F Bis A içeren hibrit kompozit membranların kesitlerinde, Sol-jel miktarı arttıkça yapı içerisinde bulunan TEOS ve 3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GOTMS)'ın oranının artışına bağlı olarak SiO₂ partiküllerinin hibrit kompozit membranın içerisinde arttığı tespit edilmiş olup, SiO₂ partiküllerinin hibrit membran içerisinde oranı arttıkça çökme eğiliminde olduğu gözlenmiştir.



Şekil IV.127 SPEEK70/ PFPPO-OH-6F Bis A-DCDPS +%5 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit).



Şekil IV.128 SPEEK70/ PFPPO-OH-6F Bis A-DCDPS +%15 sol-jel katkılı hazırlanmış hibrit membranda SEM görüntüsü (2.500 büyütme büyütme/kesit).

V. TARTIŞMALAR

Bu çalışmada; hidrolitik kararlılığı yüksek (>2.5 saat, Fenton testi, 68 °C), termal ve mekanik dayanımı yüksek, gaz geçirgenlikleri (H₂ ve O₂) ve metanol geçirgenlikleri düşük PEMYP ve doğrudan metanollü yakıt pilleri (DMYP) uygulamalarına uygun iyon iletken membranların üretilmesi amaçlanmıştır.

Projede farklı yapılarda monomerler ve bu monomerlerin kullanımı ile poliarilen eter esaslı muhtelif polimer sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla,

1. Kısaltılmış isimleri PFPPO, PFPPO-OH olarak verilen monomerler literatürde ilk defa sentezlenmiştir. Bu monomerler ile poliarilen eter yapısında yeni polimerler sentezlenmiş ve bunların FTIR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR, ¹⁹F-NMR ve MS spektrumları, DSC termogramları ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ancak, yapılan karakterizasyon işlemleri sonrasında PFPPO monomerinin kondenzasyon polimerizasyon koşullarında sentezlenebilecek kadar saf elde edilemediği, PFPPO ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan poliarilen eter sentezinde yüksek molekül ağırlığına ulaşamadığı için tespit edilmiştir. Monomerin safsızlığının giderilmesinde yaşanan zorluk nedeniyle aynı bileşiğin (-OH) hidroksil sonlu olarak (PFPPO-OH) sentezlenmesi seçeneği düşünülmüş ve gerçekleştirilmiştir.
2. PFPPO-OH ve DCDPS monomerinin kullanımı ile polimer sentezi gerçekleştirilmiş ve FTIR, ¹H-NMR, DSC ve XRD kullanılarak karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Ancak sentezlenen ilgili polimerin molekül ağırlığının hedeflenen düzeyde olmaması nedeniyle PFPPO-OH monomerinin tek başına kullanımı yerine Bis A veya 6F Bis A komonomerleri kullanılarak poliarilen eter sülfon kopolimer sentezleri gerçekleştirilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklarına sahip polimerler elde edilebilmiştir.

3. Proje kapsamında ayrıca dekaflorbifenil monomerinin bishalojenür olarak kullanımı ile yeni bir seri daha poliarilen eter esaslı polimerler hazırlanmış olup bu amaçla, bishidroksil bileşikleri olarak Bis A ve 6F Bis A monomerleri kullanılmıştır. İlgili polimerler literatürde yer alan farklı kondenzasyon polimerizasyonu yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Bu yöntemlerden; J. A. Kerres ve grubunun “Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Vol.44, 2311-2326 (2006)” makalesi esas alınmış olup Carothers eşitliği kullanılarak farklı molekül ağırlıklarında ilgili polimerler sentezlenmiştir. Dekaflobifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen poliarilen eter esaslı polimerlerde sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.977, 0.987, 0.997$ olarak alınırken Dekaflobifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak sentezlenen polimerlerde sitokiyometrik oran (r); $r = N_A/N_B = 0.967, 0.977, 0.987$ olarak alınmıştır. Sentezlenen tüm polimerler FTIR, ^{19}F -NMR, GPC ve DSC ile karakterize edilmiştir. Bu sayede ayrıca aynı molekül ağırlıklarında iki polimer arasında kimyasal yapı farklılığı olarak bishidroksil bileşiği yapısından gelen $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CF}_3$ farkının özellikler üzerindeki etkisi de görülebilmektedir. Aynı yöntem Dekaflobifenil ve Hidrokinon monomerlerinden çıkılarak molekül ağırlığı kontrollü polimer sentezlenmek için kullanılmıştır. İlgili polimer için gerçekleştirilen karakterizasyon işlemleri sonucunda; molekül ağırlığı GPC’de ölçülemediğinden Maldi MS kullanılarak ölçülmüştür. Analiz sonucunda molekül ağırlığı değeri 2000-4000 g/mol ortalama boyutlarda olduğu düşünülmektedir. Ancak yapılan karakterizasyonlar ve literatür ışığında bu polimerin sentezlenemediği tespit edilmiştir.
4. Projenin amacına uygun proton iletken membranlar elde edebilmek için 3. Maddede verilen polimerler (Dekaflobifenil- Bis A ve Dekaflobifenil- 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerler) farklı sülfonlama ajanları kullanılarak sülfonlanmıştır. Sülfonasyon reaksiyonlarını yapısal farklılıklar dikkate alınarak optimize edebilmek için özellikle süre ve sıcaklık açısından bir dizi reaksiyon gerçekleştirilmiş ve karakterize

edilmiştir. Sülfonasyon sonucunda polimerin yapısal kararlılığını koruması, suda dağılmaması gereklidir. En uygun koşullar optimizasyon çalışmaları sonucunda aşağıdaki gibi belirlenmiştir;

- Dekaflorbifenil ve 6F Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sülfonasyonu %20 SO_3 içeren H_2SO_4 sülfonlama ajanı kullanılarak 30 °C' de 8 saatte gerçekleştirilmiş olup, %54 sülfonasyon derecesine sahip sülfonlu polimerler elde edilmiştir.
- Dekaflorbifenil ve Bis A monomerlerinden çıkılarak hazırlanan polimerin sülfonasyonu ise değişik %95-97 H_2SO_4 sülfonlama ajanı kullanılarak 60 °C' de 4 saatte gerçekleştirilmiş olup, % 32 sülfonasyon derecesine sahip sülfonlu polimerler elde edilmiştir.
- Bu kapsamda; molekül ağırlığı 38.300 g/mol ve tane boyutu 25 μ olan ticari Vitrex marka PEEK polimeri kullanılarak değişik sülfürik asitle (%95-97) sülfonasyon işlemi 60 °C'de 4 saatte gerçekleştirilmiş olup, sülfonasyon derecesi %70 olan SPEEK polimeri elde edilmiştir.
- 4. Maddede verilen bilgiler dikkate alındığında kullanılan polimerin kimyasal yapısı ve molekül ağırlığına bağlı olarak farklı sülfonasyon derecelerinde polimerler elde edilmiştir. Aynı sülfonasyon işlemi tüm polimerlerde uygulanamayacağı için yapı tümünde poliarilen eter olsa da farklı sülfonasyon ajanı, sıcaklık ve süreler kullanılmıştır. Literatürde de bunu destekleyen pek çok veri mevcuttur. Sülfonasyon reaksiyonları gerçekleştirilen polimerlerin sülfonasyon karakterizasyonları en duyarlı yöntem olan potansiyometrik titrasyon yöntemi (İyon Değişim Kapasitesi (IEC) ve Sülfonasyon Derecesi (%SD)) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
- Sülfonasyon sonucunda, sentezlenen polimer yapıları bozunmaya uğramadan Dekaflorbifenil- Bis A esaslı polimer için maksimum %32 ve Dekaflorbifenil- 6F Bis A esaslı polimer için maksimum % 54 sülfonasyon derecelerine ulaşılabilmiştir.

Düşük sülfonasyon derecesi nedeniyle, hem sentezlenen polimerlerin yakıt pili açısından çok önemli olan iyon iletkenliğini yükseltebilmek ve hem de maliyeti düşürebilmek için %70 sülfonlu SPEEK ile karışım (blend) membranları hazırlanmıştır.

5. 5. Sülfonlu veya sülfonsuz, projede sentezlenen tüm polimerlerin SPEEK70 ile farklı oranlarda (%5-%20) karışım membranları hazırlanmış ve yakıt pili performansı açısından karakterize edilmiştir.

