

KLİNOPTİLOLİT DESTEKLİ, POLİVİNİL ALKOL BAZLI KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE YAKIT HÜCRESİ PERFORMANS TESTLERİ

Alpay ŞAHİN, İrfan AR

Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara
asahin@gazi.edu.tr, irfanar@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 05.04.2013; Kabul/Accepted: 15.08.2013)

ÖZET

Bu çalışmada proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde (PDMYH) sıklıkla kullanılan perflorosülfonik asitli membranlara alternatif olabilecek proton iletkenliği, iyon değişim kapasitesi ve kimyasal kararlılığı yüksek kompozit membran sentezi amaçlanmıştır. Farklı oranlarda (%0, %5, %10, %15, %20, %25, %30) klinoptilolit katılarak klasik sol-jel yöntemiyle hipofosforöz asit (H_3PO_2) katkılı polivinil alkol (PVA) bazlı membranlar sentezlenmiştir. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, şişme özellikleri, iyon değişim kapasiteleri, proton iletkenlikleri ve yakıt hücresi performans testleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel en yüksek performans değeri 0,6 V'da 540 mA/cm^2 ile %15 klinoptilolit katkılı membrandan elde edilmiştir. Bu membranın su tutma kapasitesi değeri %48, kalınlık değişimi %6, yüzey alanı değişimi %4, iyon değişim kapasitesi 0,86 meq/g ve proton iletkenliği de 0,064 S/cm olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler perflorosülfonik asitli membranlara yakın olup yakıt hücresinde kullanılabilirlik açısından umut vericidir.

Anahtar Kelimeler: PDMYH, membran sentezi, membran karakterizasyon, polivinil alkol, klinoptilolit

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND FUEL CELL PERFORMANCE TESTS OF POLYVINYL ALCOHOL BASED COMPOSITE MEMBRANE WITH CLINOPTILOLITE SUPPORT

ABSTRACT

In this study it is aimed to synthesize a composite membrane with high proton conductivity, ion exchange capacity and high chemical stability, as an alternative to the perfluorosulfonic acid membranes that widely used in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). For this purpose PVA based membranes containing hypophosphorous acid (H_3PO_2) as additive and clinoptilolite in different ratios (%5, %10, %15, %20, %25, %30) were synthesized by means of classical sol-gel method. Water holdup, swelling, ion exchange capacities, proton conductivity and fuel cell performance tests of synthesized membranes were carried out. Highest performance values were obtained as 540 mA/cm^2 at 0.6 V for the membrane containing 15% clinoptilolite. Water holdup, change in thickness, surface area change, ion exchange capacity and proton conductivity values were obtained as 48%, 6%, 4%, 0.86 meq/g and 0.064 S/cm respectively, for this membrane. Characterization experiments results are close to the values reported for the perfluorosulfonic acid membranes and hence promising for the use of these membranes in fuel cells.

Key words: PEMFC, membrane synthesis, membrane characterization, polyvinyl alcohol, clinoptilolite

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yakıt hücreleri, kullanılan elektrolit malzeme çeşidine göre; alkali yakıt hücreleri, proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PDMYH), doğrudan metanol yakıt hücreleri, fosforik asit yakıt hücreleri, katı oksit yakıt

hücreleri ve erimiş karbonat yakıt hücreleri şeklinde sınıflandırılabilirler. PDMYH, sessiz çalışması, saf suyun dışında herhangi bir atık oluşturmaması, maliyetinin yüksek olmaması ve yüksek verimle çalışması ve çalışma koşullarındaki değişikliklere kolay adapte edilebilmesi nedenleriyle en çok ilgi

Tablo 1. Sentezlenen membranlar (Synthesized membranes)

Kod	Hazırlanan Membranlar
0K	Polivinil alkol + Hipofosforöz asit/ Formaldehit (2/1)
5K	Polivinil alkol + Hipofosforöz asit/ Formaldehit (2/1) + %5 Klinoptilolit
10K	Polivinil alkol + Hipofosforöz asit/ Formaldehit (2/1) + %10 Klinoptilolit
15K	Polivinil alkol + Hipofosforöz asit/ Formaldehit (2/1) + %15 Klinoptilolit
20K	Polivinil alkol + Hipofosforöz asit/ Formaldehit (2/1) + %20 Klinoptilolit
25K	Polivinil alkol + Hipofosforöz asit/ Formaldehit (2/1) + %25 Klinoptilolit
30K	Polivinil alkol + Hipofosforöz asit/ Formaldehit (2/1) + %30 Klinoptilolit

çeken yakıt hücresidir [1]. PDMYH'nin en önemli elemanı membrandır.

Şu an ticari olarak kullanılan PDMYH'de, yaygın olarak Nafyon membran kullanılmaktadır. Nafyon membranın kimyasal ve mekanik özellikleri ile proton iletkenliği değerleri oldukça iyi olmasına rağmen, pahalı olması ve 90 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda suyun buharlaşması nedeniyle proton iletkenliğinin azalmasından dolayı alternatif membran arayışları kaçınılmaz olmuştur [2].

Genel olarak yapılan araştırmalar nafyon membranın modifikasyonu üzerine [3-14] ve perflorosülfonik asitli membranlara alternatif olabilecek türde sentezlenen kompozit membranlar [15-24] üzerine olmuştur. Literatürde PVA bazlı çeşitli çalışmalar da yer almaktadır [25-30].

