



Makale / Research Paper

PEM Yakıt Hücreleri için Sülfone Polieter Eter Keton (sPEEK) Elektrolitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu: Sülfonasyon Derecesi Etkisi

Mesut YILMAZOĞLU

Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü. 77100 Yalova/TÜRKİYE
mesut.yilmazoglu@yalova.edu.tr

Received/Geliş: 22.11.2019

Accepted/Kabul: 11.02.2020

Öz: Bu araştırma, proton değişim membran (PEM) yakıt hücrelerinde proton taşıyıcı olarak kullanılan ticari membranlara alternatif olabilecek sülfone polieter eter keton (sPEEK) membranların sentezi ve karakterizasyonu ile ilgilidir. Çalışmada saf PEEK membran matrisinin farklı sürelerde (1, 2 ve 3 saat) sülfonasyonu, sülfonasyon derecesi farklı membranlar üretilmiş, hazırlanan membranların yapısal ve termomekanik karakterizasyonu gerçekleştirilerek standart yakıt hücresi çalışma koşullarında proton iletkenlikleri belirlenmiştir. Hazırlanan sülfone polimerik membranların termomekanik davranışları ve proton iletkenlikleri sülfonasyon derecelerine bağlı olarak değerlendirilmiştir. Membranların termal dayanımları termogravimetrik analizlerle (TGA) incelenmiş, tüm ürünler standart yakıt hücresi çalışma koşulları için yüksek termal kararlılık sergilemişlerdir. Proton iletkenlik değerleri ve iyon değişim kapasiteleri sülfonasyon süresi ve sülfonasyon derecesiyle artmış, en yüksek iletkenlik değerleri % 81.44 sülfonasyon derecesi ile hazırlanan sPEEK-3 membranlarında gözlenmiştir. sPEEK-3 membranları için 300-330 K sıcaklık aralığında en yüksek proton iletkenlik değerine (3.38×10^{-2} S/m) 330 K sıcaklıkta ulaşılmıştır. sPEEK-3 membranların mekanik mukavemeti dinamik mekanik analizle (DMA) incelenmiş, depolama modülü (E' : 0.23 GPa) ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g : 143°C) değerlerinin ticari Nafion 212 proton taşıyıcı membranlarla mukayese edilebilir seviyelerde olduğu gözlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, hazırlanan sPEEK-3 membranlarının termomekanik kararlılıklarının ve iletkenlik değerlerinin standart PEM yakıt hücresi işletme koşullarında alternatif olabilecek düzeyde olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Yakıt hücresi; PEM; iletkenlik; polieter eter keton.

Synthesis and Characterization of Sulfonated Polyether Ether Ketone (sPEEK) Electrolytes for PEM Fuel Cells: Effect of Sulfonation Degree

Abstract: This research is concerned with the synthesis and characterization of sulfonated polyether ether ketone (sPEEK) membranes which may be an alternative to commercial membranes used as proton carriers in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. In this study, membranes of different degree of sulfonation were produced by sulfonation of pure PEEK membrane matrix at different times (1, 2 and 3 hours). Structural and thermomechanical characterization of prepared membranes were performed and proton conductivity was determined under standard fuel cell conditions. Thermomechanical behavior and proton conductivity of sulfonated polymeric membranes were evaluated according to the degree of sulfonation. The thermal strengths of the membranes were examined by thermogravimetric analysis (TGA) and all products showed high thermal stability for standard fuel cell operating conditions. Proton conductivity values and ion exchange capacities increased with sulfonation time and degree of sulfonation and highest conductivity values were observed in sPEEK-3 membranes prepared with a degree of sulfonation of 81.44%. The maximum proton conductivity (3.38×10^{-2} S/m) for sPEEK-3 membranes in the 300-330 K temperature range was reached at 330 K temperature. The mechanical strength of sPEEK-3 membranes was investigated by dynamic mechanical analysis (DMA) and storage module (E' : 0.23 GPa) and glass transition temperature (T_g : 143°C) values were comparable to those of commercial Nafion 212 proton carrier membranes. As a result of this study, the thermomechanical stability and conductivity values of the prepared sPEEK-3 membranes were found to be an alternative level under standard PEM fuel cell operating conditions.

Keywords: Fuel cell; PEM; conductivity; polyether ether ketone.

Bu makaleye atıf yapmak için

Yilmazoğlu, M., "PEM Yakıt Hücreleri için Sülfone Polieter Eter Keton (sPEEK) Elektrolitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu: Sülfonasyon Derecesi Etkisi", El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi, 2020, 7.(2); 424-435.

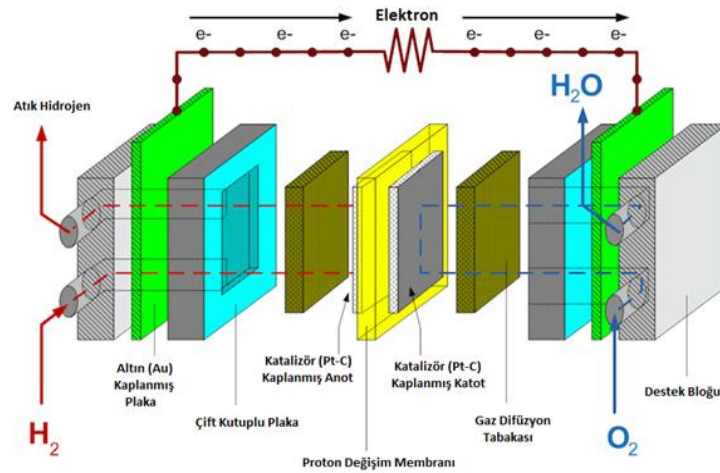
How to cite this article

Yilmazoğlu, M., "Synthesis and Characterization of Sulfonated Polyether Ether Ketone (sPEEK) Electrolytes for PEM Fuel Cells: Effect of Sulfonation Degree", El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2020, 7. (2); 424-435.