A. Ayrıntısı bölüm IV.2.9'da verilen PFPPO-OH, DCDPS ve BisA kullanılarak sentezlenen sülfonsuz kopolimer ile yine ayrıntısı IV.2.10'da verilen PFPPO-OH/DCDPS ve 6F BisA kullanılarak sentezlenen sülfonsuz kopolimerlerin SPEEK70 ile farklı oranlarda karışım olarak kullanılması durumunda;

- Su Absorbsiyonu değeri % 41 olan SPEEK70 polimeri ile kıyaslandığında PFPPO-OH, DCDPS ve BisA kullanılarak sentezlenen sülfonsuz kopolimerin bulunduğu karışım membranlarda su absorpsiyonu yapıya katılan büyük $-CH_3$ grupları nedeniyle beklenildiği gibi düşmüş ve % 19 ile 22 arasında değerler elde edilmiştir. Su absorpsiyonunun düşüşüne paralel olarak da SPEEK70'in IEC değerleri de 1.46 (meq/g)'dan karışım membranda kullanılan polimerin miktarına bağlı olarak 1.24-0.85 (meq/g) arasında değişmiştir. PFPPO-OH, DCDPS ve 6F BisA kullanılarak sentezlenen polimerlerin karışım membranlarda benzer oranlarda kullanımı durumunda da yine yapıda var olan $-CF_3$ grupları nedeniyle benzer davranışlar gözlenmiştir. Su absorpsiyonu değerleri %16 ile 22 arasında değişirken, IEC'leri 1.02-0.74 (meq/g) olarak değişmiştir.
- Proton iletkenlik değerleri ise SPEEK70'in 156.1 mS/cm iken PFPPO-OH, DCDPS ve BisA ($M_n=3715$ g/mol) kullanılarak sentezlenen sülfonsuz kopolimerin %5-%20 karışım membran olarak kullanılması sonrası, sülfonsuz polimerlerin karışımda kullanılması nedeniyle doğal olarak düşmüştür ve değerler 84.4-115.1 mS/cm arasında değişmiştir. PFPPO-OH, DCDPS ve 6F BisA kullanılarak

sentezlenen polimerlerin ($M_n=4673$ g/mol) karışım membranlarında da benzer oranlarda kullanım gerçekleştirilmiş ve proton iletkenlik değerleri 30.5-44.4 mS/cm arasında değişmiştir. Proton iletkenlik değerlerindeki düşüş 6F BisA monomerinin bulunması durumunda daha fazla olmuştur. Bu farklılığın polimerlerin molekül ağırlığı ve dolayısıyla karışım içindeki oranı etkilemesi nedeniyle olabileceği düşünülmektedir.

- Yakıt pili ortamını simüle ederek yapılan çok önemli özelliklerden biri olan ve polimerin kullanım şartlarındaki dayanımı konusunda bilgi veren hızlandırılmış Fenton testi sonrası SPEEK70'in tek başına veya karışım olarak kullanımı durumunda elde edilen en yüksek değer literatürde 2-2,5 saat iken tarafımızca sentezlenen yeni polimerlerden kullanımı durumunda değerler 6-6.5 saat arasında değişmiştir. SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS ve SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarının Fenton test dayanımları incelendiğinde; PFPPO-OH, DCDPS ve 6F BisA esaslı polimer kullanımı durumunda bu değer 6 saat olmasının nedeninin 6F Bis A yapısında bulunan -F gruplarının Bis A yapısında bulunan -H gruplarına göre daha elektronegatif olmasından dolayı olabileceği yönündedir.
- Yine yakıt pili ortamında kullanılabilirliğine karar verebilmek açısından önemli olan özelliklerden birisi de termal kararlılık olup bunun içinde camsı geçiş özellikleri ve ısı karşısında gösterdikleri ağırlık kayıpları dinamik olarak TGA'dan izlenmiştir. DSC sonucunda elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde, SPEEK70'in camsı geçiş sıcaklığı 173 °C iken SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarının camsı geçiş sıcaklığı, orana bağlı olarak 159 °C/147 °C/133 °C (%5/%10/%20) olarak değişmiş olup, bu düşüşün düşük molekül ağırlıkta bir polimerin ortamda kullanılması ve bunun artışı nedeniyle bir başka deyişle büyük molekül ağırlığındaki SPEEK70'in oranının azalması nedeniyledir. PFPPO-OH/DCDPS ve 6F BisA esaslı polimerin karışım içinde benzer oranlarda

kullanılması durumunda da camsı geçiş sıcaklığı 156 °C/149 °C/147 °C (%5/%10/%20) olarak değişmiş olup bu düşüş yine düşük molekül ağırlıkta bir polimerin ortama katılmasının bir sonucudur. Aynı polimerlerin TGA sonuçları incelendiğinde ise SPEEK70 polimerinde ve SPEEK70 esaslı karışım membranlarda, 315 ile 365 °C arasında –SO₃H grubunun polimerik ana zincirinden kopmasından dolayı ilk bozunma (ilk plato) meydana gelirken ikinci plato ana polimerin bozunması nedeniyle gözlenmekte olup yaklaşık 400 °C sıcaklığında başlamaktadır. Benzer davranış PFPPO-OH, DCDPS ve 6F BisA esaslı karışımlar için de söz konusudur. Tüm termal davranışlar incelendiğinde ve yakıt pilinin çalışma sıcaklıkları dikkate alındığında (80-200) kullanılan polimerlerin bu sıcaklıkları karşıladığı net olarak görülebilir.

- Yakıt pili ortamını simüle ederek yapılan çok önemli özelliklerden bir diğeri de hidrojen ve oksijen gaz geçirgenlikleri olup elde edilen sonuçlar Şekil IV.84 ve Şekil IV.91’de verilmektedir. Hazırlanan SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5) karışım membranının H₂ gaz geçirgenlik değeri 2.23x10⁻⁵ cm³ H₂(STP)/saniye, O₂ gaz geçirgenlik değeri 1.53x10⁻⁵ cm³ H₂(STP)/saniye olarak ölçülmüş olup, SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5) karışım membranının H₂ gaz geçirgenlik değeri 2.48x10⁻⁵ cm³ H₂(STP)/saniye, O₂ gaz geçirgenlik değeri ise 1.57x10⁻⁵ cm³ H₂(STP)/saniye olarak ölçülmüştür. Nafion 112 membranı için bu değerler H₂ gaz geçirgenliği 2.29x10⁻³ cm³ H₂(STP)/saniye ve O₂ gaz geçirgenliği 6.64x10⁻⁴ olarak ölçülmüştür. Farklı yapıdaki polimerlerin kullanımı ile hazırlananın karışım membranların aynı koşullarda gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları Nafion 112 membranına kıyasla oldukça düşük elde edilmiştir. Membranın gaz geçirgenliğinin düşük olması yakıt pilinde hidrojen peroksit oluşum hızını düşürmekte bu da membranın dolayısıyla yakıt pilinin kullanım süresini arttırmaktadır.

- Ön yük 5N, ön yük hızı 5 mm/dak, test hızı 3 mm/dak ve ASTM D 638 standardı kullanılarak gerçekleştirilen çekme kopma testi sonucu karışım membranları için elde edilen mekanik özellikler Tablo IV.6 ve Tablo IV.8'de verilmektedir. Bilindiği gibi polimerin molekül ağırlığına, taksitisitesine, dallanmış ve çapraz bağlı olmasına göre mekanik özelliklerde farklılıklar görülür. Bir tür modifikasyon işlemi olan sülfonasyonun da polimerin mekanik özelliğine etkisi vardır. Sülfonik asit grupları zincirler arası iyonik kümeler oluşturarak molekül içi etkileşimleri arttırmaktadır (ionic cluster formation). Kullanılan polimerlerin molekül ağırlıklarının düşük olması nedeniyle inter intramoleküler kuvvetlerin etkisiyle de rijidite artmış ve bu etkileşimler membranların kopmada uzama değerlerinin düşmesine neden olmuştur. SPEEK70 polimeri ile hazırlanan karışım membranlarında, SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranının Tensile Modül değerleri SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranı değerlerinden yüksek çıkmıştır. Bu sonuçta sentezlenen PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS polimerinin molekül ağırlığının, sentezlenen PFPPO-OH- Bis A- DCDPS polimerine göre daha yüksek olmasının etkili olduğu düşünülmektedir.
- SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve SPEEK70/PFPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarının Metanol geçirgenlik değerleri Nafion 117 ile karşılaştırılmalı olarak test edilmiştir. SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarının metanol geçirgenlik ölçümleri yapılmış olup, ilgili veriler Şekil IV.83'de verilmiştir. Bu ölçümler bölüm III.3.3.'da bahsedildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda; SPEEK70 polimerinin metanol geçirgenlik değeri 1.6×10^{-7} olarak ölçülmüş olup, hazırlanan SPEEK70/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS karışım membranlarında PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS kopolimer oranı ağırlıkça %5'den %20'ye doğru arttıkça metanol geçirgenlik değerinde de belirgin bir düşüş gözlenmiştir. SPEEK70(%95)/PFPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%5) karışım membranında

metanol geçirgenlik değeri ise 8.46×10^{-8} iken SPEEK70(%80)/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS(%20) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri ise 1.3×10^{-9} olarak tespit edilmiştir. SPEEK70(%95)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%5) karışım membranında ise metanol geçirgenlik değeri 1.34×10^{-7} iken SPEEK70(%80)/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS(%20) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 8.24×10^{-8} olarak tespit edilmiştir.

