

# **SİLİKA DESTEKLİ, FOSFOLANMIŞ POLİ(VİNİL ALKOL) BAZLI MEMBRANLARIN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Alpay ŞAHİN, Handan AKTAN, İrfan AR, Muzaffer BALBAŞI**  
Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, ANKARA  
[asahin@gazi.edu.tr](mailto:asahin@gazi.edu.tr), [handanaktan57@hotmail.com](mailto:handanaktan57@hotmail.com), [irfanar@gazi.edu.tr](mailto:irfanar@gazi.edu.tr), [balbasi@gazi.edu.tr](mailto:balbasi@gazi.edu.tr)

(Geliş/Received: 01.10.2009; Kabul/Accepted: 21.10.2010)

## **ÖZET**

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMYH), yüksek verimliliğe sahip, güvenilir ve çevre dostu sistemler olmaları nedeniyle, son yıllarda araçlar ve diğer taşınabilir uygulamalar için en çok gelecek vaat eden alternatif enerji kaynağı adaydır. PEMYH' nin en önemli kısmı, anottan katoda proton taşınımını sağlayan ve yakıt ile oksitleyici gazların temasını engellemek için bariyer görevi yapan polimer elektrolit membranlardır. Nafion® gibi perflorosülfonik asit bazlı polimer membranlar, sahip oldukları kimyasal, mekanik özellikler ve yüksek proton iletkenlikleri nedeniyle PEMYH' inde elektrolit olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar. Ancak Nafion® membranların yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliklerinin düşmesi ve pahalı olmaları nedeniyle alternatif membran malzemeleri geliştirmeye yönelik yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmanın amacı; polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, Nafion® membranlara göre daha iyi özelliklere sahip ve ucuz, polivinil alkol (PVA) bazlı kompozit polimerik membran geliştirilmesidir. Membranların fosfonasyon işlemleri Hipofosforöz asit ( $H_3PO_2$ ) kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra farklı oranlarda yapıya tetraetil ortosilikat (TEOS) eklenerek membranlar sentezlenmiştir. Bu şekilde hem fosfonasyon derecesinin hem de katkı maddesinin membran özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen membranlar, Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), su tutma kapasiteleri, şişme özellikleri, iyon değişim kapasiteleri ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir. Membranların su tutma yüzdeleri katkı miktarlarına bağlı olarak şişme özelliği göstermeden %20-140, iyon değişim kapasiteleri 1,35 – 2,86 meq/g, proton iletkenlikleri ise oda sıcaklığında ve %100 nemlilikte 0,56 – 3,43 mS/cm aralığında değişmiştir. Sonuç olarak, yakıt hücreleri için bu çalışmada geliştirilen membranlar, günümüzde en çok kullanılan ve pahalı olan perflorlu membranlara alternatif olması açısından ümit vermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PEMYH, kompozit membran, PVA, membran sentezi.

## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHONATED POLY(VINYL ALCOHOL) BASED MEMBRANE WITH SILICA SUPPORT**

### **ABSTRACT**

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) are considered to be the promising alternative energy source for vehicles and other portable applications due to their high efficiency, confidence and being an environmentally friendly technology. The most important part of PEMFC is polymer electrolyte membrane that serves as carrier for the transportation of protons from anode to cathode and acts as a barrier to avoid the contact between the fuel and oxidant. The perfluorosulfonic acid polymer membranes such as Nafion®, are used as the electrolytes in PEMFC because of their favorable chemical features and high proton conductivity. However, because of loss of proton conductivity of Nafion® membranes at high temperatures and their high cost causes to large number of studies have been devoted to develop alternative membrane materials. The aim of this study is to develop poly(vinyl alcohol) (PVA) based composite membranes for fuel cells that has better properties and cheaper than the Nafion® membrane. PVA based membranes with different molar ratios were prepared to understand the effect of their hypophosphorous acid ( $H_3PO_2$ ) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) contents on the conductivity of the membranes. Membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), water uptake capacity, swelling ratios, ion exchange capacity and conductivity measurements. Water uptake percentages of

membranes without swelling were found as changing in the range of %20-140 depending on their doped material content. Ion exchange capacities of membranes change in the range of 1.35 – 2.86 meq/g and their proton conductivities at room temperature and 100% RH take place in the range of 0.56 – 3.43 mS/cm. These membranes which were developed in this study for fuel cells, are promising alternative for expensive commercial perfluorinated membranes.