1. Giriş

Endüstriyel gelişmeler ve şehirleşmenin sebep olduğu enerji ihtiyacı, birincil kaynaklardan olan fosil yakıtlara talebi giderek artırmakta; mevcut fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması da, bu artan enerji ihtiyacını karşılayacak yeni enerji kaynaklarının keşfini zorunlu kılmaktadır. Bununla birlikte, fosil yakıt kaynaklarının küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi evrensel tehditlere yol açacak çevre kirliliğinin öncü sebeplerinden biri olduğu da bilinen bir gerçektir. Devletler, bu küresel tehdidi uzun vadeli, sürdürülebilir enerji politikaları ve projeleri ile önlemeyi hedeflemekte; araştırmacılar da mevcut problemlere önlem olarak yeni, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynakları ve teknolojilerini geliştirmeye yönelik büyük bütçeli çalışmalar gerçekleştirmektedir. Mevcut fosil yakıt kaynaklarına alternatif olabileceği öngörülen başlıca enerji kaynakları güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidroelektrik enerji, biokütle enerjisi, jeotermal enerji, nükleer enerji ve yakıt hücresi teknolojilerini de içeren hidrojen enerjisidir. Hidrojen, karbon bazlı yakıtlardan daha verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürülebileceğinden gelecekteki uygulamalar için enerji taşıyıcısı olarak iyi bir alternatiftir. Ayrıca hidrojen cihazları, sıfıra yakın karbon salınımı ürettiği için çevre dostudur. Yakıt hücreleri, yakıt olarak kullanılan hidrojen ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda doğrudan enerji üretirler. Hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücrelerinin veriminin yüksek, çevre dostu ve güvenli olması yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır [1-4].

Proton değişim membran (PEM) yakıt hücresi, çift kutuplu plakalar, difüzyon tabakaları, elektrotlar (anot ve katot) ve bu elektrotların arasında yer alan proton değişim membranından ibaret bir yapı teşkil eder. Bu söz konusu hücre sisteminde elektrotlar ve elektrotlar arasında yer alan membran elektrolit, yakıt hücresinin çekirdeğini oluşturur. Bu yapıya Membran Elektrot Yığını (MEA) adı verilir. MEA yapısında elektrotlar arasında bulunan membranın, gaz halindeki reaktanların ayrılması, protonların anottan katoda iletilmesi, elektronların elektriksel olarak yalıtılması ve katalizörün desteklenmesi gibi farklı fonksiyonları vardır [5]. Hücre performansı ve verimliliği hususunda büyük öneme sahip bu fonksiyonlar göz önüne alındığında PEM yakıt hücrelerinde kullanılacak membranlar, sulu ve susuz çalışma şartlarında yüksek proton iletkenliği, PEM yakıt hücresi çalışma şartlarında yüksek kimyasal/elektrokimyasal/termal kararlılık, mekanik dayanıklılık, MEA yapısı oluşumunda kolay adaptasyon ve düşük üretim maliyeti gibi bir takım gereklilikleri karşılamalıdır [6].



Şekil 1. PEM yakıt hücresi tek hücre yapısı.

PEM yakıt hücresi, proton değişim membranının tamamen suya doymun olduğu koşullarda ve 80°C işletim sıcaklığında yüksek performansla çalışmaktadır. Bu çalışma şartlarında, perflorosülfonik asit (PFSA) membranlar, üstün kimyasal ve elektrokimyasal kararlılıklarının yanı sıra yüksek proton iletkenlik özelliklerine sahip oldukları için PEM yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. DuPont

firması tarafından üretilen Nafion adlı perflorosülfonik PFSA kopolimeri, polimer elektrolit membranlar arasında en bilineni ve yakıt hücresi uygulamalarında kullanılanıdır. Nafion ticari membran, yakıt hücresi uygulamalarında gösterdiği üstün kimyasal ve fiziksel özelliklerin yanı sıra hücre performansını ve operasyon koşullarını sınırlayıcı özellikler de taşımaktadır. Nafionun yüksek iyonik iletkenlik özelliğinin membran nemliliğine bağlı olması, dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda ve susuz çalışma şartlarında iletkenlik özelliğini önemli ölçüde yitirmesi bu sınırlayıcı özelliklerdir. Bununla birlikte Nafion membranın çalışma şartlarında açığa çıkan karbon monoksitin yol açtığı katalizör (platin) zehirlenmesi ve bu sınırlı çalışma şartlarında yüksek saflıkta hidrojen kullanma zorunluluğu da yakıt hücresi maliyetini ve hücre performansını olumsuz etkilemektedir [7].

Son yıllarda bu konuda gerçekleştirilen çalışmalar, ticari membranlara alternatif olabilecek proton değişim membranlarının geliştirilmesini amaçlamaktadır. Polisülfon (PS), polibenzimidazol (PBI), polieter eter keton (PEEK) gibi aromatik polimerlerin sülfonasyonu ile üretilen sülfone polimer matrisleri yakıt hücresi uygulamalarında istenen proton iletkenliği değerlerini gösterebilecek polimerik membranlar olarak dikkat çekmektedir. Bu sayılan yapılar arasında, sülfone polieter eter keton (sPEEK) ve bu yapının modifikasyonu ile elde edilmiş kompozit membranlar, ticari membranla (Nafion) karşılaştırılabilir (veya üstün) proton iletkenliklerinin yanı sıra, üstün termomekanik/termokimyasal dirençleri ve düşük üretim maliyetleriyle güçlü bir alternatif olarak öne çıkmaktadır [8-11].

Literatürde birçok çalışma sPEEK membranların yakıt hücresi çalışma şartlarında üstün termomekanik dayanıklılık sergilediğini ve uzun hücre ömrüne sahip olabildiğini göstermektedir. Bu membranların hücre performansları değerlendirildiğinde, termomekanik özellikler ve proton iletkenliğini etkileyen ana faktör sülfonasyon derecesidir. Sülfonasyon derecesi arttıkça sülfone polimerlerin yüksek proton iletkenliği göstereceği düşünülmektedir. Buna karşın, polimer yapısında hidroksil radikalinden kaynaklanan bozulma nedeniyle artan sülfonasyon derecesi termomekanik özelliklerde de olumsuz etki göstermektedir. Bu nedenle yakıt hücresi koşullarında kullanılacak sülfone polimer matrisinin proton iletkenliğinin yanı sıra uygun termomekanik dayanım göstermesi sülfonasyon derecesinin optimizasyonu ile mümkün olabilecektir [12-15].