- SPEEK70/PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve SPEEK70/PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS karışım membranlarının morfolojik özellikleri SEM ile incelendiğinde ise PFPPPO-OH- 6F Bis A- DCDPS ve PFPPPO-OH- Bis A- DCDPS polimerlerinin molekül ağırlıklarının SPEEK70 polimerine göre düşük olması nedeniyle ağırlıkça %5-%20 karışım oranlarında hazırlanan membranların tümünün oldukça homojen dağıldığı ve faz ayrımının olmadığı Şekil IV.82 ve Şekil IV.89’ de açıkça görülmektedir.
- Tüm elde edilen veriler değerlendirildiğinde ilgili membranların hem PEMYP ve hem de DMYP sistemleri için potansiyel membranlar oldukları tespit edilmiştir.

B. Ayrıntısı bölüm IV.2.4’de verilen DFBP-6F Bis A monomeri kullanılarak sentezlenen sülfonlu polimer (bölüm IV.3.1) ile yine ayrıntısı bölüm IV.2.5’de verilen DFBP- Bis A kullanılarak sentezlenen sülfonlu polimerin (bölüm IV.3.2) SPEEK70 ile farklı oranlarda karışım olarak kullanılması durumunda;

- Su Absorbsiyonu değerleri SPEEK70’in % 41 iken Sülfonlanmış DFBP- Bis A kullanılarak sentezlenen farklı molekül ağırlıklarındaki sülfonlu polimerin %5-%20 karışım membranı olarak kullanılması sonrası, değerlerde genellikle yapıda bulunan büyük $-\text{CH}_3$ grupları nedeniyle beklenildiği gibi düşüş gözlenmiştir. Ancak, SPEEK70/Sülfonlanmış DFBP-Bis A (48.355) karışım membranının %5 ve %10 karışım oranlarında su tutma kapasitesi değerinin sırasıyla % 47.5 ve % 41.4 değerlerine yükseldiği gözlenmiştir. SPEEK70/Sülfonlanmış DFBP-Bis A

(48.355) %5, %10 değerleri için su absorpsiyonunun artışına paralel olarak da SPEEK70'in IEC değerleri 1.46 (meq/g) iken, sırasıyla 1.54-1.48 (meq/g) değerlerine yükseldiği genel trendi değiştirdiği gözlenmiştir. Sülfonlanmış DFBP-Bis A kullanılarak sentezlenen polimerlerin karışım membranlarda benzer oranlarda kullanımı durumunda da yine yapıda var olan $-CF_3$ grupları nedeniyle benzer davranışlar gözlenmiştir. Ancak, SPEEK70/Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (30.000) ve SPEEK70/Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (62.282) karışım membranda %5 Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimeri eklenmiş olanlarda su tutma kapasitesi değeri; genel trendin tersine artışa geçmiş ve bu değerler % 46.4 (30.000), % 43.7 (62.282) olarak elde edilmiştir. SPEEK70(95)/Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A(%5) (30.000) ve SPEEK70(%95)/Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A(%5) (62.282) değerleri için su absorpsiyonunun artışına paralel olarak da SPEEK70'in IEC değerleri 1.46 (meq/g) iken, ilgili karışım membranları için sırasıyla 1.67-1.56 (meq/g) değerleri elde edilmiştir. SPEEK70/Sülfonlanmış DFBP-Bis A ve SPEEK70/Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarındaki bu istisnai durum her iki sülfonlanmış polimerin SPEEK70 polimeri ile morfolojik olarak uygun karışım oranına ve değerine sahip olduklarının göstergesidir.

- Proton iletkenlik değerleri ise SPEEK70'in 156.1 mS/cm iken Sülfonlanmış DFBP-Bis A ($M_n=18.227, 48.355, 91.471$ g/mol) kullanılarak sentezlenen polimerin %5-%20 karışım membran olarak kullanılması sonrası genel olarak bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu durumun başlıca nedeni; %100 bağıl nemde ve 80 °C'de yapılan proton iletkenlik ölçümlerinin karışım membranları içerisindeki florlu bileşik oranının (ağırlıkça) artması sonucu karışım membranının proton gruplarını iletebilmesi için gerekli olan nemlenmeye karşı $-F$ gruplarının mukavimet göstermesi olarak düşünülmektedir. SPEEK70/Sülfonlanmış DFBP-Bis A farklı molekül ağırlıklarına ve karışma oranlarına sahip karışım membranları içerisinde en yüksek proton iletkenlik değeri SPEEK70(%95)/Sülfonlanmış DFBP-Bis

A(%5)(48.355) 238.85 mS/cm ve SPEEK70(%90)/Sülfonlanmış DFBP-Bis A(%10)(48.355) 171.21 mS/cm olarak ölçülmüştür. Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A (Mn=14.000, 30.000, 62.282 g/mol) kullanılarak sentezlenen polimerin %5-%20 karışım membran olarak kullanılması sonrası bu tür membranlarda da benzer durum gerçekleştiği düşünülmektedir. Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A esaslı membranlardaki -F grupları sayısı Sülfonlanmış DFBP- Bis A esaslı membranlara göre biraz daha fazla olmasından dolayı SPEEK70 ile hazırlanan karışım membranlarında genel olarak proton iletkenlik değerlerinde bir miktar düşme eğilimi gözlenmiştir. Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A esaslı karışım membranlarında proton iletkenlik değerinin en yüksek ölçüldüğü membranlar SPEEK70(%95)/Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A(%5)(30.000) 232.15 mS/cm ve SPEEK70(%95)/Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A(%5)(62.282) 188.35 mS/cm'dir. Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A esaslı karışım membranlarının, Sülfonlanmış DFBP-Bis A esaslı karışım membranlarına kıyasla; karışım oranı yalnızca %5 değerinde yüksek proton iletkenliği vermesi -F gruplarının su tutma kapasitesine dolayısıyla proton iletkenliğine etkisini kanıtlar niteliktedir. SPEEK70 ile Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A ve Sülfonlanmış DFBP-Bis A esaslı hazırlanan karışım membranlarında molekül ağırlığı büyüdükçe genel olarak proton iletkenlik değerinde arttığı gözlenmiştir.

- Hazırlanan karışım membranlarının kimyasal dayanımı hakkında bilgi veren Fenton testi sonrası; SPEEK70'in kimyasal dayanımı 2 saat iken, SPEEK70 polimerine farklı molekül ağırlıklarında ve farklı oranlarda Sülfonlanmış DFBP-Bis A polimeri eklenmesi ile bu değer 3 ile 4 saat arasında değiştiği gözlenirken, farklı molekül ağırlıklarında ve farklı oranlarda Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A eklenmesiyle 2.5 ile 3 saat arasında değiştiği gözlenmiştir. SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-Bis A ve SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarının Fenton test dayanımları incelendiğinde; Sülfonlanmış DFBP-6F

Bis A esaslı polimer kullanımı durumunda bu değerin 2.5 saat olmasının nedeninin 6F Bis A yapısında bulunan –F gruplarının Bis A yapısında bulunan –H gruplarına göre daha elektronegatif olmasından dolayı olabileceği düşünülmektedir.