Bu çalışmada ana yapı PVA, aktif grup hipofosforöz asit, katkı maddesi klinoptilolit olarak karar verilmiş ve membranlar sentezlenmiştir. Kompozit membran üretiminde PVA'nın seçilmesinin sebebi yapısında bulunan OH⁻ gruplarından dolayı kolay modifiye edilebilir olmasıdır. Yapılan çalışmalar dikkate alındığında kompozit membranların proton iletkenliğini, hücre performansını vb. özelliklerini artırmak amacıyla yapıya aktif grup ve katkı maddeleri katılmaktadır. Genellikle aktif grup olarak yapıya sülfolama veya fosfolama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Pedicini ve ark. yaptıkları çalışmada sülfolanmış polisülfon/poliüretan bazlı, Kim ve ark. gerçekleştirdikleri çalışmada sülfolanmış polietersülfon bazlı ve Lulianelli ve ark. sülfolanmış polietereterketon bazlı kompozit membranlar sentezlemiş hücre performansı ve proton iletkenlik ölçümlerini gerçekleştirerek Nafyon membranla karşılaştırmışlardır [31-33]. Çalışmaların sonucunda sülfolama işleminin membranların performansını artırdığını görmüşlerdir. Aynı şekilde fosfolama işlemi kullanarak kompozit membran üretimi üzerinde de araştırmalar bulunmaktadır. Abu-Thabit ve arkadaşları fosfolanmış polisülfon bazlı, Abouzari-Lotf ve arkadaşları da fosfolanmış polyarileneter bazlı kompozit membranlar üretmiş ve sülfolama çalışmalarında olduğu gibi hücre performansını fosfolama işleminin artırdığını görmüşlerdir [34,35]. Parcero ve ark. yaptıkları çalışma da sülfolanmış ve fosfolanmış polifenilsülfon membranlar sentezlemiş ve fosfolama işleminin sülfolamaya göre daha iyi

sonuçlar verdiğini bulmuşlardır [36]. Kompozit membran özelliklerini artırmak amacıyla yapıya aktif grubun yanı sıra katkı maddeleri de katılmaktadır. Genellikle yapısında SiO₂ grupları bulunduran zeolitler üzerinde çalışmalar bulunmakta ve yapılan bu çalışmalarda zeolit katkısının membran özelliklerini pozitif yönde artırdığı görülmektedir [37-39]. Bu çalışmada da ana yapı olarak kolay modifiye edilebilen PVA, yapısında bulunan SiO₂ sayesinde yüksek proton iletkenlik ve yakıt hücresi performans değerlerine ulaşılmasını sağlaması beklenen klinoptilolit ve aktif grup olarak da hipofosforöz asitin katılmasıyla klasik sol-jel yöntemine göre membranlar sentezlenmiştir. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, şişme özellikleri, iyon değişim kapasiteleri, proton iletkenlikleri gibi karakterizasyon deneyleri yapılmış ve yakıt hücresi performans verileri belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Ana yapı PVA'dan (Sigma Aldrich %99 M_w:124000) oluşturulmuş, yapının suya karşı dayanımı artırmak için yapıya çapraz bağlayıcı olarak formaldehit (Sigma Aldrich %34,5) katılmış daha sonra aktif grup olarak hipofosforöz asit (Sigma Aldrich %50 sulu çözelti) katılarak yapının kimyasal özellikleri artırılmıştır. Katkı maddesi olarak farklı oranlarda klinoptilolit zeoliti kullanılmıştır. PVA kütüce %5 olacak şekilde deiyonize su içerisinde yaklaşık 90°C'de 1 saat karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra yapıya kütüce %15 olacak şekilde hipofosforöz asit katılmış belirli bir süre karıştırma gerçekleştirildikten sonra (hipofosforöz asit/formaldehit) oranı hacimce 2:1 oranında olacak şekilde çözeltiye formaldehit eklenerek karıştırılmıştır. En son olarak da kompozit membranın kimyasal özelliklerini artırmak amacıyla çözeltiye klinoptilolit katılmıştır. Homojen ve viskoz bir karışım elde edilince çözelti döküm tekniği ile çözelti petri kabına alınıp etüvde vakum altında kurutulmuş ve membran sentezi tamamlanmıştır. Sentezlenen membranların kodları ve içerikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Membranların belirli bir su tutma kapasitesine sahip olması beklenir. Çünkü su membran içindeki en önemli proton taşıyıcıdır ve bu nedenle nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir. Su tutma kapasitesini belirlemek için önce

membranların kuru tartımları hassas terazide yapılmış ve membranlar oda sıcaklığındaki su banyosuna konulmuşlardır. Oda sıcaklığında 24 saat su içerisinde bekletilen membranlar su banyosundan alınmış, üzerlerindeki fazla su havsız, yumuşak bir bezle alındıktan sonra yine hassas terazide ıslak tartımları gerçekleştirilmiştir. Bu veriler ve aşağıda verilen Eşitlik 1 kullanılarak membranların su tutma kapasitesi değerleri belirlenmiştir.