Bu çalışmada ticari SPEEK polimer matrisi ile üç farklı sülfonasyon derecesine sahip polimerik membranlar üretilmiştir. Membranların yapısal ve termomekanik karakterizasyonları gerçekleştirilmiş, proton iletkenlikleri belirlenerek yakıt hücresi uygulamaları için kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Polieter eter keton (PEEK) Röchling Sustaplast SE & Co.Kg firmasından temin edildi ve kullanımından önce 24 saat boyunca 65 °C'de kurutuldu. Sülfürik asit (H₂SO₄, % 95-97) Merck firmasından temin edildi. Çözücü N, N-metilpirolidon (NMP, susuz,% 99.8) Aldrich firmasından tedarik edildi ve işlem görmedi. Sodyum hidroksit (NaOH, ACS reaktif, ≥97.0, peletler) ve sodyum klorür (NaCl, BioXtra, ≥% 99.5) Merck firmasından temin edilerek alındığı şekilde kullanıldı.

2.2. Sülfone Polieter Eter Keton Membranların Hazırlanması

Öncelikle, 1 g kurutulmuş PEEK, 10 mL H₂SO₄ içerisinde çözündürüldü. Sülfonasyon işlemi, 80 °C'de üç farklı reaksiyon süresinde (1, 2 ve 3 saat) gerçekleştirildi. Sülfonasyon işlemi ile koyu kırmızı viskoz bir çözelti elde edildi. Elde edilen koyu kırmızı viskoz sıvı, ısıyı uzaklaştırmak ve reaksiyonu sonlandırmak için yavaş yavaş 1 L distile su/buz karışımına damlatıldı. Damla şeklini

alan sülfone polimerler, yapıdaki fazla sülfürik asidi gidermek için distile suyla pH 5-6'ya kadar yıkandı ve sPEEK, 65 °C'de 48 saat boyunca kurutuldu. Sülfone polimerlerin sülfonasyon dereceleri (SD) ve iyon değişim kapasiteleri (İDK), reaksiyon süresine bağlı olarak tüm reaksiyon setleri için tanımlandı. Ardından belirli miktarda sPEEK tartılarak uygun çözücüde (NMP) çözüldürülerek 2 saat boyunca karıştırıldı. Karışımlar, çözücüyü uzaklaştırmak için cam petri kaplarına dökülerek 40 °C'de 48 saat boyunca bekletildi ve elektrolit membranlar elde edildi.

2.3. Karakterizasyonlar

İlk olarak, polimer elektrolit olarak kullanılacak sülfone polimer yapıların iyon değişim kapasitesi değerleri (İDK) hesaplandı. İDK'nin belirlenmesi işlemlerinde, 0.1-0.2 g kurutulmuş sPEEK numuneleri, H⁺ ve Na⁺ iyonlarının sülfonik asit gruplarında yer değiştirmesine izin vermek için 50 °C'de 50 mL doymuş NaCl çözeltisi içinde bekletildi. Çözelti daha sonra 0.1 N NaOH ile titre edildi ve aşağıdaki denklemle ürünlerin iyon değişim kapasiteleri hesaplandı:

$$\text{İDK} = (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) / W_p \quad (1)$$

burada V_{NaOH} = NaOH sarfiyatı; N_{NaOH} = NaOH normalitesi, W_p = iyon değişiminden sonra kuru polimer ağırlığıdır. Sülfone polimerlerin sülfonasyon dereceleri (SD), elde edilen İDK değerleri kullanılarak aşağıdaki formül ile hesaplandı:

$$\text{SD} (\%) = [(288 \times \text{İDK}) / (1000 - 103 \times \text{İDK})] \times 100 \quad (2)$$

burada $M_0 = 288 \text{ g mol}^{-1}$, polimer (PEEK) tekrar biriminin kütlesi; $M_1 = 103 \text{ g mol}^{-1}$, SO_3Na grubunun molar kütlesidir. Membranların su tutma kapasitesi değerleri 80 °C'de ASTM D 570-98 standardına uygun olarak belirlendi. Sülfone membranlar öncelikle etüvde 105 °C'de 1 saat, 50 °C'de 24 saat bekletildi, oda sıcaklığında soğutuldu ve tartıldı. Kuru tartılmış numuneler 24 saat boyunca 80 °C deiyonize suda tutularak yüzeydeki fazla su giderilerek tekrar tartıldı. Su tutma kapasitesi değerleri, aşağıdaki denklemle hesaplandı:

$$\text{Su Tutma Kapasitesi} (\%) = 100 \times [(W_{\text{yaş}} - W_{\text{kuru}}) / W_{\text{yaş}}] \quad (3)$$

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri, sülfone polimerlerin yapısal karakterizasyonu için gerçekleştirildi. Analizler, ATR birimi içeren Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı ile, 650-4000 cm^{-1} dalga boyunda ve oda sıcaklığında yapıldı.

Termogravimetrik analizler (TGA), üretilen proton değişim membranlarının termal karakterizasyonu için kullanıldı. Analizler, azot atmosferi altında, 25-800 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk'lık bir ısıtma hızında, SEIKO TG / DTA 6300 cihazı ile gerçekleştirildi.

Dinamik mekanik analizler (DMA), geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında proton değişim membranlarının mekanik özelliklerini incelemek için gerçekleştirildi. Analizler SEIKO DMS 6100 cihazı ile 25-250 °C sıcaklık aralığında ve 2 °C/dk ısıtma hızında yapıldı.

Proton iletkenlik ölçümleri, Agilent 4284A LCR sistemi ile oda sıcaklığından başlayarak (25-100 °C) ölçüldü. Belirli ölçülerde kesilen membran yüzeyleri, iletkenlik ölçümleri öncesi elektrot oluşturmak amacıyla gümüş macunla kaplandı. Tüm ölçümler 20 Hz ila 1 MHz frekans aralığında yapılmış, membranların proton iletkenlik değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı:

$$\sigma (\text{S} / \text{m}) = \omega C P d \tan \delta / A \quad (4)$$

burada ω = açısıl frekans, 2Jif ; CP = numunenin kapasitansı; d = numunenin kalınlığı; $\tan\delta$ = dielektrik kayıp faktörü; A= numunenin etkin yüzey alanıdır.