**Key Words:** PEMFC, composite membrane, PVA, synthesis of membrane.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hızlı nüfus artışı ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak dünya enerji ihtiyacı her geçen gün artmakta, ancak yeryüzünde sınırlı miktarda bulunan fosil enerji kaynakları artan bu ihtiyaca bağlı olarak hızla tükenmektedir. Yakıt hücresi teknolojisi, ülkelerin petrol gibi fosil enerji kaynaklarına bağımlılığını büyük oranda azaltabilecek, yüksek enerji dönüşüm verimliliğine ve düşük kirlenici emisyonuna sahip olduğundan, çevre dostu enerji üretimi için her geçen gün daha çok dikkat çeken önemli bir yaklaşımdır [1,2].

Çalışma prensipleri reaktiflerin kimyasal enerjisinin elektrokimyasal bir proses ile elektrik enerjisine dönüştürülmesi esasına dayanan yakıt hücreleri, kullanılan elektrolit türüne, çalışma sıcaklığına ve son kullanım yerine göre sınıflandırılırlar [3]. PEMYH diğer yakıt hücrelerine oranla düşük sıcaklıklarda daha yüksek verim elde etmeleri, sessiz çalışmaları ve saf su ve ısı dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamalarından dolayı üzerinde en çok durulan yakıt hücresi türüdür.

PEMYH'nin kalbi olarak da nitelendirilen polimer elektrolit membran (PEM), hücrenin anot ve katot bölgeleri arasında iyonik iletişimi sağlarken, tepkimeye giren gazları birbirinden ayırmakla da görevlidir [4]. Hücrenin maksimum verimle çalışabilmesi için membranın, yüksek proton iletkenliği, yüksek sıcaklıklarda termal ve mekanik dayanım ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri bünyesinde barındırması beklenir. Günümüzde kullanım alanı en geniş olan ticari membranlar, Dupont' un ürettiği perflorosülfonik asit bazlı Nafion® membranlardır. Ancak Nafion® membranların, yüksek sıcaklıklarda ve düşük nemlilikte proton iletkenliklerini büyük oranda kaybetmeleri, yüksek metanol geçirgenlikleri ve pahalı olmaları gibi, yakıt hücrelerinin ticarileşmesini büyük ölçüde engelleyen dezavantajları mevcuttur [4-7].

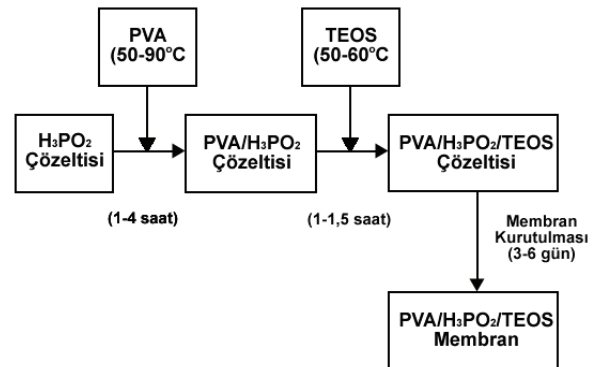
Son yıllarda PEMYH performanslarını artırmaya yönelik yapılan çoğu araştırma, Nafion® membranlara alternatif olabilecek ucuz ve uzun ömürlü membranlar geliştirilmesi yönünde yapılmaktadır [8]. Araştırmalar Nafion® membranların modifiye edilmesine yönelik olabildiği gibi, membran performansının artırılması adına, tamamen yeni yapılar ve bu yapıların kompozitlerinin geliştirilmesi yönünde olmaktadır. PVA iyi mekanik özelliklere ve kimyasal kararlılığa sahip olması nedeniyle polimer elektrolit membran sentezi için oldukça uygun bir polimerik yapıdır [9,10]. PVA yapısında bulunan fonksiyonel –OH gruplarından

dolayı kolay modifiye edilebilir, ayrıca bu özelliğinden dolayı polimerin kolayca çapraz bağ yaparak daha kararlı bir yapı oluşturmaya izin verir [11]. PVA sahip olduğu avantajlar nedeniyle literatürde polimer elektrolit membran hazırlanmasında sıklıkla tercih edilen bir polimer olmuştur [5, 9- 27].