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{m_{\text{ıslak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (1)$$

Membranda iyon değişim kapasitesi proton iletkenliğinin bir ölçüsüdür. Sentezlenen membranlar aynı boyut ve ağırlıkta kesilerek 50 mL 0,1 N NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra membranlar NaOH çözeltisinden çıkartılarak 0,1 N HCl ile titre edilmiştir. Titrasyonlar Shott TA500 plus marka ve model, 0,01 mL hassasiyetli, bilgisayar kontrollü titrasyon cihazı kullanılarak yapılmıştır. pH değeri 7 olduğu noktadaki harcanan titrant miktarları kaydedilmiş ve membranların iyon değiştirme kapasitesi değerleri Eşitlik 2. yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{IEC} = \frac{(N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - (N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{m_{\text{membran}}} \quad (2)$$

Membranlarda aranılan en önemli özellik proton iletkenliğidir. Sentezlenen membranların proton iletkenlikleri 2 proflu teknikle belirlenmiştir. Empedans analizleri daha sonra sonuçlara eşdeğer devre modelleri uygulanarak irdelenmiştir. Empedans ölçümleri Solartron 1260-1296 kombinasyonu ve ölçüm hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümleri 1MHz ile 100Hz aralığında, 20°C'de ve %100 nemlilikte gerçekleştirilip ölçümler sonucunda membranların direnci eşdeğer devre modeli kullanılarak bulunmuştur. Membranın proton iletkenliği membran direnci, Sheen marka kalınlık ölçer yardımıyla bulunan membran kalınlığı ve elektrot alanı verileri kullanılarak Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{t_{\text{membran}}}{R \cdot A} \quad (3)$$

İstenilen özelliklere sahip membran sentezi gerçekleştirildikten sonra yakıt hücresi performans testlerini gerçekleştirebilmek amacıyla membran elektrot düzeneği (MEA) hazırlanmıştır. Sentezlenen membranlar, önce sürekli karıştırılan 80°C'daki 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 1 saat daha sonra da 80°C'daki deiyonize suda 1 saat karıştırılarak bekletilmek suretiyle protonlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra katalizör çözeltisi hazırlama işlemine geçilmiştir. VULCAN XC-72,

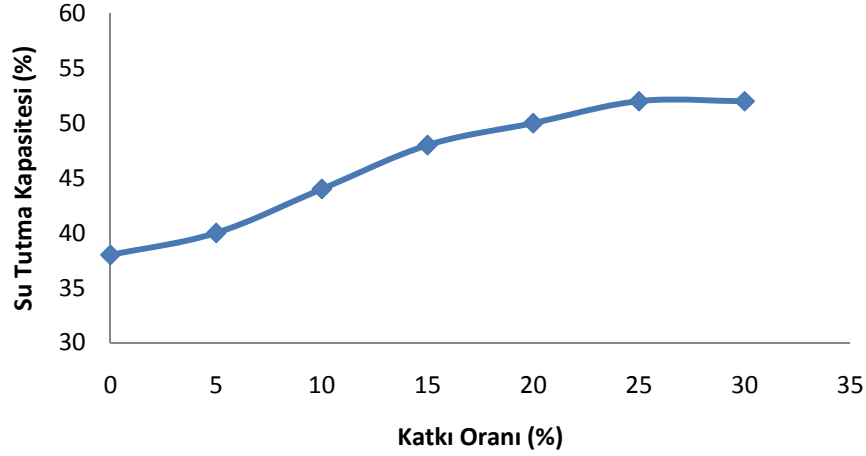
%5'lik nafyon çözeltisi ve 7/1 oranında isopropanol/distile su içeren bir çözelti hazırlanıp 2 saat ultrasonik homojenizerde karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Kullanılan VULCAN XC-72'nin miktarı platin yükleme oranı 0,4 mg/cm² olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen katalizör çözeltisi gaz difüzyon tabakası üzerine ince uçlu bir fırça ile homojen bir şekilde sürülmüştür. Kurutulan gaz difüzyon tabakası tartılarak platin yükleme oranı kontrol edilmiş ve istenen 0,4 mg Pt/cm² yükleme oranı sağlanıncaya kadar sürme işlemi tekrarlanmıştır.

Hazırlanan membran-elektrot düzenekleri (MEA) 25 cm²'lik alana sahip olan tekli bir hücrede denenmiştir. Yakıt hücresi performans deneyleri Fideris marka test istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Yakıt hücresi test istasyonu 3 kanallı serpantin tipi gaz dağıtım plakalarına sahiptir. Gazların faklı nemliliklerde gönderilmesini sağlayan bir nemlendirici ünitesi de bulunmaktadır. Ölçümler sırasında stokiometrik oranda H₂ ve kuru hava beslenirken yakıt hücresi çalışma sıcaklığı 80 °C'a ayarlanmıştır. H₂ ve kuru hava yakıt hücresine gelmeden önce nemlendirici ünitesinde geçirilmiş ve burada nem ayarı yapılmıştır. MEA' ların şartlandırma sürecinden sonra farklı potansiyel değerlerinde akım değerleri ölçülüp potansiyel-akım yoğunluğu ve potansiyel-güç yoğunluğu eğrileri oluşturulmuştur.

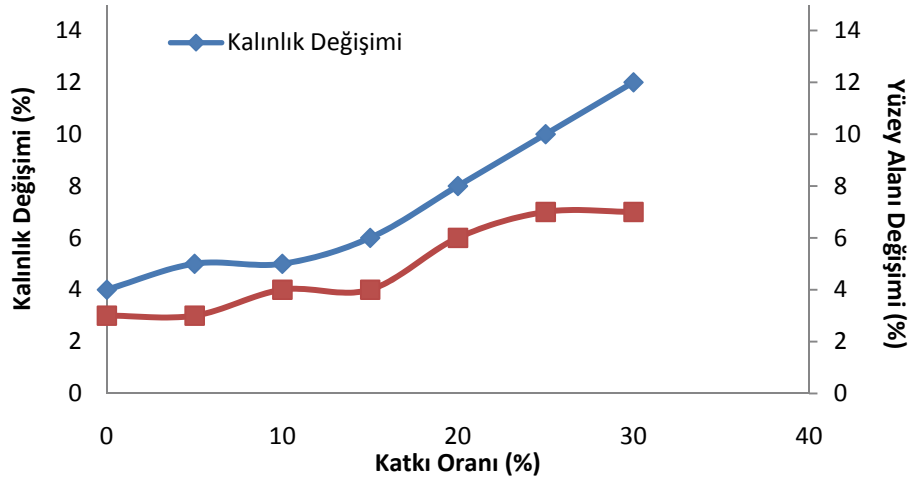
3. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSION)

Membran sentezi gerçekleştirildikten sonra membranların su tutma kapasiteleri, şişme özellikleri, iyon değişim kapasiteleri, proton iletkenlik değerleri ve yakıt hücresi performans değerleri belirlenmiştir.