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışma kapsamında polimer elektrolit membranlar (sPEEK-1, sPEEK-2, sPEEK-3), ticari olarak temin edilen PEEK polimerinin sülfürik asit ile sülfonasyonu ile elde edilmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde (1, 2 ve 3 saat) gerçekleştirilen sülfonasyon işlemleriyle farklı sülfonasyon derecelerine sahip sülfone polimer matrisleri elde edilmiş, ardından çözülden dökme (solution casting) yöntemiyle membranlar üretilmiştir. PEEK polimeri mekanik, kimyasal ve termal direnciyle aromatik polimerler arasında dikkat çekmektedir. Bu çalışmada temel fikir bu termomekanik özelliklere ek olarak, sülfonasyon işlemleriyle polimer omurgasında oluşturulacak sülfonik asit gruplarıyla proton iletken özelliği de geliştirmektir. Sülfonasyon işlemiyle, sülfonasyon derecesi arttıkça iyon iletken özelliğinin de iyileştirileceği düşünülmüştür. Bununla birlikte sülfonasyon işlemiyle polimer omurgasında meydana gelebilecek termal ve mekanik bozunmaların da elektrokimyasal uygulamalarda kullanılabilirliğe etkisi tartışılmıştır. Bu amaçla, sülfonasyon işlemleriyle elde edilen sülfone polimer matrislerinin İDK değerleri ‘Yöntem’ kısmında belirtildiği şekilde analitik yöntemler kullanılarak hesaplanmış, İDK değerlerinin yardımıyla da sülfonasyon dereceleri belirlenmiştir. Üç farklı reaksiyon süresinde gerçekleştirilen sülfonasyon işlemleri neticesinde hazırlanan polimer matrislerinin İDK ve SD değerleri Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Sülfone polimer matrislerine (sPEEK-1, sPEEK-2, sPEEK-3) ait İDK ve SD değerleri.

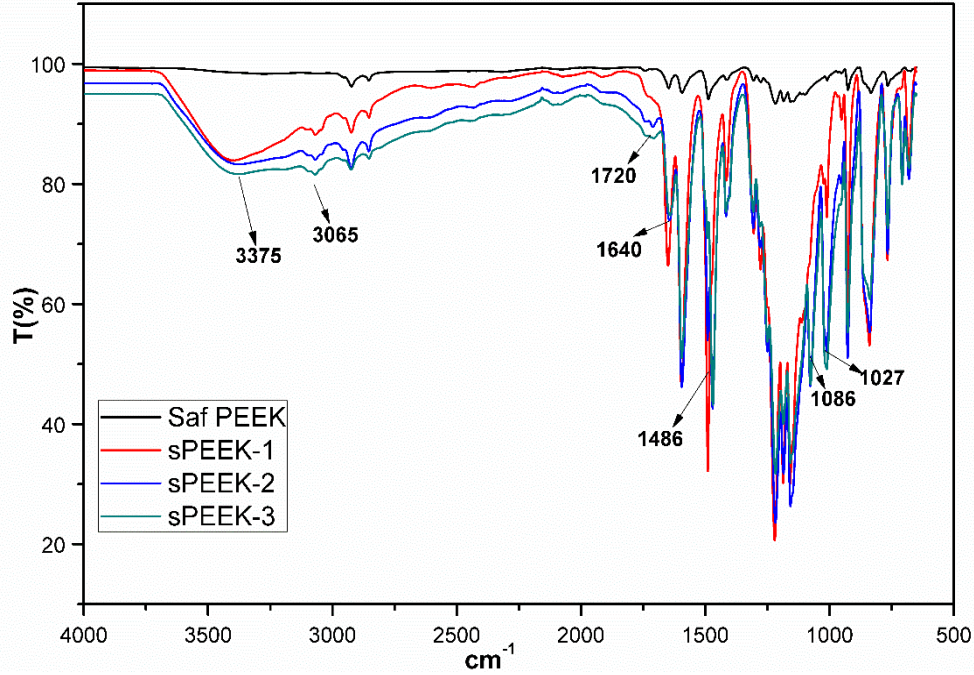
Örnek	t (dk)	İDK (meq/g)	SD (%)
PEEK	-	-	-
sPEEK-1	60	1.00	32.10
sPEEK-2	120	1.72	60.20
sPEEK-3	180	2.19	81.44

İDK ve SD değerleri belirlenen polimer matrisleri kullanılarak çözülden dökme (solution casting) yöntemiyle proton değişim membranları üretilmiş, elde edilen polimer matrisleri ve membran filmlerine ait görüntüler Şekil 2’de sunulmuştur.



Şekil 2. Sülfone PEEK membranlara ait sentez aşamaları (sPEEK-2).

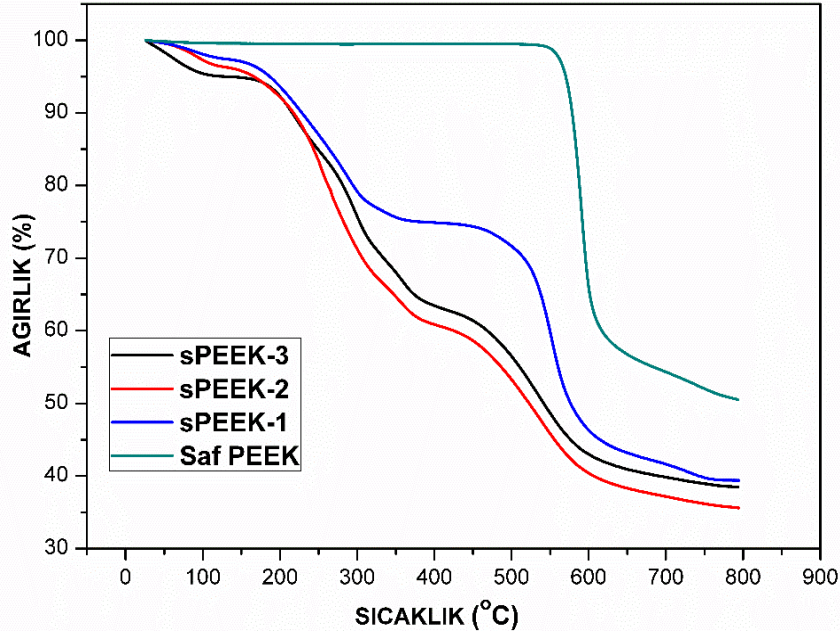
Polimerik membranların yapısal karakterizasyonu, sülfonasyon işlemini de doğrulamak amacıyla FT-IR analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 3'te, saf PEEK ve çalışma kapsamında hazırlanmış tüm sülfone PEEK membranlara ait FT-IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 3. Saf PEEK ve sülfone PEEK membranlara ait FT-IR spektrumları.