Bu çalışmada PEMYH'nde kullanılmak üzere PVA bazlı kompozit polimerik membran geliştirilmesi amaçlanmıştır. Proton iletkenliğini artırmak amacıyla yapısında aktif gruplar barındıran (hipofosforöz asit)  $H_3PO_2$  kullanılarak, PVA farklı oranlarda fosfolanmıştır. Ayrıca yapıda çapraz bağlanma sağlayan tetraetilortosilikatın (TEOS) etkisi incelenmiştir. Sentezlenen membranların FT-IR, su tutma kapasiteleri, iyon değişim kapasiteleri ve proton iletkenlikleri belirlenmiştir.

## 2. YÖNTEM (METHOD)

PVA bazlı hipofosforöz asit ( $H_3PO_2$ ) ve tetraetil ortosilikat (TEOS) katkılı membranlarda izlenen deneysel yöntem Şekil 1'de görülmektedir.



**Şekil 1.** PVA/ $H_3PO_2$ /TEOS membranların sentez yöntemi (Synthesis method of PVA/ $H_3PO_2$ /TEOS membranes)

İlk olarak PVA, belirli sıcaklıkta hipofosforöz asit( $H_3PO_2$ ) çözeltisi içerisinde sürekli karıştırılarak çözülür. Elde edilen PVA/ $H_3PO_2$  çözeltisi içerisine 50-60°C civarında TEOS katkısı ilave edilerek karıştırılmaya devam edilir. Jel formuna gelen çözelti polietilen petri kaplarına dökülür. Son olarak oda koşullarında kuruması için belirli bir süre bırakılır. Kurutulan membranlar 125°C'de ısıtılma tabi tutularak çapraz bağlanmaları artırılıp suya karşı dayanıklı hale getirilirler. Bu çalışmada sentezlenen membranların sembolleri ve bileşimleri Çizelge 1.'de verilmektedir

**Çizelge 1.** PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/TEOS membranların sembolleri ve içeriği (Symbols and composition of PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/TEOS membranes)

Sembol	Hazırlanan Membranlar	Sembol	Hazırlanan Membranlar
5 HFA	%5 PVA + % 5 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	15HFA	%5 PVA + % 15 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>
5HFA-5TEOS	%5 PVA + % 5 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 5 TEOS	15HFA-5TEOS	%5 PVA + % 15 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 5 TEOS
5HFA-10TEOS	%5 PVA + % 5 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 10 TEOS	15HFA-10TEOS	%5 PVA + % 15 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 10 TEOS
5HFA-15TEOS	%5 PVA + % 5 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 15 TEOS	15HFA-15TEOS	%5 PVA + % 15 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 15 TEOS
5HFA-20TEOS	%5 PVA + % 5 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 20 TEOS	15HFA-20TEOS	%5 PVA + % 15 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 20 TEOS
10HFA	%5 PVA + % 10 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	20HFA	%5 PVA + % 20 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>
10HFA-5TEOS	%5 PVA + % 10 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 5 TEOS	20HFA-5TEOS	%5 PVA + % 20 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 5 TEOS
10HFA-10TEOS	%5 PVA + % 10 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 10 TEOS	20HFA-10TEOS	%5 PVA + % 20 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 10 TEOS
10HFA-15TEOS	%5 PVA + % 10 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 15 TEOS	20HFA-15TEOS	%5 PVA + % 20 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 15 TEOS
10HFA-20TEOS	%5 PVA + % 10 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 20 TEOS	25HFA-20TEOS	%5 PVA + % 20 H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + % 20 TEOS

Sentezlenen membranların yapısal özelliklerinin belirlenmesi için FT-IR analizleri Jasco marka cihaz ile 4000–400 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda yapılarak absorbanza karşı alınan dalga boyu grafiğinde oluşan piklerin varlığından ve şiddetlerinden yapıya katmak istediğimiz aktif grupların katılıp katılmadığının analizi gerçekleştirilmiştir.

İyon değişim kapasitesi (IEC), proton iletkenliğinin bir ölçüsü olduğundan oldukça önemlidir. Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde bekletilen membranların hidrojen iyonlarıyla sodyum iyonlarının yer değiştirmesi beklenir. Daha sonra membran çözeltiden çıkarılır ve çözelti hidroklorik asit ile titre edilir. Ölçümlerde Shott TA 500 plus marka ve model bilgisayar kontrollü titrasyon cihazı kullanılmıştır ve membranların iyon değişim kapasiteleri aşağıda verilen formülden hesaplanmıştır.

$$IEC = \frac{(N_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (N_{HCl} \times V_{HCl})}{m_{membran}}$$