- Yine yakıt pili ortamında kullanılabilirliğine karar verebilmek açısından önemli olan özelliklerden birisi de termal kararlılık olup bunun içinde camsı geçiş özellikleri ve ısı karşısında gösterdikleri ağırlık kayıpları dinamik olarak TGA'dan izlenmiştir. DSC sonucunda elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde, SPEEK70'in camsı geçiş sıcaklığı 173 °C iken SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-Bis A karışım membranlarının camsı geçiş sıcaklığı, ortalama molekül ağırlığına bağlı olarak 160 °C/164 °C/1167 °C (Mw=18.227, 48.355, 91.471) değişmiş olup, bu artışın Sülfonlanmış DFBP-Bis A polimerinin ortalama molekül ağırlığındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. dolayısıyla karışım membranı içinde aynı oranlarda bulunan düşük molekül ağırlıkta bir polimerin ortamda kullanılması ve bunun artışı nedeniyle bir başka deyişle büyük molekül ağırlığındaki SPEEK70'in oranının azalması nedeniyledir. Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A esaslı polimerin karışım içinde benzer oranda kullanılması durumunda da camsı geçiş sıcaklığı 157 °C/160 °C/164 °C olarak değişmiştir. Farklı ortalama molekül ağırlığına (14.000, 30.000, 62.282) sahip Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimeri SPEEK70 polimerine %5 oranında katılmasıyla molekül ağırlığı arttıkça karışım membranının camsı geçiş sıcaklık değerinde arttığı gözlenmiştir. Aynı polimerlerin TGA sonuçları incelendiğinde ise SPEEK70 polimerinde ve SPEEK70 esaslı karışım membranlarda, ilk kütle kaybı 300 ile 400 °C arasında sülfonik asit gruplarının ayrılmasıyla (desülfonasyon) meydana gelmektedir. İkinci kütle kaybı 500 ile 600 °C arasında DFBP-6F Bis A ve DFBP-Bis A polimerlerinin dekompozisyonu ile oluşmaktadır. Sonunda, üçüncü kütle kaybıda 600 ile 900 °C arasında SPEEK70 polimerinin dekompozisyonu sonucu oluşmuştur. Tüm termal

davranışlar incelendiğinde ve yakıt pilinin çalışma sıcaklıkları dikkate alındığında (80-200) kullanılan polimerlerin bu sıcaklıkları karşıladığı net olarak görülebilir.

- Yakıt pili ortamını simüle ederek yapılan çok önemli özelliklerden bir diğeri de hidrojen ve oksijen gaz geçirgenlikleri olup elde edilen sonuçlar Şekil IV.99 ve Şekil IV.107’da verilmektedir. Hazırlanan SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(14.000) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(30.000) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $8.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(62.282) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.39 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $2.92 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ olarak ölçülmüş olup, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (18.227) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.47 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.16 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (48.355) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $1.73 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.02 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5) (91.471) karışım membranının H_2 gaz geçirgenlik değeri $2.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$, O_2 gaz geçirgenlik değeri $1.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ olarak ölçülmüştür. Nafion 112 membranı için bu değerler H_2 gaz geçirgenliği $2.29 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 H_2(\text{STP})/\text{saniye}$ ve O_2 gaz geçirgenliği 6.64×10^{-4} olarak ölçülmüştür. Farklı yapıdaki polimerlerin kullanımı ile hazırlananın karışım membranların aynı karışım oranında ve aynı koşullarda gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları Nafion 112 membranına kıyasla oldukça düşük elde edilmiştir. Membranın gaz geçirgenliğinin düşük olması yakıt pilinde hidrojen peroksit oluşum hızını düşürmekte bu da membranın dolayısıyla yakıt pilinin kullanım süresini arttırmaktadır.

- Ön yük 3N, ön yük hızı 2 mm/dak, test hızı 10 mm/ dak ve ASTM D 638 standardı kullanılarak gerçekleştirilen çekme kopma testi sonucu karışım membranları için elde edilen mekanik özellikler Tablo IV.10 ve Tablo IV.12' de verilmektedir. Bilindiği gibi polimerin molekül ağırlığına, taksititesine, dallanmış ve çapraz bağlı olmasına göre mekanik özelliklerde farklılıklar görülür. Bir tür modifikasyon işlemi olan sülfonasyonun da polimerin mekanik özelliğine etkisi vardır. Sülfonik asit grupları zincirler arası iyonik kümeler oluşturarak molekül içi etkileşimleri arttırmaktadır (ionic cluster formation). Kullanılan polimerlerin molekül ağırlıklarının düşük olması nedeniyle bu etkileşim membranların kopmada uzama değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Buna bağlı olarak Tensile Modül değerinde de artış görülmüştür. SPEEK70 polimeri ile hazırlanan karışım membranlarında, SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranının Tensile Modül değerleri SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranı değerlerinden yüksek çıkmıştır. Bu sonuçta sentezlenen ve aynı oranlarda karışım membranları hazırlanan; Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimerinin molekül ağırlıkları (18.227, 48.355, 91.471), Sülfonlanmış DFBP- 6F Bis A polimerinin molekül ağırlıklarına (14.000, 30.000, 62.282) kıyasla daha yüksek olmasının mekanik dayanımları üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.
- Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimer esaslı karışım membranlarında farklı molekül ağırlığına sahip (14.000, 30.000, 62.282) Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A ve sülfonlanmış DFBP- Bis A polimer esaslı karışım membranlarında farklı molekül ağırlığına sahip (18.227, 48.355, 91.471) Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimerlerinin SPEEK70 polimerine ağırlıkça %5 eklenmiş ve karışım membranlarının Metanol geçirgenlik değerleri Nafion 117 ile karşılaştırmalı olarak test edilmiştir. SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A(%5) (14.000, 30.000, 62.282) karışım membranlarının metanol geçirgenlik ölçüm verileri Şekil IV.98'de verilmiştir. Bu ölçümler bölüm III.3.3.'da bahsedildiği şekilde

gerçekleştirilmiş ve hesaplanmıştır. İlgili karışım membranlarındaki; aynı orandaki Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimerinin molekül ağırlığı arttıkça metanol geçirgenlik değerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(14.000) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 1.53×10^{-7} , SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(30.000) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 1.37×10^{-7} ve SPEEK(%95)/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A (%5)(62.282) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 6.72×10^{-10} olarak hesaplanmıştır. SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A(%5) (18.227, 48.355, 91.471) karışım membranlarının da metanol geçirgenlik ölçüm verileri Şekil IV.106'de verilmiştir. Bu ölçümler bölüm III.3.3.'da bahsedildiği şekilde gerçekleştirilmiş ve hesaplanmıştır. İlgili karışım membranlarındaki; aynı orandaki Sülfonlanmış DFBP- Bis A polimerinin molekül ağırlığı arttıkça metanol geçirgenlik değerinde yükselme meydana gelmiş olsada SPEEK70 polimerinden ve Nafion 117'den çok daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(18.227) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 4.29×10^{-8} , SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(48.355) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 5.17×10^{-8} ve SPEEK70(%95)/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A (%5)(91.471) karışım membranında metanol geçirgenlik değeri 8.24×10^{-8} olarak hesaplanmıştır.

- SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A farklı molekül ağırlıklarına (14.000, 30.000, 62.282) ve karışım oranlarına (ağırlıkça %5, %10 ve %20) sahip karışım membranlarının morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiş ve bu görüntüler Şekil IV.97'da verilmektedir. Bu görüntüler incelendiğinde; SPEEK70 polimerinin molekül ağırlığı ile Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A polimerinin molekül ağırlıkları arasında uyumsuzluk ve faz ayrımı gözlenmemiş olup, ilgili polimerlerin homojen bir şekilde karıştığı gözlenmiştir. Aynı şekilde, SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis

A farklı molekül ağırlıklarına (18.227, 48.355, 91.471) ve karışım oranlarına (ağırlıkça %5, %10 ve %20) sahip karışım membranlarının morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiş ve bu görüntüler de Şekil IV.97’de verilmiştir. SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP-6F Bis A karışım membranlarına benzer şekilde SPEEK70/ Sülfonlanmış DFBP- Bis A karışım membranlarındada faz ayrımı gözlenmemiş homojen bir karışım elde edilmiştir.