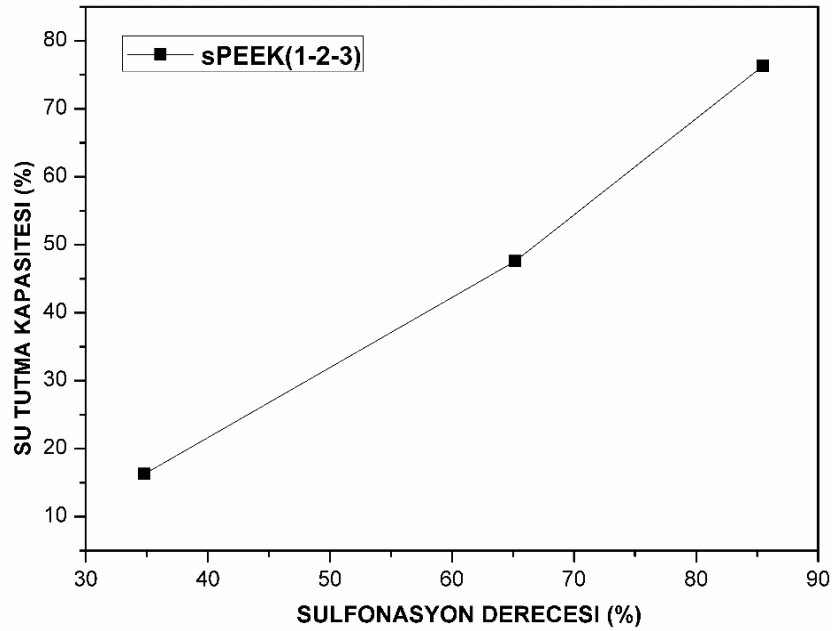
Sülfone polimer membranların tümünde görülen $3375-3400\text{ cm}^{-1}$ bantları sülfone polimerlerdeki O-H gerilmelerine atfedilmektedir. Yine sülfone polimer yapılarındaki S-O bağları 1027 cm^{-1} titreşimleriyle kanıtlanmaktadır. Sülfone polimer yapılarındaki 1086 ve 1250 cm^{-1} titreşimleri sırasıyla S=O ve O=S=O bağlarına atfedilir. 1640 cm^{-1} dalga boyunda tüm örneklerde gözlenen titreşimler ise membran yapılarında yer alan karbonil gruplarından ileri gelmektedir [16].

Yakıt hücrelerinde ve benzer elektrokimyasal uygulamalarda kullanılacak polimerik membranlarda aranan önemli niteliklerden biri de yüksek ısıl kararlılıktır. Bu amaçla, saf PEEK ve sülfone PEEK örneklerinin ısıl davranışları, $30-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ geniş sıcaklık aralığında, azot atmosferi altında gerçekleştirilen TGA analizleriyle belirlenmiştir. Şekil 4'te tüm membranlara ait TGA eğrileri sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi, ticari saf PEEK polimer matrisi için ısıl bozunma yalnızca polimer ana zincirinin bozunmasıyla gerçekleşmektedir. Saf PEEK polimer matrisi $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar hiçbir termal bozunma sergilememektedir. Polimer ana omurgasının bozunmaya başlamasıyla birlikte % 50 ağırlık kaybı yaklaşık $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenmektedir. Sülfone polimer membranların TGA eğrilerinde ise üç farklı bozunma adımı görülmektedir. $60-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında gözlemlenen ilk bozunma adımı, membranların yüzeylerinde adsorbe olmuş nemin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Sülfone membranlarda ikinci ısıl bozunma adımı $150-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Bu bozunma adımı membran ana omurgasında oluşturulan sülfonik asit gruplarının bozunmasına atfedilir. Son olarak $450-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında gözlenen bozunma da polimer ana zincirinin bozunmasından ileri gelir. Polimer yapısında oluşturulan sülfonik asit grupları ile sülfonasyon derecesi arttıkça ürünlerde farklı bozunma eğilimleri gözlemlenmiştir. İkinci ağırlık kaybının yaşandığı termal bozunma eğiliminin başlangıç sıcaklığı, sülfonasyon derecesi arttıkça azalmıştır. Sonuç olarak, hazırlanan tüm polimer elektrolitler, standart yakıt hücresi çalışma şartları ($60-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve tek hücre için gerekli MEA hazırlama aşamasında uygulanacak sıcak pres işlemi ($140-150\text{ }^{\circ}\text{C}$) göz önüne alındığında yeterli termal kararlılık göstermesi beklenmektedir [14, 17].



Şekil 4. Saf PEEK ve sülfone PEEK membranlara ait TGA eğrileri.

PEM yakıt hücrelerinde standart işletme koşullarında (60-80 °C) su tutma kapasitesi önemli parametrelerden biridir. Çünkü membran yapısında tutunan su, membran boyunca proton taşınımını ve membranın boyutsal kararlılığını etkilemektedir. Su tutma kapasitesinin azalması membranda proton taşınımını da düşürür. Çok fazla su tutma kapasitesi de membranlarda aşırı şişmeye neden olarak boyutsal kararlılığı düşürür ve membran performansını olumsuz yönde etkiler. Bu sebeple su tutma kapasitesinin optimizasyonu yakıt hücrelerinde üstün membran performansı için kaçınılmazdır. Bu amaçla çalışmada sülfone membranların 80 °C sıcaklıkta su tutma kapasiteleri belirlenmiştir. Şekil 5 ve Tablo 2’de, farklı sülfonasyon derecelerinde hazırlanan sPEEK membranlara ait su tutma kapasitesi değerleri sunulmuştur.