Sentezlenen membranların su tutma kapasitesi sonuçları Şekil 1'de görülmektedir. Doğal bir zeolit olan klinoptilolit hidrofilik karakterinden dolayı yapıdaki miktarı arttıkça membranların su tutma kapasitesi değerleri de artış göstermiştir. Yapıya klinoptilolit katılması su tutma kapasitesini artırmış ve proton iletkenliği ile yakıt hücresi performans değerlerini pozitif yönde etkilemiştir. Klinoptilolit katkısıyla kompozit membran sentezi üzerinde literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Şengül ve ark. sentezledikleri kompozit membrana farklı oranlarda doğal zeolit eklemişler ve su tutma kapasitesi değerlerinde düzenli değişimler gözlemlememişlerdir [38]. Yu ve ark. kompozit membran yapısına farklı oranlarda sülfolanmış zeolit katmışlar zeolit miktarı arttıkça su tutma kapasitesi değerlerinin %70'den %50'lere kadar düştüğünü gözlemlemişlerdir. Sentezledikleri membranların şişme özellikleri de zeolit miktarı arttıkça azalmış bu durumu da su tutma kapasitesi değerlerinin azalmasına bağlamışlardır [39].



Şekil 1. Sentezlenen membranların su tutma kapasitesi değerleri (Water uptake capacity of synthesized membranes)



Şekil 2. Sentezlenen membranların kalınlık ve yüzey alanı değişimi (Change of thickness and surface area of synthesized membranes)

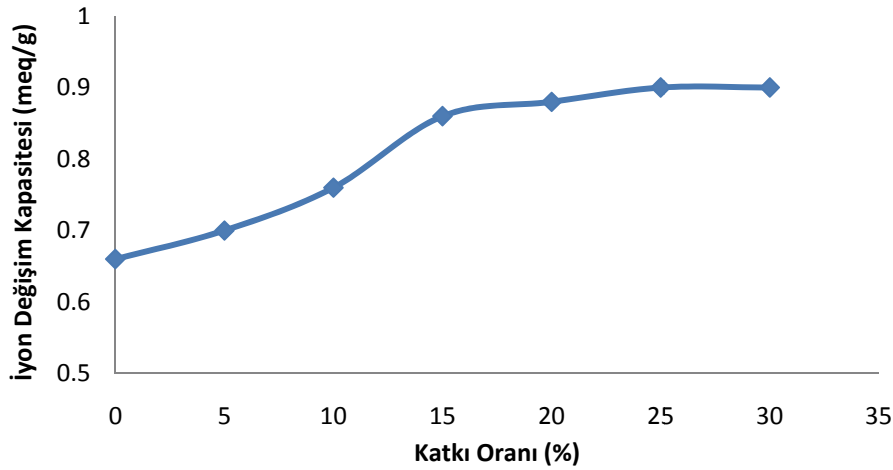
Membranların şişme özelliği olmadan belirli oranda su tutması istenmektedir. Membran kalınlığında su tutma nedeniyle bir artış (şişme) olursa H^+ iyonlarının katedeceği mesafe artacak ve dolayısıyla membran difüzyon direnci de artacaktır. Bu durumda membranların en önemli özelliği olan proton iletkenlik değeri ve buna bağlı olarak yakıt hücresi verimi de düşecektir. Klinoptilolit katkılı membranlara ait yüzey alanı ve kalınlık değişimi değerleri katkı miktarının fonksiyonu olarak Şekil 2'de görülmektedir. Katkının hidrofilik karakteri nedeniyle katkı miktarı arttıkça membranın su tutma kapasitesi artmış ve artan su miktarı ile membranın kalınlık ve yüzey alanı değişim değerleri de artmıştır.

Şekil 3'de membranların iyon değişim kapasitesi değerleri görülmektedir. Proton iletkenliğinin bir ölçüsü olan iyon değişim kapasitesi sonuçları su tutma kapasitesi değerleri ile paralellik göstermiş %15 katkı oranına kadar artış gösterip daha sonra sabit kalmıştır. Klinoptilolit katılmamış membranın iyon değişim kapasitesi 0.65 meq/g'dır %5 oranında klinoptilolit katılmasında bile bu değer 0.7 meq/g'a kadar