Membranlarda su, proton taşımada etkin olduğundan membranların su tutma kapasitelerinin yüksek olması beklenir [19]. Ancak membranların artan su yüzdeleri ile yapılarında şişme olması difüzyon direnci oluşturacağından istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle membranların şişme özelliği göstermeden maksimum seviyede su tutması istenir. Membranların su tutma kapasiteleri ıslak ve kuru tartımlarından faydalanılarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{m_{ıslak} - m_{kuru}}{m_{kuru}} \times 100$$

Membranda aranılan en önemli özellik proton iletkenliğidir. Membranların proton iletkenlikleri

Solartron 1260-1287 kombinasyonu ve ölçüm hücresi ile gerçekleştirilmiştir. Proton iletkenlik değerleri, membranlar %100 nemlendirildikten sonra oda sıcaklığında ölçülen direnç değerleri, membranın kalınlığı ve elektrot yüzey alanı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{t_{membran}}{R \cdot A}$$

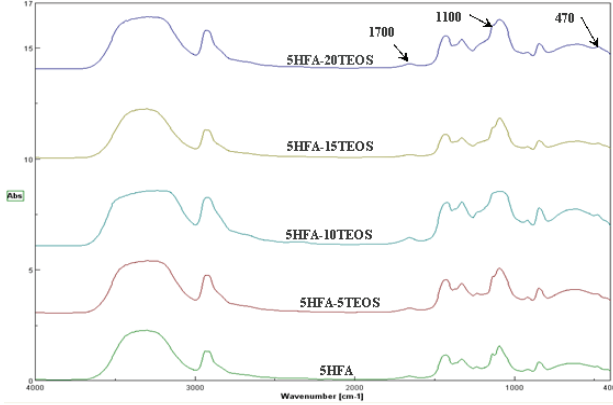
### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Bu çalışmada Nafion içerikli membrana göre daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, hem organik hem de inorganik yapıları bir arada bulunduran kompozit membran sentezi amaçlanmıştır. Seçilen polimerik bazın yapısına proton taşıyıcı aktif grup olarak hipofosforöz asit (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>), çapraz bağlayıcı olarak ise tetraetil ortosilikat (TEOS) katılmıştır. H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> oranı ve TEOS katkı oranı değiştirilerek elde edilen membranlar karakterize edilmişlerdir.

Yapılan FT-IR analizleri ile membranın yapısal özellikleri ve katkının yapıya gerçekten bağlanıp bağlanmadığı belirlenir. Şekil 2.'de % 5 H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> içerikli ve farklı oranlarda TEOS katkısıyla hazırlanan PVA bazlı membranlar için elde edilen FT-IR spektrumları verilmektedir.

FT-IR analizlerine göre 2850-3000 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında C-H gerilimlerinden kaynaklanan pikler ve 3200-3570 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında tipik OH bantları görülmüştür. -CO-O ve hipofosforöz asit etkileşim pikleri 1700 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda civarında görülmüştür. Hipofosforöz asidin varlığından kaynaklanan fosfat gruplarına ait pikler de 1100 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda çıkmıştır [5, 28]. Artan hipofosforöz asit miktarı ile bu piklerdeki şiddetin de arttığı

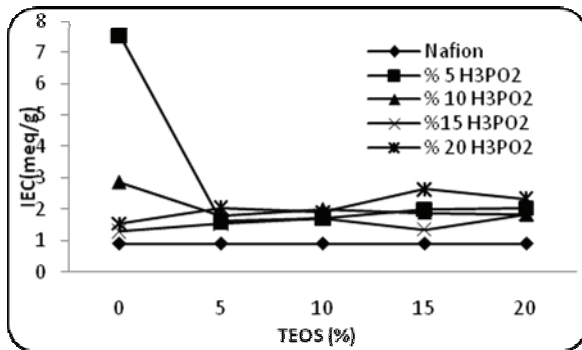
gözlemlenmiştir. TEOS katkısından dolayı 1080-1220  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda Si-O pikleri, 957  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda yine katkıdan kaynaklanan Si-OH gruplarına ait pikler ve 474  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda da silika partiküllerine ait pikler görülmüştür [5, 29]. Özet olarak FT-IR deney sonuçlarından, membranın kimyasal ve mekanik özelliklerini artırmak amacıyla membran matrisine yerleştirilmeye çalışılan katkıların yapı içerisinde yer aldığı belirlenmiştir.