- Bu çalışmada geliştirilen membranlardan bazıları, Nafion 117’den daha yüksek proton iletkenlikleri, geliştirilen membranların hepsi düşük metanol geçirgenlikleri ve Nafion 117’ye yakın güç yoğunlukları ile dikkati çekmekte ve doğrudan metanollü yakıt pillerinde kullanımları açısından potansiyel vaat etmektedir. Metanole karşı Nafion’dan daha dayanıklı olmaları nedeniyle doğrudan metanollü yakıt pillerindeki gerçek kullanım süreleri Nafion’dan daha uzun olabilir. Tüm elde edilen veriler değerlendirildiğinde ilgili membranların hem PEMYP ve hem de DMYP sistemleri için potansiyel membranlar oldukları tespit edilmiştir.

6. Sentezlenen polimerlerin (DFBP-Bis A, DFBP-6F Bis A, PFPPO-OH-Bis A-DCDPS ve PFPPO-OH-6F Bis A-DCDPS) proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, kimyasal kararlılığı (Fenton), mekanik özellikleri ve diğer özellikleri literatürde yer alan SPEEK esaslı karışımlar ile karşılaştırıldığında oldukça iyi sonuçlar elde edilmiş olmakla birlikte özellikleri daha da iyileştirmek adına bir diğer yaklaşım olarak da sol-gel tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla, PEEK polimeri literatürde kullanılan yöntemlere göre sülfonlanmış olup elde edilen SPEEK70 ile sentezlenen sülfonlu ve sülfonsuz polimerlerin kullanımı ile sol-gel kullanılarak kompozit membranlar hazırlanmıştır. Ancak, hazırlanan polimerlerin kimyasal yapısı, molekül ağırlığı gibi parametrelerin yanısıra, sol-jel’ in ağ yapısının sentezlenen polimerin uç gruplarında var olan fonksiyonel gruplara bağlanma olasılığı da bu işlemin tam olarak gerçekleşip gerçekleşmeyeceği yönünde önemli parametreler olarak ön plana çıkmıştır. Ancak eklenen oranlar ve reaksiyona girecek olan

fonksiyonel grup miktarının azlığı nedeniyle sol-jel katkılı hibrit membranlarda sol-jel'in tam olarak polimerin ucuna bağlanamadığı ve faz ayrımı yaptığı SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir. Sonuçta, yakıt pili uygulamaları için elde edilen sol-jel katkılı kompozit membranların istenilen kimyasal ve mekanik performans özelliklerini de tam olarak sağlayamadığı tespit edilmiştir. Uç grup açısından daha kontrollü çalışmaların yapılması ön plana çıkabilir ancak yapılan polimerizasyon işlemleri ile bu istek tam olarak sağlanamamıştır.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde bu çalışmada; hidrolitik kararlılığı yüksek (>2.5 saat, Fenton testi, 68 °C), termal ve mekanik dayanımı yüksek, gaz geçirgenlikleri (H₂ ve O₂) ve metanol geçirgenlikleri düşük PEMYP ve DMYP uygulamalarına uygun farklı polimerler projenin amacına uygun olarak sentezlenmiş ve elde edilen polimerler sülfonasyon işlemine tabi tutularak veya tutulmadan çalışmalarda kullanılmıştır. Elde edilen polimerlerin sülfonlanarak %70 sülfonasyon derecesine sahip ticari PEEK ile karışım membranları hazırlanmış ve SPEEK'in zayıf olan gaz geçirgenlik, hidrolitik kararlılık ve metanol geçirgenliği gibi yakıt pili açısından önemli performans özellikleri bu konuda ticari olarak bilinen Nafyon membranların üzerine çıkarılması sağlanmıştır. Elde edilen membranlar DMYP ve PEMYP sistemlerinde kullanılmaya aday membranlardır.

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No:110T143
Proje Başlığı: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili Uygulamaları İçin Poli(Arilen Eter) Esaslı Membranların Hazırlanması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr. Atilla Güngör (Proje Yürütücüsü) Prof. Dr. Nilhan Kayaman Apohan (Araştırmacı) Doç. Dr. Tülay İnan (Araştırmacı) Merve Gürtekin Seden (Araştırmacı)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Göztepe Kadıkoy 34722 İstanbul
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TUBİTAK ARDEB Tunus Caddesi No:80 06100 Kavaklıdere/ANKARA
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Kasım 2010-1 Kasım 2012
Öz (en çok 70 kelime) Proje çalışmalarında, metanolla çalışan yakıt pili için proton iletkenliği ve kimyasal kararlılığı yüksek, metanol geçirgenliği düşük yeni bir polimerik membran geliştirilmesi hedeflenmiştir. Projenin amacı flor içeren yeni fosfin oksit monomerlerinin sentezi ve bu monomerlerden çıkılarak poli(arilen eter)'lerin sentezlenmesidir. Bu polimerlerden membran uygulamaları şartları için yeterli özelliklere sahip olanlara sülfonasyon işlemi uygulanmıştır. Ayrıca karışım ve hibrit membranlar hazırlanarak performansları araştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçları projede hazırlanan karışım DMYP ve PEMYP kullanılabilecek performansa sahip potansiyel aday malzemeler olduğunu göstermiştir.
Anahtar Kelimeler: Polimer elektrolit membran, poli(arilen eter), yakıt pili, nanokompozit, fosfin oksit,sol-jel.
Sunuldu mu? Evet ☐ Gerekli Değil x Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

“Sulfonated PEEK and Novel Fluorinated Polymer Based Blends for Fuel Cell Applications” isimli makale hazırlandı.

Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşıdığını Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.

KAYNAKLAR

¹ Ramani, V. Fuel Cells. The Electrochemical Society Interface., (2006), s. 41- 44

² Devrim, YG , Rzaev, Z ; Piskin, E Physically and chemically cross-linked poly{[(Imaleic anhydride)-alt-styrene]-co-(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonicacid)}/poly(ethylene glycol) proton-exchange membranes Macromolecular Chemistry And Physics, 208 (2) (2007) 175-187

³ Pei, HQ , Hong, L , Lee, JY , Polymer electrolyte membrane based on 2- acrylamido-2-methyl propanesulfonic acid fabricated by embedded polymerization Journal Of Power Sources, 160 (2): 949-956.

⁴ Munakata, H; Chiba, H; Dokko, K; Hamagami, J; Takei, T; Kanamura, K Enhancement on proton conductivity of three-dimensionally ordered macroporous silica membrane by surface, Sulfonation Electroceramics In Japan VIII, 301(2005) 143-146.

⁵ Munakata, H; Chiba, H; Kanamura, K.; Enhancement on proton conductivity of inorganic-organic composite electrolyte membrane by addition of sulfonic acid group, Solid State Ionics, 176 (31-34) (2005) 2445-2450.

⁶ Kanamura, K; Mitsui, T; Munakata, H: Preparation of composite membrane between a uniform porous silica matrix and injected proton conductive gel polymer, Chemistry Of Materials, 17 (19) (2005) 4845-4851.

⁷ J.M.Bae, I.Honma, M.Murata, T. Yamamoto, M Rikukawa, N. Ogata, Properties Of Selected Sulfonated Polymers As Proton-Conduiting Electrolytes For Polymer Electrolyte Fuel Cells, Solid State Ionics 147 (2002) 189-194.

⁸ Bhuvanesh Gupta, Gunther G. Schere, James G. Highfield: Thermal Stability of Proton Exchange Membranes Prepared by Grafting of Styrene into Pre- Irradiated FEP Films and The Effect of Crosslinking, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 256 (1998) 81–84 (Nr. 4476).

⁹ By S. H. Chan and W. A. Tun: Catalyst Layer Models for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 1.

¹⁰ Masahira Watanabe, Hiroyuki Uchida and Hiroshi Igarashi: Effects of Polymer Electrolyte Membrane's Property on Fuel Cell Performances, *Macromol. Symp.* 156 (2000) 223–230

¹¹ Polk, W.D.; Wang, S.; Kim, Y.; Sankarapandian, M.; Glass, T.E.; McGrath, J.E.: Perfectly Alternating Poly(Arylene Ether Phosphine Oxide)-BPoly(Dimethylsiloxane) Copolymers, *Polymer Preprints*, 41(2) (2000) 1385. 175

¹² Polk, W.D.; Wang, S.; Kim, Y.; Sankarapandian, M.; Shobha, H.K.; Glass, T.E.; McGrath, J.E.: "Synthesis and Characterization of Segmented Poly(Arylene Ether Phosphine Oxide)-B-Poly(Dimethylsiloxane) Copolymers", *Polymeric Materials: Science & Engineering*, 84 (2001) 794.