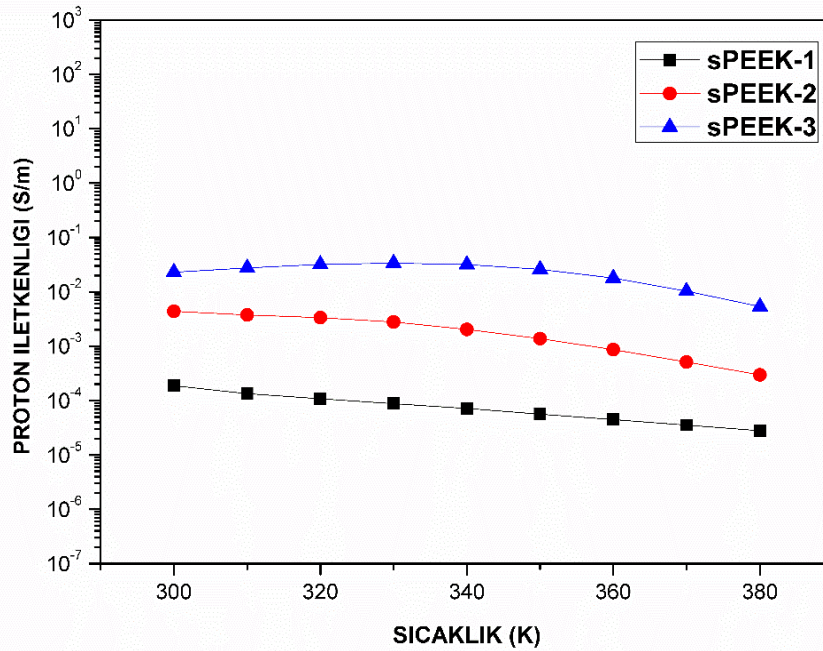
Şekil 5. Sülfone PEEK membranlara ait su tutma kapasitesi değerleri.

Şekilden görüldüğü gibi sülfonasyon derecesinin artışı ile sülfone polimer membranların su tutma kapasiteleri de artmaktadır. Sonuç olarak Tablo 2’de de görüldüğü gibi en düşük sülfonasyon derecesine sahip sPEEK-1 polimer elektrolitine ait su tutma kapasitesi değeri % 16,29 iken bu değer en yüksek sülfonasyon derecesine sahip sPEEK-3 polimer elektroliti için % 76,33’tür. Sülfonasyon derecesinin artışı polimerik membranlarda zincir hareketliliğini artırmış, yapıda sülfonik asit gruplarının yoğunluğu da hidrofilik karakteri geliştirmiştir [18].

Tablo 2. Sülfone polimer elektrolitlere ait su tutma kapasitesi değerleri (80 °C).

Numune	W _{kuru} (g)	W _{yaş} (g)	WU (%)
sPEEK-1	0,03216	0,0374	16,29353
sPEEK-2	0,05593	0,08255	47,59521
sPEEK-3	0,02903	0,05119	76,33483

Çalışma kapsamında hazırlanan sülfone membranların proton iletkenlikleri, 1MHz frekans ve 300-380 K sıcaklık aralığında Agilent 4284A LCR Metre sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 6’da, sPEEK polimer elektrolitlerinin proton iletkenlikleri sunulmuştur.

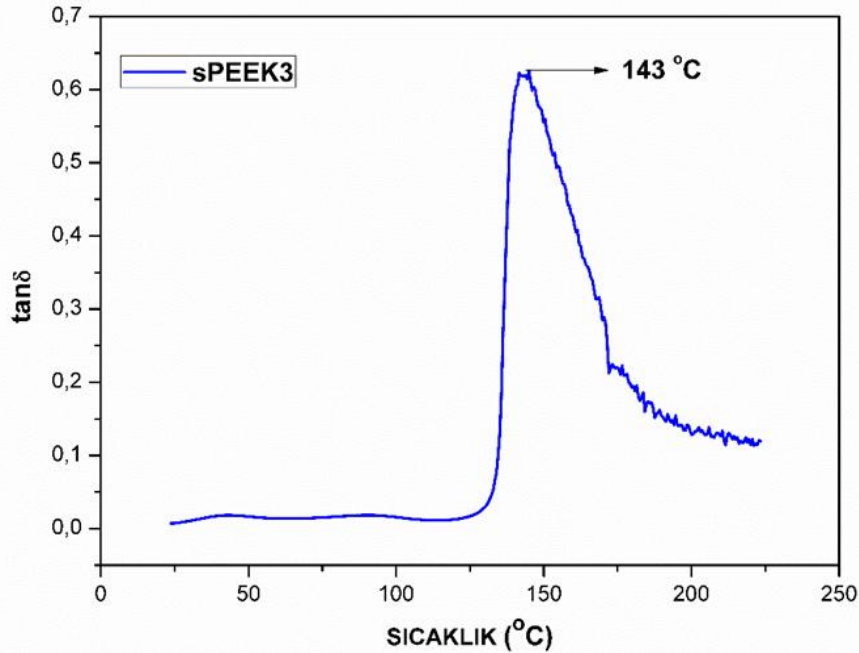


Şekil 6. Sülfone PEEK membranlara ait proton iletkenlik değerleri.

Daha önce de bahsedildiği gibi sülfone membranların iyon değişim kapasiteleriyle sülfonasyon dereceleri arasında bir doğru orantı görülmektedir. Yüksek İDK değerleri membranlardaki iyon değiştirici sülfonik asit gruplarının yoğunluğundan ileri gelmektedir [19]. Şekil 6’da sunulan proton iletkenlik sonuçları da sülfone membranların yapısında artan sülfonik asit gruplarının çalışmada amaçlanan proton taşınımını geliştirdiğini göstermektedir. Membranların iyon değişim kapasiteleri ve iletkenlikleri sülfonasyon derecesinin artışıyla artmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, sülfonasyon derecesindeki artışın polimerik membranları daha hidrofilik hale getirdiği ve standart yakıt hücresi işletme koşullarında daha fazla su emilimine de olanak sağlayarak proton taşınımını kolaylaştıracağı görülmektedir [16]. Sülfonasyon derecesi en yüksek olan sPEEK-3 polimer elektroliti, normal yakıt hücresi operasyon koşullarında (300-380 K), diğer membranlarla (sPEEK-1 ve sPEEK-2) mukayese edildiğinde çok daha yüksek proton iletkenlik değerleri (5.36×10^{-3} -