**Şekil 2.** % 5  $\text{H}_3\text{PO}_2$  katkılı membranların FT-IR spektrumları (FT-IR spectrum of 5%  $\text{H}_3\text{PO}_2$  doped membranes)

İyon değişim kapasitesi proton iletkenliğinin bir ölçüsü olduğundan önemli bir özelliktir. Şekil 3.'de PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_2$ /TEOS membranların iyon değişim kapasiteleri için elde edilen deneysel bulgular sunulmuştur.

Sentezlenen TEOS katkılı membranların iyon değişim kapasitelerinin 1,35 – 2,86 meq/g aralığında değiştiği belirlenmiştir.



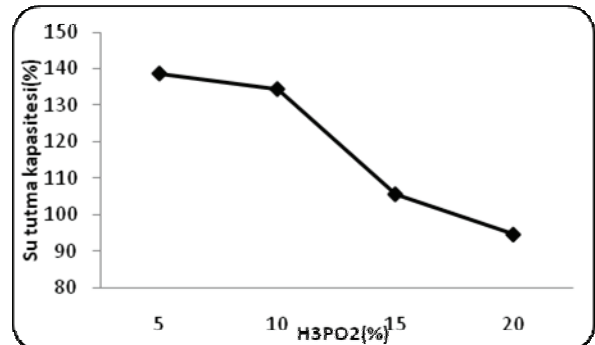
**Şekil 3.** PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_2$ /TEOS katkısıyla iyon değişim kapasitesinin değişimi (Ion exchange capacity change with  $\text{H}_3\text{PO}_2$  content)

Elde edilen iyon değişim kapasitesi değerleri Nafion membrandan daha iyi çıkmıştır. (Nafion membranın iyon değişim kapasitesi değeri 0.9 meq/g'dır [30]). Yapıya katılan fosfat grupları ve silikanın, membranların asidik karakterini artıracığından iyon değişim kapasitesini de artırması beklenmekteydi. Ancak yapılan karakterizasyon deneyi sonucunda membranların iyon değişim kapasitelerinde belirgin bir artış gözlemlenmemiş, birkaç deneysel hata dışında

iyon değişim kapasitelerinin yaklaşık sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Su tutma kapasitesi membranın en önemli özelliği olan proton iletkenliğini doğrudan etkileyen bir parametredir. Membran içerisinde protonların taşınmasında su molekülleri taşıyıcı veya yardımcı rolü üstlendiğinden membranların şişme özelliği göstermeden belirli miktar su tutması istenir. Membranların suda şişmesi membran kalınlığını dolayısıyla da difüzyondan dolayı difüzyon direncini artırdığı için istenmeyen bir özelliktir. Sentezlenen membranların alınan kuru tartım ve ıslak tartımlarından hesaplanan su tutma kapasiteleri belirlenmiştir.

Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri katkı miktarlarına bağlı olarak %20-140 arasında değişmiştir. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri literatüre göre daha yüksek sonuçlar vermiştir. (Nafion membranın su tutma kapasitesi değeri %38'dir [30]) Bu durumun membran matrisinin omurgasını oluşturan polimerin hidrofilik yapısından kaynaklandığı düşünülebilir. Şekil 4.'de görüldüğü gibi TEOS katkısı olmayan membranların su tutma kapasiteleri artan  $\text{H}_3\text{PO}_2$  oranına bağlı olarak azalış göstermiştir. Bu durum  $\text{H}_3\text{PO}_2$ 'in poli(vinil alkol) yapısına katılarak su moleküllerinin bağlanabileceği açık uçları tutmuş olmasından kaynaklanmaktadır.

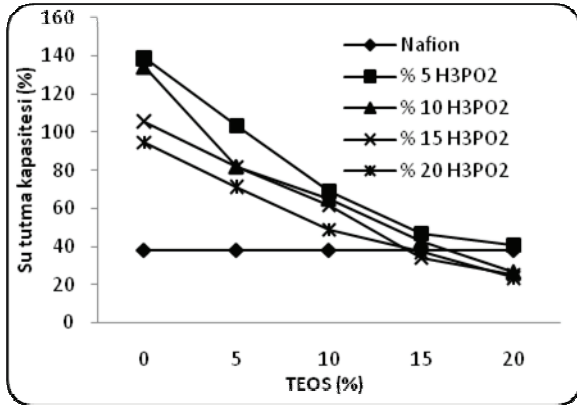


**Şekil 4.** Su tutma kapasitesinin  $\text{H}_3\text{PO}_2$  içeriğiyle değişimi (Water uptake capacity change with  $\text{H}_3\text{PO}_2$  content)