¹³ Babb, D.A.; Bone, H.W.; Smith, D.W.; JR.; Rudolf P.W.: Perfluorocyclobutane Aromatic Ether Polymers. III. Synthesis and Thermal Stability of a Thermoset Polymer Containing Triphenylphosphine Oxide, *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1998) 2005–2012.

¹⁴ K. B. Wiles, Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, (2005), Blacksburg, Virginia

¹⁵ Ying-Chieh Yen , Yun-Sheng Ye , Chih-Chia Cheng , Chu-Hua Lu , Li-Duan Tsai , Jieh-Ming Huang , Feng-Chih Chang, The effect of sulfonic acid groups within a polyhedral oligomeric silsesquioxane containing cross-linked proton exchange membrane Polymer 51 (2010) 84–91

¹⁶ Sperling, D. And Cannon, J.S., *Strategies for a Hydrogen Transition*, The Hydrogen Energy Transition 3rd ed., Elsevier Academic Press, California, 9-11 (2004).

¹⁷ Halim, J., Büchi, F.N., Haas, O., Stamm, M. And Scherer, G.G., Characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle x-ray scattering, *Electrochimica Acta*, 39 (8-9): 1303-1307 (1994).

-
- ¹⁸ F. Schönberger; M. Hein ;J. Kerres, Preparation and characterisation of sulfonated partially fluorinated statistical poly(arylene ether sulfone)s and their blends with PBI, *Solid State Ionics* 178 (2007) 547–554.
- ¹⁹ Q.F. Li ;H.C. Rudbeck; A. Chromik; J.O. Jensen, C. Pan; T. Steenberg; M. Calverley; N.J. Bjerrum; J. Kerres, Properties, degradation and high temperature fuel cell test of different types of PBI and PBI blend membranes, *Journal of Membrane Science* 347 (2010) 260–270.
- ²⁰ F. Schönberger; A. Chromik; J. Kerres, Synthesis and characterization of novel (sulfonated) poly(arylene ether)s with pendent trifluoromethyl groups ,*Polymer* 50 (2009) 2010–2024
- ²¹ K. B. Wiles, Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005, Blacksburg, Virginia
- ²² Stone et al., US Pat. 5773480.
- ²³ M. Prober, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 968 (1952).
- ²⁴ M. Prober, U.S. Patent 2,651,627 (1953).
- ²⁵ R.B. Hodgdon, *J. Polymer Sci.* 6, 171 (1968).
- ²⁶ A. S. Aricò, P. Cretì, P. L. Antonucci and V. Antonucci, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1 (2) 66-68 (1998)
- ²⁷ Alberti, G.; Casciola, M. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003, 33, 129
- ²⁸ Bonnet, B.; Jones, D. J.; Rozière, J.; Tchicaya, L.; Alberti, G. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2000, 3, 87
- ²⁹ Kordesch, K., Simader, G. 1996. *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, Weinheim
- ³⁰ Raistrick, I.D., 1986, Modified Gas Diffusion Electrode for Proton Exchange Mebrane Fuel Cells. *Electrochemical Eng. EFCE. Publication Series. Pergamon Press* 51, 172-191.

-
- ³¹ Blomen, L.J.M.J. and Mugerwa, M.N.1993. Fuel Cell System. Plenum Press, New York
- ³² Acres, J.K., Frost, J.C. Hards, G.A. Potter, R.J. Ralph, T.R., Thompsett, D. Burstein, G.T. and Hutchings, G.J. 1997.
- ³³ Electrocatalysts for Fuel Cells. Catalysis Today, 38(4)393-400, Williams, K.R. and Burstein, G.T. 1997
- ³⁴ Parkinson, G., 1999. Fuel Cells: Generating Clean Power Onsite. Chemical Engineering, 43-45.
- ³⁵ Singh, R., 1999, "Will developing countries spur fuel cell surge?", Chemical Engineering Progress, March 1999, 59-66
- ³⁶ Mallant, R.K.A.M. PEMFC systems: the need for high temperature polymers as a consequence of PEMFC water and heat management. Journal of Power Sources. 2003, 118, s. 424.
- ³⁷ Mauritz, K.A., Moore, R.B. Chem. Rev. 2004, 104, s. 4535.
- ³⁸ Ramani, V. Fuel Cells. The Electrochemical Society Interface. 2006, s. 41- 44.
- ³⁹ Singh, R., 1999, "Will developing countries spur fuel cell surge?", Chemical Engineering Progress, March 1999, 59-66
- ⁴⁰ Kordesch, K., Simader, G. 1996. Fuel Cells and Their Applications, VCH, Weinheim
- ⁴¹ Department of Defense Fuel Cell Program <http://www.dodfuelcell.com/>
- ⁴² Thampan, T., Malhotra, S., Zhang J., Datta, R, 2001, "PEM fuel cell as a membrane reactor" Catalysis Today, 67, 15-32
- ⁴³ Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. Journal of membrane science. 2005, 259, s. 10-26.

-
- ⁴⁴ Hickner, M.A., Ghassemi, H., Kim, Y.S., Einsla, B. R., McGrath. J.E. Alternative Polymer Systems for Proton exchange Membranes (PEMs). *Chem. Rev.* 2004, 104, s. 4587-4612.
- ⁴⁵ Rikukawa, M., Sanui, K. Proton - conducting polymer electrolytes membranesbased on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science* . 2000, 25, s. 1463.
- ⁴⁶ Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *Journal of membrane science.* 2005, 259, s. 10-26.
- ⁴⁷ Motupally, S., Becker, A.J. , Weidner, J.W. Diffusion water in Nafion 115 membranes. *Journal of electrochemical society.* 2000, 147, s. 3171-3177
- ⁴⁸ Livingston, D.I., Kamath, P.M., Corley, R.S. Poly a,b,b trifluorostyrene. *Journal of polymer science.* 1956, pp. 485-490.
- ⁴⁹ Wei, J., Stone, C., Steck, A.E., Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and ion exchange membranes formed therefrom. WO 95/08581 Ballard Power Systems, 30 March 1995.
- ⁵⁰ Steck, A. Stone, C. Development of BAM membranes for fuel cell applications. Montreal, Kanada : Savadogo, O., Roberge, P.R., 1997. *Proceedings of the 2nd International Symposium on new materials for fuel cell and modern battery systems.* s. 792
- ⁵¹ Hogarth, M., Glipa, X. High Temperature membranes for Solid Polymer Fuel Cells. s.l. : Johnson Matthey Technology Centre, 2001. ETSU F/02/00189/REP.
- ⁵² Ehrenberg, S.G., Serpico, J.M., Wnek, G.E., Rider J.N. Fuel cell incorporating novel ion-conducting membrane. 5.679.482 ABD, 1997. Dais Corporation.
- ⁵³ Serpico, J.M., Ehrenberg, S.G., Fontanella, J.J., Jiao, X. , Perahia, D., McGrady K.A., Sanders, E.H., Kellogg, G.E., Wnek, G.E. Transport and structural studies of sulfonated styrene - ethylene copolymer membranes. *Macromolecules.* 2002, 35, s. 5916
- ⁵⁴ Wang, S., McGrath, J. E. Synthesis of Poly(arylene ether)s. *Synthetic Methods in Step - Growth Polymers.* 2003, s

-
- ⁵⁵ Michael A. Hickner, Hossein Ghassemi, Yu Seung Kim, Brian R. Einsla, and James E. McGrath Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs), *Chem. Rev.* 2004, 104, 4587-4612
- ⁵⁶ Shobha, H.K.; Sankarapandian, M.; Glass, T.E.; McGrath, J.E.: Sulfonated Aromatic Diamines as Precursors for Polyimides for Proton Exchange Membranes, *Polymer Preprints*, 41(2) (2000) 1298
- ⁵⁷ McGrath, J.E.: Advanced Materials for PEM-Based Fuel cell Systems, DOE Award number: DE-FC36-01GO11086, Period Covered: 10/1/2001- 3/31/2005
- ⁵⁸ Wang, F.; Hickner, M.; Ji, Q.; Harrison, W.; Mecham, J.; Zawodzinski, T.A.; McGrath, J.E.: Synthesis of Highly Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Random (Statistical) Copolymers Via Direct Polymerization, *Macromol. Symp.*, 175 (2001) 387-395.
- ⁵⁹ Harrison, W.L.; Wang, F.; Mecham, J.B.; Bhanu, V.A.; Hill, M.; Kim, Y.S.; McGrath, J.E.: Influence of the Bisphenol Structure on the direct Synthesis of Sulfonated Poly(Arylene Ether) Copolymers. I, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41 (2003) 2264-2276.
- ⁶⁰ Wiles, K.B.: High Performance Disulfonated Poly(Arylene Sulfone) Co- and Terpolymers for Proton Exchange Membranes for Fuel Cell and Transducer Applications: Synthesis, characterization and Fabrication of Ion Conducting Membranes, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, (2005) 22-95.
- ⁶¹ Kim, Y.S.; Wang, F.; Hickner, M.; Zawodzinski, T.A.; McGrath, J.E.: Heteropolyacid/Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Composites for Proton Exchange Membranes Fuel Cells, *Polymeric Materials: Science & Engineering*, 85 (2001) 520.
- ⁶² Kim, Y.S.; Wang, F.; Hickner, M.; Zawodzinski, T.A.; McGrath, J.E.: Fabrication and Characterization of Heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/ Directly Polymerized Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Copolymer Composite Membranes for Higher Temperature Fuel Cell Applications, *Journal of Membrane Science*, 212 (2002) 263-282.