3.38×10^{-2} S/m) sergilemektedir. Literatürde düşük sülfonasyon derecesine sahip polimerik membranlarda iletkenliğin çalışma sıcaklığıyla artmadığı, aksine azaldığı, sülfonasyon derecesinin % 70-75 üzerinde olduğu durumlarda da 100 °C altındaki operasyon koşullarında sıcaklıkla iletkenliğin arttığı belirtilmektedir [13, 20]. Benzer eğilim, sPEEK-3 membranları için $300-330$ K sıcaklık aralığında gözlenmekte ve maksimum proton iletkenlik değerine (3.38×10^{-2} S/m) 330 K sıcaklıkta ulaşılmaktadır. Bu sıcaklığın üzerinde iletkenlikte gözlemlenen azalma eğiliminin membran ana omurgasında oluşturulan sülfonik asit grupları arasında çapraz bağlanmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada % 81.44 sülfonasyon derecesiyle hazırlanan membranların (sPEEK-3) iletkenlik değerleri, ticari membranların (Nafion 212, Nafion 117) sulu veya susuz çalışma şartlarında sergilediği değerlerden ($10^{-4} - 2 \times 10^{-1}$ S/cm) düşük olsa da, standart PEM işletme koşullarında alternatif olabilecek düzeyde olduğu görülmektedir.

Çalışma kapsamında hazırlanan SPEEK membranların mekanik özellikleri dinamik mekanik analizle (DMA) incelenmiştir. DMA analizleriyle elde edilen $\tan \delta$ sonuçlarının maksimum değeri polimer elektrolit membranlara ait camı geçiş sıcaklığını temsil etmektedir. Şekil 7'de sPEEK-3 membranlarının $\tan \delta$ değerlerindeki değişim sıcaklığına bağlı olarak sunulmuştur.

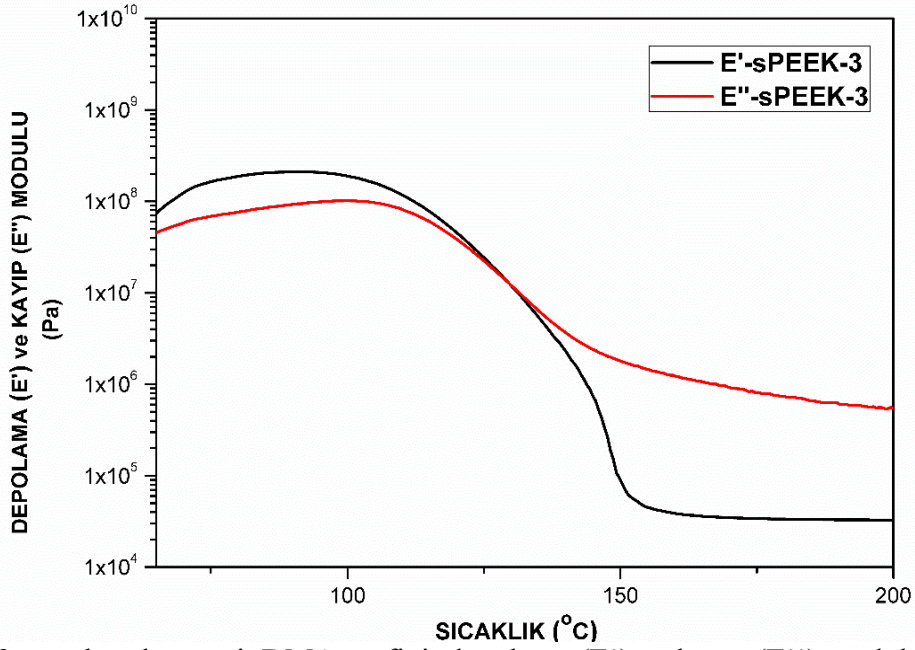


Şekil 7. sPEEK-3 membranlarına ait DMA grafiği; $\tan \delta$.

Şekilden görüldüğü gibi, sPEEK-3 membranının camı geçiş sıcaklığı (T_g) 143 °C olarak görülmüştür. Depolama modülü değerleri, Şekil 7'de de görüldüğü gibi camı geçiş sıcaklığına yakın değerlerde hızla düşmeye başlamıştır. Bu düşüş trendi, T_g sebebiyle polimer yapısında başlayan moleküler Brownian hareketiyle açıklanmaktadır [21, 22]. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan proton değişim membranlarının, yüksek proton iletkenliği ve termal kararlılığın yanı sıra yeterli mekanik mukavemet göstermesi de beklenir. Bu amaçla, proton iletkenlik değerleri en yüksek olan sPEEK-3 membranlara ait depolama (E') ve kayıp (E'') modülü değişimleri sıcaklığa bağlı olarak DMA grafikleriyle belirlenmiş, DMA eğrileri Şekil 8'de sunulmuştur.

Şekil 8'de gösterildiği gibi, sPEEK-3 membrana ait depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') değerleri sırasıyla 0.23 ve 0.11 GPa olarak bulunmuştur. Zhao ve arkadaşlarının sPEEK/iyonik sıvı kompozit membranlarla gerçekleştirdikleri çalışmada üretilen saf sPEEK membranlarla elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında (2220.5 MPa) depolama modülü değerleri biraz daha düşüktür [22]. Bu sonuç, bu çalışmada yüksek sülfonasyon derecesine (% 81.44) sahip membranlarda (sPEEK-3), sülfonasyon derecesinin artışıyla yapıdaki sülfonik asit gruplarının yoğunluğuna bağlı olarak

polimer ana zincirinde moleküler adezyonun azalmasıyla açıklanabilir. Sülfonasyon derecesinin nispeten daha düşük olduğu durumlarda membranların depolama modüllerinin daha yüksek olduğu bildirilmiştir.



Şekil 8. SPEEK-3 membranlarına ait DMA grafiği; depolama (E') ve kayıp (E'') modülü değerleri.