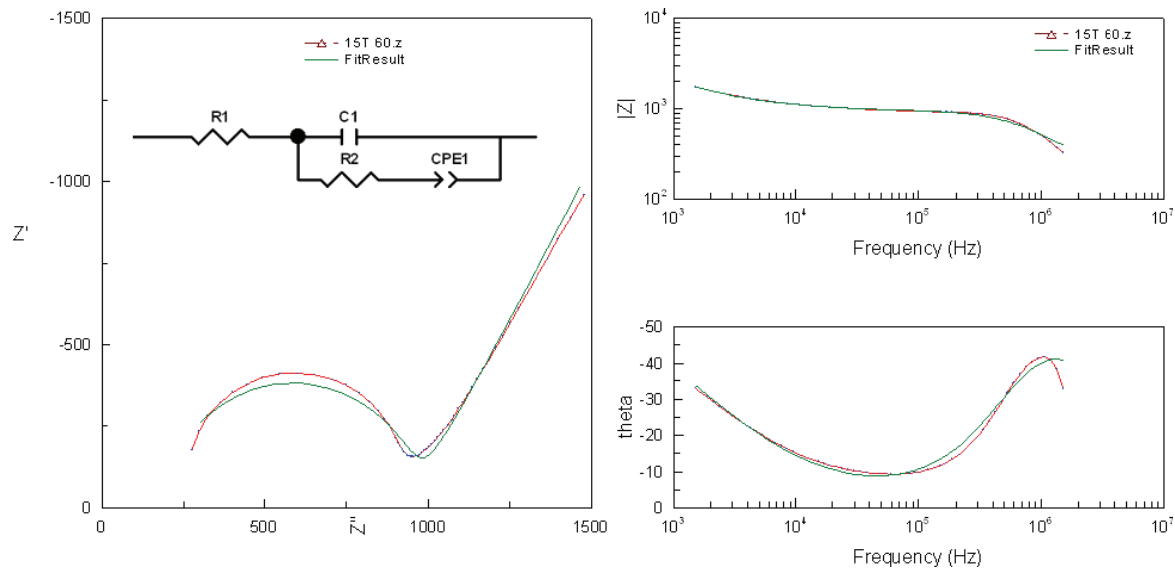
çıkmıştır. Bu artış proton iletkenlik değerlerinde de gözlenmiş ve klinoptilolit katkısının önemini göstermiştir. Katkı oranı arttıkça su tutma kapasitesinin artması ve sonra bu artışın azalması iyon değişim kapasitesi sonuçlarını da etkilemiştir. Belirli orandan sonra artık organik yapıda modifiye edilebilecek gruplar kalmamış ve iyon değişim kapasitesi değerleri %15 katkı oranından sonra sabitlenmiştir. Elde edilen değerler ticari olarak kullanılan nafyon membranın iyon değişim kapasitesi değerine (0.91 meq/g) [7] yakın çıkmıştır.

Sentezlenen membranların proton iletkenlik değerleri 2 proflu teknikle belirlenmiştir. Solartron 1260-1296 kombinasyonundan alınan Cole-Cole diyagramı ve Bode diyagramı yardımıyla sonuçların eş değer devre modeline uygunluğu incelenmiştir. 15K kodlu membrana ait cole-cole diyagramı, Bode diyagramı ve eşdeğer devre modeli Şekil 4'de verilmiştir.

15K kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Burada R1 yığın direnci, C1 kapasitans, R2 membran direnci ve CPE1-T ve CPE1-



Şekil 3. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasitesi değerleri (Ion exchange capacity of synthesized membranes)



Şekil 4. 15K kodlu membranın (a) Cole Cole diyagramı, (b) Bode diyagramı ve (c) eşdeğer devre modeli (Cole-a) Cole diagram, (b) Bode diagram and (c) equivalent circuit model of 15K coded membrane)

P ise sabit faz elemanını göstermektedir. Membran direnci %1,1559 hata değeri ile 756,1 ohm olarak bulunmuş ve proton iletkenlik değerleri Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen proton iletkenlik değerleri Şekil 5'de verilmiştir.

Tablo 2. 15K kodlu membranın eşdeğer devre modeli sonuçları (Results of equivalent circuit of 15K coded membrane)

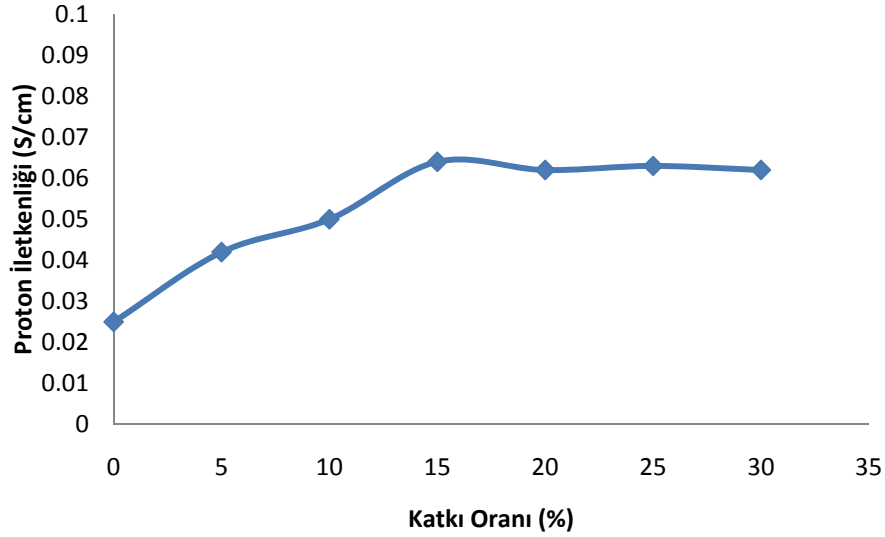
Element	Değer	%Hata
R1	198,4	4,13
C1	3,4585E-10	2,7263
R2	756,1	1,1559
CPE1-T	1,6246E-6	12,87
CPE1-P	0,69039	1,9188