-
- ⁶³ Rusch-Salazar, L.A.; Bloom, P.D.; Sheares, V.V.: Synthesis of Functional Poly(Arylene Phosphine Oxide)s, *Polymer Preprints*, 42(2) (2001) 591.
- ⁶⁴ Riley, D.J.; Güngör, A.; Srinivasan, S.A.; Sankarapandian, M.; Tchatchoua, C.; Muggli, M.W.; Ward, T.C.; McGrath, J.E.: Synthesis and Characterization of Flame Resistant Poly(Arylene Ether)s, *Polymer Engineering and Science*, 37(9) (1997) 1501-1511.
- ⁶⁵ Shobha, H.K.; Smalley, G.R.; Sankarapandian, M.; McGrath, J.E.: Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(Arylene Ether)s Based on Functionalized Triphenyl Phosphine Oxide for Proton Exchange Membranes", *Polymer Preprints*, 41(1) (2000) 180.
- ⁶⁶ Mecham, J.; Shobha, H.K.; Wang, F.; Harrison, W.; McGrath, J.E.: Synthesis and Characterization of Controlled Molecular Weight Sulfonated Aminofunctional Poly(Arylene Ether Sulfone)s prepared by Direct Polymerization, *Polymer Preprints*, 41(2) (2000) 1338.
- ⁶⁷ Wang, F.; Hickner, M.; Kim, Y.S.; Zawodzinski, T.A.; McGrath, J.E.: Direct Polymerization of Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Random (Statistical) Copolymers: Candidates for New Proton Exchange Membranes, *Journal of Membrane Science*, 197 (2002) 231-242. 173.
- ⁶⁸ Lufrano, F.; Gato, I.; Staiti, P.; Antonucci, V.; Passalacqua, E.: Sulfonated Polysulfone Ionomer Membranes for Fuel Cells, *Solid State Ionics*, 145 (2001) 47-51.
- ⁶⁹ Byun, I.S.; Kim, I.C.; Seo, J.W.: Pervaporation Behavior of Asymmetric Sulfonated Polysulfones and Sulfonated Poly(Ether Sulfone) Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (2000) 787-798.
- ⁷⁰ Paul, D. R.; Newman, S., Eds. *Polymer Blends*; Academic Press: New York, 1978.
- ⁷¹ Noshay, A.; McGrath, J. E. *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*; Academic Press: New York, 1977
- ⁷² Paul, D.R.; Bucknall, C., *Polymer Blends Vol.I. Formulation, Formulation, V. II, Performance* John Wiley & Sons: New York, 2000.
- ⁷³ Katime, I.A.; Iturbe, C.C., in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J.C. Salamón, Ed., CRD Press, New York, 1996.

-
- ⁷⁴ Olabisi, O.; Robeson, L. M.; Shaw, M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*; Academic Press: New York, 1979.
- ⁷⁵ van Zyl, A.J.; Kerres, J.A.; Cui, W.; Junginger, M., *J. Membr. Sci.* 1997, 137, 173.
- ⁷⁶ Wilhelm, F.G.; Punt, I.G.M.; van der Vegt, N.F.A.; Strathmann, H.; Wessling, M., *J. Membr. Sci.* 2001, 5138, 1.
- ⁷⁷ Bowen, W.R.; Doneva, T.A.; Yin, H.B., *J Membr. Sci.* 2001, 181, 253.
- ⁷⁸ Jorissen, L.; Gogel, V.; Kerres, J.; Garche, J., *J. Power Sources* 2001, 2578, 1.
- ⁷⁹ Kerres, J.; Ullrich, A., Meier, F.; Haring, T., *Solid State Ionics* 1999, 125, 243.
- ⁸⁰ Kerres, J.; Ullrich, A., Meier, F.; Haring, T.; Baldauf, M.; Gebhardt, U.; Preidel, W., *J. New Mater. Electrochem. Soc.* 2000, 3, 229.
- ⁸¹ Mikhailenko, S.D.; Zaidi, S.M.J.; Kaliaguine, S., *J. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys.*, 2000, 38(1), 1386.
- ⁸² Deimede, V.; Voyiatzis, G.A.; Kallitsis, J.K.; Qingfeng, L.; Bjerrum, N.J., *Macromolecules* 2000, 33, 7609.
- ⁸³ Werbrugge, M.W.; Hill, R.F.; Schneider, E.W., *J. Am. Inst. Chem. Eng.* 1992, 38, 93.
- ⁸⁴ Savadogo, O., *J. New Mat. Electrochm. Sys.* 1998, 1, 47.
- ⁸⁵ Pletcher, D.; Walsh, F.C., Eds., in *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, New York, 1990, p.179.
- ⁸⁶ Velev, O.; Tran, D., Srinivassan, S., Appleby, A.J.; Dhar, H.P., in *The Electrochem. Soc. Ext. Abst.* May 1996, Abst No. 29.

-
- ⁸⁷ Kolde, J.A.; Bahar, B.; Wilson, M.S.; Zawodzinski, T.A.; Gottesfeld, S., in *Proc. 1st Int. Symp. on Proton Conducting Membranes Fuel Cells*, S. Gottesfeld, G. Halpert, and A. Landgrebe, Eds., 1995, p. 193.
- ⁸⁸ Savadogo, O., *J. New Mat. Electrochem. Sys.* 1998, 1, 47
- ⁸⁹ Hogarth M., Glipa X., High Temperature Membranes for solid polymer fuel cells, Renewable Energy Programme, ETSU, F/02/00189/REP, 2001
- ⁹⁰ Wilhelm, F.G., Punt, I.G.M., Van der Vegt, N.F., Strathmann, H ve Wessling, J. *Membr. Sci.*, 2001,1.,5138
- ⁹¹ Keres, J., Ulrich, A., Meier and Haring, T. *Solid State Ionics*, 1999, 125,243
- ⁹² Deimede, V., Voyiatzis, G.A., Kallittsis, J.K., Qingfeng, L. And Bjerrum,N.J. *Macromolecules*, 2000,33,7610
- ⁹³ Bahar, B., Hobson, A.R, Kolde, J.A., and Zuckerbrod, D. US Patent, 5,547,551,1996
- ⁹⁴ Karal O., Preparation of Poly(vinyl chloride) Blends: Spectroscopic, Thermal, Viscosimetric, Mechanical and Surface Characterizations, Ph.D. Thesis, İstanbul Technical University, Institute of Science and Technology, November 1998, 1-34
- ⁹⁵ Kerres J. A., Blended and Cross-Linked Ionomer Membranes for Application in Membrane Fuel Cells, *Fuel Cells* Volume 5, Issue 2, APRIL, 2005, Pages: 230-247
- ⁹⁶ Zhang W., C.-M. Tang, J. Keres, Development and characterization of sulfonated-unmodified and sulfonated-aminated PSU Udel® blend membranes, *Separation and Purification Technology*, 22-23 (2001) 209–221
- ⁹⁷ Swier S, Shaw MT, Weiss RA, Morphology control of sulfonated poly(ether ketone ketone) poly(ether imide) blends and their use in proton-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 270 (1-2): 22-31 FEB 15 2006
- ⁹⁸ Wu HL, Ma CCM, Liu FY, et al. Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes *European Polymer Journal*, 42 (7): 1688-1695 JUL 2006