Bununla birlikte yaygın olarak kullanılan Nafion 212 ticari membranların depolama modülü değeriyle (305 MPa) [23] karşılaştırıldığında sPEEK-3 polimer elektrolitlerinin mekanik mukavemetinin standart yakıt hücresi işletim koşulları için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu deneysel çalışmada, üç farklı sülfonasyon süresiyle gerçekleştirilen reaksiyonlarla sülfone polieter eter keton membran elektrolitler hazırlanmış ve standart PEM yakıt hücresi koşullarında kullanılabilirlikleri test edilmiştir. Bu amaçla hazırlanan membranların sülfonasyon dereceleri ve iyon değişim kapasiteleri analitik yöntemlerle belirlenmiştir. Gerçekleştirilen termomekanik analizlerle membranların yakıt hücresi çalışma şartlarında termal ve mekanik kararlılıkları test edilmiş, TGA analizleri sonucunda tüm membranların yakıt hücresi çalışma koşullarında üstün termal kararlılık sergilediği gözlenmiştir. Sülfonasyon derecesinin artışıyla beklendiği gibi proton taşınımı iyileştirilmiş, sülfonasyon derecesi en yüksek olan polimer elektrolitlerin (sPEEK-3) 300-380 K sıcaklık aralığında proton iletkenliklerinin (3.38×10^{-2} S/m, 330 K) ve mekanik dayanımının, ticari PEM yakıt hücresi membranlarına alternatif olabilecek seviyede olduğu görülmüştür. İlerleyen çalışmalarda, sPEEK polimer matrisiyle hazırlanacak kompozit yapıların, membranların proton iletkenliği ve mekanik kararlılığının geliştirilmesinde etkili olacağı öngörülmektedir.

Teşekkür

Projenin pratik uygulama çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi için vermiş oldukları katkılar adına Kimya ve Süreç Mühendisi Mehmet Acar ve Kimya ve Süreç Mühendisi Caner Güven'e; proton iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirilmesinde katkılarından dolayı Doç. Dr. Ufuk Abacı'ya teşekkür ederim.

Kaynaklar

- [1]. Lucia, U., Overview on fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30, 164-169.
- [2]. Sharaf, O.Z., Orhan, M.F., An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 32, 810-853.
- [3]. Yuksel, Y.E., Ozturk, M., Thermodynamic Analysis of an Integrated Solar-based Chemical Reactor System for Hydrogen Production, *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 2015, 2, 2, 19-27.
- [4]. Yuksel, Y.E., Ozturk, M., Eysel Uygulamalar için Birleşik Rüzgar-Güneş-Hidrojen Sisteminin Termodinamik Analizi, *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 2016, 3, 3, 401-416.
- [5]. Park, S., Lee, J.W., Popov, B.N., A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 7, 5850-5865.
- [6]. Wang, K., Yang, L., Wei, W., Zhang, L., Chang, G., Phosphoric acid-doped poly(ether sulfone benzotriazole) for high-temperature proton exchange membrane fuel cell applications, *Journal of Membrane Science*, 2018, 549, 23-27.
- [7]. Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T.X.H., Kim, N.H., Lau, K., Lee, J.H., Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges, *Progress in Polymer Science*, 2011, 36, 6, 813-843.
- [8]. Tripathi B.P., Shahi, V.K., Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Progress in Polymer Science*, 2011, 36, 7, 945-979.
- [9]. Sgreccia, E., Di Vona, M.L., Knauth, P., Hybrid composite membranes based on SPEEK and functionalized PPSU for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 13, 8063-8069.
- [10]. Şahin, A., The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, 2018, 271, 127-136.
- [11]. Yang, J., Li, Q., Jensen, J.O., Pan, C., Cleemann, L.N., Bjerrum, N.J., He, R., Phosphoric acid doped imidazolium polysulfone membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2012, 205, 114-121.
- [12]. He, T., Frank, M., Mulder, M.H.V., Wessling, M., Preparation and characterization of nanofiltration membranes by coating polyethersulfone hollow fibers with sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK), *Journal of Membrane Science*, 2008, 307, 1, 62-72.
- [13]. Iulianelli, A., Basile, A., Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 20, 15241-15255.
- [14]. Kim, D.J., Lee, B.N., Nam, S.Y., Characterization of highly sulfonated PEEK based membrane for the fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 37, 23768-23775.
- [15]. Trindadead, L.G., Borba, K.M.N., Zanchet, L., Lima, D.W., Trench, A.B., Rey, F., Diaz, U., Longo, E., Gusmão, K.B., Martini, E.M.A., SPEEK-based proton exchange membranes modified with MOF-encapsulated ionic liquid, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 236, 121792.
- [16]. Li, Y., Zhang, M., Wang, X., Li, Z., Zhao, L., Anhydrous conducting composite membranes composed of SPEEK/silica/ionic liquids for high-temperature proton exchange, *Electrochimica Acta*, 2016, 222, 1308-1315.
- [17]. Hou, H., Maranesi, B., Chailan, J.F., Khadhraoui, M., Crosslinked SPEEK membranes: Mechanical, thermal, and hydrothermal properties, *Journal of Material Research*, 2012, 27, 15, 1950-1957.
- [18]. Mikhailenko, S.D., Wang, K., Kaliaguine, S., Xing, P., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK), *Journal of Membrane Science*, 2004, 233, 1-2, 93-99.

- [19]. Zhao, C., Lin, H., Shao, K., Li, X., Ni, H., Wang, Z., Na, H., Block sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK) ionomers with high ion-exchange capacities for proton exchange membranes, *Journal of Power Sources*, 2006, 162, 2, 1003-1009.
- [20]. Zaidi, S.M.J, Mikhailenko, S.D., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Kaliaguine, S., Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science*, 2000, 173, 1, 17-34.
- [21]. Zaidi, S.M.J., Preparation and characterization of composite membranes using blends of SPEEK/PBI with boron phosphate, *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 24, 4771-4777.
- [22]. Zhang, X., Yu, S., Zhu, Q., Zhao, L., Enhanced anhydrous proton conductivity of SPEEK/IL composite membrane embedded with amino functionalized mesoporous silica, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
- [23]. Lin, J., Wu, P.H., Wycisk, R., Pintauro, P.N., PEM Fuel Cell Properties of Pre-Stretched Recast Nafion®, *ECS Transactions*, 2008, 16, 2, 1195-1204.