Chi-Kare=0,003969

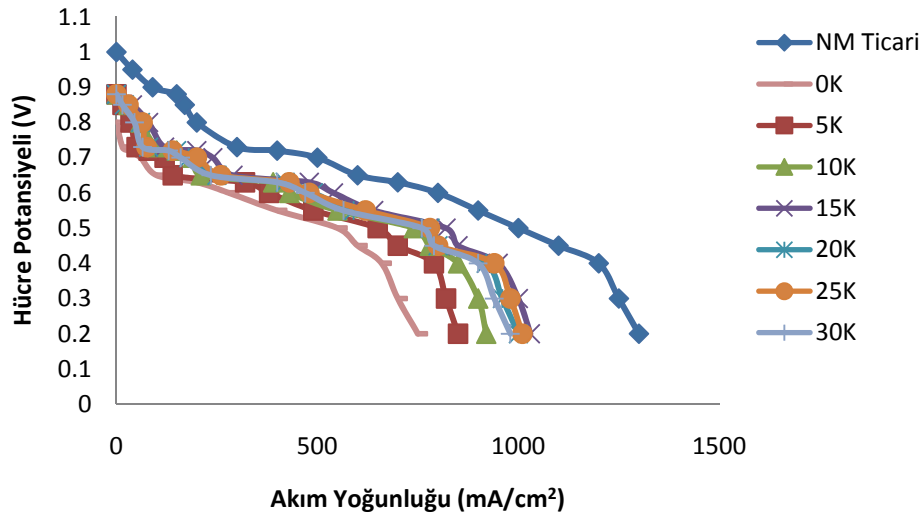
Proton iletkenlik değerleri katkı miktarı arttıkça %15 katkı oranına kadar artmış daha sonra sabit kalmıştır.

Su tutma kapasitesi ve iyon değişim kapasitesi sonuçları ile paralellik göstermiştir. %15 katkı miktarından sonra su tutma kapasitesinin artmasına rağmen proton iletkenlik değerlerinin sabit kalmasının sebebi kalınlık değişim değerlerinin artmasıyla direncin büyümesidir. Holmberg ve ark. yaptıkları çalışmada nafyon membrana asitlendirilmiş zeolit beta katmış ve membranların proton iletkenlik ve performans testlerini gerçekleştirmişlerdir. %2,5 ve %5 oranında zeolit miktarını değiştirmiş ve zeolit oranı arttıkça proton iletkenliğinin düştüğünü gözlemlemişlerdir [37]. Yu ve arkadaşları ise yapıdaki sülfolanmış zeolit miktarı arttıkça su tutma kapasitesinin düşüşüne bağlı olarak iletkenlik değerlerinde de düşüşler gözlemlemişlerdir [39].

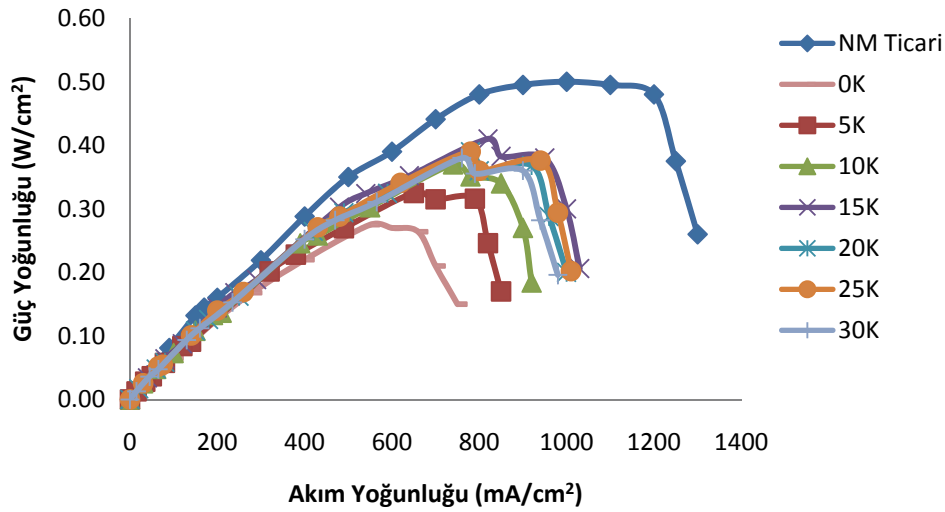
Sentezlenen membranların yakıt hücresi performansı incelenmiş hücre potansiyeli-akım yoğunluğu ve akım yoğunluğu-güç yoğunluğu değerleri sırasıyla Şekil 6'da ve Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 5. Sentezlenen membranların proton iletkenlik değerleri (Proton conductivity of synthesized membranes)



Şekil 6. Sentezlenen membranların hücre potansiyelinin akım yoğunluğu ile değişimi (Change of cell voltage of synthesized membranes with current density)



Şekil 7. Sentezlenen membranların akım yoğunluğu-güç yoğunluğu değişimi (Change of current density-power density of synthesized membranes)

Şekil 6 'da sunulan deneysel değerler sentezlenen membranların açık hücre potansiyeli 0,88 V olup bu değer tüm membranlar için aynıdır. Bu durum katalizör yüklemesinin her membranda istenilen oranda gerçekleştirildiğini göstermektedir. Yu ve ark. yaptıkları çalışma da SP/SZ-5 kodlu %5 zeolit içeren membrandan 80 C'de, 100% nemlilikte, 0.6 V hücre potansiyelinde 1240 mA/cm² akım yoğunluğu değeri elde etmişlerdir [39]. Bu çalışmada en yüksek performans değeri 0,6 V'da 540 mA/cm² ile %15 klinoptilolit katkılı membrandan elde edilmiştir

Şekil 6 ve Şekil 7 incelendiğinde, ticari nafyon membrandan oluşturulmuş MEA' nın, bu çalışmada sentezlenen membranlardan oluşturulmuş MEA'lara göre daha yüksek akım ve güç yoğunluğu değerlerine ulaştığı gözlenmektedir. Katkı oranı arttıkça akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri %15 katkı oranına kadar artmış daha sonra az miktarda düşüş göstermiştir. Bu sonuçlar karakterizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Karakterizasyon deneylerinin sonuçları, katkı miktarı arttıkça su tutma kapasitesinin sürekli artmasına karşın proton iletkenlik değerlerinin %15 katkı oranına kadar artış gösterdiğini ve bu değerden sonra sabit kaldığını göstermektedir. Membranların proton iletkenliklerindeki bu davranış, %15 katkı miktarından sonra membranların su tutma kapasitesi değerlerine bağlı olarak kalınlık miktarlarındaki artış nedeniyle membran difüzyon direncinin artması ile açıklanabilir. Proton iletkenliğinin azalması, akım yoğunluğunun ve dolayısıyla güç yoğunluğunun da %15 klinoptilolit katkı değerinden sonra düşmesine neden olmuştur.