-
- ⁹⁹ Zaidi SMJ, Preparation and characterization of composite membranes using blends of SPEEK/PBI with boron phosphate, *Electrochimica Acta* 50(24): 4771-4777 AUG 30 2005
- ¹⁰⁰ Kerres, Jochen; Cui, Wei; Disson, Ralf; Neubrand, Wolfgang, Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU Crosslinked PSU blend membranes by alkylation of sulfinate groups with dihalogenoalkanes, *Journal of Membrane Science*, 1998, 139, 227-241
- ¹⁰¹ Kerres J., Covalent-Ionically Cross-linked Poly(Etheretherketone)-Basic Polysulfone Blend Ionomer Membranes, *Fuel Cells* ,6, 3-4, AUGUST, 2006, 251-260
- ¹⁰² WESTCOTT, S.L., Nanoparticle Assemblies and Interactions, (Doktora Tezi), Rice University, Texas, USA, (1997)
- ¹⁰³ CHEN, Y., Zhou S., Yang H., Gu, G., Wu, L., Preparation and Characterization of Nanocomposite Polyurethane, *Journal of Colloid and Interface Science* 279, 370–378, (2004)
- ¹⁰⁴ Astm D, Determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting 1434-1482.
- ¹⁰⁵ ASTM D 570-81
- ¹⁰⁶ Murder, M. 2003. Basic principles of membrane technology. 2. The Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 2003.
- ¹⁰⁷ Zhang, X. Preparation and characterization of proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. Spain : Department of chemical Engineering, Universitat Rovira i Virgili (URV), 2005.
- ¹⁰⁸ Büchi, F.N., Gupta, B., Haas, O., Scherer, G. G. Study of radiation-grafted FEP-Gpolystyrene membranes as polymer electrolyte in fuel cells. *Electrochimica Acta*. 1995, Cilt 3, 40, s. 345.

-
- ¹⁰⁹ Gao, Q, Pintauro, P.N., Tang, H., O'Connor, S. Sulfonated and crosslinked polyphosphazene - based proton - exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 1999, Cilt 2, 154, s. 175-181.
- ¹¹⁰ Watanabe, M. Solid polymer electrolyte fuel cell. 5,472,799 1995. US. Stonehart Associates Inc.
- ¹¹¹ Zhang L., *Journal of Electrochemical Society*, 153 (6), A1062-A1072 (2006)
- ¹¹² Wang, Z., Li, X., Zhao, C., Ni, H., Na, H. Sulfonated Poly(ether ether sulfone) Copolymers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 104, s. 1443–1450.
- ¹¹³ John Y. Lee, Celan Generation of a Fluoroaryl Grignard Reagent, *US Patent 6,248,265 B1*, Jun. 19, 2001
- ¹¹⁴ Hideo Wakami and Jun-ichi Yoshida, *Grignard Exchange Reaction Using a Microflow System: From Bench to Pilot Plant*, *Organic Process Research & Development* 2005, 9, 787-791
- ¹¹⁵ Abhishek R., Michael A. Hickner, Brian R. Einsla, William L. Harrison, James E. McGrath, Synthesis and Characterization of Partially Disulfonated Hydroquinone-Based Poly(arylene ether sulfone)s Random Copolymers for Application as Proton Exchange Membranes, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 47, 384–391 (2009)
- ¹¹⁶ Xuhui Ma, Chunjie Zhang, Guyu Xiao, Deyue Yan, Guoming Sun, Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(phthalazinone ether phosphine oxide)s by Direct Polycondensation for Proton Exchange Membranes, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46, 1758–1769 (2008)
- ¹¹⁷ David P. Bernal, Laura Bedrossian, Kelly Collins, and Eric Fossum, *Effect of Core Reactivity on the Molecular Weight, Polydispersity, and Degree of Branching of Hyperbranched Poly(arylene ether phosphine oxide)s*, *Macromolecules* 2003, 36, 333-338

-
- ¹¹⁸ Kucera, F., Jancar, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers : A Review. Polymer Engineering and Science. May 1998, Cilt 5, 38, s. 783-791
- ¹¹⁹ Cerfontain, H. Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation. New York : Wiley, 1968
- ¹²⁰ Cervinka, O. Chemistry of Organic Compounds. Czech Republic : SNTL Alfa Prague, 1985. s. 812
- ¹²¹ Kucera, F., Jancar, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers : A Review. Polymer Engineering and Science. May 1998, Cilt 5, 38, s. 783-791
- ¹²² Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. Journal of Membrane Science. 2003, 225, s. 63-76
- ¹²³ Huang, R. Y. M., SHAO, P., Burns, C. M. , Feng, X. Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone)(PEEK): Kinetic Study and Characterization. Journal of Applied Polymer Science. 2001, 82, s. 2651–2660
- ¹²⁴ Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. Journal of Membrane Science. 2003, 225, s. 63-76
- ¹²⁵ Guan, R., Gong, C., Lu, D., Zou, H., Lu W. Development and Characterization of Homogeneous Membranes Prepared from Sulfonated Poly(phenylene oxide). Journal of Applied Polymer Science. 2005a, 98, s. 1244-1250.
- ¹²⁶ Guan, R., Zou, H., Lu, D., Gong, C., Liu Y. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. European Polymer Journal. 2005b, 41, s. 1554–1560
- ¹²⁷ Lu, D., Zou, H., Guan, R., Dai, H., Lu, L. Sulfonation of Polyethersulfone by Chlorosulfonic Acid. Polymer Bulletin. 2005, 54, s. 21–28
- ¹²⁸ Steck, A. Montreal : Savagado, O., Roberge, P.R., Veziroğlu, T.N., 1995. Proceedings of the first international symposium on new materials for fuel cell systems . s. 74

¹²⁹ WO 99/38896 Ion-Conducting Membrane for Fuel Cell PCT/US99/01777

¹³⁰ Bailly, C., Williams, D. J., Karasz, F. E., MacKnight, W. J., Polymer, 1987, Vol 28,1009 – 1016.

¹³¹ Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., Kaliaguine, S., J. Membr. Science, 2004, 229, 95–106.

¹³² T. Inan , H. Dogan , E. E. Unveren , E. Eker, Sulfonated PEEK and fluorinated polymer based blends for fuel cell applications: Investigation of the effect of type and molecular weight of the fluorinated polymers on the membrane's properties, international journal of hydrogen energy 2010, 35, 12038-12053

¹³³ C. Kizilkaya, S. Karataş, N. Kayaman Apohan, A. Güngör, Journal of Applied Polymer Science Vol. 115, Issue 6, pages 3256-3264, 15 March 2010

¹³⁴ Dae Sik Kim, Baijun Liu, Michael D. Guiver, Influence of silica content in sulfonated poly(arylene ether ether ketone ketone) (SPAEEKK) hybrid membranes on properties for fuel cell application, Polymer 47 (2006) 7871-7880

¹³⁵ Seung-Hee Park, Preparation of organic/inorganic composite membranes using two types of polymer matrix via a sol–gel process, Journal of Power Sources 181 (2008) 259–266

¹³⁶ Lingchao Fu, Huiying Liao, Guyu Xiao, Deyue Yan Sulfonated poly(arylene ether)s with high content of phosphine oxide moieties for proton exchange membranes, Journal of Membrane Science, 389, (2012), 407– 415

¹³⁷ J.P. Quentin, Sulfonated Polyarylether Sulfones, *US Patent 3,709,841*, 1973.; (b) Brousse, C.L.; Cheapurlet, R.; Quentin, J.P., *Desalination* 1976, 18, 137.

¹³⁸ J. A. Kerres, D. Xing, F. Schönberger, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 44, 000–000 (2006)

¹³⁹ S. Tsushima, K. Teranishi and S. Hirai, "Experimental Eludication of Proton Conducting Mechanism in a PEM of FC by Nuclei Labeling MRI, Research Center for Carbon Recycling&Energy, Tokya Inst of Technology

¹⁴⁰ Shaoguang Feng, Yuming Shang, Yingzi Wang^a, Xiaofeng Xie, V.K. Mathur, Jingming Xu, Organic–inorganic crosslinked and hybrid membranes derived from sulfonated poly(arylene ether sulfone)/silica via sol–gel process, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2541–2548