Şekil 5.'de görüldüğü üzere TEOS katkısının artışı membranların su tutma kapasitelerini %100'lerden % 20'lere düşürmüştür. Bu olay iki farklı mekanizma ile açıklanabilir; birincisi silika partiküllerinin su moleküllerinin yerleşebileceği membran matrisindeki boşlukları doldurması ve membranın su tutma kapasitesini azaltmasıdır. İkinci mekanizma ise kuvvetli bir çapraz bağlama ajanı olan TEOS' un katılmasıyla PVA zincirleri arasındaki boşlukların azalmasıyla su tutmaya elverişli boşlukların azalmasıdır. Ancak Şekil 5.'deki veriler birinci mekanizmanın hakim olduğunu göstermektedir. Aksi halde belli bir değerden sonra su tutma kapasitesinin sabit kalması gerekirdi.

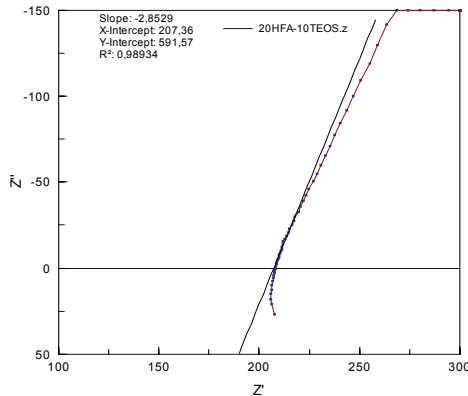
Membranların fazladan difüzyon direnci göstermemesi için şişme özelliği göstermemesi gerekmektedir. Eğer membranlar şişme özelliği gösterirse proton iletkenliği

düşecektir. Sentezlenen membranların hidrofilik yapılarından dolayı su tutma kapasiteleri yüksektir, buna rağmen membranlar herhangi bir şişme özelliği göstermemiştir.



Şekil 5. PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/TEOS membranların su tutma kapasitelerindeki değişim (Water uptake capacity change of PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/TEOS membrane)

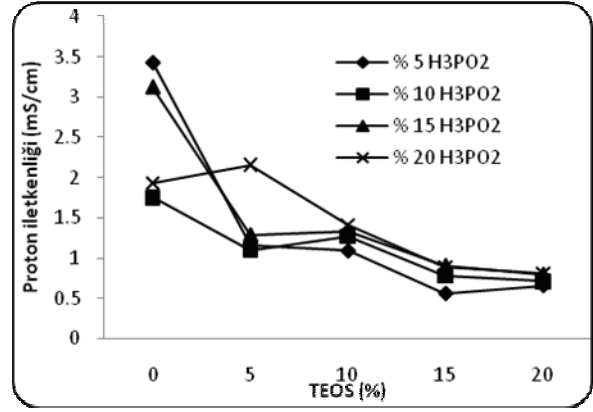
125 °C'de ısıtılmış membranlar % 100 nemlendirildikten sonra oda sıcaklığında proton iletkenlikleri ölçülmüştür. Membranların direnç değerleri SI (1260 FRA +1287 Electrochemical Interface) cihazında ölçülmüştür. Şekil 6.'de 20 HFA-10 TEOS sembolü membranın direnç ölçümü görülmektedir.



Şekil 6. 20 HFA-10TEOS sembolü membran için empedans ölçümü (Impedance measurement of 20 HFA-10TEOS membrane)

Membranların proton iletkenlikleri, empedans ölçümü sonucunda elde edilen direnç değerleri, Sheen marka kalınlık ölçer ile bulunan membran kalınlıkları ve elektrot alanı kullanılarak bulunmuştur. Şekil 7'de PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/TEOS membranların oda sıcaklığındaki proton iletkenlikleri verilmektedir.

Sentezlenen membranların proton iletkenlikleri oda sıcaklığında ve %100 nemlilikte ölçülmüş ve değerler 0,56 – 3,43 mS/cm arasında bulunmuştur.