Bu çalışmada sentezlenen membranlardan oluşturulan MEA'lar kullanılarak gerçekleştirilen tek hücre performans değerleri karşılaştırıldığında en iyi performans değerlerinin 15K kodlu membrandan elde edildiği görülmektedir. Klinoptilolit katkısının membran özelliklerini pozitif yönde etkilediği görülmüştür. Bu membrandan elde edilen değerlerin referans olarak kabul edilen Nafion membranın performans değerlerine yakın olması bu membranın yakıt hücrelerinde kullanılabilirliği açısından ümit vermiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri BAP 06/2012-42 ve BAP 06/2012-45 projeleri tarafından desteklenmiştir.

SEMBOLLER (SYMBOLS)

m_{islak}	Nemli Membranın Ağırlığı, g
m_{kuru}	Kuru Membranın Ağırlığı, g
m_{membran}	Membranın Ağırlığı, g

N	Normalite, mol/lit
R	Direnç, Ohm
t	Kalınlık, µm
T	Sıcaklık, K
V	Hacim, lt
σ	Proton İletkenliği, S/cm

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Wang, S.J., Zhang, Y.F., Shu, D., Tian, S.H., Mei, D.H., Xiao, M., Meng, Y.Z., "Portable PEMFC stack using sulfonated poly(fuorenyl ether ketone) ionomer as membrane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (5): 4539-4544, 2012.
2. Chandan, A., Hattenberger, M., Kharouf, A.E., Du, S., Dhir, A., Self, V., Pollet, B.G., Ingram, A., Bujalski, W., "High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review" *Journal of Power Sources*, 231 (1): 264-278, 2013.
3. Zhai, Y., Zhang, H., Zhang, Y. And Xing, D., "A novel H3PO4/Nafion–PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, 169 (2): 259-264, 2007.
4. Holmberg, B. A., Wang, X. And Yan, Y., "Nanocomposite fuel cell membranes based on Nafion and acid functionalized zeolite beta nanocrystals ", *Journal of Membrane Science*, 320(1-2): 86-92, 2008.
5. Yuan, J. And Zhou, G., "Preparation and properties of Nafion/hollow silica spheres composite membranes", *Journal of Membrane Science*, 325:742–748, 2008.
6. Wang, L., Xing, D.M., Liu, Y.H., Cai, Y.H., Shao, Z.G., Zhai, Y.F., Zhong, H.X., Yi, B.L. And Zhang, H.M., "Pt/SiO₂ catalyst as an addition to Nafion/PTFE self-humidifying composite membrane", *Journal of Power Sources*, 161 (1): 61-67, 2006.
7. Zhai, Y., Zhang, H., Hu, J., Yi, B., "Preparation and characterization of sulfonated zirconia (SO₄²⁻/ZrO₂)Nafion composite membranes for PEMFC operation at high temperature/low humidity ", *Journal of Membrane Science*, 280: 148-155, 2006.
8. DeLuca, N.W. And Elabd, Y.A., "Direct methanol fuel cell performance of Nafion®/poly(vinyl alcohol) blend membranes", *Journal of Power Sources*, 163 (1): 386-391, 2006.
9. Son, D. H., Sharma, R. K., Shul, Y. G., Kim, H., "Preparation of Pt/zeolite–Nafion composite membranes for self-humidifying polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources*, 165 733–738, 2007.
10. Holmberg, B. A., Wang, X., Yan, Y., "Nanocomposite fuel cell membranes based on Nafion and acid functionalized zeolite beta