Şekil 7. PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/TEOS katkısıyla iyon Proton iletkenliklerinin değişimi (Proton conductivity change with TEOS content)

Bulunan proton iletkenliği değerleri Nafion membranların proton iletkenliği (10<sup>-1</sup> S/cm) değerine göre oldukça düşüktür. Proton iletkenliği değerinin düşük olmasının sebebi ölçümlerden önce membranların herhangi bir protonlama işlemine tabi tutulmamasıdır. Değerlerin artan H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> miktarı ile artmakta olduğu, artan TEOS miktarı ile ise azalmakta olduğu gözlemlenmiştir. Membranların proton iletkenliklerinin, artan TEOS miktarıyla düşmesinin su tutma kapasitelerinin düşüşü ile paralellik göstermiştir. Yapıda tutulan suyun, proton taşıyan gruplardan olduğu düşünülürse proton iletkenliğinin artan TEOS miktarı ile azalması açıklanabilir.

Sonuç olarak yakıt hücreleri için geliştirilen bu membranlar, günümüzde en çok kullanılan ticari membranlar olan pahalı perfloro sülfonik asit membranlara alternatif olabilecekleri konusunda ümit vermişlerdir. Bu nedenle konu ile ilgili çalışmaların sürdürülmesi, PVA bazlı membranların mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerini özellikle de proton iletkenliklerini artırmak amacıyla yeni maddelerin ve katkı maddelerinin denenmesi yerinde olacaktır.

#### SEMBOLLER (SYMBOLS)

<b>A</b>	Elektrot Yüzey Alanı, cm <sup>2</sup>
<b>m<sub>ıslak</sub></b>	Nemli Membranın Ağırlığı, g
<b>m<sub>kuru</sub></b>	Kuru Membranın Ağırlığı, g
<b>m<sub>membran</sub></b>	Membranın Ağırlığı, g
<b>N<sub>HCl</sub></b>	Hidroklorik Asidin Normalitesi, N
<b>N<sub>NaOH</sub></b>	Sodyum Hidroksitin Normalitesi, N
<b>R</b>	Direnç, Ohm
<b>t<sub>membran</sub></b>	Membranın Kalınlığı, µm
<b>V<sub>HCl</sub></b>	Hidroklorik Asidin Hacmi, mL
<b>V<sub>NaOH</sub></b>	Sodyum Hidroksitin Hacmi, mL
<b>σ</b>	Proton İletkenliği, S/cm

**TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)**

Bu çalışma 06/2009-14 kodlu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

1. Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A., "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review" **Journal of Membrane Science**, 259 : 10-26 (2005).
2. Ma, X., Zhang, C., Xiao, G., Yan, D., "Synthesis and properties of sulfonated poly(arylene ether phosphine oxide)s for proton exchange membranes", **Journal of Power Sources**, 188 : 57-63 (2009).
3. Colicchio, I., Wen, F., Keul, H., Simon, U., Moeller, M., "Sulfonated poly(ether ether ketone)-silica membranes doped with phosphotungstic acid. Morphology and proton conductivity", **Journal of Membrane Science**, 326 : 45-57 (2009).
4. Chuang, S., Hsu, S.L., Liu, Y., "Synthesis and properties of fluorine-containing polibenzimidazole/silica nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells", **Journal of Membrane Science**, 305 : 353-363 (2007).
5. Şahin, A., Balbaşı, M., Ar, İ., "Borik asit ve boron fosfat destekli, sülfolanmış polistiren/polivinil alkol kompozit membran sentezi ve karakterizasyonu", **Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 24: 137-145 (2009).
6. Alberti, G., Casciola, M., Capitani, D., Donnadio, A., Narducci, R., Pica, M., Sganappa, M., "Novel Nafion- zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity", **Electrochimica Acta**, 52 : 8125-8132 (2007).
7. Mehta, V., Cooper, J. S., "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing", **Journal of Power Sources**, 114 : 32-53 (2002).
8. Wang, G., Weng, Y., Chu, D., Xie D., Chen, R., "Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly(ether-imide) polymers for potential fuel cell applications", **Journal of Membrane Science**, 326 : 4-8 (2009).
9. Anis, A., Banthia, A. K., Bandyopadhyay, S., "Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol copolymer/phosphomolybdic acid-based crosslinked composite polymer electrolyte membranes", **Journal of Power Sources**, 179 : 69-80 (2007)
10. Higa, M., Sugita, M., Maesowa, S., Endo, N., "Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell", **Electrochimica Acta** (2009)
11. Kumar, G. G., Uthirakumar, P., Nahm, K. S., Elizabeth, R. N., "Fabrication and electro chemical properties of poly vinyl alcohol/para toluene sulfonic acid membranes for the application of DMFC", **Solid State Ionics**, 180 : 282-287 (2009).
12. Kim, S. K., Park, H.B., Rhim, J.W. And Lee, Y.M., "Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications", **Journal of Membrane Science**, 240: 37-48 (2004).
13. Hirankumar, G., Selvasekarapandian, S. i Kuwata, N., Kawamura, J., Hattori, T., "Thermal; electrical and optical studies on the poly(vinyl alcohol) based polymer electrolytes", **Journal of Power Sources**, 144:262-267(2005).
14. Li, L., Wang, Q., Wang, R., "Enhancing mechanical properties of poly(vinyl alcohol) blown films by drawing and surface crosslinking, **Journal of Applied Polymer Science**", 98: 774-779(2005).
15. Kim, D. S., Guiver, M. D., Nam, S. Y., Yun, T. I., Seo, M. Y., Kim, S. J., Hwang, H. S., Rhim, J. W., "Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol)with poly(styrene sulfonic acid-co-maleik acid), **Journal of Membrane Science**, 281:156-162(2006).
16. Deluca, N.W. And Elabd, Y.A., "Nafion/poly(vinyl alcohol) blends: Effect of composition and annealing temperature on transport properties", **Journal of Membrane Science**, 282 : 217-224 (2006).
17. Gohil, J.M., Ray, B., Ray, P., "Studies on the cross-linking of poly(vinyl alcohol)", **Journal of Polymer Research**, 13 : 161-169 (2006).
18. Son, J.H., Kang, Y.S. And Won, J., "Poly(vinyl alcohol) -based polymer electrolyte membranes containing polyrotaxane", **Journal of Membrane Science**, 281 (1-2): 345-350 (2006).
19. Lin, C.W., Huang, Y.F. And Kanan, A.M., "Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes", **Journal of Power Sources**, 164 (2): 449-456 (2007).
20. Yang, C. C., "Synthesis and characterization of cross-linked PVA/TiO<sub>2</sub> composite polymer membrane for alkaline DMFC", **Journal of Membrane Science**, 2888: 51-60 (2007)
21. T. Yang, "Composite membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfated poly (vinyl alcohol) for use in direct methanol fuel cells, **Journal of Membrane Science**, (2008).
22. Zhang, Y., Cui, Z., Liu, C., Xing, W., Zhang, J., "Implantation of Nafion® ionomer into polyvinyl alcohol/chitosan composites to form novel protonconducting membranes for direct methanol fuel cells", **Journal of Power Sources**, (2008).

23. Yang, C. C., Lee, Y. J., Yang, J. M., "Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes", **Journal of Power Sources**, 188 : 30–37 (2009).
24. Huang, Y.F., Chuang, L.C., Kannan, A.M., Lin, C.W., "Proton-conducting membranes with high selectivity from cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) for direct methanol fuel cell applications", **Journal of Power Sources**, 186 : 22–28 (2009).
25. Kim, D. S., Park, I. C., Cho, H. I., Kim, D. H., Moon, G. Y., Lee, H. K., Rhim, J. W., "Effect of organo clay content on proton conductivity and methanol transport through crosslinked PVA hybrid membrane for direct methanol fuel cell", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 15 : 265 (2009).
26. Bhat, S.D., Sahu, A.K., George, C., Pitchumani, S., Sridhar, P., Chandrakumar, N., Singh, K.K., Krishna, N., Shukla, A. K., "Mordenite-incorporated PVA–PSSA membranes as electrolytes for DMFCs", **Journal of Membrane Science**, 340 : 73–83 (2009).
27. Kim, D. S., Cho, H. I., Kim, D. H., Lee, B. S., Lee, B. S., Yoon, S., Kim, Y. S., Moon, G. Y., Byun, H., Rhim, J., "Surface fluorinated poly(vinyl alcohol)/ poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells", **Journal of Membrane Science**, (2009).
28. Krishnan, P., Park, J. S. And Kim, C.S., "Preparation of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone)/boron phosphate composite membranes by an in situ sol–gel process" , **Journal of Membrane Science**, 279 (1-2): 220-229 (2006).
29. Lavorgna, M., Mascia, L., Mensitieri, G., Gilbert, M., Scherillo, G. And Palomba, B., "Hybridization of nafion membranes by the infusion of functionalized siloxane precursors", **Journal of Membrane Science**, 294 (1-2): 159-168 (2007).
30. Kim, Y.T., Kim, K.H., Song, M.K. And Rhee, H.W., "Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells", **Current Applied Physics**, 6 (4): 612-615 (2006).