- nanocrystals”, *Journal of Membrane Science.*, 320(1-2):86-92, 2008.
11. Cli, C., Sun, G., Ren, S., Liu, J., Wang, Q., Wu, Z., Sun, H., Jin W., “Casting Nafion-sulfonated organosilica nano-composite membranes used in direct methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science.*, 272 (1-2): 50-57, 2006.
 12. Wu, Z., Sun, G., Jin, W., Hou, H., Wang, S., Xin, Q., “Nafion and nano-size $\text{TiO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ solid superacid composite for direct methanol fuel cell”, *Journal of Membrane Science.*, 313(2): 336-343, 2008.
 13. Ladewig, B. P., Knott, R. B., Martin, D. J., Diniz da Costa, J. C., Lu, G. Q., “Nafion-MPMDMS nanocomposite membranes with low methanol permeability”, *Electrochemistry Communications*, 9 781-786, 2007.
 14. Kim, D., Scibioh, A.M. A., Kwak, S., Oh, I. H., Ha, H. Y., “Nano-silica layered composite membranes prepared by PECVD for direct methanol fuel cells”, *Electrochemistry Communications*, 6 1069-1074, 2004.
 15. Di Vona, M. L. And Luchetti, L., “Synthetic strategies for the preparation of proton-conducting hybrid polymers based on PEEK and PPSU for PEM fuel cells”, *Comptes Rendus Chimie*, 11: 1074-1081, 2008.
 16. Martinelli, A., Matic, A., Jacobsson, P., Börjesson, L., Navara, M.A., Munaò, D., Panero, S. And Scrosati, B., “A study on the state of PWA in PVDF-based proton conducting membranes by Raman spectroscopy”, *Solid State Ionics*, 178 (7-10): 527-531, 2007.
 17. Huang, H.S., Chen, C.Y., Lo, S.C., Lin, C.J., Chen, S.J. And Lin, L.J., “Identification of ionic aggregates in PVDF-g-PSSA membrane by tapping mode AFM and HADDF STEM”, *Applied Surface Science*, 253 (5): 2685-2689, 2006.
 18. Shen, Y., Xi, J., Zhu, W., Chen, L. And Qui, X., “A nanocomposite proton exchange membrane based on PVDF, poly (2-acrylamido-2-methyl propylene sulfonic acid), and nano- Al_2O_3 for direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 159 (2): 894-899, 2006.
 19. Martinelli, A., Navara, A., Matic, A., Panero, S., Jansson, P., Börjesson, L. And Scrosati, B., “Structure and functionality of PVdF/PAN based, composite proton conducting membranes”, *Electrochimica Acta*, 50 (19): 3992-3997, 2005.
 20. Prakash, G.K.S., Smart, M.C., Wang, Q.J., Atti, A., Pleyne, V., Yang, B., McGrath, K., Olah, G.A., Narayanan, S.R., Chun, W., Valdez, T. And Surampudi, S., “High efficiency direct methanol fuel cell based on poly(styrenesulfonic) acid (PSSA)– poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composite membranes”, *Journal of Fluorine Chemistry*, 125 (8): 1217-1230, 2004.
 21. Cui, Z., Xing, W., Liu, C., Liao, J. And Zhang, H., “Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 188: 24-29, 2009.
 22. Gribov, E. N., Parkhomchuk, E. V., Krivobokov, I. M., Darr, J. A., Okunev, A. G., “Supercritical CO_2 assisted synthesis of highly selective nafion-zeolite nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science.*, 297(1): 1–4, 2007.
 23. Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang, J., Yuan, W., Jiang “Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources.*, 173 842–852, 2007.
 24. Wang, J., Zheng, X., Wu, H., Zheng, B., Jiang, Z., Hao, X., Wang, B., “Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 178 (1):9–19, 2008.
 25. 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.
 26. Binsu, V.V., Nagarele, R.K., Shahi, V.K. And Ghosh, P.K., “Studies on *N*-methylene phosphonic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite proton-exchange membrane”, *Reactive and Functional Polymers*, 66 (12): 1619-1629, 2006.
 27. Wu, C.S., Lin, F.Y., Chen, C.Y. And Chu, P.P., “A polyvinyl alcohol/*p*-sulfonate phenolic resin composite proton conducting membrane”, *Journal of Power Sources*, 160 (2): 1204-1210, 2006.
 28. 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.
 29. Şahin, A., Aktan, H., Balbaş, M., Ar, İ., “Synthesis And Characterization Of Phosphonated Poly(Vinyl Alcohol) Based Membrane With Silica Support” , *J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.* 25(4): 693-699, 2010.
 30. Şahin, A., Balbaş, M., Ar, İ., “Synthesis and Characterization of Sulphonated Polystyrene/Polyvinyl Alcohol Composite Membrane with Boric Acid and Boron Phosphate Support” , *J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.* 24, (1): 137-144, 2009.
 31. Pedicini, R., Sacca, A., Carbone, A., Patti, A., Passalacqua, E., “Study on sulphonated polysulphone/polyurethane blend membranes for fuel cell applications”, *Chemical Physical Letters*, 579(2): 100-104, 2013.
 32. Kim, J.D., Donnadio, A., Jun, M.S., Vona, M.L.D., “Crosslinked SPES-SPPSU membranes for high temperature PEMFCs”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (3): 1517-1523, 2013.

33. Lulianelli, A., Gatto, I., Passalacqua, E., Trotta, F., Biasizzo, M., Basile, A., "Proton conducting membranes based on sulfonated PEEK-WC polymer for PEMFCs", *International Journal of Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.151>, 2013.
34. Abu-Thabit, N.Y., Ali, S.A., Zaidi, S.M.J., "New highly phosphonated polysulfone membranes for PEM fuel cells" *Journal of Membrane Science*, 360 (1-2): 26-33, 2010.
35. Abouzari-Lotf, E., Ghassemi, H., Shockravi, A., Zawodzinski, T., Schiraldi, D., "Phosphonated poly(arylene ether)s as potential high temperature proton conducting materials" *Polymer*, 52 (21): 4709-4717, 2011.
36. PArzero, E., Herrera, R., Nunes, S.P., "Phosphonated and sulfonated polyphenylsulfone membranes for fuel cell application", *Journal of Membrane Science*, 285 (1-2): 206-213, 2006.
37. Holmberg, B.A., Wang, X., Yan, Y., "Nanocomposite fuel cell membranes based on Nafion and acid functionalized zeolite beta nanocrystals", *Journal of Membrane Science*, 320 (1-2): 86-92, 2008.
38. Şengül, E., Erdener, H., Akay, R.G., Yücel, H., Baç, N., Eroğlu, İ., "Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton Exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (10): 4645-4652, 2009.
39. Yu, D.M., Yoon, Y.J., Kim, T.H., Lee, J.Y., Hong, Y.T., "Sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated zeolite composite membrane for high temperature proton Exchange fuel cells" *Solid State Ionics*, 233(1): 55-61, 2013.

